



HAL
open science

Etude des interactions silice - silane par spectroscopie IR et modélisation multivariée

Ahmad Hamadeh

► **To cite this version:**

Ahmad Hamadeh. Etude des interactions silice - silane par spectroscopie IR et modélisation multivariée. Chimie organique. Normandie Université, 2019. Français. NNT: 2019NORMC263. tel-02877378

HAL Id: tel-02877378

<https://theses.hal.science/tel-02877378v1>

Submitted on 22 Jun 2020

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Etude des interactions silice - silane par spectroscopie IR et modélisation multivariée.

**Présentée et soutenue par
Ahmad HAMADEH**

**Thèse soutenue publiquement le 18/12/2019
devant le jury composé de**

Mme GUYLÈNE COSTENTIN	Directeur de recherche, Université Paris 6 Pierre et Marie Curie	Rapporteur du jury
M. SYLVAIN CRISTOL	Professeur, Université Lille 1 Sciences Et Technolog	Rapporteur du jury
M. MARC COUTY	Ingénieur de recherche, Manufacture France Michelin	Membre du jury
M. ARNAUD TRAVERT	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par ARNAUD TRAVERT, Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Normande de Chimie



Laboratoire
LCS Catalyse & Spectrochimie

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS). Je remercie Christian Fernandez, Directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueilli. De même, je remercie la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin d'avoir financé et suivi ce travail avec sincérité.

Cette thèse est dirigée par Arnaud Travert que je remercie de son implication scientifique dans ce travail; je le remercie également d'avoir participé au jury de la thèse. De même, je tiens à remercier Olivier Ronsin, qui a suivi de près les différentes étapes de ce travail pendant les deux premières années environ, à partir de son ancien poste à Michelin; sa patience, son ardeur et ses connaissances scientifiques solides ont grandement contribué à ce travail. La dernière année des travaux de la thèse a été suivie par Florian Dulong (Michelin) que je remercie pour ses participations et son attention qui ont apporté un intérêt appréciable au travail. Je remercie également Marc Couty d'avoir participé au jury, de m'avoir accueilli à Michelin et d'avoir suivi les travaux de la thèse.

Je remercie Guylène Costentin d'avoir présidé le jury et d'être rapporteur de la thèse, et Silvain Cristol d'avoir participé au jury en tant que rapporteur de la thèse.

Encore, je remercie les membres du laboratoire qui ont participé à ce travail. En particulier, je remercie Alexandre Vimont pour ces participations pendant certaines expériences et pendant l'interprétation de certains résultats. Je remercie, de même, Philippe Bazin, pour son aide important lors de la mise au point des expériences sur les cellules IR Jumpipe et AGIR, accompagné de Yohan Levaque qui a fait des participations appréciables dans cette tâche pour lesquelles je le remercie. Je remercie de même mon ancien collègue William Guérin de m'avoir expliqué des concepts utiles qui m'ont aidé plusieurs fois dans mon travail.

Je remercie chaque enseignant qui m'a enseigné jusqu'au moment. Je remercie mes parents Kamel Hamadeh et Kamela kassem Hamadeh, ma sœur Mariam Hamadeh Ibrahim et mon frère Ali Hamadeh, de m'avoir soutenu et encouragé à continuer mes études; je les remercie d'avoir supporté les pressions et l'espoir dus à mon voyage pour réaliser ce travail. Je remercie mes parents pour les efforts énormes qu'ils ont faits pendant leur vie pour que je puisse arriver à cette étape. Je remercie encore mon épouse Mariam Attoui Hamadeh, mon ancienne et présente amie, qui m'a soutenu pendant la durée de la thèse, et m'a aidé à partir de son expertise en chimie. Je la remercie aussi de supporter beaucoup de pressions de mon travail, et de cuisiner des plats délicieux. C'est à mes parents, mon épouse, ma sœur et mon frère que je dédie ce travail de thèse.

Merci à Dieu : un remerciement qui convient à sa perfection et ses dons que je ne peux pas compter.

Table des matières

1. Introduction	3
2. Chapitre 1 : Etude bibliographique	9
2.1. Le procédé de mélangeage	11
2.2. Propriétés chimiques et réactivité de la silice et du silane	12
2.2.1. Choix de l'agent de couplage	12
2.2.2. La chimie de surface de la silice	14
2.2.3. Etude de la surface de silice par spectroscopie infrarouge	16
2.2.4. Réactivité du système Silice / Alkoxysilane	17
2.3. Effet de l'ajout d'une amine	20
2.3.1. Amines qui renforcent la gomme	21
2.3.2. Effet des différentes amines sur les mécanismes des réactions	22
2.4. Nature de la DPG (1,3 – Diphénylguanidine)	30
2.4.1. Structure de la DPG	30
2.5. Méthodes utilisées dans nos études	39
2.6. Conclusion	39
3. Chapitre 2 : Matériel - méthodes expérimentales et chimiométriques	45
3.1. Matériel et méthodes expérimentales	47
3.1.1. Introduction	47
3.1.2. Matériaux et réactifs	47
3.1.3. Méthodes expérimentales	53
3.1.4. Conclusion	58
3.2. Méthodes chimiométriques	59
3.2.1. Méthodes chimiométriques du modèle de traitement des données	60
3.2.2. Mode de fonctionnement du modèle de traitement des données	63
Annexe	72
4. Chapitre 3 : Etude des interactions silice–TESPT par spectroscopie IR et modélisation multivariée	75
4.1. Introduction	77
4.2. Partie expérimentale	78
4.3. Analyses chimiométriques	80
4.3.1. Spectres IR de TESPT sur la silice	80
4.3.2. Analyses exploratoires	81
4.3.3. MCR-Soft et modèle cinétique	83

4.3.4. Influence de la rampe de température.....	88
4.4. Conclusions et perspectives	90
5. Chapitre 4 : Etude des interactions Silice – DPG par spectroscopie IR et modélisation multivariée.....	93
5.1. Introduction	97
5.2. Partie expérimentale : Validation de la méthode de préparation des échantillons silice/DPG	98
5.3. Système Silice/DPG sous vide statique.....	99
5.3.1. Analyse qualitative des spectres IR.....	100
5.3.2. Discussion du système silice/DPG sous vide statique.....	106
5.4. Nature des composantes du système	108
5.4.1. Influence de la teneur en DPG	108
5.4.2. Spectres à basse température (-173°C)	108
5.4.3. Spectre de la DPG protonnée.....	109
5.4.4. Nature de la 3 ^{ème} composante	113
5.4.5. Schéma réactionnel proposé en vide statique	117
5.5. Système Silice/DPG sous vide dynamique.....	117
5.5.1. Spectres directs – Analyses exploratoires.....	118
5.5.2. Système sous vide dynamique – Modèle à 2 composantes (avant 100°C).....	120
5.5.3. Système silice160MP/DPG(2%) – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)	128
5.5.4. Conclusion – Système Silice/DPG sous vide dynamique.....	133
5.6. Réversibilité des réactions principales du système Silice160MP/DPG(2%)	135
5.7. Nature de la 3 ^{ème} composante	139
5.7.1. Réaction de l’aniline avec la silice - en fonction de la température	139
5.7.2. Réactions de la phenylcyanamide à la surface de la silice.....	140
5.7.3. Comparaison avec le système silice/DPG	146
5.8. Conclusion générale	149
6. Chapitre 5 : Etude des interactions <i>Silice-TESPT-DPG</i> par spectroscopie IR et modélisation multivariée ..	153
6.1. Introduction	155
6.2. Spectres Infrarouges	155
6.3. Analyses exploratoires : ACP et EFA	157
6.4. Etude chimométrique de la zone des fonctions –CH du TESPT.....	160
6.5. Etude chimométrique de la zone de la DPG.....	167
6.6. Conclusion	171
7. Conclusion Générale et Perspectives.....	173
Résumé	175
Abstract.....	176

1. Introduction

Les caoutchoucs pour pneumatiques sont principalement composés d'élastomères et d'une charge de renforcement, en général du noir de carbone ou de la silice [1]. La quantité de la charge de renforcement varie selon la nature de la charge de renforcement utilisée et les applications visées [2]. L'introduction de la silice comme **charge de renforcement** procure au pneumatique une plus faible résistance au roulement, et donc une réduction de la consommation de carburant des véhicules ainsi qu'une meilleure adhérence sur le sol [3, 4]. Néanmoins, du fait de leur grande différence de polarité, les interactions entre silice et polymère sont très faibles [4]. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter au mélange un **agent de couplage** pour améliorer l'incorporation de la silice et son interaction avec l'élastomère [1]. Cet agent de couplage est capable d'établir une liaison chimique et / ou physique suffisante qui agit comme connexion entre la charge (silice) et l'élastomère. Les alcoxysilanes polysulfurés ont été proposés comme agents de couplage remplaçant d'autres silanes qui présentaient certains inconvénients [5]. Le Bis[3-(triéthoxysilyl)propyl] tetrasulfane (**TESPT**) est jusqu'à maintenant le plus couramment utilisé [6, 1].

Comme le montre la *figure 1*, le TESPT peut se lier par des liaisons HYDROGENE avec les fonctions *hydroxy-* de la silice. De même, le TESPT peut se chimisorber à la surface de la silice après la perte d'une fonction éthoxy, pour former des ponts siloxanes Si-O-Si [7]. D'autre part, la chaîne polysulfure du TESPT est réactive vis-à-vis des oléfines [8].

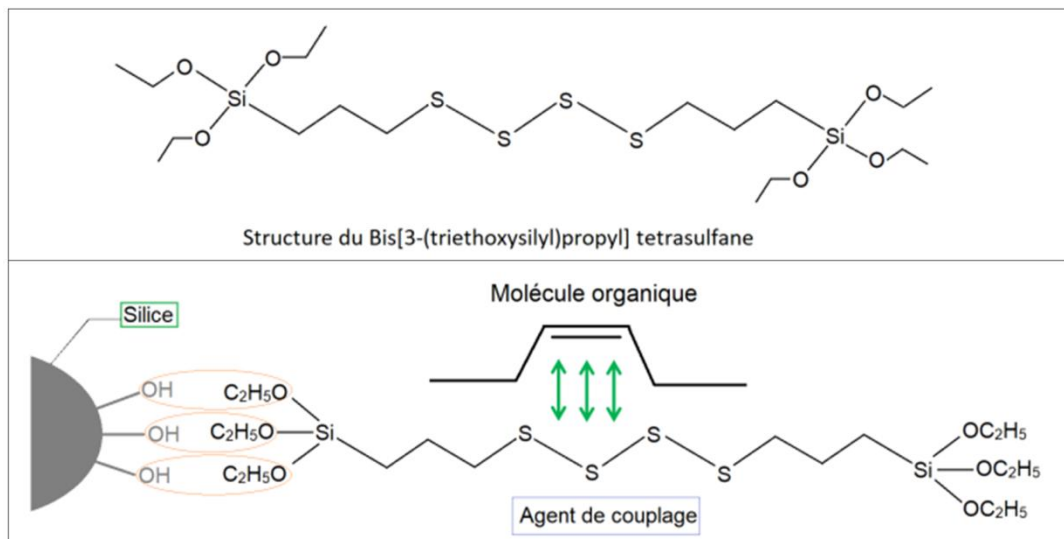


Figure 1 : *En haut*, l'agent de couplage qu'on utilise (TESPT). *En bas*, les interactions du silane TESPT avec la silice et une molécule organique (partie d'un élastomère).

L'ajout d'une énamine en faible quantité, en combinaison avec un **dérivé guanidique**, provoque l'activation de la fonction de couplage des alcoxysilanes polysulfurés (agissant comme agent de couplage), donc l'augmentation de leur efficacité [5]. Grâce à

cette activation, il est possible de réduire la quantité des alkoxy-silanes polysulfurés habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc. Ceci est avantageux car ces alkoxy-silanes sont très coûteux [5]. Ainsi, il est connu que les amines telles que la **1,3-diphénylguanidine (DPG)**, les **enamines** ($R_2C=CR-NR_2$) et les **aldimines** ($R-CH=N-R'$) (R, R' étant des groupes d'hydrocarbures), sont capables d'accélérer la réaction de couplage entre le silane et la silice, dite réaction de **silanisation** [9, 10].

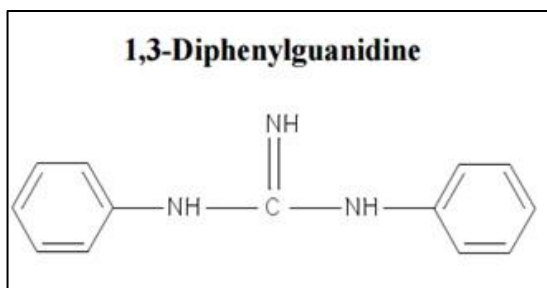


Figure 2: La molécule DPG.

Le mode d'action de ces composés azotés à l'échelle moléculaire n'est pas connu. La spectroscopie **IR in situ/operando** permet d'explorer les mécanismes et la cinétique des réactions de surface par l'examen de l'évolution des spectres IR de la surface du solide (silice). Pour traiter la grande quantité de données qui résultent de ces études, il existe des méthodes chimométriques éprouvées, telles que l'analyse en composantes principales (ACP), l'analyse factorielle évolutive (EFA) et la méthode de Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS).

L'objectif principal de la thèse est d'établir les mécanismes des réactions du TESPT et de la DPG, à la surface de la silice en utilisant principalement la spectroscopie infrarouge. Pour atteindre cet objectif, nous avons suivi la démarche suivante :

- le 1^{er} chapitre est une revue bibliographique qui rapporte les différents mécanismes déjà proposés pour comprendre la réactivité de certains silanes à la surface de la silice (y compris le TESPT), ainsi que l'effet de l'ajout des amines (surtout la DPG) aux constituants de la gomme du pneu. Cette partie comprend aussi une vue générale des propriétés physique de la DPG, ainsi que son comportement à l'état solide, en solution organique et sous forme cationique. La fin du chapitre présente une brève explication des outils spectroscopiques et chimométriques qui seront utilisés dans ce travail.
- Le chapitre 2 décrit en détail les méthodes expérimentales et les matériaux utilisés dans notre travail, ainsi que les méthodes chimométriques qui nous ont servi pour traiter les données expérimentales.
- Le chapitre 3 se concentre sur la réaction du silane TESPT avec la silice, de la température ambiante jusqu'à des températures représentatives du procédé de mélangeage industriel (autour de 180°C). Les résultats seront comparés à des études précédentes.

- Le chapitre 4 examine la réaction de la DPG avec la silice. L'identification de la nature et des concentrations des composantes du système ainsi que la détermination de la nature des réactions qui ont lieu, constituent des défis principaux dans cette partie. L'objectif final est d'avoir un modèle cinétique des différentes réactions qui se déroulent jusqu'à 180°C.

- Le chapitre 5 aborde l'étude du mélange silice/TESPT/DPG, en comparant les résultats obtenus avec les mélanges précédents, silice/TESPT et Silice/DPG. Il s'agira notamment de mettre en évidence les interactions entre le TESPT et la DPG.

Références

1. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 7 et 8.
2. Christophe Penot, *Coupling system (white filler/diene elastomer) based on polysulphurized alkoxysilane, enamine, and guanidine derivative*. United States Patent No. :US 6,420,488 B1. Date of Patent: Jul. 16, 2002 – colonnes 7 et 8.
3. H.D. Luginsland, Educational symposium of the Rubber Division, American Chemical Society, Savannah, Georgia, April 29 – May 1 (2002).
4. Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 – Pages 1 et 10.
5. Penot, C., *Coupling system (white filler/diene elastomer) based on polysulphurizedalkoxysilane, enamine, and guanidine derivative*. European Patent EP 1115785 B1. 2000, Michelin ; paragraphes 10, 11, 12, 13 et 14.
6. Bhowmick, A. K. *Current Topics in Elastomers Research*; CRC Press, Taylor & Francis Group: New York, 2008.pp. 1-1086.
7. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Page 44.
8. Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Pages 119, 120, 121 et 122.
9. W. David, U.S. Pat. 6,951,897 to Michelin Recherche et Technique S.A., (23-07-2002).
10. W. Katarzyna, U.S. Pat. 6,984,689 to Michelin Recherche et Technique S.A.,(23-07-2002).

2. Chapitre 1 : Etude bibliographique

Sommaire

2. Chapitre 1 : Etude bibliographique	9
2.1. Le procédé de mélangeage	11
2.2. Propriétés chimiques et réactivité de la silice et du silane	12
2.2.1. Choix de l'agent de couplage	12
2.2.2. La chimie de surface de la silice	14
2.2.3. Etude de la surface de silice par spectroscopie infrarouge	16
2.2.4. Réactivité du système Silice / Alkoxysilane.....	17
2.3. Effet de l'ajout d'une amine	20
2.3.1. Amines qui renforcent la gommés	21
2.3.2. Effet des différentes amines sur les mécanismes des réactions	22
2.4. Nature de la DPG (1,3 – Diphénylguanidine).....	30
2.4.1. Structure de la DPG.....	30
2.5. Méthodes utilisées dans nos études	39
2.6. Conclusion	39

Dans cette étude bibliographique, on rappellera notamment les principaux modèles d'interaction Silice-Silane rapportés par la littérature ainsi que l'effet de l'ajout de quelques amines (notamment la DPG *1,3-Diphénylguanidine*) sur la silanisation. Nous aborderons les principales propriétés de la DPG ainsi que la comparaison entre la DPG et d'autres amines du point de vue du renforcement et d'accélération des réactions.

2.1. Le procédé de mélangeage

Les mélanges qui permettent d'obtenir la gomme du pneumatique sont préparés en deux phases successives, dans des mélangeurs spécifiques : la première phase de travail thermomécanique consiste à malaxer à haute température, jusqu'à un maximum de température compris entre 130°C et 200°C. Celle-ci est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à plus basse température, par exemple entre 60 ° C et 100 ° C, au cours de laquelle la phase de finition du système de réticulation ou vulcanisation est incorporée [1].

Tous les constituants de base, à savoir la charge de renforcement et le système de couplage qui est formé par l'association de l'alkoxysilane polysulfuré, l'énamine et le dérivé guanidique, sont incorporés dans l'élastomère diénique au cours de la première phase. Tous les agents d'enrobage supplémentaires ou les agents de traitement ainsi que d'autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation, sont mélangés dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel [1]. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur interne, après un refroidissement intermédiaire (de préférence à une température inférieure à 100 ° C) : c'est un traitement thermique complémentaire qui améliore encore la dispersion de la charge de renforcement et de son système de couplage, dans la matrice élastomère [2]. Après que le mélange ainsi obtenu soit refroidi, le système de vulcanisation est ensuite incorporé à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un « mélangeur à cylindres ». Le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes. La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree ou extrudée par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore d'un profilé de caoutchouc qui peut être utilisé pour la fabrication de produits semi-finis tels que des bandes de roulement [2].

La vulcanisation (ou cuisson) est effectuée à une température généralement comprise entre 130 ° C et 200 ° C pendant un temps suffisant qui peut varier entre 5 et 90 minutes en fonction de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition ajoutée au système [1].

2.2. Propriétés chimiques et réactivité de la silice et du silane

2.2.1. Choix de l'agent de couplage

Différents types de silane ont été étudiés en tant qu'agents de couplage au cours de nombreuses années. A la fin des années 1960, des essais ont été réalisés sur le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane dans le but d'améliorer les propriétés de renforcement de la silice [3, 4]. Il a été montré que les mercaptosilanes, en particulier le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane ou le γ -mercaptopropyltriéthoxysilane (*figure 1*), sont susceptibles de donner d'excellentes propriétés de couplage silice / élastomère [5]. Par contre, ces agents de couplage ne peuvent pas être utilisés dans l'industrie à cause de leur forte réactivité (fonctions $-SH$ en particulier). Cette forte réactivité conduit à des vulcanisations prématurées (grillage) lors de la préparation de la composition de caoutchouc dans un mélangeur interne ; et finalement, les compositions de caoutchouc qui résultent sont quasiment impossibles à traiter industriellement [5].

Un autre agent de couplage, connu sous le nom de "silane NXT", a été aussi étudié (*Figure 1* - structure A). Dans ce composé, l'atome de soufre est bloqué par estérification avec de l'acide octanethionique [6-12]. Le silane NXT empêche la réaction du soufre pendant le traitement du caoutchouc. Pour que la réaction se réalise, l'atome de soufre doit être "débloqué" par estérification (avec par exemple un alcool) afin de le rendre disponible pour la réaction avec les polymères de caoutchouc [8]. Diverses structures alternatives au NXT ont également été mises au point pour réduire les composés organiques volatils, comme indiqué dans les structures B et C (*Figure 1*) [8]. Un autre nouveau silane (Si363) a été développé, contenant un groupe mercapto libre et des chaînes polymérisées de groupes éthoxy (structure D - *Figure 1*). On a démontré que ce dernier est capable de réduire largement la résistance au roulement [7, 8].

Afin de remplacer quelques silanes (mercaptosilanes) pour éliminer leurs inconvénients, et afin d'ajouter quelques propriétés sur d'autres silanes (utilisés jusqu'à maintenant en manufacture de pneumatique), on a proposé d'ajouter aux ingrédients du pneu des alcoxysilanes polysulfurés notamment des bis-trialcoxysilane (C1-C4) silylpropylepolysulfures, tels que décrits dans les brevets ou demandes de brevets nombreux (voir par exemple les brevets FR-A-2 206 330, US. Pat. No. 3,842,111, US. Pat. No. 3,873,489, US. Pat. No. 3,978,103 ou US. Pat. n ° 3997581) [13]. Parmi ces alcoxysilanes polysulfurés, on peut mentionner notamment le bis-triéthoxysilylpropyle disulfure (TESPD), et le bis 3-triéthoxysilylpropyle tétrasulfure (TESPT), ce dernier est actuellement considéré comme le produit qui, pour des compositions de caoutchouc vulcanisé chargées avec de la silice, donne le meilleur compromis en termes de mise en œuvre, de pouvoir renforçant et de sécurité au « grillage » (le grillage du caoutchouc est sa cuisson prématurée pendant les processus thermiques de synthèse) [13]. Le silane TESPT a été introduit par Degussa en 1972

[14-16]. Au début des années 90, le "Green Tire Technology "a été introduit par Michelin [17]. Cette technologie apporte un gain de 3 à 4 % de carburant du véhicule par rapport aux pneus avec le noir de carbone, ce qui correspond à une réduction de la résistance au roulement du pneumatique de l'ordre de 20% [18].

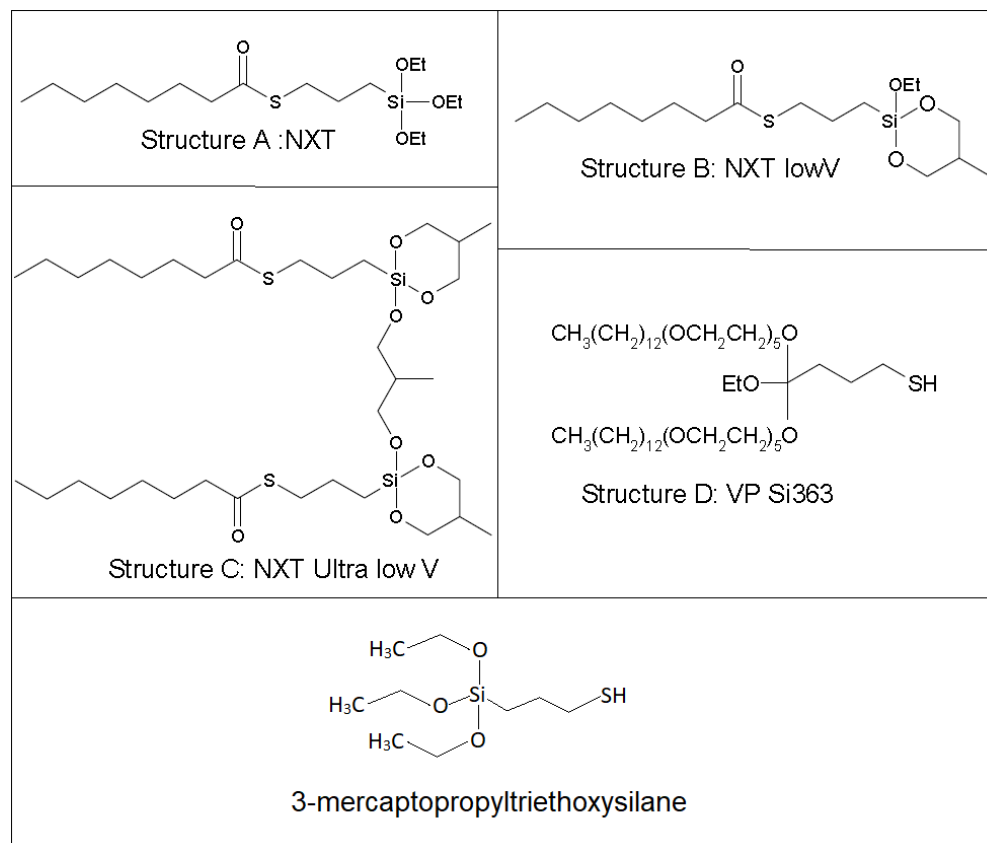


Figure 1 : **En haut** : Structures A, B, C et D : les formules de quelques silanes. D'après Noordermeer, Mihara et al. [8]. **En bas** : Le 3-mercaptopropyltriethoxysilane.

Le TESPT est instable au cisaillement fort ou dans des conditions de haute température, ce qui entraîne un effet donneur de soufre de TESPT [19,20]. Un autre silane nommé *bis (triéthoxysilylpropyl) disulfure (TESPD)*, qui a également été étudié, n'est pas un disulfure pur, mais plutôt un mélange de polysulfures présentant une quantité moyenne de soufre par molécule proche de 2. L'avantage de TESPD est une plus grande stabilité dans des conditions de cisaillement élevé ou des températures élevées par rapport à celui de TESPT et donc une moindre sensibilité de grillage. Toutefois, en raison de sa teneur en soufre, l'ajout d'une quantité de soufre supplémentaire est nécessaire pour obtenir un renforcement comparable au TESPT [21]. En comparant le TESPT et le TESPD, il a été démontré que l'augmentation de la quantité de TESPT ajoutée au mélange diminue le temps de grillage des composés, alors que le TESPD le prolonge [22]. L'utilisation du TESPT amplifie

les interactions charge-caoutchouc, la stabilité de la dispersion, la résistance à la traction et la résistance à la déchirure, par rapport à l'utilisation de TESP [22].

De même, l'addition de 2,4 % (parties en poids pour cent d'élastomère) d'un agent de recouvrement tel que la 1-octyl-triéthoxysilane (produit commercialisé par *Hüils* sous la dénomination **Octeo**) à la composition réduit la viscosité de Mooney (un autre indicateur d'un meilleur recouvrement de la silice) sans que les propriétés de renforcement soient modifiées [23].

Finalement, le **TESPT** reste jusqu'à maintenant l'alkoxysilane qui présente la cinétique de vulcanisation la plus rapide par rapport aux autres alkoxysilanes poly-soufrés qui peuvent avoir parfois une vitesse de vulcanisation même plus lente que celle du noir de carbone [24].

2.2.2. La chimie de surface de la silice

Dans nos études, nous nous focaliserons sur la silice amorphe dont il existe plusieurs variétés en fonction du mode de synthèse [26, 25] : aérogel, cryogel, xérogel, silice de coacervation, de pyrogénéation, ou de précipitation. Dans les nanocomposites à base de silice, la silice de précipitation est le type le plus utilisé [27, 25].

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols (Si-O-H), ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium. Hormis les **ponts siloxanes** Si-O-Si, on distingue trois types de groupements silanols de surface (*Figure 2*) qui posséderont des réactivités différentes [28, 29, 30] :

- les groupements **silanols isolés ou libres**, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements **silanols vicinaux ou « pontants »**, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.
- Les groupements **silanols géminés**, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires [31, 30].

Dans la figure 2 ci-dessous, le nombre (n) dans Qⁿ désigne le nombre d'atomes d'oxygènes pontant liés à l'atome de silicium. Cette terminologie est utilisée en RMN ²⁹Si [32, 30].

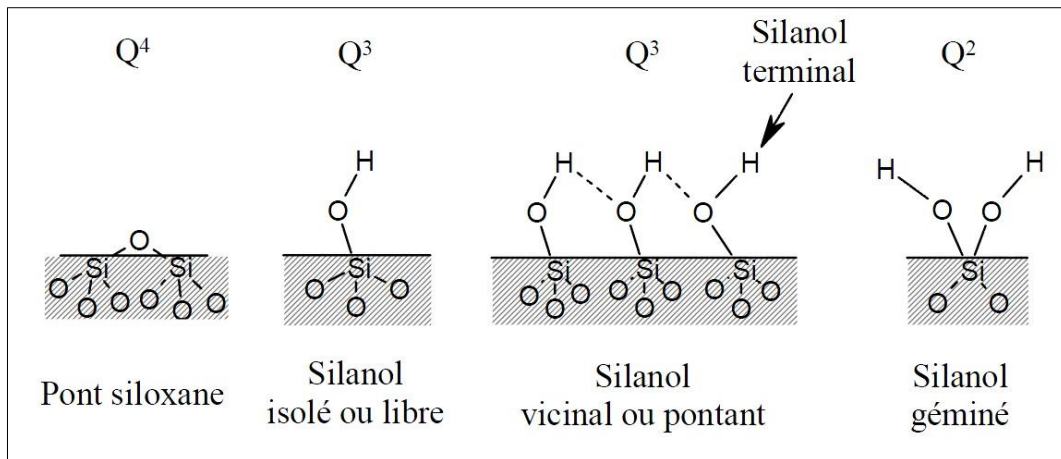


Figure 2 : Différents groupement en surface de la silice. D'après De Monredon-Senani [30].

A une concentration suffisante, les hydroxyles rendent la surface hydrophile à cause des liaisons hydrogènes qu'ils peuvent former. L'adsorption d'eau en surface est appelé **processus d'hydratation** (se produisant en plusieurs étapes et les mécanismes mis en jeu sont multiples). Le processus inverse, qui est **la déshydratation**, correspond à la désorption de l'eau physisorbée. Ce processus peut être suivi d'un **processus de déshydroxylation** (qui a lieu par exemple lorsque la température de la surface augmente) [25].

Zhuravlev, a proposé un modèle général de description de la chimie de surface des silices amorphes en fonction de la température [33]. Selon ce modèle, présenté dans la *figure 3*, la surface de la silice passe par 6 états distincts en augmentant la température suite à des processus de déshydratation et de déshydroxylation. L'application du vide à 25°C provoque la désorption de multicouches d'eau déjà adsorbée à la surface de la silice. Lorsque la température arrive à 190°C (sous vide), la surface de la silice est dans un état de transition entre l'état 2 et l'état 3. La totalité de l'eau est désorbée de la surface à l'état 3. La température 400°C représente une transition entre l'état 3 et l'état 4 pendant lequel la silice perd la totalité des silanols vicinaux de surface et une partie des silanols internes. La température 900°C est la transition entre l'état 4 et l'état 5 : à ce dernier état la surface de la silice a perdu la totalité des silanols internes et géminés. Et finalement, à 1200°C, la surface de la silice arrive à un état de transition entre l'état 5 et l'état 6 qui montre une surface ne contenant que des ponts siloxane après avoir perdu tous les silanols isolés [33, 25].

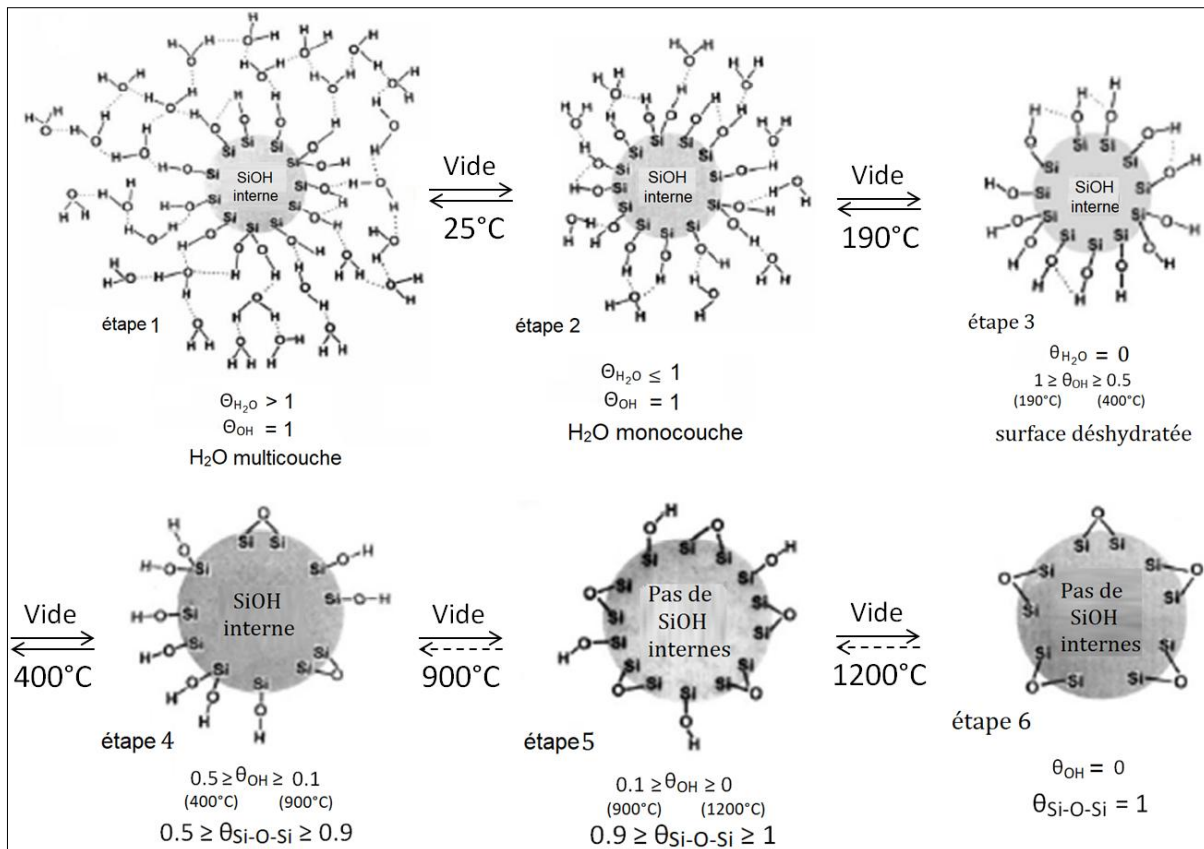


Figure 3 : Modèle de Zhuravlev pour la surface de la silice. D'après Zhuravlev [33, 25].

2.2.3. Etude de la surface de silice par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique unique pour fournir certaines informations sur la surface de la silice. La région $3660 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ est la plus souvent étudiée puisqu'elle contient les vibrations d'élongation des silanols. Celles-ci peuvent varier, non seulement selon la nature du site (isolé, géminé), mais aussi selon l'environnement de l'hydroxyl, qui affecte directement le nombre d'onde de la vibration d'élongation de cet hydroxyl [34, 35, 30]. Notamment, la présence de liaisons hydrogène entre les silanols voisins implique deux types de groupes hydroxyles [30] :

- ceux capables de former une liaison H supplémentaire (terminaux $\sim 3720 \text{ cm}^{-1}$ ou géminés sans interaction par liaison H $\sim 3747 \text{ cm}^{-1}$),
- ceux impliqués dans au moins une **liaison HYDROGENE** : ils ont une absorption très large dont le maximum est vers 3660 cm^{-1} . Lorsqu'un silanol est impliqué dans une liaison hydrogène (donneur de proton), sa distance moyenne $d(O-H)$ augmente et donc la fréquence de la liaison O-H décroît [30]. Le Tableau 1 récapitule les bandes IR caractéristiques des différents types de silanols et des ponts siloxane [30] :

Tableau 1 : Données caractéristiques en IR de différents types de silanols de surface et des ponts siloxanes. Tiré de De Monredon-Senani [30].

Silanol	Géminé	Isolé	Vicinal	Siloxane
IR	$\nu_{OH} \approx 3\ 747\ \text{cm}^{-1}$ (sans liaison H)	$\nu_{OH} \approx 3\ 747\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_{OH} \approx 3\ 660\ \text{cm}^{-1}$ $\nu_{OH} \approx 3\ 720\ \text{cm}^{-1}$ terminaux	$\delta_{Si-O} \approx 470\ \text{cm}^{-1}$ $\nu_{Si-O} \approx 810\ \text{cm}^{-1}$ $\nu_{Si-O} \approx 1110\ \text{cm}^{-1}$ $\nu_{Si-O} \approx 1050-1085\ \text{cm}^{-1}$
proche IR	$\nu_{OH} \approx 3\ 740\ \text{cm}^{-1}$ (une liaison H)	$\nu_{OH} \approx 7330\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_{OH} \approx 7246\ \text{cm}^{-1}$ $2\nu_{OH} \approx 7290\ \text{cm}^{-1}$	

Les attributions dans le tableau ci-dessus correspondent aux silanols présentés dans la *figure 2*. Franck Vilmin cite, d'après Burneau et Gallas, la présence de groupes de silanols perturbés à savoir les **silanols internes** (dits faiblement perturbés), qui absorbent vers **3670 cm^{-1}** et les **silanols en interaction hydrogène** avec d'autres silanols proches absorbant vers **3520 cm^{-1}** [36, 37].

2.2.4. Réactivité du système Silice / Alkoxy silane

Les études récentes sur la silanisation (greffage du silane sur la silice) sont réalisées sur 2 types de Silice: **une silice déshydratée**: sa réaction avec le TESPT n'implique pas l'eau (l'ordre de la réaction de greffage est 1) ; **une silice hydratée** : l'eau est impliquée et l'ordre de réaction est plus complexe [38]. Vu que nos études se concentrent sur la silice hydratée, nous nous concentrons sur ce type de silice dans cette partie. Selon Hunsche et al [39], les molécules de TESPT subissent une hydrolyse en présence d'eau et libèrent leurs groupes éthoxy sous forme d'éthanol (Figure 4-(a)). Le silanol résultant peut se chimisorber directement sur la silice en produisant de l'eau (Figure 4-(b)). Ce silanol peut aussi subir une co-condensation avec un autre TESPT (Figure 4-(c et d)).

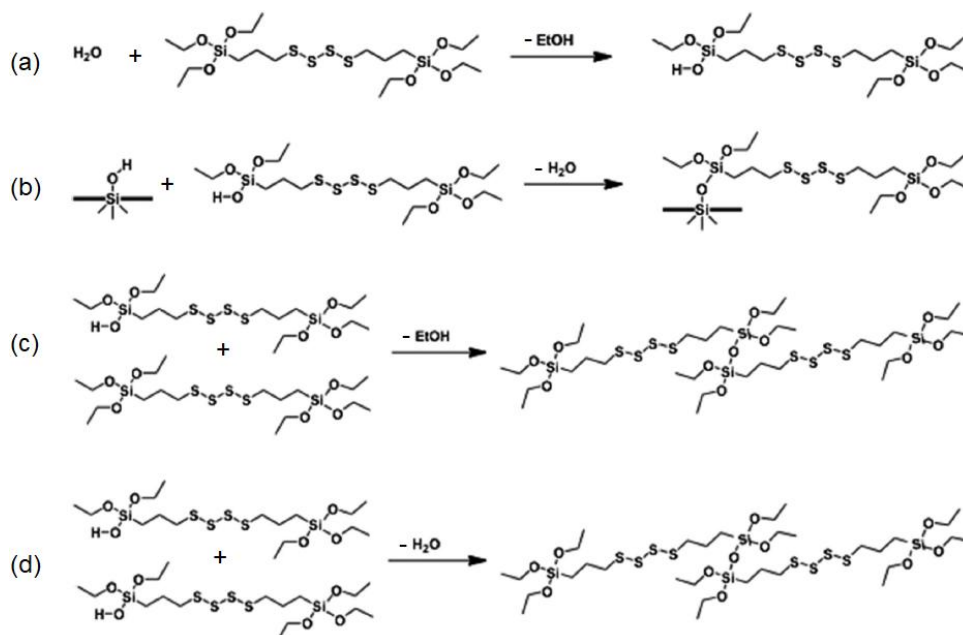
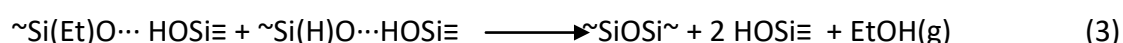
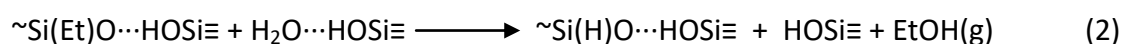
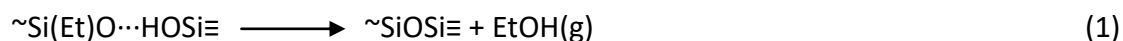


Figure 4 : Réactions possibles du TESPT à surface d'une silice hydratée. D'après Vilmin et al. [38].

Plusieurs études de l'adsorption des alkoxy-silanes sur la silice sont réalisées. Il était bien connu que **la présence d'eau favorise la réactivité** du silane sur la silice, vu que l'eau diminue l'énergie d'activation nécessaire pour activer la silice (par rapport à celle d'une silice à surface déshydratée) [40]. Ultérieurement, Vilmin *et al.* ont réalisé ses études de l'adsorption du TESPT à la surface de la silice. La réaction d'hydrolyse en présence d'eau sur la silice était bien connue dans la littérature : le débat se portait sur la structure et la qualité du film de silane à la surface de la silice [40]. Trois types majeurs d'interface silice-silane avaient été déjà proposées par Vilmin *et al.* [40]:

- monocouche de silane greffé et polycondensé (co-condensé) ;
- monocouche de silane seulement polycondensé ;
- multicouche de silane polycondensé et partiellement greffé.

Vilmin *et al.* ont étudié la réactivité du TESPT sur une silice hydratée (dans des conditions de température similaires à celles d'un mélangeur industriel) en utilisant les méthodes d'analyses IR *operando* qui permettent l'analyse simultanée des espèces de surface et des espèces produites en phase gaz dans des conditions représentatives, à l'échelle moléculaire, du mélangeage [38]. Vilmin *et al.* ont utilisé la modélisation multivariée comme méthodologie pour analyser et interpréter les données IR [41]. Dans le cas du système TESPT/silice de précipitation, et pour une silice hydratée, il a ainsi pu être montré que dans ces conditions la chimisorption du TESPT est gouvernée par des réactions produisant de l'éthanol en phase gaz : une réaction de greffage direct (1) étant en compétition avec une hydrolyse du silane (2) qui est suivie d'une co-condensation avec une espèce de silane voisine (3) [38]. La réaction de désorption de l'eau (4) commence dès le chauffage de la surface de la silice au-delà de la température ambiante. Les réactions déjà citées sont les suivantes [38] :



où $\text{HOSi}\equiv$ est un silanol de la silice, $\sim\text{Si}(\text{Et})\text{O}$ et $\sim\text{Si}(\text{H})\text{O}$ sont les groupements ethoxy et silanol des espèces silanes (non-hydrolysés et hydrolysés), et $\sim\text{SiOSi}\equiv$ et $\sim\text{SiOSi}\sim$ sont les ponts siloxanes des espèces greffées et co-condensées, respectivement [38].

Cette étude a montré que l'eau fortement physisorbée joue, via les réactions d'hydrolyse (2), un rôle principal dans la structuration de l'interface. L'eau gouverne (avec la température du système silice/silane), le rapport final entre les espèces greffées et celles qui sont co-condensées [38]. La *figure 5* [42], présente des modèles d'interactions entre la silice et le silane d'une part et entre les silanes eux-mêmes d'autre part. Ces interactions sont présentes lors de la réaction d'hydrolyse des molécules de TESPT ainsi que pendant leur greffage à la surface de la silice, et durant la co-condensation de ces molécules entre elles [42].

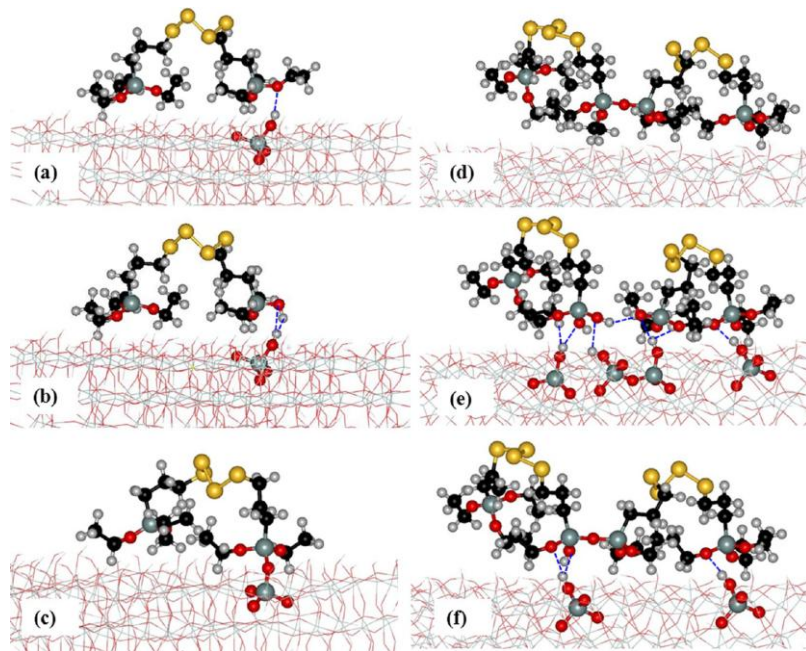


Figure 5 : Quelques exemples de silane adsorbé sur le plan (111) de la cristobalite β . D'après Vilmin *et al.* [42].

Dans la figure 5 ci-dessus, la figure (a) représente une molécule de TESPT physisorbée : un fragment éthoxy du silane est lié par une liaison HYDROGENE avec un silanol de surface de la silice (espèce A). La figure (b) représente une molécule de TESPT hydrolysé et liée par une liaison HYDROGENE avec un silanol de surface de la silice (espèce B). La figure (c) représente des espèces de TESPT greffées sur la silice via un pont siloxane ($\sim\text{SiOSi}\sim$). La figure (d) montre 2 espèces de TESPT vicinales reliées par un pont siloxane (espèce co-condensé). La figure (e) représente 2 espèces de TESPT physisorbées et hydrolysées vicinales interagissant avec la surface de silice et entre elles par des liaisons HYDROGENE (mélange des espèces A et des espèces B). Sachant que l'espèce à gauche de la figure a été partiellement hydrolysée. La figure (f) montre des espèces de TESPT co-condensées et liées à la surface de la silice par des liaisons HYDROGENE à travers des fonctions éthoxy et/ou éthoxy hydrolysées (donc c'est un mélange d'espèce A, d'espèce B et d'espèce co-condensée) [42].

En ce qui concerne les mécanismes réactionnels du TESPT sur la silice hydratée, Vilmin *et al.* ont obtenus les **résultats principaux** suivant [41] :

- Parmi les voies de réaction possibles proposées dans la littérature, ils n'ont trouvé que deux voies parallèles compétitives, à savoir les voies d'hydrolyse / co-condensation et de greffage direct. Le rapport final des espèces co-condensées sur les espèces greffées est gouverné selon cette étude par la quantité relative d'eau présente à la surface de la silice, vu que l'hydrolyse / co-condensation est activée à une température plus basse que le greffage [41].

- Selon la même étude, Les mécanismes de réaction impliquant une condensation silanol-silanol ne sont pas prédominants [41].

- Concernant le rôle de l'eau : Vilmin *et al.* ont affirmé que parmi les différents types d'eau physisorbée qui coexistent à la surface de la silice, seule l'eau fortement adsorbée (Energie d'activation = 44 kJ mol⁻¹) joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse du silane [41]. La monocouche d'eau faiblement adsorbée et la multicouche d'eau, sont déjà presque complètement désorbées avant l'occurrence de la réaction d'hydrolyse du silane [41].

Selon Vilmin *et al.*, **les principales étapes** mises en jeu dans la réaction du TESPT sur la silice hydratée (dans des conditions proches de celles d'un mélangeur industriel) sont les suivantes [41] :

Au début, à température initiale, les molécules de TESPT sont physisorbées à la surface de la silice par des liaisons HYDROGENE. A partir de 70°C environ, des groupements ethoxy physisorbés s'hydrolysent en présence d'eau moléculaire fortement physisorbée à la surface de la silice. Ensuite, les groupements hydrolysés réagissent avec des groupements ethoxy vicinaux physisorbés à la silice : cette réaction de co-condensation provoque la libération des sites silanols terminaux de physisorption de la surface de la silice. A partir de 110°C environ, le silane commence à se greffer via les groupements ethoxy physisorbés non hydrolysés qui réagissent avec les groupements hydroxyle de surface (substitution nucléophile). Certaines études (avant Vilmin *et al.*) ont mentionné que la réaction d'hydrolyse-greffage explique l'augmentation de la réactivité du silane en présence d'eau à la surface de la silice, alors que Vilmin *et al.* ont démontré que cette réaction ne se produisait pas de manière significative dans leurs conditions expérimentales. La structure finale résultant des étapes qui se produisent, est une structure de silane co-condensée et en même temps faiblement greffée à la surface (de l'ordre de 0.5 ponts siloxane par nm² dans les conditions de cette étude) [41].

