



HAL
open science

Etude du vieillissement de silices pyrogéniques à taux d'humidité relative variables

Nabila Nedjari

► **To cite this version:**

Nabila Nedjari. Etude du vieillissement de silices pyrogéniques à taux d'humidité relative variables. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH5111 . tel-01303770

HAL Id: tel-01303770

<https://theses.hal.science/tel-01303770>

Submitted on 27 Apr 2016

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.

Année 2012

N° d'ordre

Thèse

Présentée devant

L'Université de Haute Alsace

Pour obtenir le titre de

Docteur en Chimie Physique

Par

Nabila NEDJARI

ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE SILICES PYROGENIQUES A TAUX D'HUMIDITE RELATIVE VARIABLES

Soutenu le 24 Mai 2012 devant la commission d'examen

Mme L. GALLET

Rapporteur

Mr S. KHASHAYAR

Rapporteur

Mr A.P.LEGRAND

Président

Mr J.B .DONNET

Invité

Mr H. BALARD

Invité

Mr A. LALLAM

Directeur de thèse

Mme J. BRENDLE

Co-Directrice de thèse

*La difficulté de réussir ne fait
qu'ajouter à la nécessité
d'entreprendre*

*Beaumarchais Le barbier de
Séville*

A mes chers parents

A l'âme de ma sœur Maouya

A mes sœurs et mes beaux-frères

A mes nièces et mes neveux

A tous ceux qui me sont chers

Grâce à leur réconfort moral et matériel, ils m'ont soutenu au cours de ce long chemin. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde affection.

Un grand merci, à mon Fiancé Chafik BENMOKKADEM pour avoir su me supporter dans les moments les plus difficiles, et qui n'a jamais cessé de me soutenir, de m'encourager et de croire en moi. Je lui dois une partie de ce que je suis devenue aujourd'hui. Merci pour tout.

REMERCIEMENTS

Les travaux faisant l'objet du présent mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu) et au Laboratoire de Physique et de Mécanique Textiles de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Sud Alsace (ENSISA) sous la direction de messieurs Abdelaziz LALLAM (Maître de Conférences) et Jean-Baptiste DONNET (Professeur Emérite) et co-dirigée par Madame Jocelyne BRENDLE (Professeur) et avec l'assistance de Monsieur Henri BALARD.

Je remercie Monsieur Abdelaziz LALLAM et Madame Jocelyne BRENDLE pour toute l'aide et toute la disponibilité dont ils ont fait preuve lors de toute la durée de mon travail et plus particulièrement lors de la rédaction de ce mémoire.

Que Monsieur le Professeur Emérite Jean-Baptiste DONNET trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir accordée sa confiance ainsi que toute ma reconnaissance pour son soutien financier.

Je souhaite aussi exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Henri BALARD qui m'a guidé dans mon travail de recherche en faisant preuve d'une grande disponibilité. Il m'aurait été impossible d'achever ces travaux sans son aide et son soutien moral. J'ai notamment pu apprécier ses grandes connaissances scientifiques et ses qualités humaines.

J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres extérieurs de mon jury de thèse : à Madame Laurence GALLET Maître de Conférence à l'ENMAC (Albi) et Monsieur le professeur Khashayar SALEH de l'UTC (Compiègne) m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de rapporter mon mémoire de thèse, à monsieur André Pierre LEGRAND, professeur émérite à l'ESPCI (Paris) qui a accepté de présider mon jury.

Enfin je tiens à remercier la société WACKER Chemie AG (Burghausen, Allemagne) pour la fourniture des échantillons de silice de combustion qui ont fait l'objet de cette étude et plus particulièrement les Dr. Herbert BARTHEL et Torsten GOTTSCHALK-GAUDIG.

Je me dois de remercier Madame D.BELAIDI-MAAFA et Mademoiselle H.OULANTI ainsi que Monsieur LE HU pour leur aide précieuse.

Ma pensée ira enfin à toute l'équipe du laboratoire LPMT, Monsieur le Professeur Dominique ADOLPHE, Madame le Professeur Laurence SCHACHER, Nabyl, Hakim, Armane, Amir, Davina, Daniel, Slimane, Maissa, Wassim, Moussa, Fouad, Hocine pour l'ambiance agréable dans laquelle s'est déroulée ma formation.

Enfin, je voudrais adresser mes remerciements à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail en espérant n'oublier personne.

Liste de figures

Figure 1.1: Schéma de synthèse des silices pyrogéniques par pyrohydrolyse.....	4
Figure 1.2: G- Schéma du procédé de fabrication des silices pyrogéniques. D- Evolution de la surface spécifique de la silice formée dans la flamme en fonction du temps de résidence et de la température adiabatique de la zone de réaction, d'après ULRICH (1982).....	4
Figure 1.3: Evolution de la surface spécifique en fonction de la température adiabatique calculée de la flamme, d'après ULRICH (1984).....	5
Figure 1.4: Clichés de microscopie électronique par transmission de deux silices pyrogéniques S13 et T30 de 130 et 300 m ² /g (doc.WACKER-CHEMIE GmbH - 1997).....	6
Figure 1.5: Evolution de la morphologie des silices de combustion en fonction de l'échelle d'observation (EHRBURGER-1998).....	7
Figure 1.6: Variation de la surface CTAB de silices WACKER S13, V15, N20, T30 et T40 en fonction de la surface BET mesurée à l'azote, d'après BARTHEL et coll (1993)	8
Figure 1.7: Représentation schématiques des différents types de groupements silanol présents à la surface d'une silice.....	10
Figure 1.8: Spectres IR, dans le domaine caractéristique d'adsorption des groupements hydroxyle, de silices pyrogéniques de surface spécifiques croissantes : V15 (150 m ² /g), S13 (130 m ² /g), N20 (200 m ² /g), T30 (300 m ² /g), T40 (400 m ² /g), (a) : silanol adjacents liés par liaison hydrogène, (b) : molécules d'eau liées aux silanol (données WACKER-Chemie AG).....	11
Figure 1.9: Spectres IR d'une silice pyrogénique Degussa A200 et d'un gel de silice Rhône Poulenc, avant (trait continu) et après échange isotopique au deutérium (tirets) par contact avec de l'eau lourde, d'après BURNEAU (1993).....	12
Figure 1.10: Spectres ²⁹ Si RMN-MAS pour une silice pyrogénique Degussa A200 et une silice de précipitation Z175 de Rhône-Poulenc, d'après LEGRAND (1993).....	13
Figure 1.11: Spectres RMN Si ²⁹ CP/MAS des silices HDK-S13 (130 m ² /g) et HDK-T30 (300 m ² /g), d'après BARTHEL et coll (2003).....	15
Figure 1.12: Schéma de physisorption d'une molécule d'eau sur une paire de deux silanol géminés (MOREL, 2008).....	17

Figure 1.13: Variation relative de la masse d'échantillons de silice T30, avec la durée de vieillissement pour deux différentes HR: 44 et 80%, et à deux températures : 20°C et 80°C (MOREL 2009).....	20
Figure 2.1: L'analyse par chromatographie gazeuse inverse d'un solide.....	23
Figure 2.2: Variation de l'enthalpie libre d'adsorption des sondes en fonction de leurs indices de topologie, $C_t(1)$: relation entre quelques chromatogrammes expérimentaux et le principe de détermination des principaux paramètres de CGI-DI : $dDG_a^{CH_2}$, dDG_a^{SP} et dDG_a^M BRENDELE et PAPIRER (1997a, 1997b).....	24
Figure 2.3: Relation entre le chromatogramme CGI-CF et la pression et la dérivée de l'isotherme de désorption.....	26
Figure 2.4: Relation entre l'isotherme de désorption et l'hétérogénéité de surface et fonction de distribution typique des énergies d'adsorption d'un alcool sur une silice.....	27
Figure 2.5: Evolution de la composante dispersive (g_s^d) et de l'indice I_M du CC8, mesurés sur les silices pyrogéniques, en fonction de leurs surfaces spécifiques à l'azote.....	29
Figure 2.6: Evolution de l'incrément d'énergie libre par unité DMS (ΔG_{UM}), sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique mesurée à l'azote.....	30
Figure 2.7: Evolution de l'incrément d'énergie libre par unité DMS (ΔG_{UM}), sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique mesurée au CTAB.....	31
Figure 2.8: Evolution des paramètres d'interaction spécifique de l'éther et du THF et de l'acétone, mesurés sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique à l'azote.....	31
Figure 2.9: Evolution de la constante de Henry (C_H) [\bullet] et BET (C_{BET}) [\circ], en fonction de la surface spécifique à l'azote, des échantillons de silice pyrogénique étudiés.....	32
Figure 2.10: Fonction de distribution des énergies d'adsorption de l'isopropanol, mesurées à 48°C, sur les échantillons de silice pyrogénique étudiés.....	33
Figure 2.11. Fonction de distribution de l'énergie d'adsorption (FDEA) d'eau sur les échantillons de silice, à 40 °C BRENDELE et coll, (2005a).....	35
Figure 2.12: Représentation schématique de la formation des particules primaire d'une silice pyrogénique dans la flamme BALARD et coll. (2000b).....	37
Figure 2.13: Schéma d'une particule primaire après coalescence de protoparticules	38
Figure 3.1: A-moule à pastilles (image de gauche), B- Modèle de pastilles de silice pyrogénique (image de droite).....	40
Figure 3.2: Schéma de la boîte thermostatée de vieillissement.....	41
Figure 3.3: Séchage préalable des pastilles de silice pyrogénique en présence de P_2O_5	42

Figure 3.4: Dispositif expérimental pour la détermination de la densité des groupes silanol en surface de silice par LiAlH_4 , J.MATHIAS et G.WANNEMACHER (1988).....	43
Figure 3.5: Réflexion diffuse : interactions faisceau x/matière.....	44
Figure 3.6: schéma générale du chromatographe gazeux.....	47
Figure 3.7: Image d'une colonne chromatographique remplie de la silice pyrogénique calibrée à 400mm.....	47
Figure 4.1: Evolution de la masse de l'échantillon T30 avec le temps, durant son vieillissement à 22,5°C et 84% RH,.....	49
Figure 4.2: Evolution de l'augmentation de la masse en % pour les trois échantillons de silice étudiées N20 (A), T30 (B) et T40 (C) pour des HR égales à 62%,75%, 84%, 92% et 100%.....	52
Figure 4.3: Evolution de l'augmentation de la masse (m) – points expérimentaux et courbes de lissage - pour les échantillons N20, T30 et T40, liée à la sorption d'eau avec la durée de vieillissement, au-delà d'un jour et à une HR de 84%.....	52
Figure 4.4: Evolution de la prise en masse au plateau des échantillons N20, T30 et T40 en fonction de l'HR, à une température de 22,5°C.....	54
Figure 4.5: Variations de la quantité d'eau sorbée au plateau par unité de surface spécifique, en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C.....	54
Figure 4.6: Variation de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C.....	55
Figure 4.7: Variation relative de la densité en groupes silanol avec l'HR pour les trois silices étudiées : N20, T30 et T40, vieilles à 22°C.....	57
Figure 4.8: Spectres infrarouge (DRIFT) des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles à des HR égales à 62, 84 et 92%. Les spectres sont normalisés à une hauteur constante pour la bande caractéristique des silanol isolés à 3750 cm^{-1}	59
Figures 4.9: Spectres ^{29}Si RMN CP-MAS des silices initiales et vieilles après exposition à une HR de 100%, durant environ 1000 heures, N20(A), T30 (B), T40 (C).....	61
Figure 4.10: Variations de énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes alcanes linéaires et cycloalcanes, pour les silices N20_100, T30_100 et T40_100.....	62
Figure 4.11: Variations des énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes pour les silices T40_00, T40_84 et T40_100.....	63
Figure 4.12: Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé.....	65

Figure 4.13: Exemple de trois FDAC calculées à partir des trois chromatogrammes différents pour la silice T40_100.....	69
Figure 4.14: Exemple de FDAC regroupées et lissées pour la silice T40_100.....	69
Figure 4.15. A, B, C : FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à 50°C.....	71
Figure 5.1: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % et en mg/m^2 , des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 84 %.....	74
Figure 5.2: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % et en mg/m^2 , des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 92 %.....	75
Figure 5.3: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm), en % et en mg/m^2 , des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 100 %.....	75
Figure 5.4: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) _{Lim} – points expérimentaux et courbes de lissage - pour la silice V15, liée à la sorption d'eau avec la durée de vieillissement, au-delà d'un jour et aux trois HR étudiées.....	76
Figure 5.5: Variation de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C, pour les silices V15, LM150 et Ae150, Les données mesurées pour les silices N20, T30 et T40 étant données en référence.....	77
Figure 5.6: Variation relative en % de la densité de silanol en fonction de l'HR, liée au processus de vieillissement. Les points correspondant aux silices N20, T30 et T40 sont donnés à titre de référence.....	79
Figures 5.7: Spectres des silices V15 (A), Ae150 (B) et LM150 (C) initiales et vieilles environ 1000 h, à des HR égales à 62, 84 et 92%.....	80
Figures 5.8: Variations de énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes alcanes linéaires (symboles ronds) et cycloalcanes (symboles carrés), pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales (HR=0%) et vieilles (HR=100%)..	81
Figure 5.9: FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles V15 (A) et LM150 (B) sous HR contrôlée, mesurées à 48°C.....	86
Figure 5.10: FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles V15 et LM150 vieilles sous HR contrôlée, mesurées à 48°C.....	87
Figure 6.1: Représentation schématique de l'adsorption multicouche de l'eau à la surface de la silice pyrogénique.....	90
Figure 6.2: Représentation schématique de la capacité de chimisorption de l'eau en fonction de la balance hydrophile/hydrophobe de la surface de la silice pyrogénique.....	91

Figure 6.3: Variations de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C, pour les échantillons V15, LM150, Ae150, N20, T30 et T40.....	91
Figure 6.4: Mécanisme de formation des particules primaires. Influence de la température de la flamme sur la surface spécifique et la rugosité superficielle.....	92
Figure 6.5: Représentation schématique de la répartition des températures à la surface d'une particule primaire rugueuse au cours de refroidissement.....	93

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Surfaces spécifiques et dimensions fractales de quelques silices pyrogéniques (BARTHEL et coll (1995)).....	9
Tableau 1.2: Configurations des sites de physisorption de l'eau selon BURNEAU et GALLAS (1998).....	18
Tableau 1.3: Configurations des ponts siloxane selon BURNEAU et GALLAS (1998).....	19
Tableau 1.4: Quantité d'eau désorbée au dessus de 250°C, après 0, 15, 50 et 205 jours de vieillissement et son équivalent en silanol éliminés par nm ² (MOREL 2009).....	21
Tableau 2.1: Valeurs des surfaces spécifiques mesurées à l'azote, à l'isopropanol, à l'eau et au dichlorométhane, pour sept silices pyrogéniques HDK. (BRENDLE et coll. 2005a et 2005b)	34
Tableau 3.1: Valeurs des surfaces spécifiques mesurées à L'azote et au CTAB des échantillons de silices étudiées et leur rapport de surface R _S	39
Tableau 3.2: Valeurs des HR retenues pour les expériences de vieillissement, à 22,5°C.....	42
Tableau 3.3: Conditions d'enregistrement des spectres RMN.....	45
Tableau 4.1: Paramètres de lissage des données expérimentales, les incréments en masse (Dm _{lim}) et par unité de surface (Dm _{lim} ^S), au plateau, la constante cinétique (k) et la demi-durée (t) en jours.....	53
Tableau 4.2: Evolution de la densité en silanol des silices initiales et vieilles pendant environ 1000 heures, n _{SIOH} la densité en silanol par nm ² et sa variation relative (Dn _{SIOH}) en %, la silice initiale étant prise en référence (Init.).....	56
Tableau 4.3: Caractéristiques IGC-DI des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles, mesurées à 90°C.....	64
Tableau 4.4: Variations des indices d'irréversibilité des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous HR contrôlée.....	66
Tableau 4.5: Variations des surfaces spécifiques et des constantes BET mesurées pour les silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous HR contrôlée.....	67
Tableau 4.6: Variations des indices d'hétérogénéité avec l'HR pour les silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles sous HR contrôlées.....	70
Tableau 4.7: Positions en énergie des deux pics caractéristiques des FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à 50°C.....	72

Tableau 5.1: Paramètres de lissage des données expérimentales les incréments en masse (Dm_{lim}) et par unité de surface (Dm_{lim}^S), au plateau, la constante cinétique (k) et la demi-durée (t) en jours.....	76
Tableau 5.2: Evolution de la densité en silanol des silices initiales et vieilles pendant environ 1000 heures, n_{SiOH} la densité en silanol par nm^2 et sa variation relative (Dn_{SiOH}) en %, la silice initiale étant prise en référence (Init.).....	78
Tableau 5.3: Caractéristiques IGC-DI des silices V15, LM150 et Ae150, initiales et vieilles, mesurées à $90^\circ C$	82
Tableau 5.4: Variation des indices d'irréversibilité avec l'HR pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous HR contrôlée.....	83
Tableau 5.5: Variation des surfaces spécifiques et des constantes BET, mesurées pour les silices initiales et vieilles de V15, LM150 et Ae150, sous HR contrôlée.....	84
Tableau 5.6: Variation des indices d'hétérogénéité avec l'HR pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous HR contrôlée.....	85
Tableau 5.7: Positions en énergie des deux pics caractéristiques des FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à $50^\circ C$	87

Sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	vi
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Les silices pyrogéniques	
1.1. Les Silices pyrogéniques	3
1.1.1. Procédé de production et structure des silices pyrogéniques.	3
1.1.2. Morphologie des silices pyrogéniques	7
1.1.3. Fonctionnalité des silices pyrogéniques	9
1.1.4. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie IR et par RMN	11
1.1.4a. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie IR	11
1.1.4b. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie RMN	12
1.1.5. Caractérisation des silices par dosage chimique des silanol	16
1.2. Mécanisme de sorption de l'eau	16
1.3. Vieillessement de silice en présence d'eau	20
Chapitre 2 : L'analyse par Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) des silices pyrogéniques	
2.2. L'analyse par chromatographie gazeuse inverse CGI des silices pyrogéniques	23
2.2.1. La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie CGI-DI	23
2.2.2. La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie CGI-CF	26
2.3 : L'analyse par CGI des silices pyrogéniques	29
2.3.1. <i>L'analyse par CGI-DI des silices pyrogéniques</i>	29
2.3.2. <i>L'analyse par CGI-CF des silices pyrogéniques</i>	32
Chapitre 3 : Partie expérimentale	
3.1. Les silices	39
3.1.1. Mise en forme des échantillons de silice	40
3.2. Protocole de vieillissement	40
3.3. Dosage des Silanol	43
3.4. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	44
3.5. Spectroscopie RMN	44
3.6. Détermination des surfaces spécifiques	45
3.6.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	45
3.6.2. Détermination de la surface spécifique au CTAB	45

3.7. Chromatographie gazeuse inverse	46
3.7.1. Appareillages	46
3.7.2. Préparation des colonnes CGI	47
3.7.3. Molécules sondes CGI	48
Chapitre 4 : Résultats	
4.1. Suivi gravimétrique du vieillissement	49
4.1.1. Méthodologie d'analyse des données gravimétriques	49
4.1.2. Etude de l'influence de la surface spécifique sur le processus de vieillissement	51
4.2. Mise en évidence de l'augmentation de la densité superficielle en groupes silanol	56
4.2.1. Dosage des groupes silanol par LiAlH_4	56
4.2.2. Spectroscopie infrarouge (DRIFT) des silices initiales et vieilles	58
4.2.3. Spectroscopie ^{29}Si RMN CP-MAS des silices initiales et vieilles à 100% d'HR	59
4.3. Analyse CGI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	62
4.3.1. Analyse CGI-DI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	62
4.3.2. Analyse CGI-CF des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	64
Chapitre 5 : Influence de l'origine des silices sur le processus de vieillissement	
5. 1. Suivi gravimétrique du vieillissement	74
5.2. Mise en évidence de l'augmentation de la densité superficielle en groupes silanol	77
5.2.1. Dosage des groupes silanol par LiAlH_4	77
5.2.2. Spectroscopie infrarouge (DRIFT) des silices initiales et vieilles	79
5.3. Analyse CGI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	81
5.3.1. Analyse CGI-DI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	81
5.3.2. Analyse CGI-CF des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée	83
Chapitre 6 : Discussion générale	89
Conclusion	96
Références bibliographiques	99

INTRODUCTION GENERALE

Les silices pyrogéniques préparées par combustion de tétrachlorure de silicium dans une flamme sont très utilisées comme charges renforçantes dans les polymères, comme agents thixotropiques des liquides et résines. Certaines de ces silices sont aussi l'une des composantes essentielles des superisolants dits VIP (Vacuum Insulation Panel) dont elles constituent l'essentielle de la matrice présentant un volume ayant une porosité supérieure à 90%, combiné à de faibles tailles de pores. Cette architecture de la matière permet de limiter la conduction thermique par la voie solide d'une part, mais également de bloquer le transfert conductif par voie gazeuse d'autre part. Placées sous vide, leurs propriétés thermiques sont optimales. Elles permettent alors d'atteindre des conductivités thermiques de l'ordre de $5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui sont six fois plus faibles que celles des meilleurs isolants traditionnels.

Contrairement aux xérogels et aux gels de silice, réputés pour leurs instabilités vis-à-vis notamment de la température, les silices étaient réputées pour la stabilité de leurs propriétés dans le temps jusqu'à récemment.

C'est l'influence de l'humidité relative sur les propriétés isolantes des VIP qui ont amené MOREL (2008) et MOREL et coll (2009) à mener une étude de l'influence de l'humidité relative (HR) sur les propriétés superficielles de ces silices. Sa thèse a porté sur l'étude du vieillissement de deux silices pyrogéniques T30 (WACKER) et Aerosil 200 (EVONIK) et d'une silice précipitée Sipernat 500LS (EVONIK), mais seuls les résultats concernant la silice T30 ont été publiés (B. MOREL et coll, 2009).

Par la suite, des variations de propriétés d'usage chez les applicateurs ont été observées suite au stockage de ces silices et une première étude a été menée au laboratoire par BALARD et coll. (2011) portant sur le vieillissement de deux silices pyrogéniques N20 ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) et T30 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) sous une humidité relative de 94%, à 25°C . Le vieillissement a été suivi par mesure de la masse des échantillons et par microcalorimétrie. Leur différence de comportement a notamment été attribuée aux différences de morphologie de leur surface, la N20 étant plane à l'échelle moléculaire tandis que la T30 présente une rugosité notable.

Ces premiers résultats nous ont incité à mener une étude beaucoup plus systématique du vieillissement de silices pyrogéniques de surface spécifique comprises entre 150 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$, présentant une rugosité de surface variable, en les exposant à des atmosphères d'HR égales à 62, 75, 84, 92 et 100%, pour mettre en évidence l'influence de l'HR sur le processus de vieillissement.

Dans ce but, nous ferons appel :

- Au suivi gravimétrique de la masse des échantillons exposés à des atmosphères d'HR contrôlée égales à 62, 75, 84, 92 et 100%,
- A la détermination du nombre de groupement silanol de surface par dosage chimique,
- A la mise en évidence du changement de l'environnement des silanol induit par le vieillissement par spectroscopie IR et RMN,
- A l'étude de l'influence du processus de vieillissement sur les propriétés de surface des silices, par mesure de leurs surfaces BET et par analyse par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie et concentration finie.

La première partie de ce mémoire est consacrée à un état de l'art sur les silices pyrogéniques (synthèse et propriétés de surfaces) et à la description des principes de la chromatographie gazeuse inverse, technique utilisée pour évaluer les variations des propriétés superficielle des silices vieilles en fonction de la valeur de l'HR auxquelles elles sont exposées et de leurs caractéristiques initiales.

La seconde partie porte sur l'étude du vieillissement des silices pyrogéniques de surface spécifiques élevées (de 200 à 400 m²/g) fournies par un même producteur (WACKER), en faisant appel à toutes les techniques d'analyses évoquées plus haut.

La troisième partie concerne la comparaison de trois silices pyrogéniques de surface spécifique très voisine, mais provenant de trois producteurs différents (WACKER, EVONIK et CABOT) afin de mettre en évidence une éventuelle variabilité de leur comportement au vieillissement en atmosphère humide.

Les résultats obtenus seront enfin discutés dans un dernier chapitre afin de faire une synthèse globale de notre travail et de proposer un mécanisme détaillé du processus de vieillissement. La conclusion générale résumera enfin l'essentiel de nos résultats en soulignant les avancées que notre travail de thèse a permis d'acquérir dans la connaissance des propriétés superficielles des silices pyrogéniques étudiées.

Chapitre 1 : Les silices pyrogéniques

1.1. Les silices pyrogéniques

À côté des silices naturelles, différents types de silices synthétiques existent : aérogel, gel de silice, silice de précipitation qui se distinguent par leurs mode de synthèse, leurs propriétés superficielles et leurs domaines d'application. Elles ont fait l'objet de nombreuses publications et d'importantes monographies ILER (1979), VANSANT(1995), UNGER (1979), LEGRAND (1998), PAPIRER (2007) pour ne citer que les principales.

Nous focaliserons notre état de l'art sur les silices de flamme dites aussi pyrogéniques obtenues par hydrolyse du tétrachlorure de silicium dans une flamme d'hydrogène et d'air.

Nous détaillerons leur mode de synthèse et l'influence que celui-ci peut avoir sur :

- Leurs caractéristiques morphologiques : taille des particules, aire massique et morphologie à l'échelle moléculaire,

- Leur fonctionnalité,

Les principales méthodes de caractérisation seront aussi décrites.

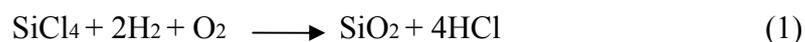
Elles trouvent leurs principales applications comme agents thixotropants, charge pour polymères, notamment les polysiloxanes. Elles permettent aussi d'élaborer des superisolants dont les performances sont de l'ordre de cinq fois supérieures à celles des isolants traditionnels telles que les laines de roches et les polymères expansés.

Durant leur stockage ou dans leurs applications, comme pour les superisolants, ces silices sont exposées à l'atmosphère ambiante qui peut induire une évolution notable de leurs propriétés superficielles (MOREL 2008, MOREL et coll 2009)

1.1.1. Procédé de production et structure des silices pyrogéniques

Les silices de combustion sont obtenues à haute température par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de silicium ou, beaucoup plus rarement, par fusion de sable dans un arc électrique ou dans un plasma. C'est le procédé d'hydroxygénation qui est utilisé industriellement et qui conduit à l'obtention de produits de grande pureté (>99,95%).

La réaction globale suivante est à l'origine de la formation des particules de silice dans la flamme :



La figure 1.1 schématise le principe de cette synthèse:

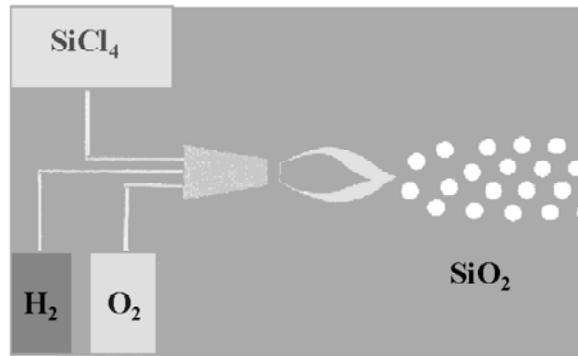


Figure 1.1: Schéma de synthèse des silices pyrogéniques par pyrohydrolyse.

L'introduction de tétrachlorosilane gazeux en mélange avec de l'hydrogène et oxygène dans une flamme à environ 1200°C, selon la réaction (1), produit de la silice et de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions de réaction, il se forme dans la flamme des particules primaires d'une taille comprise entre 7 et 50 nanomètres selon les conditions expérimentales choisies. Dans la flamme, ces particules primaires coalescent partiellement pour donner des agrégats dont la taille varie de 100 à 500 nanomètres. Lors de refroidissement, ces agrégats vont flocculer pour former des agglomérats ayant une dimension variant de 10 à 50 µm. Lors du refroidissement, puis du stockage, des groupes silanols se forment à la surface de la silice qui lui procurent un caractère hydrophile.

ULRICH (1984) a étudié de façon systématique le mécanisme de synthèse de ces silices.. Il a proposé le processus de formation des particules primaires puis celui des agglomérats d'une silice pyrogénique qui est décrit par la figure 1.2 (G).

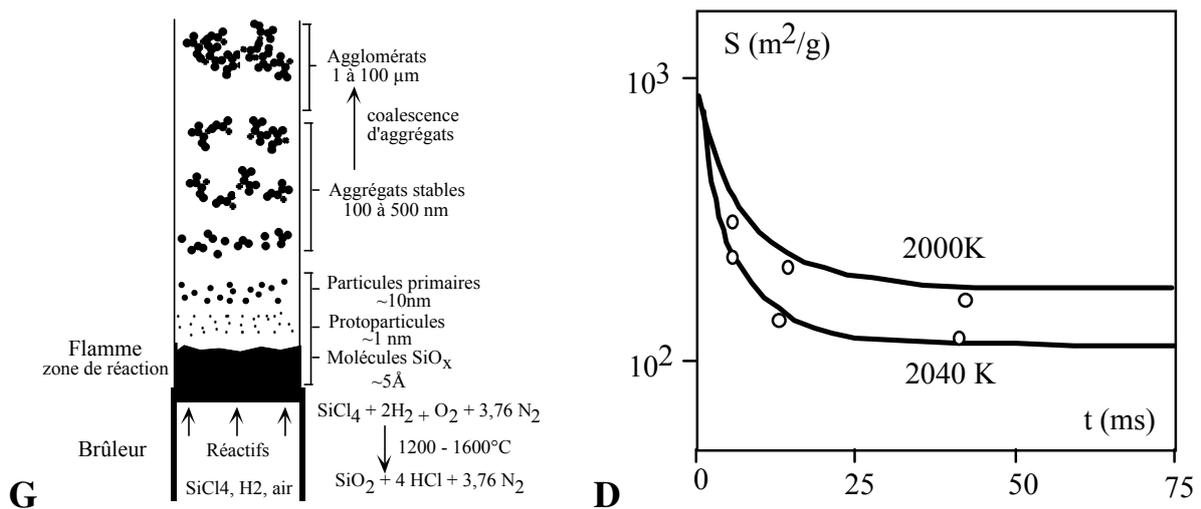


Figure 1.2: G- Schéma du procédé de fabrication des silices pyrogéniques. D- Evolution de la surface spécifique de la silice formée dans la flamme en fonction du temps de résidence et de la température adiabatique de la zone de réaction, d'après ULRICH (1982).

Dans la zone de réaction où la température peut avoisiner les 2000K, il se forme des protoparticules de très faible dimension ($\approx 1\text{nm}$), ULRICH (1984). Ces protoparticules vont coalescer pour former des particules primaires de dimension comprise entre 7 et 50 nm, selon la température ou composition de la flamme (Figure 1.2. G).

En pratiquant des prélèvements à des distances croissantes du brûleur et donc à des temps de résidence croissants, ULRICH et RIEHL (1982) ont mis en évidence l'augmentation régulière du diamètre des particules primaires, déterminé à partir de clichés de microscopie électronique, mais aussi une évolution de la surface spécifique en fonction du temps de résidence et de la température de la flamme (figure 1.2. D).

Il convient de remarquer que la surface spécifique tend rapidement vers une limite et que celle-ci est d'autant plus basse que la température est élevée, et que, de plus, une faible variation de la température de la flamme induit une importante variation de la surface spécifique.

En se référant aux données publiées par ULRICH (1984), il est possible de tracer le diagramme ci-après (Figure 1.3.) qui illustre clairement la dépendance linéaire de la surface spécifique vis-à-vis de la température de la flamme et que plus la température est élevée, plus la surface spécifique est faible.

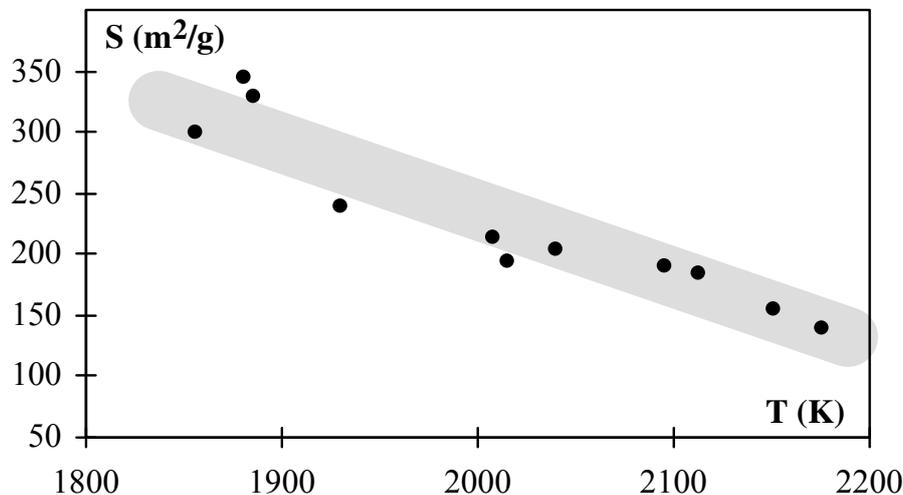


Figure 1.3: Evolution de la surface spécifique en fonction de la température adiabatique calculée de la flamme, d'après ULRICH (1984).

La morphologie de ces silices est illustrée par les clichés de microscopie électronique à transmission obtenus pour deux silices pyrogéniques de référence S13 et T30 de la société Wacker possédant respectivement une surface spécifique de 130 et 300 m^2/g (Figure 1.4).

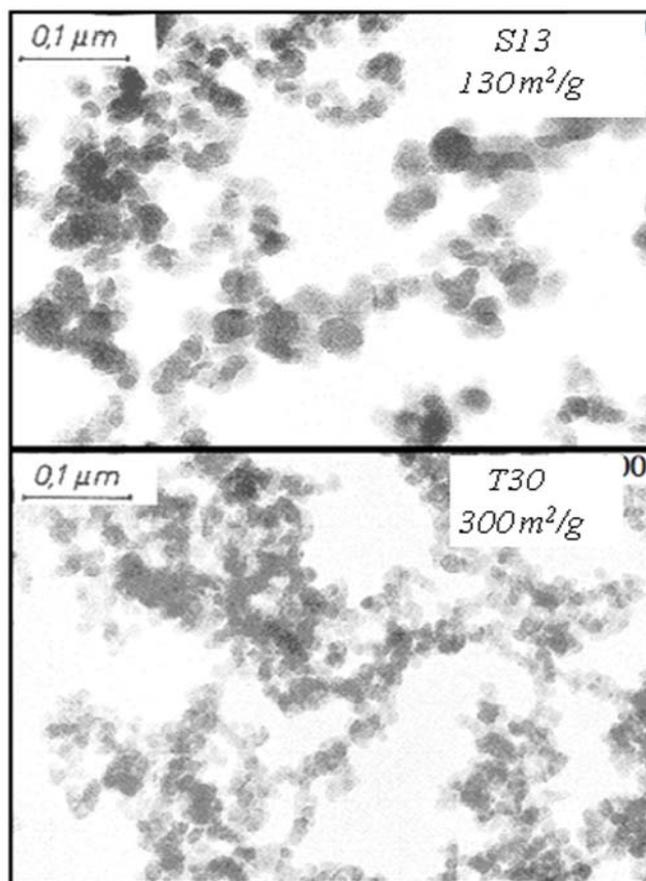


Figure 1.4: Clichés de microscopie électronique par transmission de deux silices pyrogéniques S13 et T30 de 130 et 300 m²/g (doc.WACKER-CHEMIE GmbH - 1997).

Ces silices se présentent sous la forme d'agrégats très ouverts de particules primaires nanométriques attachées les unes aux autres pour former des chaînes plus ou moins étendues et ramifiées. On remarque aussi sur ces clichés que la taille des particules primaires est effectivement reliée à la surface spécifique de la silice.

Le contrôle de la température de la flamme dans la zone de combustion et du gradient de température qui intervient dans la zone de refroidissement va conditionner non seulement la surface spécifique de la silice formée mais influencer la morphologie et la chimie de surface des silices de combustion dont nous allons rappeler les principales caractéristiques.

La polydispersité en taille des particules primaires est faible pour les silices de surface spécifique élevée et très importante pour une silice n'ayant que 50 m²/g. Un temps de croissance long, et une flamme de température élevée, favorisent donc la polydispersité en taille des particules primaires formées dans la flamme.

Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la zone de réaction, la température diminue et la viscosité de la silice, constituant des particules, va augmenter très rapidement, la croissance

des particules primaires va s'achever. Cependant, les collisions entre particules primaires vont continuer de se produire provoquant leur adhésion, menant à la formation d'agrégats stables dont la taille est largement supérieure à celle des particules primaires qui les composent.

À la sortie de la flamme, ces agrégats de silice à l'état solide continuent de s'associer pour former des agglomérats de silice visibles sur la figure 1.2. Ces agrégats ont une structure très ouverte ce qui confère aux silices pyrogéniques une masse volumique très faible voisine de 40 g/l, comparativement à celle du quartz proche de $2,5 \cdot 10^3$ g/l. Cette structure particulière va jouer un rôle important au niveau des propriétés macroscopiques comme gélifiant ou comme charges renforçantes des élastomères. Par contre, elle n'aura pas d'influence notable sur les propriétés d'adsorption de petites molécules par ces solides.

1.1.2. Morphologie des silices pyrogéniques :

La morphologie des silices de combustion peut être examinée à plusieurs échelles comme le schématise la figure 1.5.

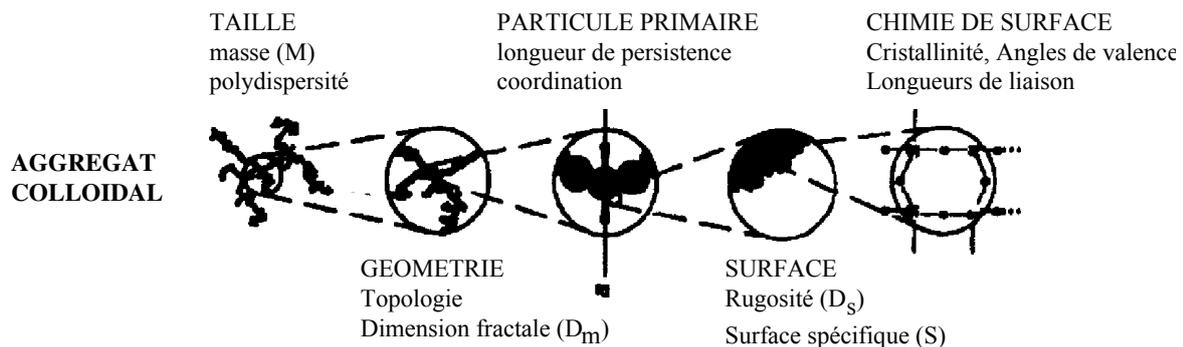


Figure 1.5 : Evolution de la morphologie des silices de combustion en fonction de l'échelle d'observation (EHRBURGER-1998).

Leur caractérisation a fait l'objet de nombreuses études notamment du point de vue de la détermination de leurs tailles et de leurs fractalités (D_m) EHRBURGER(1998). La capacité d'adsorption et la réactivité des silices pyrogéniques sont conditionnées par leur géométrie à l'échelle des particules primaires.

Il a longtemps été admis, notamment par ULRICH (1976) que les particules primaires étaient non poreuses et planes à l'échelle moléculaire, à cause de la concordance satisfaisante existant entre la surface spécifique calculée à partir de dimensions mesurées par microscopie électronique et la surface spécifique BET déterminée par manométrie d'adsorption d'azote.

Toutefois, on s'est aperçu que cette corrélation n'était valable que pour les silices ayant une surface spécifique inférieure ou égale à $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Une première méthode permettant de mettre en évidence cette rugosité consiste à comparer la surface spécifique BET mesurée par manométrie d'adsorption d'azote (l'azote mesure la surface totale y compris les micropores) à celle qui est déterminée par adsorption en solution d'une molécule stériquement encombrée: le bromure de triméthylcétylamonium (CTAB) (mesure de la surface externe du solide). Un exemple de l'évolution de la surface CTAB en fonction de la surface BET est représenté sur la figure 1.6.

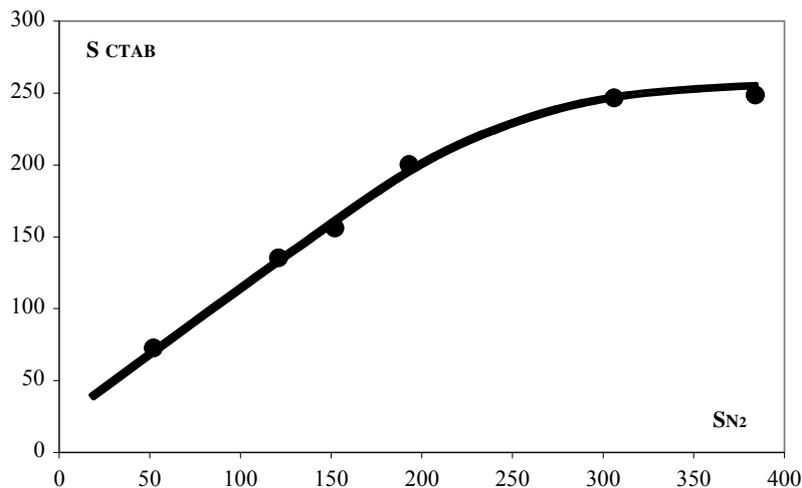


Figure 1.6 : Variation de la surface CTAB de silices WACKER S13, V15, N20, T30 et T40 en fonction de la surface BET mesurée à l'azote, d'après BARTHEL et coll (1993)

Nous voyons à nouveau que la surface externe du solide mesurée par adsorption du CTAB tend vers une limite pour les surfaces spécifiques élevées déterminées à l'azote. HURD et coll (1987) ont pu démontrer, en recourant à la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et à la diffusion de neutrons, qu'effectivement les silices pyrogéniques de surfaces spécifiques élevées présentaient une rugosité de surface non négligeable. Par la suite, BARTHEL et coll (1995) ont étudié systématiquement la rugosité d'une série de silices pyrogéniques de surface spécifique croissante. Pour déterminer la fractalité (D_s) de la surface des particules primaires, ils ont eu recours à la fois à la SAXS, à la comparaison des surfaces spécifiques mesurées par BET à l'azote et celles mesurées par adsorption de CTAB et à l'analyse de l'isotherme d'adsorption de l'azote basée sur la théorie de Frenkel, Hollsey et Hill (FHH). Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Surfaces spécifiques et dimensions fractales de quelques silices pyrogéniques (BARTHEL et coll (1995))

Silices	$S_{spé}^{N_2}$	$S_{spé}^{CTAB}$	Ds	Ds
Wacker HDK	(m ² /g)	(m ² /g)	CTAB-N ₂	SAXS
S13	131	133	2.0	2,0
V15	152	146	2.0	2.0
N20	199	200	2.0	2.0
T30	300	245	2.5	2.2
T30-F1*	278	176	2.6	2.3
T30-F2*	336	83	2.9	2.6
T40	380	262	2.9	2.5

* Echantillons de silices non commerciales présentant une microporosité notable.

Nous voyons que la surface peut présenter une rugosité notable dans les cas des deux silices spéciales T30-F1 et T30-F2 et de la silice T40.

La fonctionnalité de la surface va aussi avoir une influence majeure sur la capacité d'adsorption, notamment vis-à-vis de l'eau qui est le facteur de vieillissement en atmosphère humide. Nous allons donc considérer maintenant la nature des fonctions présentes à la surface des silices.

1.1.3 Fonctionnalité des silices pyrogéniques

Dès 1934, Hofmann est le premier à proposer l'existence de groupements silanol (Si-OH) à la surface des silices qui sous certaines conditions peuvent se condenser pour former des ponts siloxanes (Si-O-Si).

On peut distinguer différents types d'atomes de silicium, selon le nombre de liaisons siloxane qui le relie au réseau polysiloxane de la masse.

- Q2 : 2 liaisons siloxane et 2 groupements silanol,
- Q3 : 3 liaisons siloxane et 1 groupement silanol,
- Q4 : 4 liaisons siloxane (ponts siloxane)

Selon leur environnement, il est aussi possible de distinguer plusieurs types de groupements silanol schématisés sur la figure 1.7.

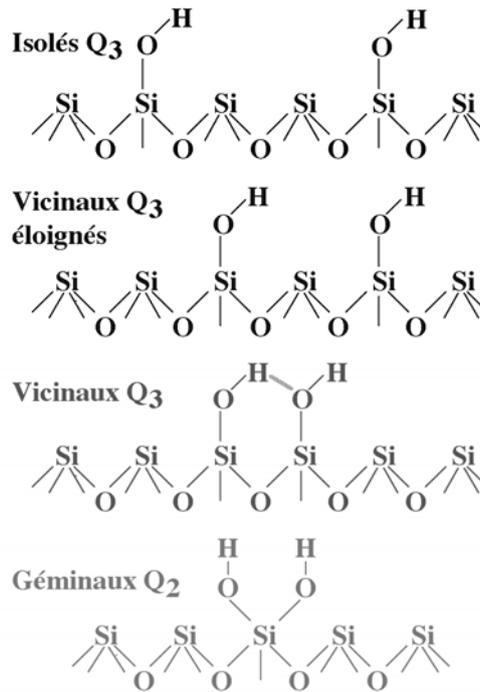


Figure 1.7 : Représentation schématisques des différents types de groupements silanol présents à la surface d'une silice.

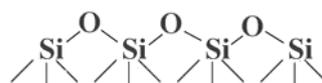
- Les groupements silanol isolés sont suffisamment éloignés ($> 0,33\text{nm}$) les uns des autres pour pouvoir admettre qu'ils ne peuvent échanger aucune liaison hydrogène, ni même interagir par l'intermédiaire d'une molécule adsorbée de faible masse comme l'eau.

- Les silanol vicinaux éloignés, séparés par un pont siloxane, mais qui sont susceptibles d'interagir par l'intermédiaire d'une molécule d'eau adsorbée.

- Les silanol vicinaux portés par deux atomes de silicium adjacents qui peuvent interagir par liaison hydrogène.

- Les silanol libres géminés sont caractérisés par deux groupements hydroxyles portés par un même atome de silicium. L'existence de ce type de silanols a été confirmée expérimentalement par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du silicium-29 (LEGRAND 1990 et 1993).

- Les ponts siloxane : l'angle formé par les liaisons Si-O-Si dans les silices pyrogéniques varie de 110 à 180°C .



1.1.4. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie IR et par RMN :

1.1.4a. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie IR :

La présence des groupes silanol peut être mise en évidence par spectroscopie IR (DRIFT).

La figure 1.8 représente les spectres IR, dans le domaine caractéristique d'adsorption des groupements hydroxyle, de silices pyrogéniques de surface spécifiques croissantes, normalisés à 1 pour la bande des silanol à 3750 cm^{-1} .

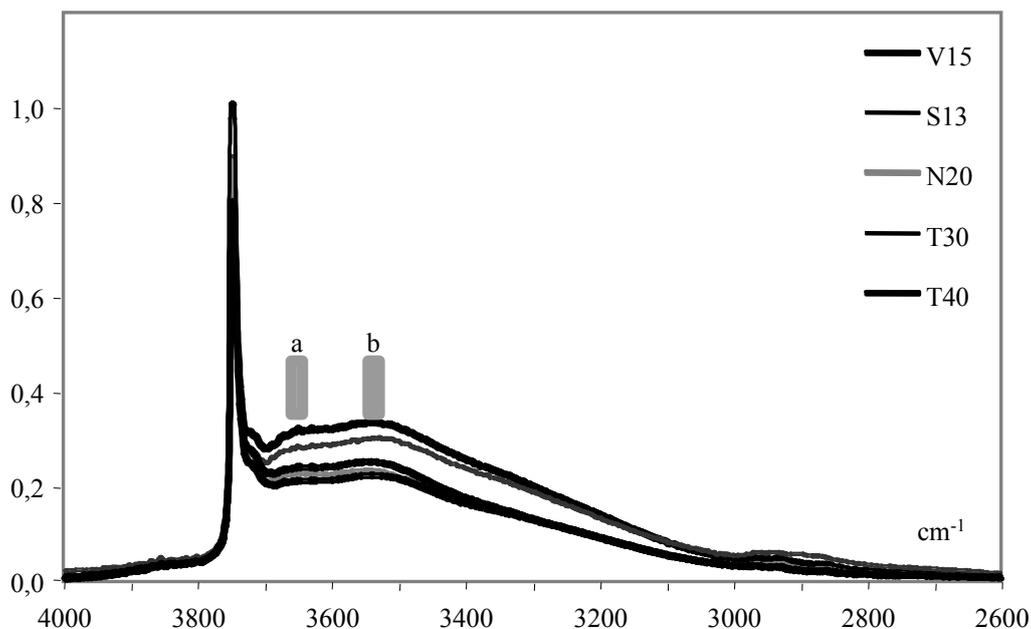


Figure 1.8: Spectres IR, dans le domaine caractéristique d'adsorption des groupements hydroxyle, de silices pyrogéniques de surface spécifiques croissantes : V15 ($150 \text{ m}^2/\text{g}$), S13 ($130 \text{ m}^2/\text{g}$), N20 ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), T30 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$), T40 ($400 \text{ m}^2/\text{g}$), (a) : silanol adjacents liés par liaison hydrogène, (b) : molécules d'eau liées aux silanol (données WACKER-Chemie AG).

La raie fine à $3740 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ est attribuable aux groupements silanol isolés, tandis que tous les autres groupements silanol liés se retrouvent dans un massif se situant entre 3000 et 3700 cm^{-1} et présentant des maximums peu marqués.

Selon ILER (1979), les paires de silanol adjacents adsorbent de 3650 à 3660 cm^{-1} (a), les silanol adjacents liés par liaison hydrogène de 3540 à 3550 cm^{-1} (b) et les molécules d'eau liées aux silanol, de 3400 à 3500 cm^{-1} .

Les groupes silanol, observés par spectroscopie IR, peuvent se situer soit directement à la surface de la silice - ce sont les silanols externes -, soit être occlus dans la masse de la particule - ce sont les silanols internes (JADA, 2002, 2003). Pour les différencier par spectroscopie IR (DRIFT), on soumet la silice à un échange isotopique hydrogène/deutérium par contact avec de l'eau lourde. Les bandes IR caractéristiques des groupes silanol échangés

au deutérium -silanols externes- subissent un déplacement très important vers les faibles nombres d'onde- et se retrouvent dans une région allant de 2400 à 2800 cm^{-1} . Les silanols non échangés, car non accessibles à l'eau lourde, -silanol internes- correspond aux bandes IR subsistant dans la région allant de 3000 à 3750 cm^{-1} .

La figure 1.9 donne deux exemples de l'évolution du spectre IR d'une silice pyrogénique et d'un gel de silice après échange isotopique $^1\text{H}/^2\text{D}$.

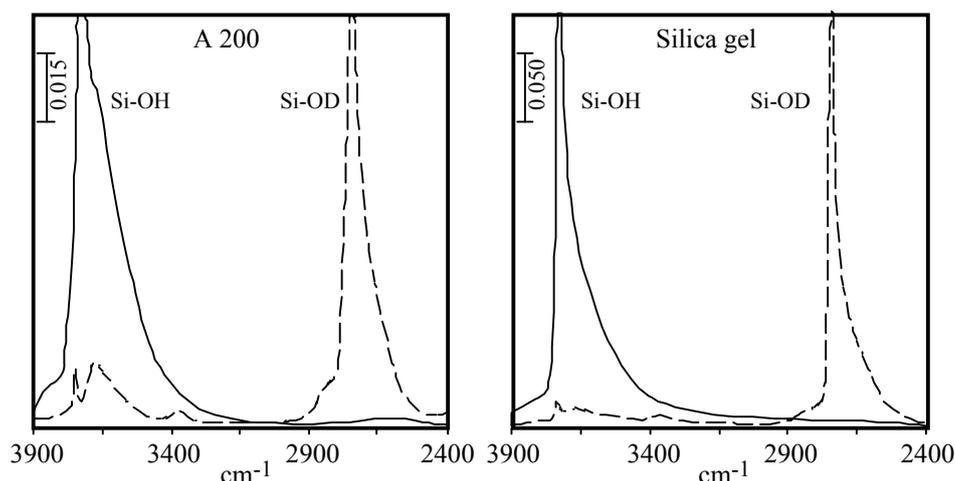


Figure 1.9: Spectres IR d'une silice pyrogénique Degussa A200 et d'un gel de silice Rhône Poulenc, avant (trait continu) et après échange isotopique au deutérium (tirets) par contact avec de l'eau lourde, d'après BURNEAU (1993)

Nous pouvons constater que la majeure partie des protons est échangée dans le cas des deux silices, toutefois il subsiste une proportion non négligeable de silanol internes non échangés, mais qui du point de vue de la réactivité de la silice sont totalement inertes.

La spectroscopie RMN est aussi une méthode d'analyse intéressante pour l'étude des groupements de surface présents à la surface de la silice (silanol et ponts siloxane).

1.1.4b. Caractérisation des silices pyrogéniques par spectroscopie RMN :

La spectroscopie RMN du solide haute résolution implique la rotation à vitesse élevée, à l'angle magique, de l'échantillon ou RMN-MAS (magic angle spinning) pour annihiler les interactions dipolaires. Dans ce cas, tous les atomes du solide contribuent également au signal enregistré que l'on observe les protons ^1H ou les atomes de silicium de l'isotope ^{29}Si .

Dans le cas des protons dont nous avons vu qu'ils sont essentiellement présent à la surface de la silice, la RMN-MAS apporte effectivement des informations sur la fonctionnalité de la surface. Par contre, il n'en va pas de même pour les atomes de silicium. Toutefois, en ayant

recours au transfert de magnétisation RMN-CP/MAS (cross polarisation / magic angle spinning) des protons aux silicium voisins, l'information proviendra principalement des atomes de silicium superficiels.

RMN Si^{29} MAS

Les spectres ^{29}Si RMN-MAS de deux silices l'une précipitée et l'autre pyrogénique sont représentés sur la figure 1.10.

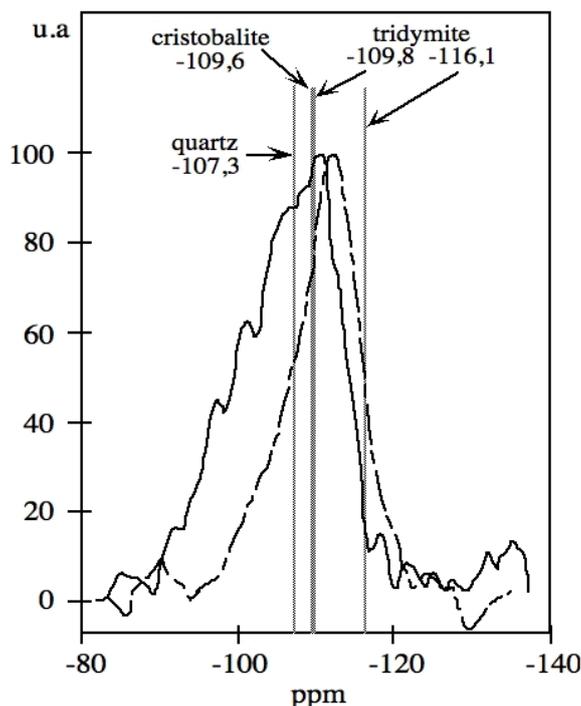


Figure 1.10: Spectres ^{29}Si RMN-MAS pour une silice pyrogénique Degussa A200 et une silice de précipitation Z175 de Rhône-Poulenc, d'après LEGRAND (1993).

Sur cette figure, les lignes en grisé indiquent les positions du singulet du quartz (angle de valence O-Si-O : $143,6^\circ$), du singulet de la cristobalite (angle de valence O-Si-O : $146,4^\circ$) et du doublet de la trydimite (angles de valence O-Si-O : $146,7^\circ$ et $157,2^\circ$) d'après SMITH (1983).

Nous voyons que la silice pyrogénique présente une résonance nettement plus large que la silice de précipitation, preuve que les siloxanes peuvent se retrouver dans un environnement chimique beaucoup plus variable dans la silice pyrogénique que dans celle de précipitation.

La résonance de la silice pyrogénique est aussi celle qui est la plus déplacée vers les valeurs les moins négatives de l'échelle des déplacements chimiques. Si nous nous référons aux composés modèles que sont les formes allotropiques des silices cristallisées- le quartz, la

cristobalite et la tridymite - nous voyons que plus l'angle de valence diminue, plus la valeur du déplacement chimique augmente (valeur moins négative).

Ces spectres démontrent donc la présence de ponts siloxane tendus au sein de la silice de pyrogénéation dont LIGNER et col (1989) avaient déjà laissé supposer l'existence, pour expliquer l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface, mesurée par CGI, de silices chauffées à des températures croissantes. Le fait que la composante dispersive passait par un maximum vers 500°C, suggérait à nouveau qu'en dessous de 500°C, les ponts siloxane formés étaient stressés (angle inférieur à l'angle normal de 143,6° (quartz)), alors que pour des températures plus élevées, la mobilité atomique croissante permettait leur relaxation, entraînant une diminution de leurs polarisabilités. En effet, un angle inférieur à l'angle normal confère aux liaisons Si-O-Si un caractère partiel d'électrons π et donc une polarisabilité plus grande, mais aussi une réactivité plus élevée, comme cela est bien connu pour la fonction éther de type époxy en chimie organique (LIGNER et coll (1989)).

À des températures supérieures à 500° C, les ponts siloxane retrouvent un angle de valence normal et les électrons de valence ont un caractère σ pur. Les ponts siloxane deviennent alors très stables (M. ETTLINGER, 1993).

La différence observée entre les spectres de la silice précipitée et la silice pyrogénique est alors facile à expliquer. Les silices de précipitation sont synthétisées à basse température par polycondensation d'acide silicique ce qui mène à un réseau silicique très peu stressés.

Au contraire, les silices pyrogéniques, qui sont formées à haute température, subissent une trempe importante lors du refroidissement très rapide qui intervient dans le réacteur en quelques secondes, et se retrouvent dans un état fortement métastable qui se caractérise, en particulier, par des ponts siloxane très contraints.

RMN ²⁹Si CP/MAS

La RMN ²⁹Si CP/MAS du silicium en ayant recours à la combinaison du transfert de magnétisation des protons au silicium (Cross Polarisation-CP), tout en opérant à l'angle magique (Magic Angle Spinning-MAS), permet d'obtenir des informations concernant principalement les atomes de silicium de surface qui sont proches des protons des silanol.

Les spectres RMN ²⁹Si CP/MAS des silices HDK-S13 et HDK-T30 sont représentés sur la figure 1.11.

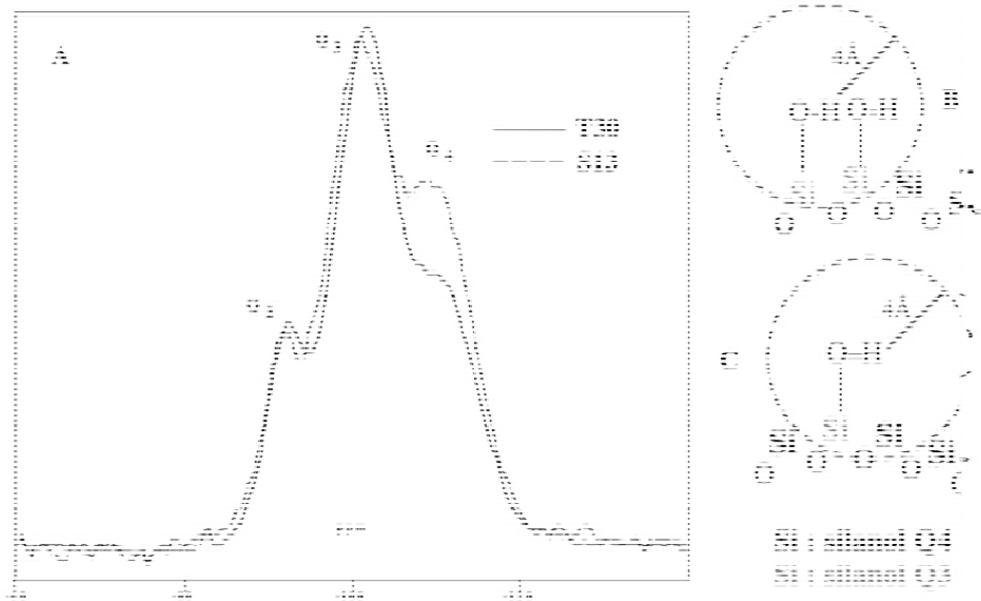


Figure 1.11: Spectres RMN ^{29}Si CP/MAS des silices HDK-S13 ($130 \text{ m}^2/\text{g}$) et HDK-T30 ($300 \text{ m}^2/\text{g}$), d'après BARTHEL et coll (2003)

Les spectres RMN ^{29}Si -CP/MAS des silices comportent donc trois bandes de résonance : celle centrée vers -90 ppm correspondant aux silanol géminés (Q2), celle qui est située vers -100 ppm attribuée aux silanol isolés ou vicinaux (Q3), enfin celle des siliciums ne portant pas de OH (Q4) qui se situe vers -110 ppm. Si l'intensité des bandes correspondant aux siliciums Q2 et Q3 sont très proches, il n'en va pas de même pour la bande Q4 qui est nettement plus intense pour la silice S13 que pour la silice T30.

Sachant que le proton d'un groupe silanol ne transfère sa magnétisation que sur un rayon de 4Å , cette différence témoigne que le nombre de ponts siloxane (Q4) au voisinage des silanol est plus faible pour la silice T30 que pour la silice S13, autrement dit que la densité locale en silanol est plus élevée pour la première que pour la seconde bien que la densité globale soit la même. En d'autres termes, la rugosité de la surface (cf. tableau 1.1) favorise la formation de clusters de groupes silanol, alors que pour la silice plane à l'échelle moléculaire, cette répartition est plus aléatoire.

Finalement les propriétés superficielles de la silice vont dépendre de la densité en groupements silanol présents à sa surface. Or les spectroscopies IR et RMN ne délivrent que des informations semi quantitatives, il est donc important de disposer d'une méthode de dosage chimique des groupements silanol.

1.1.5. Caractérisation des silices par dosage chimique des silanol

De nombreuses réactions peuvent être utilisées dans ce but. La plupart tirent parti de la mobilité de l'hydrogène acide du groupement silanol. Le dosage peut -être réalisé :

- Par dosage acido-basique par la soude (SEARS, 1956, SYDNER, 1966, FOWKES, 1990) ou par des amines et dérivés (NACCACHE, 1962, FERRARI, 1993). La limitation ici est liée au fait que lorsqu'on a ionisé un silanol, il est difficile voire impossible de ioniser un silanol voisin. Elle délivre des valeurs minorées de la densité superficielle en silanol,
- Par réaction avec un organométallique tel que le méthyllithium (ANTAKLI, 1987), le méthane formé étant dosé par méthode chromatographique ou l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium, on mesure alors la quantité d'hydrogène dégagé. Cette méthode est sensible aux traces d'eau résiduelle,
- Par réaction avec des dérivés chlorés comme le chlorure de thionyle (BOEHM, 1959, GORLOV, 1993).
- Par silanisation par des organochlorosilanes (HAIR, 1969, LEGRAND et col, 1990).

Les principales difficultés qui peuvent être rencontrées lors de ce dosage concernent essentiellement la présence d'eau physisorbée, l'unicité de la réaction ou encore dans le cas de la dernière méthode citée, un encombrement stérique important des groupes organiques des organosilanes utilisés.

En ce qui concerne l'eau physisorbée, en général un séchage à 120°C, suffit pour éliminer cette eau dans le cas des silices pyrogéniques sans affecter leurs propriétés superficielles.

Pour ce qui est de l'unicité, la principale réaction à craindre est celle d'ouverture nucléophile des ponts siloxane. PAPIRER et coll (1981) ont pu montrer qu'en dessous de 180°C, l'ouverture des ponts siloxane par le méthanol était négligeable dans le cas d'une silice de précipitation et d'une silice de pyrogénéation.

1.2. Mécanisme de sorption de l'eau

L'interaction entre l'eau et la surface de la silice est au cœur du processus du vieillissement des silices pyrogéniques sous humidité relative élevée. Cette interaction passera nécessairement par l'adsorption réversible ou physisorption à la surface de la silice, puis cette eau adsorbée se chimisorbera par réaction d'ouverture des ponts siloxane. Nous allons donc

faire le point des connaissances de la physisorption et de la chimisorption de l'eau à la surface des silices.

La physisorption de l'eau passe par l'interaction forte de l'eau avec les groupes silanol. Ces derniers présentent en effets les caractéristiques -polarité et acidité- proches de celles des molécules d'eau et c'est la formation de liaisons hydrogènes, schématisée sur la figure 1.12, qui surpasse les interactions électrostatiques.

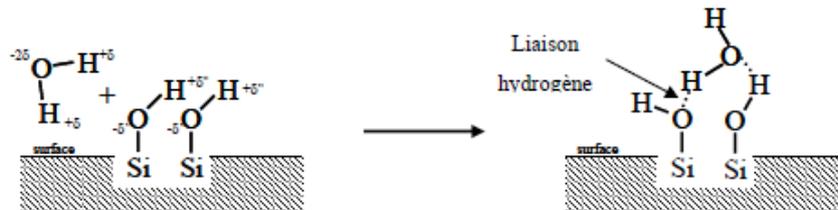


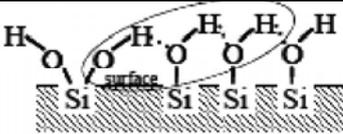
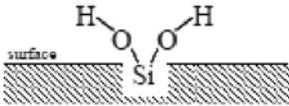
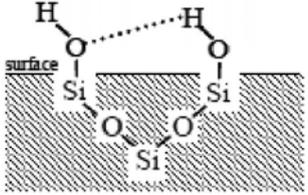
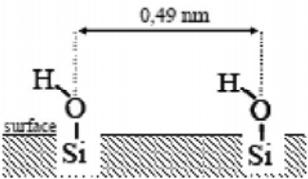
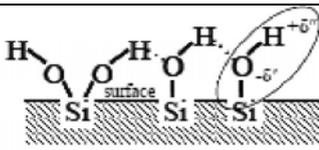
Figure 1.12: Schéma de physisorption d'une molécule d'eau sur une paire de deux silanol géminés (MOREL, 2008)

Comme nous l'avons vu ci-dessus, différents types de silanols coexistent à la surface d'une silice en fonction du nombre de groupements hydroxyle rattachés à un même atome de silicium (LEGRAND, 1990, MACIEL, 1980, SINDORF, 1983).

Mais leurs affinités plus ou moins fortes envers la molécule d'eau vont surtout dépendre de la distance qui sépare chaque groupement silanol.

Différentes configurations de ces sites de physisorption ont été proposées par BURNEAU et GALLAS (1998). Elles sont schématisées dans le tableau 1.2 où elles sont classées par affinité croissante pour l'eau.

Tableau 1.2 : Configurations des sites de physisorption de l'eau selon BURNEAU et GALLAS (1998).

Types de silanol	Schémas	Affinité pour l'eau
Silanol isolés		Faible
Silanol fortement liés entre eux		Faible à moyenne
Silanol géminés		Moyenne
Silanol faiblement liés entre eux: anneau trisiloxane hydroxylé.		Moyenne
Silanol proches non liés		Forte
Silanol terminaux d'une chaîne de silanol liés		Très forte

Le classement donné dans ce tableau se base sur la comparaison des énergies d'interaction calculées entre l'eau et les différents types de silanol et l'énergie de liquéfaction de l'eau. Ce sont les silanols simples isolés qui présentent la plus faible affinité pour l'eau, car une seule molécule d'eau peut s'adsorber sur ce type de silanol (KLIER, 1977). Ils se situeraient proches de la frontière entre hydrophile et hydrophobe.

Les silanol géminés et les silanol faiblement liés ne présentent qu'une affinité moyenne.

Les silanol fortement liés entre eux présentent des liaisons assez fortes pour ne pas être rompues avec une molécule d'eau et donc sont aussi moyennement hydrophiles.

Les silanol proches, entre lesquels l'eau peut créer un pont pour des raisons de stéréochimie favorable (BRONNIMANN et coll, 1988, CHUANG et coll, 1996), offre la

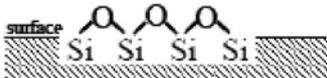
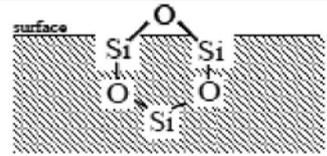
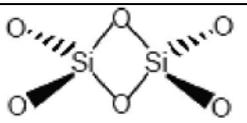
possibilité a une ou deux molécule d'eau de se physisorber fortement (FERRARI, 1993, FUBINNI, 1993).

Dans les domaines fortement hydroxylés, les silanol seraient liés entre eux par des chaînes de liaison hydrogène. Cette configuration a pour effet d'accroître la délocalisation des électrons et le silanol terminal de cette chaîne verrait son caractère acide grandement augmenté ce qui en ferait un site particulièrement hydrophile (FUBINNI, 1993, BELLAMY, 1966, GALLAS, 1984).

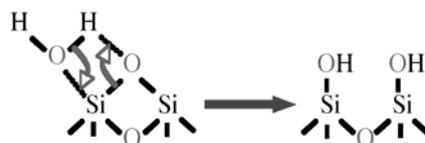
Il convient surtout de retenir de ce classement que l'affinité pour l'eau croît avec la densité locale en groupes silanol.

Les ponts siloxane sont les autres fonctions qui sont présentes à la surface de la silice. L'étude des propriétés des silices déshydroxylées par chauffage à haute température montre que celles-ci deviennent hydrophobes, suite à l'élimination presque complète des fonctions silanol principalement responsables de leurs hydrophilies (CURTHOYS, 1974, ILER, 1979-p :638). Selon son environnement et sa structure un pont siloxane sera plus ou moins hydrophobe, mais surtout réactif comme le souligne le tableau 1.3 suivant :

Tableau 1.3 : Configurations des ponts siloxane selon BURNEAU et GALLAS (1998).

Types	Schéma	Hydrophilie et réactivité
Siloxane peu contraints		Très faible peu réactif
Anneau trisiloxane		Très faible, réactif
Siloxane très contraint		Faible, très réactif

Ces ponts siloxane seront selon leurs configurations plus ou moins aptes à chimisorber l'eau selon la réaction schématique, la chimisorption d'une molécule d'eau s'accompagnant de la formation de deux nouveaux silanol de surface :



C'est une réaction d'ouverture qui va être à l'origine de l'évolution lente des propriétés superficielles des silices pyrogéniques (processus de vieillissement) lorsqu'elles sont exposées à des humidités relatives élevées. Nous allons donc examiner maintenant l'état des connaissances concernant ce phénomène.

1.3. Vieillissement de silice en présence d'eau

Peu d'études ont été menées sur le vieillissement des silices en présence de vapeur d'eau. Elles concernent principalement les gels de silice, qui sont des silices fortement hydroxylées. Elles sont donc relativement instables et leur évolution est due à la réaction de condensation des groupes silanol qui a lieu, au début, pendant la synthèse (ESTELLA, 2007), mais également pendant l'étape de séchage et de stockage (REICHENAUER, 2004)

Mais, à notre connaissance, seules deux études ont été menées sur le vieillissement des silices pyrogéniques en présence d'une HR contrôlée, par MOREL (2008), puis par Balard et coll (2011).

En comparant le vieillissement de deux silices pyrogéniques, T30 Wacker et A200 pyrogènes Evonik, et d'une précipité Sipernat 500, MOREL (2008) a cherché à mettre en évidence à la fois l'influence de la surface spécifique et du degré d'hydroxylation de la surface, pour différentes HR et à des températures variables. Il a notamment suivi les variations de la masse d'échantillons de silice T30, en fonction du temps de vieillissement pour deux différentes HR : 44 et 80%, et à deux températures : 20°C et 80°C, elles sont représentées sur la figure 1.13.