2.3. Effet de l'ajout d'une amine

L'interaction à l'interface silice-polymère joue un rôle important dans les propriétés physiques du caoutchouc renforcé par des silices. Par conséquent, le contrôle de l'interaction entre la silice et le polymère avec des agents de couplage (tel que le silane) est important. Une des possibilités consiste à améliorer la réaction de silanisation à l'aide d'amines. Ces amines telles que la 1,3-diphénylguanidine (**DPG**), énamines (R₂C = CR-NR₂) et aldimines (R-CH = N-R') (où R, R' = Les groupes hydrocarbonés) sont capables d'accélérer la réaction de silanisation lorsque ces amines sont mélangées avec de la silice et le silane [43, 44].

L'addition de proportions déterminées d'amines au mélange réactionnel, améliore clairement les propriétés physiques du caoutchouc. Des études ont montré l'effet du pKa de l'amine ajoutée sur les propriétés physiques du caoutchouc résultant [5]. Il a été montré que les amines à pKa élevé ont plus d'impact positif sur les propriétés physiques du caoutchouc. De même, ces amines à pKa élevé accélèrent mieux la réaction entre le TESPT et le polymère de la gomme [45].

Bien que la DPG soit encore largement utilisée dans la composition des matériaux des pneus contenant la silice, son utilisation est sujette à débat vu ses problèmes de toxicité [46, 47, 48]. Des études sont réalisées sur d'autres molécules pour remplacer la DPG dans l'industrie des pneumatiques [49].

2.3.1. Amines qui renforcent la gomme

Penot et al. [23] ont étudié les propriétés mécaniques de deux mélanges (N°1 et N°2) qui contiennent les mêmes quantités en silice, en TESPT et en élastomère diénique ; la seule différence était que le deuxième mélange (N°2) contient de la diphénylguanidine (DPG) et une énamine (1,9% en masse de la silice) – ces deux composés étant absent dans le mélange N°1.

Dans cette étude, ils ont constaté que le mélange N°2 possède un temps de grillage plus faible mais satisfaisant, et des propriétés de durcissement sensiblement améliorées. Les modules de cisaillement sont supérieurs aux fortes déformations (plus de renforcement, C2 –figure 6). Un tel comportement illustre une **meilleure résistance** aux contraintes mécaniques qui peut être expliquée par une meilleure interaction entre la charge de renforcement et l'élastomère. Ces résultats obtenus après cuisson sont considérés comme la résultante d'un **meilleur couplage** entre la silice et l'élastomère diénique, suite à l'activation de la fonction de couplage de l'alkoxysilane polysulfuré par l'énamine et la DPG [23].

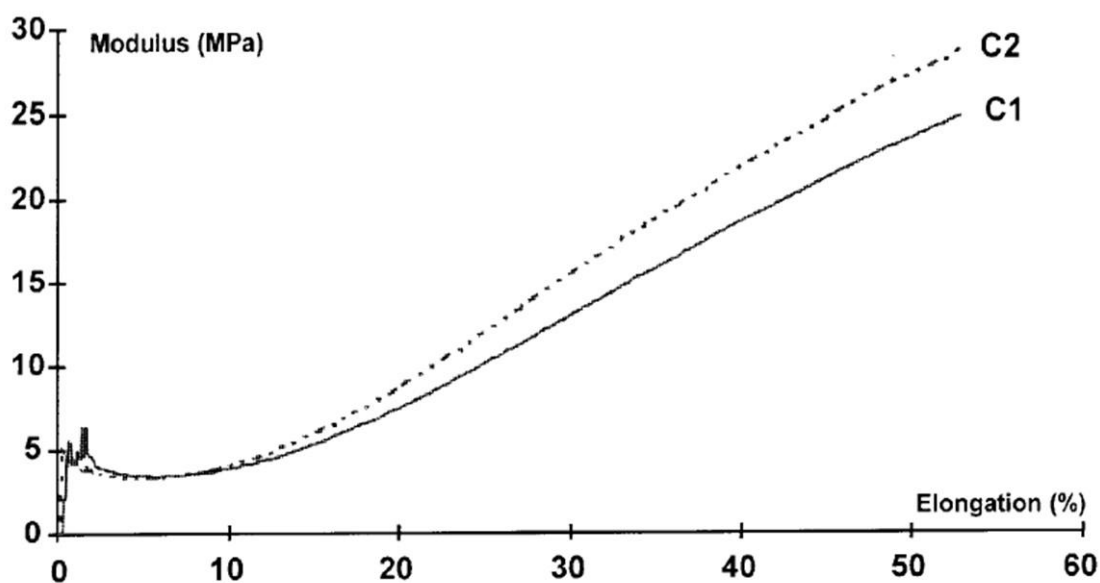


Figure 6: Module de cisaillement des produits finaux résultant du mélange 1 (Courbe C1) et du mélange 2 (Courbe C2). Selon Penot et al. [23].

Nous citerons dans la partie suivante des études qui montrent que l'effet de renforcement des propriétés mécaniques de la gomme, est peut-être dû au rôle des amines à **pKa élevé** dans l'activation du silane.

2.3.2. Effet des différentes amines sur les mécanismes des réactions

2.3.2.a. Effet du pKa de l'amine ajoutée

Noordermeer et al. [49] ont trouvé qu'en présence d'amines (telles que la DPG, la quinuclidine et le 3-quinuclidinol) la conversion du TESPT commence rapidement au début de la réaction de silanisation puis continue à un rythme plus lent. En outre, lorsque la température augmente une conversion plus importante de TESPT peut être remarquée, en particulier au début de la réaction [49]. Comme démontré par Görl et al., l'augmentation de la température accélère la réaction d'hydrolyse de TESPT [50, 49].

Noordermeer et Mihara ont rapporté, en se basant sur une étude de Hasse et al. [21], que 2 réactions principales se déroulent dans le mécanisme d'adsorption du TESPT à la silice: la *réaction primaire* est la réaction de greffage direct du TESPT à la surface de la silice [8, 21]. Un autre chemin possible de cette réaction se représente par une hydrolyse de la fonction éthoxy avant le greffage sur la silice [8, 21]. Selon Mihara, 2 mécanismes possibles pendant la *réaction secondaire* sont rapportés : une hydrolyse supplémentaire du TESPT lié à la surface de la silice et une condensation intermoléculaire des molécules TESPT déjà greffées sur la silice [8, 21].

Selon Görl et al., l'augmentation rapide de la conversion de la réaction de TESPT au début de la silanisation est due à la réaction primaire du TESPT, et la conversion relativement lente de TESPT par la suite est le résultat de la réaction secondaire de TESPT dans le modèle [20, 50, 49]. De même, Kim et al. ont proposé que la réaction d'hydrolyse de TESPT est accélérée en présence d'eau du fait d'une réaction S_N2 bimoléculaire [51, 49].

Noordermeer, Mihara et al. [49] ont étudié l'effet de l'ajout d'une amine au milieu réactionnel sur la vitesse de la réaction primaire. A un milieu réactionnel contenant principalement une silice, un silane et un alcane (n-decane), ils ont ajouté différentes amines à différentes valeurs de pKa dans le mélange de TESPT-silice. Pour les différentes amines étudiées, ils ont constaté que lorsque le pKa augmente, la constante de vitesse de la réaction primaire du TESPT augmente lentement jusqu'à environ $pK_a = 6.5$, puis augmente rapidement avec l'augmentation des valeurs de pKa des amines (*Figure 7*). Surtout pour la DPG, quinuclidine et 3-quinuclidinol (valeurs de pKa les plus élevées), une constante de vitesse élevée de la réaction primaire peut être remarquée (*Figure 7*).

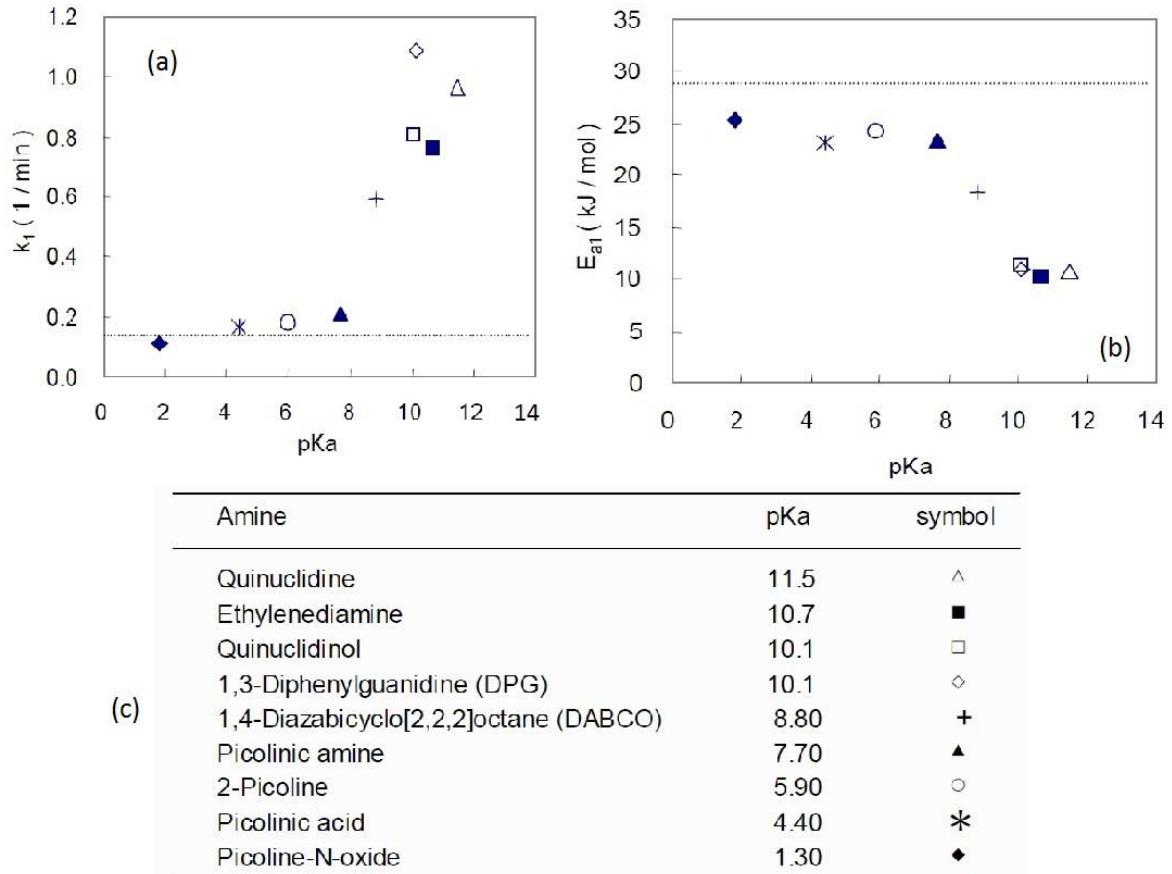


Figure 7: (a) Constante de vitesse de la **réaction primaire** en fonction des valeurs de pKa des amines; (b) L'énergie d'activation de la réaction primaire en fonction des valeurs de pKa des amines; (c) liste des amines étudiées avec leurs symboles et les valeurs de pKa correspondantes. D'après Noordermeer, Mihara et al. [49].

Compte tenu de ces résultats, il est clair que les amines à pKa élevé agissent comme accélérateurs de la réaction de silanisation [49].

A son tour, la constante de vitesse (k_2) de la réaction secondaire (co-condensation des molécules de TESPT), tend à augmenter avec l'augmentation de la valeur de pKa des amines, selon les résultats de Noordermeer et al. Ils affirment que cette constante est relativement faible par rapport à celle de la réaction primaire : pour cela ils considèrent que les amines sont principalement capables de favoriser la réaction primaire du TESPT sur la silice [49].

2.3.2.b. Mécanisme de la promotion par des amines

La première étape de la réaction de silanisation est l'hydrolyse d'un groupe éthyloxy de TESPT au moins pour former un groupe silanol actif [50, 49]. Cette étape d'hydrolyse est

Catalyse acide de l'hydrolyse; pKa de l'amine < pH de la surface de la silice

Dans le schéma réactionnel de la *figure 9* [54] qui explique le mécanisme d'hydrolyse catalysée par un acide, on remarque la formation d'un groupe intermédiaire penta-coordonné avec le nucléophile et le groupe partant. Noordermeer et Mihara al. affirment que dans le cas où la valeur de pKa des amines est inférieure à 6.5 (ce qui est inférieur à la valeur de pH de la surface de la silice), la réaction primaire n'est pas accélérée, même en présence d'amines [49]. Par contre, ils affirment que dans ces mêmes conditions de pKa la condensation entre les groupes éthoxy adjacentes de TESPT peut principalement être accélérée [49]; cette condensation est une réaction indésirable pendant le traitement du caoutchouc [49].

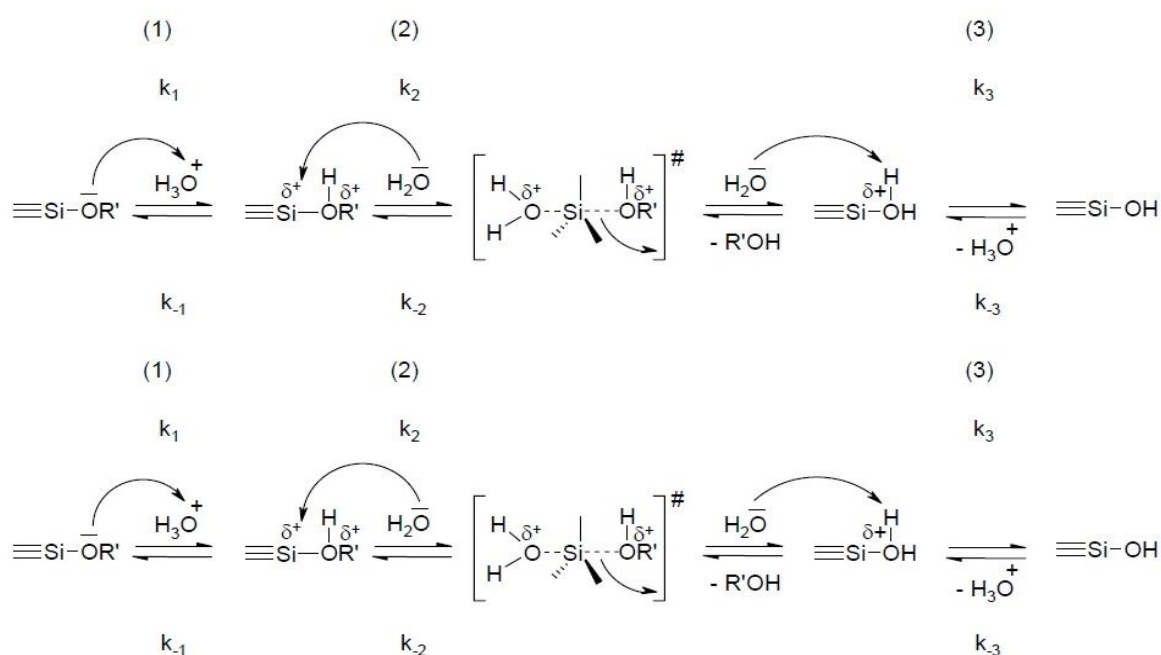


Figure 9 : Catalyse acide de l'hydrolyse. D'après Osterholtz et Pohl [54].

2.3.2.c. Implication des amines dans les réactions de réticulation

Il est rapporté que l'accélérateur primaire de vulcanisation, par exemple le N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (CBS) qui est souvent utilisé, réagit également avec le groupe polysulfure dans le TESPT, et par conséquent le groupe de polysulfure est activé [21, 55, 56, 57]. De même, la réaction de silanisation dans un mélangeur interne est accélérée lorsque la DPG est présente [58]. Compte tenu de l'adsorption de la DPG sur la silice, il a été établi que cette amine a un rôle accélérateur trois fois supérieur à celui des accélérateurs classiques tels que CBS. [59].

Debnath et Reuvekamp et al. ont démontré qu'une réaction de réticulation entre le silane et les polymères de caoutchouc a lieu, telle que remarquée dans un système

réactionnel modèle contenant des oléfines, même en l'absence de soufre élémentaire [60, 61].

Même en absence de soufre libre élémentaire, la quantité de produits réticulés entre des oléfines modèles augmente considérablement en présence d'amines et en particulier la DPG. En présence d'amines, l'augmentation de la quantité des produits réticulés est beaucoup plus rapide par rapport au système sans amines [57]. Les amines ayant un pKa élevé peuvent favoriser la réaction de silanisation de la silice, mais également la réaction de réticulation [57].

Les composés non saturés 2,3-diméthyl-2-butène appelé tétra-méthyl éthylène (TME) et le 3-méthyl-1-pentène (**3-m-1-p**) ont été utilisés comme modèles du caoutchouc pour l'étude des réactions avec et entre TESPT et DPG [57]. Les structures chimiques sont représentées ci-dessous:

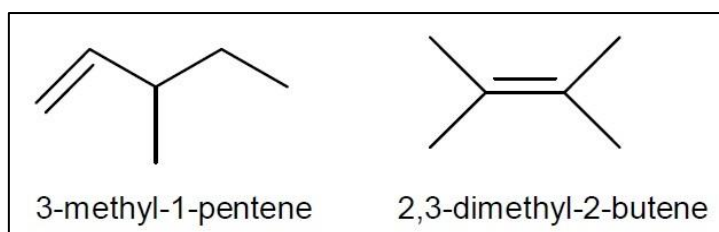


Figure 10: Modèles utilisés dans l'étude des réactions. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57].

Debnath et al. ont proposé qu'un produit réticulé est formé comme le montre la *figure 11*, en raison de l'insertion de soufre libéré à partir des molécules de TESPT en cours de la réaction du mélange modèle: oléfines + TESPT [57].

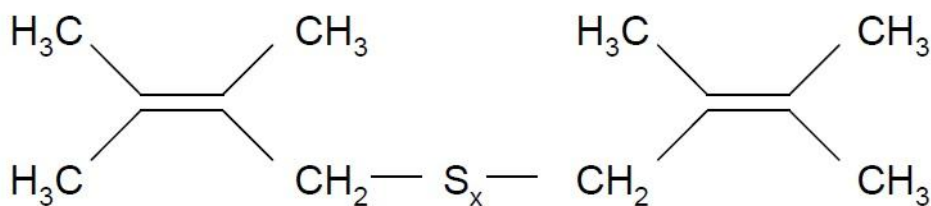


Figure 11: Oléfines réticulés sous l'effet du pont soufre. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57].

Debnath et al. ont démontré que le TESPT agit comme un donneur de soufre, même en absence d'accélérateurs de traitement. La formation de produits réticulés dans cette étude [61] est due à l'effet « donneur de soufre » attribué au TESPT. En outre, il a été rapporté que le soufre provenant du TESPT est plus actif que le soufre élémentaire utilisé dans la composition [61].

En ajoutant des amines à pKa élevé au modèle précédent (oléfine + TESPT), l'augmentation de la quantité des produits liés par des ponts *soufre* est beaucoup plus rapide par rapport au système sans amine. Ceci confirme que les amines accélèrent la liaison des différentes molécules par des ponts *soufre*. Cette idée est illustrée par la *figure 12* ci-dessous [57] :

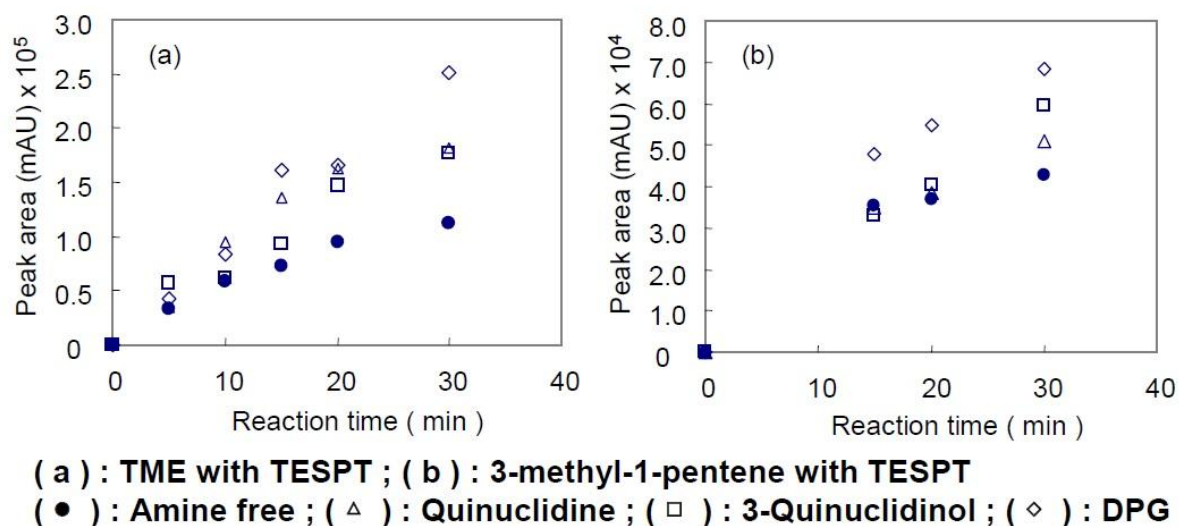
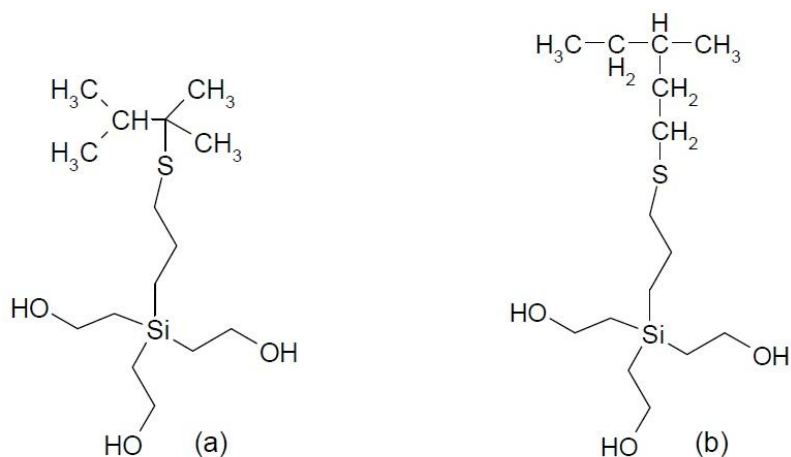


Figure 12: Surface des pics (HPLC-MS) des produits réticulés à 140 ° C en fonction de la durée de la réaction. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57].

On remarque clairement qu'en présence d'amines, la quantité de composés réticulés (liés par des ponts *soufre*) est plus élevée dans le milieu réactionnel. Cette quantité est maximale dans le cas où l'amine est la DPG.

Mihara et Noordermeer et al. ont démontré, par la méthode HPLC-MS, que le rang moyen de soufre (bi-sulfure, tri-sulfure, tétra-sulfure, etc...) dans les molécules de TESPT diminue pendant la réaction entre Oléfines et le TESPT [57]. Les mêmes études ont montré qu'en présence de certaines amines ayant un pKa au-delà de 10, la diminution du rang moyen de soufre (dans le TESPT) est devenue plus rapide [57]. La diminution du rang moyen de soufre (dans les molécules de TESPT) est accompagnée par la diminution de la quantité de tétra-sulfure accompagnée d'une augmentation de celle de tri-sulfure. Selon les auteurs de cette étude, cette diminution du rang moyen de soufre (dans les molécules de TESPT) correspond à la libération d'atomes de soufre, entraînant la génération de soufre actif dans le système réactionnel. Ce soufre actif est alors capable de former les produits réticulés entre les oléfines modèles [57].

Comme suite des études précédentes, des expériences HPLC-MS réalisées ont montré que le TESPT peut, lui-même, réagir avec les oléfines [57]. La présence des amines DPG, quinuclidine ou 3-quinuclidinol (ayant un pKa élevé) peut accélérer la réaction entre les oléfines et TESPT [57]. Cette réaction conduit, selon cette étude, à la formation d'une molécule complexe apparaissant à 323 m/z. Ils ont proposés les 2 structures suivantes :



(a) : TME-TESPT complex ; (b) : 3-m-1-p-TESPT complex

Figure 13: Structures possibles de la molécule complexe formée entre TESPT et TME selon le chromatogramme ionique extrait à 323 m/z. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57].

Le mécanisme de la réaction de triéthoxysilylpropylthiol avec un polymère a été proposé par Gorski et Klemm [62]. Selon leur mécanisme, une réaction d'addition du groupe thiol à la double liaison a lieu de manière régiosélective sur le groupement vinyl- et les configurations cis du polymère. Mihara et Noordermeer et al. ont affirmé que le site actif de l'oléfine qui réagit avec le TESPT, est la double liaison insaturée et non pas l'hydrogène en position allylique des oléfines [57].

De même, Mihara et Noordermeer et al. ont suggéré que la DPG est encore capable de réagir avec le TESPT pour former une molécule complexe. L'étude de la présence de ce complexe est détectée par HPLC-MS, en étudiant le système réactionnel modèle: TESPT + Oléfine + DPG. La molécule possible détectée est la suivante [57] :

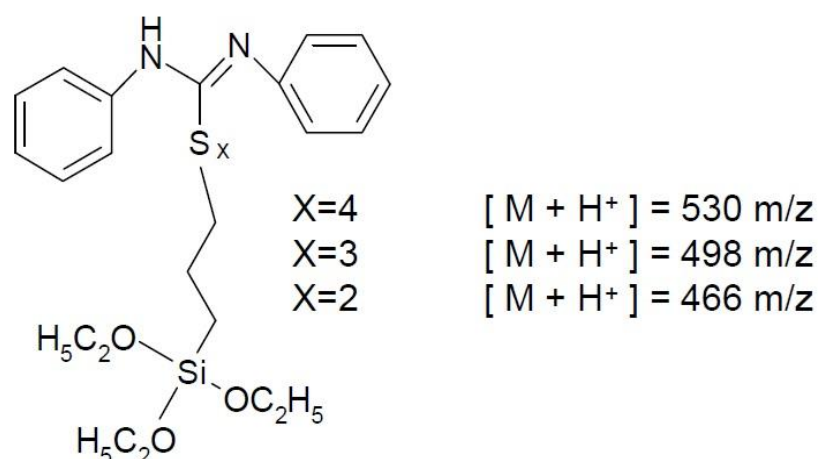


Figure 14: Structure possible de la molécule complexe TESPT-DPG. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57]

La quantité du complexe DPG-*TESPT* produite augmente lentement au début de la réaction puis augmente ensuite très rapidement (*Figure 15*). La réaction primaire de *TESPT* a lieu très rapidement au tout début de la silanisation [57]. Pendant la première phase, la constante de vitesse de la formation du complexe DPG-*TESPT* peut être retardée par la réaction de silanisation. En outre, la formation de ce complexe pourrait être en mesure d'accélérer l'effet donneur de soufre du *TESPT* et donc d'accélérer sa propre formation (réaction auto-catalytique) [57].

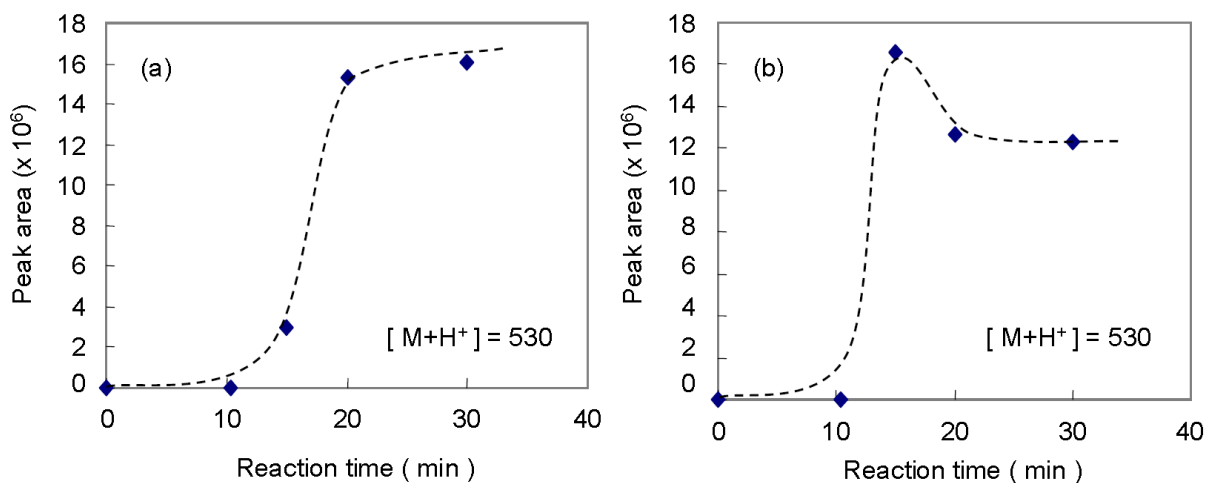


Figure 15: Surface de pic (HPLC-MS) de la molécule complexe DPG-*TESPT* à 140 °C en fonction de la durée de la réaction ; (**a**) : *TESPT*-DPG avec TME ; (**b**) : *TESPT*-DPG avec 3-methyl-1-pentene. D'après Noordermeer, Mihara et al. [57].

2.4. Nature de la DPG (1,3 - Diphénylguanidine)

La DPG est une substance synthétique. À l'échelle mondiale, elle est utilisée comme accélérateur pour réduire le temps de cuisson durant le processus de vulcanisation : ceci permet de fabriquer du caoutchouc pour divers produits (pneus, chaussures, gants de caoutchouc, câbles, tuyaux et articles moulés) [63]. Ses propriétés physicochimiques sont résumées ci-dessous [64] :

- Masse molaire = 211,27 g/mol
- Point de fusion : 150°C
- Pression de vapeur = $5,33 \cdot 10^{-4}$ Pa à 25 °C
- Peu soluble dans l'eau (environ 1 mg/L à 5 °C), soluble dans l'éthanol, le chloroforme, le toluène et très soluble dans l'éther éthylique

En phase aqueuse, elle conduit aux espèces usivantes [65] :

- $DPG-H^+ \leftrightarrow DPG + H^+ \quad pKa_1 = 10,12$
- $DGP-H^{2+} \leftrightarrow DPG-H^+ + H^+ \quad pKa_2 = -1,08$
- $DPG-H^{3+} \leftrightarrow DPG-H^{2+} + H^+ \quad pKa_3 = -8,16$

2.4.1. Structure de la DPG

2.4.1.a. DPG sous forme solide

L'analyse structurale de la DPG cristalline en utilisant la diffractions des rayons X a montré que deux formes tautomères sont possibles (*figure 16*), la forme dissymétrique (R_2) étant prédominante dans le cristal [66].

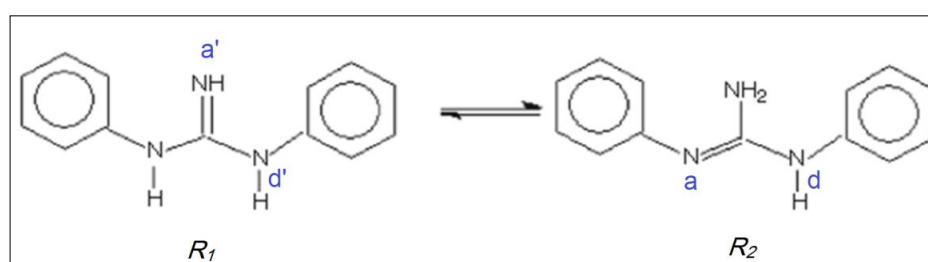


Figure 16 : Les 2 formes tautomères de la DPG en forme cristalline. D'après KOLL et al. [66].

Différents types de liaisons intermoléculaires sont présentes dans le Crystal de DPG. Parmi ces liaisons on distingue les liaisons HYDROGENE entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'azote. Dans la forme R_2 (figure 16), l'atome d'azote accepteur de proton (a) est plus accepteur que celui dans la forme R_1 (nommé a'). Alors l'azote « a » forme des interactions avec l'hydrogène des donneurs (d), plus fortes que celles formées avec l'azote « a' ». Pour cette raison, la forme R_2 est la plus stable et la forme dominante dans la DPG cristalline.

La figure 17 présente un spectre IR de la DPG solide enregistré au laboratoire.

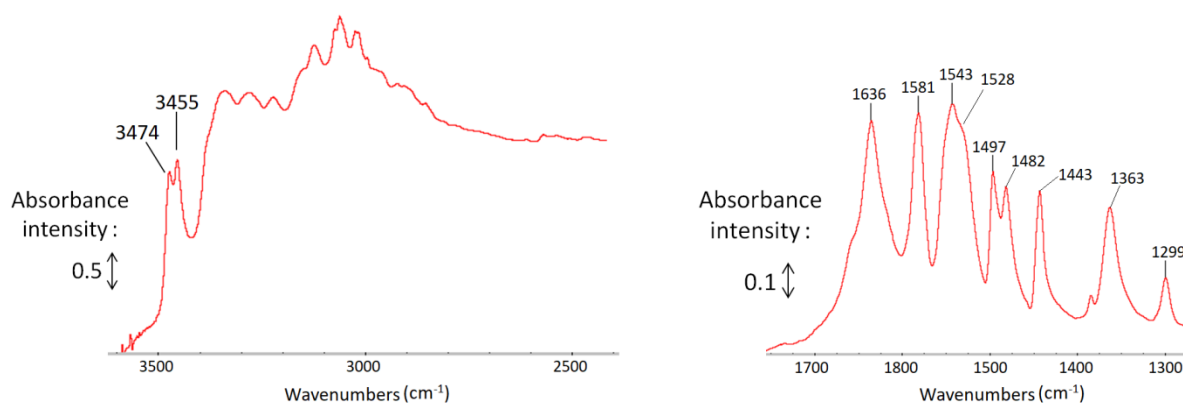


Figure 17 : Spectre IR de la DPG enregistré à température ambiante au laboratoire LCS.

Les bandes de la DPG de ce spectre IR (figure 17) sont fortement comparables avec l'attribution de bandes donnée par la littérature (tableau 2).

Tableau 2 : Attribution des bandes de la DPG solide dans la littérature [67, 68] :

Bandes observées (cm ⁻¹)	Attribution
3474	$\nu(\text{NH})$ amine
3455	$\nu(\text{NH})$ amine
3387-2100	$\nu(\text{NH})$ amine + $\nu(\text{C-H})$ aromatiques
1633	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques + $\nu(\text{C=N})$ kétimines
1578	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques
1527	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques + $\delta(\text{N-H})$
1495	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques
1480	$\delta(\text{N-H})$ amine
1442	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques
1360	$\nu(\text{C-N})$ amines (plan)
1299	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques

Action de la température sur la DPG

Il est bien connu que la DPG se décompose à haute température, conduisant à la formation d'aniline [69]. Deux étapes dans la décomposition de la DPG se passent en augmentant la température. La première décomposition se situe entre 162 et 255°C, tandis que la seconde étape entraîne une perte de masse supplémentaire de 63,62% entre 255 et 500°C (figure 18 - gauche) [69].

La 1^{ère} décomposition (entre 162 et 255°C) produit l'aniline. Ceci est prouvé par l'analyse infrarouge de la phase gaz (Figure 18 - droite). Les spectres IR présentent les

bandes 3491, 3408, 3073, 3039, 1622, 1500, 1270, 1170 et 1083 cm^{-1} qui sont attribuées l'aniline [69]. Les analyses de spectroscopie de masse ont montré la formation d'un autre composé issu de la 1^{ère} décomposition, de masse molaire égale à 312, et qui porte la formule : $\text{C}_{21}\text{N}_3\text{H}_{17}$. Ce produit est détecté aussi par chromatographie en phase liquide [69]. Selon la dernière référence, le produit majeur de cette première décomposition est le $\text{C}_{21}\text{N}_3\text{H}_{17}$ accompagné de l'aniline et des oligomères de l'aniline.

La seconde décomposition (au-delà de 255°C) correspond à une pyrolyse des différents composés restant [69].

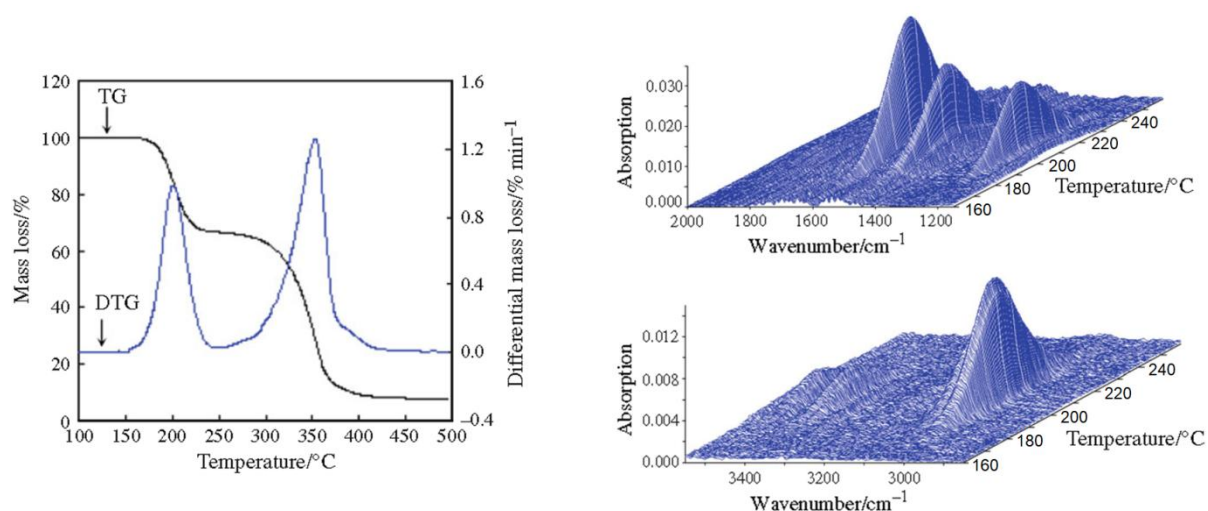
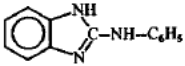
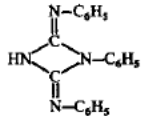
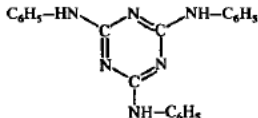


Figure 18 : **A gauche,** Courbes de l'analyse thermogravimétrique (TG) et sa dérivée (DTG) avec un débit d'azote = 100 mL/min. **A droite,** les spectres FT-IR de la phase gaz produite de la décomposition de la DPG, en fonction de la température. D'après Hu et al. [69].

Hummel *et al.* ont aussi étudié la décomposition de la DPG [70] : selon eux l'aniline (Masse molaire = 93) est le produit majeur de la décomposition jusqu'à 290°C. Le second produit majeur de la 1^{ère} décomposition est la 1,3-diphénylcarbodiimide (masse molaire = 194) ; la N-phénylcyanamide et la 1-phénylcarbodiimide (masse molaire = 118) sont produits en quantités considérables (*Figure 19*) [70], la phénylcarbodiimide étant une forme tautomère de la phénylcyanamide. Deux produits remarquables sont aussi produits de cette décomposition (ayant pour masses molaires successives 236 et 354) et sont considérés comme le dimère et le trimère de la phénylcyanamide [70] (voir le *tableau 3*). Selon Hummel et Al. d'autres produits sont détectés lors de la décomposition de la DPG jusqu'à 290°C notamment le 1-phényl-2,4-bis(phénylimirro)-1,3-diazetidine de masse molaire égale à 312 (c'est le même produit détecté dans la référence [69]). Le *tableau 3* liste les différents produits de la décomposition de la DPG selon Hummer et al. pendant la 1^{ère} décomposition qui a lieu jusqu'à 290°C et la 2^{nde} décomposition de la DPG qui a lieu jusqu'à 600°C.

Tableau 3 : Les valeurs de m/z observées dans les spectres de masse d'ionisation par champ de pyrolyse (Py-FIMS) de la 1,3-diphénylguanidine à 563°K et 87°K et les structures possibles des composés correspondants; les intensités relatives sont données en % de la somme totale de toutes les hauteurs des pics enregistrés dans le spectre de masse (la somme totale considérée comme 100). D'après Hummel et al. [70]:

m/z	Structure	Rel. int. in %	
		563 K	873 K
17	NH ₃	3,2	2,3
18	H ₂ O	2,7	1,3
19	H ₃ O ⁺	0,4	3,5
27	HCN	0,3	0,8
42	H ₂ N-CN ⇌ HN=C=NH	—	1,7
44	HN=CH-NH ₂	1,0	—
78	benzene	0,4	1,4
93	C ₆ H ₅ -NH ₂	41,6	35,3
94	C ₆ H ₅ -NH ₃ ⁺	3,9	5,1
118	C ₆ H ₅ -NH-CN ⇌ C ₆ H ₅ -N=C=NH	9,9	12,9
135	C ₆ H ₅ -NH-C(=NH)-NH ₂	0,5	—
194	C ₆ H ₅ -N=C=N-C ₆ H ₅	14,5	23,3
209		0,9	0,8
211	C ₆ H ₅ -NH-C(=NH)-NH-C ₆ H ₅	3,3	—
221	C ₆ H ₅ -NH-C(=N-CN)-C ₆ H ₅	0,7	1,4
236	C ₆ H ₅ -NH-C(=NH)-NH-C ₆ H ₅ ⇌ C ₆ H ₅ -N=C(NH)-NH-C ₆ H ₅	0,9	0,8
312		2,8	—
354		0,9	—

Il est intéressant de considérer la 1^{ère} décomposition de la DPG parce qu'elle se déroule dans la gamme de températures coïncidant avec la température de vulcanisation de la gomme des pneus. En résumé, la DPG subit entre 162 et 255°C une décomposition qui produit l'aniline et la phenylcyanamide et ses polymères, ainsi que la phenylcarbodiimide et son dimère (*figure 19*) [70]. Une partie de des produits peut être l'aniline **oligomérisée** [69].

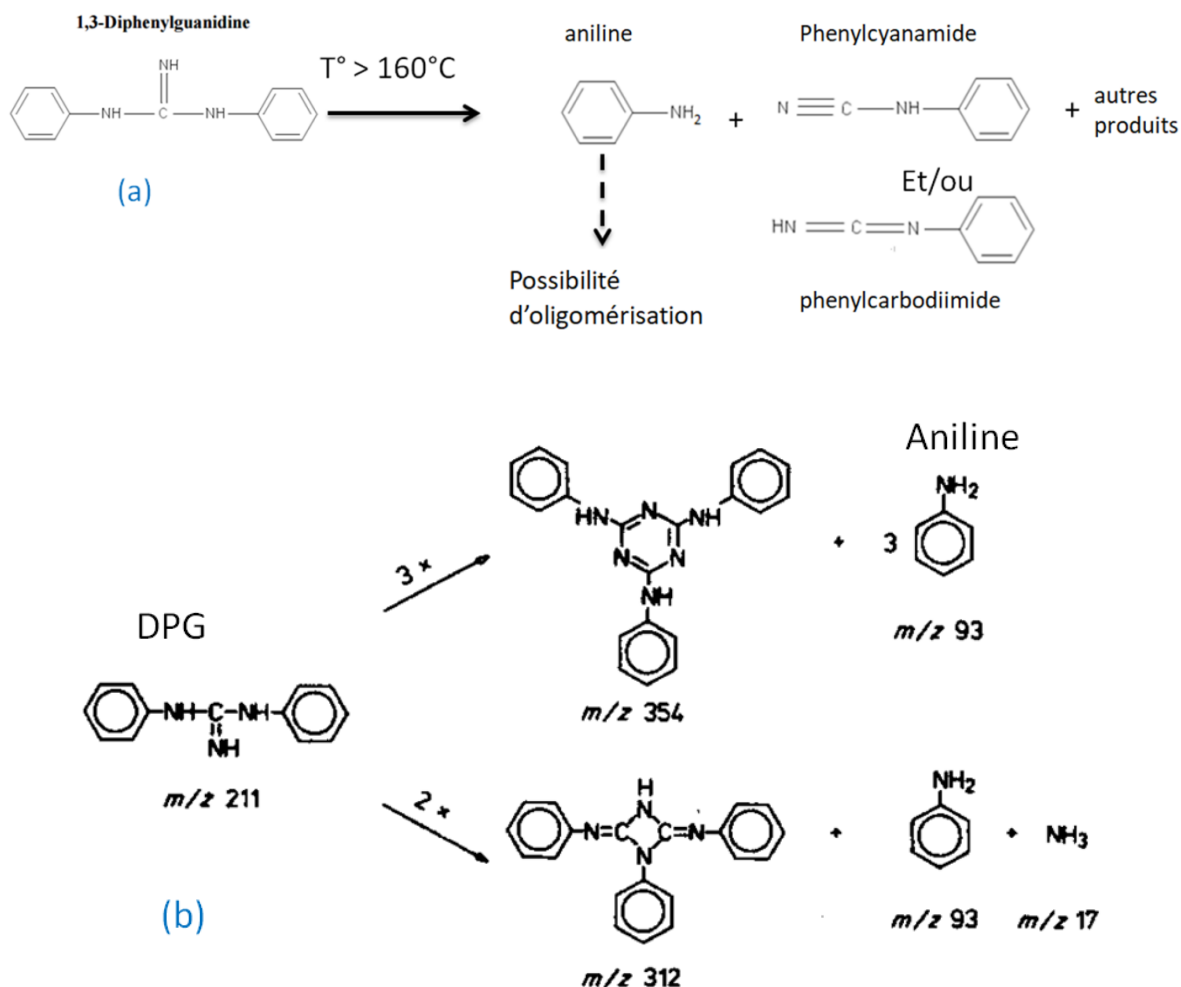


Figure 19 : Décompositions possibles de la DPG. **En bas (réaction b)** : schéma représentant quelques chemins de décomposition des molécules de DPG, tel qu'il est présenté en littérature. D'après Hummel et al. [70]. **En haut (réaction a)** : résumé des décompositions possibles de la DPG, déjà évoquées dans les paragraphes précédents.

2.4.1.b. La DPG en solution

Comme en phase solide, la molécule de DPG en solution est présente sous 2 formes tautomériques (symétrique et asymétrique) [71, 72 et 73]. En solution, les molécules de DPG forment également des dimères liés par des liaisons Hydrogène [71, 72 et 73].

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration sur l'association des molécules de DPG, Koll. *et al.* ont étudié la variation de la masse moléculaire moyenne des espèces présentes dans des solutions de DPG, en fonction de la quantité de DPG ajouté en solution [72]. En utilisant un osmomètre, ils ont étudié des solutions dans différents solvants et à différentes températures (35, 45 et 55°C). La *figure 20*, ci-dessous, montre les résultats de ces études à 45°C. Les résultats montrent que **l'augmentation de la concentration de DPG**

provoque l'augmentation de la masse moléculaire moyenne mesurée, et donc l'augmentation du degré d'association de la DPG ; ceci est vrai pour tous les solvants étudiés [72]. Ces résultats montrent aussi que le degré d'association diminue avec l'augmentation de polarité du solvant. En plus, les courbes montrent que les valeurs de masse moléculaire moyenne n'atteignent pas, dans tous les cas étudiés, le double de la masse de la DPG en forme monomère : le maximum du rapport *Masse moléculaire moyenne/masse du monomère* est 1.75 dans ces expériences (solvant CCl_4 , à 55°C) [72]. Ces résultats ont mené Koll. *et al.* à considérer qu'il est peu probable d'avoir des niveaux d'association plus élevés que la dimérisation de la DPG (trimérisation, etc) dans les intervalles de températures et concentrations qu'ils ont étudiées [72].

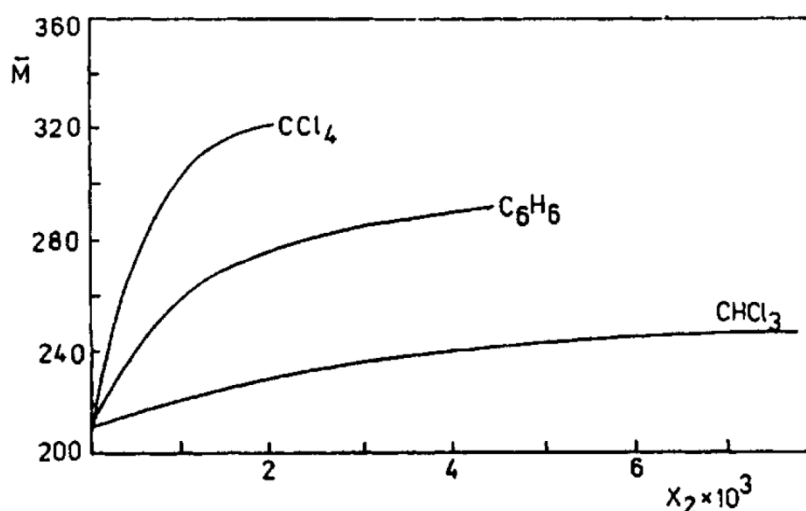


Figure 20 : Variation des valeurs de la masse moléculaire, en fonction de la concentration de DPG dans différents solvants, à 45°C . X_2 = fraction molaire de la DPG. D'après KOLL et al. [72].

La *figure 21* (ci-dessous) montre les différentes structures de dimères de DPG possibles dans une solution. Les dimères IIIa et IIIc sont les dimères résultant de l'auto-association du monomère II et du monomère I (respectivement). Les dimères IIIb et IIIc résultent de l'association d'un monomère I avec un monomère II.

Dans les études de l'auto-association de molécules de DPG en solution [72, 73], on a supposé que parmi les deux structures tautomères pouvant se former (I et II, *figure 21*) dans un solvant inerte, la forme asymétrique (II) est dominante [71]. Cette structure moléculaire a été prouvée pour la DPG cristalline [74, 71]. De même, on a démontré que le degré d'association des molécules de DPG augmente lorsque la polarité du solvant diminue [72, 71]. Les données expérimentales de ces mêmes études [72, 73], annoncent que des *complexes cycliques à liaisons HYDROGENE faiblement polaires* se forment dans des solutions diluées [71]. A partir de calculs semi-empiriques MNDO-PM3 et AM1 et d'études IR de la DPG en solution, il a été conclu que la structure préférable formée pendant la dimérisation du tautomère II est la forme IIIc : cette forme présente des interactions entre des groupes PhN-H (agissant comme centres donneurs de protons) et de groupes C=P(Ph)N (centres accepteurs de protons) [71, 72 et 73].

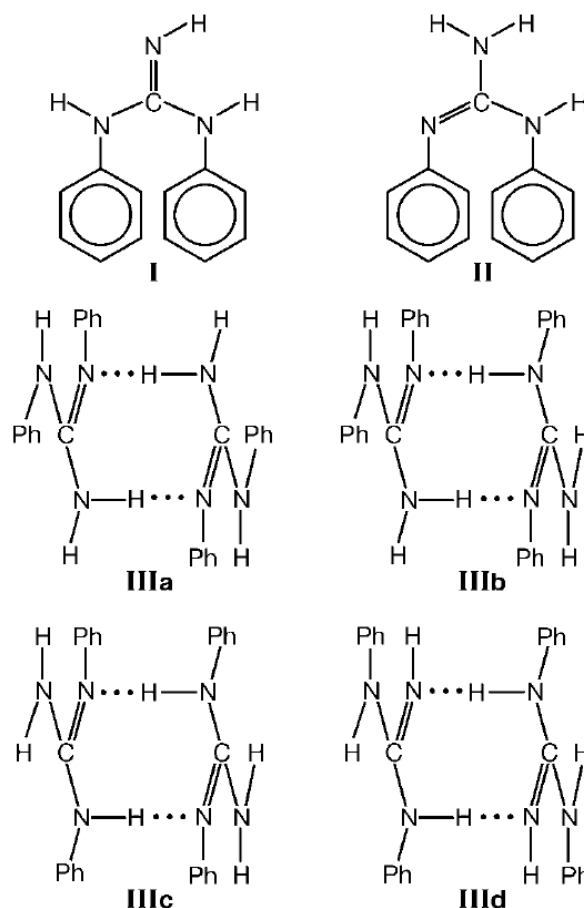


Figure 21 : Les structures possibles des dimères de DPG liés par des liaisons Hydrogène. D'après Bureiko et al. [71].

Le groupement des molécules de DPG en dimères est mis en évidence par l'analyse infrarouge. La *figure 22* (gauche) montre les spectres de 4 solutions de DPG dans le CCl_4 à concentrations différentes [72].

Les vibrations d'élongations ν_{NH} (3505 et 3404 cm^{-1}) correspondent au NH libres, et les bandes entre 3300 et 2700 cm^{-1} correspondent au -NH liés par des liaisons Hydrogène. L'intensité des bandes des -NH liés augmentent en augmentant la concentration de la DPG dans la solution, au contraire de l'intensité des -NH liés [72].

La *figure 22* (droite) montre la variation de la bande $\nu_{\text{C=N}}$ lorsque la concentration de DPG dans une solution de CHCl_3 augmente. En augmentant la concentration de la DPG, on constate l'accroissement d'une bande $\nu_{\text{C=N}}$ de 1660 cm^{-1} vers 1640 cm^{-1} . Cet accroissement de la bande de $\nu_{\text{C=N}}$ ainsi que l'augmentation de la bande large des -NH liés avec l'augmentation de la concentration de DPG, ont été attribués au regroupement de la DPG sous forme de dimères [72].

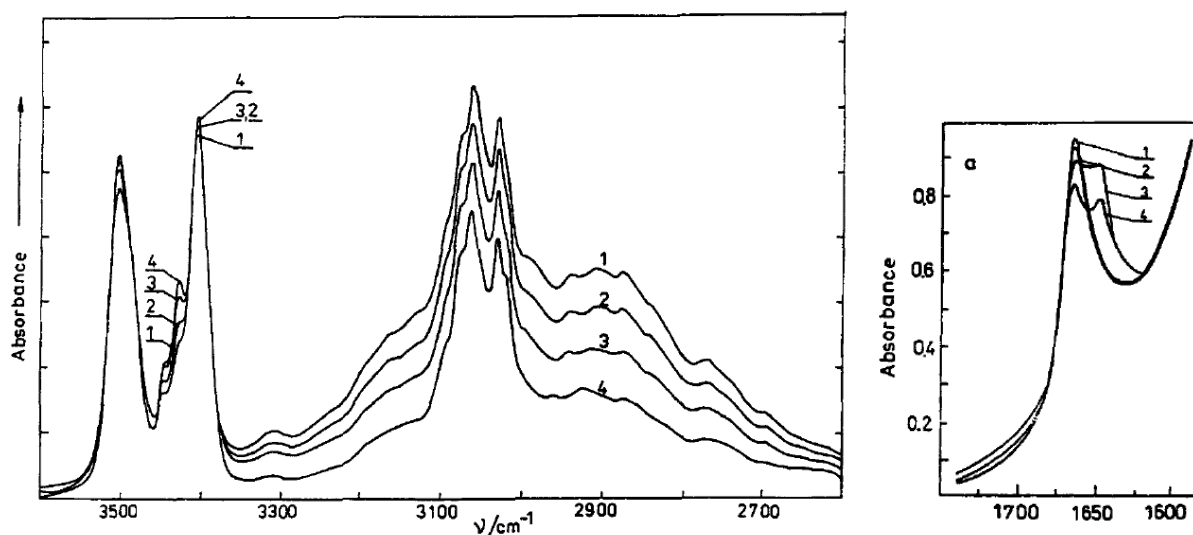


Figure 22 : **A gauche :** Spectre IR de 4 solutions de DPG dans le CCl_4 à 4 concentrations différentes : (1) 1.25×10^{-2} , (2) 6.25×10^{-3} (3) 3×10^{-3} and (4) 1.25×10^{-3} ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). **A droite:** Partie du spectre IR (bande $\nu\text{C}=\text{N}$) de la DPG dans le CHCl_3 pour des concentrations à différentes concentrations : (1) 0.025, (2) 0.05, (3) 0.075 et (4) 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. D'après KOLL et al. [72].

2.4.1.c. Cation diphenylguanidinium (DPGH^+)

Les spectres FT-IR du nitrate de N,N'-diphenylguanidinium sous forme cristallisée et du N,N'-Diphenylguanidinium dihydrogénophosphite cristallisé ont également été reportés dans la littérature [75, 76]. Le nitrate de diphenylguanidinium a été synthétisé en mélangeant des portions équimolaires de DPG et d'acide nitrique (la procédure de synthèse détaillée dans la référence) [75]. La structure cristalline a été confirmée à l'aide des analyses de diffraction X-ray [75].

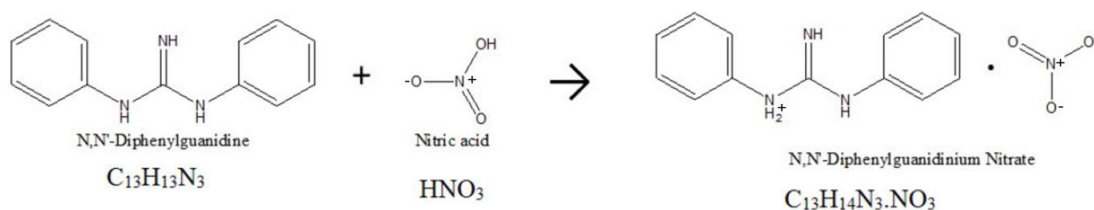


Figure 23 : Schéma réactionnel de la synthèse du N,N'-diphenylguanidinium nitrate. D'après Kumar et Murugakoothan [75].

De même, le N,N'-Diphenylguanidinium dihydrogénophosphite a été synthétisé en utilisant des portions équimolaires de DPG et d'acide phosphoreux (selon une procédure de synthèse détaillée dans la référence) [76]. Les résultats des analyses IR du cation N,N'-Diphenylguanidinium sont montrés dans la figure 24.

En comparant les spectres de diphenylguanidinium nitrate avec celui de diphenylguanidinium dihydrogènephosphite, on remarque que le nombre d'ondes des bandes varie selon la nature de l'anion conjugué du diphenylguanidinium, surtout ceux des bandes attribuées aux groupes $-NH_2$.

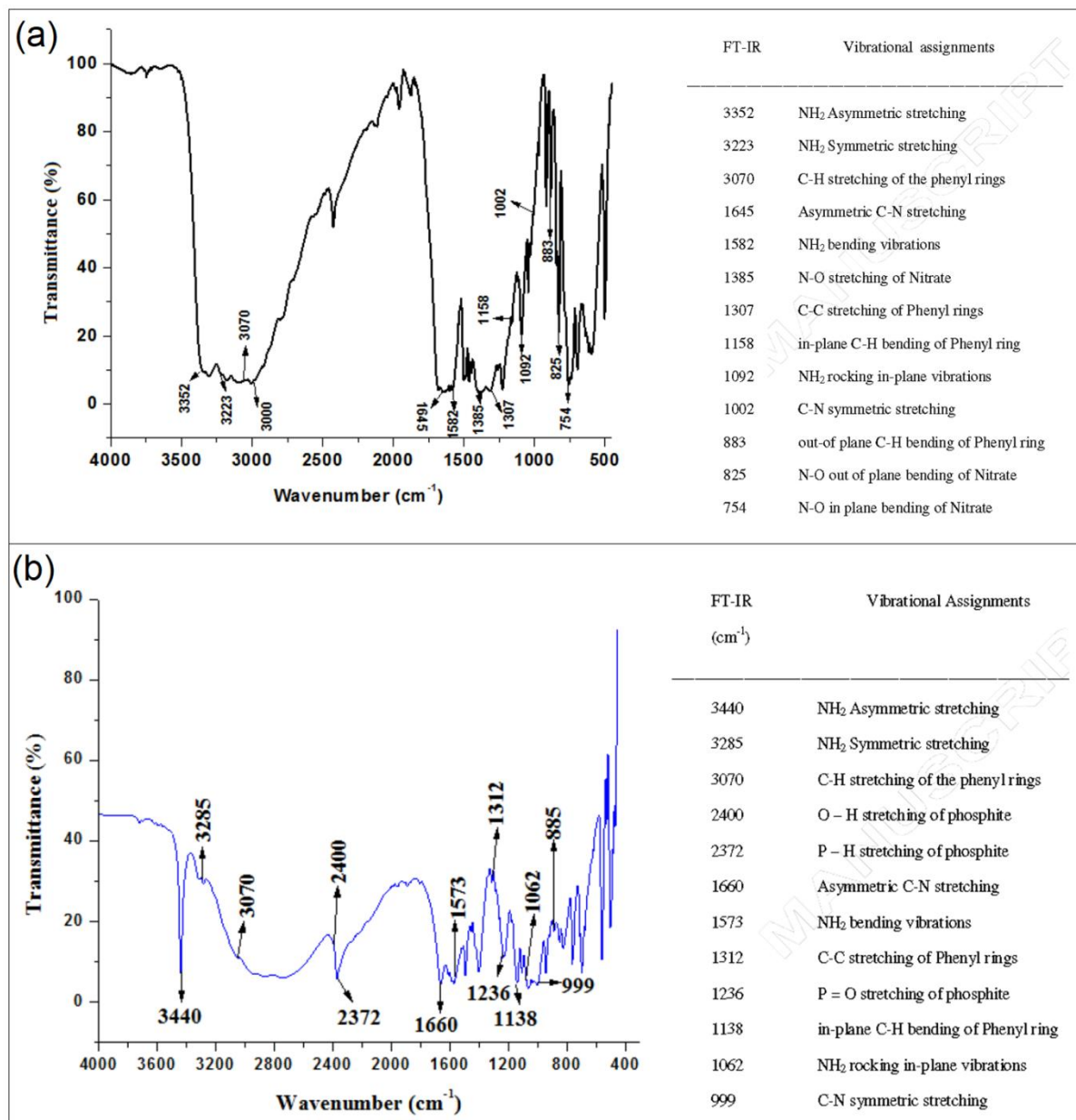


Figure 24 : (a) : Spectre FT-IR du N,N' -diphenylguanidinium nitrate, avec l'attribution des bandes (tableau à droite). D'après Kumar et Murugakoothan [75]. (b) : Spectre FT-IR du N,N' -Diphenylguanidinium dihydrogènephosphite, avec l'attribution des bandes (tableau à droite). D'après Kumar et al. [76].

2.5. Méthodes utilisées dans nos études

Nous avons utilisé dans nos expériences la spectroscopie infrarouge pour analyser la surface de la silice en cours des réactions avec le silane ou les autres additifs. Nous avons également utilisé des méthodes chimiométriques pour analyser et interpréter les informations spectroscopiques pour chaque expérience, en particulier pour déterminer le nombre et la nature des espèces réactives dans nos réactions et établir des modèles cinétiques des systèmes étudiés.

2.6. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons cité les différents types de silanes utilisés comme agent de couplage dans la confection de pneus. Ensuite, nous avons cité une explication de la chimie de surface de la silice. De même, nous avons fait une courte description des différentes études concernant les mécanismes de la réaction des silanes à la surface de silice ; l'étude de Vilmin *et al.* du TESPT a ajouté des réponses précises aux questions concernant la réaction du TESPT sur la silice hydratée. De même, l'approche expérimentale et méthodologique développée par Vilmin *et al.* peut être généralisée pour servir à l'étude d'une large variété de systèmes silice – silane posant des problématiques similaires [41]. Nous commençons notre travail dans la présente thèse, en étudiant le modèle silice/TESPT par analyses multivariées : une comparaison de nos résultats à ceux de Vilmin *et al.* sera faite pour cumuler l'utilité des études.

D'autre part, cette étude bibliographique montre l'effet de l'ajout des amines à la surface de la silice, pendant la fabrication des matériaux du pneumatique, surtout les amines à haute valeur de pKa comme la 1,3-Diphénylguanidine (DPG). Les propriétés de la Diphenylguanidine sont ensuite évoquées, ainsi que les formes sous-lesquels elle est présente (solides, en solution organique ou bien sous forme cationique). L'explication des caractéristiques de chaque forme ainsi que certaines réactions de la DPG avec la température, faisaient partie de cette revue bibliographique et constituaient une introduction d'une partie importante du travail de la thèse : l'étude des interactions Silice/DPG par spectroscopie IR et modélisation multivariées.

La technique d'analyse IR en conditions réelles du travail (**Operando**), permet d'obtenir l'évolution en spectres IR de la surface de la silice en temps de la réaction. Ceci aboutit à des mécanismes précis des réactions ainsi que des modèles cinétiques développés. Les méthodes chimiométriques d'analyse de données sont une solution pour le traitement d'une grande quantité de données qui résulte d'un système réactionnel complexe comme celui qui est étudié dans ce travail.

Références

- 1- Penot, C., Coupling system (white filler/diene elastomer) based on polysulphurizedalkoxysilane, enamine, and guanidine derivative. European Patent EP 1115785 B1. 2000, Michelin
- 2- Christophe Penot, Pneumatique et bande de roulement comportant comme agent de couplage un tetrasulfure de bis-alkoxysilane. Fascicule de brevet européen No. : EP 1 392 769 B1. Date de publication : 25.01.2012 – paragraphes 0139, 0140 et 0141
- 3- M.J Wang, Rubber Chem. Technol., **71**, 520 (1998)
- 4- F. Thurn, S. Wolff, Kautsch. Gummi Kunstst.,**28**, 733 (1975)
- 5- DUREL Olivier, PNEUMATIQUE ET BANDE DE ROULEMENT COMPORTANT COMME AGENT DE COUPLAGE UN TETRASULFURE DE BIS-ALKOXYSILANE. European Patent EP 1 392 769 B1 ; Numéro de publication internationale: WO 2002/083782 ; Publié le 25.01.2012.
- 6- P.G. Joshi, R.W. Cruse, R.J. Pickwell, K.J. Weller, W.E. Sloan, Tire Tech International annual review (2003)
- 7- O. Klockmann, A. Hasse, Deutsche Kautschuk-Tagung, Nürnberg, Germany, 3-6 July (2006)
- 8- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Pages 23 et 24
- 9- D.J. Zanzig, G. Thielen, J. Verthe, EP1400559A1, to GoodYear Tire & Rubber Company (2004)
- 10- H.-D. Luginsland, A. Hasse, M. Radczewill, R. Krafczyk, US 1727339, to Evonik Degussa AG (2004)
- 11- Z.D. John, US 7262254, to GoodYear Tire & Rubber Company (2002)
- 12- P.G. Joshi, R.W. Cruse, R.J. Pickwell, K.J. Weller, M.H. Hofstetter, E.R. Pohl, M.F. Stout, Rubber & Plastics News, September 9, (2002)
- 13- DUREL Olivier, RAULINE Roland, GUENNOUNI Nathalie, PNEUMATIQUE ET BANDE DE ROULEMENT COMPORTANT COMME AGENT DE COUPLAGE UN TETRASULFURE DE BIS-ALKOXYSILANE. European Patent EP 1 392 769 B1 ; Numéro de publication internationale: WO 2002/083782 ; Publié le 25.01.2012. Paragraphe 0015
- 14- F. Thum, S. Wolff, Kautsch. Gummi Kunstst. **28**, 733 (1975)
- 15- S. Wolff, Kautsch. Gummi Kunstst. **34**, 280 (1981)
- 16- S. Wolff, Rubber Chem. Technol. **69**, 325 (1996)
- 17- R. Rauline, EP patent 0 501227A1, to Michelin & Cie, (February 12, 1992)

- 18- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Page 2
- 19- R.W. Cruise, M.H. Hofstetter, L.M. Panzer, R.J. Pickwell, Am. Chem. Soc., Rubber Div. Meeting, Louisville, Kentucky, October 8-11 (1996)
- 20- A. Hunsche, U. Görl, A. Muller, M. Knaak, Kautsch. Gummi Kunstst.,**50**, 881 (1997)
- 21- A. Hasse, O. Klockman, A. Wehmeier, H.-D.Luginsland.,Kautsch. GummiKunstst.,**55**, 236 (2002)
- 22- Wisut Kaewsakul, SILICA-REINFORCED NATURAL RUBBER FOR LOW ROLLING RESISTANCE, ENERGY-SAVING TIRES - Aspects of Mixing, Formulation and Compatibilization, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, and Prince of Songkla University, Pattani Campus, Thailand, 2013 - page 75.
- 23- Penot, C., Coupling system (white filler/diene elastomer) based on polysulphurizedalkoxysilane, enamine, and guanidine derivative. European Patent EP 1115785 B1. 2000, Michelin, (III-1 et III-2 : Essais 1 et 2).
- 24- Durel, O., R. Rauline, and N. Guennouni, Tyre and running tread comprising as coupling agent a bisalkoxysilane tetrasulphide. European Patent EP 1392769 B1.2012, Michelin.
- 25- Franck Vilmin, Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 19, 20, 21, 22, 23 et 24.
- 26- Legrand, P. A. The Surface Properties of Silicas; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1998.pp. 1-470.
- 27- Bhowmick, A. K. Current Topics in Elastomers Research; CRC Press, Taylor & Francis Group: New York, 2008.pp. 1-1086.
- 28- R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, **1979**.
- 29- L.T. Zhuravlev, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, **2000**, 173, 1-38, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model.
- 30- Sophie de Monredon - Senani, Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pages 11, 12 et 13
- 31- B.A. Morrow, M.A. Farlen, J. Non-Cryst. Solids, **1990**, 120, 61-71, Chemical reactions at silica surfaces.
- 32- R.H. Glaser, G.L. Wilkes, J. Non-Cryst. Solids, **1989**, 113, 73-87, Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS based multifunctional sol-gel materials.
- 33- Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica.Zhuravlevmodel.Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2000**, 173 (13), 1-38.

- 34- S. Migliorini, Agent de couplage et surfaces modèles de silice. Suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilanes sur oxyde de silicium, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, **2000**
- 35- N. Garin, Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage, Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur-Strasbourg I, **1999**
- 36- Burneau, A.; Gallas, J. P. In *The Surface Properties of Silicas*, Legrand, A. P., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1998.
- 37- Franck Vilmin, Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Page 27.
- 38- Franck Vilmin, Ilaria Bottero, Arnaud Travert, Nicolas Malicki, Fabien Gaboriaud, Aurélien Trivella, and Frédéric Thibault-Starzyk, Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 4056–4071
- 39- Goerl, U.; Hunsche, A.; Mueller, A.; Koban, H. G. Investigations into the Silica/Silane Reaction System. *Rubber Chem. Technol.* 1997, **70** (4), 608–623.
- 40- Franck Vilmin, Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 et 43.
- 41- Franck Vilmin, Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 177, 189, 190, 191 et 192.
- 42- Franck Vilmin, Ilaria Bottero, Arnaud Travert,* Nicolas Malicki, Fabien Gaboriaud, Aurélien Trivella, and Frédéric Thibault-Starzyk, Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study, *The journal of physical chemistry*, pages 4063 – 4064.
- 43- Heinrich, G. and M. Kluppel, Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*, 2002. **160**: p. 1-44.
- 44- Jancar, J., et al., Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 2010. **51**(15): p. 3321-3343.
- 45- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - chapters 6 and 7
- 46- Ministry of Health, Labor & Welfare, Japan (Ed): Toxicity Testing Reports of Environ. Chemicals, **8** (1) (2001).
- 47- Ministry of Labor, Japan: Mutagenicity Test Data of Exist. Chem. Subst..JETO (Ed.), pp. 111 (1996) (in Japanese).

- 48- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Pages : 128, 146 et 147.
- 49- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Pages 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108 et 109.
- 50- U. Görl, A. Hunsche, A. Müller, H.G. Koban, Rubber Chem. Technol., **70**, 608 (1997)
- 51- K. J. Kim, J. Vanderkooi, Rubber. Chem Technol. **78**, 84 (2005)
- 52- A. Hunsche, U. Görl, H.G. Koban, T. Lehmann, Kautsch. Gummi Kunstst., **51**, 525 (1998)
- 53- F. Beari, J. Organometallic Chem., **625**, 208 (2001)
- 54- F.D. Osterholtz, E.R. Pohl, J. Adhesion Sci. Technol., **1992**, 6, 127-149, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alalkoxysilanes : a review.
- 55- S. Wolff, Kautsch. GummiKunstst, **34**, 280 (1981).
- 56- M.R. Kreja, J.L. Koenig, Rubber Chem. Technol., **66**, 376 (1993).
- 57- Satoshi Mihara, REACTIVE PROCESSING OF SILICA-REINFORCED TIRE RUBBER NEW INSIGHT INTO THE TIME- AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SILICA RUBBER INTERACTION, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009 - Pages 112, 113; et pages 115 jusqu'à 125; et page 128.
- 58- W. David, U.S. Pat. 6.951.897, to Michelin Recherche et Technique S.A., (23-07-2002).
- 59- M. Zaborski, J.B. Donnet, Macromol. Symp., **194**, 87 (2003).
- 60- L.A.E.M. Reuvekamp, J.W. ten Brinke, P.J. van Swaaij, J.W.M. Noordermeer, Rubber Chem. Technol., **75**, 187 (2002).
- 61- S.C. Debnath, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, Rubber Chem. Technol., **76**, 1311 (2003).
- 62- U. Gorski, E. Klemm, Angew. Makromol. Chem. **254**, 11 (1996)
- 63- Ross, 1969; CIRC, 1982; Feinman, 1987; GDCh-BUA, 1992; NTP, 1995; Ohm, 2000
- 64- D. Jargot, F. Marc, F. Pillière, S. Robert avec la participation de l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) : A. Cavelier, M.E. Gouze, M.O. Rambourg, 3-Diphénylguanidine, Fiche toxicologique n°308, édition 2015, inrs.
- 65- Évaluation préalable pour le Défi concernant la 1,3 – Diphénylguanidine, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 102-06-7, Environnement Canada, Santé Canada, Juin 2013

- 66- A. KOLL, M. ROSPENK, S. Bureiko, V. Bocharov - Molecular structure and association of Diphenylguanidine in solution - JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, VOL. 9, Pages 487, 491 (1996)
- 67- V. EHLINGER , Caractérisation de la DPG (diphénylguanidine) dans le cadre de la réglementation REACH, Compte rendu - GBM/EPC/AS, GPS : **A22477E**
- 68- J. Binoy, C. James, I. Hubert Joe, V. S. Jayakuma, *Vibrational analysis and Y-aromaticity in bis (N,N'-diphenyl guanidinium) oxalate crystal: A DFT study*, [Journal of Molecular Structure - Volume 784, Issues 1–3](#), 20 February 2006, Pages 32-46
- 69- Q. Hu • H. L. Jin • X. A. Chen • S. Wang, Thermal and FTIR spectral studies of N,N'-diphenylguanidine, *J Therm Anal Calorim* (2012) 110:593–599
- 70- Dieter O. Hummel, Gina Czybulka, Heinz-Jiirgen Düssel - Thermal Degradation of Vulcanization Accelerators as Studied by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry: Guanidine Derivatives - *Makromol. Chem.. Rapid Commun.* 3, page 335 (1982)
- 71- S. F. Bureiko, A. Koll, and M. Przeslawska - Association of Diphenylguanidine and quantum-chemical calculations of the structure of its cyclic dimmers - *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 43, No. 3, pp. 412-422, 2002
- 72- A. KOLL, M. ROSPENK, S. Bureiko, V. Bocharov - Molecular structure and association of Diphenylguanidine in solution - JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, VOL. 9, Pages 488, 489 et 490 (1996)
- 73- S. F. Bureiko, V. N. Bocharov, A. Koll, and M. Rospenk, *Zh. Strukt. Khim.*, **39**, 618-625 (1998).
- 74- L. N. Zakharov, V. G. Andrianov, and Yu. T. Struchkov, *Kristallografiya*, **25**, 65-70 (1980).
- 75- G. Saravana Kumar, P. Murugakoothan, Synthesis, Spectral analysis, Optical and Thermal properties of new organic NLO crystal: N,N'-Diphenylguanidinium Nitrate (DPGN), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [Volume 131](#), 15 October 2014, Pages 17-21
- 76- G. Saravana kumar, G. Manobalaji, P. Murugakoothan, Experimental and theoretical investigations on N,N'-Diphenylguanidinium dihydrogen Phosphite – A semi-organic nonlinear optical material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [Volume 138](#), 5 March 2015, Pages 340-347

3. Chapitre 2 : Matériel - méthodes expérimentales et chimiométriques

Sommaire

3. Chapitre 2 : Matériel - méthodes expérimentales	45
3.1. Matériel et méthodes expérimentales.....	47
3.1.1. Introduction	47
3.1.2. Matériaux et réactifs.....	47
3.1.3. Méthodes expérimentales	53
3.1.4. Conclusion.....	58
3.2. Méthodes chimiométriques	59
3.2.1. Méthodes chimiométriques du modèle de traitement des données.....	60
3.2.2. Mode de fonctionnement du modèle de traitement des données.....	63
Annexe	72

3.1. Matériel et méthodes expérimentales

3.1.1. Introduction

Dans le but d'étudier les interactions entre silice, TESPT et DPG, nous avons intérêt à utiliser des méthodes expérimentales qui permettent de déterminer en temps réel la nature des espèces adsorbées. Pour cela nous avons utilisé un dispositif permettant d'enregistrer les spectres IR au cours de la réaction de greffage-condensation du silane lors d'une rampe en température. Ces expériences IR ont été réalisées en collaboration avec Philippe BAZIN - Ingénieur de Recherche et Yoann Levaque - Assistant ingénieur au LCS.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les matériaux et réactifs utilisés dans nos expériences ainsi que la méthode de préparation des échantillons, les dispositifs expérimentaux utilisés pour nos études et enfin les outils chimométriques utilisés pour l'analyse de nos données.

3.1.2. Matériaux et réactifs

3.1.2.a. La silice de précipitation 160MP

La silice que nous avons utilisée est composée d'agrégats de particules élémentaires (diamètre typique des particules élémentaires : 10-20 nm); ces agrégats de quelques dizaines de particules ont la densité de la silice, environ 2.14. Ces agrégats sont "agglomérés" sous forme de **micro-perles**. Ces micro-perles ont une taille allant de quelques micromètres jusqu'au millimètre et sont très poreuses. La densité apparente de ces micro-perles est estimée à 0.68, alors que la densité apparente de la silice utilisée (incluant donc les pores des micro-perles et les volumes inoccupés entre les micro-perles) est de 0.31 +/- 0.3.

Les études de ces échantillons dans les cellules spectroscopiques IR nécessitent leur compactage sous forme de pastilles autosupportées de 2 ou 1.32 cm² de surface, selon les cellules, pour une masse de l'ordre de 10 à 15 mg. Afin d'avoir la pastille désirée, la poudre de silice est préalablement broyée dans un mortier puis pressée sous une pression équivalente à 1 ou 2 tonnes environ.

La *figure 1* montre des images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) enregistrées pour la poudre de silice ainsi que pour la pastille de silice. En comparant les *images 1.b* et *1.c* on peut conclure que le broyage de la silice a tendance à casser les gros agglomérats de micro-perles et à réduire la taille des agrégats qui regroupent ces particules élémentaires. Dans l'*image 1.c* (silice broyée) on remarque que la taille des agglomérats est entre 10 et 70 µm, alors qu'elle est de l'ordre de 100 µm dans l'*image 1.b* (silice non-broyée).

La *figure 1.d* montre que la taille des particules élémentaires est de l'ordre de 30 nm (la littérature donne une valeur proche : 20 nm [1]).

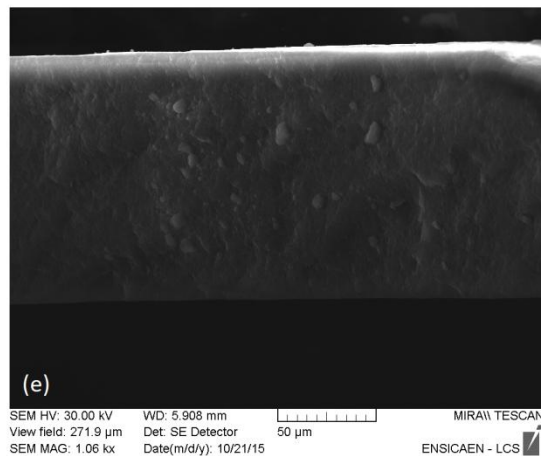
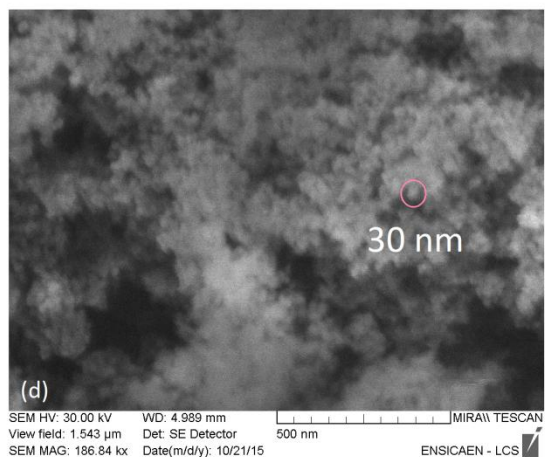
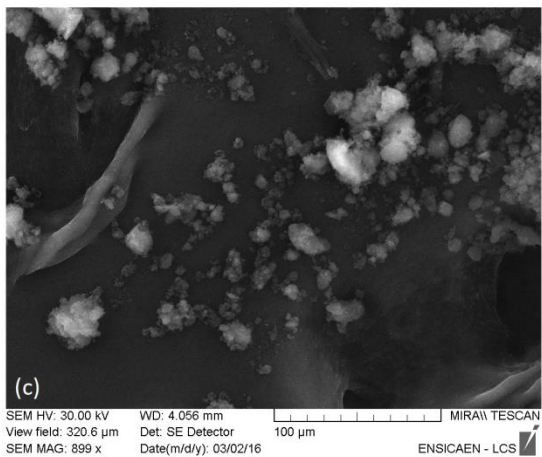
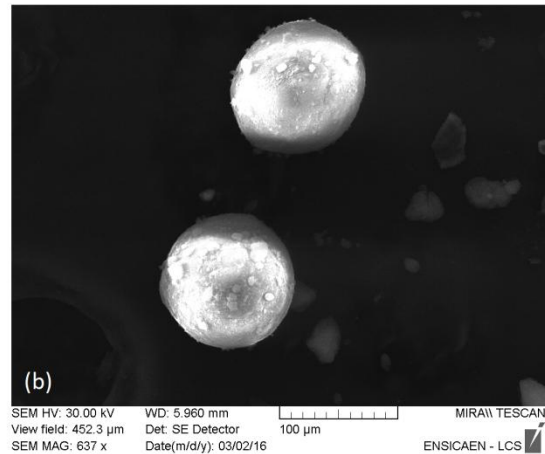
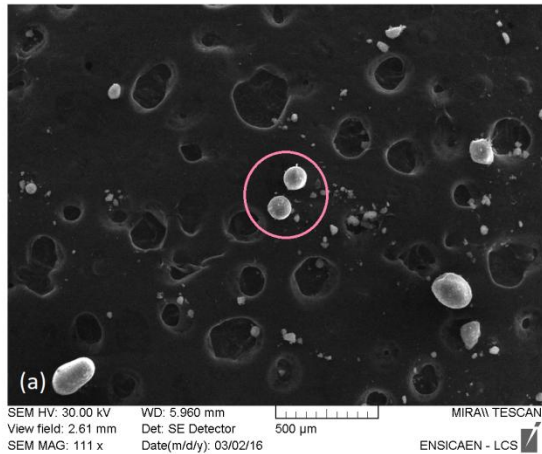


Figure 1 : a- image MEB montrant des gros agglomérats (micro-perles) de l'ordre de 100 μm , dans un échantillon de silice **non-broyée** ; b- image MEB montrant un agrandissement de l'image « a » ; c- image MEB montrant des agglomérats **cassés** de micro-perles d'un échantillon de silice **broyée** ; d- Particule élémentaire de l'ordre 30 nm (20 nm en littérature [1]) ; e- image MEB d'une pastille de Silice vue sur la tranche (épaisseur $\sim 135 \mu\text{m}$).

Les caractéristiques texturales de ces silices ont été étudiées par l'adsorption d'azote suivies par des analyses BET (Méthode de Brunauer, Emmett et Teller). La *figure 2* ci-dessous présente les analyses BET de notre silice sous forme non-broyée (2.a), sous forme broyée (2.b) et sous forme de pastille (2.c).

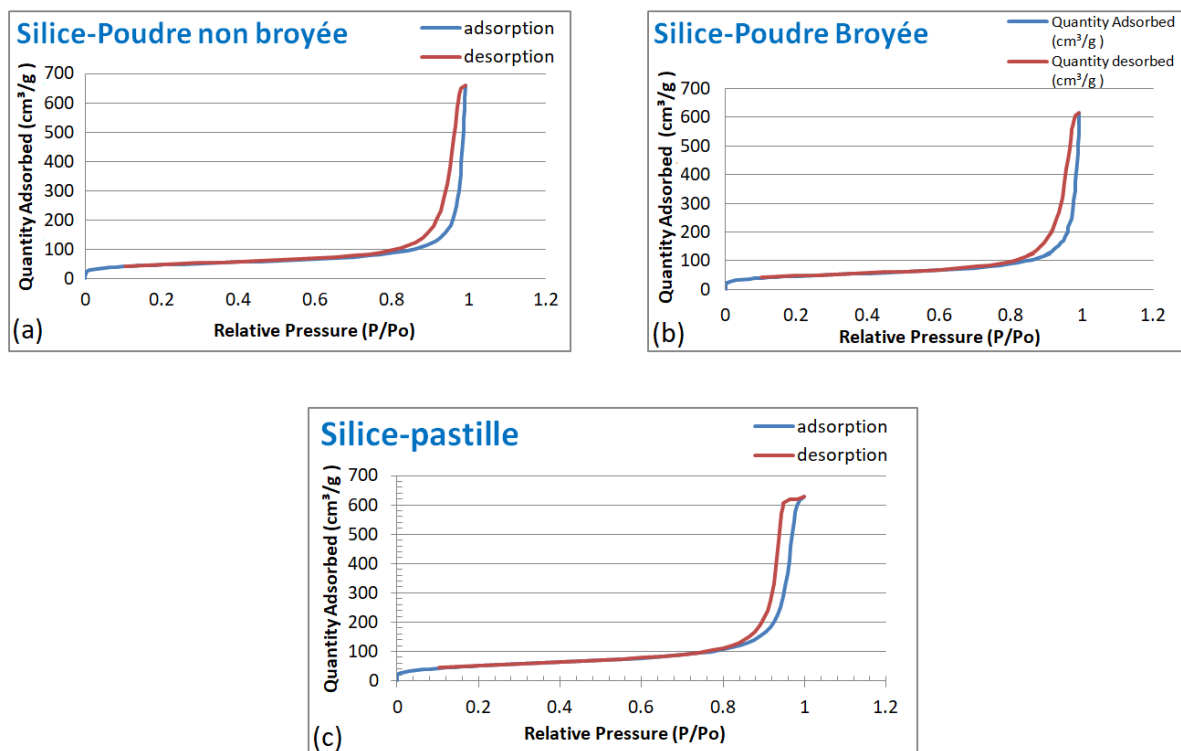


Figure 2 : Isothermes d'adsorption - désorption du diazote à 77 K dans la silice sous ses trois formes : silice en poudre non-broyée (a), silice en poudre broyée (b) et silice sous forme de pastille (c).

Ces isothermes correspondent à la quantité de diazote adsorbé par la silice en fonction de la pression relative de diazote P/P° où P° est la pression de vaporisation de l'azote à 77K (1 atm). En comparant les isothermes obtenus sur la silice broyée et non-broyée, on remarque que la silice non-broyée arrive à un maximum d'adsorption de 650 cm^3 de diazote par gramme de silice, et la silice broyée arrive à un maximum de $605 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume poreux de la silice non-broyée est donc un peu plus élevé.

Le tableau 2.1 ci-dessous montre les résultats des analyses BET sur la poudre de silice utilisée.

Tableau 2.1 : résultats des analyses BET réalisées au laboratoire LCS, appliquées à la silice 160MP :

Echantillon	Surface Spécifique (m ² /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Volume des micropores (cm ³ /g)	Diamètre moyenne des micropores (nm)
Silice non-broyée	163.61	0.93 - 1.00	0.026	21.85 - 32.60
Silice broyée	162.90	0.80 - 0.93	0.024	20.3-30.3
Silice pastille	181.059	0.93 - 0.98	0.002	20.43 - 25.53

Le tableau 2.2 montre quelques propriétés de notre silice.

Tableau 2.2 : Quelques caractéristiques physico-chimiques de la silice Zeosil 1165MP® Rhodia [2] :

Caractéristique	Valeur indicative
pH (suspension aqueuse à 5g/l)	6-7
Surface spécifique BET (m ² /g)	165
eau physisorbée (% massique)	6
SiO ₂ (% massique)	92
Al ₂ O ₃ (% massique)	0-0.6
CaO (% massique)	0.5
Na ₂ O (% massique)	0-2

3.1.2.b. Le silane Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (TESPT)

Le Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide est un agent de couplage utilisé dans l'industrie du caoutchouc (notamment dans l'industrie du pneumatique). Cet organosilane, est un liquide jaune pâle visqueux. Le TESPT est conservé dans un congélateur (Température inférieure à -18°C) sous atmosphère inerte, pour éviter les réactions d'hydrolyse incontrôlées [2]. Le TESPT a une masse molaire de 538.95 g/mol, et une densité de 1.08 g/ml (à 20°C) [3].

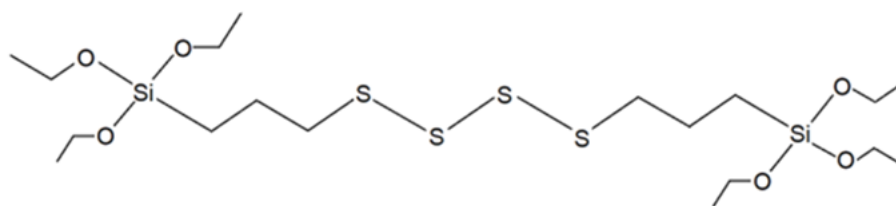


Figure 3 : Formule chimique du Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (TESPT).

Dans toutes nos expériences silice/TESPT, nous avons préparé des pastilles composées du mélange Silice/TESPT avec un pourcentage en masse de TESPT égal à 8% en masse de la silice. Pour préparer le mélange de Silice-TESPT, dans un premier temps, on broie 270 mg de silice (déjà conservé dans une atmosphère à humidité contrôlée) ; le temps de broyage est fixé à 5 minutes pour 250 mg de silice. Ensuite on ajoute, à l'aide d'une micropipette digitale précise, 20 μ L de TESPT sur les 270 mg de silice broyée. Enfin, on mélange la silice et le TESPT manuellement sous pression atmosphérique jusqu'à avoir un mélange homogène.

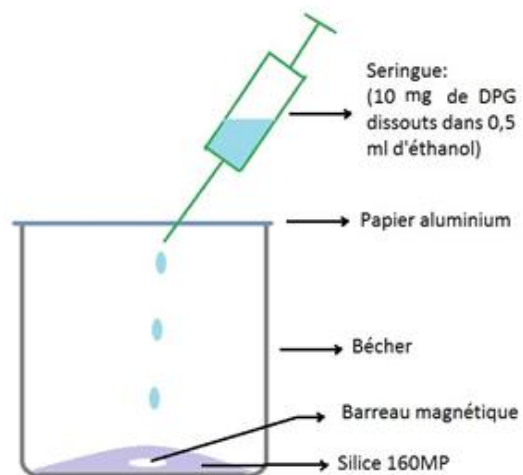
Après la préparation du mélange silice/TESPT, on fabrique la pastille autosupportée de la même façon précisée au début de la partie 3.1.2.a. (de ce chapitre). La pastille est ensuite introduite rapidement dans la cellule IR, et l'expérience est démarrée sans délais afin de limiter la réaction d'hydrolyse éventuelle du TESPT à la surface de la silice.

3.1.2.c. L'amine 1,3-Diphénylguanidine (DPG)

La DPG utilisée dans nos expériences est sous forme de billes solides (la masse d'une bille est de l'ordre de 30-40 mg environ). Des informations sur la nature et les propriétés de la DPG sont présentes dans le chapitre bibliographie (partie 2.4.). Des recommandations de stockage et de manipulation doivent être respectées en manipulant la DPG pour éliminer certains dangers probables [4].

La DPG étant sous forme solide, nous avons opté pour une méthode d'imprégnation pour assurer son adsorption sur la surface de la silice en poudre. Afin d'avoir un mélange silice/DPG ayant un pourcentage en masse de DPG de 2% de la masse de la silice), nous avons établi le protocole suivant : dissoudre 10 mg de DPG dans 0.5 ml d'éthanol, puis mélanger la solution qui résulte avec 500 mg de silice (déjà broyée) pendant 24 heures (Figure 4). Sécher ensuite le mélange Silice/DPG en le laissant 2 heures à l'étuve à 50°C, avant de conserver le mélange résultant sous atmosphère à humidité contrôlée. Ce mélange est utilisé pour fabriquer les pastilles étudiées par IR pour étudier le système Silice/DPG.

Figure 4 : Schéma représentatif de la méthode d'imprégnation utilisée pour préparer le mélange Silice/DPG.



3.1.3. Méthodes expérimentales

Afin d'étudier la cinétique des réactions qui se déroulent à la surface de la silice nous avons utilisé principalement la spectroscopie infrarouge, en mode statique (*in-situ*) ou à température variable. En plus de la spectroscopie IR, des analyses thermogravimétriques sont réalisées pour quelques systèmes à base de silice.

3.1.3.a. Méthodes spectroscopiques

Spectroscopie infrarouge *in situ*

Le montage de spectroscopie infrarouge *in situ* est présenté dans la *figure 5*. Le montage utilisé est constitué : (i) d'un bâti permettant le traitement de solides autosupportés, l'addition de gaz et la mise sous vide, (ii) d'une cellule infrarouge, (iii) d'un spectromètre infrarouge et, (iv) d'un système informatique d'acquisition et de traitement des spectres infrarouges [2].

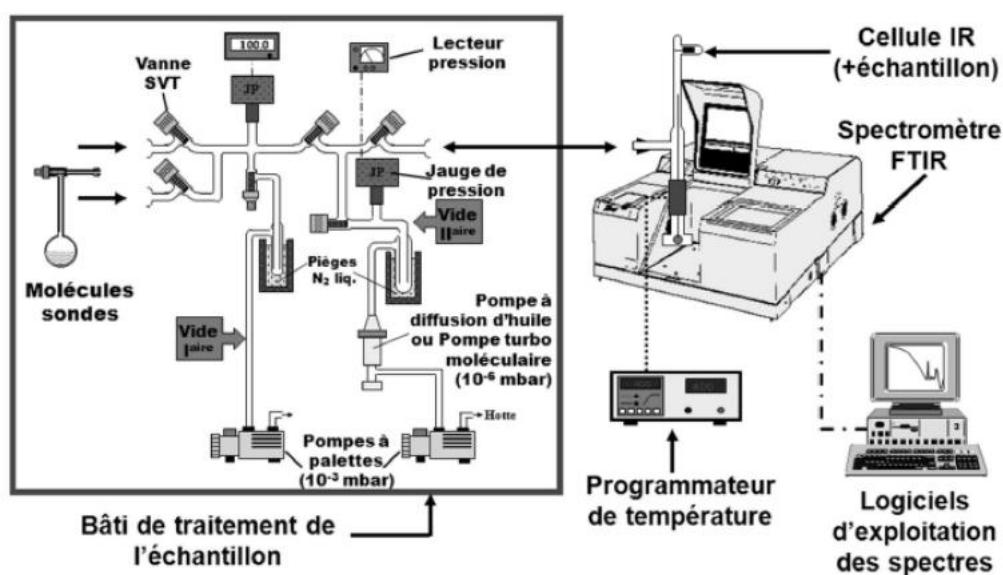


Figure 5 : schéma d'ensemble d'un montage de spectroscopie infrarouge *in-situ* [2].

La *figure 6* explique en détail la composition de la cellule IR *in-situ*. Cette cellule comprend une partie basse en quartz avec deux fenêtres en KBr n'absorbant pas dans le domaine infrarouge d'intérêt, et d'une partie haute en pyrex où se situent les vannes d'évacuation et d'ajouts dosés (auxquelles on peut fixer un ballon contenant un produit évaporable à adsorber sur la pastille). Le porte échantillon en quartz peut se situer en position basse pour l'acquisition des spectres IR ou en position haute pour le chauffer la pastille au four [2].

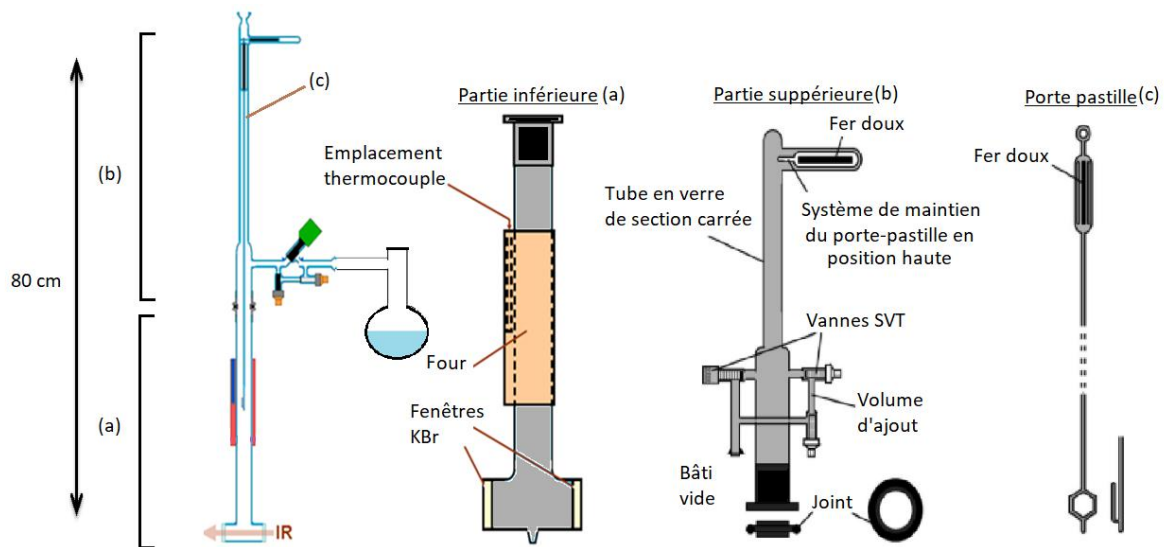


Figure 6 : Schéma de la cellule infrarouge in situ classique (schéma basée sur une figure de la référence [2]).