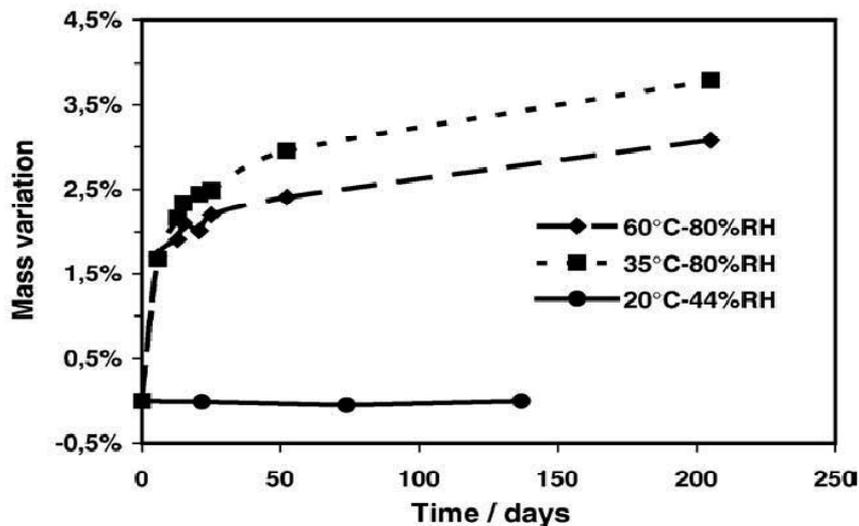


Figure 1.13: Variation relative de la masse d'échantillons de silice T30, avec la durée de vieillissement pour deux différentes HR: 44 et 80%, et à deux températures : 20°C et 80°C (MOREL 2009).

Nous voyons qu'à 20°C et pour une HR de 44 %, la masse de l'échantillon reste stable après 150 jours d'exposition, alors que, pour une RH de 80 %, la masse de l'échantillon augmente rapidement pendant le premier mois pour tendre vers une limite. Comme attendu, ce phénomène est plus rapide à 60°C qu'à 35°C.

L'évolution de la surface spécifique avec le temps de vieillissement a aussi été examinée. Une diminution notable n'a été observée que lors du vieillissement à 80°C.

Pour mettre en évidence l'augmentation de la densité en silanol qui résulte nécessairement du processus de vieillissement, MOREL a eu recours à la thermogravimétrie,

Il est bien connu que la densité extérieure des groupes silanol change en fonction de la température et de l'humidité (ZHURALEV, 2000 BRENDLE, 2005). MOREL a employé l'analyse thermogravimétrique pour estimer le nombre de silanol présents à la surface de la silice, en fonction de la durée de vieillissement, considérant qu'au-delà d'une température de 250°C, la perte de masse est exclusivement de la condensation des groupes silanol en ponts siloxane. Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4: Quantité d'eau désorbée au dessus de 250°C, après 0, 15, 50 et 205 jours de vieillissement et son équivalent en silanol éliminés par nm² (MOREL 2009).

Durée (jour)	35°C		60°C	
	mg/g	SiOH/nm ²	mg/g	SiOH/nm ²
0	1,5	0,33	1,5	0,33
15	7,4	1,65	4,7	1,05
50	12,8	2,86	5	1,12
205	10,8	2,41	6,8	1,52

Il est remarqué que la quantité d'eau chimisorbée a augmenté notamment avec le temps de vieillissement et qu'elle correspond à une croissance notable de la densité superficielle des silanol.

Toutefois, il convient de faire remarquer que l'interprétation des thermogrammes n'est que semi quantitative et que ces valeurs ne sont donc qu'indicatives.

Plus récemment, une étude a été menée par BALARD (2011) portant sur le vieillissement de deux silices pyrogéniques N20 (200 m²/g) et T30 (300 m²/g) sous une humidité relative de 94%, à 25°C. Le suivi gravimétrique des échantillons a montré qu'ils adsorbaient une quantité

très proche d'eau par unité de surface, elles se distinguent notablement du point de vue de leurs chaleurs de mouillage et d'immersion dans l'eau.

Cette différence de comportement a été attribuée à leur différence de morphologie superficielle. En effet, la N20 est plate à l'échelle moléculaire, alors que la T30 est rugueuse à cette même échelle (c.f. tableau 1.1). Cette analyse est en accord avec les résultats obtenus par GRILLET (1998) qui portaient sur l'analyse microcalorimétrique des silices présentant un degré d'hydroxylation bien différent de leurs surfaces, à savoir : une silice pyrogénique, une silice de précipitation et un gel de silice.

La fonctionnalité de la surface d'une silice a bien évidemment une influence notable sur ses propriétés d'adsorption. Parmi les méthodes d'analyses utilisées, la chromatographie inverse en phase gazeuse occupe une place particulière. Nous allons en rappeler succinctement le principe et résumer les principaux résultats qu'elle a permis d'obtenir.

Chapitre2

L'analyse par Chromatographie Gazeuse Inverse(CGI) des silices pyrogéniques

2.2. L'analyse par chromatographie gazeuse inverse CGI des silices pyrogéniques.

L'analyse par chromatographie inverse (CGI) consiste en l'analyse des propriétés superficielles d'un solide placé dans une colonne chromatographique (Figure 2.1). Elle est basée sur l'adsorption dynamique de vapeur sur un solide.

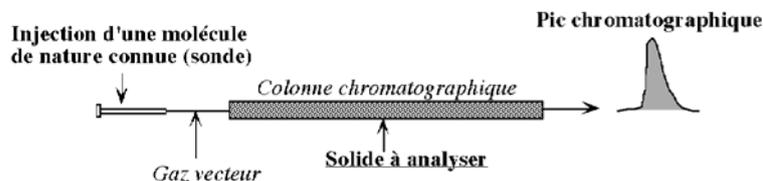


Figure 2.1: L'analyse par chromatographie gazeuse inverse d'un solide

Les propriétés superficielles du solide à analyser sont examinées en injectant dans la colonne des solutés de nature connue (n-alcanes, alcanes ramifiés ou cycliques) ou molécules comportant un hétéroatome telles que l'éther ou le dichlorométhane. L'échantillon à analyser est placé dans une colonne où il sert de phase chromatographique, les solutés injectés, appelées "sondes", servent à analyser à mesurer le potentiel d'interaction de la surface.

L'analyse CGI peut être effectuée selon deux modes : la chromatographie à dilution infinie selon laquelle une quantité infime de soluté est injectée (CGI-DI) et la chromatographie à concentration finie (CGI-FC) pour laquelle la quantité injectée est importante.

2.2.1. La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie CGI-DI

En CGI-DI, une quantité très faible de sonde est injectée correspondant à la limite de détection d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le volume de rétention net mesuré - différence du temps de rétention entre celui de la sonde et celui d'une molécule non retenue tel le méthane- est la donnée expérimentale qui va refléter le niveau d'interaction entre le solide et la molécule sonde injectée. L'enthalpie libre d'adsorption de la sonde est directement reliée au volume de rétention par l'équation [1].

$$\Delta G_o^a = -RT \ln V_n + Cte = -RT \ln (J.D.t_r) + Cte \quad [1]$$

où J est le coefficient de James Martin qui prend en compte la compressibilité du gaz vecteur et D le débit du gaz vecteur mesuré à la sortie de la colonne et t_r le temps de rétention net de la sonde.

La Figure 2.2 rappelle le principe de la détermination des principaux paramètres déterminés par CGI-DI : $\delta\Delta G_a^{CH_2}$, $\delta\Delta G_a^{sp}$ et $\delta\Delta G_a^M$ reliés respectivement au potentiel d'interaction non spécifique (n-alcanes), spécifique (sondes polaires) et à la nanomorphologie de la surface (sondes ramifiées et cycliques).

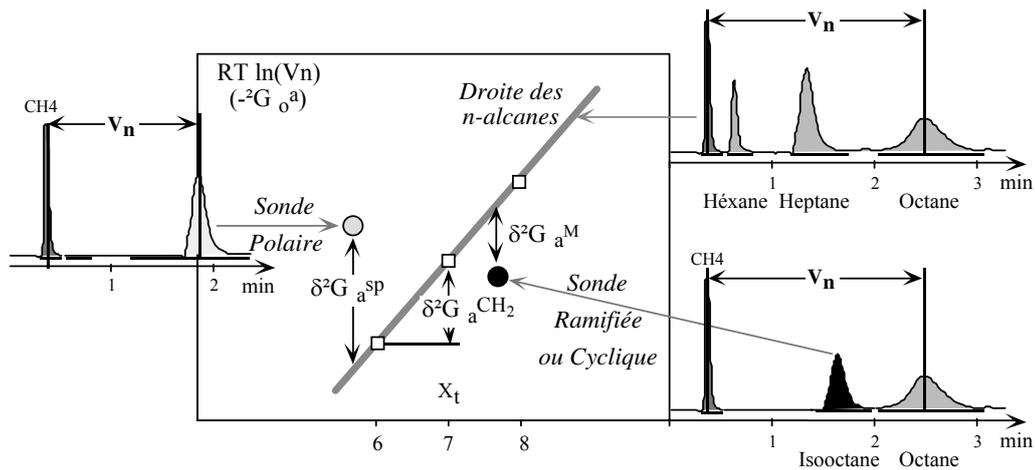


Figure 2.2 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption des sondes en fonction de leurs indices de topologie, X_t (1) : relation entre quelques chromatogrammes expérimentaux et le principe de détermination des principaux paramètres de CGI-DI : $\delta\Delta G_a^{CH_2}$, $\delta\Delta G_a^{sp}$ et $\delta\Delta G_a^M$ BRENDLE et PAPIRER (1997a, 1997b)

Composante dispersive de l'énergie de surface.

La composante dispersive de l'énergie de surface est déterminée selon l'approche de DORIS et GRAY (1980) en injectant un mélange de sondes n-alcane dans la colonne remplie du solide à analyser. En reportant l'enthalpie libre d'adsorption en fonction de leurs indices de topologie (ici, leurs nombres d'atomes de carbone), la "droite des n-alcane" est tracée dont la pente correspond à l'incrément d'enthalpie libre par groupe méthylène ($\delta\Delta G_a^{CH_2}$). La composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) est alors donnée par l'équation [2].

$$\gamma_s^d = \frac{(\delta\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} \quad [2]$$

où N est le nombre d'Avogadro, a_{CH_2} est l'aire moléculaire du groupe méthylène (0.06 nm^2), et γ_{CH_2} est l'énergie de surface d'un solide formé uniquement de groupes méthylène, le polyéthylène, $\gamma_{CH_2} = 35.6 + 0.058 (293 - T)$, en mJ/m^2 , tandis que $\delta\Delta G_{CH_2}$ est la pente de la droite des n-alcane (figure B.15) γ_s^d est directement reliée à la polarisabilité de la surface.

Indice de nanomorphologie.

Les alcanes ramifiés et cycliques isomères des n-alcane n'échangent aussi que des interactions non-spécifiques, mais ils diffèrent des seconds par leur stéréochimie. BALARD et PAPIRER (1993) ont montré que les temps de rétention de tels isomères peuvent être nettement plus réduits que celui des isomères linéaires correspondants dans le cas de solides

lamellaires tel que les silices cristallines ou les talcs. Cet écart est lié au fait que la morphologie de la surface fait que les alcanes ramifiés et cycliques ne peuvent entrer dans des structures où les alcanes linéaires peuvent s'insérer et échanger des interactions très fortes, d'où des temps de rétention bien plus longs que ceux sont mesurés pour leurs isomères non linéaires.

Cette différence de comportement est liée à la fois à la stéréochimie de la sonde mais aussi à sa polarisabilité. Pour prendre en compte de ces deux paramètres, BRENDLE et PAPIRER (1997a, 1997b) ont proposé un indice de topologie X_t , dérivé des indices de topologie de Wiener. Il entraîne une décroissance de l'enthalpie libre d'adsorption par rapport à celle d'un alcane linéaire virtuel qui aurait le même indice de topologie (X_t). Cet écart permet une mesure du phénomène d'exclusion de taille. BALARD et coll (2000a) ont proposé un indice de nanomorphologie de la surface solide (I_M), calculé selon l'équation [4] :

$$I_M(X_t) = \exp\left(\frac{-\delta\Delta G_a^M}{RT}\right) \quad [4]$$

$I_M(X_t)$ est égal à 1, si la surface du solide peut être considérée comme plane à l'échelle moléculaire. Quand la rugosité de la surface augmente $I_M(X_t)$ décroît rapidement jusqu'à une valeur de 0,1 pour certains solides comme les talcs (COMARD et coll 2001) ou les silices cristallines (HADJAR et coll, 1995).

Composante spécifique de l'énergie de surface

Les interactions spécifiques incluent tous les autres types d'interactions à l'exclusion des interactions dispersives ou de London. La comparaison des propriétés d'adsorption de sondes apolaires (n-alcanes) et les sondes polaires, va permettre l'évaluation de la contribution des interactions spécifiques ($\delta\Delta G_a^{sp}$ - figure B.15), en soustrayant de l'enthalpie libre globale d'adsorption (ΔG_o^a) la contribution due aux interactions non spécifiques.

Limitations de la CGI-DI

La CGI-DI ne peut délivrer des grandeurs thermodynamiques absolues que dans le cas d'une surface solide parfaitement homogène où l'énergie d'interaction est indépendante de la localisation de la molécule sonde adsorbée. Or, aucun solide réel ne peut être considéré comme parfaitement homogène et, à l'évidence, des solides comme le talc ou le graphite qui présentent des surfaces basales et latérales sont fortement hétérogènes par nature.

La présence de sites ayant des énergies d'interaction différentes va faire varier le temps de résidence de la sonde selon son point d'adsorption. Ainsi, le temps de rétention est une fonction complexe du nombre de sites d'adsorption visités et de leurs énergies d'interaction.

En conséquence, les données thermodynamiques délivrées par la CGI-DI sur une surface hétérogène n'ont aucun caractère absolu et sont surtout intéressantes pour comparer des solides de structure chimique et morphologique voisine. L'analyse en CGI-CF où l'on examine l'interaction d'une sonde jusqu'à des taux de recouvrement proche de la monocouche va donner des informations plus représentatives de l'ensemble d'une surface solide hétérogène.

2.2.2. La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie CGI-CF

Au contraire de la CGI-DI, en CGI-CF un volume connu de sonde liquide qui peut varier d'une fraction de microlitre à quelques dizaines de microlitres, est injecté dans la colonne contenant le solide à analyser. Le volume injecté est fonction de l'aire d'adsorption du solide : produit de la masse par la surface spécifique.

La CGI-CF donne directement accès à l'isotherme de désorption de la molécule sonde. La méthode d'acquisition la plus rapide et la plus simple, notamment du point de vue du temps d'analyse, est "the elution characteristic point method" (ECP). Elle permet l'acquisition de l'isotherme de désorption à partir d'un seul pic chromatographique, car la première dérivée de l'isotherme, pour chaque point pris sur le front diffus arrière du chromatogramme, est directement reliée au volume net de rétention (V_N) et à la hauteur du signal qui est proportionnelle à la pression partielle de la sonde correspondant, comme illustré sur la figure 2.3.

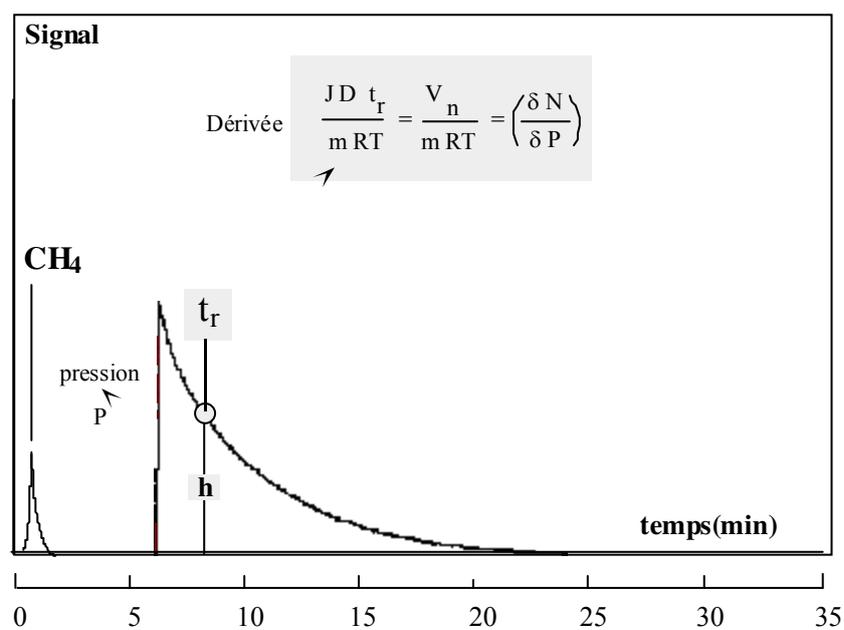


Figure 2.3: Relation entre le chromatogramme CGI-CF et la pression et la dérivée de l'isotherme de désorption.

Dans l'équation figurant sur la figure 2.3, N est le nombre de molécules adsorbées, P la pression de la sonde à la sortie de la colonne, t'_r le temps de rétention net du point caractéristique appartenant au front diffus du chromatogramme, J le coefficient de James et Martin, D le débit mesuré à la sortie de la colonne et m la masse d'adsorbant contenu dans la colonne.

A partir de l'isotherme de désorption, plusieurs données peuvent être obtenues comme la surface spécifique, la constante BET et la constante de Henry comme illustré sur la figure 2.4.

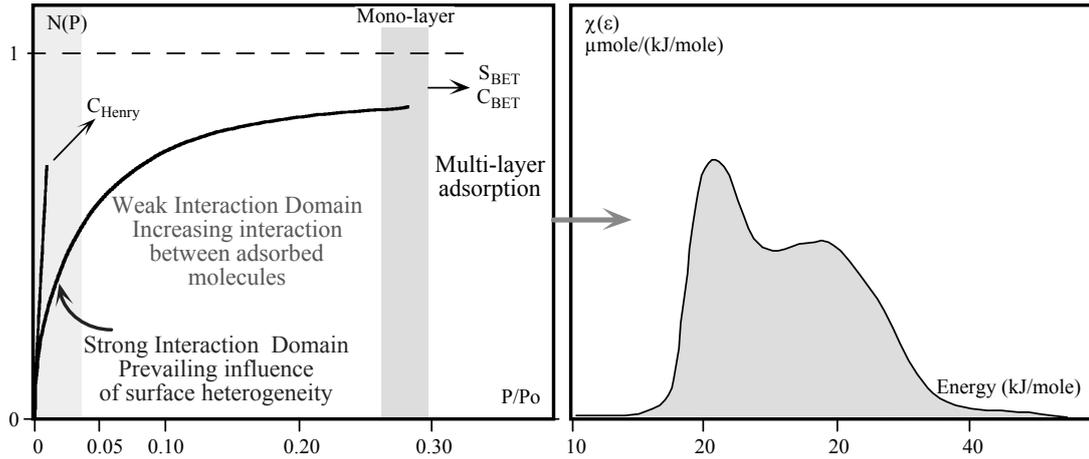


Figure 2.4: Relation entre l'isotherme de désorption et l'hétérogénéité de surface et fonction de distribution typique des énergies d'adsorption d'un alcool sur une silice.

Par ailleurs, on conçoit que la forme de l'isotherme va être influencée par l'hétérogénéité de la surface qui joue un rôle majeur aux faibles taux de recouvrement. Intuitivement, les molécules adsorbées sur les sites les plus énergétiques resteront statistiquement plus longtemps adsorbées à la surface du solide que celles qui sont adsorbées sur les sites les moins énergétiques. Ainsi, l'analyse de la forme de l'isotherme d'adsorption (ou de sa dérivée) va donner accès à la fonction de distribution des énergies d'adsorption qui peut prendre l'aspect représenté sur la partie droite de la figure 2.4.

Il est admis de façon générale que l'isotherme globale peut être considérée comme une somme d'isothermes locales d'adsorption sur des sites iso-énergétiques (Rudzinski et col. 1982 et Rudzinski et Everett 1992). Ainsi, l'hétérogénéité de la surface peut être décrite par une fonction de distribution donnant l'abondance relative de chaque type de domaine ayant la même énergie caractéristique. L'équation générale qui décrit l'adsorption sur une surface hétérogène peut s'écrire sous la forme de l'équation intégrale [7].

$$N(T, P) = N_0 \int_{\Omega} \theta(\varepsilon, T, P) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad [7]$$

où $N(T, P)$ est le nombre de molécules adsorbées à la pression p et à la température T de mesure, N_0 correspond au nombre de molécules nécessaire à la formation d'une monocouche, $\theta(\varepsilon, T, P)$ est l'isotherme locale telle que l'isotherme de Frumkin, Fowler, Guggenheim décrivant l'adsorption sur des sites ayant la même énergie d'adsorption ε , $\chi(\varepsilon)$ est la fonction de distribution (FD) et Ω est le domaine des énergies d'adsorption exploré.

Cette équation intégrale n'admet aucune solution unique, sauf si on adopte une fonction en escalier comme isotherme locale, c'est l'approximation de la condensation. Cette approximation suppose que les sites ayant une énergie donnée sont inoccupés en dessous d'une pression qui dépend de l'énergie d'interaction, et entièrement occupés au-dessus de celle-ci. On démontre que la fonction de distribution selon l'approximation de la condensation (FDAC) est directement reliée à la dérivée première de l'isotherme, accessible directement par CGI-CF, corrigée de l'adsorption multicouche, suivant l'équation [8].

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = \frac{P'}{RT} \frac{\partial}{\partial P'} \left[\frac{N'(P')}{N_0} \right] \quad [8]$$

où : N' et P' sont respectivement la quantité de sonde adsorbée et la pression à l'équilibre corrigés de l'adsorption multicouche, N_0 la quantité d'adsorbat nécessaire pour former la monocouche, R la constant universel des gaz parfaits et T , la température de mesure.

L'approximation de la condensation n'est correcte qu'au voisinage du zéro absolue, les mesures de CGI-FC sont généralement effectuées au-dessus de la température ambiante. Cette approximation devient très grossière. Il est alors nécessaire de recourir à d'autres approximations de l'isotherme locale. L'approximation de RUDZINSKI et JAGIELLO (JAGIELLO et SCHWARZ, 1991) permet le calcul de la fonction de distribution sous la forme d'un développement limité contenant les dérivées paires de la FDAC, selon l'équation [9].

$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} (RT)^{2j} b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{2j}(\varepsilon) \quad \text{Avec } b_0 = 1 \text{ et } b_{2j} = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!} \quad [9]$$

Le recours à une méthode de traitement du signal que représente la DFAC, basée sur la transformée de Fourier (BALARD, 1997b) procure une façon relativement simple pour filtrer le signal (élimination de la contribution du bruit expérimental).

La bonne robustesse de cette nouvelle approche a été soigneusement testée et l'hétérogénéité d'une série de solides a été évaluée (BALARD et coll 1996, 1997-1, 1997-2, PAPIRER et coll 1996, 1999, 2000), Silice (DONNET et coll, 2000).

2. 3. L'analyse par CGI des silices pyrogéniques

Les études les plus récentes et les plus exhaustives qui ont porté sur l'étude des propriétés superficielles des silices pyrogéniques, ont été menées par Barthel et coll (2005) et par nous mêmes dans le cadre de notre mastère (DONNET, 2008) tant par CGI-DI que par CGI-CF, sur des échantillons de silice similaires à ceux que nous allons étudiés. Les résultats obtenus ont confirmé et largement complété les données obtenues lors d'études précédentes (BALARD et coll, 2000b).

2. 3.1. L'analyse par CGI-DI des silices pyrogéniques

Lors de cette étude par CGI-DI, nous avons utilisé une série homologue d'alcane linéaires pour apprécier la capacité du solide à échanger des interactions dispersives, tandis que la nanomorphologie a été mise en évidence par injection de la sonde cycloalcan(CC8).

L'évolution des valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) et de leurs indices de nanomorphologie du CC8 (I_M^{CC8}) de différentes silices pyrogéniques, est représentée sur la figure 2.5, en fonction de leurs surfaces spécifiques à l'azote qui sont comprises entre 50 et 400 m^2/g .

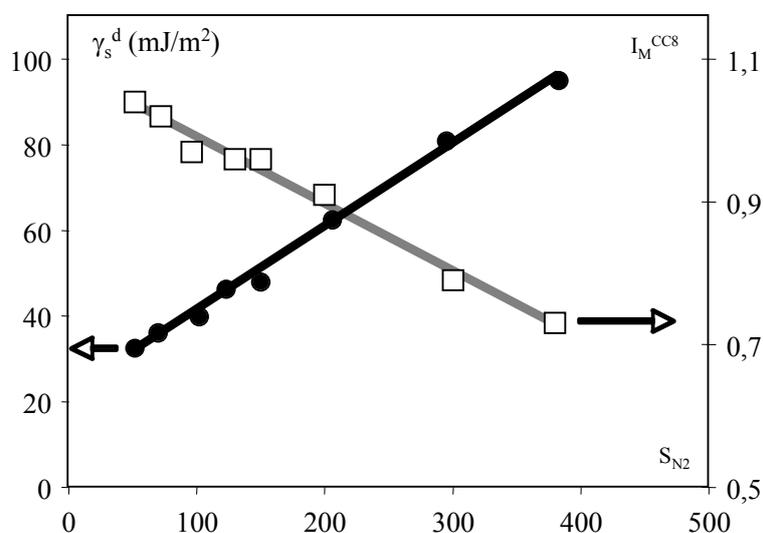


Figure 2.5: Evolution de la composante dispersive (γ_s^d) et de l'indice I_M du CC8, mesurés sur les silices pyrogéniques, en fonction de leurs surfaces spécifiques à l'azote.

Nous voyons que tant la composante dispersive (γ_s^d) que l'indice I_M du CC8 varient presque linéairement avec la surface spécifique à l'azote, la première de façon croissante, tandis que le deuxième décroît. Les variations la composante dispersive (γ_s^d) et l'indice I_M du CC8 sont donc corrélées, plus la surface est rugueuse, plus elle est énergétique.

Compte tenu du fait que la nature chimique mais aussi la fonctionnalité de ces silices est pratiquement indépendante de la surface spécifique, c'est donc la rugosité de la surface qui est à l'origine de la croissance de l'interactivité de la surface.

Nous avons aussi examiné les propriétés superficielles des silices pyrogéniques en utilisant des sondes oligomères du polydiméthylsiloxane de formule générale (BARTHEL et coll, 1995):



La variation des valeurs de l'incrément d'énergie libre par unité DMS des sondes Si2 et Si3, avec la surface spécifique à l'azote, est représentée sur la figure 2.6.

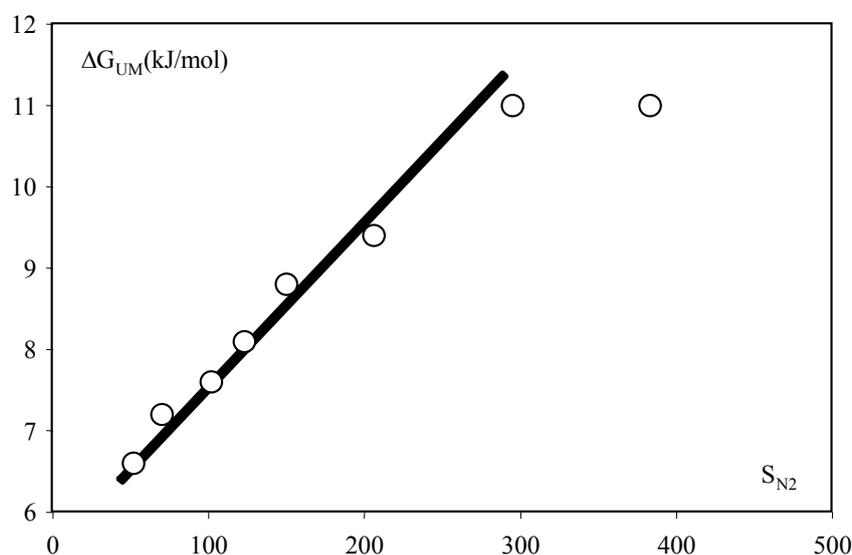


Figure 2.6: Evolution de l'incrément d'énergie libre par unité DMS (ΔG_{UM}), sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique mesurée à l'azote.

L'incrément augmente linéairement avec la surface spécifique à l'azote jusqu'à 200 m²/g, puis dévie nettement pour les échantillons T30 et T40. Cet écart est attribuable à la rugosité de leur surface qui, par exclusion stérique, diminue l'énergie d'interaction des ces deux volumineuses sondes oligomères. Par contre, ce même incrément ΔG_{UM} varie linéairement en fonction de la surface au CTAB, comme le montre la figure 2.7, preuve que c'est l'exclusion stérique qui régit l'interaction.

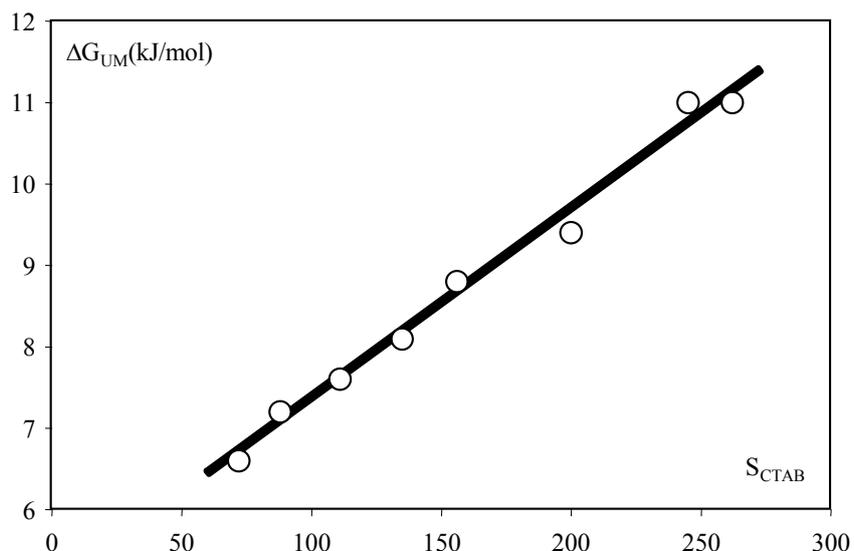


Figure 2.7: Evolution de l'incrément d'énergie libre par unité DMS (ΔG_{UM}), sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique mesurée au CTAB.

Les interactions spécifiques avaient été aussi examinées par injection de sondes polaires - éther, acétone et THF. Leurs évolutions sont représentées sur la figure 2.8.

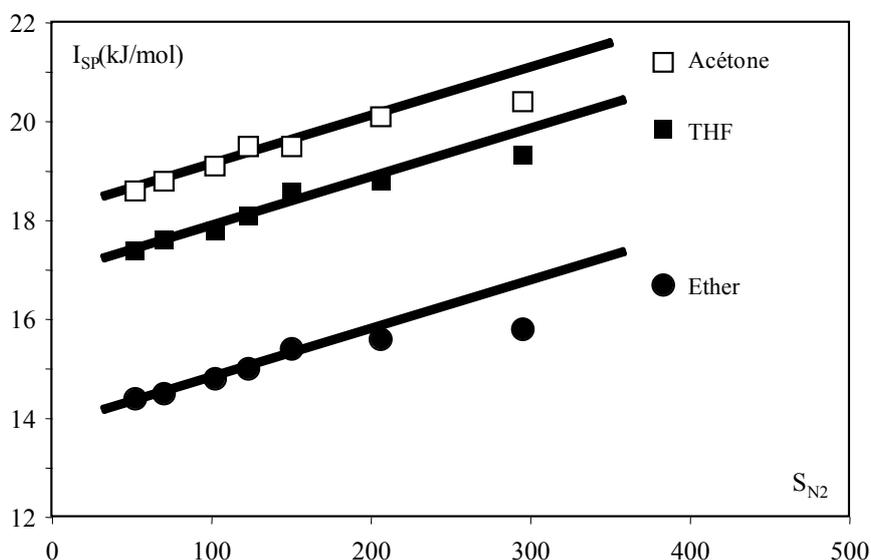


Figure 2.8: Evolution des paramètres d'interaction spécifique de l'éther et du THF et de l'acétone, mesurés sur les silices pyrogéniques, en fonction de la surface spécifique à l'azote.

Tout comme la composante dispersive, les paramètres d'interaction spécifique dévient d'un comportement linéaire pour les surfaces spécifiques supérieures à 200 m²/g, confirmant l'influence de la rugosité sur les propriétés superficielles de ces silices.

Comme nous l'avons déjà signalé, la CGI-DI ne délivre pas des grandeurs thermodynamiques absolues sur une surface hétérogène et les grandeurs mesurées sont principalement représentatives des sites de haute énergie.

Nous avons donc examiné les propriétés superficielles de ces mêmes échantillons de silices en faisant appel à la CGI-CF qui permet d'obtenir des informations sur leur hétérogénéité de surface.

2.3.2. L'analyse par CGI-CF des silices pyrogéniques (DONNET et coll, 2008)

Pour caractériser les silices pyrogéniques, nous avons utilisé la sonde isopropanol, pour lesquelles nous avons mesuré les constantes BET et les surfaces spécifiques et calculé les fonctions de distribution des énergies d'adsorption.

Sur la figure 2.9, nous avons représenté l'évolution des constantes de Henry et BET en fonction de la surface BET à l'azote, des échantillons de silice pyrogénique étudiés.

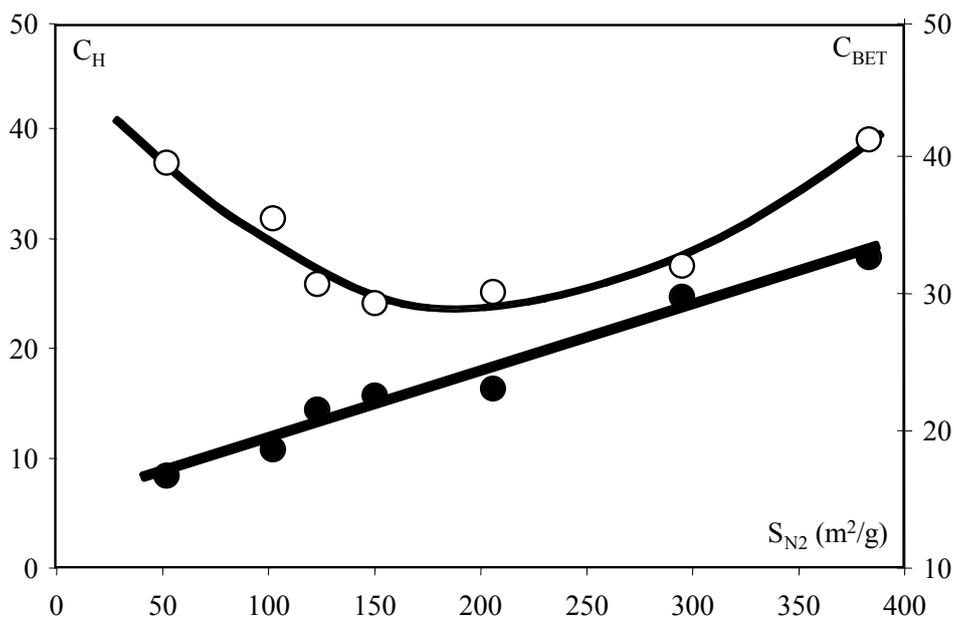


Figure 2.9: Evolution de la constante de Henry (C_H) [•] et BET (C_{BET}) [o], en fonction de la surface spécifique à l'azote, des échantillons de silice pyrogénique étudiés.

La constante d'Henry (C_H) varie linéairement avec la surface spécifique à l'azote, comme nous l'avons déjà observé pour la composante dispersive. Ceci est logique puisque ces deux grandeurs sont caractéristiques du potentiel d'interaction aux très faibles taux de recouvrement. La constante BET (C_{BET}) passe par un minimum entre 150 et 200 m^2/g .

Ceci confirme le classement des silices pyrogéniques en deux catégories selon leurs surfaces spécifiques, comme l'indiquait aussi la CGI-DI des sondes oligomères et la comparaison des surfaces spécifiques à l'azote et au CTAB. La transition correspond à l'apparition d'une rugosité de surface.

Les fonctions de distributions des énergies d'adsorption de l'isopropanol à la surface des silices pyrogéniques sont représentées sur la figure 2.10.