Spectroscopie infrarouge en température variable

L'intérêt apporté par ce type de spectroscopie IR se résume par le pouvoir d'étudier le système d'intérêt en enregistrant les spectres de l'échantillon de manière continue lors d'une rampe de température.

Cellule IR AGIR

Le couplage AGIR (figure 7) combine la spectroscopie IR *operando* avec une analyse thermogravimétrique. Un couplage entre la cellule IR et une microbalance permet de mesurer simultanément la masse et le spectre infrarouge de l'échantillon solide sous flux de gaz en enregistrant la température entre 298 et 770K, conduisant à des mesures quantitatives. A ces avantages de la cellule AGIR, est ajoutée la possibilité d'étudier la phase gaz par spectroscopie de masse et par spectroscopie infrarouge en phase gaz [2]. Le spectromètre utilisé est un spectromètre *Nicolet 6700* équipé d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride). L'acquisition de spectres a été réalisée sur une large gamme spectrale [6000 – 600 cm^{-1}] [2].

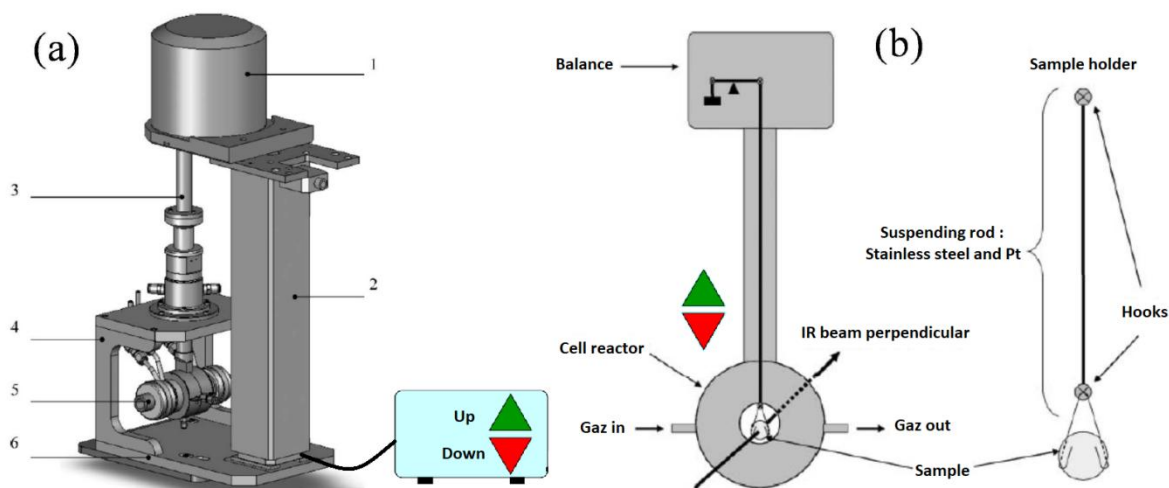


Figure 7 : (a) vue générale du système. 1- microbalance Setaram B Setsys, 2- colonne télescopique, 3- liaison balance / cellule IR, 4- support de la cellule IR, 5- cellule IR / réacteur operando, 6- support et plateau de base du spectromètre. (b) schéma de principe de l'AGIR (balance et cellule IR) et du porte échantillon. D'après Bazin et al. [5].

Cellule IR Jumpipe

Le suivi des réactions en temps réel et à température variable doit nous permettre de déterminer les cinétiques des réactions mises en jeu.

Nous présentons ci-dessous une illustration de la cellule infrarouge *Jumpipe* utilisée. C'est une cellule infrarouge entourée d'un four à température programmable. A cette cellule est ajouté un thermocouple situé à moins de 3 mm de la pastille (échantillon de silice par exemple) à l'intérieur. Ce thermocouple enregistre la température de la pastille en fonction du temps avec une bonne précision. La cellule est mobile ce qui permet, pendant une expérience, d'alterner automatiquement les enregistrements des spectres de la pastille et de la phase gaz (position 1, *figure 8*) et de la phase gaz seule (position 2, *figure 8*).

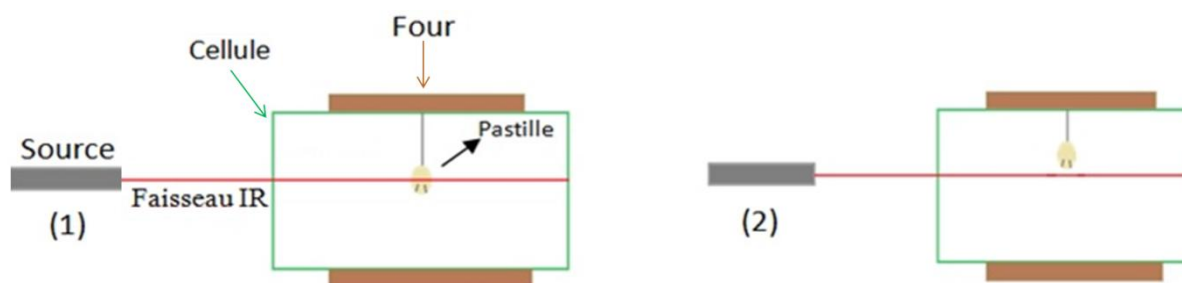


Figure 8 : Schéma du principe de la cellule « Jumpipe » utilisée dans notre expérience.

Spectroscopie infrarouge ATR (réflectance totale atténuée)

Ce type de spectroscopie permet d'étudier un solide ou un liquide sans mise en forme particulière. La cellule ATR utilisée ici permet d'étudier un échantillon en fonction de la température, jusqu'à 200°C. Le spectre IR de la DPG solide présenté dans le chapitre bibliographie (partie 2.4.1.a.) a été enregistré à l'aide de la technique ATR.

Le principe de l'ATR se base sur la réflexion du faisceau IR à l'interface cristal(ATR)/échantillon : lors de cette réflexion, le faisceau est réfracté selon la loi de **Snell-Descartes** : $n_0 \sin\theta = n_s \sin\phi$, n_0 étant l'indice de réfraction du cristal et θ est l'angle d'incidence du cristal ; n_s est l'indice de réfraction du second matériel (l'analyte) et ϕ est l'angle de réfraction du second matériel [6]. Lorsque le faisceau atteint l'interface cristal-échantillon (où il sera reflété), une onde pénètre (sur une très faible épaisseur) dans l'échantillon (onde évanescente). Une partie de l'énergie IR est donc retenue par la surface de l'échantillon ; *elle est absorbée de façon caractéristique par les liaisons chimiques de l'échantillon* : la réflexion totale est donc atténuée. [7, 8].

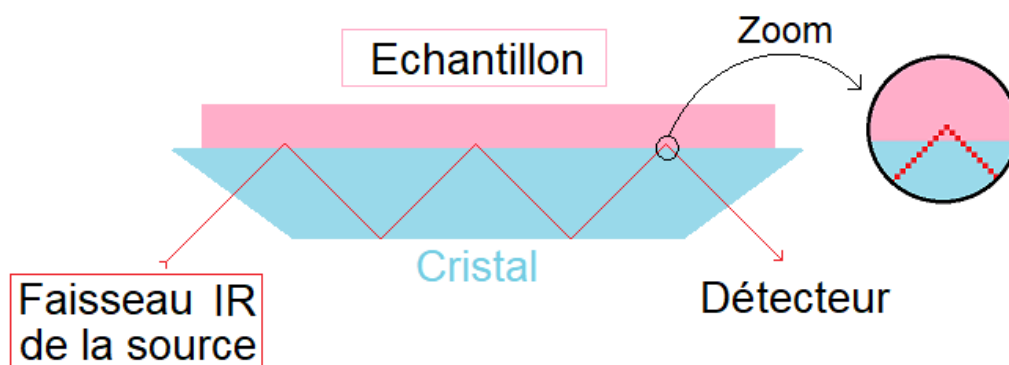
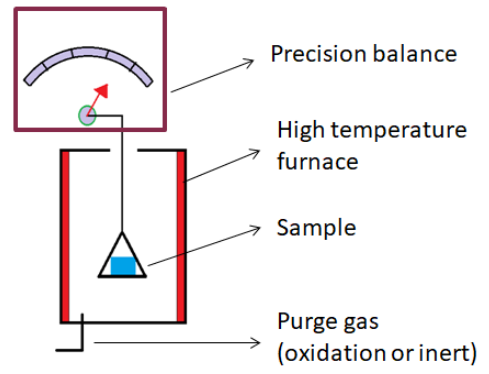


Figure 9 : Schéma explicatif du principe de la spectroscopie ATR.

3.1.3.b. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil (représenté dans la *figure 10*) est formé principalement d'une balance précise lié à la nacelle par un fil de platine (ou autre substance inerte) ultra-sensible à la variation de masse. Sur la nacelle est posé l'échantillon (10 mg environ) qui est chauffé par un four programmable qui peut chauffer de 20 jusqu'à 900°C avec une vitesse programmable de chauffe (5°C/min est la vitesse utilisée dans nos expériences). Les expériences sont réalisées sous flux d'azote (ou air dans quelques cas) de 40 ml/seconde.

Figure 10 : *Schéma explicatif du principe de l'ATG.*



3.1.4. Conclusion

La complexité des systèmes étudiés (Silice/TESPT, Silice/DPG et Silice/TESPT/DPG) demande cette large combinaison de montages décrits dans ce chapitre, afin d'étudier simultanément et en temps réel les nombreux paramètres influençant les réactions. Les expériences réalisées donnent naissance à une grande quantité de données (*figure 11*). Pour cela, et afin de tirer le maximum d'informations de ces données complexes et massives, il nous faut des outils beaucoup plus complexes que l'œil nu pour les analyser : il est nécessaire alors d'utiliser les outils chimiométriques, développés dans la suite de ce chapitre.

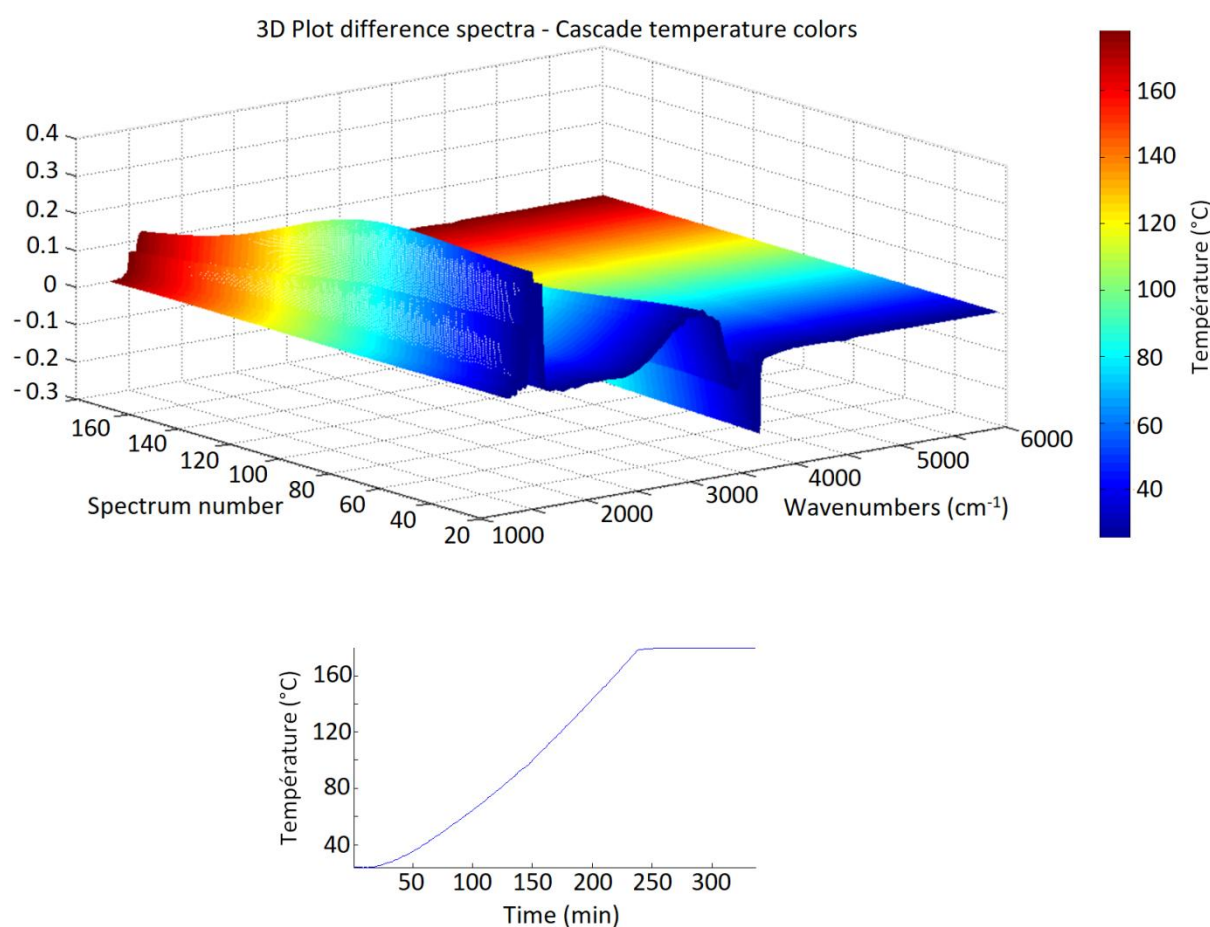
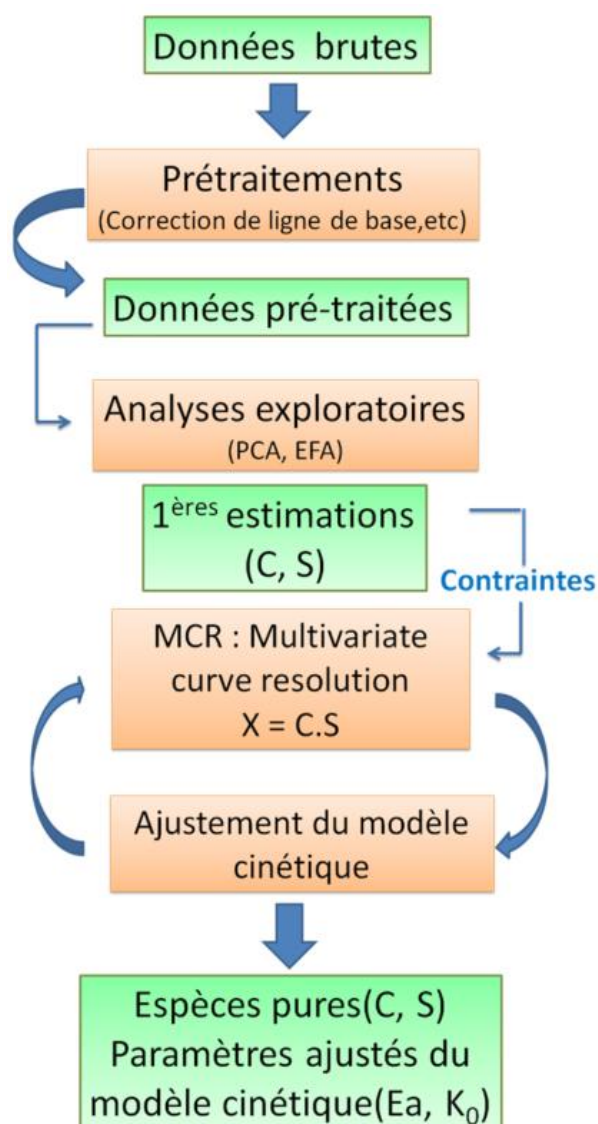


Figure 11 : *En haut* : Spectres du système Silice/DPG résolus en temps, présentés en fonction de la température réelle de la réaction – *En bas* : variation de la température réelle de l'échantillon en fonction du temps.

3.2. Méthodes chimiométriques

Le schéma ci-dessous résume la méthodologie utilisée pour les analyses chimiométriques. Dans la suite de ce chapitre nous donnerons le principe des principales méthodes chimiométriques utilisées: les analyses exploratoires (l'analyse en composantes principales et l'analyse Factorielle Evolutive). De même, on expliquera brièvement le principe du MCR (Multivariate curve resolution). Ensuite, on expliquera la stratégie pour l'étude de tous les systèmes de données IR étudiés dans ce présent manuscrit.



3.2.1. Méthodes chimiométriques du modèle de traitement des données

3.2.1.a. ACP : analyse en composantes principales

Ce type d'analyse sert à représenter les données multidimensionnelles dans un espace de dimension réduite et donc permettre de travailler sur un nombre réduit de variables mais très significatives qui doivent permettre d'expliquer la variation des spectres [9]. Dans notre étude, les données infrarouges peuvent être représentées par une matrice de dimension : Nombre de spectres (i) x Nombre d'ondes (K) (Figure 12). Les éléments de la matrice ($i \times K$) correspondent aux intensités du signal IR (absorbance).

L'objectif de l'ACP est de factoriser la matrice de données IR en 2 matrices de dimensions plus réduites : U , la matrice des scores de dimension ($i \times n$), V^T , la matrice des loadings ($n \times K$). Chaque colonne de U et la ligne correspondante de V^T sont associées à une *composante principale* qui permet d'expliquer – au sens statistique – une partie de la variance des spectres. La propriété essentielle de l'ACP est que les composantes principales qui en sont issues expliquent le maximum de variance possible. Du fait de ce critère, l'ACP conduit à une solution unique. Ainsi, on pourra reconstruire de manière satisfaisante la matrice de données avec un nombre limité de composantes (typiquement de 2 à 5) (Figure 12).

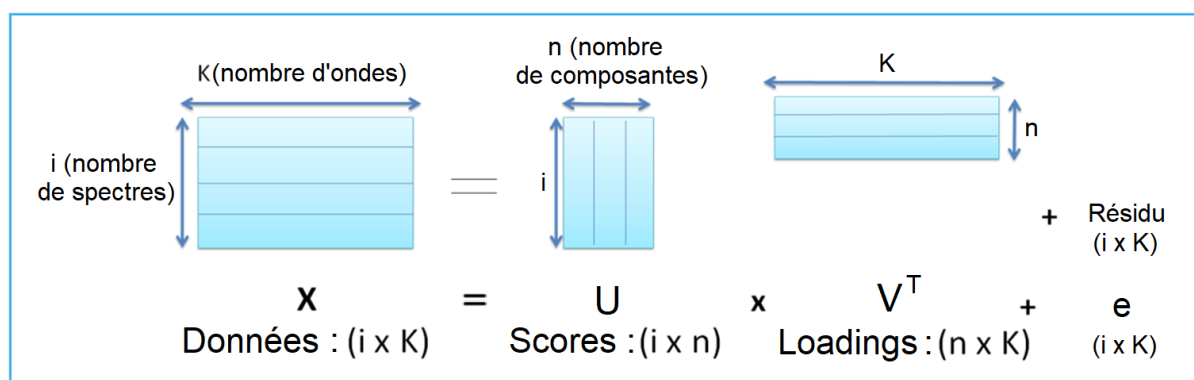


Figure 12 : Illustration de l'analyse en composantes principales appliquée à un système de données IR; la décomposition de la matrice de donnée X est réalisée selon la forme : $X = U V^T + e$, où U est la matrice des scores et V^T correspond à la matrice des loadings et e est la matrice des résidus. La matrice de données reconstruite est $X_{\text{calculée}} = U V^T$

3.2.1.b. EFA : Analyse Factorielle Evolutive (Evolving Factor Analysis)

Dans le cas de l'analyse de matrices de données décrivant des processus évolutifs, comme la spectroscopie résolue en temps [10], l'analyse factorielle évolutive ou EFA [11] constitue une approche exploratoire importante pour caractériser l'ordre d'apparition et de disparition des espèces au travers d'un processus itératif d'analyses factorielles [9]. Le principe général de cette méthode est illustré sur la figure 13 ci-dessous.

Dans un premier temps, la matrice **X** est soumise à une analyse directe (**forward EFA**) en calculant successivement les valeurs propres d'une sous-matrice constituée des deux premières lignes de **X** (soit les deux premiers spectres). Ensuite, sont calculées les valeurs propres des trois premières lignes et ainsi de suite jusqu'au calcul des valeurs propres sur la matrice complète [9]. Le tracé de l'évolution des valeurs propres en fonction du nombre de lignes de la sous-matrice permet de déterminer l'émergence des espèces au cours du processus (*Figure 13*) ; on pourra alors approximer à quel ligne (à quel instant par exemple) apparaît chaque espèce (composante) du système réactionnel [9].

Dans un second temps, la même démarche est appliquée, mais en procédant dans l'ordre inverse : à partir des deux dernières lignes de la matrice **X** (**backward EFA**). Dans cette configuration, le tracé de l'évolution des valeurs propres caractérise la disparition des espèces aux cours de l'expérience (*Figure 13*). En croisant ces deux analyses, il est possible d'estimer qualitativement les profils de concentrations des composantes du système étudié [9].

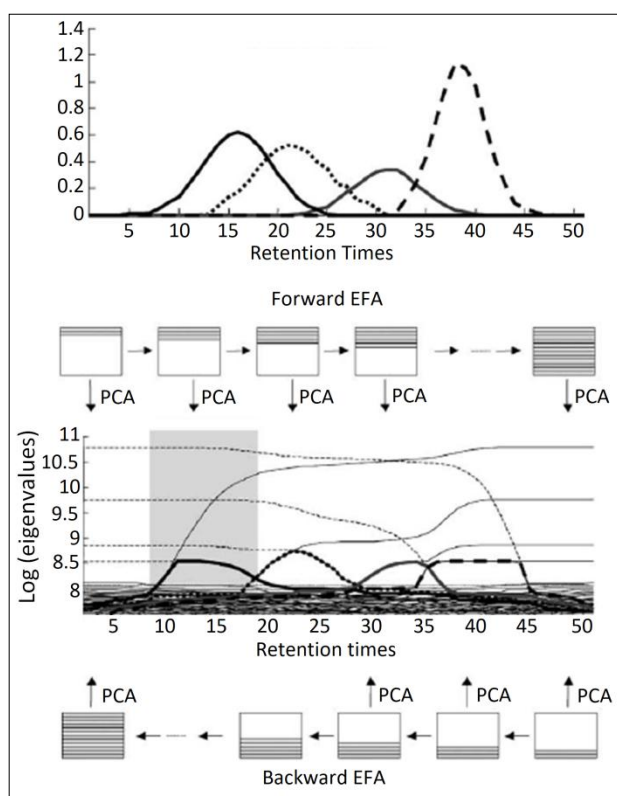


Figure 13: Illustration du principe de l'EFA. D'après De Juan et al [12].

3.2.1.c. MCR (Multivariate Curve Resolution)

Le MCR se base sur le même principe algébrique que l'ACP du fait qu'il consiste à factoriser la matrice de données IR en 2 matrices dans un espace réduit : $X = C S^T + e$ [13] (*figure 14*). La différence entre MCR et ACP est la suivante : à la différence de l'ACP, qui

présente une solution unique pour l'équation $X = U V^T + e$ basée sur la maximisation de la variance expliquée, on cherchera dans les méthodes MCR à déterminer une factorisation qui rend compte de l'évolution du système en termes de profils de concentrations d'espèces dites « pures » également caractérisées par un profil spectral. Dans cette factorisation:

$$X = C S^T + e$$

C étant la matrice des concentrations des espèces pures et S^T est la matrice des spectres de ces espèces pures

Au contraire de l'ACP, les solutions satisfaisantes au sens des moindres carrés issues de la MCR sont infinies (ambiguïté rotationnelle). Néanmoins, on cherchera à limiter le nombre de solutions données en imposant certaines contraintes souples sur les profils des spectres et des concentrations des espèces pures. Parmi ces contraintes on peut citer :

- La contrainte de non négativité : on impose que les valeurs d'un vecteur (vecteur concentration ou vecteur spectre pur par exemple) soient non-négatives.
- La contrainte d'unimodalité : on impose que les valeurs du vecteur présentent (statistiquement) un maximum ou un minimum unique.
- La contrainte de fermeture : cette contrainte, appliquée aux vecteurs concentrations, implique que la somme des concentrations des espèces à chaque instant donné soit constante.
- Avec / sans normalisation : Plusieurs types de normalisation sont possibles : Normaliser les vecteurs selon le plus grand vecteur (il aura une norme = 1), ou bien diviser les valeurs par l'écart type, etc.

D'autre part, il est possible de moduler ces contraintes dans les deux dimensions : par exemple fixer la concentration d'une composante à une valeur précise pendant un intervalle de temps déterminé (donc pour un nombre défini de spectres de X), ou bien imposer un spectre à une composante (fixer un spectre pur et laisser au modèle le travail de calculer les spectres des autres composantes). Ces contraintes sont groupées sous le nom de contraintes d'égalité (fixer certaines valeurs d'une colonne ou une ligne) [13].

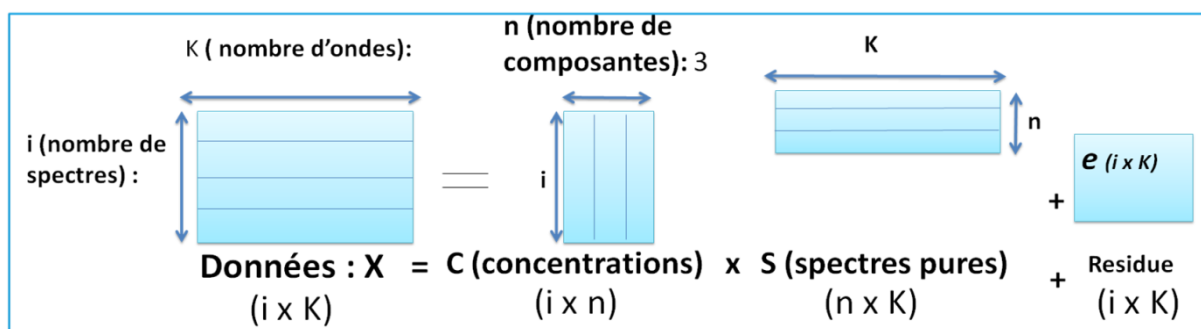


Figure 14 : illustration de la méthode de calcul du MCR.

En appliquant les contraintes ci-dessus, on réalise ce qu'on appelle un MCR-Soft qui est une modélisation souple. Cette dernière conduit à un profil de concentration et des spectres des espèces pures du système.

Par la suite, **on essaie d'appliquer des contraintes rigides sur le MCR, en utilisant un modèle cinétique décrivant un ensemble de réactions** : il s'agit maintenant de **MCR-Hard (modélisation rigide) dans lequel les paramètres cinétiques des réactions du modèle cinétique peuvent être optimisés**. Le MCR-Hard permet donc de valider la pertinence du modèle cinétique choisi vis-à-vis des données spectrales expérimentales.

3.2.2. Mode de fonctionnement du modèle de traitement des données

Le modèle de traitement de données est réalisé sur le logiciel Matlab à partir de routines codées en majorité par la société Michelin. Ce modèle comprend trois parties principales dirigées par une routine de commande appelée le *Main* : les prétraitements des données, les analyses exploratoires et enfin le modèle MCR.

3.2.2.a. Main

Le **Main** est la routine principale du modèle ; c'est une routine de commande pour toutes les autres routines et fonctions. Le Main contient tous les paramètres qui peuvent être ajustés manuellement afin de manipuler les routines du modèle :

1. **Les paramètres de prétraitement** : Les noms des *datasets* et les fichiers températures, les paramètres de l'échantillon (surface, quantité d'espèces initiales), la sélection des données (spectres et intervalles de nombre d'onde), les paramètres de correction de ligne de base, le nombre de composantes (ACP, EFA).
2. **Les paramètres du MCR-soft** : en manipulant ces paramètres on peut appliquer (si nécessaire) des contraintes souples au calcul MCR
3. **Les Paramètres du modèle cinétique** : en manipulant ces paramètres on peut définir les espèces présentes dans le modèle cinétique, définir les réactions à considérer, les concentrations initiales des espèces ainsi que les paramètres cinétiques d'entrée de la fonction `als`. **Il est possible aussi d'optimiser les constantes cinétiques des réactions du modèle cinétique par rapport aux concentrations des espèces pures résultant du MCR-Soft** (une optimisation Monte-Carlo peut être utilisée).

3.2.2.b. Les prétraitements

1. **Charger les données**, ajouter les axes de temps et températures, moyenner le nombre de spectres (si cette option est choisie dans le Main). Lors de l'ajout de l'axe de température, une interpolation du vecteur temps correspondant aux températures est réalisée par rapport au vecteur temps correspondant aux données IR, pour déterminer la température correspondante à chaque spectre (Figure 15).
2. **Correction de la ligne de base** : En entrée de la fonction de correction de ligne de base, il faut déterminer : l'axe de nombre d'ondes, le dataset, les domaines de ligne de base à aligner, la méthode de correction de ligne de base et le degré du polynôme qui décrit la ligne de base à créer.

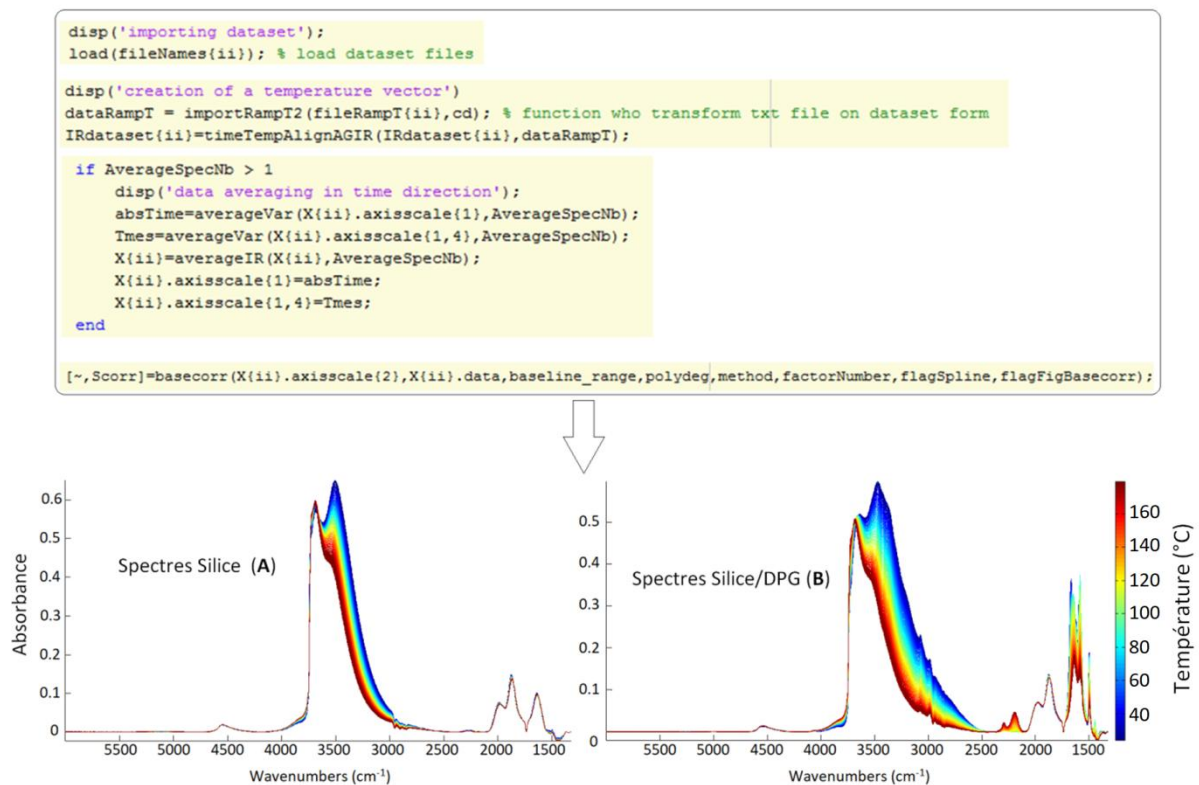


Figure 15 : *En haut* : Différentes commandes du prétraitement des données (avant la soustraction de la base de donnée de référence ($Dataset_{(référence)}$)) – *En bas* : Spectres du système de référence (A) – Spectres du système à analyser (B)

3. **Soustraction des spectres** : $Dataset_{(sujet)}$ (B) - $Dataset_{(référence)}$ (A). Dans notre exemple on fait la soustraction : $Spectres_{(Silice/DPG)} - Spectres_{(Silice)}$ (éliminer la contribution de la silice).

Si on choisit une différence des spectres, une interpolation des températures par rapport au temps d'acquisition des spectres pour avoir la température de chaque spectre.

Ensuite, une autre interpolation est réalisée :

- Si on choisit l'option de soustraction par rapport à l'axe de température : cette fonction fait une interpolation du Dataset_(sujet) par rapport à l'axe de température du dataset de référence.
- Si on choisit l'option de soustraction par rapport à l'axe de temps : une interpolation des spectres du Dataset_(sujet) se fait par rapport au temps des spectres du Dataset_(référence), pour que les deux datasets aient le même axe de temps.

La matrice de donnée résultant de ces prétraitements précédents est nommée **matrice X** ; elle couvre la totalité des nombres d'ondes (1200 - 6000 cm^{-1}) sur laquelle les analyses exploratoires et les modélisations MCR-Soft et Hard sont réalisées.

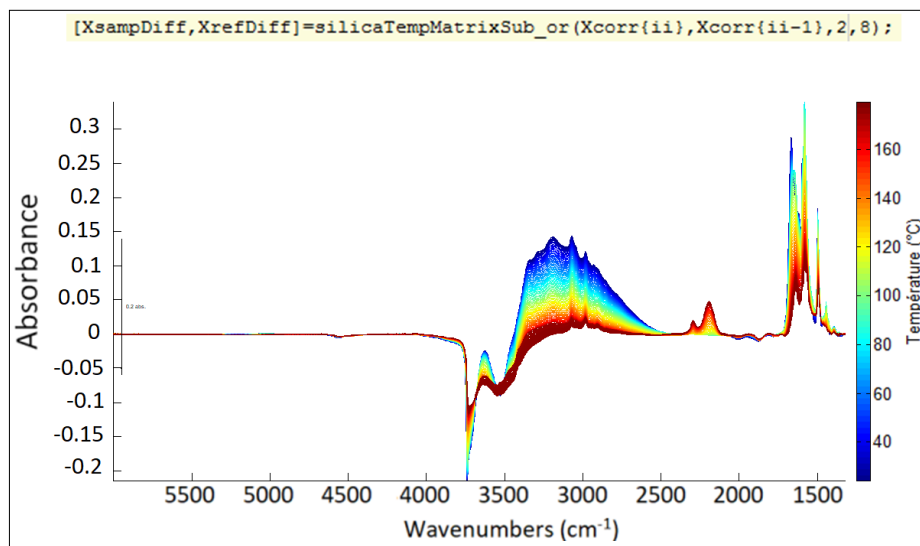
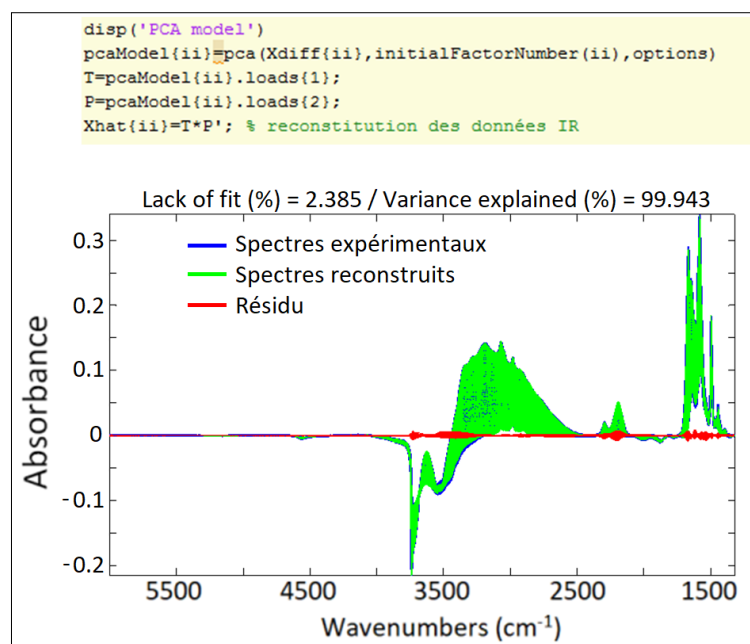


Figure 16: *En haut* : Commandes de la soustraction des Spectres ($B - A$) sur Matlab – *En bas* : Spectres de différence (après soustraction $B - A$).

3.2.2.c. Les analyses exploratoires : ACP - EFA

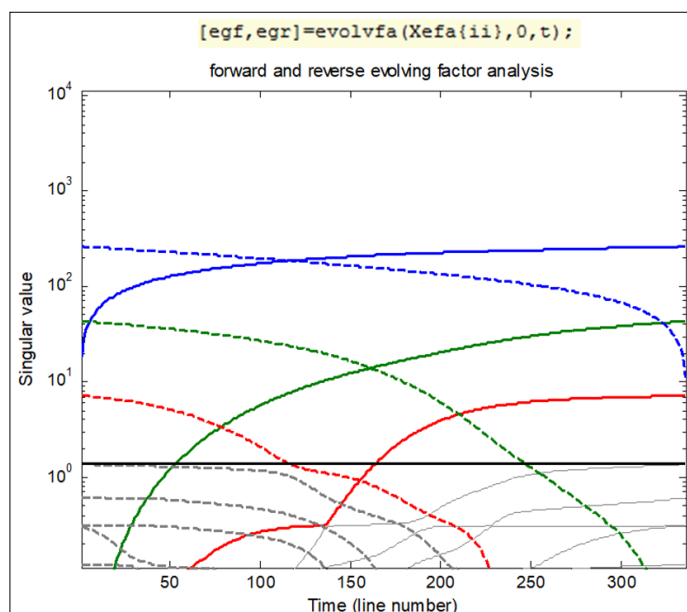
1. **ACP** : L'analyse en composantes principales sur la totalité des données du système (matrice X) permet de déterminer le nombre de composantes suffisantes pour décrire le système. La matrice est décomposée en matrices de Scores et loadings : $(X = U V^T + \text{Résidu})$. Les données reconstruites ($X_{\text{hat}} = U V^T$) peuvent être calculées.

Figure 17 : commande de l'ACP - Résultats de l'ACP : Données reconstruits avec 3 composantes principales.



2. **EFA** : « Evolving Factor Analysis » : détermine en fonction du temps (température), à quel moment commence chaque transformation dans le système. Ceci permet d'obtenir une première estimation grossière de l'évolution des concentrations des espèces chimiques présentes. Cette analyse permet de déterminer des blocs de spectres ; chaque bloc étant caractérisé par la présence d'un nombre défini de composantes.

Figure 18 : En haut : Commande de l'EFA – En bas : Résultats de l'EFA : 3 composantes.



3.2.2.d. MCR-Soft et modèle cinétique

1. **ACP par blocs** : réaliser une ACP sur chaque zone (bloc) de spectres définie par l'analyse EFA. Il en résulte une 1^{ère} estimation des profils de concentration $[C]_{EFA}$ attribués à chaque composante.
2. **Calcul du MCRsoft** : Réalisé sur tous les spectres, **sur un intervalle réduit de nombres d'ondes** (Fig.5(a) : $1350-2450 \text{ cm}^{-1}$), donc on applique le MCR sur $X_{(1350-2450 \text{ cm}^{-1})}$ au lieu

de la matrice X (la matrice X déterminée dans la partie 3.2.2.b.) en imposant des contraintes (spectres imposés, zones de concentrations nulle imposées, non-négativité des spectres ou des concentrations, unimodalité des concentrations, etc).

3. **Une inversion supplémentaire** de la matrice de concentrations : Cette inversion est réalisée pour tester la robustesse et la stabilité de la matrice des concentrations. Les concentrations des espèces pures présentées dans la *figure 19-b*, représentent la matrice calculée à partir du pseudo-inverse de la matrice des spectres des espèces pures qui résulte du présent MCR. La matrice pseudo-inverse est calculée en utilisant l'opération *pinv* (sur le programme *matlab*); cette fonction calcule la matrice pseudo-inverse d'une matrice en se basant sur sa décomposition en valeurs singulières. **On désigne par C^+ la matrice pseudo-inverse de la matrice C .** Si C et S_{soft} sont les matrices des concentrations et des spectres résultant directement du MCR, et sachant que $X_{(1350-2450 \text{ cm}^{-1})}$ est la matrice des données initiales : $X_{(1350-2450 \text{ cm}^{-1})} = C S_{\text{soft}} + \text{résidu}$, et que $S_{\text{soft}} = C^+ X_{(1350-2450 \text{ cm}^{-1})}$, la matrice C_{soft} représentée dans la *figure 19-b* sera : $C_{\text{soft}} = X_{(1350-2450 \text{ cm}^{-1})} S_{\text{soft}}^+$. La similitude des matrices C_{soft} et C est un indice de la stabilité de la matrice C résultant du MCR.

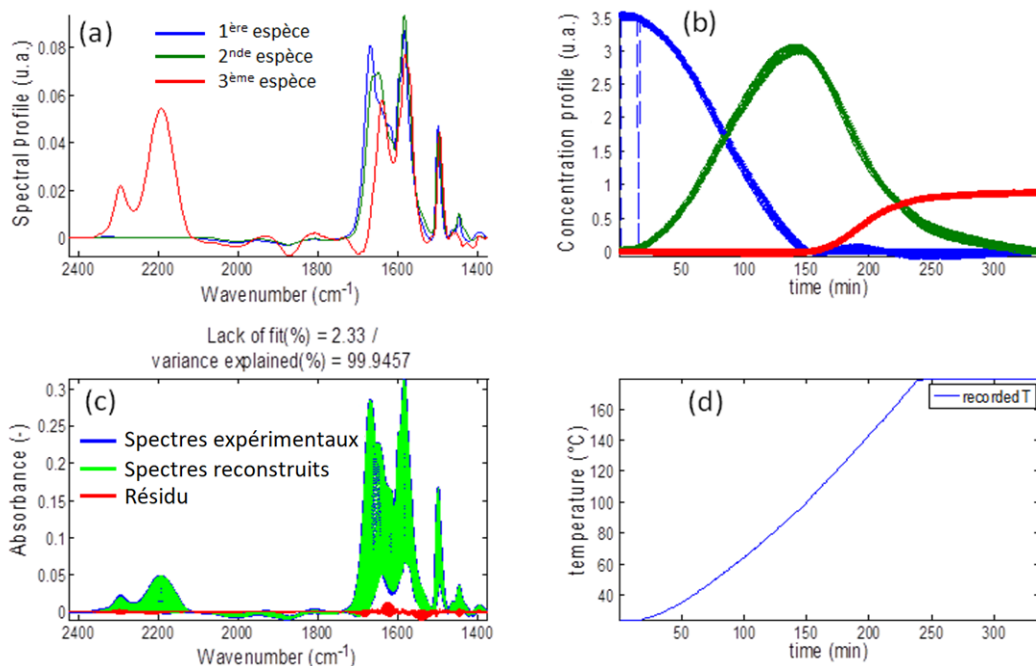


Figure 19 : Résultats du MCR-Soft : (a) - Spectres (S_{soft}) des 3 espèces pures ; (b) - Concentrations des espèces pures (C_{soft}); (c) - Données ($X_{\text{soft}}(1350-2450 \text{ cm}^{-1}) = C_{\text{soft}} S_{\text{soft}}(1350-2450 \text{ cm}^{-1})$); reconstruits à partir des concentrations et des spectres des espèces pures ; (d) – Température réelle des spectres enregistrée en fonction du temps.

4. **Remise en échelle des concentrations** en unités physiques (nombre de molécules / nm²).

5. **MCR-hard : Calcul du modèle cinétique** à partir des paramètres cinétique des réactions (page 65), avec ou sans optimisation des constantes du modèle par rapport aux concentrations résultant du MCR-Soft. Il résulte de ce calcul les **paramètres cinétiques** de ces réactions (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) - (Figure 20); *voire l'annexe en fin du chapitre juste avant la référence.*

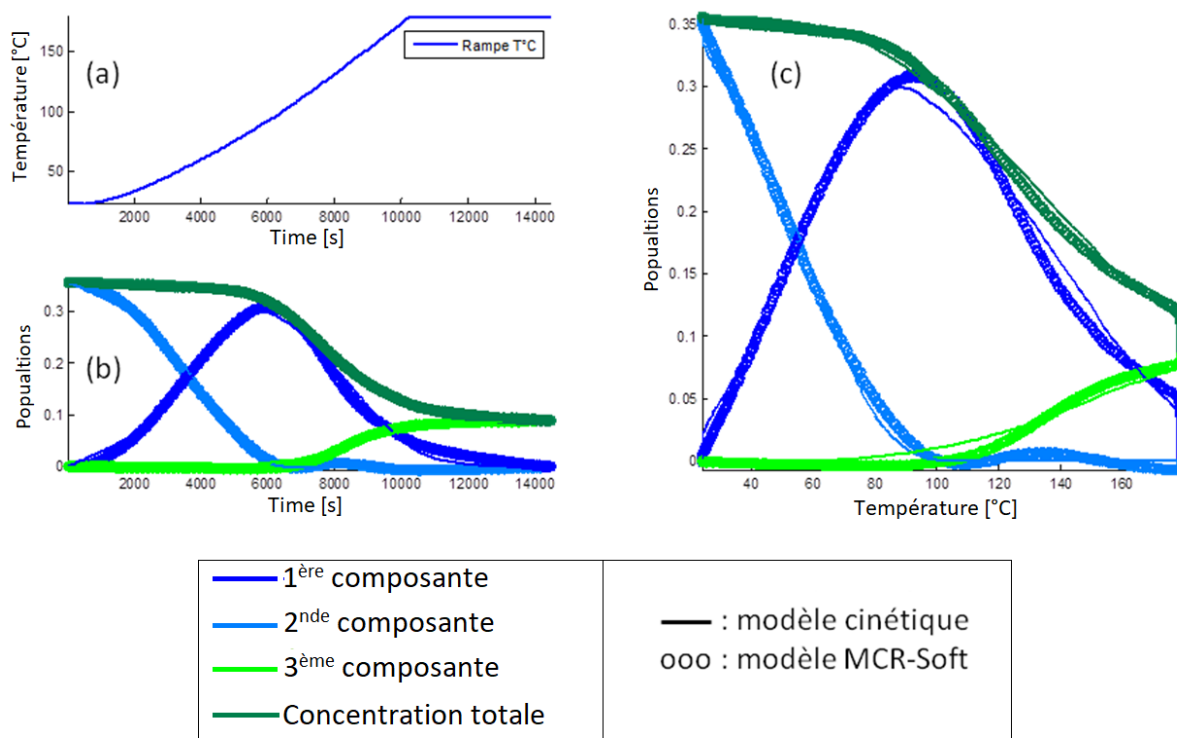


Figure 20 : (a) - Température mesurée ; (b) - Comparaison des concentrations du modèle cinétique (C_{kin}) avec ceux du MCR-Soft (C_{soft}) en fonction du temps; (c) - même comparaison précédente mais en fonction de la température.

6. **Première inversion du modèle cinétique** : pour tester sa robustesse. Cette inversion est réalisée à partir de $X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})}$. On obtient Les spectres (S_{kin}) construits cohérents avec les profils de concentrations (C_{kin}): $S_{kin} = C_{kin}^+ X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})}$. Les concentrations calculées par inversion $C_{kin_inv} = X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})}^+ S_{kin}$. La figure 21-(b) montre une cohérence entre les concentrations du modèle cinétique initial avant inversion (C_{kin}) et les concentrations du modèle cinétique reconstruit inversé (C_{kin_inv}). Alors les concentrations du modèle cinétique sont stables après inversion, ce qui reflète la robustesse du modèle.

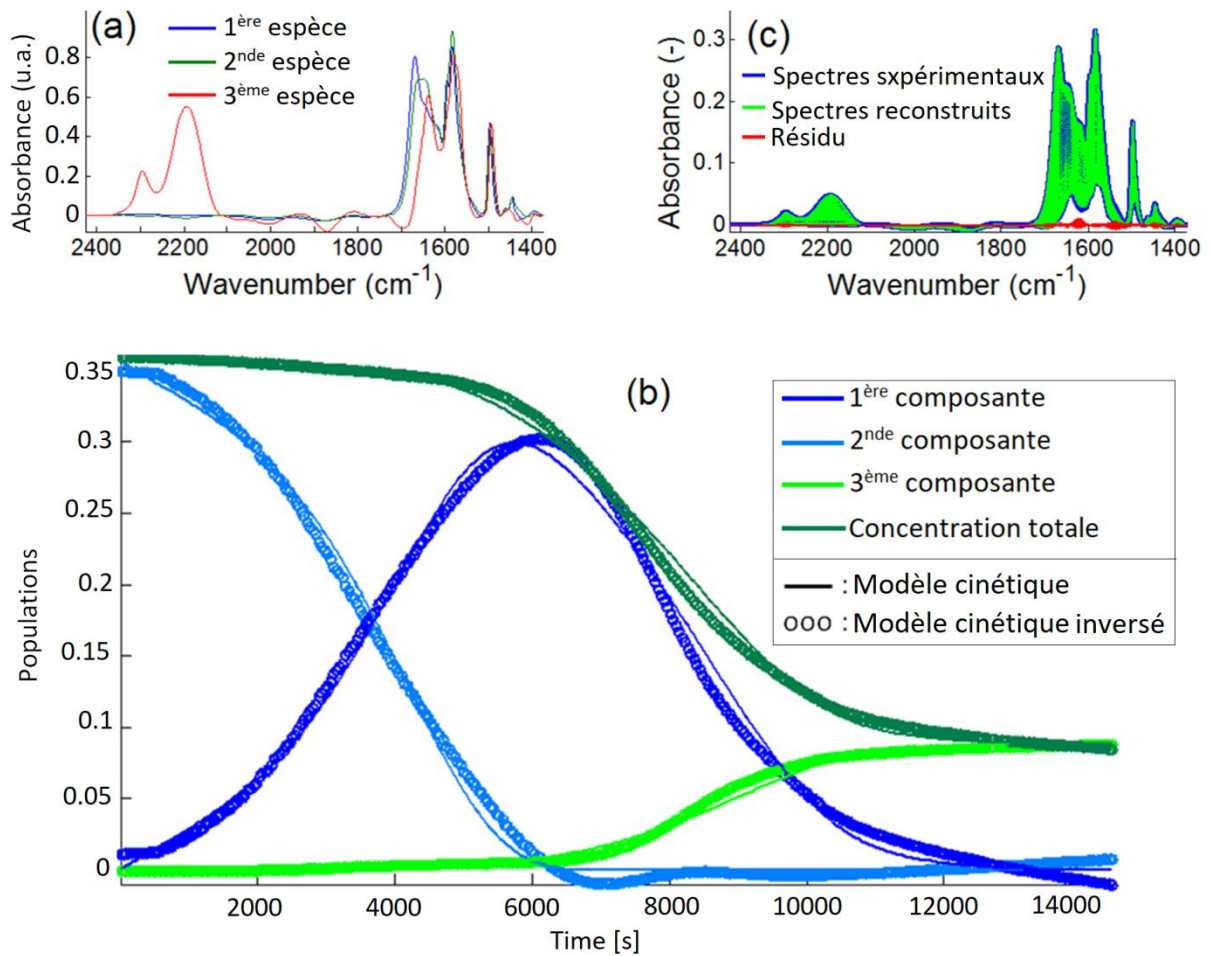


Figure 21 : (a) - Spectres ($S_{kin} = C_{kin}^+ X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})}$) correspondants aux concentrations du modèle cinétique initial (avant inversion). (b) - Concentrations du modèle cinétique (C_{kin}) comparées avec les concentrations du modèle cinétique inversées ($C_{kin_inv} = X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})} S_{kin}^+$). (c) - Données reconstruits à partir de C_{kin} et S_{kin} : $X_{kin} = C_{kin} S_{kin}$

L'inversion du modèle cinétique (montrée dans la figure 21) est réalisée à partir de la matrice initiale de donnée $X_{(1350-2450\text{ cm}^{-1})}$; lorsque le modèle cinétique est robuste (comme dans ce cas), les mêmes allures de concentrations sont obtenues lors de l'inversion du modèle cinétique à partir de X_{hat} (au lieu de X): on obtient quasiment les même figures.

- Résultat final, spectres totaux** des espèces pures: Jusqu'à maintenant, on a travaillé dans une zone réduite de nombre d'onde (dans la partie du spectre contenant la variabilité qui nous intéresse, par exemple $1350-2450\text{ cm}^{-1}$). Dans la figure 20, on montre le MCR-Soft et le modèle cinétique dans la zone $1350-2450\text{ cm}^{-1}$ (correspondant à la figure 22 - En haut).

Dans les résultats précédents, on a calculé les concentrations des (3) composantes principales. A partir de ces concentrations et de la matrice X de données principales, on peut reconstruire la totalité des (3) spectres des espèces pures (1200-6000 cm^{-1}) :

- a. A partir du modèle **MCR-Soft** : $S_{\text{Soft_total}} = C_{\text{Soft}}^+ X$, calcul de $S_{\text{Soft_total}}$ à partir de C_{Soft} . $S_{\text{Soft_total}}$ correspond aux spectres des espèces pures sur la totalité des nombres d'ondes (1200-6000 cm^{-1}) ; X correspond à la matrice des données sur la totalité des nombres d'ondes.
- => Reconstruction des données à partir des Concentrations et Spectres résultant : $X_{\text{reconstruit}} = S_{\text{Soft_total}} C_{\text{Soft}}$ (Figure 22- en bas et Figure 23).

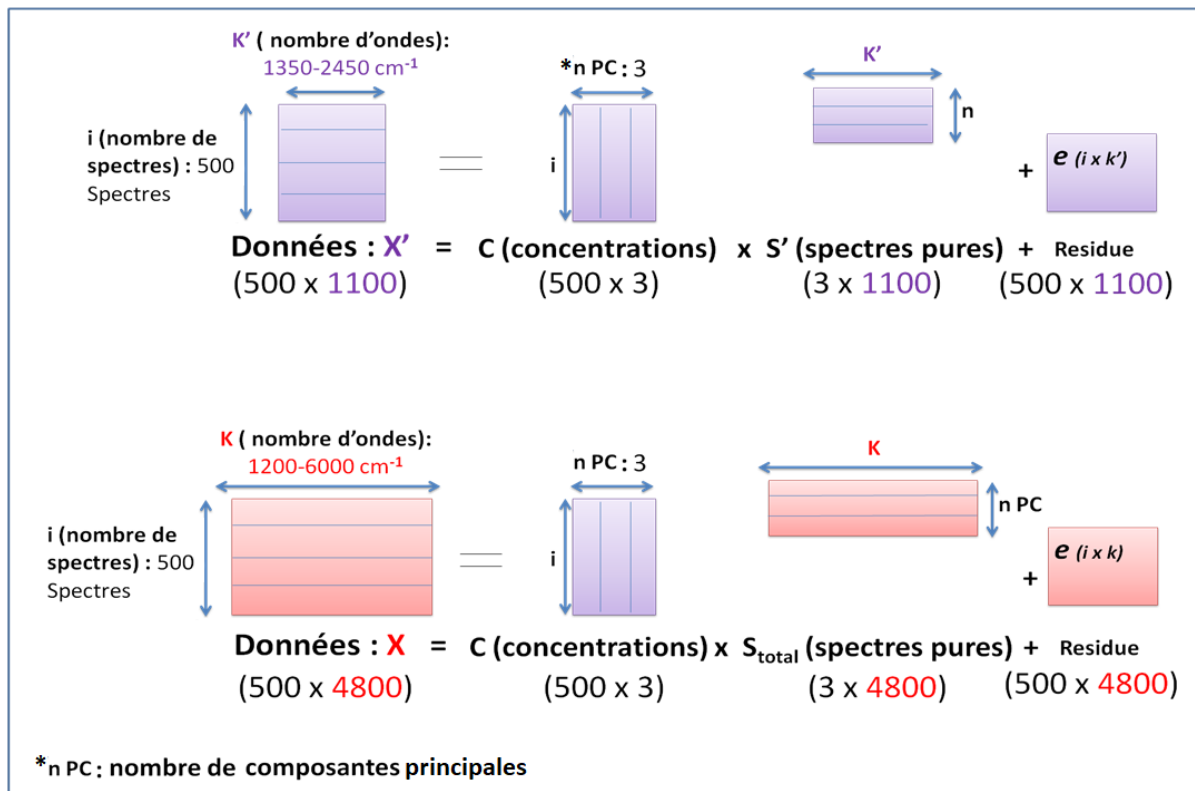


Figure 22 ; En haut : Principe du MCR dans la zone réduite de nombre d'ondes (1350-2450 cm^{-1}) ; **En bas :** MCR sur la totalité de nombre d'ondes (1350-6000 cm^{-1}).

- b. A partir du **modèle cinétique**: la même opération est suivie pour calculer les (3) spectres des espèces pures ($S_{\text{kin_total}}$) sur la totalité de nombres d'ondes (1200-6000 cm^{-1}), mais cette fois à partir de C_{kin} (les concentrations résultant du **modèle cinétique**, correspondant aux 3 espèces pures). $S_{\text{kin_total}} = C_{\text{kin}}^+ X$.

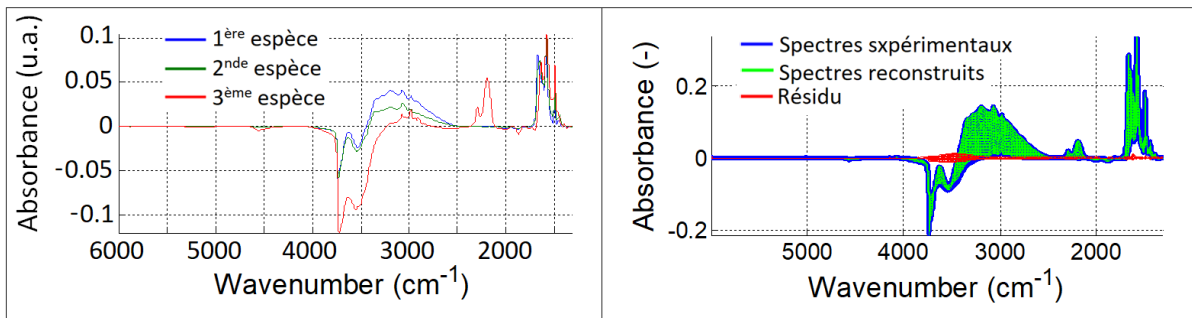
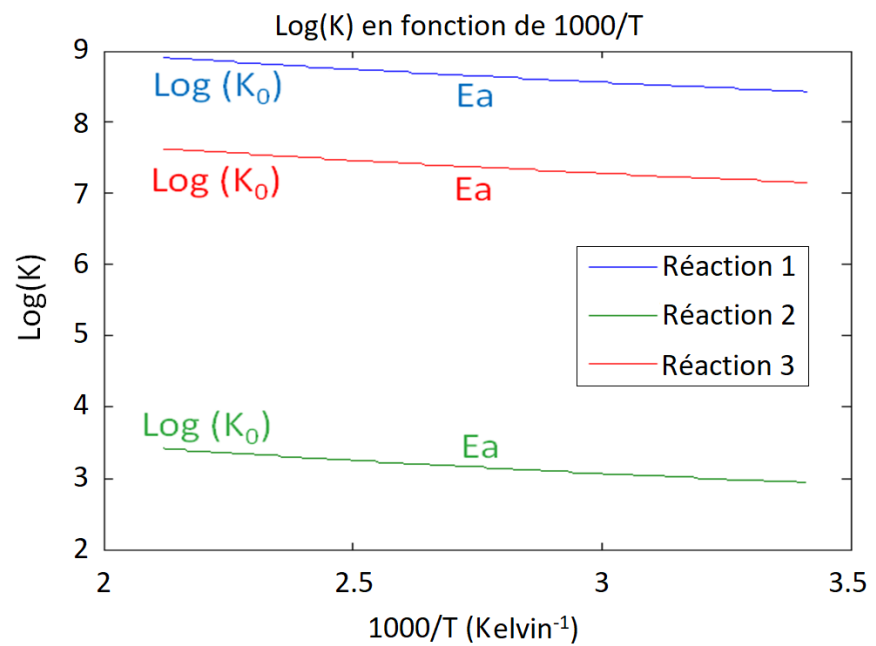


Figure 23; à gauche : spectres S_{Soft_total} des espèces pures reconstruits ; la matrice $S_{Soft_total} = C_{soft}^+ X$; à droite : données IR reconstruits à partir de S_{Soft_total} et C_{Soft}

Si le modèle est robuste, les spectres des espèces pures provenant du MCR-Soft (S_{soft_total}) seront équivalents à ceux provenant du modèle cinétique (S_{kin_total}).

Annexe

Ci-joint un exemple du graphe montrant la variation du logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (*loi d'Arrhenius*) :



Référence

1. Innocent Boudimbou. *Mecanismes elementaires de dispersion de charges de silice dans une matrice elastomere. Materials*. Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, 2011. French. Pages 30-35
2. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 91, 92, 94, 96, 97, 98 et 99.
- 3- [www.chemicalbook.com/ CAS DataBase List](http://www.chemicalbook.com/CAS_DataBase_List), CAS No.[40372-72-3](#), Bis[3(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide.
- 4- Base de données, Fiche toxicologique synthétique n°308, INRS, 1,3-Diphénylguanidine
- 5- Bazin, P.; Alenda, A.; Thibault-Starzyk, F. Interaction of water and ammonium in NaHY zeolite as detected by combined IR and gravimetric analysis (AGIR). *Dalton Trans.* **2010**, 39 (36), 8432-8436.
- 6- Milosevic M., *Applied spectroscopy reviews*, 2004, vol.39 n° 3, p. 365-384.
- 7- Guillaume PAUMIER, *Technologies PNIPAM pour les laboratoires sur puce*, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, soutenue le 6 novembre 2008.
- 8- N.J. Harrick : *Internal reflection spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc, 1967.
- 9- Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 50 – 73
- 10- Lionel Blanchet, *Méthodes de résolution dédiées à l'étude spectroscopique de processus photoinduits. Adaptation aux spécificités des spectres résolus en temps*. Thèse de doctorat, Université de Sciences et technologies de Lille – Université de Barcelone, 2009.
- 11- Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuhler, A. D. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - III: Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations. *Talanta* **1985**, 32 (12), 1133-1139.
- 12- De Juan, A.; Tauler, R. Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution. *Analytica Chimica Acta* **2003**, **500** (1-2), **195-210**.
- 13- Lionel Blanchet, *Méthodes de résolution dédiées à l'étude spectroscopique de processus photoinduits. Adaptation aux spécificités des spectres résolus en temps*. Thèse de doctorat, Université de Sciences et technologies de Lille – Université de Barcelone, 2009, page 52.

4. Chapitre 3 : Etude des interactions silice- TESPT par spectroscopie IR et modélisation multivariée

Sommaire

4. Chapitre 3 : Etude des interactions silice–TESPT par spectroscopie IR et modélisation multivariée	75
4.1. Introduction	77
4.2. Partie expérimentale	78
4.3. Analyses chimiométriques	80
4.3.1. Spectres IR de TESPT sur la silice.....	80
4.3.2. Analyses exploratoires	81
4.3.3. MCR-Soft et modèle cinétique.....	83
4.3.4. Influence de la rampe de température.....	88
4.4. Conclusions et perspectives	90

4.1. Introduction

Dans la technologie du caoutchouc, le remplacement du noir de carbone (déjà utilisé comme charge de renforcement) par la silice a été un développement majeur ; ceci a apporté une réduction de la résistance au roulement et d'autres avantages importants. Par contre, la silice hydrophile avait besoin d'un agent de couplage amphiphile afin de bien se disperser dans le caoutchouc hydrophobe. L'agent de couplage le plus utilisé est le Bis[3-(triéthoxysilyl)propyl] tétrasulfane (**TESPT**), vu les propriétés excellentes qu'il apporte à la gomme de silice (dispersion de la silice dans l'élastomère, formation des liaisons fortes entre silice et polymère à l'échelle nanométrique, etc [1]).

A cet égard, la connaissance des mécanismes et cinétiques de réactions sur l'interface Silice/TESPT doit permettre d'établir des paramètres de procédé et des formulations dont les propriétés physiques pourront être mieux maîtrisées et prédites dans l'industrie du pneumatique.

Pour étudier le système Silice/TESPT nous avons utilisé la spectroscopie IR OPERANDO (cellule Jumpipe, voire la partie 3.1.3.a du chapitre 2), afin d'étudier l'évolution du système en fonction de la température. Les spectres IR résultants sont exploités par des méthodes chimométriques décrites dans le chapitre précédant, afin d'obtenir un modèle cinétique qui explique les réactions en permettant de déterminer leurs paramètres cinétiques. Notre objectif principal dans cette partie est de comparer nos résultats aux résultats de Vilmin *et al.* qui ont étudié le système Silice/TESPT [2].

4.2. Partie expérimentale

Le système Silice/TESPT est étudié par spectroscopie IR en utilisant la cellule Jumpipe. Le montage expérimental, muni d'un four à température programmable, nous a permis de réaliser des expériences IR à température variable. Chaque spectre IR est associé à sa température réelle et à sa position dans l'axe du temps. On a utilisé la Silice 160MP déjà broyée et conservée dans une atmosphère à humidité contrôlée. La quantité de TESPT dans chaque pastille était équivalente à 8% en masse de la quantité de silice.

Deux types d'expériences sont réalisés :

1. Après la fabrication de la pastille (silice ou silice/TESPT), on l'expose pendant une heure à un vide dynamique (10^{-5} - 10^{-6} torr) dans la cellule IR à température ambiante. Ceci était important pour minimiser largement la quantité d'eau présente dans la silice.

Ensuite l'expérience se passe sous vide statique : on isole la cellule IR contenant la pastille. Les variations de pression de la cellule dépendront seulement des produits désorbés de la pastille dans l'atmosphère de la cellule. Après l'heure de vide dynamique, la température est programmée de la façon suivante : 1 heure à température ambiante sous vide statique, puis une heure de rampe jusqu'à 180°C (température typique de la température atteinte lors de l'étape industrielle de mélangeage), puis 3 heures de pallier à 180°C (figure 1).

2. L'autre type d'expériences consistait à étudier le système silice/TESPT sous vide dynamique : la cellule IR n'est pas fermée ; les produits de la désorption sont aspirés par une pompe à vide secondaire (10^{-5} - 10^{-6} torr). La température est programmée de la façon suivante : 2 heures à température ambiante, puis une heure de rampe jusqu'à 180°C , puis 3 heures de pallier (figure 2)

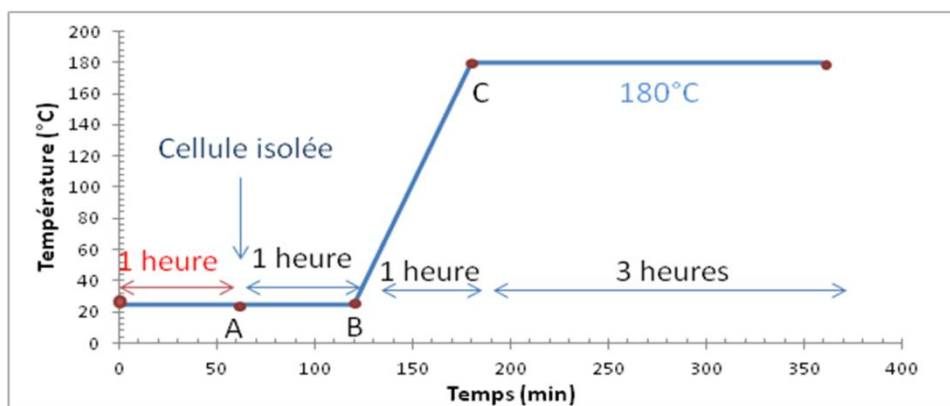


Figure 1 : Programme de température utilisé dans la 1^{ère} méthode d'activation. Avant le point A le système était sous vide dynamique ; la cellule IR est isolée à l'instant du point A (vide statique).

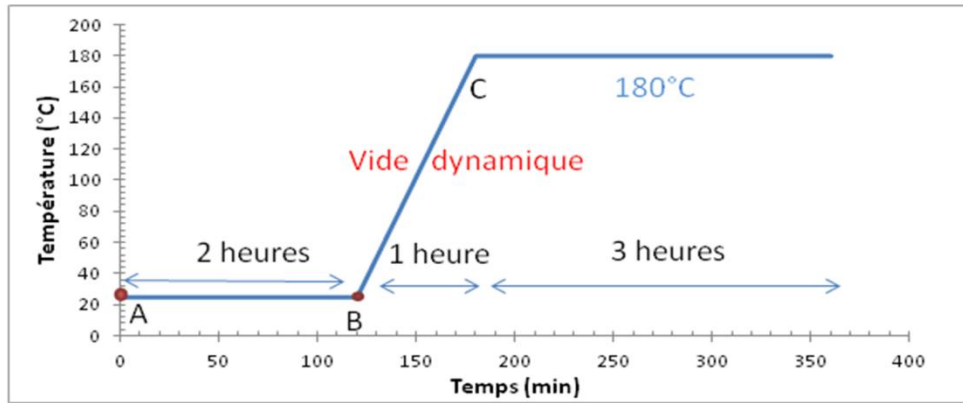


Figure 2 : Programme de température utilisé dans la 2nde méthode expérimentale. Toute l'expérience est réalisée sous vide dynamique.

La plupart des analyses chimométriques ont été réalisées sur les expériences utilisant la seconde méthode d'activation qui permettait une plus grande réduction de la quantité d'eau, ce qui a permis de distinguer plus facilement les différentes composantes du système. On explique dans la suite de ce chapitre les résultats des analyses chimométriques appliquées sur le système silice/TESPT étudié selon la seconde méthode expérimentale.

4.3. Analyses chimiométriques

4.3.1. Spectres IR de TESPT sur la silice

La *figure 3* montre les spectres des pastilles de silice et de silice/TESPT enregistrés dans les mêmes conditions à température ambiante. Les deux spectres *a* et *b* présentent la même concentration surfacique en eau : ils présentent la même intensité de la bande à 1631 cm^{-1} attribuée en partie à l'eau. Les bandes à 1985 et 1875 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations de combinaisons Si-O-Si de la silice [3]; il est clair que ces 2 bandes sont quasiment de même intensité dans les spectres de silice avec et sans TESPT. La bande à 2980 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu(\text{C-H})$ asymétrique des groupes CH_3 et CH_2 . La bande 2933 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu(\text{C-H})$ asymétrique du groupe CH_2 seul ; tandis que la bande à 2904 cm^{-1} est due aux modes de vibration symétriques des deux groupes CH_3 et CH_2 . Dans la région $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, les bandes à 1444 et 1394 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes $\delta_{\text{C-H}}$ asymétriques et symétriques des groupes CH_3 . L'épaule à 1453 cm^{-1} est attribué aux modes $\delta_{\text{C-H}}$ des groupes CH_2 [4]. La bande large à 3340 cm^{-1} est attribuée aux fonctions silanols liés par des liaisons hydrogènes ; par contre celle à 3740 cm^{-1} est liée aux silanols libres.

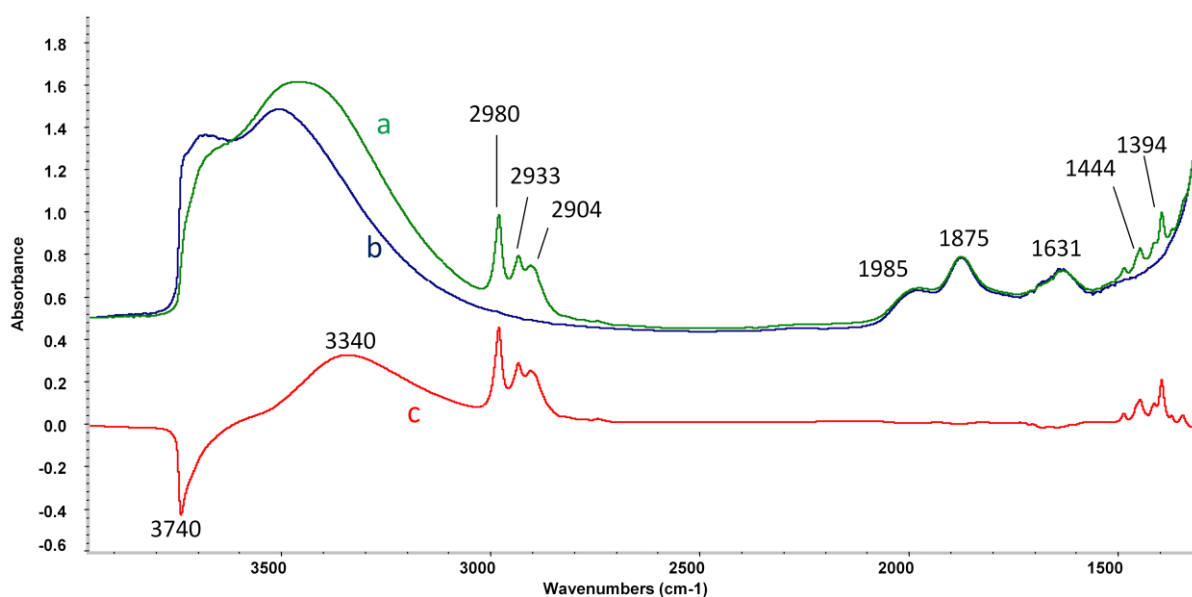


Figure 3 : *a* – Spectre IR enregistrée pour une pastille de silice/TESPT ; *b* – Spectre IR d'une pastille de silice ; *c* – Spectre de différence : le spectre *b* est soustrait du spectre *a*.

Pour pouvoir étudier l'évolution des bandes de la TESPT, nous avons soustrait la contribution de la silice présente dans le système silice/TESPT. A chaque spectre du système Silice/TESPT correspond un spectre de silice pure, correspondant au même temps et à la même température. Ces spectres sont donc soustraits deux à deux comme le montre la

figure 3. La figure 4 montre les spectres de différence obtenus pour une expérience donnée. Cette figure montre que nos spectres de différences varient de la même façon que ceux obtenus par Vilmin *et al.*

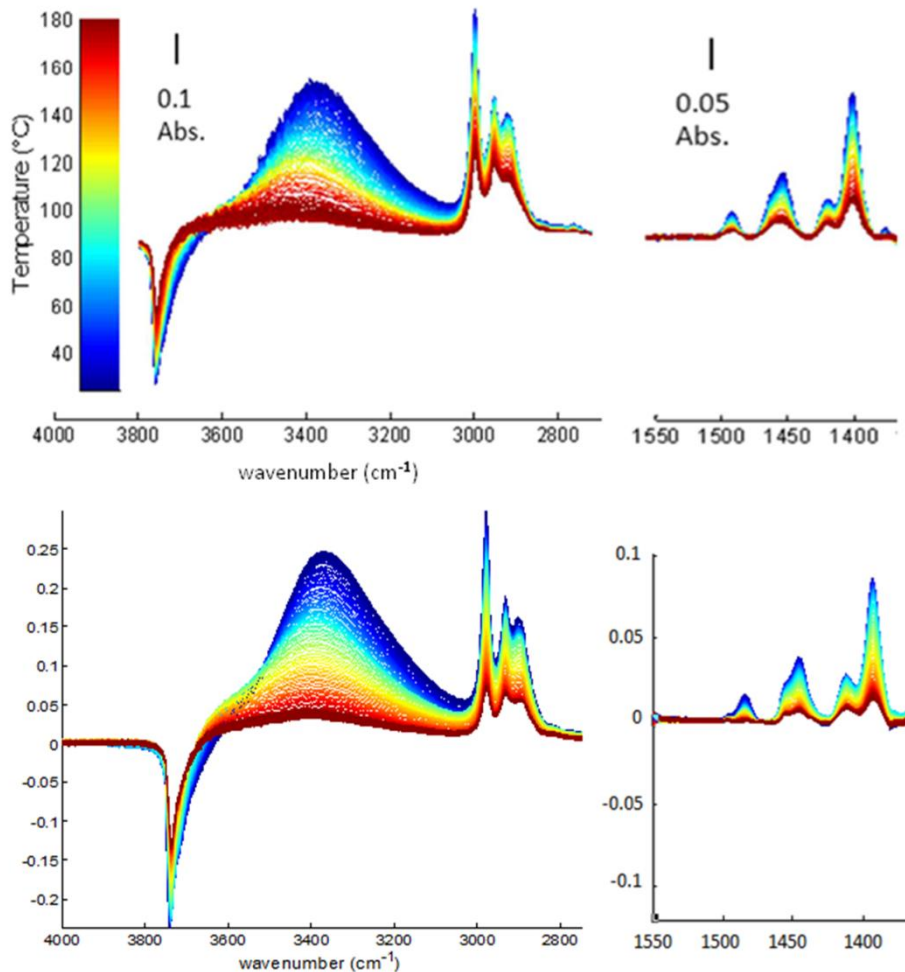


Figure 4 : Spectres de différence (Silice/TESPT – Silice); en haut : les résultats de Vilmin *et al.* (sous vide statique) [4]; en bas : nos résultats (sous vide dynamique).

4.3.2. Analyses exploratoires

L'ACP indique que trois composantes principales sont suffisantes pour expliquer le système et reconstruire les spectres de différence Silice/TESPT. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de Vilmin *et al.* [5]. La figure 5.a. montre la reconstruction des spectres de différence à partir de 3 composantes. La figure 5.b. explique l'évolution de la variance expliquée des spectres expérimentaux en fonction du nombre de composantes considérées.

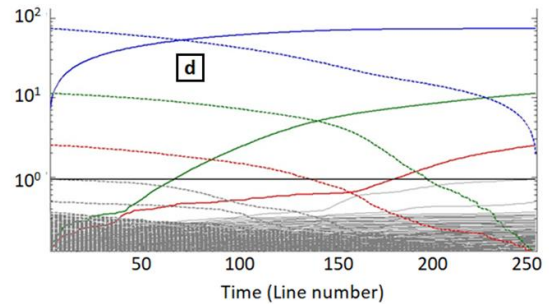
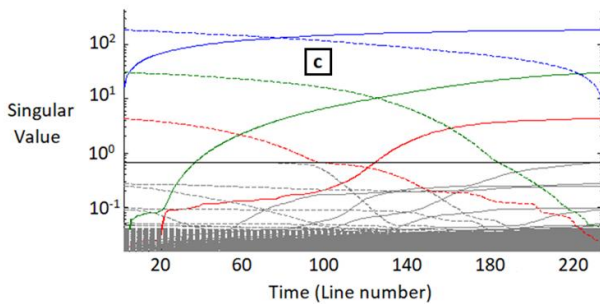
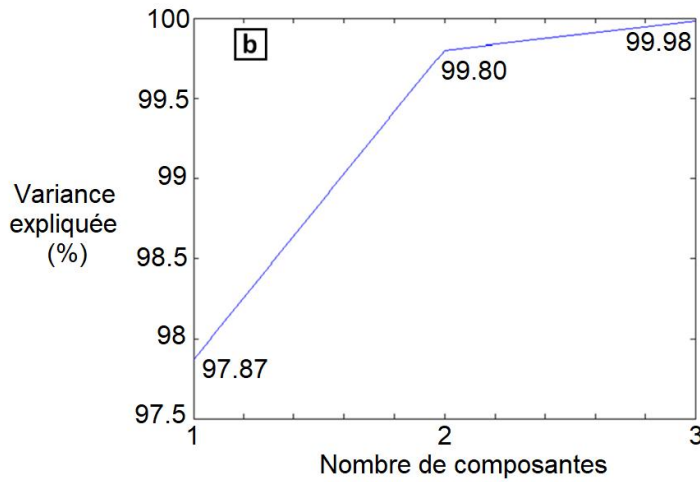
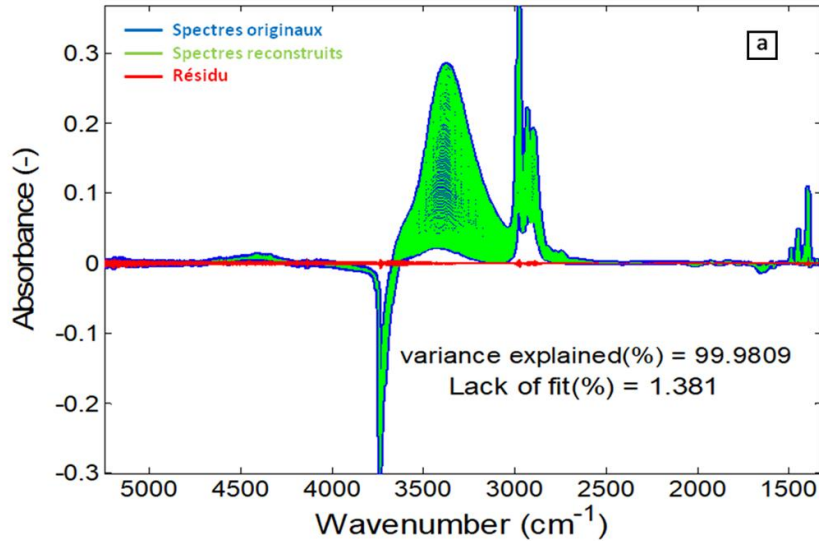


Figure 5 : Le système Silice/ESPT(8%) étudié sous vide dynamique - **a**. Les résultats de l'analyse **ACP** appliquée sur les spectres de différences ; en bleu : les spectres de différences (X) montrés dans la figure 4(en bas) ; en vert : les spectres reconstruits (X') avec trois composantes principales ; en rouge : la différence entre X et X' ; **b**. Le graphe représentant la variance (du système) expliquée par l'ACP en fonction du nombre de composantes prises en compte ; **c**. **EFA** de notre système : La variation du nombre des valeurs singulières en fonction du nombre de spectres ; **d**. **EFA** du système de Vilmin et al. Les courbes continues correspondent à l'EFA-Forward et les courbes discontinues correspondent à l'EFA-Reverse.

Les variations de valeurs singulières résultant de l'analyse EFA (*figures 5.c et 5.d*) montrent une ressemblance entre notre système silice/TESPT et le système étudié par Vilmin *et al.* Ces données sont utilisées pour estimer la matrice initiale des concentrations des trois espèces pures.

4.3.3. MCR-Soft et modèle cinétique

Les concentrations des trois composantes du système silice/TESPT résultant de l'analyse MCR-Soft ont la même allure que celles du système de Vilmin *et al.* (*figure 6.a*) [6]. Ces composantes sont attribuées aux espèces suivantes : TESPT physisorbé sur la silice, TESPT hydrolysé et TESPT gréffé/co-condensé: le TESPT physisorbé (espèce A) commence à s'hydrolyser pour donner l'espèce B (TESPT hydrolysé) dès que la température commence à augmenter (début de la rampe). L'espèce C (silane condensé) commence à apparaître à 70°C – 80°C. A 110°C l'espèce B commence à disparaître. Vilmin *et al.* ont ajouté dans leurs modèles l'éthanol en phase gaz. Notre système expérimental ayant un volume sensiblement plus grand, nous n'avons pas été en mesure d'observer le dégagement d'éthanol en phase gaz.

Une différence est remarquée au niveau du maximum de l'espèce B. Cette espèce atteint un maximum de 0.45 (concentration relative), alors que dans notre système cette espèce atteint un maximum de 0.75 ; la cause de cette différence peut revenir à des conditions expérimentales différentes. Une différence des conditions de vide entre les deux systèmes (voire *figure 4*) pourrait expliquer cet écart des concentrations du MCR : Ceci influence la teneur en eau dans la silice, et donc la vitesse de la réaction d'hydrolyse du TESPT.

Les spectres des espèces pures résultant de l'analyse MCR soft (*Figure 6c*) sont similaires à ceux obtenus par Vilmin *et al.* Le spectre bleu correspond au TESPT physisorbé ; le TESPT hydrolysé (qui apparaît lorsque la température traverse 25°C) correspond au spectre vert : le TESPT hydrolysé présente moins de liaisons *hydrogène* que le TESPT physisorbé, la bande large à 3340 cm⁻¹ étant moins intense.

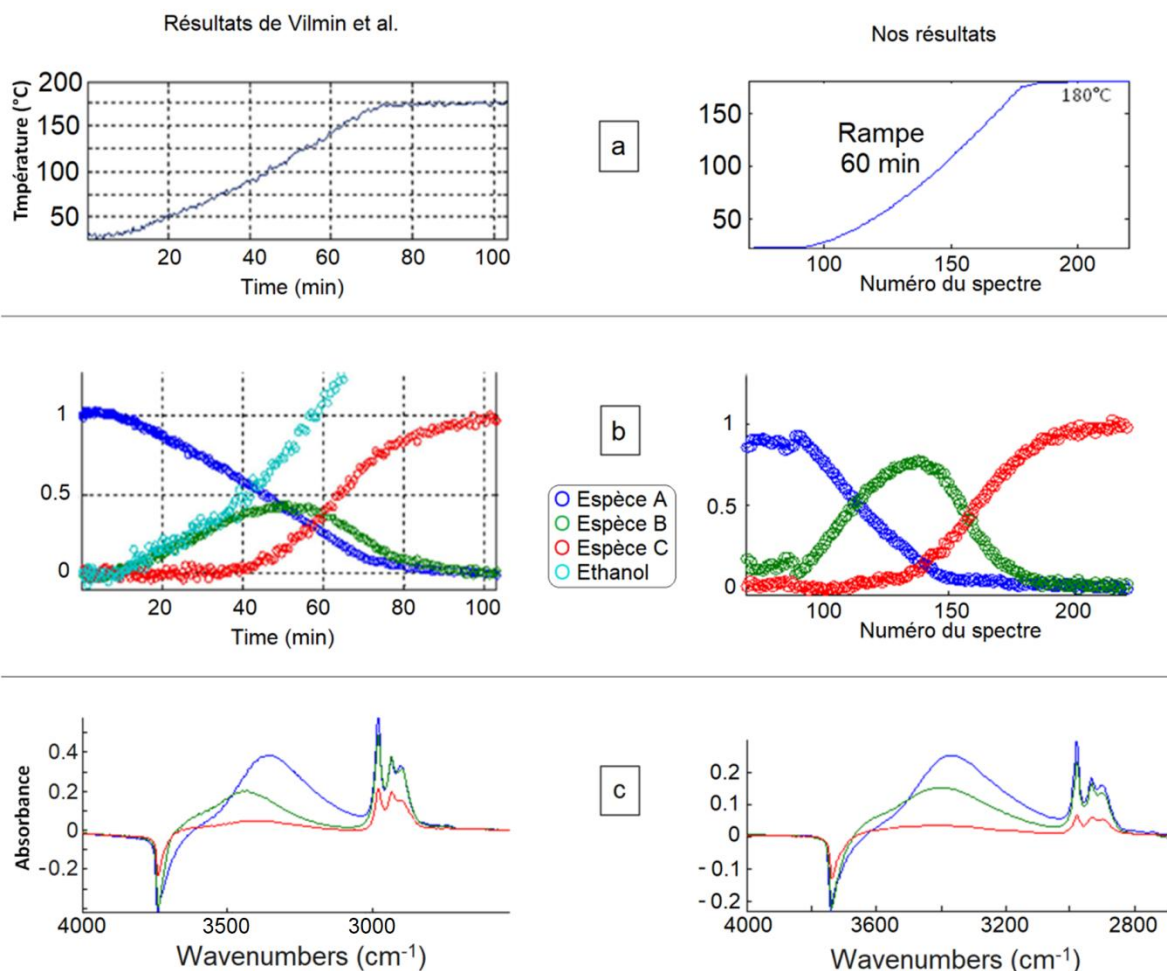
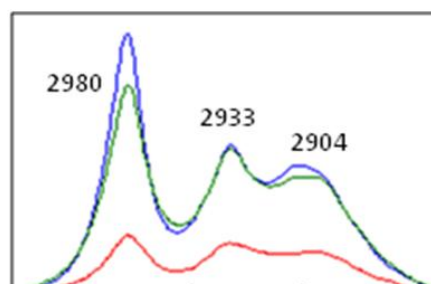


Figure 6 : Comparaison des résultats du MCR-Soft : à droite résultats de Vilmin et al. (vide statique) [6]; à gauche nos résultats (vide dynamique); **a.** Variation des températures (même échelle des concentrations en axe des abscisses); **b.** Concentrations des trois espèces du système silice/TESPT (nous n'avons pas étudié la concentration d'éthanol dans notre système); **c.** Spectres reconstruits des trois espèces pures.

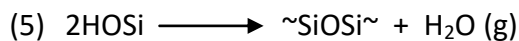
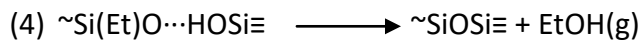
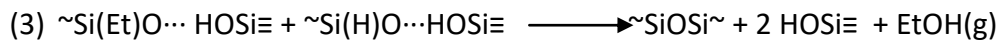
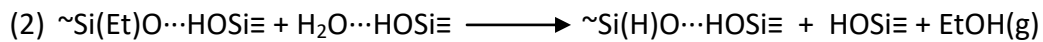
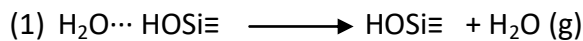
La figure 7 montre un zoom sur les bandes entre 2800 et 3100 cm^{-1} . En comparant le spectre de TESPT physisorbé (bleu) et celui du TESPT hydrolysé (vert), on remarque clairement une forte diminution des modes d'étirement et de flexion CH (C) attribué aux espèces CH_3 et CH_2 , alors que cette variation n'est pas observée dans le cas de la bande (CH_2) à 2933 cm^{-1} . Ceci indique une diminution du rapport de concentrations ($-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$) sur la surface de la silice en augmentant la température. Cette évolution du système est attribuée à une hydrolyse qui se déroule, et qui affecte les groupes -éthoxy du TESPT [6].

Figure 7 : Agrandissement des spectres des espèces pures (de la figure 6) sur la zone 2800 – 3100 cm^{-1} .



Après l'application du MCR-Soft sur notre système, nous avons cherché à appliquer un modèle cinétique similaire à celui utilisé par Vilmin *et al.* Les fonctions éthoxy- du TESPT se physisorbent à la surface de la silice à température ambiante. Au-delà de 25°C, l'hydrolyse de ces fonctions commence. A partir de 100°C, les groupes hydrolysés du TESPT subissent une cocondensation ; vers 140°C, ces groupes sont totalement consommés. A 110°C les groupements éthoxy- physisorbés non hydrolysés commencent à se greffer directement sur la surface de la silice (silanisation). La structure finale du système est un silane à la fois co-condensé et faiblement greffé à la surface [6].

Les réactions prises en compte dans le modèle cinétique sont : la **désorption de l'eau (1)**, l'**hydrolyse du TESPT (2)**, la **co-condensation du TESPT (3)**, le **greffage du TESPT** sur la silice (4), ainsi que la réaction de **déhydroxylation** de la surface de silice en augmentant la température (5). Les équations de ces réactions sont les suivantes :



Dans ce modèle, les constantes de vitesse ont été exprimées sous la forme :

$$k = A(T)e^{-E_a/RT} = k_0 T e^{-E_a/RT}$$

Où $A(T)$ est un facteur pré-exponentiel dépendant linéairement de la température et E_a est l'énergie d'activation de la réaction. Comme paramètres initiaux du modèle cinétique, nous avons utilisé les énergies d'activation optimisées par Vilmin *et al* [6]. La *figure 8* compare les courbes d'Arrhenius obtenues. La différence entre nos courbes et celles de Vilmin *et al.* peut être expliquée par la différence des conditions de vide entre les deux systèmes, et donc de la différence de teneur en eau, pouvant influencer la cinétique des réactions TESPT.

Pour s'assurer de la robustesse du modèle cinétique utilisé, on procède à une double inversion de la matrice de concentration du modèle cinétique, puis on compare les concentrations reconstruites (ou inversées) avec les concentrations originales (voire la partie 3.2.2.d. du chapitre 2 – paragraphe 6 : première inversion du modèle cinétique).

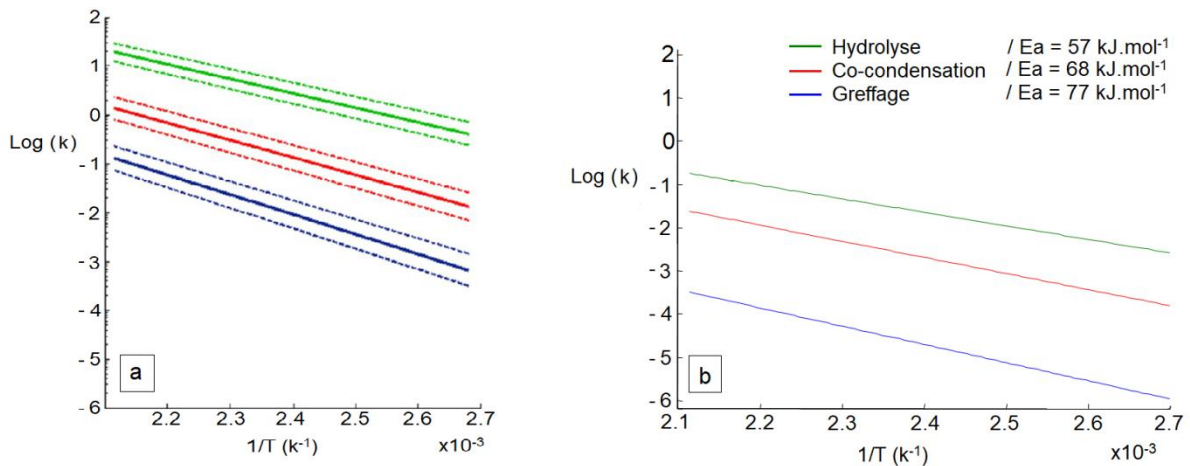


Figure 8 : Comparaison des courbes d'Arrhenius; a- les courbes du système de Vilmin et al. ($k = k_0 e^{-E_a/RT}$) [6]; b- nos résultats ($k = k_0 T e^{-E_a/RT}$).

La matrice des profils de concentration obtenues à partir du modèle cinétique et des constantes optimisées, dénotée C_{kin} , permet, après inversion, de calculer la matrice des profils spectraux des espèces pures issues du modèle cinétique selon :

$$S_{kin} = C_{kin}^+ X$$

où C_{kin}^+ désigne la pseudo inverse de C_{kin} .

Pour s'assurer de la robustesse du modèle cinétique utilisé, on procède à une nouvelle inversion permettant de reconstruire une nouvelle matrice des profils de concentration selon :

$$C_{kin_inv} = X S_{kin}^+ = X (C_{kin}^+ X)^+$$

La *figure 9* compare les profils de concentration issus de la matrice reconstruite C_{kin_inv} avec les profils de concentration issus du modèle cinétique C_{kin} en fonction de la température. On constate un bon accord entre ces profils de concentration, ce qui indique que notre modèle cinétique est robuste.

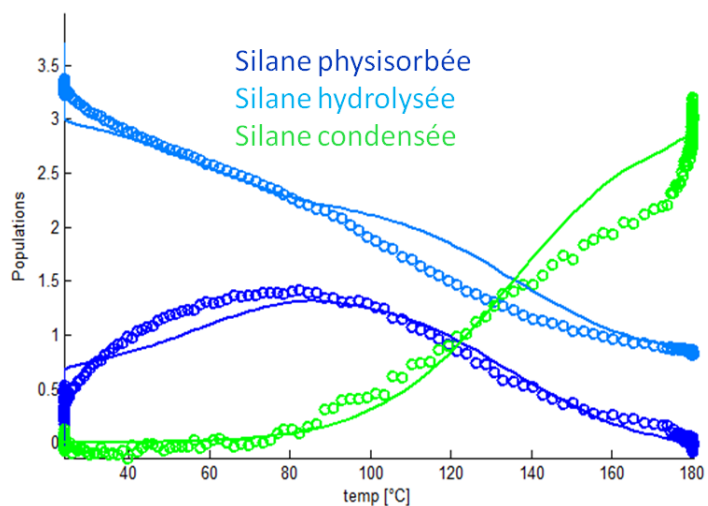


Figure 9 : Comparaison entre les concentrations du modèle cinétique (C_{kin} , lignes) et celles après inversion (C_{kin_inv} , ronds).

La *figure 10* compare les profils de concentrations issus du modèle MCR-Soft avec ceux résultant du modèle cinétique. La différence majeure entre les deux profils est au niveau de la rampe : pendant la rampe de température, la modélisation MCR-soft conduit à une concentration plus élevée de l'espèce intermédiaire (silane hydrolysé) que pour le modèle cinétique.