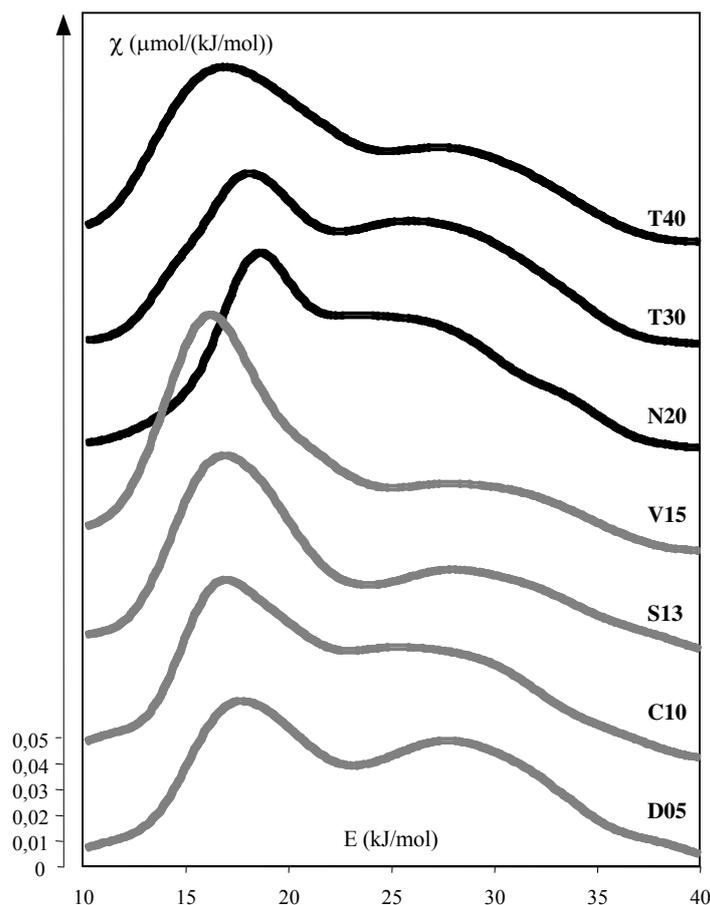


Figure 2.10: Fonction de distribution des énergies d'adsorption de l'isopropanol, mesurées à 48°C, sur les échantillons de silice pyrogénique étudiés.

Nous avons constaté que toutes les fonctions de distribution de l'isopropanol sont nettement bimodales.

La composante à basse énergie est attribuable aux interactions peu énergétiques sonde alcool / ponts siloxane et celle située à haute énergie à l'interaction sonde alcool / silanol au travers d'une liaison hydrogène beaucoup plus énergétique.

Ces attributions pour ces deux composantes ont été confirmées par l'étude des silices silanisées de façon contrôlée par BALARD et coll (2000). Nous voyons aussi que ces

fonctions de distribution se classent nettement en deux familles: celle des silices de surface spécifique inférieure ou égale à 150 m²/g et celle des silices dont la surface spécifique est supérieure à cette valeur. Elles se distinguent tant par la position des maximums que de l'intensité relative de la composante silanol par rapport à celle des siloxane. L'intensité de la composante à haute énergie va croissante de la N20 à la T40, prouvant que la rugosité de surface induit l'apparition de sites plus énergétiques.

La CGI-CF de l'isopropanol avait donc confirmé l'importance de la transition entre surface plane et rugueuse qui intervient quand la surface spécifique est proche de 200 m²/g.

Mais la perception qu'une sonde a de l'hétérogénéité de la surface est étroitement lié à sa nature chimique qui régit sa capacité d'interaction avec les groupes fonctionnels présents à la surface du solide. L'eau (H₂O) est une sonde intéressante car sa polarisabilité est faible, mais elle peut échanger des interactions très fortes par liaison hydrogène ainsi que le dichlorométhane (MeCl₂) par son caractère acide marqué et sa polarisabilité.

BRENDLE et coll, 2005a et 2005b, ont mené une étude sur l'adsorption de l'eau et du dichlorométhane la surface de sept silices pyrogéniques (WACKER Chemie).

Le tableau 2.1 donne les surfaces spécifiques mesurées à l'eau et au dichlorométhane, les surfaces mesurées à l'azote et à l'isopropanol étant données comme référence.

Tableau 2.1 : Valeurs des surfaces spécifiques mesurées à l'azote, à l'isopropanol, à l'eau et au dichlorométhane, pour sept silices pyrogéniques HDK. (BRENDLE et coll. 2005a et 2005b)

Silices	S_{N_2} m ² /g	S_{IP} m ² /g	S_{H_2O} m ² /g	S_{MeCl_2} m ² /g	$S_{H_2O} + S_{MeCl_2}$ m ² /g	R %
D05	50	67,8	16	31	47	32
C10	98	116	36	65	101	37
S13	130	146	42	82	124	32
V15	150	166	42	90	132	28
N20	190	208	68	169	237	36
T30	300	342	118	220	338	39
T40	400	408	194	232	426	49

On remarque que les surfaces spécifiques qui ont été mesurées à l'azote et à l'isopropanol sont du même ordre de grandeur, ce qui n'est pas le cas de celles qui furent mesurées à l'eau et au dichlorométhane dont les valeurs sont bien inférieures aux précédentes. Mais il est remarquable que la somme des surfaces spécifiques à l'eau et au dichlorométhane soit très voisine de celle qui mesurée à l'azote pour tous les échantillons étudiés, mais aussi que les surfaces spécifiques mesurées à l'eau sont égales entre 30 et 50% de la surface spécifique à l'azote, ce rapport croissant avec la surface spécifique.

BRENDLE et coll, 2005a ont interprété ces résultats en proposant que l'eau n'interagisse qu'avec les domaines hydrophiles riches en silanol et tandis que le dichlorométhane s'adsorbe uniquement sur les domaines hydrophobes constitués principalement de ponts siloxane et que le rapport R constitue une mesure de la balance hydrophile/hydrophobe de la silice.

Les fonctions de distribution de l'énergie d'adsorption de l'eau sur les silices sont représentées sur la figure 2.11.

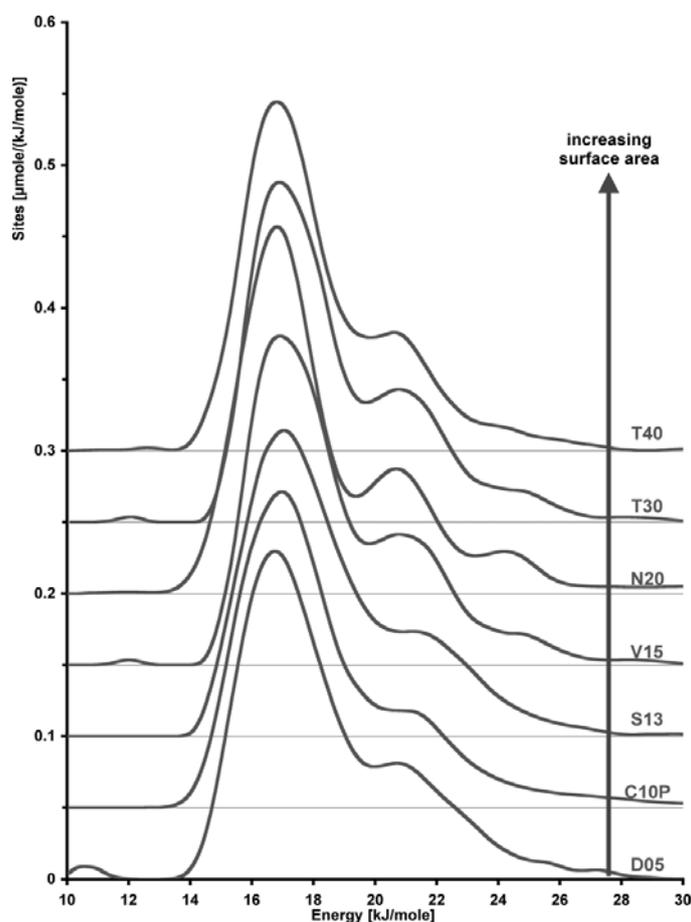


Figure 2.11. Fonction de distribution de l'énergie d'adsorption (FDEA) d'eau sur les échantillons de silice, à 40 °C BRENDLE et coll, (2005a)

Les fonctions de distribution des énergies d'adsorption de l'eau présentent des formes comparables pour toutes les silices étudiées. Elles présentent une composante principale, située à 17 kJ/mole, et une composante secondaire située vers 21-22 kJ/mole, dont l'intensité relative augmente nettement pour une surface spécifique à l'azote égale et supérieure à 150 m²/g. Elles caractérisent l'hétérogénéité des domaines les plus hydrophiles de la surface puisque nous avons vu qu'elle ne s'adsorbe que sur une fraction de la surface totale. L'augmentation de la composante haute énergie est alors cohérente avec une augmentation de la densité superficielle des fonctions silanol qui est notamment lié à l'apparition de la rugosité de la surface. Ces fonctions formeraient des clusters à la surface des silices.

BRENDLE et coll. (2005a), ont proposés un modèle simple qui permet d'évaluer la taille de ces clusters par exploitation de l'isotherme d'adsorption de l'eau pour des pressions partielles comprises entre 0,3 et 0,9 de pression relative.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Les clusters de silanol forment des disques discrets d'un rayon R uniforme,
- La première couche d'eau adsorbée ne couvre que la surface hydrophile des clusters, quantitativement, cette monocouche Q_0 est calculée à partir de la transformée BET
- La deuxième couche d'eau adsorbée, à cause des interactions latérales fortes, augmente la taille du domaine recouvert par l'eau d'un rayon de $R + \delta R$ ($\delta R = 0,142$ nm, la taille d'une molécule d'eau), elle correspond à l'adsorption d'une quantité d'eau égale à $2.Q_0$.
- La troisième couche d'eau adsorbée, fait croître la taille des domaines recouverts d'eau d'un rayon de $R + 2\delta R$, elle correspond à l'adsorption d'une quantité d'eau égale à $3.Q_0$.

La formation de chacune des couches correspond à une pression partielle caractéristique, correspondant respectivement à l'adsorption de Q_0 , $2.Q_0$ et $3.Q_0$ la connaissance des surfaces recouvertes à ces différentes pressions caractéristiques permet d'estimer le rayon du cluster.

En s'appuyant sur l'évolution des propriétés de surface, étudiée par CGI, des silices S13 et T30, soumises à un processus de silanisation contrôlé par le triméthylchlorosilane, BALARD et coll. (2000b) avaient proposé un modèle de formation des particules primaires qui permet de rendre compte de l'apparition de la rugosité superficielle en fonction des conditions de synthèse. Ce modèle qui s'appuie aussi sur les résultats de HURD (1987) est schématisé sur la figure 2.12.

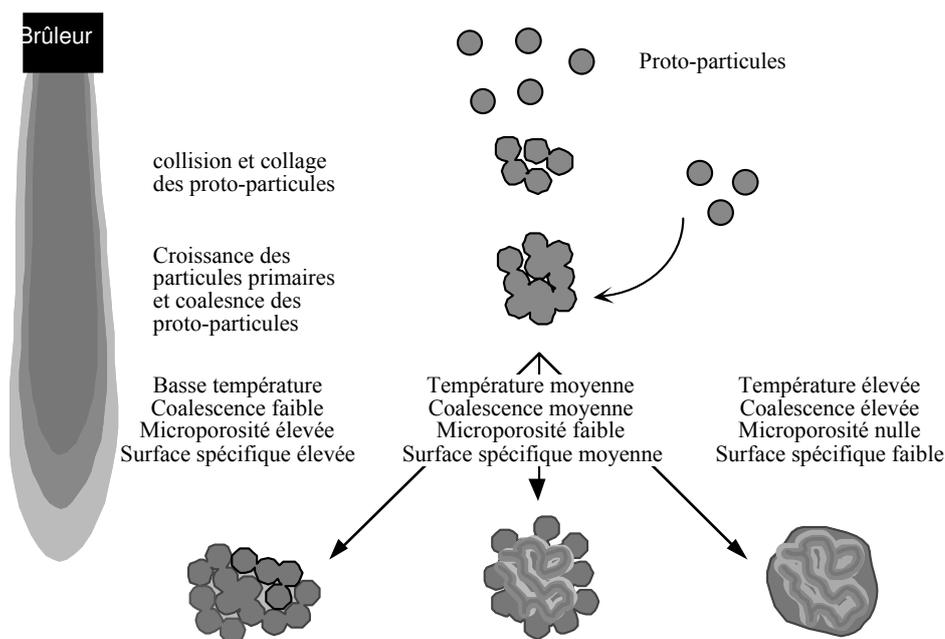


Figure 2.12: Représentation schématique de la formation des particules primaires d'une silice pyrogénique dans la flamme BALARD et coll. (2000b).

Ils ont proposé que, selon la température de la flamme, les protoparticules nanométriques formées vont coalescer de façon plus ou moins complète. À haute température, la viscosité de la silice sera faible et la coalescence va être complète et il va alors se former des particules primaires présentant une surface lisse. Mais aussi, que plus la température sera élevée, plus la viscosité de la silice fondue sera faible et plus la taille des particules primaires va croître.

Au contraire, au-dessous d'une certaine température critique, la coalescence des protoparticules deviendra incomplète conférant à la surface des particules une rugosité importante à l'échelle du nanomètre et ceci d'autant plus que la flamme sera froide. À l'extrême limite, une flamme très froide mènera à des particules primaires microporeuses.

Si la température de la flamme influe sur la morphologie de la surface, elle doit aussi avoir une influence sur la fonctionnalité de la surface, car, la formation de la particule primaire par la coalescence de protoparticules va induire une hétérogénéité superficielle. Il est raisonnable de penser que même si la surface finale est plane, cette coalescence va faire varier le taux d'hydroxylation local à cause de la remontée de silice plus chaude du centre de la particule vers la surface comme l'implique une coalescence complète. La particule primaire sera alors marquée par les "cicatrices" liées à la coalescence comme le schématise la figure 2.13.

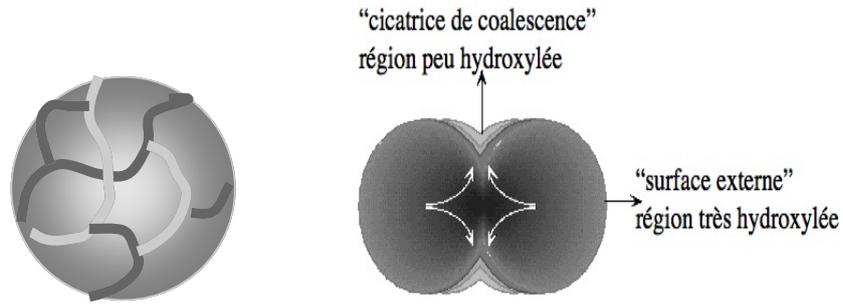


Figure 2.13: Schéma d'une particule primaire après coalescence de protoparticules

Il est certain que ce phénomène intervient pour toutes les silices de surface inférieure à $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Mais plus la flamme est chaude, plus l'hétérogénéité induite par ce mécanisme est faible.

Nous nous appuyerons sur ce modèle pour l'interprétation de nos résultats concernant le vieillissement des silices pyrogéniques sous atmosphère d'humidité contrôlée.

Chapitre3

Partie expérimentale

3-Partie expérimentale

3.1. Les silices

Durant cette étude, nous avons utilisé les silices pyrogéniques suivantes:

- Quatre échantillons fournis par la société WACKER AG (Allemagne),
- Deux autres échantillons provenant des sociétés EVONIK (Allemagne) et CABOT (USA)

Leurs surfaces spécifiques mesurées à l'azote à 77K et par adsorption du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sont reportées dans le tableau 3.1, ainsi que le rapport R_S de ces deux surfaces spécifiques pour chacun des échantillons.

Tableau 3.1: Valeurs des surfaces spécifiques mesurées à l'azote et au CTAB des échantillons de silices étudiées et leur rapport de surface R_S .

	Producteur	S_{N_2}	S_{CTAB}	R_S
V15	WACKER	141	115	0,82
Ae150	EVONIK	150	143	0,95
LM150	CABOT	145	134	0,92
N20	WACKER	195	182	0,93
T30	WACKER	288	234	0,81
T40	WACKER	380	262	0,69

Comme nous l'avons vu précédemment, la différence entre les surfaces spécifiques mesurées à l'azote et au CTAB est due au fait que si la surface est rugueuse, l'aire d'adsorption perçue par l'azote de faible taille moléculaire est supérieure à celle du CTAB, molécule nettement plus volumineuse qui se trouve de ce fait exclue des anfractuosités superficielles.

Quand le rapport R_S est proche de un, la surface de la silice peut être considérée comme plane à l'échelle moléculaire comme cela est le cas pour les silices Ae150, LM150 et N20, alors que les trois autres échantillons présentent une rugosité importante, notamment pour la silice T40.

3.1.1. Mise en forme des échantillons de silice:

Dans une première étape, nous avons essayé d'utiliser la silice pyrogénique non compactée, mais son caractère pulvérulent (densité apparente d'environ 40g/l) ne permet pas sa manipulation sans perte de matière.

Par conséquent, nous avons compacté la poudre dans un moule à pastille, représenté sur la photo de la figure 3.1.A. Le moule est rempli à ras bord de silice, puis elle est comprimée à l'aide du piston en appuyant de tout son poids avec les deux mains au moyen d'une barre.

Des pastilles de 20 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur environ sont ainsi obtenues, dont un exemple est représenté sur la photo de la figure 3.1.B

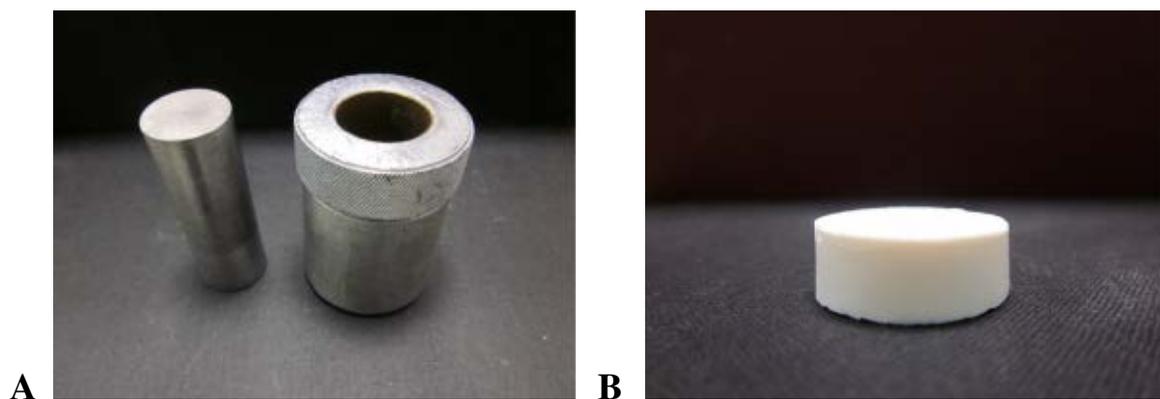


Figure 3.1 : A-moule à pastilles (image de gauche), B- Modèle de pastilles de silice pyrogénique (image de droite)

Ces pastilles de silice, bien que mécaniquement assez fragiles, présentent quand même une cohésion suffisante pour pouvoir être facilement manipulées. Le taux de compactage a été estimé être de l'ordre de 8, soit une densité finale apparente de l'ordre de 240 g/l. Rappelons que la méthode de compactage utilisée initialement par KHALFI (1998), par compression dans ce même moule avec une force de 7 tonnes, menait à une densité apparente d'environ 1350 g/L soit un facteur de compactage de l'ordre de 33 ce qui était susceptible d'en modifier les propriétés superficielles, mais aussi d'influer sur la vitesse de diffusion de l'eau au sein des pastilles.

3.2-Protocole de vieillissement :

Des essais préliminaires ont démontré qu'un bon contrôle de la température est d'une grande importance. À cet effet, les échantillons ont été vieillis dans une boîte thermostatée à $22,5^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

La Figure 3.2 représente un schéma de cette boîte qui possède trois étages sur lesquels pourront être disposées les boîtes étanches contenant les échantillons à vieillir et les solutions saturées de sel fixant l'HR.

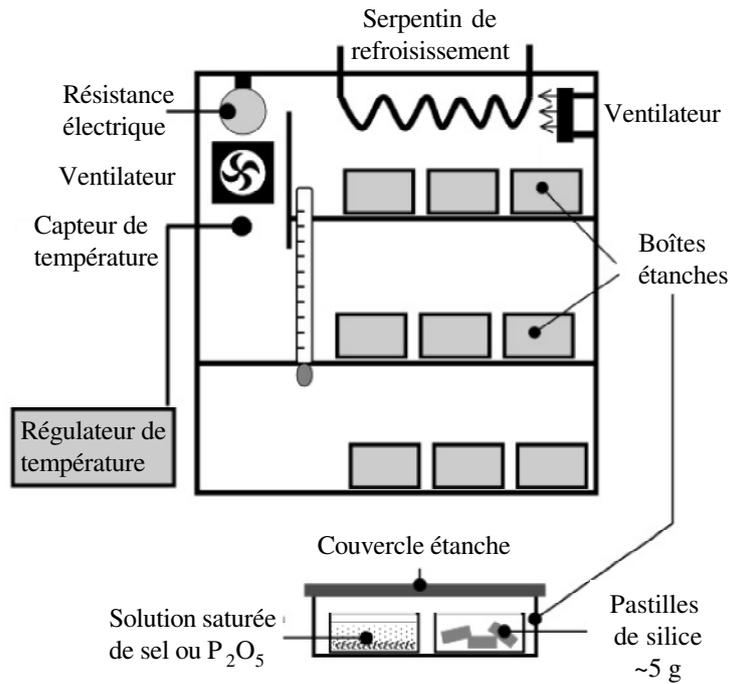


Figure 3.2 : Schéma de la boîte thermostatée de vieillissement

Pour contrôler l'HR, cinq solutions saturées de sel ont été utilisées. Les HR ont été calculées par application de l'équation de Wexter (Eq.1).

$$HR(\%) = A \cdot \exp(B/T) \quad \text{Eq. 1}$$

Où : A et B des constantes, T est la température absolue (K),

Pour obtenir une HR de 100%, un récipient contenant de l'eau pure est introduit dans la boîte étanche. Les coefficients de Wexter et les valeurs correspondantes de l'HR sont reportés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Valeurs des HR retenues pour les expériences de vieillissement, à 22,5°C.

Sels	A	B	HR (%)
NH ₄ NO ₃	3,54	853	62
NaCl	69,20	25	75
KCl	49,38	159	84
KNO ₃	43,22	225	92
Eau pure	-	-	100

La solution de sel saturé et environ 5g de pastilles de silices ont été placés dans deux cristallisoirs différents de 80 mm. Puis elles sont introduites dans des boîtes en plastiques qui possèdent un couvercle étanche, comme l'illustre la photo de la figure 3.3. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la masse de plusieurs échantillons de silice exposés à des HR différentes.

Préalablement à toute expérience de vieillissement, les échantillons de silice ont été séchés à poids constant en présence de pentoxyde de phosphore(P_2O_5).



Figure 3.3: Séchage préalable des pastilles de silice pyrogénique en présence de P_2O_5 .

Régulièrement, les cristallisoirs contenant les pastilles de silice ont été retirés de la boîte étanche, ils sont alors recouverts d'un verre de montre puis ils sont pesés rapidement.

Une fois, les pastilles séchées à poids constant, un cristallisoir contenant la solution de sel saturée ou de l'eau pure est introduit dans la boîte. Pour suivre l'évolution de la masse des pastilles de silice, il est procédé à une pesée régulière du cristallisoir, recouvert rapidement avec un verre de montre, 2 fois, pendant le premier et le deuxième jour et, puis chaque jour jusqu'à la fin de la première semaine et ensuite, le poids des échantillons une fois par semaine jusqu'à la fin de l'expérience au bout d'une durée de l'ordre de 1000 heures, soit environ 41 jours, durée pour laquelle un plateau est atteint.

Les pastilles de silice sont à nouveau séchées en présence de P_2O_5 jusqu'à poids constant. Elles sont alors stockées dans un flacon qui est lui même placé dans un dessiccateur contenant du P_2O_5 .

3.3. Dosage des silanol :

Le dosage des silanols en surface de silices initiales et vieilles a été effectué au sein du laboratoire de contrôle de la société WACKER, selon le protocole décrit par J.MATHIAS et G.WANNEMACHER, 1988. Il est basé sur la réaction du LiAlH_4 (Tétrahydroaluminate de Lithium) avec les hydrogènes labiles de silanol de surface, le dispositif expérimental est représenté par la figure 3.4.

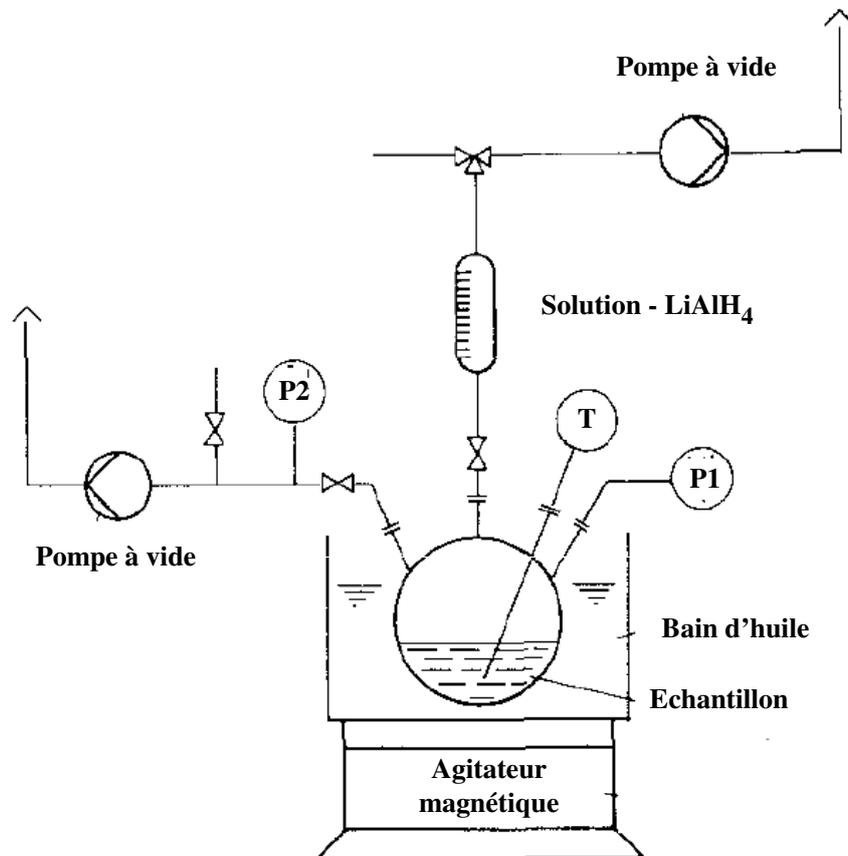


Figure 3.4 : Dispositif expérimental pour la détermination de la densité des groupes silanol en surface de silice par LiAlH_4 , J.MATHIAS et G.WANNEMACHER (1988).

Une solution de LiAlH_4 à 2% en poids est préparée à la température ambiante dans le diglyme (éther de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$). Avant la mesure, la solution est dégazée sous vide. L'augmentation de la pression, qui résulte de l'hydrogène produit par réaction de l'hydrure mixte avec les hydroxyles, est enregistrée et la quantité d'hydrogène peut être calculée en considérant le volume de solution ajouté, le volume de la cuve et la pression de vapeur du solvant.

Préparation de l'échantillon :

Pour effectuer les deux analyses par spectroscopie IR et dosage par LiAlH_4 , les échantillons sont séchés pendant 1h à 100°C et à une pression inférieure à 10^{-2} mbar pour éliminer la totalité de l'eau adsorbée physiquement.

3.4. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Une méthode analytique qui permet la caractérisation directe des produits présents en surface des silices est la spectroscopie infrarouge. La technique infrarouge ayant connu dernièrement des développements prometteurs dans le domaine de la chimie des matériaux est la réflexion diffuse (DRIFT).

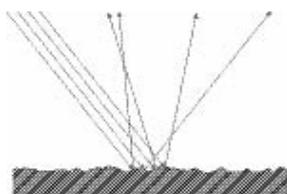


Figure 3.5: Réflexion diffuse : interactions faisceau x/matière

Selon la technique de la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) le faisceau interagit plusieurs fois avec l'échantillon au travers de phénomènes combinés de diffusion, réflexion ou d'absorption (Figure 3.5). Ce mode permet de minimiser les informations d'origine massique au profit des informations d'origine superficielle.

L'étude a été réalisée sur un appareil de marque BRUKER modèle IFS66/S, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et pour un nombre de scan égal à 50, Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} .

3.5. Spectroscopie RMN :

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300 ou 400 MHz (champ magnétique B_0 respectivement égaux à 7,1 T et 9,4 T). Les sondes employées sont de deux types (2,5 et 7mm) et dépendent du noyau étudié et de la vitesse de rotation désirée. Leurs caractéristiques ainsi que les valeurs des paramètres d'analyse sont reportées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Conditions d'enregistrement des spectres RMN

	²⁹ Si
Séquence	CPMAS
Durée de l'impulsion (μs)	4.1
Angle d'impulsion	$\pi/2$
Temps de recyclage (s)	15
Temps de contact (μs)	8000
Vitesse de rotation (kHz)	4
Sonde utilisée (mm)	7

Les résultats obtenus par cette technique seront présentés dans le chapitre 4.

3.6. Détermination des surfaces spécifiques

3.6.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

Principe et appareillage

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons sous forme de poudre ont été placés dans la cellule de mesure pour dégazer toutes les molécules d'eau adsorbées. Le dégazage du matériau a été effectué d'après la procédure suivante : Chauffage à 50 °C pendant une heure puis à 100 °C pendant 15 h sous 10-2Torr. Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter toute déshydroxylation des silanols de surface des silices étudiées.

Par la suite, la cellule de mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à -196 °C tout au long de la mesure de l'adsorption d'azote sur la surface de la silice.

3.6.2. Détermination de la surface spécifique au CTAB

Cette surface est déterminée selon la méthode de (JANSEN, 1971)

On procède en premier lieu par un titrage d'une quantité connue d'une solution de CTAB avec une solution d'aérosol OT-di-2-éthylhexyl-sulfosuccinate de sodium- (3.7 g du produit dissous dans 2l d'eau distillée), afin de déterminer la valeur du volume de titrage V1.

Puis, on prépare l'échantillon de silice comme suit :

- 0,5 gr de silice sont dispersés sous agitation dans 100ml de la solution standard de CTAB (1g de CTAB dans 2l d'eau distillée). Le récipient contenant la dispersion est recouvert par une feuille d'aluminium et on maintient l'agitation pendant 15 mn, puis on ajuste le Ph à une valeur comprise entre 9 et 9.5. Le récipient est à nouveau recouvert et agité à nouveau pendant une heure.

Le mélange est filtré sur une membrane poreuse (diamètre des pores 0.2 ou 0,45 μm) et 1 ml de la solution filtré est diluée dans 50ml d'eau distillée.

L'échantillon est titré avec une solution d'aérosol OT (3.7 g du produit dissous dans 2l d'eau distillée), enfin on détermine le volume V2 de CTAB non adsorbé après élimination de la silice colloïdale dispersée. L'appareil utilisé pour le titrage est de type DL50Graphix.

La surface spécifique de la silice est déterminée à partir de l'équation 2.

$$A_{\text{CTAB}} = (V1-V2)*C*A*28.92 / (V1*S*B) \quad \text{Eq.2}$$

V1 = volume de titrage de la solution de CTAB

V2 = volume de titrage de la solution de Silice - CTAB

C = masse de la solution standard de CTAB (g)

A, B =masse d'un gramme d'échantillon de silice avant et après séchage (2h, 105°C)

S =masse de l'échantillon de silice (g)

3.7-Chromatographie gazeuse inverse

3.7.1. Appareillages :

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est un « GIRDEL Série 30 », comportant deux voies d'analyse munies chacune d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'injecteur et le détecteur sont maintenus à une température de 180 °C au cours de l'analyse. La température du four est réglée en fonction du solide analysé et du type d'analyse (CGI-DI ou CGI-CF). Celles de l'injecteur et du détecteur sont réglées à 150 °C.

Le chromatographe est connecté à un boîtier DAQ/50® de conversion analogique/digital 22 bits de la société IOTECH® lequel est relié à un micro-ordinateur par une liaison USB. Un programme développé sous DASyLab® permet d'afficher et d'enregistrer en temps réel les chromatogrammes. La température du four est réglée en fonction du solide analysé et du type d'analyse (CGI à dilution infinie ou à concentration finie).

Le traitement des données, mesure des temps de rétention des grandeurs thermodynamiques en CGI-DI ainsi que le calcul de l'isotherme de désorption et des fonctions de distribution des énergies d'adsorption, caractéristiques principales (CGI à concentration finie) a été obtenus grâce à une série de logiciels développés par Adscientis.

La figure 3.6 représente le schéma de principe du chromatographe en phase gazeuse.

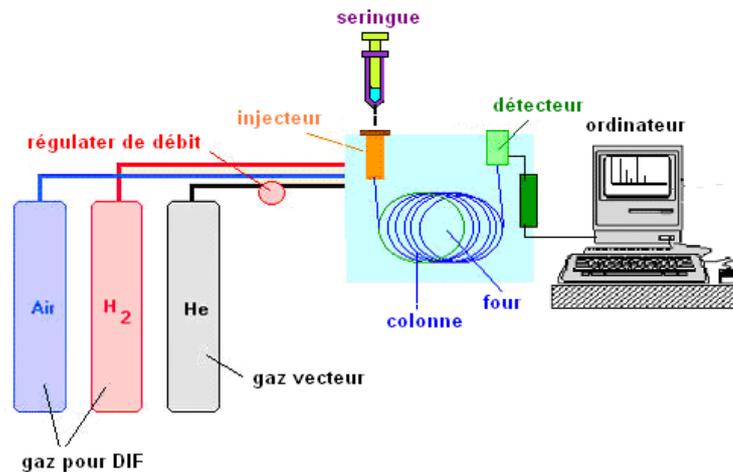


Figure 3.6: schéma générale du chromatographe gazeux.

3.7.2. Préparation des colonnes CGI :

Le processus de remplissage a été établi afin d'obtenir des colonnes perméables. Les pastilles délicatement écrasées et les morceaux obtenus ont été placés dans un tamis rond, ayant un diamètre de porosité d'environ 1 mm.

Trois billes de verre, de 2 cm de diamètre ont été utilisées comme corps de broyage mais aussi en vue de faciliter le tamisage des particules résultant du broyage.

Le tamis est agité à l'aide d'un vibreur électrique à une fréquence de 100 Hz. Les particules passant à travers les mailles sont collectées dans un récipient placé sous le tamis. De sorte on obtient une poudre de silice calibrée avec un rendement élevé. Afin de réduire encore une fois, la taille des particules, ce processus de broyage a été répété en utilisant un autre tamis de 400 μm .

Des colonnes de verre de 4mm de diamètre intérieur et 6 cm de long ont été retenues qui permettent de visualiser la qualité du remplissage. La poudre est introduite lentement dans la colonne sous vibration légère. La colonne a ensuite été connectée au chromatographe grâce à des bagues "Swagelock" en téflon de 1/4" (figure 3.7).



Figure 3.7 : Image d'une colonne chromatographique remplie de la silice pyrogénique calibrée à 400 μm .

Les colonnes ainsi préparées, ont une perte de charge inférieure à 0,3 bar sous un débit de gaz vecteur (hélium) d'environ 20 cm³/min et présentent donc des caractéristiques très convenables pour l'analyse CGI.

3.7.3. Molécules sondes CGI :

Les molécules sondes retenues sont des produits de la société Sigma Aldrich de qualité pure. L'hexane, heptane, octane, nonane, cycloheptane et cyclooctane ont été retenue pour l'analyse par CGI-DI.

L'isopropanol a été utilisée comme molécule sonde pour l'analyse par CGI-CF.

Chapitre 4

Résultats

4. Résultats

Nous exposerons en premier les résultats obtenus par suivi par gravimétrie du vieillissement des trois silices de surface spécifique différente (N20, T30 et T40), exposées à des HR variant de 62 à 100%, qui a servi pour mettre en évidence la rapidité et l'intensité de ce phénomène en fonction de l'HR.

Puis nous examinerons comment le dosage chimique, la gravimétrie et la spectroscopie IR permettront de mettre en évidence et de quantifier la formation des groupes silanol d'échantillons vieillis environ 1000 heures sous HR contrôlée.