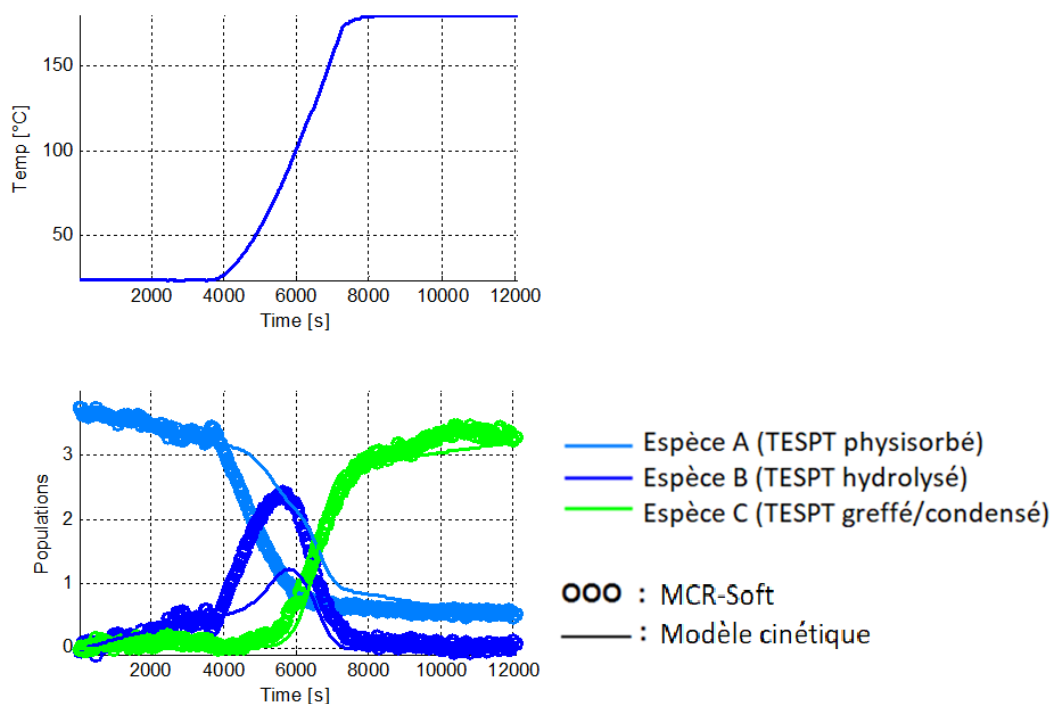
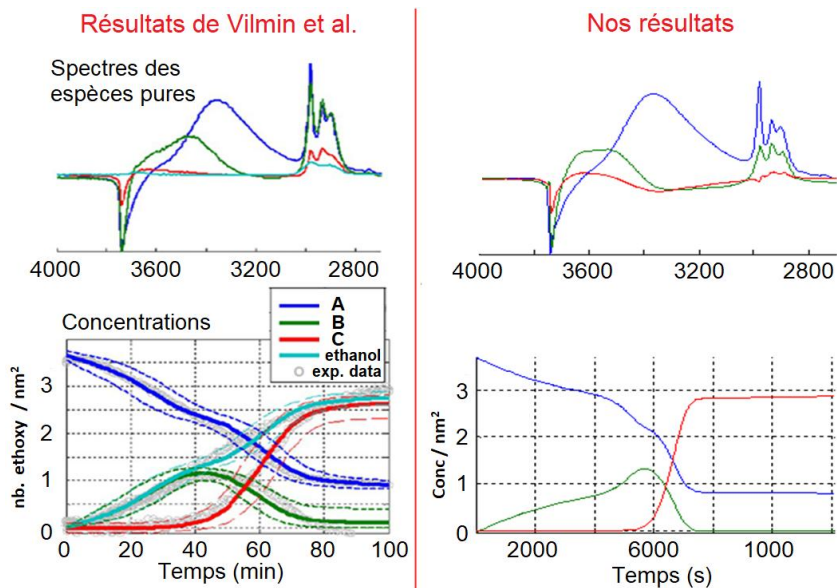


Figure 10 : *en bas* : Comparaison des concentrations du modèle cinétique et celles du MCR-soft ; *en haut* : la variation de température en fonction du temps.

Les spectres des espèces pures reconstruits sur toute la gamme spectrale ainsi que les profils de concentration des espèces pures résultant du modèle cinétique appliqué au système, sont qualitativement similaires aux résultats de Vilmin *et al.* comme le montre la *figure 11*.

Figure 11 : Résultats du modèle cinétique ; comparaison entre nos résultats et ceux de Vilmin et al. en haut les spectres reconstruits ; en bas les concentrations résultant du modèle cinétiques [6]. Dans notre système nous n'avons pas étudié l'éthanol.



4.3.4. Influence de la rampe de température

Dans l'objectif de rendre plus robuste la modélisation de ces spectres, nous avons réalisé des expériences similaires en doublant la vitesse de chauffe.

La concentration du réactif dans une réaction élémentaire non-réversible d'ordre 1 ($A \rightarrow B$) est : $\ln[A] = -K_0 \cdot \int e(-Ea/RT)$; K_0 étant le facteur pré-exponentiel, Ea étant l'énergie d'activation de la réaction et R étant la constante des gaz parfait. T représente la température qui est une fonction du temps. Lorsque la température T est une fonction linéaire du temps ($T = at + b$) et que la réaction n'est pas réversible, la variation de concentration des réactifs et des produits est liée à la vitesse de chauffe « a ». **En revanche, lorsque la réaction est réversible (ou équilibrée), la concentration des réactifs et des produits sera indépendante de la vitesse de chauffe.**

Dans le modèle cinétique, les réactions élémentaires sont considérées non-réversibles. Pour vérifier que cette non-réversibilité est justifiée, nous avons réalisé le même protocole expérimental (Silice – Silice/TESPT), mais avec une rampe de température à vitesse quasiment doublée : elle était à 5°C/min de 25°C jusqu'à 180°C contre une vitesse de 2.66°C/minute pour le système précédemment présenté. Nous avons donc réalisé un nouveau système à une rampe de 5°C/minute.

L'analyse MCR de cette nouvelle expérience conduit à des profils spectraux qualitativement similaires à ceux obtenus précédemment (*figures 6 et 11*).

La *figure 12* compare les concentrations issues du MCR-soft en fonction de la température pour les deux rampes utilisées.

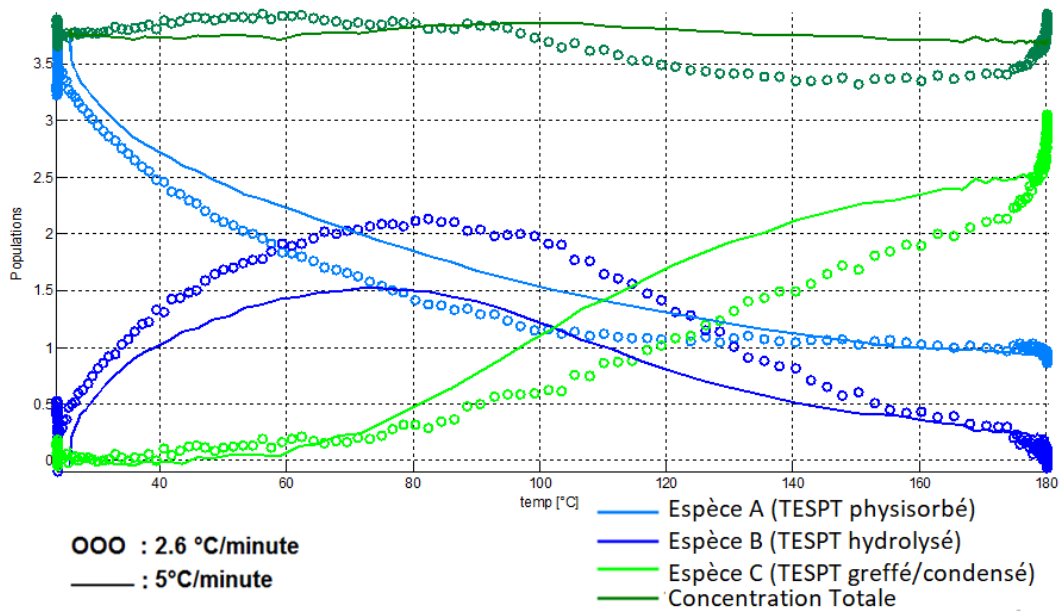


Figure 12 : Comparaison entre concentrations du MCR-soft du système avec rampe de température 2.6°C/minute et celui à 5°C/minute.

Les concentrations obtenues pour les deux expériences des deux systèmes, montrent que dans le cas de la rampe la plus lente (2.6°C/minute) le système génère plus de TESPT hydrolysé que pour une rampe plus rapide, le TESPT est consommé plus rapidement. De même, les concentrations de la 3^{ème} espèce varient avec la vitesse de rampe de température.

On conclut que les concentrations des 3 espèces en fonction de la température dépendent de la vitesse de rampe. Ces résultats suggèrent la possibilité d'irréversibilité des réactions impliquant ces espèces.

4.4. Conclusions et perspectives

Une application de notre procédure chimiométrique est détaillée dans cette partie de notre travail, où on a essayé de vérifier le système silice/TESPT étudié précédemment par Vilmin *et al.*

Nous avons, dans ce chapitre, analysé les spectres obtenus lors du chauffage du système silice/TESPT et comparé ces résultats avec l'étude précédente réalisée par Vilmin *et al.* [6]. L'analyse exploratoire confirme que trois composantes principales sont nécessaires et suffisantes pour décrire l'évolution du système. La comparaison des profils de concentration et des profils spectraux issus du MCR-Soft montre des allures similaires.

Le modèle cinétique, basé sur les mêmes réactions que celui de Vilmin *et al.* avec les mêmes valeurs d'énergie d'activation s'est révélé satisfaisant, à la condition d'ajuster les facteurs pré-exponentiels. En outre, les concentrations résultant du modèle cinétique ont les mêmes allures que celles de Vilmin *et al.* ; en plus, les profils spectraux résultant de ce modèle sont proches de ceux obtenus par Vilmin *et al.*

Les différences obtenues avec les résultats présentés par Vilmin *et al.* peuvent s'expliquer en partie par des différences de conditions expérimentales dans la mesure où nos expériences ont été réalisées sous vide dynamique alors que celles de vilmin *et al.* ont été réalisées sous vide statique. Ainsi, il est possible que des phénomènes de réadsorption (a priori absents dans notre cas) affectent les résultats obtenus. Il serait donc important d'examiner ces aspects.

Enfin, des expériences réalisées à différentes rampes de températures nous ont permis de suggérer que les réactions observées sur le système Silane/silice étudié peuvent être irréversibles.

Références

1. Engels, H.-W., et al., *Rubber, 4. Chemicals and Additives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie.
3. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Page 113.
4. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 162 - 167.
5. Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Page 192.
6. Franck Vilmin, Ilaria Bottero, Arnaud Travert, Nicolas Malicki, Fabien Gaboriaud, Aurélien Trivella, and Frédéric Thibault-Starzyk, *Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study*, *The journal of physical chemistry*, 4056 – 4071.

5. Chapitre 4 : Etude des interactions Silice – DPG par spectroscopie IR et modélisation multivariée

Sommaire

5. Chapitre 4 : Etude des interactions Silice – DPG par spectroscopie IR et modélisation multivariée.....	93
5.1. Introduction	97
5.2. Partie expérimentale : Validation de la méthode de préparation des échantillons silice/DPG	98
5.3. Système Silice/DPG sous vide statique.....	99
5.3.1. Analyse qualitative des spectres IR.....	100
5.3.2. Discussion du système silice/DPG sous vide statique.....	106
5.3.2.a. Transformation de 20°C à 140°C.....	106
5.3.2.b. Transformation au-delà de 140°C.....	107
5.4. Nature des composantes du système	108
5.4.1. Influence de la teneur en DPG	108
5.4.2. Spectres à basse température (-173°C)	108
5.4.3. spectre de la DPG protonnée.....	109
5.4.4. Nature de la 3 ^{ème} composante	113
5.4.4.a. Analyses thermogravimétriques	113
5.4.4.b. Analyse des produits de décomposition par CPG-MS	115
5.4.5. Schéma réactionnel proposé en vide statique	117
5.5. Système Silice/DPG sous vide dynamique.....	117
5.5.1. Spectres directs – Analyses exploratoires.....	118
5.5.2. Système sous vide dynamique – Modèle à 2 composantes (avant 100°C).....	120
5.5.2.a. Modèle MCR soft	120
5.5.2.b. Modèle cinétique – Modèle à 2 composantes (avant 100°C).....	123
5.5.2.c. Conclusion	127
5.5.3. Système silice160MP/DPG(2%) – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)	128
5.5.3.a. Modèle MCR soft – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)	128
5.5.3.b. Modèle cinétique – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C).....	132
5.5.4. Conclusion – Système Silice/DPG sous vide dynamique.....	133
5.6. Réversibilité des réactions principales du système Silice160MP/DPG(2%)	135
5.7. Nature de la 3 ^{ème} composante	139
5.7.1. Réaction de l’aniline avec la silice - en fonction de la température	139
5.7.2. Réactions de la phenylcyanamide à la surface de la silice.....	140
5.7.2.a. Spectre de référence de Phenylcyanamide	141
5.7.2.b. La phenylcyanamide à la surface de la silice.....	142

5.7.2.c. Hydrolyse de la phenylcyanamide à la surface de la silice.....	144
5.7.3. Comparaison avec le système silice/DPG	146
5.8. Conclusion générale	149

5.1. Introduction

La silice et la DPG sont des composants essentiels du mélange de vulcanisation du caoutchouc. Après l'étude des interactions silice-TESPT, et avant de passer à l'étude d'un système plus complexe tel que le système silice/silane/DPG, il est nécessaire d'étudier les interactions entre la silice et la DPG. Ces études ont été réalisées entre 20°C et 180°C : l'intervalle de température typiquement rencontré lors du mélangeage.

Nous avons commencé à étudier les mélanges Silice/DPG en étudiant leur stabilité, ainsi que la répétabilité de la synthèse du mélange. Ensuite, nous avons étudié par IR ce système sous vide statique et sous vide dynamique (cellule IR *Jumpipe*) entre 20 et 180°C. Les données IR ont ensuite été exploitées selon la démarche chimométrique appliquée au système silice/TESPT; l'objectif était de déterminer la nature et la concentration des composantes du système en fonction de la température, en particulier d'identifier les réactions et de déterminer leurs paramètres cinétiques. Ceci nous permet d'avoir un mécanisme réactionnel complet et cohérent permettant de décrire les interactions du système Silice/DPG.

5.2. Partie expérimentale : Validation de la méthode de préparation des échantillons silice/DPG

Nous avons tout d'abord étudié la stabilité des échantillons Silice/DPG utilisés dans nos expériences. La répétabilité de la synthèse des échantillons ainsi que leur stabilité avec le temps est présentée dans la *Figure 1*.

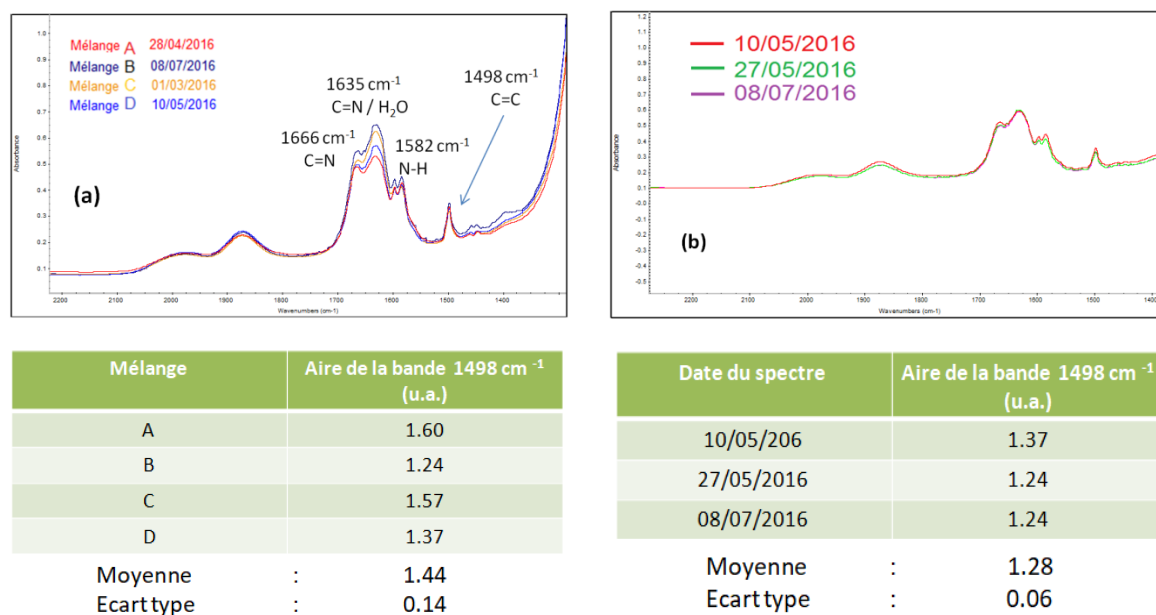


Figure 1 : a - Comparaison des spectres IR de 4 mélanges silice/DPG à température ambiante. b - Comparaison des spectres de 3 pastilles d'un mélange silice/DPG (**mélange D**), faites à différentes dates, à température ambiante.

La bande IR qui se situe à 1498 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C [1] de la molécule de DPG. Cette bande est indépendante de toute autre contribution, au contraire du massif de bandes situé entre 1550 et 1750 cm⁻¹, résultant des contributions des fonctions amines et de l'eau adsorbée (vibration de déformation $\delta(\text{HOH})$ centrée à 1631 cm⁻¹). La variabilité de l'intensité de ce dernier massif résulte des variations de la teneur en eau adsorbée de l'échantillon ; cette teneur dépend du taux d'humidité de l'atmosphère. Pour cela, la bande de 1498 cm⁻¹ permet de mieux rendre compte de la quantité de DPG présente dans le mélange silice/DPG, mieux que la zone située entre 1550 et 1750 cm⁻¹.

Selon la figure 1.a, les aires de la bande 1498 cm⁻¹ pour les 4 échantillons sont proches (écart type de 14%), ceci indique que la quantité DPG dans les différents mélanges est proche et que la répétabilité de la synthèse des mélanges silice/DPG est acceptable. La *figure 1.b* met en évidence la stabilité du même mélange Silice/DPG avec le temps : l'aire de la bande à 1498 cm⁻¹ (mélange D) est quasi stable avec le temps (écart type = 0.06).

La *figure 1.b* prouve en outre que le mélange silice/DPG est chimiquement stable car les trois spectres, enregistrés sur un intervalle de deux mois, sont superposables.

Il est à noter que pour le mélange D (*Figure 1.b*), l'intensité du massif à 1550 - 1750 cm^{-1} est stable avec le temps ; ceci vient du fait qu'il est conservé dans une atmosphère à humidité contrôlée et que donc la bande due à l'eau (1631 cm^{-1}) ne varie pas avec le temps. Les mélanges A, B et C (*Figure 1.a*), présentent des teneurs différentes en eau parce qu'ils n'étaient pas disposés sous atmosphère contrôlée.

Pour mettre en évidence la linéarité du rapport « intensité IR/concentration », nous avons étudié des échantillons Silice/DPG par IR in-situ à température ambiante avec différentes quantités de DPG introduites dans la silice.

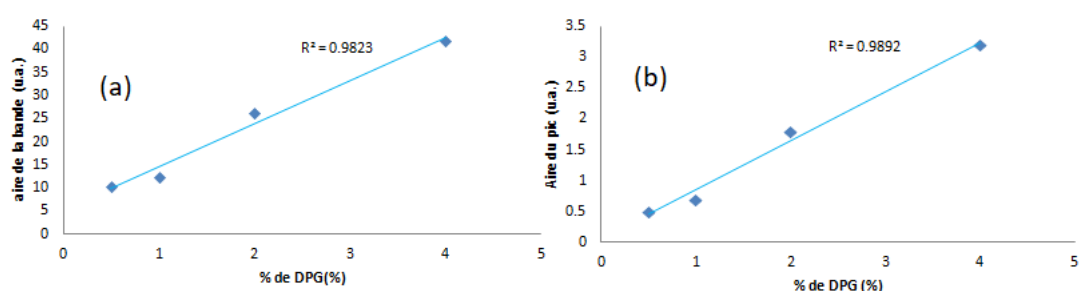


Figure 2 : a - Variation de la surface du massif de bandes IR (entre 1550 et 1750 cm^{-1}) en fonction du pourcentage de DPG dans la silice ; b - Variation de la surface de la bande IR 1498 cm^{-1} en fonction du pourcentage de DPG dans la silice.

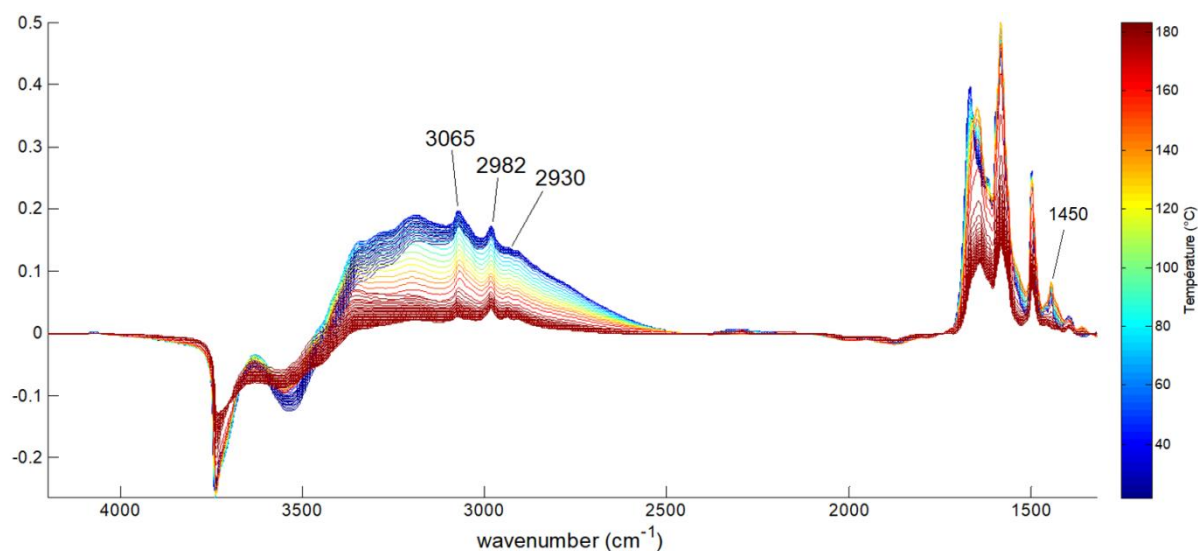
Les échantillons étudiés et présentés dans la *figure 2* ont été conservés sous atmosphère à humidité contrôlée. On note une variation linéaire de l'intensité des bandes IR en fonction du pourcentage de DPG présente dans la silice.

5.3. Système Silice/DPG sous vide statique

Dans ces expériences réalisées en système clos, nous avons appliqué un vide secondaire à la cellule IR - qui contient la pastille Silice/DPG, puis nous avons isolé la cellule avant de lancer la rampe de température. L'objectif principal de l'expérience réalisée sous vide statique était d'avoir une première vision du nombre de composantes qui décrivent notre système (et leur nature tant que possible), d'identifier les espèces légères éventuellement formées en phase gaz, ainsi que de déterminer l'évolution des concentrations de ces espèces en fonctions de la température. Cette expérience était réalisée avec une rampe de température de 2.6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.3.1. Analyse qualitative des spectres IR

La *figure 3* ci-dessous présente les spectres de silice/DPG en fonction de la température, après soustraction de la contribution de la silice. Les attributions des bandes IR sont détaillées dans le tableau joint aux figures.



Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3300 - 3500	ν N-H amine / imine libres [2]
3065, 2982 et 2930	C-H sp ² aromatique [2]
a : 1667	ν C=N [2] ; ν_{as} C-N [3]
b : 1643	ν_{os} C=N [2] ; ν_{as} C-N [4] ; CNH(N ₁₂ ,N ₁₈) + NH ₂ + N ₁₂ -C ₁₄ -N ₁₈ (élong. Asym.) [5]
c : 1621	N-H (liés) [6] ; NH ₂ (libres)[7]
d : 1596	-NH ₂ en liaison H avec des Si-OH [7] ; groupes NH ₂ (RAMAN) [3] ; CNH (N ₁₂ ,N ₁₈) + NH ₂ + N ₁₂ -C ₁₄ -N ₁₈ [5]
e : 1583	δ C=C aromatique [1] ; -NH ₂ [4] ;
f : 1497	δ C=C(aromatique) [1] CN ₃ (élong. Asym.) + NH ₂ (cisaillement) [5]
1450	δ C=C(aromatique) [1]

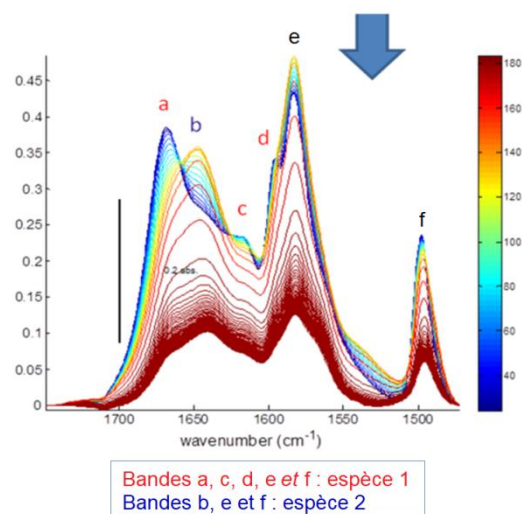


Figure 3 : *En haut* : Les spectres IR du système Silice/DPG après la soustraction des spectres de Silice, en fonction de la température (l'échantillon de Silice et le mélange Silice/DPG sont conservés dans la même atmosphère à humidité contrôlée); *en bas* : zoom sur la zone 1450 -1750 cm⁻¹. **Tableau** : attribution des bandes IR des spectres du système silice/DPG (voire le paragraphe suivant où se trouvent des détails sur les attributions).

La bande large des hydroxyles (Si-OH) liés par liaison hydrogène, située entre 3500 et 2500 cm⁻¹, diminue avec l'augmentation de la température.

Dans les spectres ci-dessus (dont on a soustrait la contribution de la silice), les bandes IR situées entre 1400 et 1750 cm⁻¹ sont propres aux fonctions de la DPG (amine et

autres fonctions, comme le montre le tableau de la **figure 3**). L'étude de ce massif de bandes IR est donc particulièrement intéressante et convenable pour l'étude de la réaction de la DPG à la surface de la silice avec l'augmentation de la température.

Le spectre initial, enregistré à température ambiante, fait apparaître des bandes à 1667 cm^{-1} (forte - a), 1643 cm^{-1} (épaulement - b), 1621 cm^{-1} (faible - c), 1596 cm^{-1} (épaulement - d), 1583 cm^{-1} , (forte - e) et 1497 cm^{-1} (moyenne - f).

La bande à 1667 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-N, en se référant à l'attribution d'une bande à 1660 cm^{-1} de l'ion dihydrogénophosphite de diphenylguanidinium [3]. Cette même bande (1660 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations $\nu_{\text{monC=N}}$ de la molécule de DPG en solution [2]. Il est à noter que la littérature rapporte que ces bandes subissent un déplacement vers les bas nombres d'onde de 20 cm^{-1} (jusqu'à 1640 cm^{-1}) lorsque la molécule de DPG en solution est groupée en dimères par des liaisons *Hydrogène* [2]. Cependant on trouve une bande à 1645 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-N de l'ion nitrate de diphenylguanidinium [4]. James et al [5] ont attribué la bande 1640 cm^{-1} de l'ion nitrate de diphenylguanidinium aux contributions des groupes : CNH / NH₂ / N₁₂-C₁₄-N₁₈ (élong. Asym.).

Concernant la bande à 1621 cm^{-1} , la littérature attribue une bande à 1625 cm^{-1} à la liaison N-H liée par liaison Hydrogène dans le cation guanidinium [6]. Une bande à 1622 cm^{-1} est attribuée à un groupe -NH₂ libre (non lié) d'une molécule de propyl amine (gaz) [7]. Selon la référence précédente, la bande à 1622 cm^{-1} subit un déplacement pour atteindre 1596 cm^{-1} lorsque ce groupe se lie au silanols de surface d'une silice ; dans nos spectres on ne voit pas ce type de déplacement : en augmentant la température les bandes de 1596 cm^{-1} et 1621 cm^{-1} présentes dans notre système diminuent en même temps. Une bande RAMAN à 1597 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion du groupe -NH₂ de l'ion dihydrogénophosphite de diphenylguanidinium [3]. De même, James et al. [5] ont attribué la bande 1600 cm^{-1} de l'ion nitrate de diphenylguanidinium aux contributions des groupes : CNH (N₁₂,N₁₈) / NH₂ / N₁₂-C₁₄-N₁₈ [5].

La bande 1583 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations $\delta\text{C=C}$ de la diphenylguanidine (on trouve cette attribution pour la bande 1578 cm^{-1} de la diphenylguanidine solide dans la littérature [1]); de même, une bande à 1582 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de flexion du groupe -NH₂ du nitrate de diphenylguanidinium [4].

Concernant la bande à 1497 cm^{-1} : nous avons trouvé que la bande 1495 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\delta\text{C=C}_{(\text{aromatique})}$ dans la molécule de DPG solide [1]; une bande à 1501 cm^{-1} du spectre du nitrate de diphenylguanidinium [5] est attribuée aux vibrations CN₃ (élongation asymétrique) + NH₂ (cisaillement).

La **figure 4** décrit qualitativement la variation des intensités des bandes de cette zone IR en fonction de la température. En première approximation, on peut considérer

l'intensité de la bande **f** (1497 cm^{-1}) attribuée aux élongations C=C) comme proportionnelle à la quantité de cycles aromatiques dans le mélange Silice/DPG. En comparant l'évolution des bandes **a** (1667 cm^{-1}), **b** (1643 cm^{-1}) et **e** (1583 cm^{-1}) on remarque 2 types de variations :

- Entre 20 et 140°C : l'intensité de la bande **a** diminue alors que les bandes **b** et **e** augmentent d'intensité. Ceci indique la présence d'au moins deux espèces, l'une se transformant potentiellement en l'autre dans l'intervalle 20-140°C, alors que la bande **f**, caractéristique des cycles aromatiques, reste quasi stable (légère diminution).

- Au-delà de 140°C, toutes les bandes subissent une forte diminution d'intensité : ceci indique une seconde transformation au cours de laquelle, en particulier, une ou des espèces présentant un cycle aromatique sont désorbées.

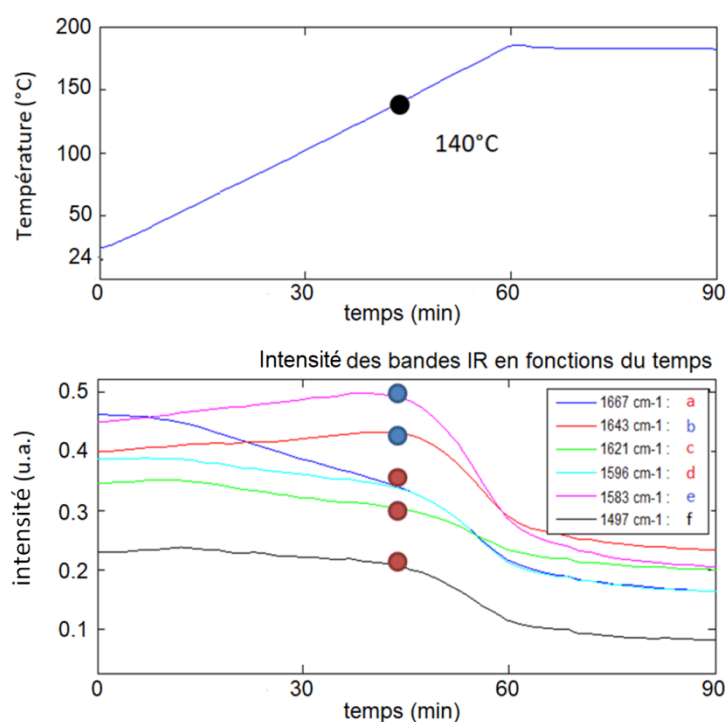
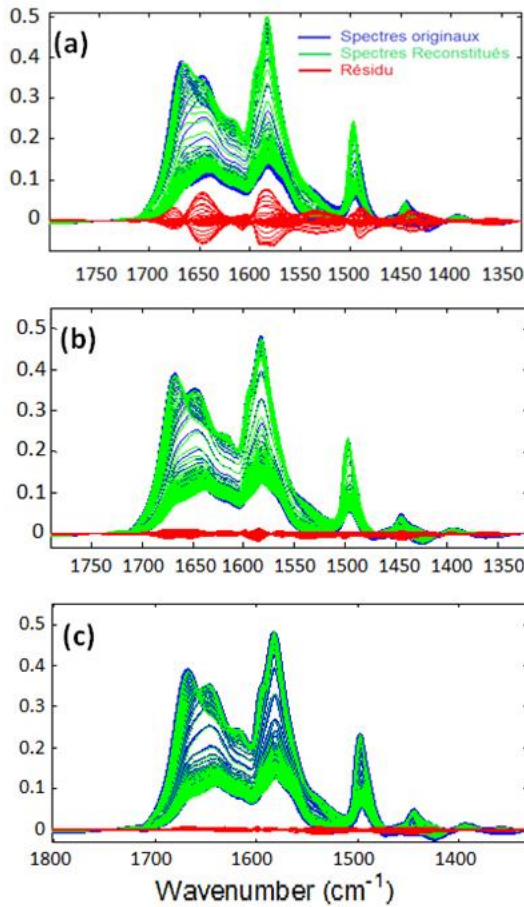


Figure 4 : Variation des intensités des bandes IR ($1450 - 1750\text{ cm}^{-1}$) en fonction de la température.

Afin de déterminer plus précisément le nombre minimum d'espèces à prendre en compte, nous avons réalisé l'analyse en composantes principales des spectres expérimentaux dans l'ensemble du domaine de température étudié. La *figure 5* présente les reconstructions des spectres du système silice/DPG en utilisant 2, 3 ou 4 composantes principales. Il est clair que la reconstruction faite avec 2 composantes (*figure 5, a*) aboutit à un résidu très important, relativement à l'intensité des bandes IR des spectres originaux.

En comparant les reconstructions avec 3 et 4 composantes (*figure 5, b et c*), on ne constate pas une amélioration importante de la reconstruction : le résidu des spectres reconstruits avec 3 composantes est légèrement supérieur, et la variance expliquée ne varie quasiment pas en passant de 3 à 4 variables. En première hypothèse, nous avons donc considéré que 3 composantes principales sont suffisantes pour décrire les données IR du système silice/DPG, dans nos conditions expérimentales.



2 composantes :
 Lack of fit(%) = 9.523 /
 variance explained(%) = 99.0931

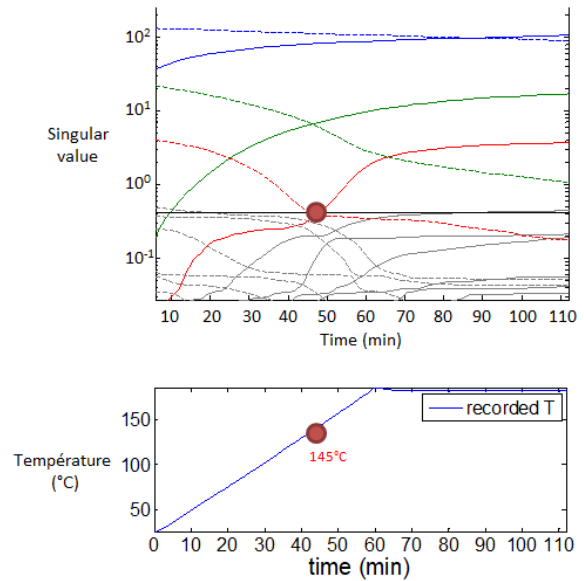
3 composantes :
 Lack of fit(%) = 3.369 /
 variance explained(%) = 99.8865

4 composantes :
 Lack of fit(%) = 1.502 /
 variance explained(%) = 99.9774

Figure 5 : Les résultats de l'analyse en composantes principales : l'analyse est réalisée avec 2, 3 ou 4 composantes ; **en bleu** : les spectres originaux (expérimentaux) du système silice/DPG (matrice de données X) ; **en vert** : les spectres reconstruits avec le nombre de composantes considéré ($\hat{X}_{ACP} = U V^T$), U étant la matrice des scores et V étant la matrice des loadings ; **en rouge** : le résidu (la différence entre les spectres originaux et ceux reconstruits : $E = X - \hat{X}_{ACP}$).

Les analyses EFA permettent d'estimer à quel instant apparaît/disparaît une variable du système. Les résultats de l'**EFA direct (forward EFA - Figure 6)** indiquent la présence de 2 composantes depuis le début de l'expérience (20°C) et l'apparition d'une troisième composante entre 140 et 150°C.

Figure 6 : Les résultats de l'analyse de facteurs évolutifs EFA: l'analyse est réalisée avec 3 composantes. Les courbes continues correspondent à l'analyse directe (**forward EFA**); les courbes pointillées correspondent à l'analyse inverse (**backward EFA**).



Après les analyses exploratoires, nous avons appliqué un modèle MCR-soft (Résolution multivariée de courbes). Ce modèle (*Figure 7*) est réalisé sur la zone IR 1350-1750 cm^{-1} , en considérant que cette zone est caractéristique des bandes de vibration de la DPG.

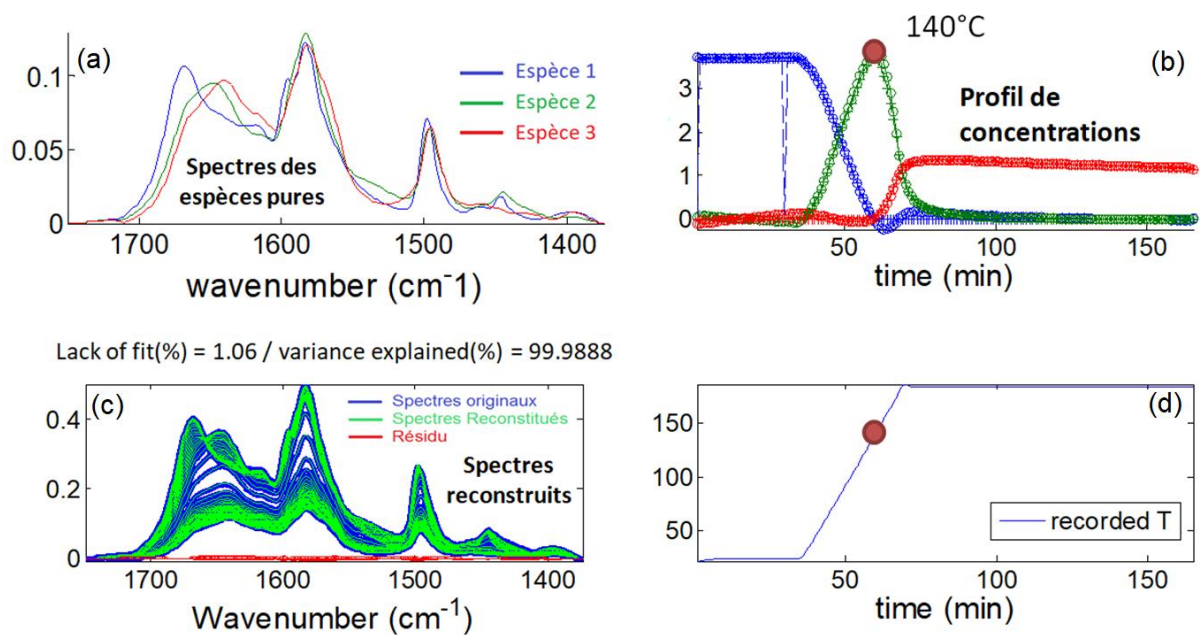


Figure 7 : Résultats du MCR-Soft: **a-** Spectres (S_{soft}) des 3 espèces pures; **b-** concentrations des espèces pures (C_{soft}); **c-** spectres expérimentaux (en bleu), et spectres reconstruits (en vert, $X_{soft} = C_{soft} S_{soft}(1350-2450 \text{ cm}^{-1})$) - le résidu en rouge étant la différence entre les données originaux et ceux reconstruits ($E = X_{1350-2450 \text{ cm}^{-1}} - X_{soft}$); **d-** profil de température en fonction du temps, allant de la température ambiante jusqu'à 180°C.

Les contraintes que nous avons imposées pour ce modèle sont les suivantes : nous avons d'abord considéré qu'au début de l'expérience, seule une espèce (espèce 1) est présente. Nous avons également imposé la non-négativité des spectres et des concentrations ainsi que l'unimodalité des concentrations. D'autre part, nous avons été conduits à imposer le spectre expérimental de 140°C comme étant le spectre de la 2nde composante (faute de quoi, l'optimisation MCR-ALS ne convergeait pas vers une solution acceptable). Enfin, nous avons imposé le spectre de la 3^{ème} composante : c'est le spectre expérimental qui se situe en fin du pallier de 180°C.

Dans les résultats du MCR (figure 7), Les spectres des 1^{ère} et 2nde espèces sont bien différenciés l'un de l'autre; par contre le spectre de la 1^{ère} espèce contient une petite contribution à 1640 cm⁻¹ (spécifique à la 2nde espèce). La 2nde espèce contient aussi un petit épaulement vers 1660 cm⁻¹ : ceci signale que le modèle ne permet pas de séparer parfaitement ces 2 composantes.

La **figure 8** présente la reconstruction de la totalité des 3 spectres des espèces pures, ainsi que la reconstruction des données IR (tous les spectres). Les deux 1^{ères} espèces sont différenciées, même si la reconstruction des données présente un résidu important.

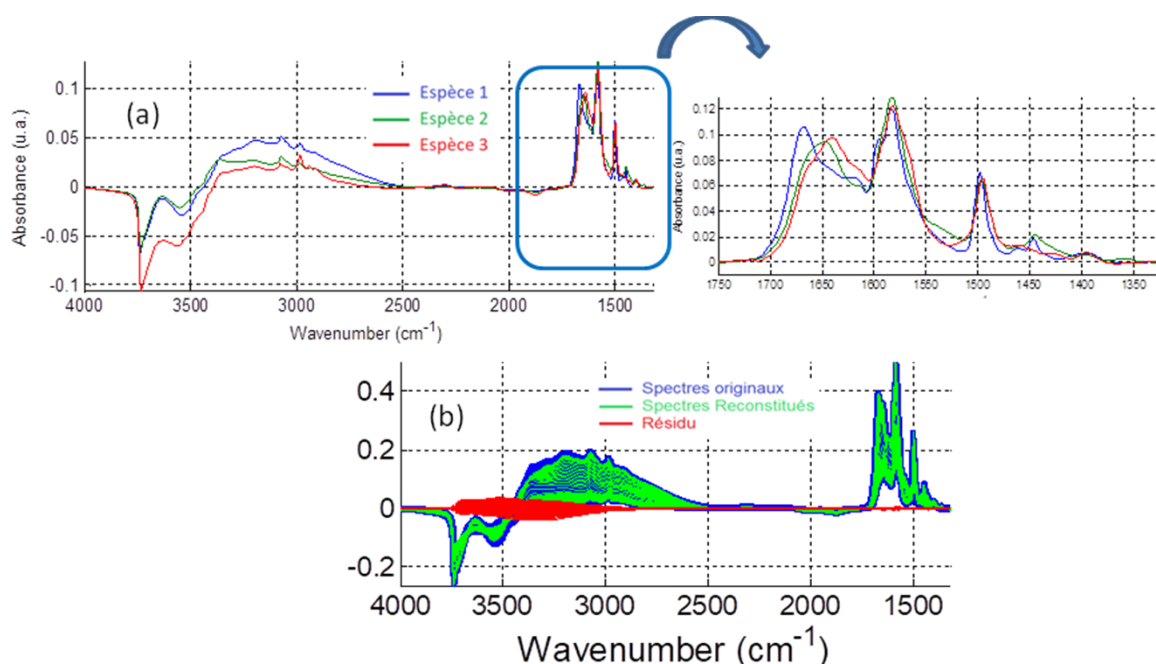


Figure 8 : a- Spectres S_{Soft_total} des espèces pures reconstruits = $C_{Soft}^+ X$ (la matrice C_{Soft}^+ étant la pseudo-inverse de C_{Soft}); b- données IR reconstruits à partir de S_{Soft_total} et C_{Soft} comparées aux spectres originaux (expérimentaux).

5.3.2. Discussion du système silice/DPG sous vide statique

On peut diviser notre système en deux grandes transformations, selon le domaine de température considéré, entre 20°C et 140°C d'une part et au-delà de 140°C d'autre part.

5.3.2.a. Transformation de 20°C à 140°C

Au début de l'expérience (à 20°C), une quantité importante de DPG est adsorbée sur la silice et conduit à la formation de *liaisons Hydrogène*, comme indiqué par la bande large de silanols liés centrée à 3400 cm⁻¹ (*figure 3*).

En augmentant la température (entre 20 et 140°C), deux variations de bandes IR sont remarquées:

- La quantité de silanols liés par des *liaisons Hydrogène* diminue en quantité (la bande large à 3400 cm⁻¹ diminue : *figure 3*),
- La bande IR de 1667 cm⁻¹ diminue alors que celle de 1645 cm⁻¹ augmente (ceci est confirmé sur les *figures 3 et 4*).

Les profils de concentrations qualitatifs résultant du MCR (*figure 7*) montrent qu'à partir de 20°C jusqu'à 140°C, deux composantes permettent de correctement décrire le massif des bandes attribuées à la DPG et à ses produits de transformation (1400-1750 cm⁻¹), l'une diminuant au profit de l'autre, suggérant que l'espèce 1 se transforme en *espèce 2*.

Chacune de ces espèces est caractérisée par une ou des bandes IR spécifiques. L'espèce 1 est caractérisée par une bande IR à 1667 cm⁻¹. Il est notable que cette dernière bande est quasi absente dans le spectre de la 2nde espèce du MCR-soft déjà présenté (*figure 7*), et semble être remplacée par une bande à 1645 cm⁻¹. D'autre part, la relative constance de l'intensité de la bande à 1497 cm⁻¹, caractéristique des liaisons C=C suggère que les deux présentes espèces peuvent ne pas se distinguer au niveau des cycles aromatiques.

Ces constatations nous conduisent à interpréter les variations observées entre 20°C et 140°C par la transformation de monomères de DPG en dimères liés par des liaisons *hydrogène* intermoléculaires. Cette hypothèse est confortée d'une part par le fait que la littérature rapporte que la formation de dimères en solution conduit à un déplacement en fréquence similaire de la bande à 1667 cm⁻¹ [8] (*voir aussi* chapitre 1, partie 2.4.1.b.). D'autre part, bien que la quantité d'espèces adsorbées ne semble pas diminuer sensiblement (constance de l'intensité globale dans la zone 1750-1400 cm⁻¹), on constate une diminution importante de la quantité de silanols liés par des *liaisons hydrogène*. Ceci suggère qu'une partie de la DPG initialement liée par liaison hydrogène à la silice (SiOH-DPG), se réarrange à la surface pour former des regroupements ou dimères liés par des *liaisons hydrogène intermoléculaires DPG-DPG* (**Figure 9**).

Il est à noter ici que cette interprétation n'exclue pas la présence de la 2^{nde} espèce (dimères de DPG) dès la température ambiante dans la mesure où le spectre à 20°C présente un petit épaulement vers 1643 cm⁻¹ – caractéristique de l'espèce 2 - au début de l'expérience (figure 3). En ce sens, les hypothèses utilisées pour la modélisation MCR-ALS sont certainement trop restrictives (elles reviennent à considérer que 100% de la DPG est sous forme monomère à 20°C et se transforme totalement en 100% de dimères à 140°C) et doivent être améliorées.

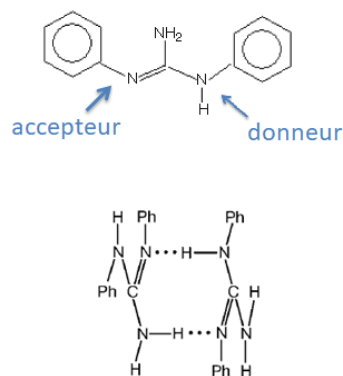


Figure 9 : En haut, la forme prédominante de DPG en solution et en état solide. En bas : 2 molécules de DPG regroupées en dimères.

5.3.2.b. Transformation au-delà de 140°C

Une troisième composante apparaît vers 140°C. La concentration de l'espèce 2 (caractérisée par la bande 1643 cm⁻¹) diminue alors rapidement (figure 4, figure 7-b), alors que la 3^{ème} composante commence à apparaître (figure 7-b). A cette température, la bande à 1660 cm⁻¹ a quasiment disparu, ce qui indique que la majorité de la 1^{ère} espèce est préalablement dimérisée. Ces variations indiquent que la DPG (étant en majorité dimérisée) subit une décomposition après 140°C, pour produire la 3^{ème} composante. L'apparition de cette dernière composante est accompagnée par une diminution forte de l'intensité des bandes IR entre 1450 et 1750 cm⁻¹ (Figure 4), ce qui suggère une désorption ou une décomposition de la DPG adsorbée au-delà de 140°C.

Il est à noter que l'analyse IR de la phase gaz dans la cellule n'a pas permis d'identifier la ou les espèces désorbant au-delà de 140°C, peut-être en raison d'une ré-adsorption rapide sur les parties froides de la cellule. Aussi, dans l'objectif de mieux identifier les espèces du système slice/DPG (en vide statique), nous avons réalisé des expériences complémentaires décrites dans la partie suivante.

5.4. Nature des composantes du système

Nous présentons ici des expériences complémentaires réalisées en vue de déterminer la nature des composantes du système.

5.4.1. Influence de la teneur en DPG

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse selon laquelle les deux premières composantes du système silice/DPG sont un monomère et un dimère adsorbés, nous avons comparé les spectres de quatre mélanges de silice/DPG contenant différentes quantités de DPG (0.5%, 1%, 2% et 4% en masse de silice).

L'étude des bandes IR situées entre 1550 et 1750 cm^{-1} montre que l'augmentation de la quantité de DPG ajoutée à la silice provoque une augmentation de la bande à 1645 cm^{-1} (attribuée à l'espèce 2) par rapport à celle située à 1666 cm^{-1} , attribuée à l'espèce 1 (figure 10). Ceci est cohérent avec l'étude de la structure de DPG en solution [2] et cohérent avec le fait que l'augmentation de la concentration superficielle en DPG favorise la formation de dimères.

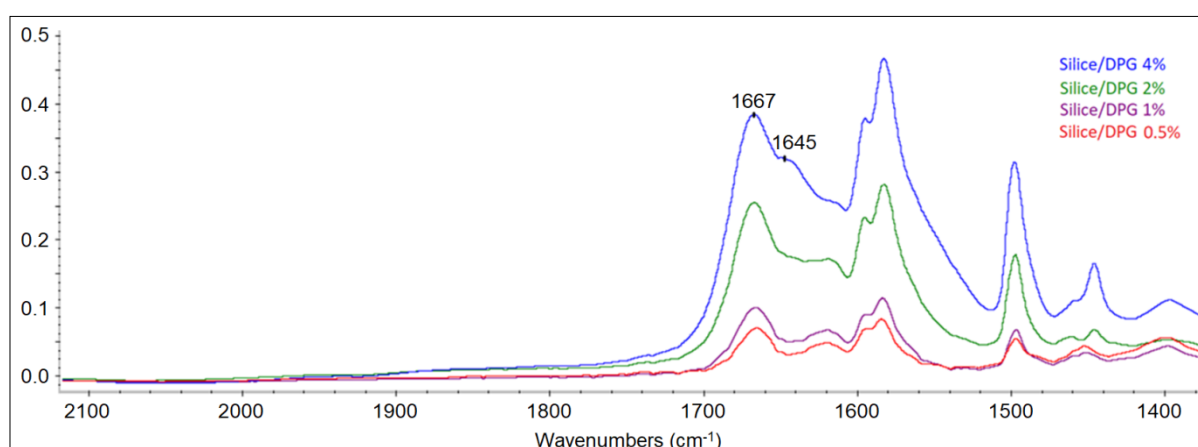


Figure 10 : Spectres des échantillons Silice160MP/DPG à différentes concentration surfacique de DPG (0.5%, 1%, 2% et 4%), après soustraction de la contribution IR de la silice de ces spectres, enregistrés à température ambiante et sous vide secondaire.

5.4.2. Spectres à basse température (-173°C)

Nous avons étudié le système silice/DPG à très basse température, afin de le comparer au système à 140°C, et avoir une idée sur la réversibilité de la réaction de transformation de la 1^{ère} espèce en 2^{nde} espèce. Pour cela, nous avons enregistré les spectres IR d'un échantillon de silice/DPG (2%) à une température de -173°C. L'échantillon

est laissé sous vide secondaire dynamique pendant 2 heures, afin d'en éliminer l'eau moléculairement adsorbée. La *figure 11* compare les spectres obtenus après soustraction des spectres de la silice pure.

La différence entre les spectres enregistrés à basse température (*figure 11*) est clairement négligeable. En comparant le spectre enregistré à température ambiante avec les spectres enregistrés à 100 K, on constate que la bande caractéristique de la 1^{ère} espèce (1660 cm^{-1}) qu'une bande à 1636 cm^{-1} (attribuée à de l'eau moléculairement adsorbée) sont légèrement plus intenses à basse température. Cette expérience montre que le système silice/DPG ne présente pas de variations majeures en passant à très basse température (100 K), et en particulier on n'observe pas de transformation nette de la 2^{nde} espèce vers la 1^{ère} espèce.

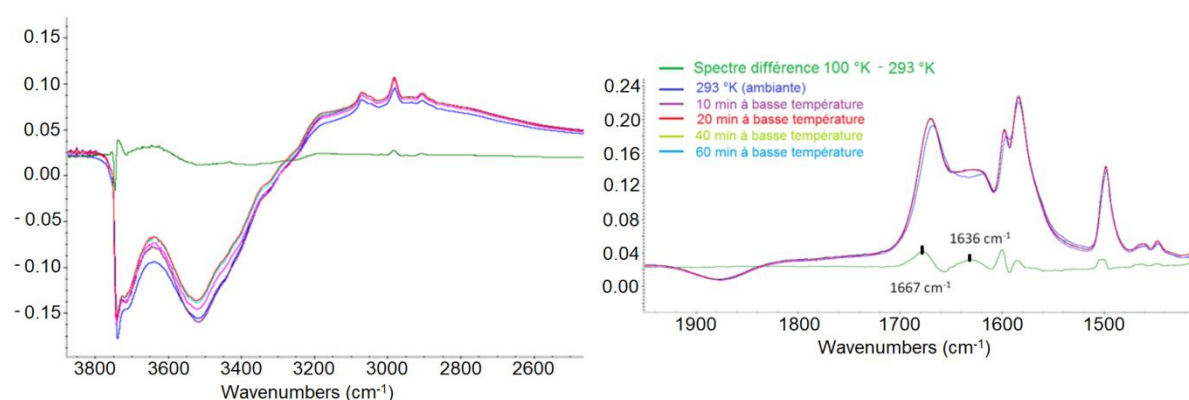


Figure 11 : Spectres IR d'un échantillon silice/DPG (2%) enregistrés sous vide secondaire (1.7×10^{-5} torr), à température ambiante et à basse température (100 K).

5.4.3. Spectre de la DPG protonnée

La bande présente à 1640 cm^{-1} liée à la 2^{nde} composante de notre système Si160MP/DPG, est parfois attribuée dans la littérature aux vibrations de la fonction $-C=N$ du cation diphenylguanidinium (DPGH^+) dans le nitrate de diphenylguanidinium [4]. La bande à 1660 cm^{-1} (caractéristique de la 1^{ère} composante de notre système Si160MP/DPG) est également, présente dans le spectre du dihydrogèno-phosphite de diphenylguanidinium [3]. De même, une étude de l'adsorption de la tri-éthyl-amine sur une silice [9] montre la possibilité de protonation des bases sur la surface de la silice (le pKa de la surface de la silice étant égal à 7 environ). La tri-éthyl-amine ayant un pKa de 10.18 peut arracher un proton depuis les silanols terminaux libres de la silice [9]. Ces données nous ont poussés à étudier la possibilité de protonation de la DPG sur la surface de la silice.

Le couple acide-base DPGH^+/DPG a un pKa = 10.12, alors que le pH de la silice de notre système (silice 160 MP) est entre 6 et 7; pour cela, il est possible que la DPG joue le rôle d'une base, et qu'elle soit protonnée par les $-\text{OH}$ des silanols libres.

Pour vérifier si la DPG est protonée sur notre silice 160MP, nous avons comparé le spectre IR du système **silice160 MP/DPG** avec celui de système **silice Phosphatée/DPGH⁺** - la silice phosphatée étant une silice capable clairement de protonner la DPG). En effet, cette dernière présente une acidité de Bronsted relativement forte à cause de ses groupes P-OH de surface [10]. L'acidité de la silice phosphatée permet de protonner la pyridine ($pK_{a_{\text{pyridinium/pyridine}}} = 5.25$), l'amine ($pK_{a_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}} = 9.2$) et une amine telle que la n-butylamine ($pK_a = 10.8$) [10] : Ceci montre que la silice phosphatée peut aussi protonner la DPG qui a un pK_a (DPGH⁺/DPG) plus petit que celui de la n-butylamine.

Un échantillon de silice phosphatée mélangée avec la DPG a été préparé avec une teneur en DPG équivalente à celle du nombre de sites acides de la silice phosphatée (nous avons préalablement déterminé le nombre de sites acides à l'aide de la méthode d'adsorption de pyridine [11]). Pour la préparation de cet échantillon, nous avons utilisé la même méthode d'imprégnation utilisée pour le système Silice160MP/DPG (expliquée dans le chapitre 2, partie 3.1.2.c.). La *figure 12* compare le spectre obtenu pour ce système avec celui du mélange silice160MP/DPG (2%) enregistré dans les mêmes conditions. Pour chacun des 2 spectres, nous avons soustrait la contribution IR de la silice correspondante

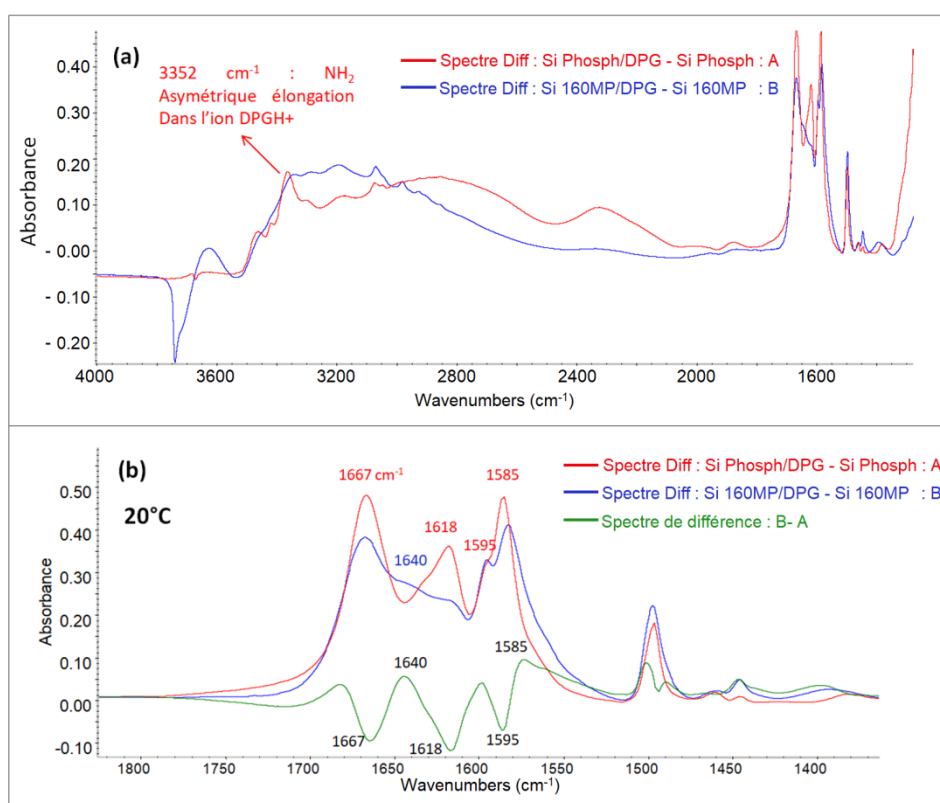


Figure 12 : a- Spectre du système Silice phosphatée/DPG (A) comparé au spectre du système silice160MP/DPG (B) (après la soustraction des spectres de silice de référence pour chaque système), enregistrés à température ambiante sous vide dynamique (10^{-6} torr). b- Zoom sur la zone $1350\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$, avec le résultat de la soustraction des 2 spectres.

Le spectre obtenu sur la silice phosphatée/DPG montre une bande à 3352 cm^{-1} . Celle-ci est attribuée dans la littérature aux vibrations d'élongation asymétriques de la fonction -NH_2 du cation du nitrate de N,N'-Diphénylguanidinium [4]. De même, ce spectre conduit à des bandes à 1667 , 1618 , 1595 et 1585 cm^{-1} . En revenant à l'attribution du tableau de la figure 3, on remarque que ces bandes peuvent être attribuées aux bandes du cation diphénylguanidinium (ou à des composés qui lui ressemble);

- le dihydrogénophosphite de diphénylguanidinium possède une bande $\nu_{\text{as}}\text{C-N}$ à 1660 cm^{-1} attribuée [3]

- le guanidinium présente une bande à 1625 cm^{-1} attribuée aux N-H (liés) [6]

- le dihydrogénophosphite de diphénylguanidinium présente une bande à 1597 cm^{-1} attribuée aux groupes NH_2 [3], et le nitrate de diphénylguanidinium possède une bande à 1600 cm^{-1} attribuée aux vibrations $\text{CNH (N}_{12},\text{N}_{18}) + \text{NH}_2 + \text{N}_{12}\text{-C}_{14}\text{-N}_{18}$ du [5];

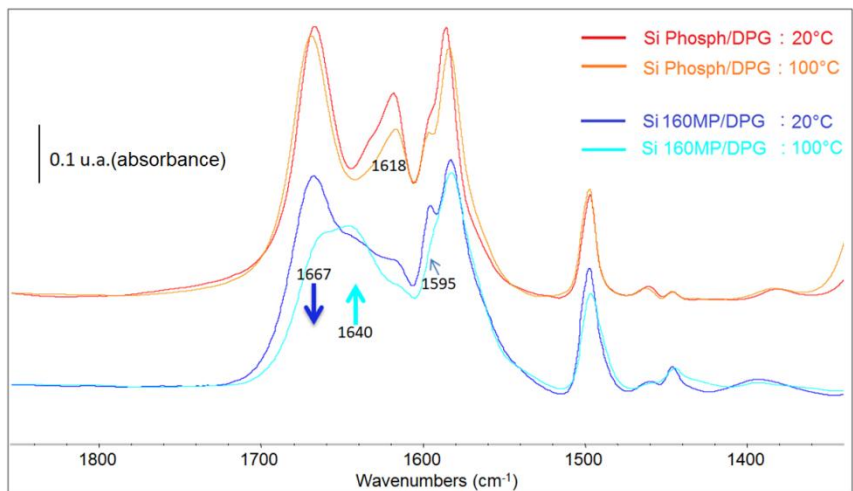
- le nitrate de N,N'-Diphénylguanidinium présente une bande à 1582 cm^{-1} attribuée aux groupes -NH_2 [4].

Ces attributions montrent une certaine cohérence entre les bandes du système silice phosphatée/DPG et celles du cation diphénylguanidinium (et guanidinium), ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la DPG est protonnée sur la surface de la silice phosphatée.

La comparaison du spectre de silice phosphatée/DPG avec celui de silice 160MP/DPG, montre quelques bandes en commun, surtout celles présentes à 3200 , 3376 et 3352 cm^{-1} (figure 12-a), alors que la zone $1350\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ (figure 12-b) montre une grande différence entre les 2 systèmes : le spectre *silice phosphatée/DPG* présente une bande forte à 1618 cm^{-1} , qui est liée à l'ion diphénylguanidinium (à priori aux fonctions -NH). Cette bande, qui est caractéristique de la DPG protonnée, est relativement très faible dans le spectre *silice 160MP/DPG* qui présente un faible épaulement à 1621 cm^{-1} . Cette différence suggère donc qu'en tout état de cause, la première espèce observée sur le système *silice 160MP/DPG* à température ambiante ne correspond pas à une espèce protonnée, d'autant plus qu'il est possible que l'épaulement observé à 1621 cm^{-1} soit attribué aux fonctions -NH_2 libre d'une amine **non** protonnée [7] (amine en phase gaz dans cet article [7]). Les autres bandes communes entre les 2 spectres A et B, peuvent-être aussi liées à des formes non-protonnées de la DPG, comme le montre le tableau de la figure 3 de ce chapitre.

Dans le but, nous avons comparé l'évolution de ces deux systèmes lorsqu'ils sont soumis à une rampe de température. La figure 13 compare les spectres obtenus à température ambiante et à 100°C .

Figure 13 : Spectres du système *Silice phosphatée/DPG* et du système *silice160MP/DPG*, enregistrés à température ambiante et à 100°C (après l'élimination des contributions des silices de référence).



Comme décrit précédemment, le système *silice 160MP/DPG* en passant de 20°C jusqu'à 100°C, conduit à la transformation de l'espèce 1 en l'espèce 2: la bande de 1667 cm^{-1} diminue en même temps que celle de 1640 cm^{-1} augmente. Il est à noter que l'épaule à 1621 cm^{-1} diminue en intensité (*figure 13*). L'examen des spectres obtenus pour la silice phosphatée, et pour laquelle la DPG est considérée protonée, montre qu'ils ne subissent pas les variations observées pour le système *silice 160MP/DPG*. En particulier la bande à 1667 cm^{-1} est relativement stable et aucune composante à 1640 cm^{-1} (caractéristique de l'espèce 2) n'est visible sur le système *silice phosphatée/DPG* à la même température.

Ces observations prouvent sans doute que la transformation observée au niveau de l'espèce 1 en espèce 2 dans le système *silice 160MP/DPG* (en allant au-delà de 20°C) n'est certainement pas une protonation de la DPG, et que la 2^{nde} espèce de notre système *silice 160MP/DPG* n'est pas une DPG protonnée sur la silice.

5.4.4. Nature de la 3^{ème} composante

5.4.4.a. Analyses thermogravimétriques

Nous avons déterminé précédemment qu'une 3^{ème} composante apparaît au-delà de 140°C sur le système silice/DPG (2% en masse, sous vide statique); ceci est indiqué par la forte diminution de l'intensité des bandes IR (1490 – 1700 cm⁻¹), suggérant une désorption ou une décomposition de la DPG adsorbée au-delà de 140°C. Rappelons ici que la littérature rapporte que la DPG (seule) commence à se décomposer vers 160°C pour produire essentiellement de l'aniline, du phenylcyanamide et du phenylcarbodiimide ainsi que quelques autres dérivés de ces produits (chapitre 1, *partie 2.4.1.a.*).

Nous avons étudié la décomposition de la DPG seule ou adsorbée sur la silice (2% en masse de la silice), par des analyses thermogravimétriques(TG). La *figure 14* ci-dessous compare les résultats de nos analyses à un résultat de la littérature.

La *figure 14-(a)* montre une première perte en masse (décomposition) entre 150°C et 240°C conduisant à une perte en masse de 35% : ces résultats sont en cohérence avec l'analyse TG de la DPG de la littérature (*Figure 14-(b)*) [12]. Cette 1^{ère} perte de masse de la DPG est attribuée à la formation d'aniline en phase gaz [12]. Une autre étude montre que la décomposition de la DPG jusqu'à 290°C produit essentiellement de l'aniline, de la phenylcyanamide et de la phenylcarbodiimide ainsi que d'autres dérivés de ces 2 composés [13].

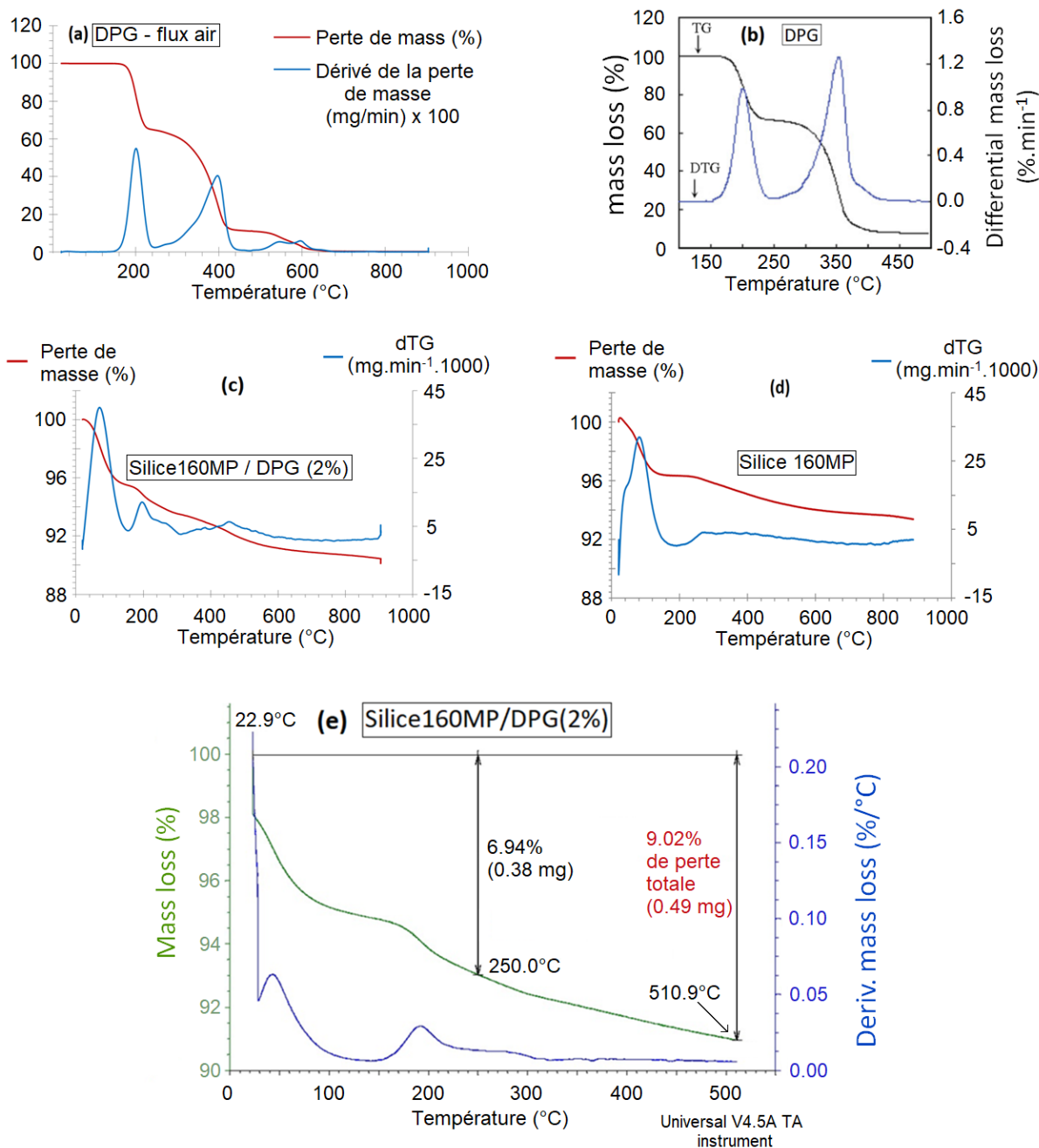


Figure 14 : (a)- Etude TG de la DPG (10.9 mg) sous flux d'air de 40 ml/min, et une progression de température de 5°C/min. (b)- Etude TG de la DPG (5.38 mg), de la littérature [12], sous flux d'azote de 100 ml/min avec une progression de température de 10°C/min. (c)- Etude TG d'un mélange de silice160MP/DPG (10.1 mg, avec une masse de DPG égale à 2% en masse de la silice), mêmes paramètres que (a). (d)- Etude TG d'un échantillon de silice 160MP (10 mg), mêmes paramètres que (a). (e)- Etude TG d'un mélange de silice160MP/DPG (5.419 mg, avec une masse de DPG égale 2% en masse de la silice), réalisée au laboratoire INSA-Lyon, sous flux d'azote de 90 ml/min, et une progression de température de 5°C/min.

Les figures 14-c et 14-d montrent les résultats obtenus pour le mélange Silice160MP/DPG et la silice seule, respectivement. La déshydratation de la silice se traduit dans les deux cas par un premier pic situé en dessous de 190°C (ce qui est en accord avec les études de Zhuravlev qui propose que la silice est déshydratée avant 190°C [14]) suivi - dans le cas du mélange Silice160MP/DPG - d'une seconde perte de masse en allant de 150°C jusqu'à 250°C (pic dTG à 200°C - figure 14-c). Ce pic (200°C) du mélange Silice160MP/DPG (figure 14-c) correspond au pic de la première décomposition de la DPG seule (figure 14-a). Les résultats des analyses réalisées sur le système Silice160MP/DPG à INSA-Lyon (figure 14-e) montrent des résultats similaires à celles que nous avons réalisées (figure 14-c).

Ces résultats nous conduisent à proposer que la **3^{ème} composante** observée sur le système silice/DPG est un produit de la décomposition de la DPG.

5.4.4.b. Analyse des produits de décomposition par CPG-MS

Nous avons réalisé des études complémentaires par CPG-MS (*chromatographie en phase gaz* liée à la *spectroscopie de masse*), à l'INSA-Lyon afin de déterminer la nature des produits de décomposition dans le cas du système silice/DPG. Dans ces expériences l'échantillon a été chauffé sous balayage d'azote (90 ml/min) jusqu'à 250°C avec une rampe de 5°C/min, après une isotherme de 5 minutes à température ambiante. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la *figure 15* : On constate que l'aniline est le produit majeur détecté (avec un temps de rétention = 26.994 minutes), les autres espèces étant produites en quantité négligeable (*figure 15-a*). Il est à noter que ni la DPG, ni la phénylcyanamide ni la phénylcarbodiimide – probablement produites lors de la décomposition de la DPG – ne sont détectées en phase gaz.

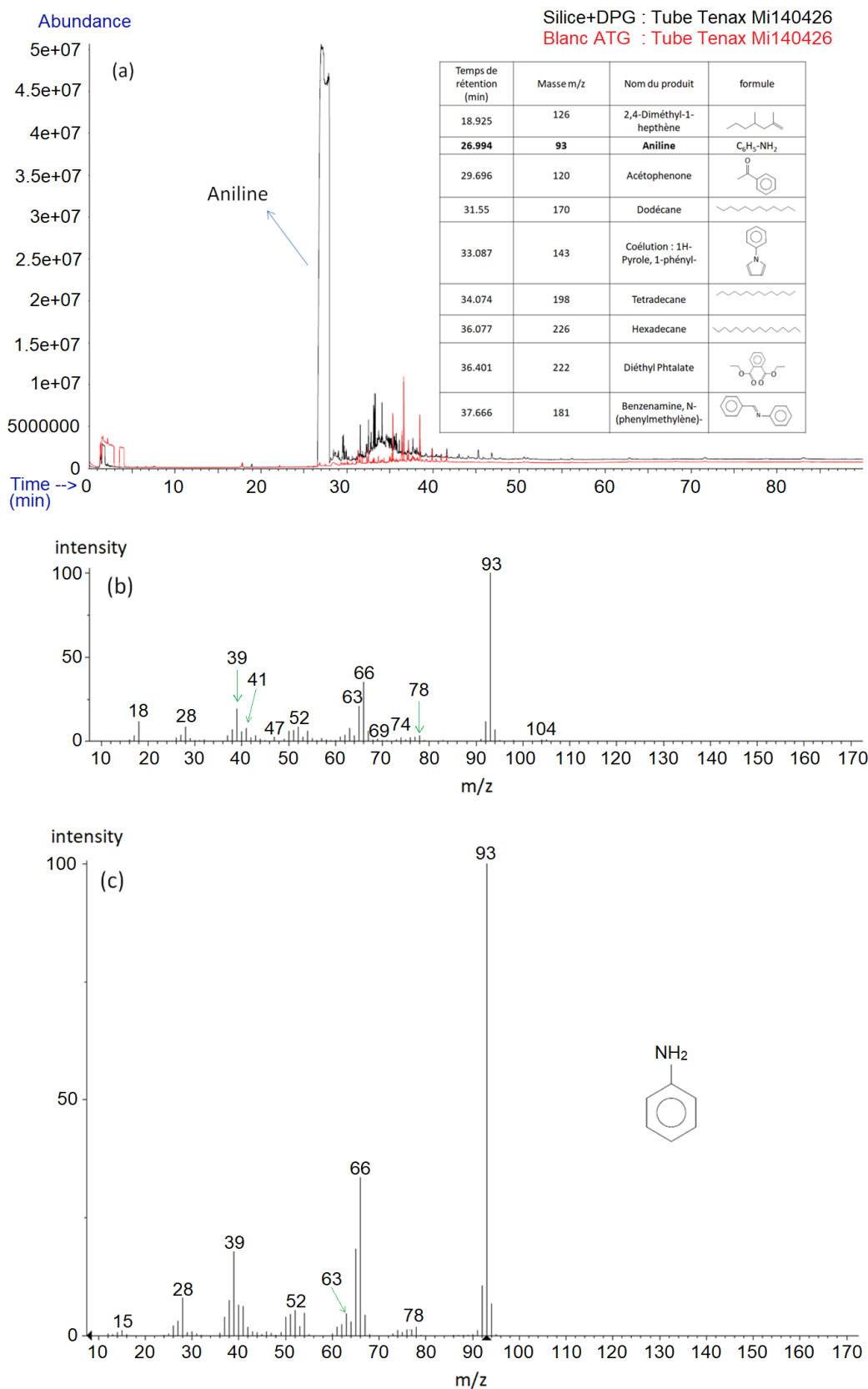


Figure 15 : Etude du système Silice160MP/DPG(2%), par chromatographie en phase gaz (CPG) et spectroscopie de masse (SM), réalisée au laboratoire INSA-LYON ; **a-** résultats de la CPG, **b-** résultats de la SM de la phase gaz désorbée (temps de rétention de l'aniline), **c-** référence SM de l'aniline.

5.4.5. Schéma réactionnel proposé en vide statique

Les résultats et analyses exposés ci-dessus nous conduisent à proposer un premier schéma réactionnel pour le système Silice160MP/DPG(2%) sous vide statique :

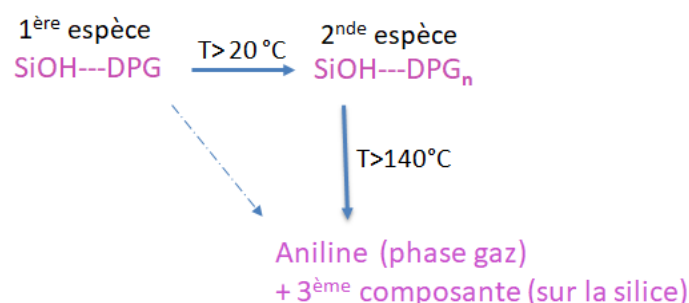


Figure 16 : Mécanisme réactionnel proposé pour le système silice160MP/DPG(2%) sous vide statique : La 1^{ère} espèce étant la DPG liée à la silice par des liaisons Hydrogène ; la 2^{ème} espèce étant des molécules de DPG groupées entre elles par des liaisons Hydrogène.

La première transformation correspondant à une dimérisation de la DPG à la surface de la silice, la seconde transformation est une décomposition de la DPG adsorbée qui produit l'aniline. La nature des espèces qui restent à la surface de la silice après la décomposition de la DPG (dont l'espèce majeure est considérée comme 3^{ème} composante) n'est pas, à ce stade, déterminée. Il est cependant vraisemblable qu'il s'agisse de produits dérivés de la phénylcyanamide (et/ou l'aniline (*)). Des expériences sont présentées prochainement dans le but de déterminer la nature de cette composante.

(*) Revoir la partie 2.4.1.a du chapitre 1 : action de la température sur la DPG

5.5. Système Silice/DPG sous vide dynamique

Le mélange silice 160MP/DPG(2%) a également été étudié sous vide dynamique, afin d'avoir plus d'informations sur les réactions. En conditions de vide dynamique, les produits de désorption (eau, aniline, ...) sont rapidement évacués du système à l'aide de la pompe à vide. L'échantillon est au début de l'expérience soumis à un vide de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$ torr pendant 2 heures à température ambiante avant qu'il subisse une rampe de température jusqu'à 180°C, puis il reste pendant 3 heures à 180°C.

Pour rendre notre modèle plus robuste, nous avons réalisé 3 types d'expériences à 3 vitesses différentes de rampe de température : 5°C/min, 2.6°/min et 1°C/min (figure 17). L'objectif étant de décrire la cinétique des trois jeux de données à l'aide d'un modèle unique.

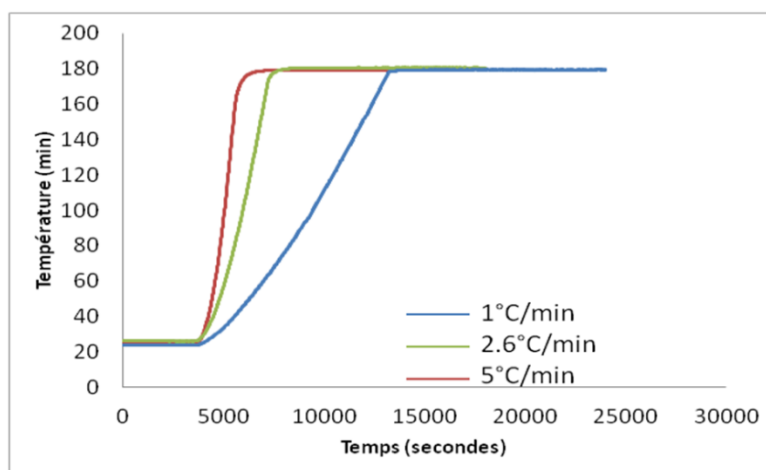


Figure 17 : La variation de la température de la pastille de silice/DPG(2%), en fonction du temps.

5.5.1. Spectres directs – Analyses exploratoires

La *figure 18* montre que le système Silice/DPG étudié sous vide dynamique possède certaines caractéristiques communes avec celui étudié dans une cellule IR isolée (vide statique) : la bande des silanols liés (bande large entre 3430 et 3000 cm^{-1}) diminue avec l'augmentation de la température, et la même transformation de l'*espèce 1* à l'*espèce 2* est observée (diminution de la bande à 1660 cm^{-1} au profit de la bande à 1640 cm^{-1} (2^{nde} espèce)).

Néanmoins des différences notables sont également apparentes, liées en particulier à la seconde transformation. La diminution de la bande à 1640 cm^{-1} (début de l'apparition de la 3^{ème} espèce) commence entre 90°C et 100°C en vide dynamique (et ce quelle que soit la vitesse de la rampe de température) alors qu'elle commence à 140°C en vide statique. De plus, l'apparition de la 3^{ème} espèce en vide dynamique est accompagnée de l'apparition de 2 bandes à 2298 et 2197 cm^{-1} , typiques des vibrations d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$, qui n'étaient pas présentes en conditions de vide statique et qui sont considérées comme bandes caractéristiques de la **3^{ème} composante dans le système sous vide dynamique**.

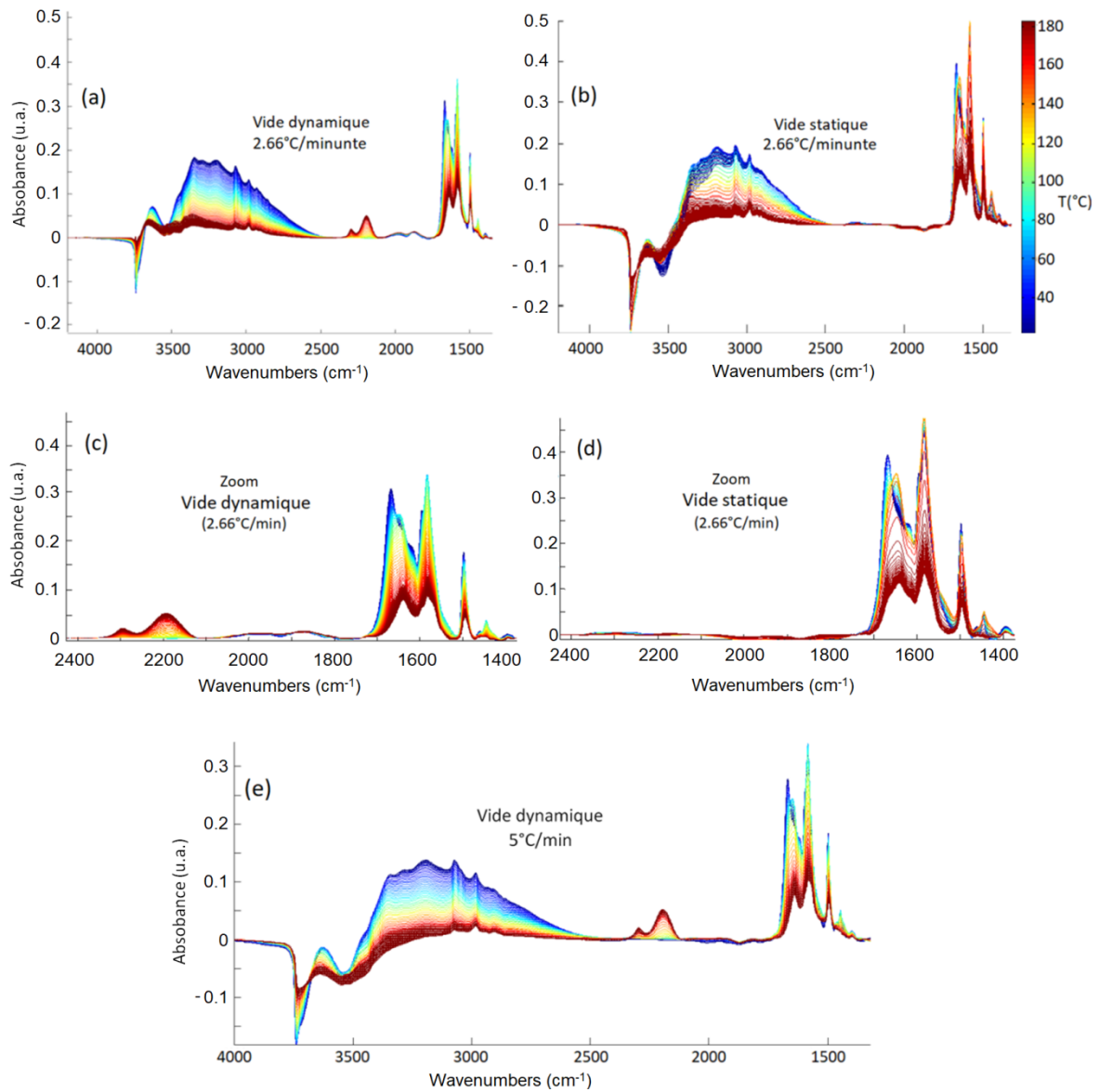


Figure 18: Spectres IR de mélanges Silice 160MP/DPG(2%), à différentes conditions expérimentales, dans l'intervalle de température [20°C – 180°C]. a- Spectres sous vide dynamique avec une vitesse de rampe de 2.66°C/min ; b- Spectres sous vide **statique** avec une vitesse de rampe de 2.66°C/min ; c- zoom sur la zone [1400-2400 cm⁻¹] des spectres sous vide dynamique avec 2.66°C/min ; d- zoom sur la zone [1400-2400 cm⁻¹] des spectres sous vide **statique** avec 2.66°C/min ; e- Spectres sous vide dynamique avec une vitesse de rampe de 5°C/min.

Les analyses en composantes principales (*figure 19*) montrent que le système silice/DPG peut être clairement expliqué par 3 composantes principales, dans l'intervalle de température [20°C – 180°C] : ce résultat est le même que celui obtenu en vide statique.

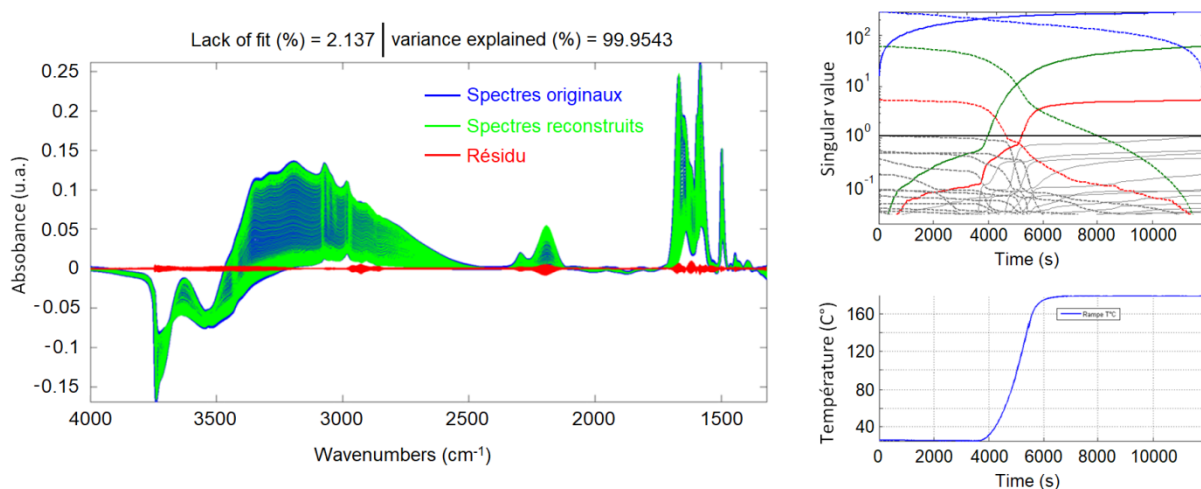


Figure 19 : **A gauche :** Reconstruction des spectres avec les 3 premières composantes principales dans l'intervalle de température [20°C – 180°C] : les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux) ; **A droite :** les courbes EFA forward (ligne continue) et reverse (ligne pointillée) du système silice160MP/DPG(2%) - rampe 5°C/min - dans l'intervalle de température [20°C – 180°C].

5.5.2. Système sous vide dynamique – Modèle à 2 composantes (avant 100°C)

Afin de simplifier la modélisation du système silice/DPG(2%), et puisque la 3^{ème} composante n'apparaît qu'après 100°C, nous avons modélisé le système avec 2 espèces pures dans l'intervalle de température [20°C – 100°C]. Après la validation du modèle cinétique du système avec 2 composantes, nous allons (dans la partie suivante 5.5.3.) procéder à l'étude du système dans l'intervalle de température couvrant la totalité de l'expérience [20°C – 180°C], tout en fixant les paramètres cinétiques conclues des 2 premières espèces.

5.5.2.a. Modèle MCR soft

La modélisation des spectres du mélange Silice160MP/DPG(2%) dans l'intervalle [20°C – 100°C] par MCR soft a abouti au modèle présenté dans la *figure 20*. Ce modèle, concernant seulement les 2 premières composantes, est basé sur l'analyse de la zone 2425-1375 cm⁻¹ qui est spécifique aux variations liées aux transformations de la DPG au cours de l'augmentation de la température.

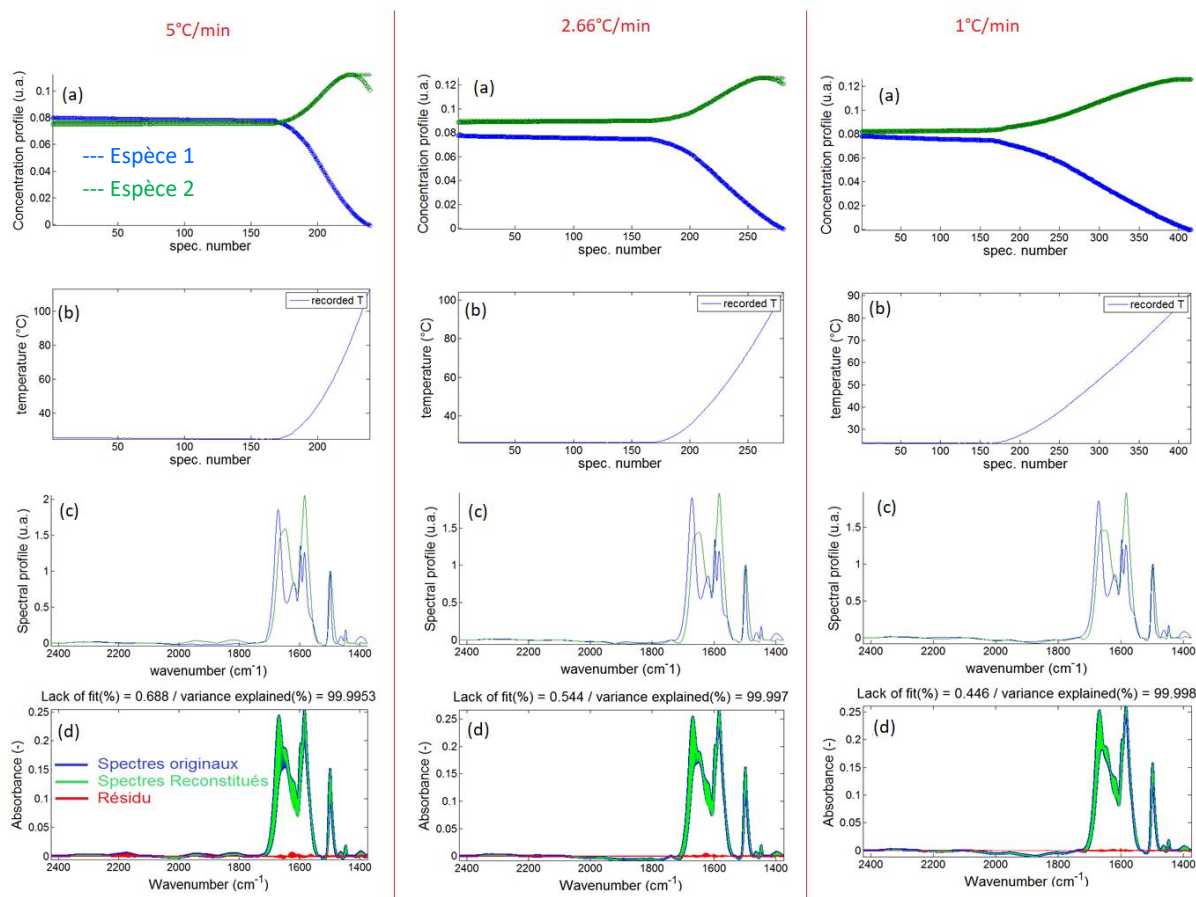


Figure 20 : Résultats du MCR-Soft pour les 3 systèmes à 3 vitesses de rampe de température, dans l'intervalle de température [20°C – 100°C] ; **(a)**- variation des concentrations C_{soft} des 2 premières espèces ; **(b)**- courbe de température, ayant la même échelle d'abscisse (nombre de spectres) que les courbes de concentration ; **(c)** spectres S_{soft} des 2 espèces pures résultant du MCR-Soft ; **(d)** données reconstruites par la multiplication : $X_{soft} = C_{soft} S_{soft}$; les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux).

Les contraintes appliquées sur ce modèle MCR sont l'unimodalité des concentrations et la non-négativité des concentrations et des spectres ; le spectre de la 2^{nde} espèce est imposé (le spectre choisi pour chaque jeu de données est un spectre entre 90°C et 105°C). Une contrainte additionnelle concernant les concentrations initiales est ajoutée : cette contrainte détermine les proportions de chaque espèce à température ambiante au début de l'expérience ; nous avons considéré que la 2^{nde} espèce est présente à température ambiante, dans la mesure où les spectres directs (*figure 18*) montrent la présence d'une bande à 1640 cm^{-1} à cette température en vide dynamique.

Les courbes de concentration des 3 systèmes (à différentes vitesses de rampes) montrent la transformation de la 1^{ère} forme de DPG en 2^{nde} forme. Cette transformation commence dès l'augmentation de la température au-delà de 20°C. Les spectres des espèces pures différencient la 1^{ère} et la 2^{nde} espèce, notamment les bandes caractéristiques de ces espèces à 1660 et 1640 cm^{-1} (respectivement) ; cependant, le spectre obtenu pour la 2^{nde}

espèce présente - en plus de la bande présente à 1640 cm^{-1} (caractéristique de l'espèce 2) - un épaulement à 1660 cm^{-1} qui est lié à la 1^{ère} composante. Le spectre de la 2^{nde} espèce obtenu, n'est pas donc totalement pur ; il contient une contribution de la 1^{ère} espèce.

Selon les résultats du MCR-Soft, la concentration de la 1^{ère} espèce est quasi nulle vers 100°C (à l'instant de début de la décomposition de la 2^{nde} espèce) : ces résultats sont identiques pour les 3 rampes, et identiques aux résultats du système à vide statique déjà étudié. Par contre, la 2^{nde} espèce commence à se décomposer entre 90 et 100°C en vide dynamique alors que cette décomposition commence à 140°C en vide statique.

Les spectres reconstruits à partir des concentrations et des spectres des 2 composantes du système selon la relation : $X_{\text{reconstruit}} = C_{\text{soft}} S_{\text{soft}}$ (figure 20-d), sont très proches des spectres expérimentaux.

La construction des spectres des espèces pures sur la totalité des nombres d'ondes [$4500 - 1350\text{ cm}^{-1}$] est possible à partir de la pseudo-inverse de la matrice des concentrations qui résulte du MCR-Soft (C_{soft}) et de la matrice de donnée initiale (spectres Silice/DPG : X) selon la relation : $S_{\text{soft_total}} = C_{\text{soft}}^+ X$

Ces spectres (présents sur la figure 21-a) indiquent que la 2^{nde} espèce possède moins de silanols liés par des liaisons *hydrogène*, ce qui est en cohérence avec les spectres directs du système.