Nous nous attacherons aussi à en préciser la nature en faisant appel à la RMN du solide.

Enfin par CGI à dilution infinie et concentration finie, nous étudierons comment le vieillissement influe les propriétés superficielles de ces mêmes échantillons.

4.1. Suivi gravimétrique du vieillissement

4.1.1. Méthodologie d'analyse des données gravimétriques

Pour commencer, nous examinerons le suivi gravimétrique au cours du temps d'un seul échantillon, la silice T30, et nous décrirons les méthodes développées pour analyser les résultats obtenus pour une humidité relative de 84%.

La figure 4.1 représente la variation de masse de l'échantillon T30 exposé à 84% HR, 22,5 °C dans la boîte thermostatée.

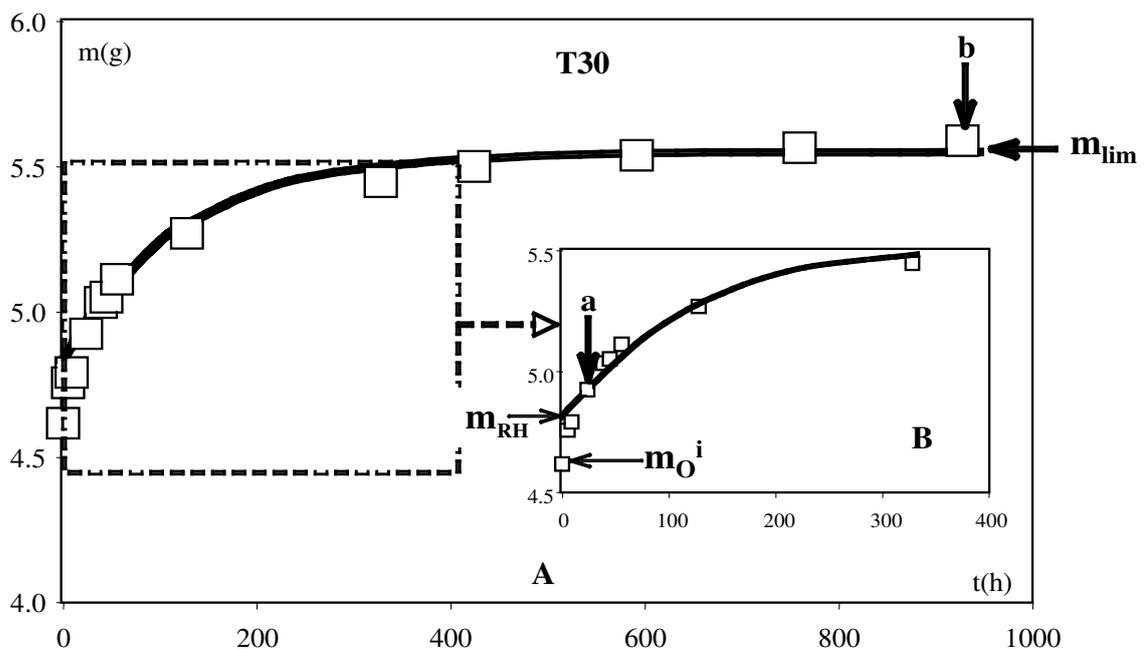


Figure 4.1: Evolution de la masse de l'échantillon T30 avec le temps, durant son vieillissement à 22,5°C et 84% RH,

Sur cette figure, m_0^i correspond à la masse initiale de l'échantillon séché en présence de P_2O_5 , m_{RH} est la masse de l'échantillon initial en équilibre avec l'atmosphère humide, m_{lim} la masse de l'échantillon au plateau.

La figure 4.1A montre clairement que le processus de vieillissement conduit à une augmentation de la masse de l'ordre de 20% à la fin de l'expérience du vieillissement qui correspond une stabilisation de la masse à une valeur limite. Notons que cette augmentation de masse n'est pas uniquement liée à la chimisorption, mais aussi à la physisorption de l'eau à la surface de la silice.

Si nous examinons de plus près le début du processus (figure 4.1B), nous observons qu'une augmentation rapide de la masse de l'échantillon est observée pendant le premier jour. Elle est attribuable à une physisorption rapide de l'eau liée à la mise en équilibre de la surface de la silice initiale qui se produit lorsque l'échantillon est mis en contact avec une atmosphère d'HR contrôlée.

Il est donc important de pouvoir distinguer la contribution de cette physisorption rapide sur la surface de la silice initiale et des phénomènes de sorption lente liée au processus de vieillissement. Dans ce but, nous allons faire les hypothèses suivantes:

- 1 - La physisorption rapide sur la surface de la silice initiale est atteinte en 24h,
- 2 - L'augmentation de la masse, en raison du processus de vieillissement, suit une cinétique de premier ordre. Ainsi, l'augmentation de masse observée peut être décrite par l'équation:

$$m(t) = m_0 + \Delta m_{lim} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad \text{Eq.1}$$

Où:

$m(t)$ masse de l'échantillon au temps t de vieillissement, m_0 masse de l'échantillon sec

m_{RH} la masse initiale de l'échantillon en équilibre avec l'humidité atmosphérique

M_{lim} la masse de l'échantillon au temps de vieillissement, k la constante cinétique

$\Delta m_{lim} = m_{lim} - m_{RH}$ l'incrément de masse liées au processus de vieillissement.

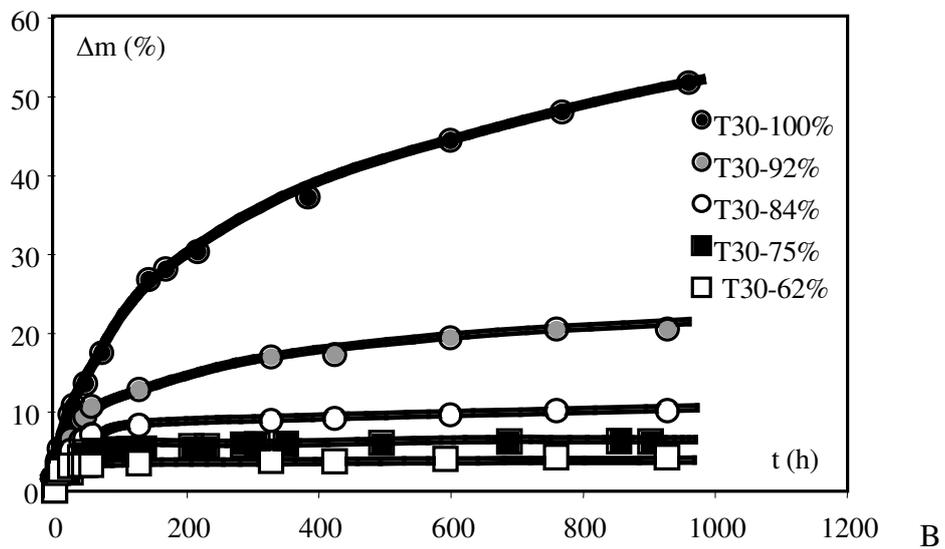
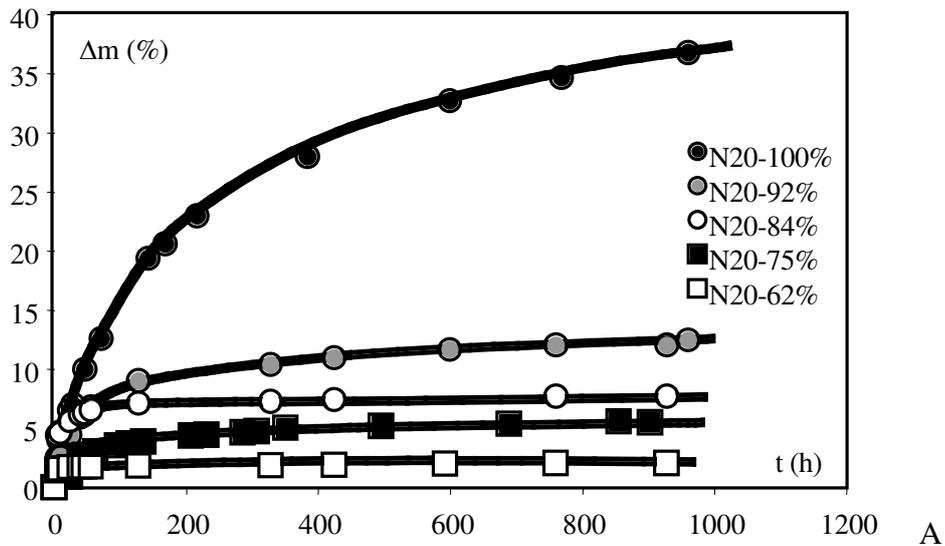
Les points expérimentaux ont été lissés en utilisant une méthode simplex à trois dimensions, sur la base des trois paramètres m_0 , Δm_{lim} et k . Le lissage est effectué dans un domaine dans lequel l'effet de physisorption initiale pourra être considéré comme réalisé. Ainsi, sur les figures 4.B et 4.A les flèches (a) et (b) indiquent respectivement les limites du domaine de lissage. On observe que, la courbe continue calculée à partir de l'équation (1) lisse de façon très satisfaisante les points expérimentaux. Cette approche fournit une bonne

évaluation de la masse de départ (m_{RH}), de la masse sur le plateau (m_{lim}) et de la constante cinétique (k).

4.1.2 Etude de l'influence de la surface spécifique sur le processus de vieillissement

Nous allons comparer maintenant l'influence de la surface spécifique en examinant les résultats obtenus pour les silices N20 ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), T30 ($290 \text{ m}^2/\text{g}$) et T40 ($380 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les trois figures 4.2 A, B, C montrent l'évolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % en fonction du temps, pour les trois échantillons de silice étudiés aux différentes HR étudiées.



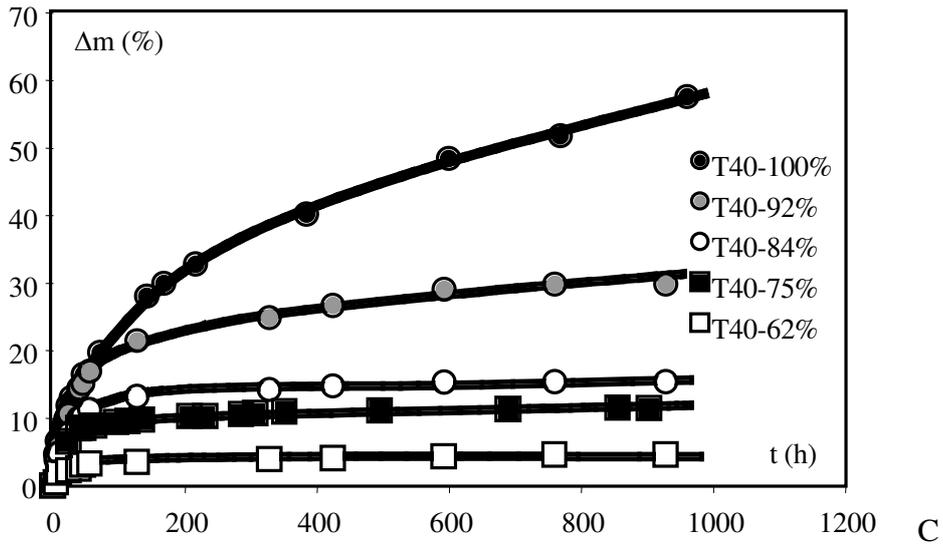


Figure 4.2 : Evolution de l'augmentation de la masse en % pour les trois échantillons de silice étudiées N20 (A), T30 (B) et T40 (C) pour des HR égales à 62%, 75%, 84%, 92% et 100%.

En observant les figures ci-dessus, on voit que la quantité de l'eau sorbée augmente nettement avec la surface spécifique et avec l'HR.

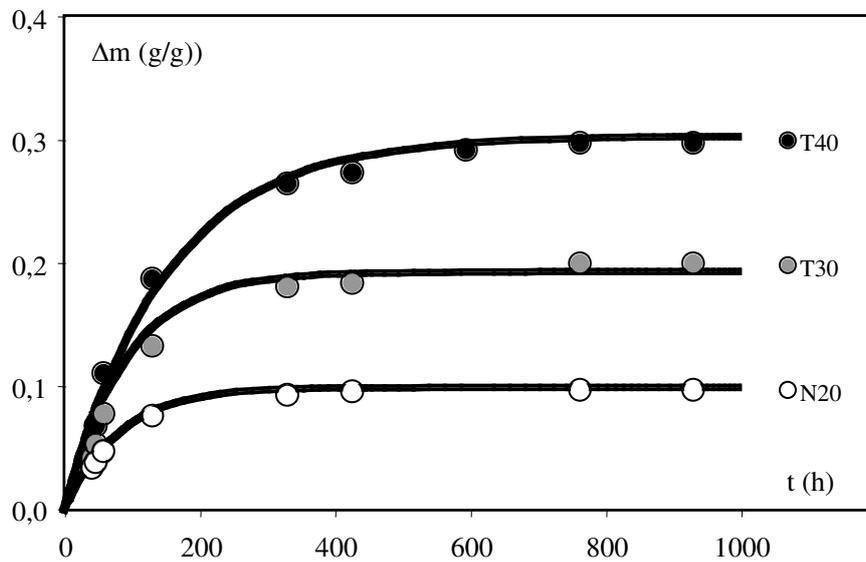


Figure 4.3: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) – points expérimentaux et courbes de lissage - pour les échantillons N20, T30 et T40, liée à la sorption d'eau avec la durée de vieillissement, au-delà d'un jour et à une HR de 84%.

On constate d'après la figure 4.3 que l'équation cinétique du premier ordre s'adapte convenablement avec les points expérimentaux. Le tableau 4.1 rassemble les principaux paramètres déduits du lissage des données expérimentales par une équation du premier ordre.

Tableau 4.1 : Paramètres de lissage des données expérimentales, les incréments en masse (Δm_{lim}) et par unité de surface (Δm_{lim}^S), au plateau, la constante cinétique (k) et la demi-durée (τ) en jours.

	RH	62%	75%	84%	92%	100%
N20	Δm_{lim} (%)	0,7	2,7	4,2	14,7	29,5
	Δm_{lim}^S (mg/m ²)	0,04	0,14	0,21	0,74	1,48
	k.103 (s-1)	4,5	5,6	7,6	6	3,5
	τ (j)	6,4	5,2	3,8	4,8	8,3
T30	ΔM_{lim} (%)	1,2	1,8	4,0	11,8	39,5
	Δm_{lim}^S (mg/m ²)	0,04	0,06	0,13	0,39	1,32
	k.103 (s-1)	3,9	5,7	7,1	4,7	3,6
	τ (j)	7,4	5,1	4,1	6,1	8,0
T40	ΔM_{lim} (%)	1,9	3,3	6,1	16,2	40,0
	Δm_{lim}^S (mg/m ²)	0,05	0,08	0,15	0,41	1,00
	k.103 (s-1)	2,6	5,2	6,6	3,8	3,5
	τ (j)	11,1	5,6	4,4	7,6	8,3

La demi durée est donnée par l'équation: $\tau = \ln(2)/(24.k)$.

Il est évident que la précision dépend de l'importance du phénomène. La méthode d'ajustement conduit à une évaluation correcte de la quantité d'eau sorbée et des constantes cinétiques, pour les HR égales et supérieures à 84%. Pour des HR de 75% et surtout de 62%, les incertitudes sur les paramètres mesurés sont forcément plus élevées.

Toutefois, il apparaît clairement que la prise de masse au plateau croît rapidement de façon quasi exponentielle avec l'HR. La figure 4.4 qui représente la variation de cette grandeur en fonction de l'humidité relative illustre bien cette tendance.

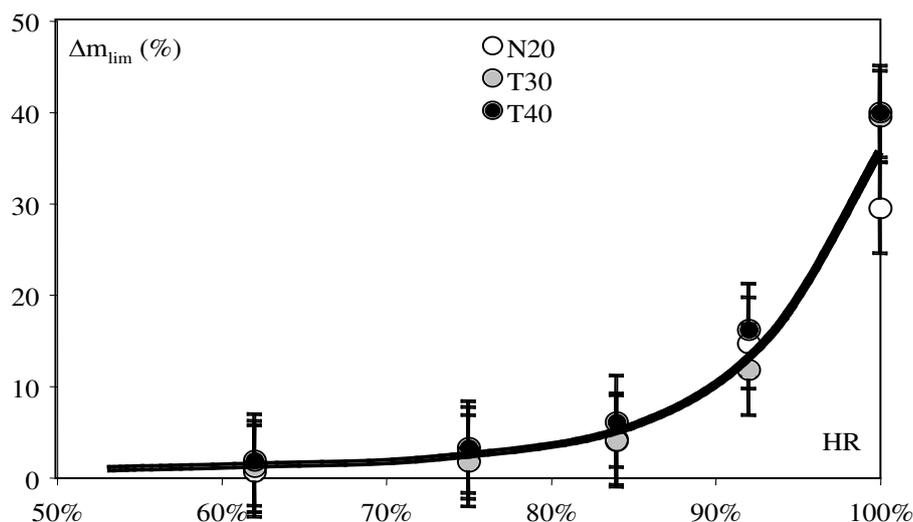


Figure 4.4 : Evolution de la prise en masse au plateau des échantillons N20, T30 et T40 en fonction de l'HR, à une température de 22,5°C.

Nous voyons que la quantité d'eau adsorbée au plateau devient réellement notable à partir de 84% d'HR et atteint des valeurs comprises entre 30 et 40% pour une HR de 100%. Notons aussi que ce n'est que pour cette dernière HR que les trois silices se distinguent bien que leurs surfaces spécifiques soient bien différentes.

Il est donc intéressant d'examiner la variation de la quantité d'eau sorbée au plateau par unité de surface spécifique, en fonction de l'HR. Elle est représentée sur la figure 4.5.

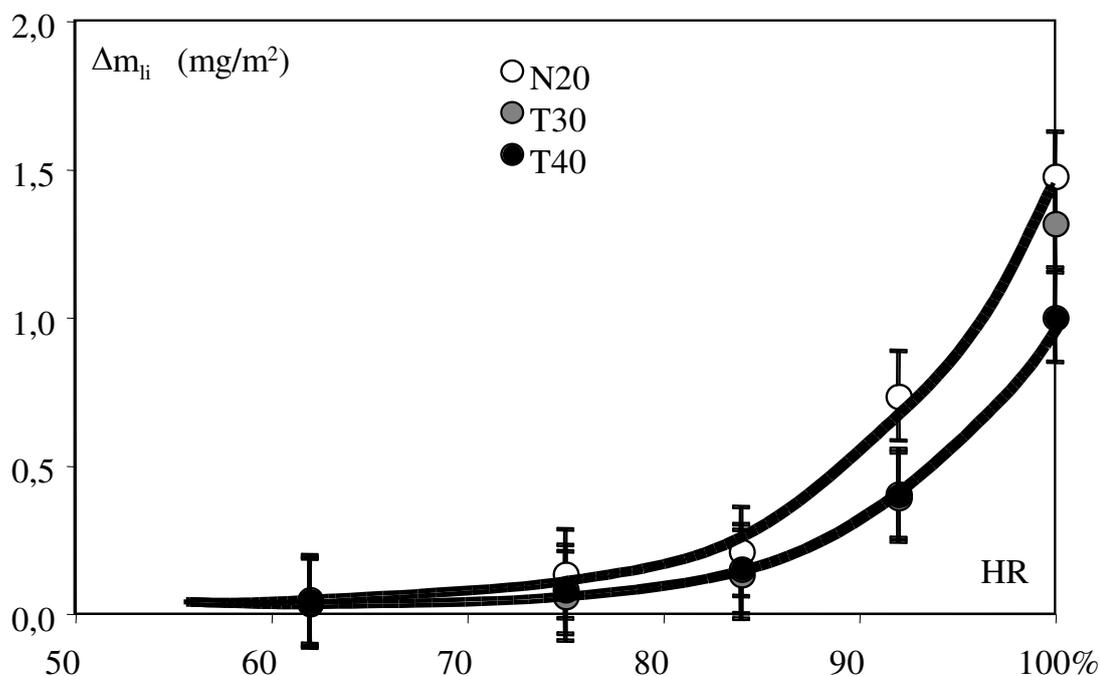


Figure 4.5: Variations de la quantité d'eau sorbée au plateau par unité de surface spécifique, en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C.

On constate, sur cette figure, que la silice N20 présente une capacité de sorption par unité de surface significativement supérieure aux silices T30 et T40 quelque soit l'HR considérée.

Ces deux derniers échantillons se comportant de façon presque identique. C'est une différence de comportement inattendue qui pourrait être liée à la différence de morphologie de surface, la N20 étant plane à l'échelle moléculaire tandis que les T30 et T40 présentent une rugosité notable (BARTHEL, 1993).

Quel que soit le paramètre considéré, prise en eau par unité de masse ou par unité de surface, on constate qu'elles deviennent négligeables lorsque l'HR est inférieure à 60%, ce qui expliquerait que ces silices ont été considérées comme stables dans des conditions normales de stockage, température ambiante et HR comprise entre 40% et 60% sous nos latitudes

La figure 4.6 suivante représente l'évolution de la constante cinétique (k) en fonction de l'HR.

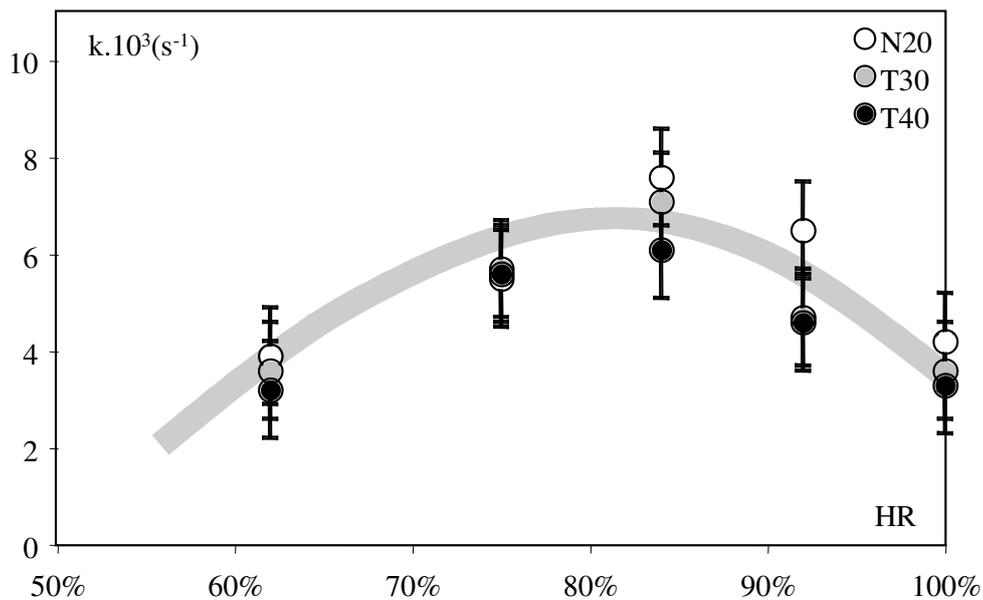


Figure 4.6: Variation de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C.

On constate à nouveau que les trois silices étudiées N20, T30 et T40 se comporte de façon quasi identique, la silice N20 paraissant un peu plus réactive que les deux autres.

L'évolution observée suggère aussi que la constante cinétique s'annule au voisinage d'une HR de 50% et donc corrobore l'existence d'un seuil d'HR en dessous duquel ces silices deviennent insensibles à l'humidité ambiante.

Enfin, deuxième observation inattendue, la constante cinétique passe clairement par un maximum pour une humidité relative de 84%. Il est, à ce point du mémoire, encore trop tôt pour avancer des hypothèses pouvant permettre d'expliquer ce phénomène. Nous y reviendrons lors de la discussion générale en nous appuyant sur les modèles connus de formation des silices pyrogéniques dans la flamme et sur les données acquises par dosage des silanols, par analyses spectroscopiques RMN et IR et par étude des propriétés superficielles des échantillons vieillis par CGI.

Le processus de vieillissement supposant la création de nouveaux groupes silanol par ouverture de ponts siloxane, nous allons examiner maintenant les résultats obtenus par dosage des groupes silanol.

4.2. Mise en évidence de l'augmentation de la densité superficielle en groupes silanol

4.2.1 Dosage des groupes silanol par LiAlH_4

La densité superficielle en groupes silanols présents sur les silices initiales et vieilles, a été déterminée par dosage des hydrogènes labiles par réaction avec LiAlH_4 , selon le protocole décrit ci-dessus, dans la partie expérimentale.

Le tableau 4.2 rassemble les valeurs mesurées sur les silices initiales (Ref.) et vieilles aux différentes HR: 62, 75, 84, 92 et 100%, pour une durée de vieillissement d'environ 1000 heures.

Tableau 4.2: Evolution de la densité en silanol des silices initiales et vieilles pendant environ 1000 heures, n_{SIOH} la densité en silanol par nm^2 et sa variation relative (Δn_{SIOH}) en %, la silice initiale étant prise en référence (Init.).

Silices	N20		T30		T40	
	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}
Init.	2,40	0	2,39	0	2,37	0
62%	2,79	16	2,74	15	2,93	24
75%	2,78	16	2,79	17	2,91	23
84%	3,42	43	3,19	33	3,26	38
92%	3,73	55	3,52	47	3,34	41
100%	3,91	63	3,82	60	3,44	45

Il est important de noter que

- La densité en silanol des silices initiales est indépendante de la surface spécifique, compte tenu de la précision de la mesure estimée à $\pm 0.1 \text{ SiOH/nm}^2$,
- La densité en groupe silanol augmente nettement pour des HR croissantes,
- A 100% d'HR, elle croît de 47% pour la T40, 53% pour la T30 et 65% pour la N20 ce qui explique que la silice N20 présente la capacité de sorption la plus grande par unité de surface spécifique, comme nous l'avons précédemment observé par gravimétrie.

Cette différence de comportement est à attribuer à la rugosité croissante de la surface avec la surface spécifique. La figure 4.7 représente la variation relative de densité en groupe silanol avec l'HR pour les trois silices qui ont été étudiées.

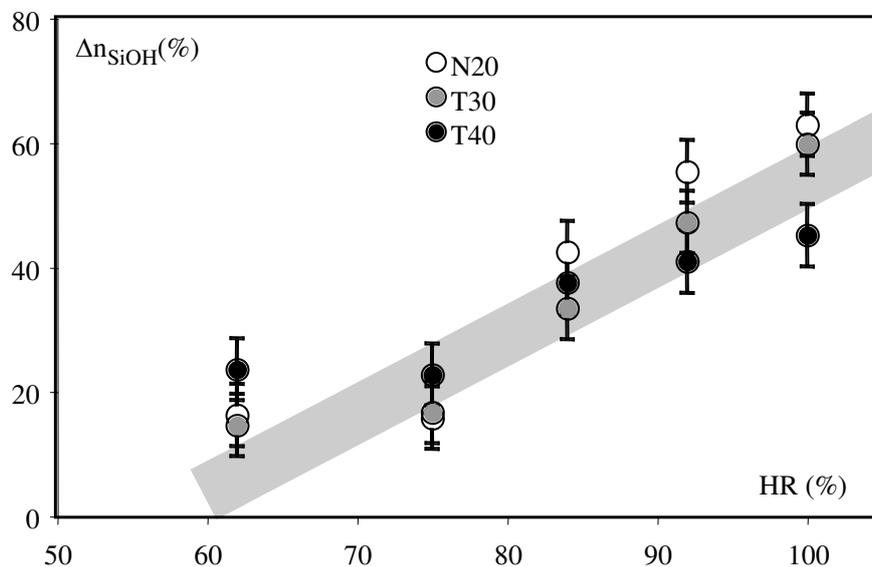


Figure 4.7: Variation relative de la densité en groupes silanol avec l'HR pour les trois silices étudiées : N20, T30 et T40, vieilles à 22°C.

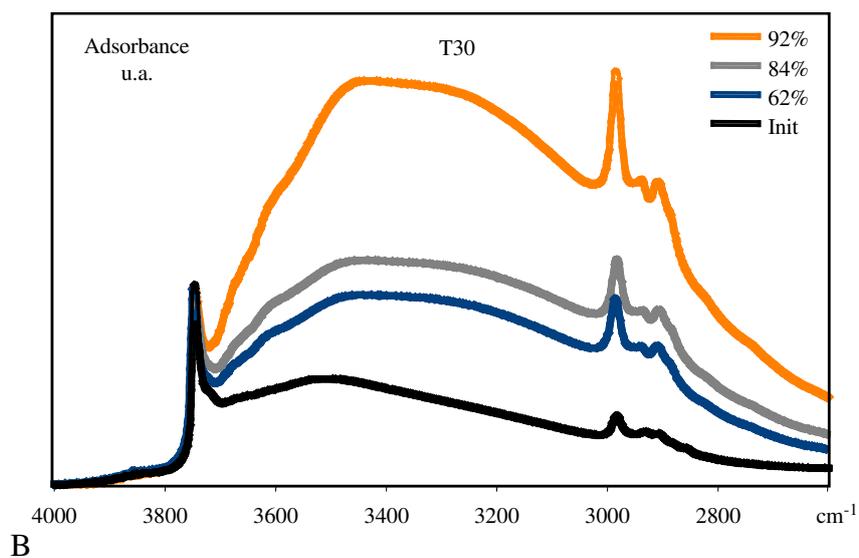
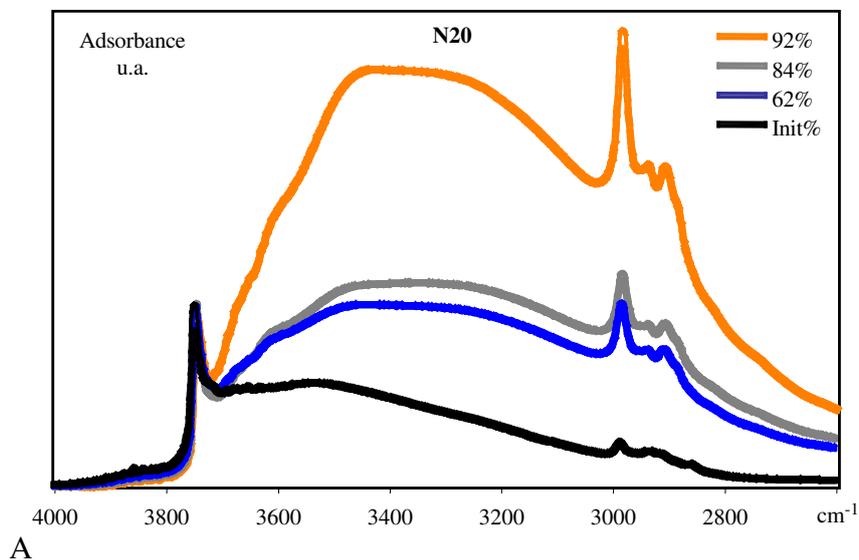
Si nous considérons que l'incertitude de mesure est égale à $\pm 10\%$, en première approximation, la variation relative de la densité en groupes silanol varie linéairement. La droite des moindres carrés représentant la tendance observée pour l'ensemble des données expérimentales coupe l'axe des abscisses vers 60%, corroborant l'existence d'un seuil d'HR en dessous duquel la silice reste stable qui était déjà suggéré par les données gravimétriques et cinétiques.

Il est aussi important de souligner que la densité superficielle des groupes silanol ne dépasse pas, pour une HR de 100%, une valeur de 4 silanol par nm^2 , alors que, pour les silices

précipitées, elle se situe à des valeurs comprises entre 6 et 8 silanol par nm^2 . Autrement dit le processus d'hydratation lié au vieillissement ne semble pas conférer à la surface une structure de silice précipitée.

4.2.1 Spectroscopie infrarouge (DRIFT) des silices initiales et vieilles

La spectroscopie IR est aussi une méthode de choix pour démontrer l'augmentation de la densité en silanol à la surface de la silice car dans le domaine s'étendant de 3000 à 4000 cm^{-1} , leur fréquence de vibration est sensible aux interactions inter-silanol par liaison hydrogène. Enfin, il convient de faire remarquer que la technique DRIFT ne délivre que des informations semi-quantitatives (GALLAS et BURNEAU, 1998). Les figures 4.8 A, B, C représentent les spectres des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles à des HR égales à 62, 84 et 92%.



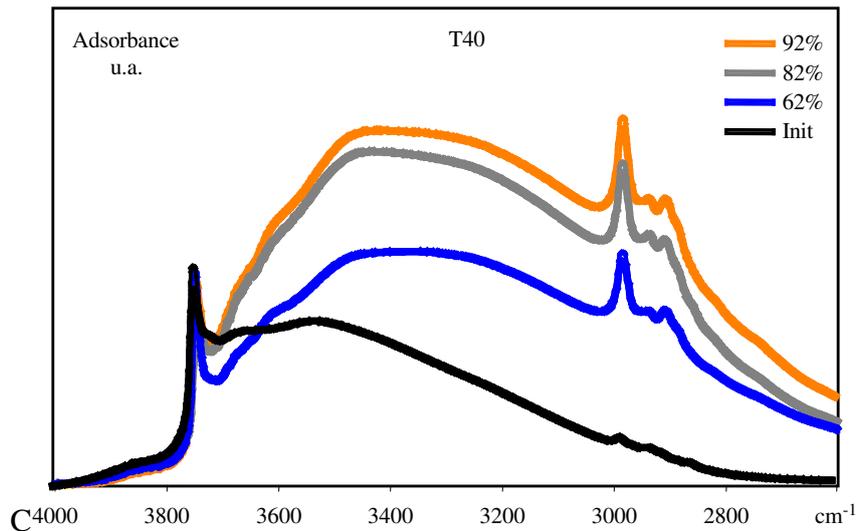


Figure 4.8: Spectres infrarouge (DRIFT) des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles à des HR égales à 62, 84 et 92%. Les spectres sont normalisés à une hauteur constante pour la bande caractéristique des silanol isolés à 3750 cm^{-1} .

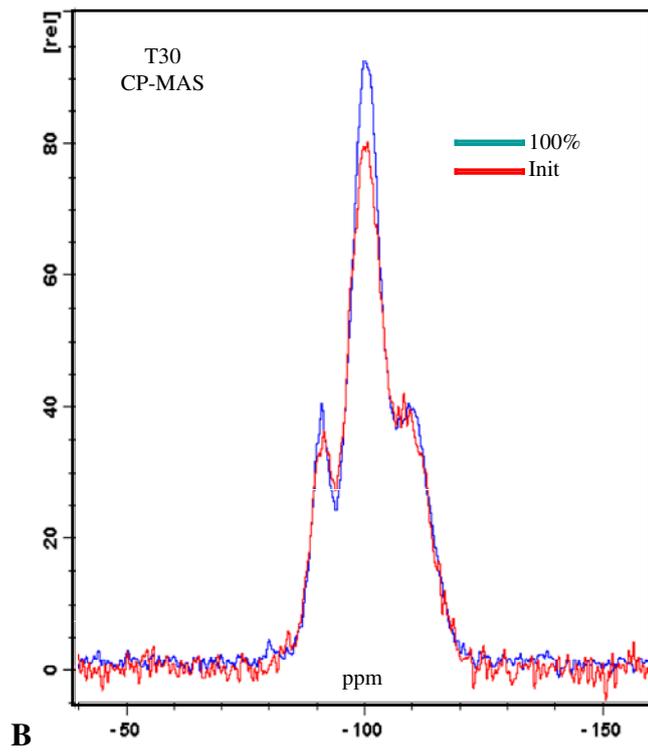
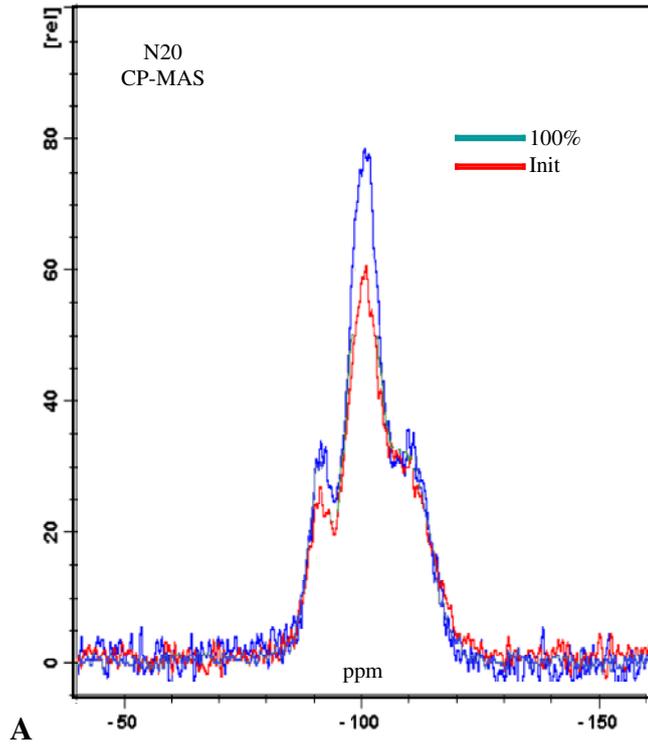
Il apparaît clairement que les spectres IR évoluent rapidement et présentent une croissance relative importante des bandes caractéristique des silanol liés par ponts hydrogène, témoignant d'une densification des groupes silanol au cours du vieillissement. Le fait qu'elle est déjà notable dès une exposition à une HR de 62%, démontre que les nouveaux groupes silanol se forment à proximité de ceux qui sont initialement présents à la surface de la silice.

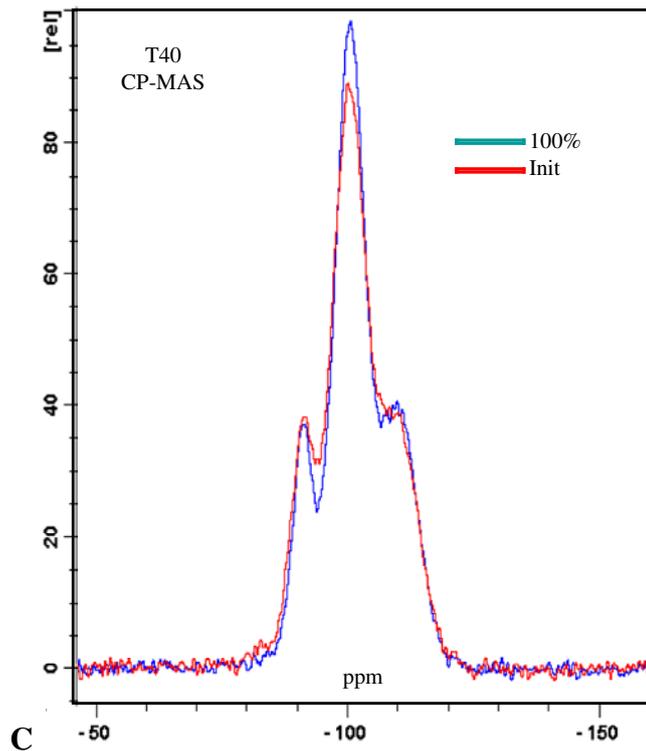
Compte tenu du caractère semi quantitatif de l'analyse DRIFT, il est difficile d'expliquer les variations des intensités de la bande des silanol liés avec l'HR. Toutefois la rugosité superficielle élevée de la silice T40, qui implique une plus grande densité locale en silanol car ils sont sur le sommet des rugosités, pourrait expliquer que cette bande croisse plus rapidement pour cette dernière silice.

La RMN doit permettre aussi de mettre en évidence la variation de la densité locale en silanol liée au processus de vieillissement.

4.2.3 Spectroscopie ^{29}Si RMN CP-MAS des silices initiales et vieilles à 100% d'HR

Les figures 4.9 A, B, C représentent les spectres ^{29}Si RMN CP-MAS des silices initiales et vieilles après exposition à une HR de 100%, durant environ 1000 heures.





Figures 4.9 : Spectres ^{29}Si RMN CP-MAS des silices initiales et vieilles après exposition à une HR de 100%, durant environ 1000 heures, N20(A), T30 (B), T40 (C).

Pour les trois silices étudiées, la ^{29}Si RMN CP-MAS met nettement en évidence une croissance relative des siliciums Q_1 (silanol isolés et vicinaux) et dans une moindre mesure des siliciums Q_2 (silanol géminés), les siliciums Q_0 des ponts siloxane étant pris comme référence.

Ces observations sont tout à fait cohérentes avec l'augmentation de la densité en fonctions silanol par ouverture des ponts siloxane par l'eau. Toutefois, l'évolution de la silice initiale à la silice, vieillie à 100%, est significative, mais reste relativement peu importante.

Ceci doit être attribuable au fait que le rayon de la sphère de transfert de la magnétisation du proton vers les siliciums voisins étant de 4\AA , le proton transfère sur une aire de l'ordre de 50\AA^2 , Sachant que la densité initiale en silanol est d'environ $2,4 \text{ SiOH/nm}^2$, nous voyons que pratiquement tous les atomes de silicium de surface pourront être magnétisés et donc détectés. L'augmentation de la densité en silanol lié au vieillissement, de l'ordre de 60%, induit donc à une augmentation détectable mais peu importante des composantes Q_1 et Q_2 .

Ceci justifie à posteriori que nous ayons limité cette étude aux silices initiales et vieilles sous une HR de 100%.

La modification de la chimie de surface liée à la création des nouveaux groupes silanol va induire un changement des propriétés superficielles de silices, notamment du point de vue de leurs propriétés d'adsorption. Nous allons les mettre en évidence par analyse CGI à dilution infinie et concentration finie.

4.3. Analyse CGI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

4.3.1. Analyse CGI-DI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

Les propriétés superficielles, composante dispersive (γ_S^D) et indices de morphologie (I_M), ont été déterminées à 90°C, selon le protocole décrit dans la partie bibliographique, pour les silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous humidité relative contrôlée : HR=62%, 75%, 84%, 92% et 100%.

Les sondes alcanes linéaires suivantes : n-heptane (n-C7), n-octane (n-C8), n-nonane (n-C9)- ont été retenues pour la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_S^D). Les sondes cycloheptane (CC7) et cyclooctane (CC8), ont été retenues pour la mesure des indices de nanomorphologie. La figure 4.10 représente les variations des énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes pour les silices N20_100, T30_100 et T40_100, afin de mettre en évidence l'influence de la surface spécifique.

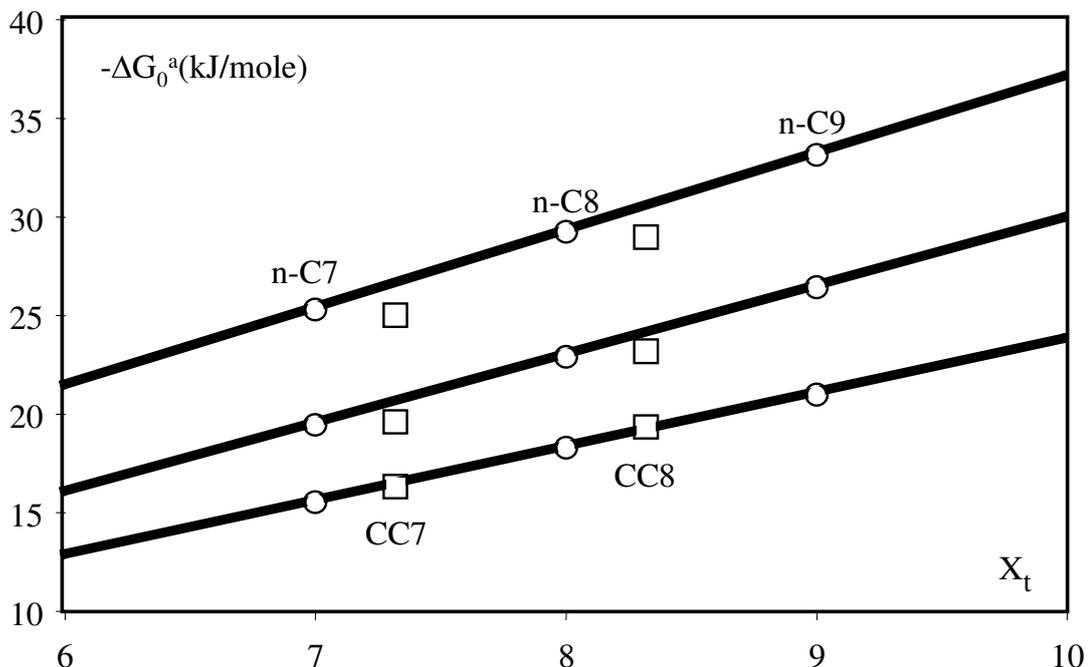


Figure 4.10: Variations de énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes alcanes linéaires et cycloalcanes, pour les silices N20_100, T30_100 et T40_100.

Nous voyons que les trois silices vieilles se comportent de façon différente. La pente des droites des alcanes croît avec la surface spécifique témoignant d'une augmentation du potentiel d'interaction non spécifique. En ce qui concerne les sondes cycliques, nous voyons qu'elles se situent sur la droite des alcanes pour la silice N20_100, témoignant de sa planéité, mais que plus la surface spécifique augmente plus elles se placent sous la droite des alcanes correspondantes, prouvant l'augmentation de la rugosité avec la surface spécifique.

La figure 4.11 représente les variations des énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes pour les silices T40_00, T40_84 et T40_100 afin de mettre en évidence l'influence de l'HR.

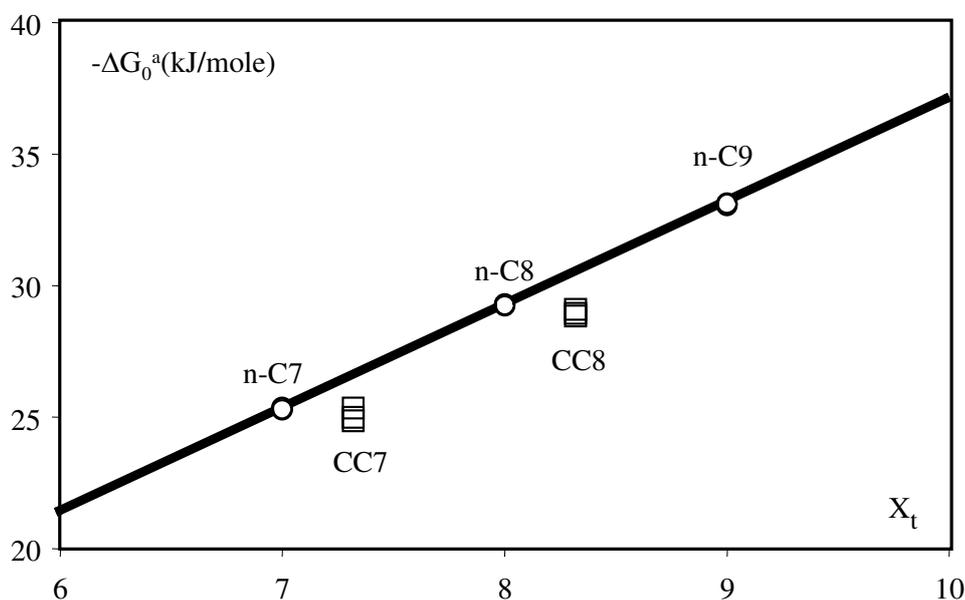


Figure 4.11: Variations des énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes pour les silices T40_00, T40_84 et T40_100.

À l'évidence, le vieillissement n'a que très peu d'influence sur les propriétés superficielles d'une silice vieillie. Pour aller plus loin, les valeurs des paramètres CGI-DI des silices étudiées sont reportées dans le tableau 4.3

Tableau 4.3: Caractéristiques IGC-DI des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles, mesurées à 90°C.

	HR (%)	Init.	62%	75%	84%	92%	100%
N20	γ_S^D (mJ/m ²)	56,9	60,2	52,5	54,8	51,7	45,6
	I _M CC7	0,84	0,87	0,87	0,83	0,91	0,97
	I _M CC8	0,84	0,89	0,91	0,93	0,94	1,06
T30	γ_S^D (mJ/m ²)	76,4	73,9	76,5	74,1	75,6	73,4
	I _M CC7	0,73	0,73	0,72	0,72	0,70	0,72
	I _M CC8	0,77	0,74	0,76	0,77	0,72	0,75
T40	γ_S^D (mJ/m ²)	91,6	90,5	91,5	94,7	91,5	93,4
	I _M CC7	0,65	0,61	0,59	0,59	0,58	0,60
	I _M CC8	0,66	0,63	0,61	0,59	0,58	0,60

Ces données confirment l'analyse faite des figures 4.10 et 4.11 et il est observé que:

- La composante dispersive augmente avec la surface spécifique tandis que l'indice de nanomorphologie décroît conformément à ce qui avait déjà été observé par DONNET et coll (2008). La silice N20 est la plus plane à l'échelle moléculaire, la T40 la plus rugueuse.
- Que pour une silice donnée, le vieillissement n'a pas d'influence notable sur la composante dispersive et l'indice de nanomorphologie. Ceci prouve que le vieillissement n'altère pas les sites de hautes énergies interagissant de façon non spécifique et ne modifie pas la morphologie de la surface.

Mais, de par les sondes choisies, alcanes et cycloalcanes, seules les interactions non spécifiques ont été explorées par CGI-DI. Nous avons donc mené une étude par CGI-CF à l'aide d'une sonde polaire susceptible d'interagir fortement par liaison hydrogène forte avec les fonctions silanol : l'isopropanol.

4.3.2. Analyse CGI-CF des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

Les propriétés superficielles des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous humidité relative contrôlée : HR=62%, 75%, 84%, 92% et 100%, ont été étudiées par CGI-CF à l'aide de la sonde isopropanol (IP).

Indice d'irréversibilité

Avant de passer à l'exploitation du chromatogramme expérimental, il convient de considérer un point important. A la surface d'un solide, il existe toujours des sites de très hautes énergies. Ceci fait que même si le signal paraît être revenu expérimentalement à la ligne de base, on ne peut exclure qu'une faible fraction des molécules reste fixée irréversiblement à la surface du solide. Pour s'en assurer, à la fin de l'analyse, on augmente la température du four que l'on fixe à la température de conditionnement de la colonne, température (120°C) bien supérieure à la température d'analyse (50°C). Il est alors observé l'apparition d'un deuxième pic qui correspond à la thermodésorption des molécules fixées quasi irréversiblement à la surface à la température d'analyse.

Un chromatogramme typique de CGI-CF et de son pic associé de thermodésorption est représenté sur la figure 4.12.

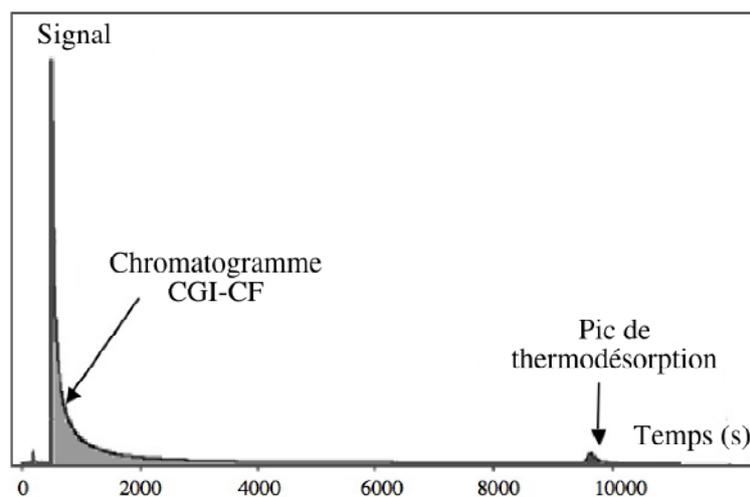


Figure 4.12: Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé.

En associant analyse isotherme et thermodésorption (BALARD, 2008), on a accès à une estimation de la proportion de sites de très haute énergie. Le rapport de l'aire de pic de thermodésorption à l'aire totale égale à la somme des aires des deux pics procure un indice d'irréversibilité I_{IRR} , avec:

$$I_{IRR} = S_{th} / (S_{rv} + S_{th}) \quad [Dc.1]$$

Avec S_{rv} , l'aire du pic chromatographique ou aire réversible et S_{th} l'aire du pic de thermodésorption.

Notons qu'il conviendrait mieux de parler de quasi-irréversibilité car l'aire du pic de thermodésorption dépendra du temps où auquel on lance la thermodésorption. Les valeurs des

indices d'irréversibilité des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous humidité relative contrôlée (Tableau 4.4).

Tableau 4.4: Variations des indices d'irréversibilité des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous HR contrôlée

	HR (%)	0	62	75	84	92	100
$I_{IRR}(\%)$	N20	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
	T30	0,3	0,3	0,2	0,6	0,4	0,7
	T40	1,4	2,5	3,2	2,5	3,5	3,0

Nous pouvons constater que les indices d'irréversibilité de tous les échantillons sont très faibles et n'augmentent que très peu avec l'HR d'exposition.

Par contre, les trois silices se distinguent nettement, les indices de la silice N20 étant les plus faibles et ceux de la T40 les plus élevés. La silice T30 occupe une place intermédiaire. Ce classement est cohérent avec celui obtenu en considérant les composantes dispersives mesurées par CGI-DI, preuve que la rugosité de surface induit l'apparition d'un plus grand nombre de sites très énergétiques.

Caractéristiques des isothermes : surface spécifique et constante BET

Les premières grandeurs accessibles par l'exploitation du chromatogramme expérimental sont la surface spécifique (S_{IP}) et la constante BET (C_{IP}), déterminées par transformée BET de l'isotherme expérimentale calculée selon le principe exposé dans la partie bibliographique. Les valeurs des surfaces spécifiques et des constantes BET, mesurées sur l'ensemble des échantillons initiaux et vieillis sont reportés dans le tableau 4.5, ainsi que les surfaces spécifiques (S_{N_2}) que nous avons déterminées par adsorption d'azote à 77K.

Tableau 4.5: Variations des surfaces spécifiques et des constantes BET mesurées pour les silices initiales et vieilles N20, T30 et T40, sous HR contrôlée.

Silices	HR (%)	S _{N2}	S _{IP}	C _{IP}
N20	0	183	137	44
	62	-	130	41
	75	-	130	53
	84	183	159	63
	92	-	162	80
	100	183	146	75
T30	0	271	189	52
	62	263	202	45
	75		180	49
	84	266	176	79
	92	274	216	75
	100	267	219	165
T40	0	349	298	59
	62	352	340	52
	75	342	340	50
	84	343	334	51
	92	351	332	65
	100	339	334	147

Si nous considérons les surfaces spécifiques mesurées sur les silices initiales, elles sont systématiquement inférieures de l'ordre d'un tiers à celles qui sont mesurées à l'azote. Une explication possible à cet écart est que la sonde isopropanol adopte des conformations différentes selon l'hydrophilie ou l'hydrophobie des sites d'adsorption. Elle pourrait s'adsorber à plat sur les sites hydrophobes ce qui favoriserait les interactions non spécifiques entre le radical isopropyl et les ponts siloxane. Par contre, elle adopterait une conformation perpendiculaire à la surface quand elle interagit par liaison hydrogène avec une fonction silanol. Ceci ferait que son aire moléculaire serait plus importante sur les domaines riches en ponts siloxane que sur les domaines hydroxylés

Compte tenu des incertitudes expérimentales assez importantes de l'ordre de ± 10 m²/g, les surfaces spécifiques varient peu avec le vieillissement. Toutefois elles présentent une légère augmentation avec l'HR qui augmente les taux d'hydroxylation de la surface (c.f. dosage des groupes silanol) qui doit avoir une influence sur la configuration de la sonde

adsorbé. Il est probable que l'isopropanol s'adsorbe à plat sur les domaines hydrophobes formés de ponts siloxane, mais que son interaction par ponts hydrogène avec les silanol favorise une configuration perpendiculaire à la surface correspondant à une aire moléculaire plus faible et donc une surface mesurée plus grande.

Il est à remarquer que les surfaces mesurées à l'azote sont remarquables stables, ceci corrobore les résultats de CGI-DI qui indiquait que le vieillissement n'avait pas d'influence sur la morphologie de la surface et notamment la rugosité.

D'un autre côté, les constantes BET augmentent très peu tant que l'HR est inférieure à 84%, elles deviennent plus grandes pour des HR de 84% et 92%. Le principal changement est observé pour une HR égale à 100%, car c'est dans ces dernières conditions que le taux d'hydroxylation a le plus fortement augmenté ce fait croître l'interaction de la monocouche d'isopropanol avec la surface vieillie.

On peut s'attendre à ce que le vieillissement ait une influence sur l'hétérogénéité de la surface qui peut être appréhendé au travers des fonctions de distribution des énergies d'adsorption de la sonde.

FDAC et Indice d'hétérogénéité

L'un des buts de la CGI-CF est d'avoir un accès aux fonctions de distribution des énergies d'adsorption de la sonde liée à la variation de la fonctionnalité et de la géométrie de la surface.

Nous avons vu ci-dessus (c.f. 2, équation 9) qu'il est possible de calculer la fonction de distribution dans l'approximation de la condensation (FDAC) qui est relié directement à la dérivée première logarithmique de l'isotherme de désorption.

Des exemples de FDAC calculées à partir de trois chromatogrammes différents sont représentés sur la figure 4.13.

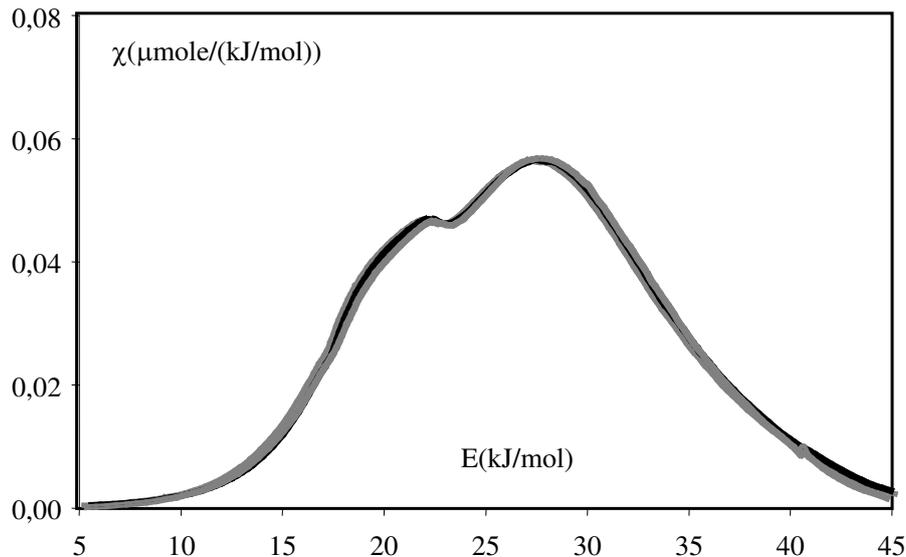


Figure 4.13 : Exemple de trois FDAC calculées à partir des trois chromatogrammes différents pour la silice T40_100.

Il est à souligner qu'une reproductibilité très satisfaisante est observée qui témoigne d'une bonne maîtrise des conditions expérimentales d'acquisition des isothermes de désorption. Par ailleurs, cette fonction de distribution présente un caractère bimodal très nette ce qui démontre l'existence de deux types de sites d'adsorption.

Cependant, pour minimiser encore plus l'influence de la variabilité sur la suite des calculs en vue de l'obtention des fonctions de distribution selon les approximations de Rudzinski – Jagiello, on procède au regroupement et au lissage de ces trois fonctions pour obtenir un ensemble unique de données. Une telle FDAC regroupée et lissée correspondant à la figure ci-dessus est représentée sur la figure 4.14.

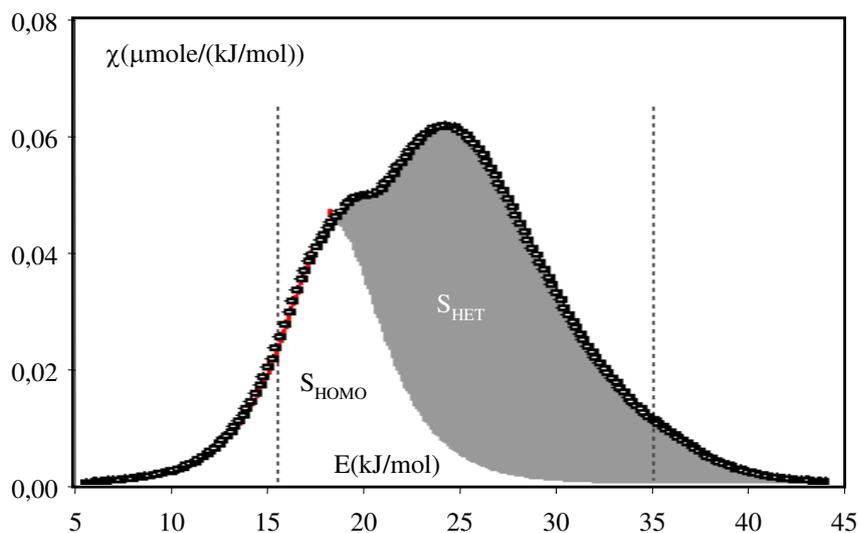


Figure 4.14: Exemple de FDAC regroupées et lissées pour la silice T40_100.

A la FDAC, on superpose une FDAC homogène dont la branche descendante du côté des basses énergies se superpose à celle de la FDAC expérimentale (BALARD, 2008). Cette superposition est obtenue en lissant les points expérimentaux à l'aide d'une portion d'une FDCA, les paramètres de lissage étant la position et la hauteur du maximum de cette FDAC homogène et l'énergie latérale d'interaction. Ce lissage non linéaire est optimisé en minimisant les écarts en ordonnée, par une méthode de simplex tridimensionnel.

A partir des aires du rapport de l'aire de la FDAC homogène (S_{HOM}) (en gris clair sur la figure 4.14) sur l'aire totale de la FDAC expérimentale (S_{TOT}), on peut définir un indice d'hétérogénéité I_{HET} égal à:

$$I_{\text{HET}} = 100 \cdot S_{\text{HOM}}/S_{\text{TOT}} \quad [4.1]$$

Nous avons reporté dans le tableau 4.6, les valeurs des indices d'hétérogénéité mesurés pour les silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles sous HR contrôlées.

Tableau 4.6 : Variations des indices d'hétérogénéité avec l'HR pour les silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles sous HR contrôlées.

	HR (%)	0	62	75	84	92	100
$I_{\text{HET}}(\%)$	N20	55	57	56	61	60	73
	T30	55	63	60	64	66	70
	T40	50	53	52	56	60	68

Nous constatons que les trois silices initiales présentent des indices d'hétérogénéité proches, compte tenu des incertitudes expérimentales de l'ordre de $\pm 5\%$. Avec l'exposition à des HR de plus en plus élevée, ils augmentent, à partir d'une HR de 84%, le maximum étant atteint pour l'HR de 100%. Cette évolution est corrélée avec la croissance de la densité superficielle en silanol avec l'HR qui a été établie par dosage chimique (c.f. dosage).

Nous allons maintenant comparer les fonctions de distributions calculées par application de l'approximation de Rudzinski –Jagiello (FDRJ)

FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles sous HR contrôlée

Les FDRJ de la sonde isopropanol, mesurées à 50°C, des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles sous HR contrôlées sont représentées sur les figures 4.15, A, B, C.

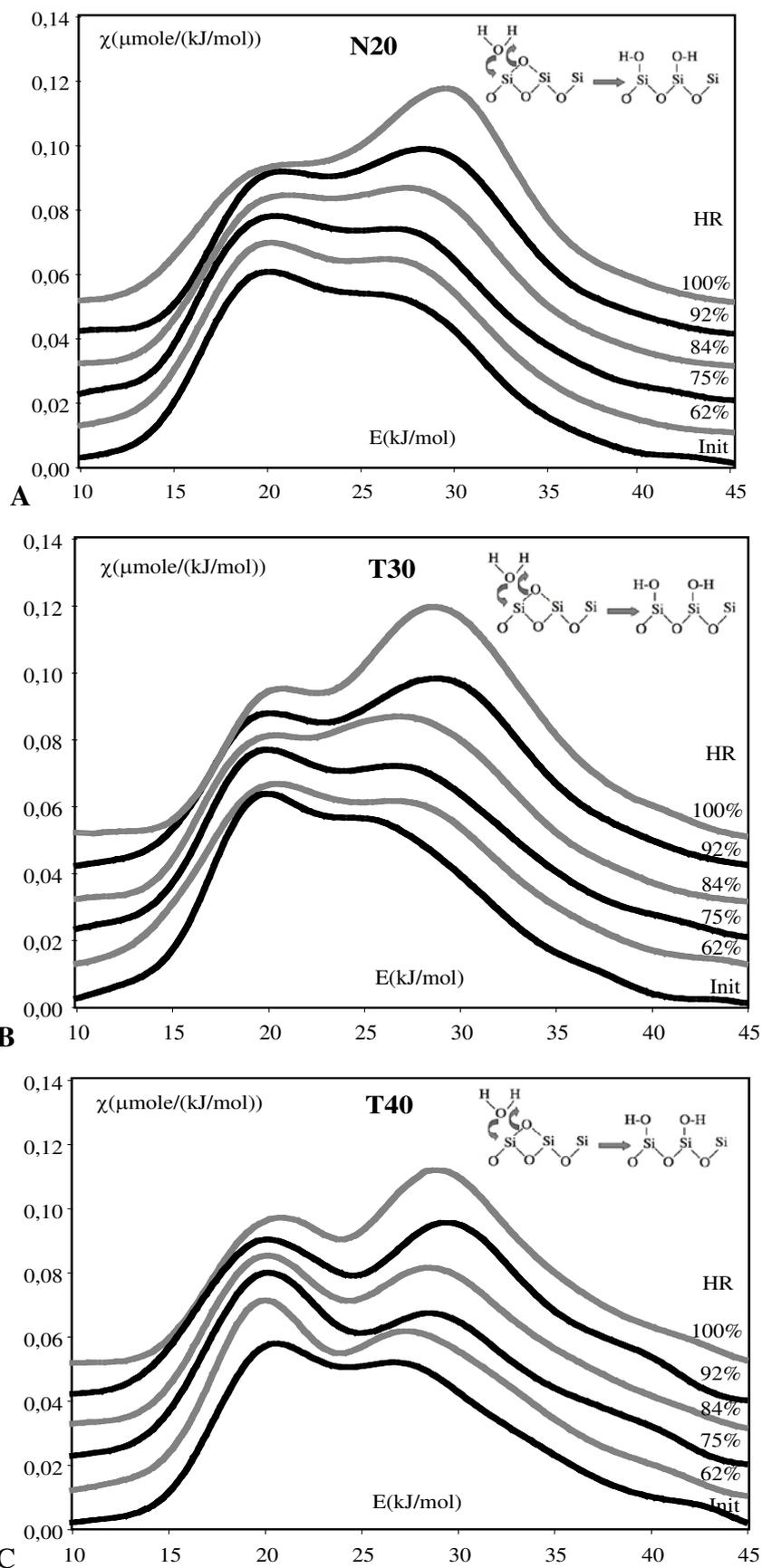


Figure 4.15 A, B, C : FDRJ de l’isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à 50°C.

Nous voyons que toutes les FDRJ présentent un caractère bimodal marqué. Compte tenu des données de la littérature, notamment de l'évolution des FDRJ des silices silanisées de façon contrôlée (KHALFI), le pic de basse énergie correspond à l'interaction préférentielle de l'isopropanol avec des groupes siloxane, le pic à haute énergie étant attribuable aux interactions entre la fonction alcool et la fonction silanol au travers d'une liaison hydrogène forte.

Comme attendu, c'est le pic de haute énergie qui voit son intensité relative augmenter avec l'HR, nouvelle preuve que le vieillissement se traduit par la formation de nouveaux silanol corroborant les résultats de la spectroscopie Ir et du dosage chimique de ces fonctions.

Il est aussi observé un déplacement des maximums des deux pics avec la variation de l'HR de vieillissement. Le tableau 4.7 récapitule la position en énergie de ces maximums pour le pic de basse énergie (E_B) et haute énergie (E_H).

Tableau 4.7: Positions en énergie des deux pics caractéristiques des FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à 50°C.

Silices	HR(%)	0	62	75	84	92	100
N20	E_B (kJ/mole)	20,2	20,2	20,5	20,7	20,7	20,5
	E_H (kJ/mole)	27,2	27,6	27,7	28,2	28,7	29,5
T30	E_B (kJ/mole)	20,2	20	20,2	20,2	20,2	20,2
	E_H (kJ/mole)	25,7	27,5	27,5	27,7	28,7	28,7
T40	E_B (kJ/mole)	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,7
	E_H (kJ/mole)	27,2	27,7	28,2	28,7	29,5	29,3

Les valeurs en italique de ce tableau correspondent à des épaulements

Si la position du pic de basse énergie est relativement stable, compte tenu des incertitudes de mesure de $\pm 0,2$ kJ/mole, par contre un glissement net du maximum du pic de haute énergie vers les hautes énergies est observé surtout au delà de 75% d'HR. Il est de l'ordre de 2 kJ/mole entre la silice initiale et celles vieilles sous une HR de 100%. Ceci suggère à nouveau, une densification des groupes silanol en surface de ces silices vieilles et corrobore clairement les résultats obtenus par gravimétrie, spectroscopie IR et RMN.

Avant de discuter ces résultats puis de conclure, nous allons examiner les résultats portant sur le vieillissement de trois silices présentant une même surface spécifique de 150 m²/g, mais provenant de trois producteurs différents.

Chapitre 5

Influence de l'origine des silices sur le processus de vieillessement

5. Influence de l'origine des silices sur le processus de vieillissement

Dans ce dernier chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus sur trois silices de même surface spécifique égale à 150 m²/g, mais provenant de trois producteurs différents : WACKER- V15, CABOT - LM150 et EVONIK - Ae150.

Comme dans la partie précédente, nous exposerons en premier les résultats obtenus par suivi par gravimétrie du vieillissement de ces trois silices exposées à des HR égales à 84, 92 et 100%. Ce test nous a déjà permis de mettre en évidence la rapidité et l'intensité du phénomène de vieillissement en fonction de l'HR.

Nous utiliserons aussi le dosage chimique, la spectroscopie IR et RMN pour mettre en évidence la formation de nouveaux groupes silanol sur des échantillons vieillis d'environ 1000 heures sous HR contrôlée. Enfin, nous étudierons par CGI à dilution infinie et concentration finie, comment le vieillissement influe les propriétés superficielles de ces mêmes échantillons.

5. 1. Suivi gravimétrique du vieillissement

Les trois figures 5.1, 2 et 3 montrent l'évolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % en fonction du temps, pour les trois échantillons de silice étudiés aux différentes HR étudiées : 84, 92 et 100%.

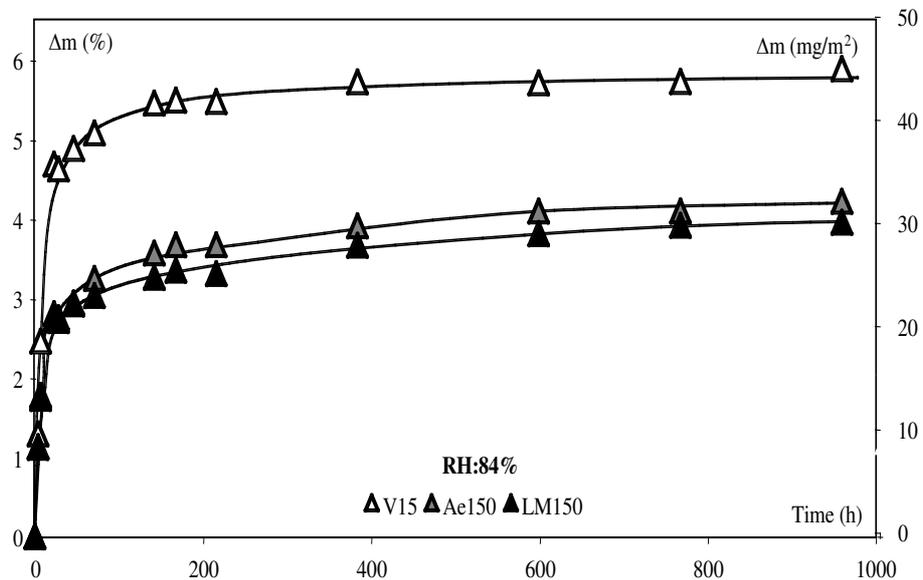


Figure 5.1: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % et en mg/m², des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 84 %.

On voit clairement sur cette figure que la silice V15 adsorbe une plus grande quantité d'eau que les échantillons Ae150 et LM150.

Cette même différence de comportement entre la V15 et les Ae150 et LM150 est aussi observée lorsque ces trois mêmes échantillons sont exposés à une HR de 92%, comme en témoigne la figure 5.2.

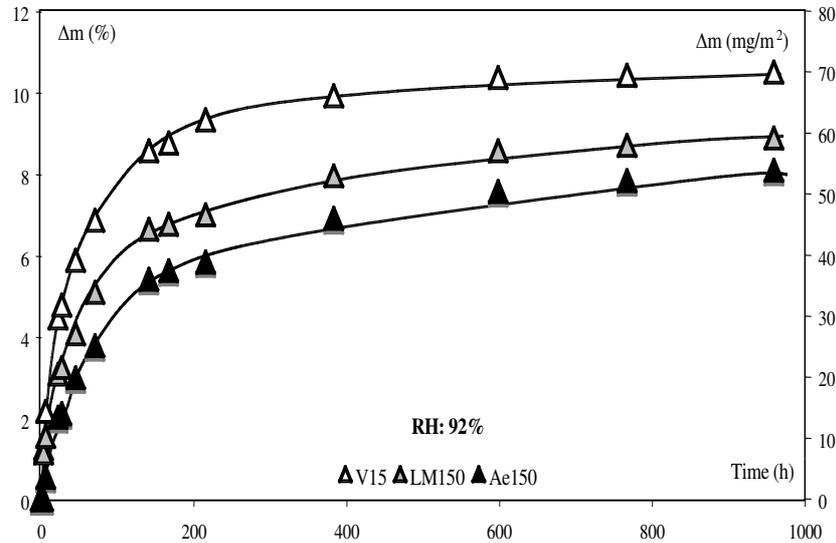


Figure 5.2: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm) en % et en mg/m^2 , des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 92 %.

La vitesse d'adsorption sur la V15 est nettement plus grande que pour les deux autres échantillons, pour une HR égale à 92%, mais il en va de même à 100% d'HR comme l'illustre la figure 5.3 suivante.

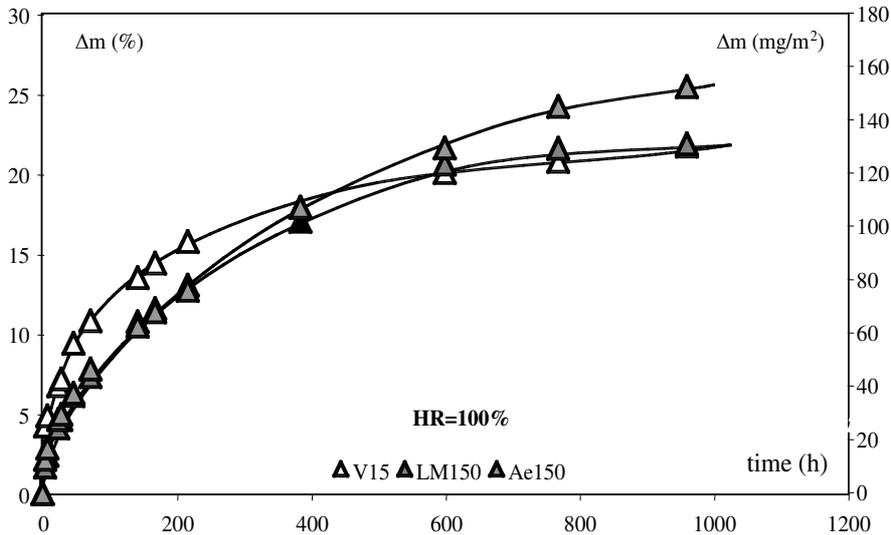


Figure 5.3: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm), en % et en mg/m^2 , des échantillons de V15, Ae150 et LM150 en fonction du temps, exposés à une HR de 100 %.

Comme précédemment, les points expérimentaux ont été lissés en utilisant la méthode de simplex à trois dimensions, sur la base des trois paramètres m_0 , Δm_{lim} et k de l'équation

(Ch..4. eq. 1). Seuls sont retenus pour le lissage, les points acquis 24 heures après le début du vieillissement, considérant qu'alors, la surface de silice est en équilibre avec l'atmosphère humide.

Des exemples de lissage des gains de masses expérimentales, exprimées en mg, sont donnés sur la figure 5.4, pour la silice V15 exposée aux trois HR 84, 92 et 100%.

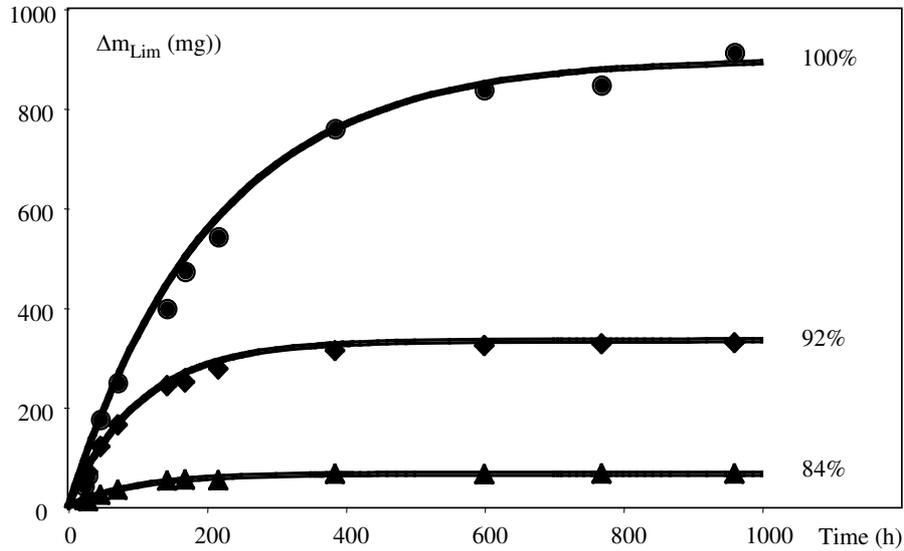


Figure 5.4: Evolution de l'augmentation de la masse (Δm)_{Lim} – points expérimentaux et courbes de lissage - pour la silice V15, liée à la sorption d'eau avec la durée de vieillissement, au-delà d'un jour et aux trois HR étudiées.

Le tableau 5.1 rassemble les principaux paramètres déduits du lissage des données expérimentales par une équation du premier ordre, les incréments en masse (Δm_{lim}) et par unité de surface (Δm_{lim}^S), au plateau, la constante cinétique (k) et la demi-durée (τ) en jours.

Tableau 5.1 : Paramètres de lissage des données expérimentales les incréments en masse (Δm_{lim}) et par unité de surface (Δm_{lim}^S), au plateau, la constante cinétique (k) et la demi-durée (τ) en jours.

Silices	V15			Ae150			LM150		
	84	92	100	84	92	100	84	92	100
$\Delta m_{Lim}(\%)$	1,4	7,6	19,9	1,6	6,2	32,9	1,3	6,1	25,4
Δm_{Lim}^S (mg/m ²)	0,09	0,51	1,33	0,11	0,41	2,19	0,09	0,41	1,69
k.10 ³ (h ⁻¹)	10,3	9,6	4,8	6,7	6,2	2	8,5	7,2	3,0
τ (Jours)	2,8	3,0	6,0	4,3	4,7	14,4	3,4	4,0	9,6

Demi durée $\tau = \text{Ln}(2)/(24.k)$

On constate que comme pour les silices de surfaces spécifiques plus élevées, la quantité d'eau adsorbée par ces trois silices de 150 m²/g augmente de façon quasi exponentielle avec l'HR. Toutefois, la silice V15 adsorbe moins d'eau pour une HR de 100%, se distinguant encore des deux autres.

La figure 5.5 suivante représente l'évolution de la constante cinétique (k) en fonction de l'HR, les valeurs mesurées pour les silices vieilles N20, T30 et T40 sont données à titre de référence.

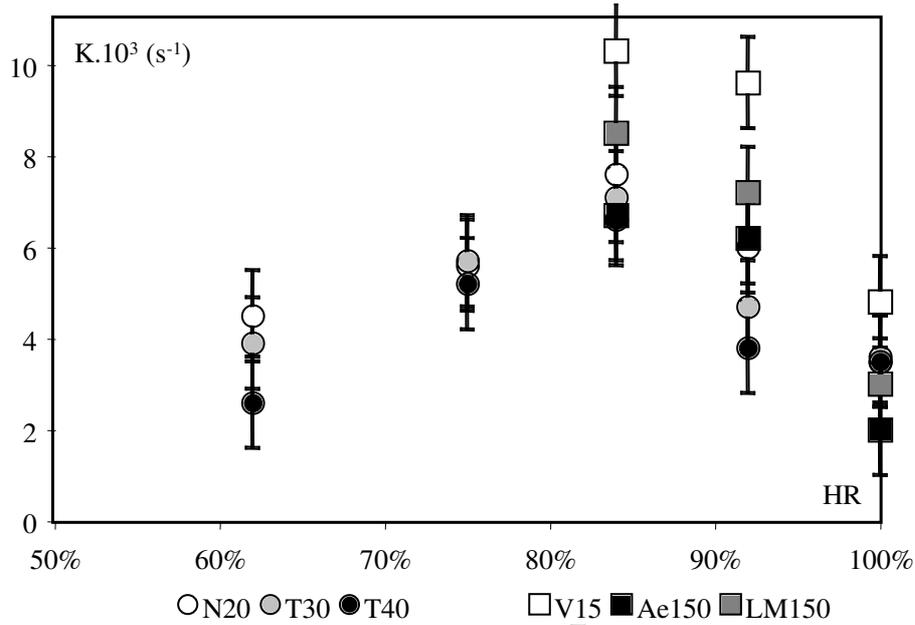


Figure 5.5: Variation de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C, pour les silices V15, LM150 et Ae150, Les données mesurées pour les silices N20, T30 et T40 étant données en référence.

Pour les trois HR étudiées, la constante cinétique (k) décroît d'une HR% de 84 à celle de 100%. Elle suit donc une tendance identique à celle déjà observée dans ce domaine pour les silices N20, T30 et T40. La silice V15 se distingue encore de tous les autres échantillons par des valeurs de constante cinétique significativement plus élevées, compte tenu des incertitudes de mesures estimées à $\pm 1.10^3 \text{ s}^{-1}$.

La chimisorption de l'eau a été à nouveau évaluée par le dosage chimique des silanol en surface des silices initiales et vieilles et par spectroscopie IR comme précédemment.

5.2. Mise en évidence de l'augmentation de la densité superficielle en groupes silanol

5.2.1. Dosage des groupes silanol par LiAlH₄

La densité superficielle en groupes silanol, présents sur les silices initiales et vieilles, a été mesurée, comme précédemment, par dosage des hydrogènes labiles par réaction avec LiAlH₄.

Le tableau 5.2 rassemble les valeurs mesurées sur les silices initiales (Init.) et vieilles aux différentes HR égales 84, 92 et 100%, pour une durée de vieillissement d'environ 1000 heures.

Tableau 5.2: Evolution de la densité en silanol des silices initiales et vieilles pendant environ 1000 heures, n_{SIOH} la densité en silanol par nm^2 et sa variation relative (Δn_{SIOH}) en %, la silice initiale étant prise en référence (Init.).

Silices	V15		Ae150		LM150	
	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}	n_{SIOH}	Δn_{SIOH}
Init.	2,11	0%	2,35	0%	2,27	0%
84%	3,44	63%	3,18	35%	3,27	44%
92%	3,66	73%	3,53	50%	3,83	69%
100%	4,09	94%	4,10	74%	4,19	85%

On constate :

- Que toutes les silices initiales présentent une densité en silanol presque égale, la V15 ayant la densité la plus faible,
- Que la silice V15 chimisorbe clairement plus d'eau que les silices Ae150 et LM15. Ceci démontre à nouveau la réactivité supérieure de cette silice par rapport aux deux autres.

La figure 5.6 représente la variation relative en % de la densité de silanol en fonction de l'HR, liée au processus de vieillissement. Les points correspondant aux densités mesurées pour les silices N20, T30 et T40 sont aussi représentées à titre de référence.

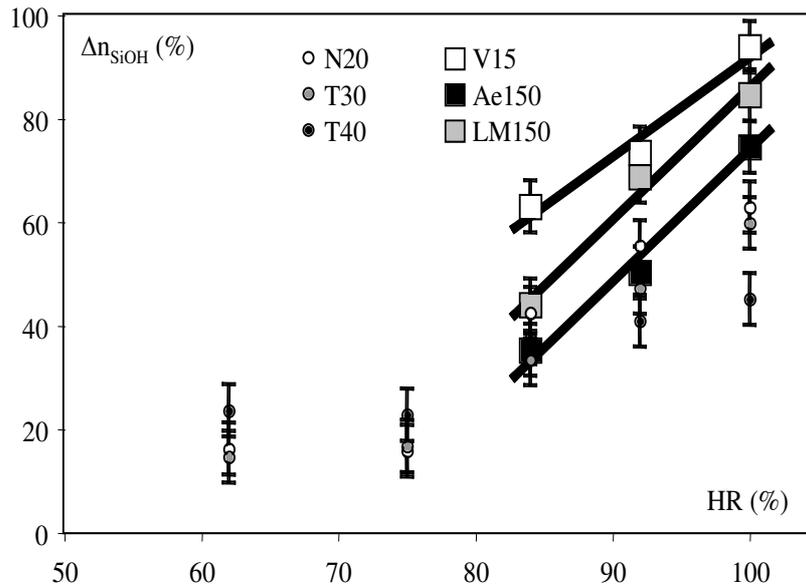


Figure 5.6: Variation relative en % de la densité de silanol en fonction de l'HR, liée au processus de vieillissement. Les points correspondant aux silices N20, T30 et T40 sont donnés à titre de référence.

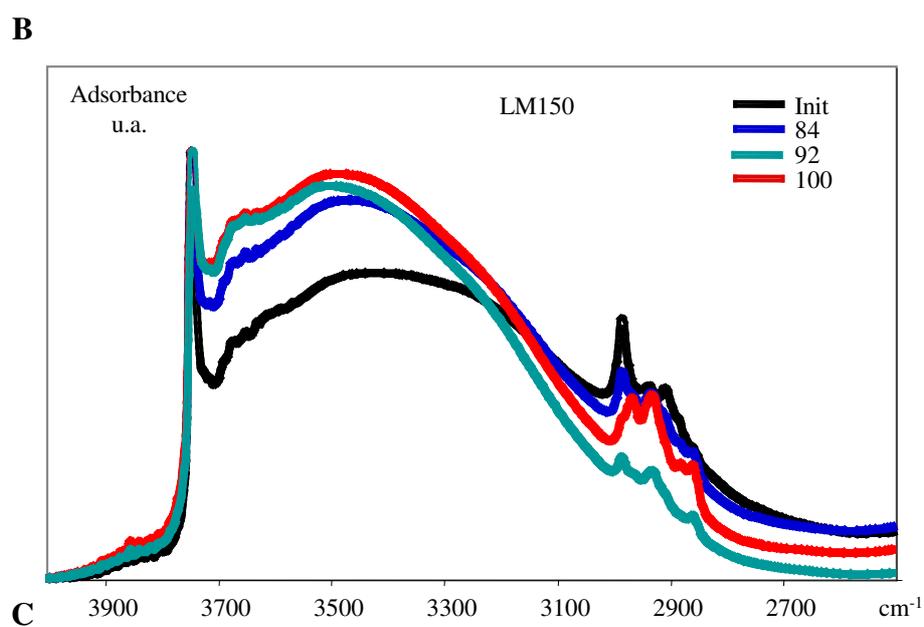
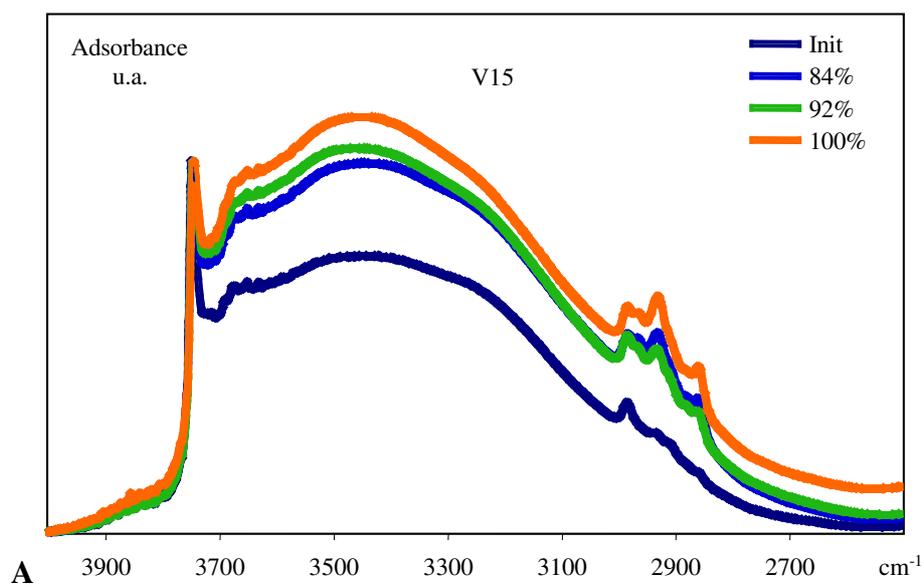
On observe que la silice V15 et dans une moindre mesure la silice LM15 chimisorbent nettement plus d'eau que les échantillons de surface spécifique supérieure N20, T30 et T40. La silice Ae150 a un comportement voisin de la silice N20.

Selon le modèle de formation proposé pour les silices pyrogéniques, plus la surface spécifique est faible, plus les silanol sont répartis aléatoirement sur la surface et plus la capacité de chimisorption de l'eau doit être importante.

L'augmentation notable de la densité locale en silanol doit pouvoir être observée par spectroscopie IR et se traduire par une diminution relative de la bande des silanol isolés par rapport à celles des silanol liés par liaison hydrogène.

5.2.2. Spectroscopie infrarouge (DRIFT) des silices initiales et vieilles

Les figures 5.7 (A, B, C) représentent les spectres des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles à des HR égales à 62, 84 et 92%.



C

Figures 5.7. Spectres des silices V15 (A), Ae150 (B) et LM150 (C) initiales et vieilles environ 1000 h, à des HR égales à 62, 84 et 92%.

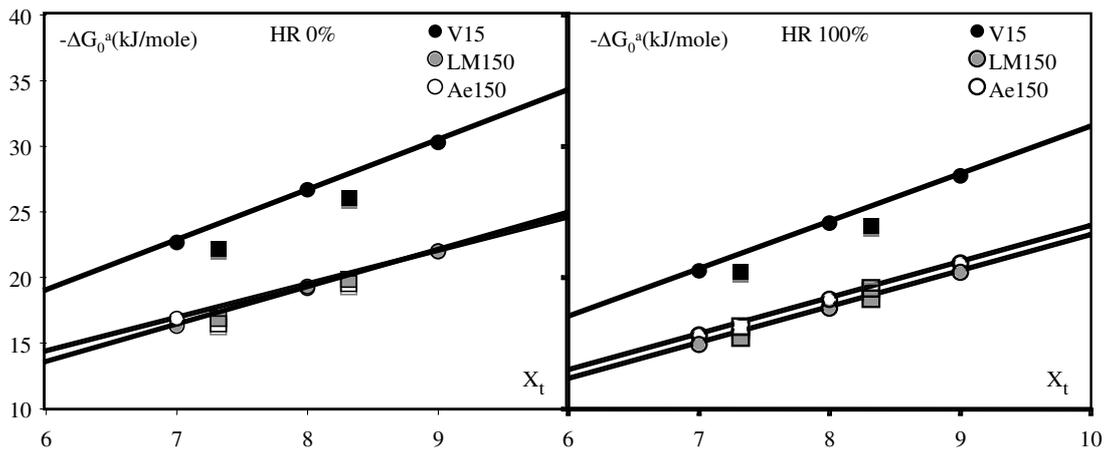
Comme attendu, il est observé une croissance relative importante des bandes des silanol liés. Des différences sont observées dans l'évolution des spectres avec l'HR qui sont difficiles d'interpréter. Il est à remarquer que pour la silice V15, les trois spectres des silices vieilles se surimposent presque ce qui serait lié à la plus forte réactivité de la surface de cette silice, liée à sa rugosité.

Comme précédemment, nous allons faire appel à la CGI à dilution infinie et concentration finie pour mettre en évidence la variation des propriétés de surface liée au processus de vieillissement.

5.3. Analyse CGI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

5.3.1. Analyse CGI-DI des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

Les propriétés superficielles des silices initiales et vieilles V15, LM150 et Ae150, sous humidité relative contrôlée : HR= 84%, 92% et 100% ont été étudiées. Les composantes dispersive (γ_S^D) et les indices de morphologie (I_M), ont été déterminées à 90°C, selon le protocole déjà décrit à l'aide des sondes alcanes linéaires suivantes : n-heptane (n-C7), n-octane (n-C8), n-nonane (n-C9) et des sondes cycloheptane (CC7) et cyclooctane (CC8). La figure 4.8 représente les variations des énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous une HR de 100%, afin de mettre en évidence l'influence du processus de vieillissement.



Figures 5.8: Variations de énergies libres d'adsorption en fonction de l'indice de topologie des sondes alcanes linéaires (symboles ronds) et cycloalcanes (symboles carrés), pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales (HR=0%) et vieilles (HR=100%).

On constate que la silice V15 se distingue très nettement des deux autres silices tant du point de vue de la rétention des alcanes que de celle des cycloalcanes, en étant nettement plus interactive, mais aussi du point de vue de la nanomorphologie puisque les points représentatifs de sondes cycliques se situent nettement sous la droite des alcanes. Cette silice est donc nanorangeuse à l'échelle moléculaire.

Par contre les silices LM150 et Ae150 se comportent de façon quasi identique et présentent une faible nanorugosité pour les silices initiales qui disparaît pour les silices vieilles. Le vieillissement n'a donc qu'une faible influence sur les propriétés superficielles des silices.

Pour aller plus loin, les valeurs des paramètres CGI-DI des silices étudiées sont reportées dans le tableau 5.3

Tableau 5.3: Caractéristiques IGC-DI des silices V15, LM150 et Ae150, initiales et vieilles, mesurées à 90°C.

	HR (%)	Init	84	92	100
V15	γ_S^D (mJ/m ²)	89	92	89	80
	I_M CC7	0,56	0,61	0,61	0,66
	I_M CC8	0,57	0,58	0,58	0,64
Ae150	γ_S^D (mJ/m ²)	40	45	44	46
	I_M CC7	0,78	0,91	0,95	0,93
	I_M CC8	0,80	1,02	0,99	0,98
LM150	γ_S^D (mJ/m ²)	49	43	44	46
	I_M CC7	0,89	1,05	1,07	0,88
	I_M CC8	0,93	1,04	1,06	0,95

Ces données confirment l'analyse des figures 5.1 et il est observé que:

- La composante dispersive de la V15 pratiquement le double de celle des silices Ae150 et LM150 quel que soit la valeur de l'HR auxquelles elles ont été exposées.
- Que le vieillissement n'a que peu d'influence sur l'indice de morphologie, si ce n'est que pour les silices Ae150 et LM150, la faible nanorugosité initiale disparaît dès l'exposition à une HR de 84% et que la V15 voit sa forte nanorugosité initiale décroître très faiblement.

Comme précédemment, nous avons mené une étude par CGI-CF à l'aide de la sonde isopropanol qui interagit fortement par liaison hydrogène forte avec les fonctions silanol.

5.3.2. Analyse CGI-CF des silices initiales et vieilles sous humidité contrôlée.

Les propriétés superficielles des silices initiales et vieilles V15, Ae150 et LM150 vieilles sous humidité relative contrôlée : HR= 84%, 92% et 100%, ont été étudiées par CGI-CF à l'aide de la sonde isopropanol (IP).

Suivant le protocole déjà adopté pour les silices de surface spécifique plus élevée, nous avons déterminé les indices d'irréversibilité et d'hétérogénéité.

Indice d'irréversibilité

Les valeurs des indices d'irréversibilité des silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous des HR égales à 84, 92et 100% sont reportées dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4: Variation des indices d'irréversibilité avec l'HR pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous HR contrôlée.

	HR (%)	0	84	92	100
$I_{IRR}(\%)$	V15	0,6	1,0	1,3	1,2
	LM150	0,1	0,2	0,4	0,1
	Ae150	0,1	0,1	0,3	0,3

On constate que les indices d'irréversibilité de tous les échantillons sont très faibles et n'augmentent que très peu avec l'HR d'exposition. Par contre ils sont significativement supérieurs pour les échantillons de la silice V15 que pour les silices LM150 et Ae150, preuve de la présence de sites plus énergétiques sur la première. Ceci est cohérent avec les valeurs de γ_s^D plus élevées, mesurées pour les V15.

Caractéristiques des isothermes : surface spécifique et constante BET

La surface spécifique et la constante BET pour la sonde isopropanol ont été déterminées par transformée BET de l'isotherme expérimentale. Les valeurs des surfaces spécifiques et des constantes BET mesurées sur l'ensemble des échantillons initiaux et vieillis sont reportées dans le tableau 5.5. Les valeurs de surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à 77K sont données à titre de référence.

Tableau 5.5: Variation des surfaces spécifiques et des constantes BET, mesurées pour les silices initiales et vieilles de V15, LM150 et Ae150, sous HR contrôlée.

	HR (%)	S _{N2} (m ² /g)	S _{IP} (m ² /g)	C _{IP}
V15	Init	137	112	47
	84	135	128	64
	92	-	116	62
	100	134	114	59
LM150	Init	-	116	42
	84	-	126	68
	92	-	119	67
	100	-	112	124
Ae150	Init	-	133	44
	84	-	125	41
	92	-	125	69
	100	-	137	101

La surface spécifique de la silice V15 est inférieure de l'ordre d'un tiers à celle mesurée à l'azote comme nous l'avons déjà observé pour les silices N20, T30 et T40. Nous avons vu que cet écart pourrait être lié au fait que la sonde isopropanol adopte des conformations différentes selon l'hydrophilie ou l'hydrophobie des sites d'adsorption. Compte tenu des incertitudes expérimentales assez importantes de l'ordre de ± 10 m²/g, les surfaces spécifiques varient peu avec le vieillissement.

D'un autre côté, les constantes BET n'augmentent que pour une HR supérieure à 84%, elles deviennent grandes pour l'HR de 100% pour les silices Ae150 et LM150, mais pas pour la silice V15, nouvelle preuve du comportement différent de cette dernière, différence attribuable à sa nanorugosité de la surface.

Le vieillissement a certainement aussi pour ces échantillons une influence sur l'hétérogénéité de la surface qui peut être appréhendé au travers des fonctions de distribution des énergies d'adsorption de la sonde.

Indices d'hétérogénéité

Les indices d'hétérogénéité des échantillons étudiés ont été déterminés par décomposition de la FDCA en une composante homogène et une hétérogène par application de la méthode déjà décrite. Leurs valeurs des indices d'hétérogénéité d'irréversibilité des silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous des HR égales à 84, 92 et 100% sont reportées dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6: Variation des indices d'hétérogénéité avec l'HR pour les silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous HR contrôlée

	HR (%)	0	84	92	100
I _{HET} (%)	V15	53	65	64	71
	LM150	53	60	66	68
	Ae150	50	63	65	71

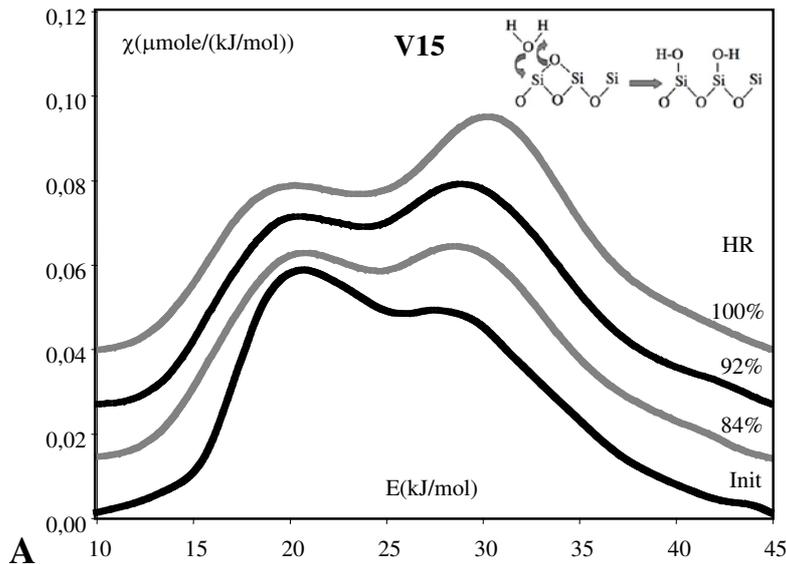
Nous pouvons constater que les indices d'hétérogénéité sont très proches pour les silices initiales et qu'ils augmentent avec l'HR. Leurs valeurs et leurs variations sont très voisines de celles mesurées sur les échantillons de surface spécifique plus élevées (c.f. tableau 4.6). Ceci prouve que les sites de hautes énergies détectés par CGI-DI et quantifiés par les indices d'irréversibilité ne contribuent pas notablement à l'hétérogénéité globale de la surface telle qu'elle est perçue par la sonde isopropanol.

Par contre, cette évolution est corrélée avec la croissance de la densité superficielle en silanol avec l'HR qui a été établie par dosage chimique (c.f. 3).

Nous allons maintenant comparer les fonctions d distributions calculées par application de l'approximation de Rudzinski –Jagiello (FDRJ)

FDRJ de l'isopropanol ds slices initiales et vieilles sous HR contrôlée

Les FDRJ de la sonde isopropanol, mesurées à 48°C, des silices V15, LM150 et Ae150 initiales et vieilles sous HR contrôlées sont représentées sur les figures 5.9 (A, B, C).



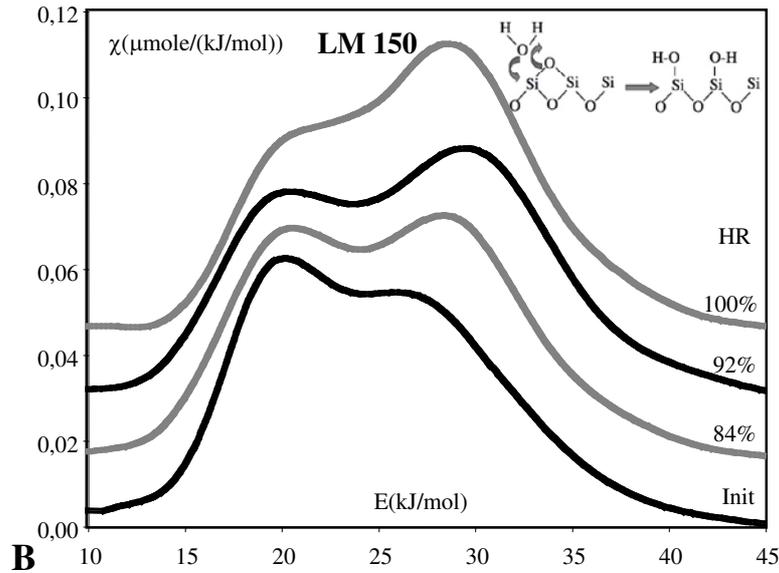


Figure 5.9: FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles V15 (A) et LM150 (B) sous HR contrôlée, mesurées à 48°C.

Comme nous l'avons déjà observé pour les échantillons initiaux et vieillis de N20, T30 et T40, ces FDRJ des échantillons V15 et LM150 présentent un caractère bimodal marqué, le pic de basse énergie correspond à l'interaction préférentielle de l'isopropanol avec des groupes siloxane, le pic à haute énergie à celles entre la fonction alcool et la fonction silanol par pont hydrogène.

De même, le pic de haute énergie voit son intensité relative augmenter avec l'HR, lié à la formation de nouveaux silanol corroborant les résultats de la spectroscopie IR et du dosage chimique de ces fonctions.

On peut constater aussi que la FD du V15 vieillie sous une HR de 100% présente une composante haute énergie moins intense que celle de la silice LM150 vieillie dans les mêmes conditions.

Par contre, si nous comparons la figure 5.9 (B) et la figure 5.10 suivante, nous observons que les silices initiales et vieilles se comportent de façon presque identique ce qu'indiquer déjà les variations des indices d'irréversibilité et des constantes BET.

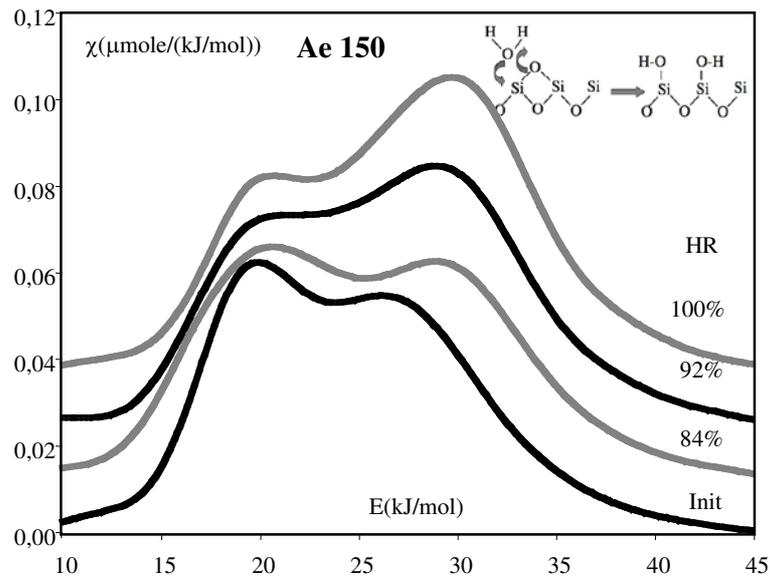


Figure 5.10: FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles V15 et LM150 vieilles sous HR contrôlée, mesurées à 48°C.

Comme précédemment, il est aussi observé un déplacement des maximums des deux pics avec la variation de l'HR de vieillissement. Le tableau 5.7 récapitule la position en énergie de ces maximums pour le pic de basse énergie (E_B) et haute énergie (E_H).

Tableau 5.7 : Positions en énergie des deux pics caractéristiques des FDRJ de l'isopropanol des silices initiales et vieilles N20, T30 et T40 sous HR contrôlée, mesurées à 50°C.

Silices	HR (%)	0	84	92	100
V15	E_B (kJ/mole)	19,8	20,2	20,5	20,5
	E_H (kJ/mole)	28,5	28,8	29,2	30,5
LM150	E_B (kJ/mole)	19,8	20,5	20,5	20,7
	E_H (kJ/mole)	26,5	28,8	29,5	29,2
Ae150	E_B (kJ/mole)	20,0	20,2	20,2	20,2
	E_H (kJ/mole)	26,7	29,0	29,2	29,5

Les valeurs en italique correspondent à des épaulements

Si la position du pic de basse énergie est relativement stable, compte tenu des incertitudes de mesure de $\pm 0,2$ kJ/mole, par contre un glissement net du maximum du pic de haute énergie vers les énergies élevées est observé. Il est de l'ordre de 2 kJ/mole entre la silice initiale et celles vieilles sous une HR de 100%. Ceci suggère à nouveau, une densification des groupes silanol en surface de ces silices vieilles et corrobore clairement les résultats obtenus par gravimétrie, spectroscopie IR et RMN.

Mais la encore, la silice V15 se distingue des deux autres par les valeurs plus élevées des positions du pic de haute énergie et par son glissement plus progressif. Ceci confirme bien que la rugosité de la surface de la V15 a une nette influence sur son hétérogénéité et sa capacité d'interaction.

Nous allons maintenant résumer nos principaux résultats dans le cadre de la discussion générale.

Chapitre 6

Discussion générale

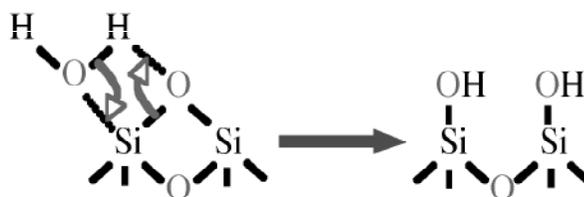
6. Discussion générale

Par la mesure de la variation de la densité de silanol en fonction de l'HR d'exposition, sur des échantillons vieillis durant environ 1000 heures, nous avons pu démontrer que les silices pyrogéniques peuvent chimisorber des quantités très importantes d'eau. Pour une HR de 100% cette adsorption irréversible de l'eau multiplie la quantité adsorbée par 1,5 pour la silice T40 à presque deux fois pour la silice V15. Ces mesures démontrent aussi qu'il existe un seuil d'HR vers 50%, en dessous duquel la silice reste stable.

Le suivi gravimétrique de la sorption de l'eau par ces silices confirme l'importance du phénomène puisque la masse des échantillons peut augmenter jusqu'à environ 60% pour les HR les plus élevées. Dans un premier temps, la mise en contact de la silice séchée avec l'atmosphère d'HR contrôlée, induit un phénomène de physisorption rapide, en moins de 24 heures, qui contribue à une première augmentation de masse. Puis le processus de chimisorption beaucoup plus lent prend le relais et mène à une croissance de la masse encore plus importante.

Par lissage des points expérimentaux par une loi cinétique du premier ordre, correspondant à des durées d'expositions supérieures à 24 heures, il est possible de séparer les deux contributions et donc de déterminer la quantité d'eau fixée, physisorbée et chimisorbée, liée au processus de vieillissement.

Ces deux expériences démontrent clairement que le vieillissement des silices pyrogéniques est lié à l'ouverture des ponts siloxane par chimisorption d'eau, selon la réaction schématisée suivante :



Mais elles n'apportent aucune information sur le mécanisme d'hydratation de la surface et notamment si l'ouverture des ponts siloxanes se produit de façon aléatoire sur l'ensemble de la surface ou s'il existe un processus coopératif notamment avec les groupes silanol préexistants.

Deux données de la littérature sont en faveur de la deuxième hypothèse :

- 1- Les silices complètement déhydroxylées à haute température ($>1000^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la densité résiduelle en fonction silanol est nettement inférieure à 1, sont hydrophobes et sont très difficile à réhydroxyler,
- 2- Par comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau, du chlorure de méthylène et de l'azote, BRENDLE et coll. (2005) ont mis en évidence que les silices pyrogéniques présentent une structure « patchwork » formée de domaines hydrophiles (fonctions silanol) et hydrophobes (ponts siloxane)

BRENDLE et coll. (2005a et 2005b) en ont déduit un modèle d'adsorption multicouche à la surface d'une silice pyrogénique qui rend compte de son caractère partiellement hydrophile et qui est représenté sur la figure 6.1.

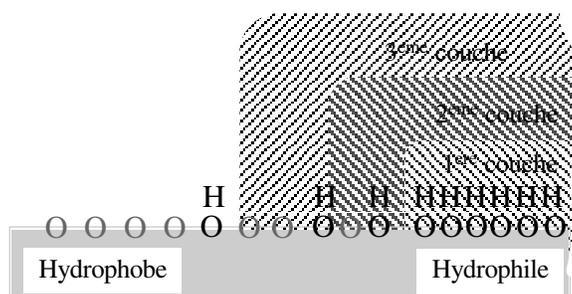


Figure 6.1: Représentation schématique de l'adsorption multicouche de l'eau à la surface de la silice pyrogénique.

Selon le modèle, l'eau va d'abord s'adsorber aux HR inférieures à 50% sur les sites les plus hydrophiles formant une première monocouche. Puis en augmentant l'HR, une deuxième monocouche est créée qui va déborder sur les bords de la première zone, rentrant ainsi en contact avec les premiers ponts siloxane. Une troisième couche mettra en contact l'eau, avec des zones de plus en plus riches en ponts siloxane.

Si maintenant, nous considérons qu'une surface totalement hydroxylée (de 6 à 8 SiOH/nm², cas des silices précipitées) n'est pas susceptible de chimisorber notablement de l'eau et qu'il en va de même pour les zones hydrophobes uniquement constituées de ponts siloxane. Alors ce sont les zones où coexistent des fonctions silanol et des ponts siloxane à la frontière entre domaines

hydrophiles et hydrophobes qui participeront à la réaction de chimisorption, c'est ce que schématise la figure 6.2 suivante :

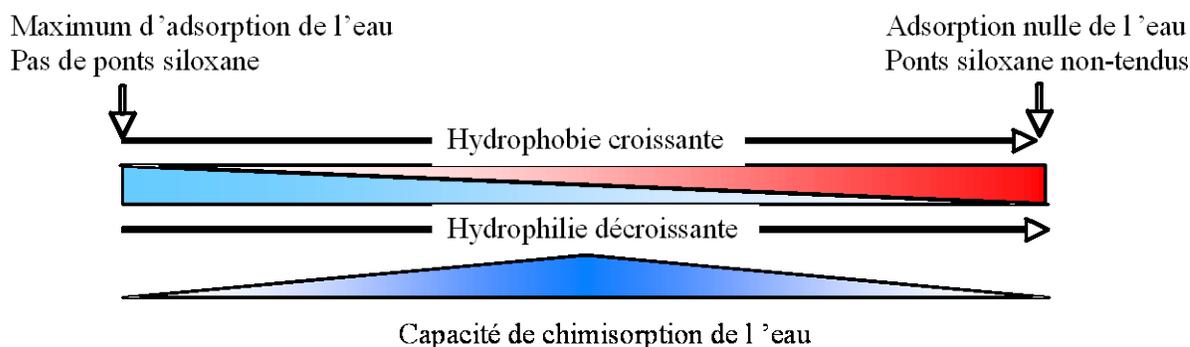


Figure 6.2: Représentation schématique de la capacité de chimisorption de l'eau en fonction de la balance hydrophile/hydrophobe de la surface de la silice pyrogénique.

Cette simple analyse du phénomène va nous permettre de rendre compte de l'observation inattendue mise en évidence par le suivi gravimétrique, c'est-à-dire, le passage de la constante cinétique de sorption de l'eau par un maximum net pour une humidité relative de 84% pour tous les échantillons étudiés comme le rappelle la figure 6.3.

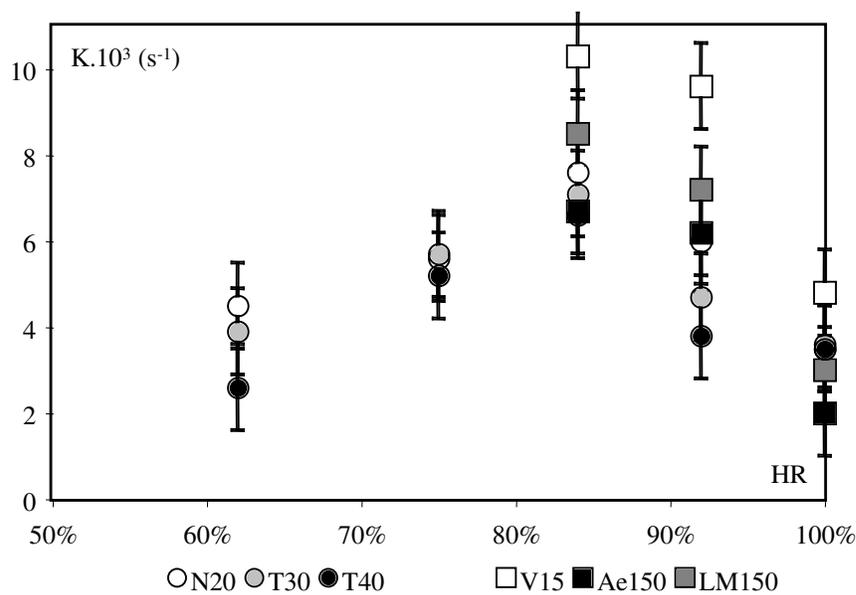


Figure 6.3: Variations de la constante cinétique (k), en fonction de l'HR, mesurée à 22,5°C, pour les échantillons V15, LM150, Ae150, N20, T30 et T40.

Compte tenu du modèle ci-dessus, à 84%, une HR où une adsorption multicouche intervient certainement, les patches multicouches d'eau adsorbée interceptent des domaines où cohabitent à la fois, pont siloxane et groupes silanol. En dessous de 84%, la zone couverte par l'eau est pauvre en ponts siloxane. Au-dessus de 84%, les nouvelles zones recouvertes par l'eau contiennent de moins en moins de silanol pouvant fixer l'eau à la surface de la silice, d'où un ralentissement global de la cinétique de chimisorption. Une interprétation qui soutient l'hypothèse d'un processus coopératif impliquant les groupes silanol dans l'ouverture des ponts siloxane vicinaux et qui mène à une densification locale de la couverture de la silice par les silanol.

Cette densification explique la variation importante de l'intensité relative de la bande des silanol liés, par rapport à celle de la silice initiale, même pour les HR les plus faibles (c.f. figures 4.8 A, B, C et 5.7 A, B, C)

Mais un autre facteur peut influencer la cinétique de chimisorption de l'eau et l'intensité du phénomène, c'est la réactivité des ponts siloxane. Est-elle constante en tout point de la surface ou est-elle variable ?

Nous ne disposons pas d'évidences expérimentales permettant de répondre à cette question. Toutefois, un examen plus approfondi du modèle de formation des particules primaires à partir des proto-particules, proposé par BALARD et coll (2000b), doit permettre d'apporter une réponse, à cette question. Ce mécanisme est rappelé sur la figure 6.4.

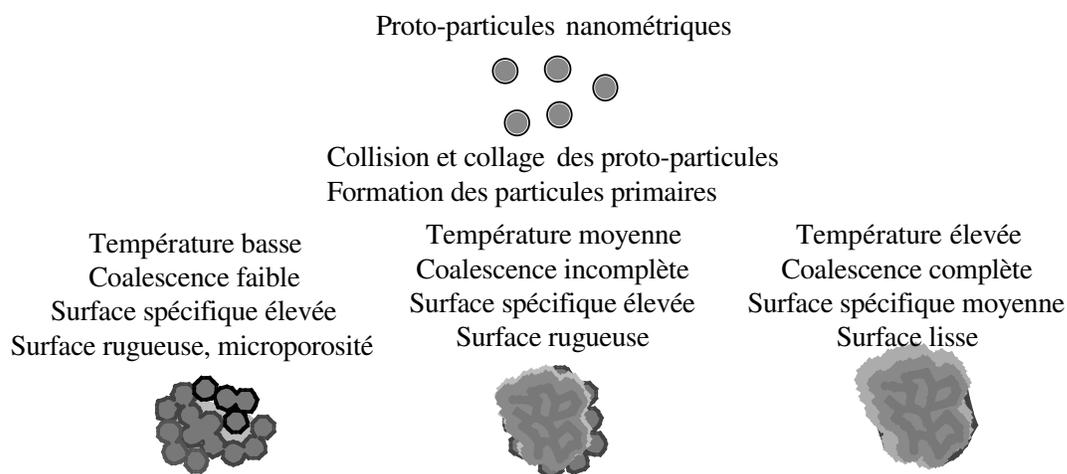


Figure 6.4: Mécanisme de formation des particules primaires. Influence de la température de la flamme sur la surface spécifique et la rugosité superficielle.

Bien que la silice fondue se caractérise par une viscosité élevée, à haute température, la viscosité de la silice sera relativement faible et la coalescence va être complète et la surface est lisse, il va alors se former des particules primaires présentant une surface lisse et un diamètre élevé. A l'inverse dans une flamme plus froide, la coalescence va être incomplète, la surface rugueuse et un diamètre faible.

Mais cette coalescence plus ou moins complète implique un refroidissement inhomogène de la particule primaire formée, les parties les plus externes se refroidissant en premier, celui du cœur de la particule étant forcément plus lent. C'est ce que schématise la figure 6.5.

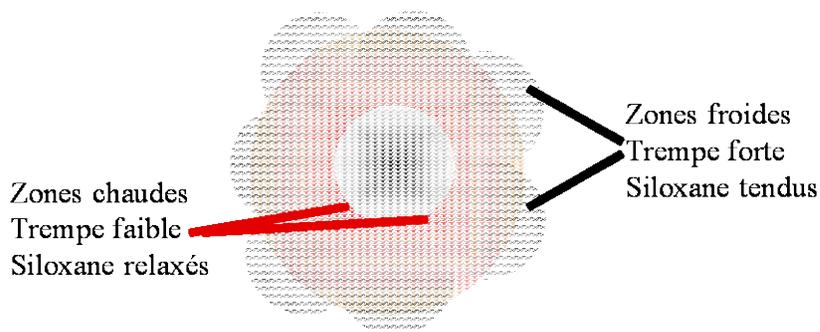


Figure 6.5: Représentation schématique de la répartition des températures à la surface d'une particule primaire rugueuse au cours de refroidissement.

En s'éloignant de la zone de la flamme, la particule primaire très chaude est vraisemblablement totalement déhydroxylée, au cours de sa descente dans le réacteur, ce sont les parties les plus externes de la particule qui vont se refroidir en premier tandis que dans le creux des joints de coalescence, le refroidissement sera plus lent.

Ce phénomène aura deux conséquences. Les parties les plus externes vont subir une trempe rapide ce qui mène à des ponts siloxane instables et donc réactifs. Elles seront donc le point de départ de la réaction d'hydratation au contact de l'eau de combustion, dans le réacteur, puis lors de la première semaine de stockage au contact de l'humidité atmosphérique. Par contre dans les creux, le refroidissement plus lent génèrera des siloxane moins tendus et donc peu réactifs.

Ce modèle explique l'organisation de la surface en zones hydrophiles et hydrophobes et l'arrêt de la réaction d'hydratation, dans les conditions standards de stockage, limitant la densité en silanol à environ $2,4 \text{ SiOH/nm}^2$.

Seule l'exposition prolongée à des HR élevées comme cela a été réalisé dans le cadre de notre étude permet de faire repartir le processus d'hydratation, portant la densité en silanol à environ 3,5 SiOH/nm².

Une telle densité, nettement inférieure à celle qui ont été mesurée sur les silices précipitées, comprises entre 6 et 8 SiOH/nm², nous permet d'exclure la formation d'une éventuelle couche d'acide polysilicique en surface de la silice vieillie.

La conservation de la morphologie de la surface a été prouvée par :

- 1- L'invariance des indices de morphologie, mesurées par CGI-DI,
- 2- La stabilité des surfaces spécifiques au cours du vieillissement, établie tant par l'adsorption d'azote à 77K que par CGI-CF à l'aide de la sonde isopropanol,

Ceci exclut à nouveau la possibilité de la formation d'une couche d'acide polysilicique.

Bien entendu, le changement de la fonctionnalité de la surface liée à l'apparition de nouveaux groupes silanol induit un changement des propriétés superficielles notamment du point de vue des interactions par liaisons hydrogène.

Ce phénomène est clairement démontré par l'évolution des fonctions de distribution des énergies d'adsorption de l'isopropanol, en fonction de l'HR pour une durée d'exposition d'environ 1000 heures.

La composante de haute énergie liée aux interactions par liaison hydrogène entre silanol et la fonction alcool de la sonde croît notablement tandis que son maximum glisse vers les hautes énergies, prouvant la formation de structures hydroxylées plus interactive. L'augmentation notable de la constante BET de l'isopropanol corrobore cette croissance de l'interactivité.

Par contre la composante basse énergie attribuable aux interactions non spécifiques entre la sonde et les ponts siloxane non polaires reste stable en position et décroît en intensité relative.

Selon la surface spécifique et la rugosité de surface des différences de comportement sont observées (la silice V15 exclue).

L'augmentation de la surface spécifique et corrélativement celle de la rugosité superficielle diminue la capacité de chimisorption et la valeur de la constante cinétique. Ceci est cohérent avec le modèle de surface qui postule que sur les surfaces spécifiques les plus élevées et les plus rugueuses, telle la silice T40, la densité locale en silanol est plus élevée, limitant la réactivité de

la surface, tandis que les joints de coalescence sont plus relaxés et donc moins réactifs, contrairement au cas des silices AE150 et LM150.

Enfin, toutes ces silices présentent aussi des évolutions de leurs hétérogénéités superficielles très voisines, la rugosité superficielle n'ayant pas l'air de jouer un rôle important de ce point de vue et pour la sonde isopropanol.

Reste que la silice V15 que nous avons eu à analyser a un comportement particulier. Selon le modèle de formation des particules primaire, avec une surface spécifique de $150 \text{ m}^2/\text{g}$, elle devrait être plane à l'échelle moléculaire comme les silices AE150 et LM150, ce qui n'est pas du tout le cas. Cette rugosité lui confère une capacité de chimisorption de l'eau plus faible que celle des deux autres silices de même surface et une cinétique plus rapide. Pour un HR de 100%, sa fonction de distribution diffère aussi notablement de celles des deux autres.

D'où provient cette rugosité qui ne prévoit pas le modèle proposé, nous n'avons à ce jour aucune explication satisfaisante, en partie dans la mesure où ses paramètres de synthèse nous sont inconnus, car couverts par le secret industriel.

En conclusion, nos résultats corroborent la validité du modèle de vieillissement proposé, basé sur celui décrivant le mode de formation et de fonctionnalisation des particules primaires. Ils en montrent aussi les limites bien que cette étude ait porté sur des produits d'une pureté élevée (>99,5%), mais dont les propriétés sont influencées par les paramètres du processus industriel.

Conclusion

Notre étude avait pour objectif de comprendre les modifications susceptibles de se produire à la surface des silices pyrogéniques dont la surface spécifique varie de 150 à 400 m²/gr, lorsqu'elles sont exposées jusqu'à environ 1000h, à une humidité relative variable comprise entre 62 et 100 %.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement de trois premières silices pyrogéniques (N20, T30, T40) de la société Wacker de 200, 300 et 400 m²/gr respectivement. Ces silices ont été exposées à différentes taux d'humidités relatives et la prise de poids des échantillons a été suivie à intervalles réguliers,

Cette étude gravimétrique a permis d'observer deux étapes dans l'évolution de la masse des échantillons :

- Une augmentation de masse très rapide s'achevant au bout d'un jour, attribuable à la mise en équilibre de la silice initiale mis en contact avec une atmosphère d'HR contrôlée.
- Un accroissement plus lent qui est lié au processus de vieillissement qui s'étale sur environ mille heures.

Les points expérimentaux ont été lissés en utilisant une méthode simplex à trois dimensions et en admettant que l'augmentation de la masse suit une cinétique de premier ordre. Cette approche a fourni une bonne évaluation de l'incrément limite de masse et de la constante cinétique,

La différence de la quantité d'humidité relative adsorbée entre les trois silices est notable à partir de 84% d'HR et devient très grande à 100% d'HR.

La silice N20 présente la plus grande capacité de sorption par unité de surface quelle que soit l'humidité adsorbée, les deux silices T30 et T40 se comportent de façons presque identiques.

Ces différences de comportement doivent être liées à la morphologie de surface, la N20 étant plane à l'échelle moléculaire tandis que les deux silices T30 et T40 présentent une rugosité de surface importante.

Du point de vue de la cinétique de sorption, il a été mis en évidence que la constante cinétique passe par un maximum pour une HR de 84% ce qui était un résultat inattendu.

La mise en évidence de l'augmentation de la densité superficielle en groupes silanol due au processus de vieillissement a été obtenue par dosage des hydroxyles par réaction avec LiAlH₄. Il est observé une nette augmentation de cette densité pour des HR croissantes, à 100% de HR, elle croit de 47% pour la T40, 53% pour la T30 et 65% pour la N20, ce qui corrobore les résultats établis par gravimétrie.

Toutefois la densité limite en silanol reste légèrement inférieure à 4 SiOH/nm^2 , bien inférieure à celle mesurée sur les silices précipitées ce qui permet d'exclure l'hypothèse de la formation de structure polysilicique.

Le dosage des silanol mets aussi en évidence qu'il existe un seuil d'HR d'environ 50% en dessous duquel la silice reste stable.

La spectroscopie IR (DRIFT) des silices N20, T30 et T40 initiales et vieilles à des HR égales à 62, 84, 92% montre un accroissement important des bandes caractéristiques des silanol liés par ponts hydrogène, témoignant d'une densification des groupes silanol au cours du vieillissement, suggérant que ce sont les ponts siloxane au voisinage de groupes silanol qui s'ouvrent en premier.

La RMN du silicium montre une évolution détectable mais relativement peu importante entre les spectres des silices initiales et ceux des silices vieilles sous une HR 100% pour les trois silices N20, T30, T40. Le vieillissement induit un accroissement relatif important de la contribution des siliciums Q1 portant un seul groupe silanol (silanol isolés ou vicinaux). Cette observation est compatible avec l'hypothèse d'une densification des silanols. Par contre la composante Q2 (silanol géminés) est très faible, un autre argument permettant d'exclure la formation d'acide polysilicique.

L'apparition de nouveaux groupes silanol va induire un changement des propriétés superficielles de silices, notamment du point de vu de leurs propriétés d'adsorption.

Les résultats obtenus par CGI-DI ont confirmé nos travaux de mastère, la composante dispersive augmente avec la surface spécifique tandis que l'indice de morphologie décroît ceci est relié a la morphologie de surface, la silice N20 est plane à l'échelle moléculaire et la silice T40 est rugueuse. Par contre, il est observé que le vieillissement n'induit pas de changement notable ni de la composante dispersive de l'énergie de surface, ni de l'indice de nanomorphologie, ce qui prouve que le processus de vieillissement ne modifie pas la morphologie de surface ce qui n'aurait pas été le cas s'il s'était formé une couche d'acide polysilicique.

Puis une étude de l'évolution de l'hétérogénéité superficielle sous l'influence du vieillissement a été menée par CGI-CF.

Tant la CGI-CF en utilisant la sonde i-propanol que l'adsorption d'azote à 77K ont montré que la surface spécifique ne change pas quelque soit les conditions de vieillissement témoignant à nouveau l'invariance de la morphologie superficielle. Par contre la constante BET de l'isopropanol augmente notablement lors de l'exposition à une HR de 100%

démontrant une augmentation notable de la polarité de la surface, liée aux interactions par ponts hydrogène entre la sonde et les groupes silanol.

L'évolution des fonctions de distribution des énergies d'adsorption de cette sonde met en évidence une augmentation très nette et un glissement significatif vers les hautes énergies de la composante haute énergie liée, elle aussi, à l'interaction par liaison hydrogène qui est en accord avec la croissance du nombre de silanol superficiels.

Une étude similaire a été réalisée sur trois silices de même surface spécifique voisine de $150\text{m}^2/\text{gr}$ mais provenant de trois producteurs différents : Wacker-V15, Cabot-LM150 et Evonik-Ae 150.

Le suivi gravimétrique de la sorption d'eau au cours du temps montre que la silice V15 possède une vitesse de sorption plus grande que celles des deux autres échantillons de silices. Par contre, à 100% de HR, la V15 adsorbe la quantité d'eau la plus faible. Mais, le dosage des silanol par LiAlH_4 montre clairement que la silice V15 chimisorbe plus d'eau que les silices LM150 et Ae150. Enfin, cette différence de comportement de V15 avec les deux autres silices a été aussi observée par CGI-CF. Ceci confirme bien que la rugosité de la surface de la V15 influe sur sa réactivité.

En conclusion, notre étude a montré que:

- La surface des silices pyrogénique varie notablement pour des HR supérieures à 50% à cause de la chimisorption de l'eau adsorbée par ouverture des ponts siloxane et qu'elles sont susceptibles d'évoluer dans des conditions de stockage à température ordinaire si elles sont exposées à de fortes humidités relatives.

- La cinétique de vieillissement passe par un maximum pour une HR égale à 84% ce qui s'explique en tenant compte d'une répartition inégale des groupes silanol à la surface de la silice liée dont rend compte le modèle de formation des particules primaires dans la flamme et du fait que la chimisorption en surface de silice a lieu de préférence dans les zones où coexistent des fonctions silanol et des ponts siloxane.

- Les conditions de formation des silices pyrogénique influent notablement sur leurs propriétés de surface, la rugosité de surface étant plus importante que la surface spécifique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

_Références	_pages
ANTAKLI S.C., SERPINET J., Journal of Chromatography A. (1987) V 460, 121-262.	16
BALARD H. PAPIRER E., Characterization and modification of fillers for paints and coatings, Prog. Org. Coat. (1993), 22, 1-17.	24
BALARD H., SAADA A., HARTMANN J., AOUADJ O., PAPIRER E., “Estimation of the surface heterogeneity of fillers by inverse gas chromatography”, Makromol . Chem, Macromol Symp.(1996) 108, 63-80.	29
BALARD H., AOUADJ O., PAPIRER E., “Monitoring by IGC of the variation of the surface energetic heterogeneity of ground muscovite samples”, Langmuir. (1997a), 13, 1251	25, 29
BALARD H. “Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by IGC method”, Langmuir.(1997b), 13, 1260	28
BALARD H. BRENDLE E., PAPIRER E., “Determination of the acid/base properties of solid surfaces using IGC: advantages and limitations, in Acid-Base Interactions” in “Relevance to Adhesion Science and Technology”, K.Mittal ed., VSP, Utrecht (Netherlands). (2000a), 14-35.	1, 32, 35
BALARD H. PAPIRER E., KHALFI A., BARTHEL H., WEIS J., “Initial and silylated silica surfaces: Assessing polydimethylsiloxane- silica interactions using adsorption techniques”, in “Organosilicon IV: From molecules to materials” Eds. N.AUNER and J.WEIS, J.Wiley, Weinheim, Germany .(2000b), 773-792	25, 34, 37
BALARD H. MAAFA D., SANTINI A. , DONNET J.B., Journal of Chromatography (A) .(2008), 1198-1199, 173-180	64, 69
BALARD H. DONNET J-B., OULANTI H., GOTTSCHALK-GAUDIG T., BARTHEL H., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. (2011), 378, 1-3, 38-43	1, 21
BARTHEL H., ACHENBACH F., MAGINOT H., Proc. Int. Symp. on Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers (MOFFIS 93) . (1993), 301.	8, 30, 54
BARTHEL H. Colloids and Surfaces, A: Physicochem.Engng Aspects. (1995), 101, 217	29, 34, 35, 36
BARTHEL H., BALARD H., BRESSON B., BURNEAU A., CARTERET C., LEGRAND A.P., “Hydroxylation of Amorphous Fumed Silicas demonstrated by IGC, Solid State NMR and IR Spectroscopies” in “Organosilicon V: From molecules to materials” Eds. N.AUNER and J.WEIS, J.Wiley, Weinheim, Germany. (2003), 746- 751	15
BELLAMY L.J., PACE R.J., Spectrochemistry Acta A. (1966), 22, p. 525.	19
BOEHM H.P., SCHNEIDER N., Z.Anorg. Calg. Chem. (1959), 301, 326.	16
BRENDLE E., PAPIRER E., A new topological index for molecular probes used in IGC for the surface nanorugosity evaluation. I) Method of evaluation, Journal of Colloid Interface Science., Vol 194, N°1. (1997a), 207-216.	24, 25

- BRENDLE E., PAPIRER E.**, A new topological index for molecular probes used in IGC. **24,25**
 II) Application for the evaluation of the solid surface specific interaction potential, *Journal of Colloid Interface Science.*, Vol 194, N°1. (1997b), 217-224
- BRENDLE E., OZIL F., BALARD H., BARTHEL H.**, “Adsorption of Water on Fumed Silica” in "Organosilicon Chemistry VI – From Molecules to Materials", Eds. N.AUNER and J.WEIS, J.Wiley, Weinheim, Germany. (2005), 888-894 **34, 35, 36,90**
- BRENDLE E., Ozil F., Balard H., Barthel H.**, « Methylene chlorid adsorption behaviour », in "Organosilicon Chemistry VI – From Molecules to Materials", Eds. N.AUNER and J.WEIS, J.Wiley, Weinheim, Germany., (2005), 895-901 **35**
- BRONNIMANN C.E., ZEIGLER R.C., MACIEL G.E.**, Proton NMR study of the dehydration of the silica surface. *Journal of the American Chemical Society.* (1988), 110, p. 2023 **18**
- BURNEAU A., HUMBERT B.**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 75, 10. (1993), 111-121 **12**
- BURNEAU A. and GALLAS J-P.**, Hydroxyl groups on silica surfaces. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd. (1998) **17, 18, 19, 58**
- CHUANG, I-S. and MACIEL G.E.**, Probing Hydrogen Bonding and the Local Environment of Silanols on Silicas Surfaces via Nuclear Spin Cross Polarization Dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 118. (1996) , 401-406. **18**
- COMARD M.P., CALVET R., DELCONFETTO S., J.DODDS and BALARD H.**, Macromolecular symposium 169. (2001), 19- 34 **25**
- CURTHOYS G, DAVIDOV V.Y., KISELEV A.V.**, *Journal of Colloid Interface Science.*, (1974)46, 52. **19**
- DONNET J.B., LI J.Y., WANG T.K., BALARD H., BURNS G.T.**, “Characterization of silica xerogels by IGC at zero surface coverage and in finite concentration”, *Rubber Chemistry and Technology*, **73**. (2000), 634-646 **29**
- DONNET.J.B., BALARD H., NEDJARI N., HAMDI B., BARTHEL H., GOTTSCHALK-GAUDIG T.**, *Journal of Colloids and Interfaces Sciences A* 328-1. (2008), 5-19 **29, 64**
- DORIS G.M., GRAY D.G.**, Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers, *Journal of Colloid Interface Science.*, Vol 77, N°2.(1980), 353-362. **24**
- EHRBURGER F. in LEGRAND A.P.**, ed. : *The Surface Properties of Silicas*, John Wiley&sons, Ltd. (1998),83-137 **7**
- ESTELLA J., ECHEVERRIA J.C., LAGUNA M., GARRIDO J.**, *Journal of Microporous and mesoporous materials.* (2007),102, p274, 282 **20**
- ETTLINGER M.**, Colloidal silica, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Es Elvers B, A23. (1993), 614-626 **14**
- FERRARI, A.M., GLIENGO P.U., GARRONE E.**, Geminal silica hydroxyls as adsorbing sites: an ab initio study. *Journal of Physical Chemistry.* (1993) , 2671. **16, 19**
- FOWKES F.M., DWIGHT D.W., COLE D.A., HUANG T.C.**, *Journal of Non-Cryst. Solids.* (1990), 120, 47. **16**

- FUBINNI, B.** and al. Structural and induced heterogeneity at the surface of some SiO₂ polymorphs from the enthalpy of adsorption of various molecules. *Langmuir*, 9. (1993) , 2712 **19**
- GALLAS, J.P., BINET C.,** Autoassociation du cyclohexanol. II - Caracteristiques spectroscopiques des vibreurs $\nu(\text{OH})$ dans les complexes d'autoassociation. *Journal of Mol. Liquids.* (1984), 29, 185 **19**
- GORLOV Y.L., NESTERENKO A.M., CHUIKO A.A.,** *Coll.Surf. A: Physicochem.Engng Aspects.* (1993), 106, 83. **16**
- GRILLET Y., LLEWYN. P.L,** in The surfaces properties of silicas, Ed. A.P. Legrand John Wiley, Chichester UK . (1998) , 36 – 81 **22**
- HADJAR H. BALARD H. and PAPIRER E.,** *Colloids and Surfaces A*,99, (1).(1995), 45- 51 **25**
- HAIR M.L., HERTL W.** *Journal of Physical Chemistry*, 73. (1969) , 2372. **16**
- HURD A.J. FLOWER W.L.** *Journal of .Colloid and Interface Science.* (1987), 122, 178 **8, 37**
- ILER R.K.,** *The Chemistry of Silica.* London, John Wiley & Sons Ltd, . (1979), 639 **3, 12,17**
- JADA A., AIT CHAOU A.,** *Fuel*, 81. (2002), 1669-1678 **12**
- JADA A., AIT CHAOU A.,** *Journal of Petroleum Science and Engineering*,, 39. (2003), 287-296 **12**
- JAGIELLO J., SCHWARZ J.A.,** Local exact and approximate solutions of the adsorption integral equation with a kernel of a Langmuir-like isotherm: determination of adsorption energy distribution, *Journal of Colloid Interface Sci.*, Vol 146, N°2. (1991), 415-424 **28**
- JANSEN J., KRAUS C.,** *Rubber Chemistry and Technology*, 44. (1971),1287-1296 **45**
- KLIER. K. ZETTLEMOYER A.C.,** Water at Interfaces: Molecular Structure and Dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58 (2). (1977), 216-229. **18**
- LEGRAND A.P. , HOMMEL H., TUEL A., VIDAL A., BALARD H., PAPIRER E., LEVITZ P., CZERNICHOWSKI M., ERRE R., VAN DAMME H., GALLAS J.P., HEMIDY J.F., LAVALLEY J.C., BARRES O., BURNEAU A. et GRILLET Y.** “Hydroxyles of silica powders”,*Adv. Colloid Interface Sci.*, 33. (1990), 91- 330. **16,17**
- LEGRAND A.P. TAÏBI H., HOMMEL H., TOUGNE P.,** and Leonardelli S., *Journal of Non-Cryst. Solids.* (1993), 155,122. **13**
- LEGRAND A.P.** “The surfaces properties of silicas”, Ed. A.P. Legrand, John Wiley, Chichester UK. (1998) **3**
- LIGNER G. BALARD H., VIDAL A., PAPIRER E.** *Journal of Colloid and Surface. Sci.*,133. (1989), 200- 210 **14**
- MACIEL G.E., SINDORF D.W,** Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Surface of Silica Gel by Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society*, 102. (1980), 7606-7607. **17**
- MATHIAS J., WANNEMACHER G.,** *Journal of Colloid and Interface Science*,Vol.125,N°.1. (1988), 61-68 **43**
- MOREL B.** Thèse de l’Université Rabelais, (2008) (Tours, France) **1, 3, 20**

- MOREL B.** *Powder Technology*, 190, 1–2, 5. (2009), 225-229 **1, 3,17, 20,22**
- NACCACHE C., IMMELIK B.** *Journal of Physical Chemistry.* (1962), 359. **16**
- PAPIRER E., KESSAÏSSIA Z., BALARD H.,** *Bull.Soc.Chim.France*, 5-6, I. (1981), 441. **17**
- PAPIRER E., BALARD H., BRENDLE E., LIGNIERES J.,** “Inverse gas chromatography investigation of the surfaces characteristics of stainless steel tubings”, *J.Adhesion Sci.Technol.*, 10,(12). (1996), 1401-1411. **29**
- PAPIRER E., BALARD H.,** Surface Energy of Silicas. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd.(1998). **16**
- PAPIRER E., Brendle E., Balard H., Ozil F.,** “IGC determination of surface properties of fullerenes : comparison with other carbon materials”, *Carbon* 37. (1999), 1265-1274 **29**
- PAPIRER E., BRENDLE E., BALARD H., DENTZER J.,** “Variation of the surface properties of nickel oxide upon heat treatment evidenced by temperature programmed desorption and inverse gas chromatography, 35 (4). (2000), 3573-3577. **29**
- PAPIRER E., VIDAL A.,** « Powders & fibers, Interfacial science & applications », *Surfactant science series*, Ed.Lavoisier S.A.S. (2007) **3**
- REICHENAUER G. J.** *Non-crystalline Solids*, 350.(2004), 189 – 195 **20**
- RUDZINSKI W. and JAGIELLO J.,** *Journal of Colloid and Interface Science.*, 87.(1982), 478 **27**
- RUDZINSKI W. D.H.EVERETT,** *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Academic Press, London. (1992). **27**
- SEARS Jr. G.W.** *Anal.Chem.*, 28. (1956) , 1981 **16**
- SINDORF D.W., MACIEL, G.E.** ²⁹Si NMR Study of Dehydrated/Rehydrated Silica Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society*,105. (1983), 1487-1493 **17**
- SMITH J.V., BLACWELL C.S.** *Nature*, 303.(1983), 223. **14**
- SYDNER L.R.** *Separ.Sci.*, 1. (1966),191 **16**
- ULRICH G.D., MILNES B.A., SUBRAMANIAN N.S. ,***Combustion Sci. and Technol.*, 14. (1976), 243 **7**
- ULRICH G.D., J.W. RIEHL,** *Journal of Colloid and Interface Science*, 87.(1982), 257 **4, 5**
- ULRICH G.D.** *C&EN*, 6. (1984) , 22 **4, 5**
- UNGER K.K.** in «*Porous Silica*», Elsevier ed. Amsterdam. (1979) , 5 **3**
- VANSANT E.F. VAN DER VOORT. P, AND VRANCKEN. K.C,** “Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.” *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 93. Elsevier, Amsterdam. (1995) **3**
- ZHURAVIEV L.T.** *Colloids and Surfaces A* 73. (2000), 1 – 38 **21**