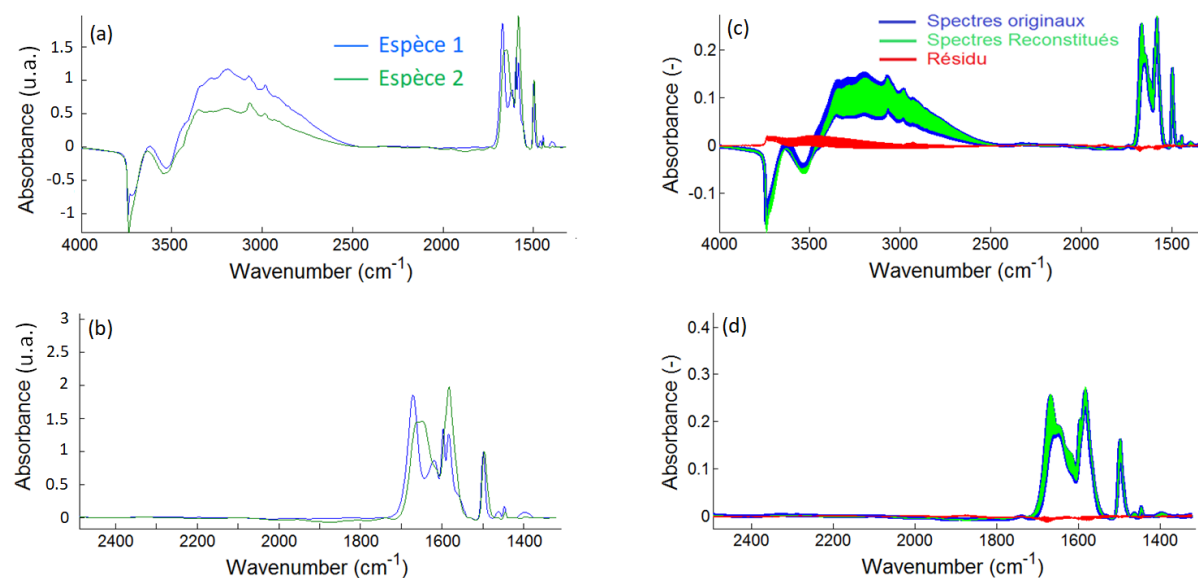
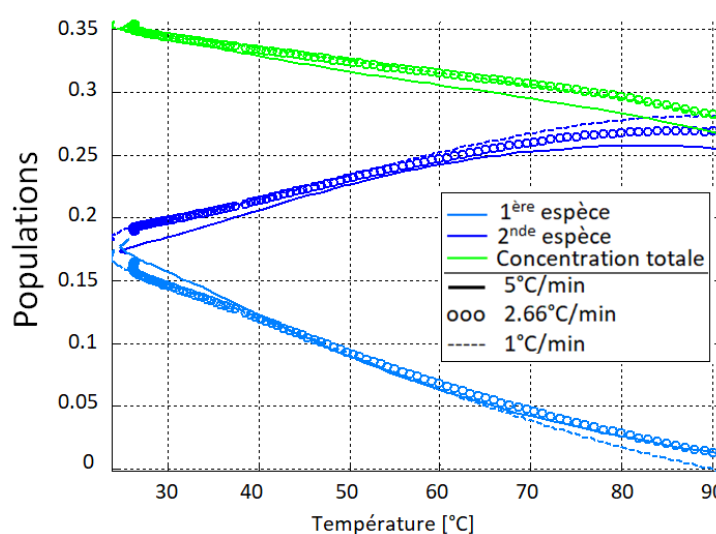


Figure 21 : Système à rampe de $2.66^\circ\text{C}/\text{min}$: **(a)** La reconstruction de la totalité des spectres des espèces pures ($S_{\text{soft_total}}$) à partir des concentrations du modèle MCR-Soft et des données expérimentales : $S_{\text{soft_total}} = C_{\text{soft}}^+ X$ (X étant la matrice de donnée expérimentale); **(b)**- zoom sur l'intervalle $1350-2550\text{ cm}^{-1}$ des 2 spectres des espèces pures ; **(c)**- La reconstruction de la totalité du jeu de données étudié $X_{\text{reconstruit_total}} = C_{\text{soft}} S_{\text{soft_total}}$: les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux) ; **(d)**- zoom sur le jeu de données reconstruites, dans la zone $1350-2550\text{ cm}^{-1}$.

La totalité des spectres du jeu de données peut être reconstruite à partir de la multiplication matricielle : $X_{reconstruit_total} = C_{soft} S_{soft_total}$. Les données reconstruites présentent un écart (résidu) négligeable dans la zone caractéristique des bandes de la DPG (*figure 21-d*) comparée avec les spectres originaux (expérimentaux) ; même si l'écart de la zone des silanols [3000 – 3700 cm^{-1}] est considéré (*figure 21-c*). Des résultats proches sont obtenus pour les 3 systèmes à différentes rampes de température.

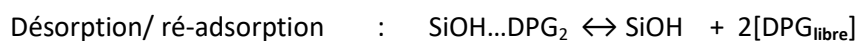
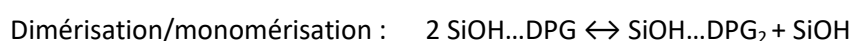
La *figure 22* compare les profils de concentration des espèces 1 et 2 en fonction de la vitesse de chauffe. Il est clair que ces concentrations sont indépendantes de la vitesse de chauffe. **Ce résultat suggère qu'il est possible que la transformation de la 1^{ère} composante en 2^{nde} composante se passe selon un équilibre cinétique.**

Figure 22 : Comparaisons des concentrations MCR-Soft des composantes des 3 systèmes à différentes rampes.



5.5.2.b. Modèle cinétique – Modèle à 2 composantes (avant 100°C)

Notre objectif est de proposer et valider un modèle cinétique pour les 3 systèmes à différentes vitesses de rampe de température. Les concentrations issues du MCR soft n'étant pas dépendantes de la température, nous supposons que la transformation de la première espèce en seconde espèce est réversible. En plus de cet équilibre, il est nécessaire d'ajouter au modèle cinétique une réaction de désorption de la 2^{de} espèce afin d'expliquer la diminution de concentration totale de la DPG mise en évidence dans le profil de concentrations du modèle MCR-Soft (*figure 22*). Les réactions considérées dans le modèle cinétique sont les suivantes :



Les paramètres cinétiques issus de ce modèle sont résumés dans le *tableau 1* ci-dessous.

Tableau 1. Modèle cinétique à deux composantes

	Ea (kJ/mol)	Log(k0)
Dimérisation	32.46	2.27
Monomérisation	7.10^{-4}	-3.44
Désorption	25.47	-0.84
Ré-adsorption	0.0013	-4.877

La figure 23 montre les profils spectraux, les concentrations et les spectres reconstruits à partir de ce modèle cinétique. Les 2 espèces sont bien différenciées par leurs spectres (*figure 23, a*) qui montrent les bandes caractéristiques des espèces et qui sont très similaires aux spectres résultant du MCR-Soft. De même, nous avons pu reconstruire la totalité des données avec un résidu négligeable à partir des concentrations et spectres résultant du modèle cinétique, comme le montre la figure (23,c).

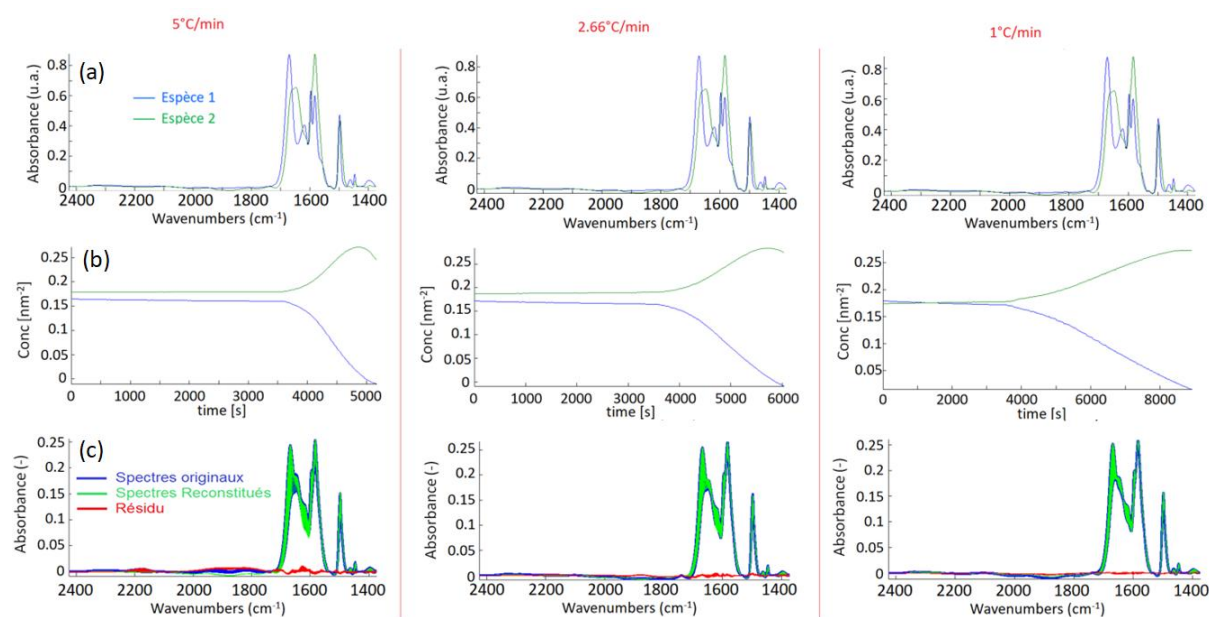


Figure 23 : Les résultats du modèle cinétique pour les systèmes à différentes vitesses de chauffe, dans l'intervalle [20°C – 100°C]; **(a)**- spectres S_{kin} des 2 espèces pures du modèle cinétique, calculés à partir des concentrations C_{kin} du modèle cinétique; $S_{kin} = C_{kin}^+ X$ (X étant la matrice des données expérimentales); **(b)**- Les concentrations C_{kin_inv} calculées à partir de S_{kin} (donc après une double inversion de C_{kin}): $C_{kin_inv} = X S_{kin}^+$; **(c)** données reconstruites par la multiplication: $X_{kin} = C_{kin} S_{kin}$: les spectres reconstruits comparés aux spectres expérimentaux.

Afin d'étudier la robustesse du modèle cinétique, on procède à une double inversion de la matrice de concentrations C_{kin} issue du modèle cinétique selon :

$$C_{kin_inv} = X (C_{kin}^+ X)^+ = X S_{kin}^+$$

La matrice C_{kin_inv} ainsi obtenue est comparée à la matrice initiale C_{kin} . La *figure 24* compare les profils de concentration correspondant et montre un bon accord entre ces 2 matrices et indique que le modèle MCR-hard est cohérent.

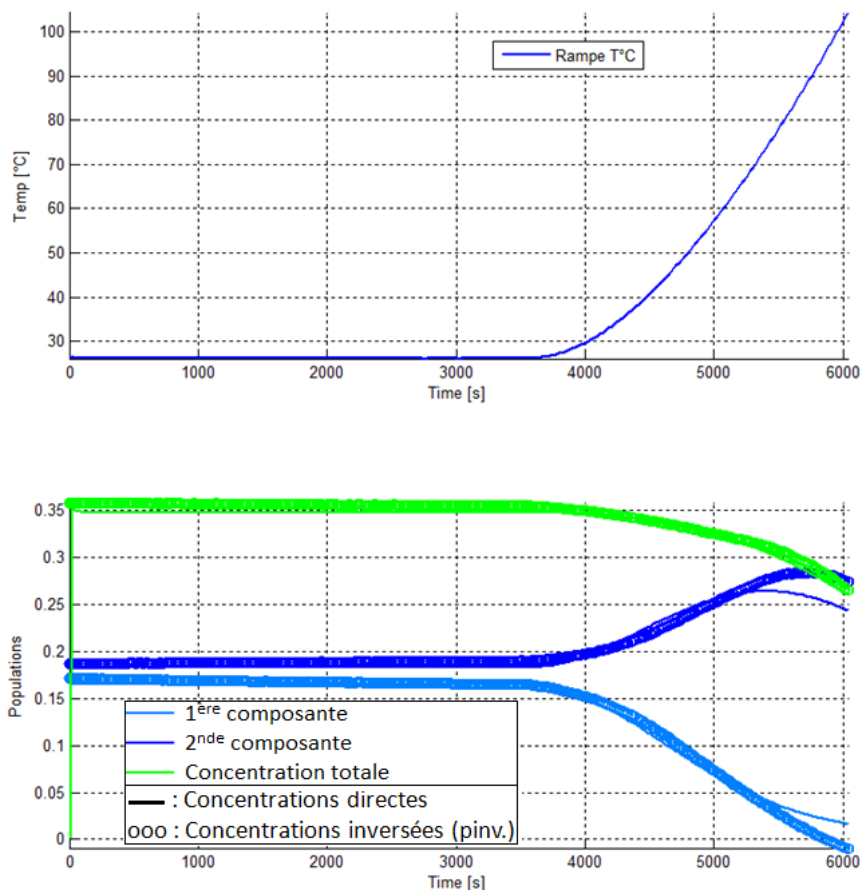


Figure 24 : En haut - Variation de la température en fonction du temps. En bas - Comparaison de la matrice des concentrations C_{kin} qui résulte directement du modèle cinétique (traits), avec les concentrations qui résultent de la double inversion C_{Kin_inv} ($C_{Kin_inv} = X S_{kin}^+$; avec $S_{kin} = C_{kin}^+ X$; X étant la matrice des données expérimentales) – Vitesse de rampe = $2.66^\circ\text{C}/\text{min}$.

A partir du modèle cinétique, on peut reconstruire la totalité des spectres des espèces pures $[4500 - 1350 \text{ cm}^{-1}]$, comme le montre la *figure 25 (a et b)*. La totalité des spectres du jeu de données peut être reconstruite à partir de la multiplication matricielle : $X_{Kin_reconstruit} = C_{Kin} S_{Kin_total}$ (*figure 25 - c et d*). On peut considérer l'écart entre les données reconstruites (à partir du modèle cinétique) et les données expérimentales comme étant faible dans la zone caractéristique des bandes de la DPG (*figure 25 - d*), alors qu'il est relativement important dans la zone des silanols $[3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}]$. Des résultats similaires sont obtenus pour les 3 systèmes à différentes rampes de température.

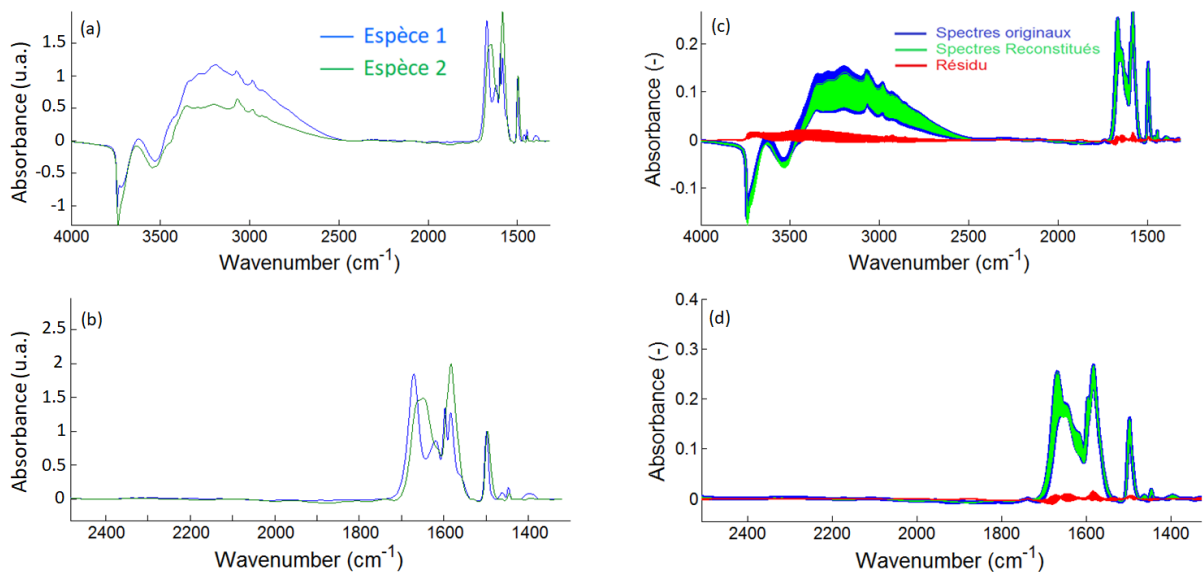


Figure 25 : Système à rampe de 2.66°C/min – dans l'intervalle de température [20 – 100°C] : **(a)**- La reconstruction de la totalité des spectres des espèces pures à partir des concentrations du modèle cinétique (double-inversées) et des données expérimentales : $S_{kin_total} = C_{kin}^+ X$ (X étant la matrice de donnée expérimentale) ; **(b)**- zoom sur l'intervalle 1350-2550 cm^{-1} des 2 spectres d'espèces pures ; **(c)**- La reconstruction de la totalité du jeu de données étudié $X_{kin_reconstruit} = C_{kin} S_{kin_total}$: les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux) ; **(d)**- zoom sur le jeu de données reconstruites, dans la zone 1350-2550 cm^{-1} .

Comme dans le cas du MCR-soft, les courbes de concentration résultant du modèle cinétique ne varient pas avec la variation de la vitesse de rampe de température (figure 26). Ce résultat est attendu suite à la réversibilité des réactions adoptée dans ce modèle cinétique.

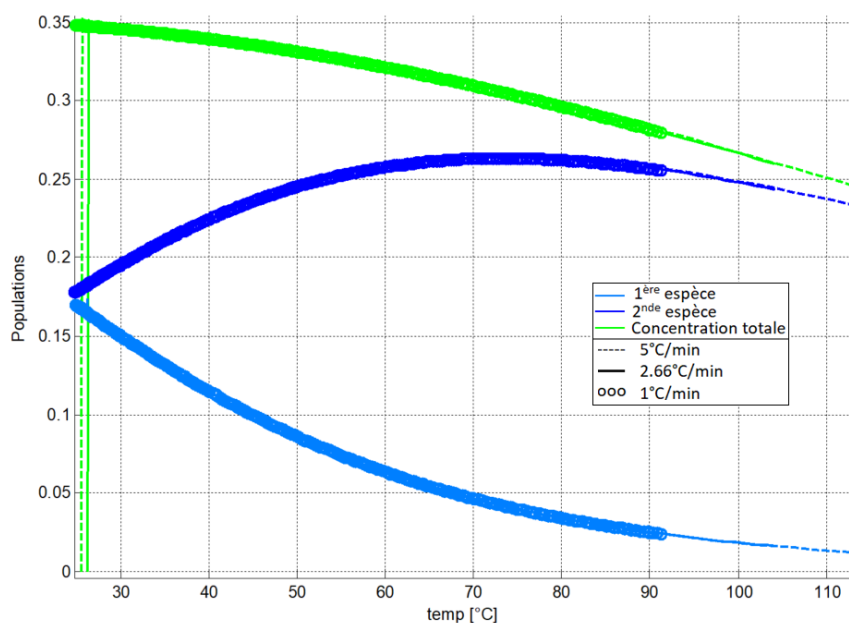


Figure 26 : Les courbes de concentrations C_{kin} du modèle cinétique, pour les 3 systèmes à différentes vitesses de rampes.

La comparaison des résultats du MCR-Soft avec celles du modèle cinétique est utile pour vérifier que ce dernier explique les données expérimentales. Cette comparaison (figure 27) montre que quelle que soit la vitesse de rampe de température, les concentrations du MCR-soft sont très proches de celles obtenues par le modèle cinétique.

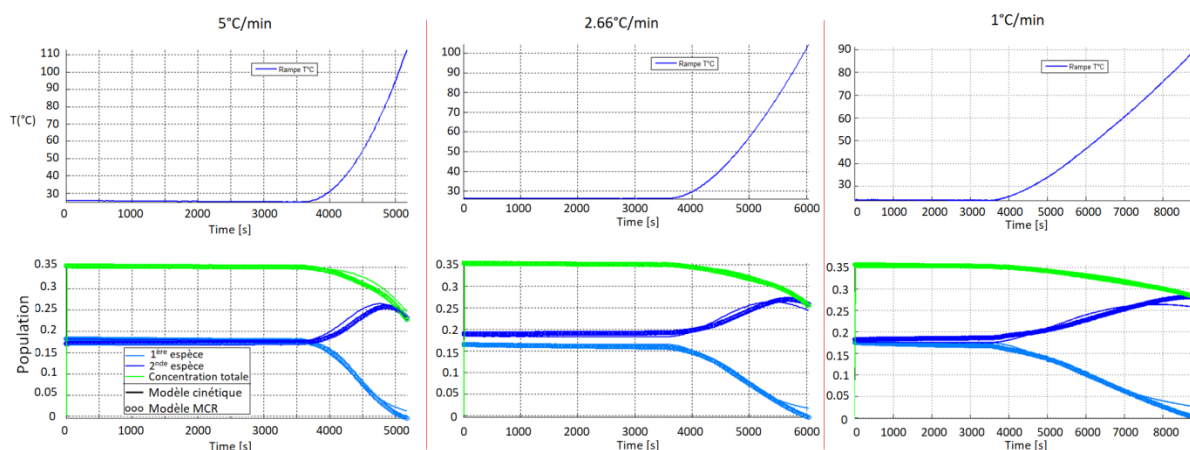


Figure 27 : En haut - Variation de la température en fonction du temps. En bas - Comparaison des courbes de concentration C_{kin} du modèle cinétique avec les concentrations C_{soft} du MCR-Soft, pour les 3 systèmes à différentes vitesses de rampes de température.

En plus de la convenance des concentrations, les spectres des espèces pures provenant du modèle cinétique sont quasiment identiques à ceux provenant de MCR-Soft (voire les figures 20-c et 23-a). Ces résultats confirment que le modèle cinétique adopté entre 20 et 100°C décrit d'une manière satisfaisante les données expérimentales, ce qui était notre but dans cette partie.

5.5.2.c. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié le système Silice 160MP/DPG(2%) sous vide dynamique et à différentes vitesses de rampe de température, dans l'intervalle [20 - 100°C] qui comprend les 2 premières composantes du système. Le modèle MCR-Soft conduit à des spectres d'espèces et des profils de concentration qui nous permettent de reconstruire les données initiales. Toutefois, le spectre de la 2nde espèce contient une contribution de la 1^{ère}; sa purification est donc l'une de nos perspectives de futur, pour avoir des résultats plus précis du MCR-soft et du modèle cinétique. Les concentrations issues du MCR-soft sont indépendantes de la vitesse de rampe de température ce qui nous a menés à supposer que le mécanisme réactionnel réversible pour ce système.

L'introduction d'un modèle cinétique au MCR (appelée MCR-hard) permet de reproduire ces profils de concentration et conduit à des spectres d'espèces pures très

proches de ceux résultant du MCR-Soft. La stabilité des matrices de concentrations du modèle cinétique, vis-à-vis d'une double inversion confirme la cohérence relative du modèle.

5.5.3. Système silice160MP/DPG(2%) – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)

Après la validation du modèle chimiométrique du système Silice160MP/DPG(2%) à 2 composantes dans l'intervalle de température [20-100°C], l'objectif ici est d'étudier le système sur l'ensemble de la gamme de température [20-180°C] en y ajoutant une troisième composante. Comme dans la partie précédente, nous commençons par la description de la modélisation MCR-Soft puis la modélisation MCR-hard incluant un modèle cinétique.

5.5.3.a. Modèle MCR soft – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)

Le modèle MCR-soft du système à 3 composantes est réalisé dans la zone 2420-1370 cm^{-1} spécifique aux bandes de la DPG. Les résultats sont groupés dans la *figure 28*.

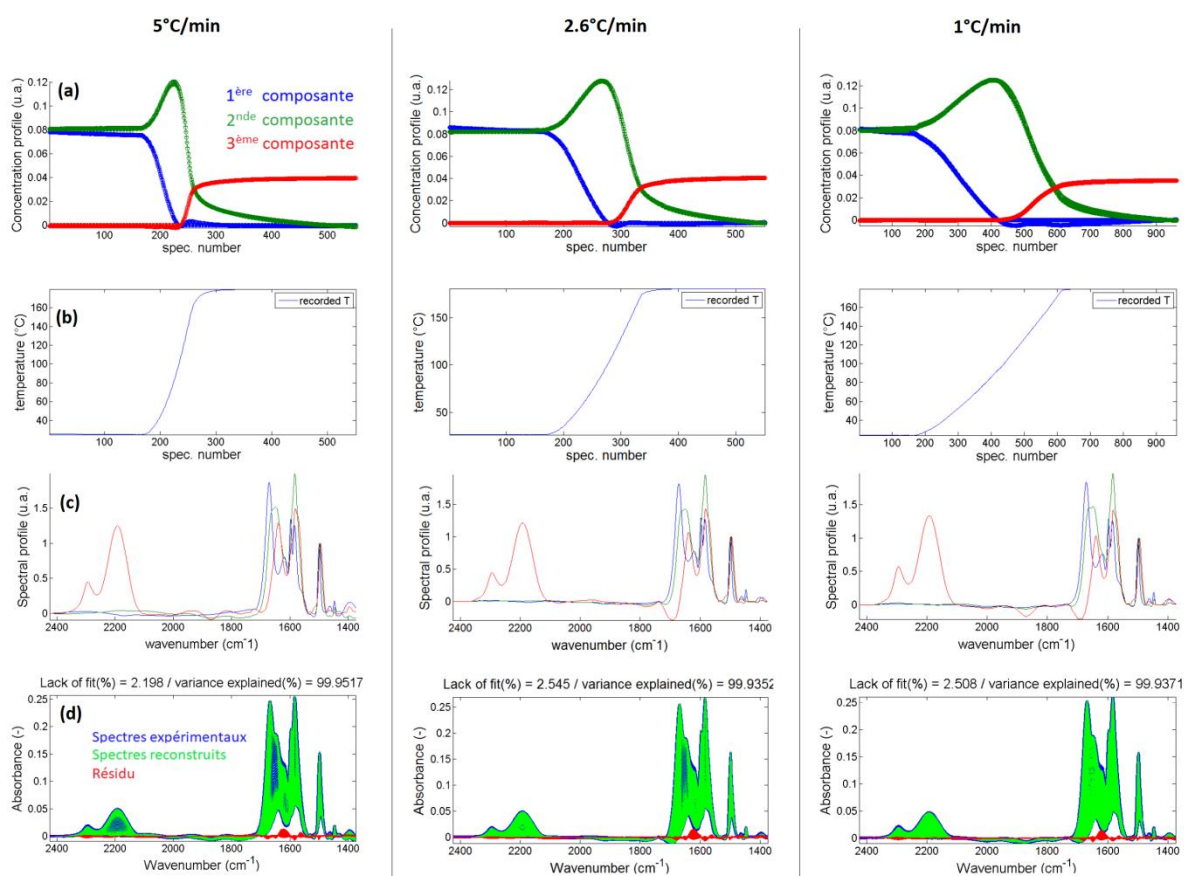


Figure 28 : Résultats du MCR-Soft pour les 3 rampes de température dans l'intervalle [20°C – 180°C] ; **(a)**- la variation des concentrations C_{soft} des 2 premières espèces ; **(b)**- la courbe de température, ayant la même échelle d'abscisse (nombre de spectres) que la courbes de concentrations ; **(c)**- spectres d'espèces pures S_{soft} des 2 espèces ; **(d)**- spectres expérimentaux, données reconstruites par la multiplication : $X_{soft} = C_{soft} S_{soft}$ et résidus.

Pour cette analyse nous avons appliqué les contraintes suivantes :

- non-négativité des concentrations et des spectres des espèces pures,
- unimodalité des profils de concentrations,
- concentrations des 2 premières espèces quasi égales au début de l'expérience (au palier de 20°C) ;
- spectre de la 2^{nde} espèce imposé, identique à celui imposé au modèle MCR-soft à 2 composantes (dans la partie 5.5.2.a)
- nullité de la concentration de la 2^{nde} composante en fin d'expérience
- absence de la 3^e composante avant 90°C

Les résultats de l'optimisation MCR-soft menée pour les 3 rampes de température sont présentés dans la *figure 28*. Les profils de concentrations du modèle MCR des systèmes à différentes vitesses de rampes (*figure 28-a*) montrent la transformation de la 1^{ère} espèce en la 2^{nde} espèce dès le début de la rampe de température. La 3^{ème} composante apparaît entre 90°C et 100°C. La seconde espèce présente un maximum de concentration aux alentours de 80°C, où la concentration de la première s'annule, et ce quelle que soit la vitesse de rampe. Ce résultat est inchangé même si on change les concentrations initiales imposées pour les espèces 1 et 2, mais il est a priori contradictoire avec l'analyse des spectres expérimentaux qui présentent une bande à 1660 cm⁻¹ - caractéristique de l'espèce 1 - après 100°C (*figure 18-c*).

L'analyse des spectres des espèces pures (*figure 28-c ; figure 29-b, c*) montre que cette contradiction s'explique par le fait que le spectre obtenu pour la 2^{nde} espèce présente - en plus de la bande à 1640 cm⁻¹ caractéristique de l'espèce 2 - un épaulement à 1660 cm⁻¹ qui est sensée être exclusivement liée à la 1^{ère} composante. Le spectre de la 2^{nde} espèce obtenu, n'est pas donc totalement pur ; il contient une contribution de la 1^{ère} espèce (Ce même résultat est aussi obtenu pour le système à 2 composantes déjà présenté).

Quant à lui, Le spectre de la 1^{ère} espèce (*figure 28-c*) est pur, contenant la bande 1660 cm⁻¹. Le spectre de la 3^{ème} composante présente 2 bandes caractéristiques à 2200 et 2300 cm⁻¹ : ces bandes n'étaient pratiquement pas présentes dans le système à vide statique. Enfin, les spectres reconstruits (*figure 28-d*) diffèrent peu par rapport aux spectres expérimentaux.

La *figure 29* compare – pour les trois vitesses de rampe – les concentrations ainsi que les spectres des composantes du système, résultant du MCR-soft. On constate que la concentration de chaque composante ne semble pas dépendre de la vitesse de la rampe de température : ceci semble être contradictoire avec le fait que la décomposition de la DPG (création de la 3^{ème} espèce) apparaît comme irréversible dans ces conditions (puisque l'aniline - produite par cette réaction - est éliminée du fait du vide dynamique).

Les spectres des espèces du système, quant à eux, sont similaires quelle que soit la rampe de température. Les bandes présentent les mêmes intensités relatives, sauf pour un épaulement de la 3^{ème} composante vers 1690 cm⁻¹.

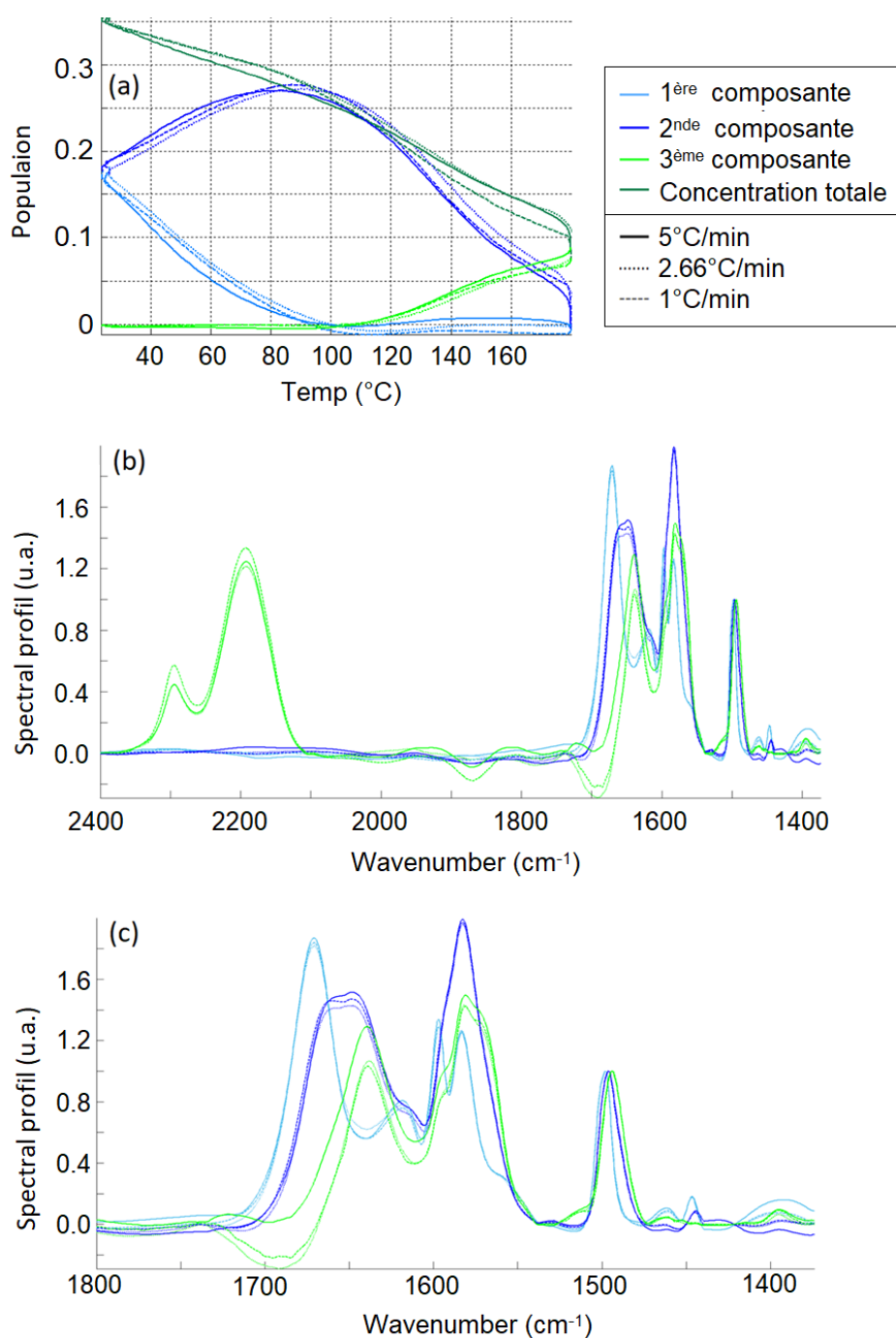


Figure 29 : **a-** Comparaison des concentrations (MCR-Soft) des composantes des systèmes Silice/DPG(2%) à différentes vitesses de rampe de température ; **b-** Comparaison des spectres des espèces pures (MCR-Soft) des composantes des 3 systèmes à différentes vitesses de rampe de température ; **c- Zoom** sur la zone 1400-1800 cm⁻¹ des spectres des espèces pures.

Nous avons calculé les spectres des espèces pures sur la totalité de la zone spectrale (1350 – 4000 cm^{-1}) à partir de la matrice de concentrations résultant du MCR soft et la matrice des spectres expérimentaux ; la *figure 30-a* montre les résultats de cette opération pour l'une des rampes de température (la *figure 30-b* étant un zoom de la *figure 30-a*). De même, la *figure 30* montre les résultats de la reconstruction des spectres expérimentaux (*figure 30-c* et *figure 30-d*).

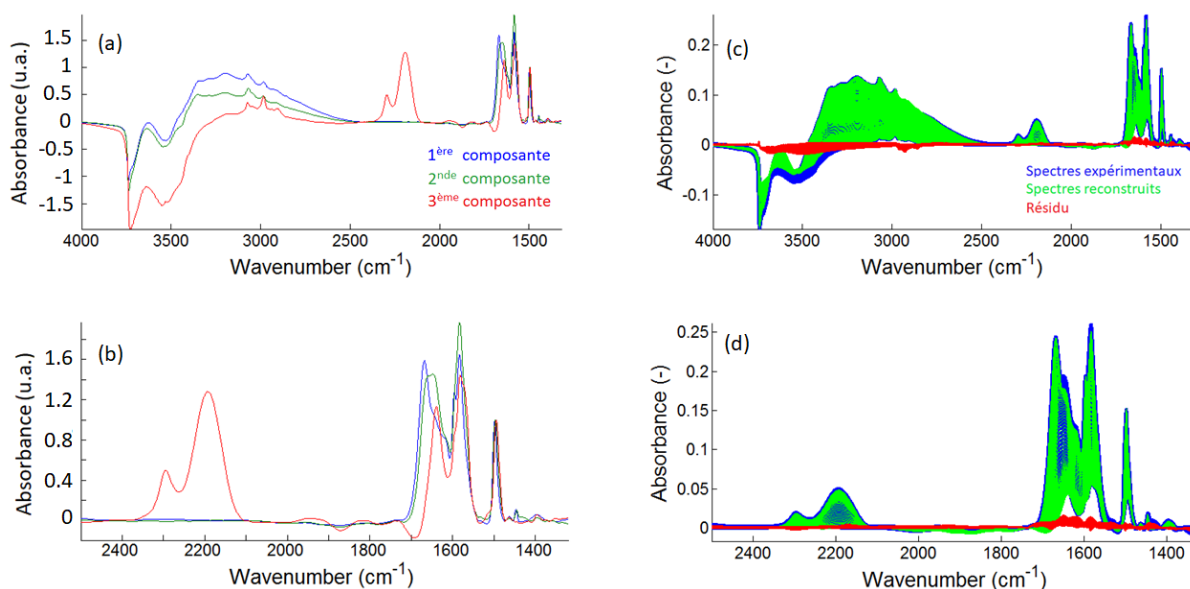


Figure 30 : Système à rampe de 2.66°C/min – dans l'intervalle de température [20 – 180°C] : **(a)**- Spectres des espèces pures (S_{Soft_total}) reconstruits à partir des concentrations du modèle MCR-Soft et des données expérimentales : $S_{Soft_total} = C_{Soft}^+ X$ (X étant la matrice de donnée expérimentale) ; **(b)**- zoom sur l'intervalle 1350-2550 cm^{-1} des spectres des espèces pures ; **(c)**- Comparaison des spectres reconstruits $X_{reconstruit} = C_{Soft} S_{Soft_total}$ avec les spectres expérimentaux ; **(d)**- zoom sur le jeu de donnée reconstruit, dans la zone 1350-2550 cm^{-1} .

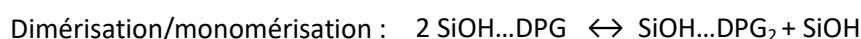
La faible différence entre les spectres reconstruits et les spectres expérimentaux montre que le calcul des spectres totaux des espèces pures est robuste, surtout que des résultats similaires sont obtenus pour les deux autres rampes de température. Ceci, ajouté à la stabilité des spectres des espèces pures en fonction de la vitesse de rampe (*figure 29-b*), nous mènent à conclure que ce modèle issu du MCR-soft conduit à des résultats relativement robustes.

En comparant le système sous vide dynamique avec celui sous vide statique on remarque que les spectres des 2 premières composantes en vide dynamique contiennent les mêmes bandes caractéristiques de ceux du système sous vide statique alors que le spectre de la 3^{ème} composante est bien différent puisqu'il contient les deux bandes à 2200 et 2300 cm^{-1} en dynamique. Ces 2 bandes permettent de différencier clairement la 2^{nde} composante de la 3^{ème}, ce qui était absent en vide statique.

5.5.3.b. Modèle cinétique – Modèle à 3 composantes (20°C-180°C)

Le système, étudié entre 20°C et 180°C, contient **une composante en plus** du système étudié dans l'intervalle [20-100°C] (qui était expliqué seulement par les 2 premières composantes). Cette 3^{ème} composante, qui apparaît au-delà de 100°C, est créée par la décomposition de la DPG qui libère aussi de l'aniline en phase gaz. Cette décomposition est considérée comme irréversible, notamment parce que l'aniline produite en phase gaz est éliminée de manière continue. Nous avons donc ajouté cette réaction aux réactions déjà validées (dans le modèle à 2 composantes) pour former notre mécanisme réactionnel proposé pour le système à 3 composantes étudié jusqu'à 180°C.

En considérant que la dimérisation obéit à une loi de vitesse d'ordre 2 et que la désorption comme la décomposition obéit à une loi d'ordre 1, les paramètres cinétiques de ces réactions ont été optimisés par un modèle MCR-Hard incluant l'intégration des équations de vitesse pour le calcul des profils de concentration. Les équations des réactions considérées dans le modèle cinétique sont les suivantes :



Le Tableau 2 montre les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels ainsi obtenus.

	Ea(kJ/mol)	Log(k0)
Dimérisation	32.46	2.27
Monomérisation	7.10^{-4}	-3.44
Désorption	25.47	-0.84
Ré-adsorption	0.0013	-4.877
Décomposition	60.8	1.54

Tableau 2. Modèle cinétique à 3 composantes

Ce jeu unique de paramètres cinétiques a été optimisé pour les 3 vitesses de rampe. Malheureusement, ce modèle n'est pas robuste. En particulier, les profils de concentrations obtenus ne sont pas successivement inversibles. Pour rappel, La matrice des profils de concentration obtenues à partir du modèle cinétique et des constantes optimisées, dénotée C_{kin} , permet, après inversion, de calculer la matrice des profils spectraux des espèces pures issues du modèle cinétique selon :

$$S_{kin} = C_{kin}^+ X$$

Pour s'assurer de la robustesse du modèle cinétique utilisé, on procède à une nouvelle inversion permettant de reconstruire une nouvelle matrice des profils de concentration selon :

$$C_{\text{kin_inv}} = XS_{\text{kin}}^+ = X(C_{\text{kin}}^+ X)^+$$

Les concentrations issues du modèle cinétique n'étant pas robustes vis à vis des spectres expérimentaux, nous mènent à conclure que ce modèle n'est pas satisfaisant. Nous avons réalisé d'autres essais, en changeant par exemple les paramètres cinétiques initiaux des réactions, sans succès. Cette absence d'accord pourrait s'expliquer par le fait que les réactions envisagées (tableau 2) ne sont pas des réactions élémentaires et incluent probablement plusieurs étapes en surface dont l'analyse par spectroscopie IR n'a pas permis de rendre compte. Il est également possible que l'hétérogénéité de surface conduise à une distribution des paramètres cinétiques de ces réactions (facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation). Ainsi, la description de ces 3 réactions globales par des modèles d'ordre 1 ou 2 et un jeu de paramètre unique est sans doute trop simplificatrice pour rendre compte *quantitativement* de la cinétique des réactions de surface de la DPG.

5.5.4. Conclusion – Système Silice/DPG sous vide dynamique

Les spectres expérimentaux indiquent, comme en vide statique, la transformation de l'espèce 1 en espèce 2 (diminution de la bande 1660 cm^{-1} et augmentation de celle à 1640 cm^{-1}). En revanche, en vide dynamique, au-delà de 100°C la bande à 1640 (caractéristique de la 2^{nde} espèce) diminue et une troisième composante (caractérisée par 2 bandes intenses à 2200 et 2300 cm^{-1}) apparaît et augmente en concentration. Ces 2 bandes étaient absentes en vide statique où la 3^{eme} composante est détectée à partir de 140°C , non pas à 100°C . Vu que ces bandes sont proches des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de la phenylcyanamide, nous avons identifié la 3^{eme} composante à une espèce apparentée à la phenylcyanamide, résultant de la décomposition de la DPG sous vide dynamique.

Concernant l'étude chimométrique des spectres enregistrés au-dessous de 100°C , la stabilité des concentrations selon les différentes rampes de température suggère que la réaction de dimérisation (transformation de l'espèce 1 en espèce 2) est réversible. Le profil des concentrations obtenu ne dépendant pas des vitesses de rampes de température, suggère que la réaction de dimérisation (transformation de l'espèce 1 en espèce 2) est réversible. Ces résultats sont reproduits par un modèle relativement robuste permettant de proposer des paramètres cinétiques pour cet équilibre.

L'extension de l'étude sur toute la gamme de température nous a permis, à l'aide d'une modélisation MCR-soft, de déterminer des spectres d'espèces pures stables vis-à-vis

du changement de vitesse de la rampe de température. En revanche, nous n'avons pas pu développer un modèle cinétique valide permettant de rendre compte de manière satisfaisante de l'évolution des spectres par un jeu de données unique pour les trois rampes de température. Ceci suggère que le réseau de réaction effectivement mis en jeu est trop complexe pour être décrit par un jeu réduit de lois de vitesse simples.

Dans la partie suivante, nous examinons de manière plus approfondie la réversibilité - ou non - des transformations de la DPG à la surface de la silice.

5.6. Réversibilité des réactions principales du système Silice160MP/DPG(2%)

Afin de tester la réversibilité des réactions principales du mélange Silice/DPG sous vide dynamique, nous avons étudié un échantillon en augmentant puis rediminuant sa température pour déterminer si la redimintion de température régénère le réactif de chaque réaction. Le programme de température de l'échantillon étudié (*figure 31*), comprend 2 rampes de température : la 1^{ère} permet de tester la réversibilité de la réaction de transformation de l'espèce 1 en espèce 2, alors que la 2^{nde} permet de tester la réversibilité de la décomposition de la DPG qui commence au-delà de 100°C dans les conditions de vide dynamique.

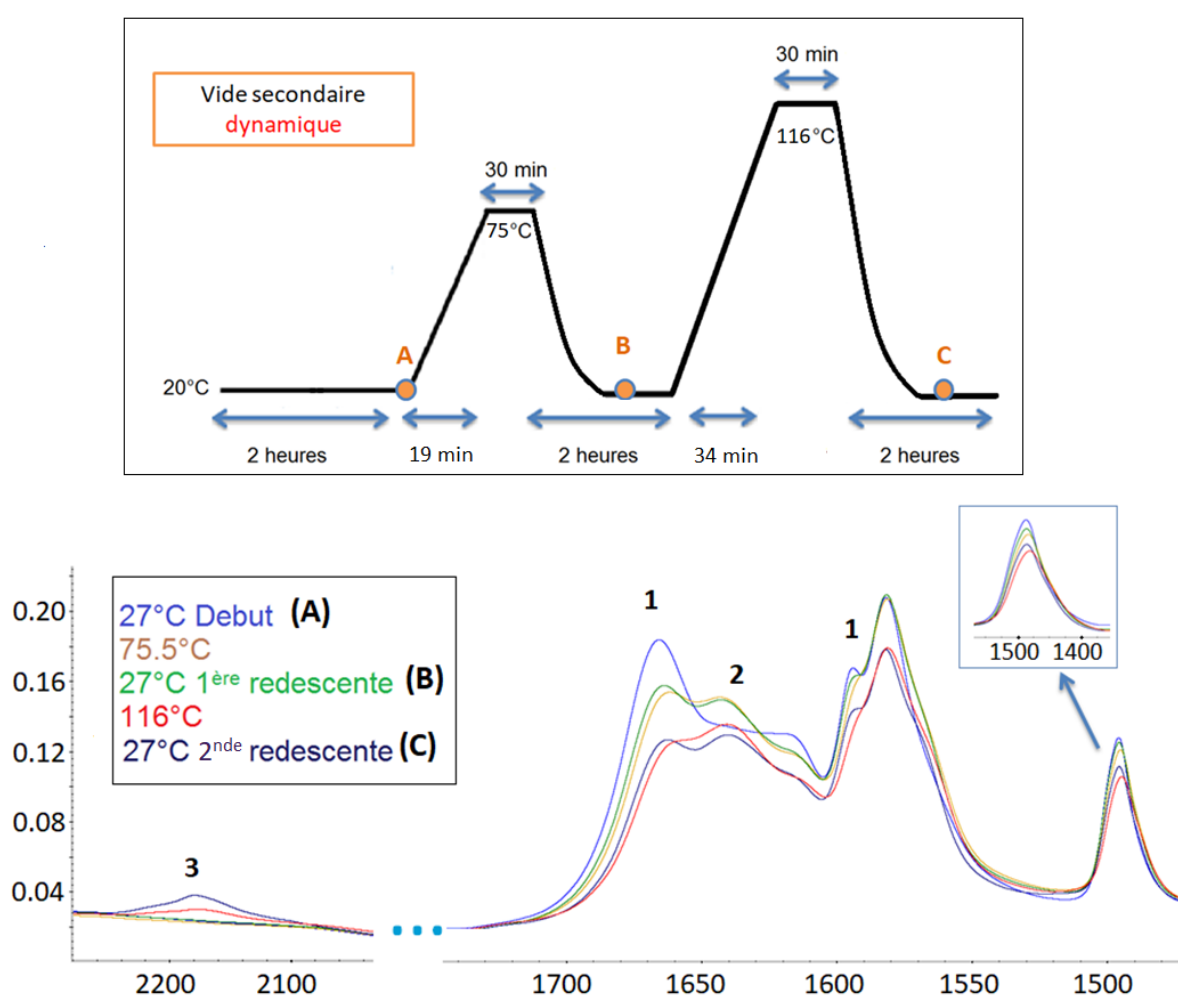


Figure 31 : Etude IR de l'équilibre des réactions du système Silice/DPG **sous vide dynamique** en montrant les bandes caractéristiques de ses 3 composants - Spectres de différence - **En haut :** La température de la pastille de Silice/DPG, avec des rampes de 2.6°C/min en montée ; **En bas :** L'évolution des spectres IR, en fonction de la température.

L'examen des spectres montre qu'une augmentation de température jusqu'à 75°C provoque la transformation de la 1^{ère} espèce en 2^{nde} espèce, alors que la redescente à la température ambiante provoque la régénération d'une partie de la 1^{ère} espèce (ré-augmentation de la bande présente à 1660 cm⁻¹). Ceci indique donc que cette réaction est au moins partiellement réversible lorsque l'échantillon est sous vide dynamique. Par contre la bande présente à 1660 cm⁻¹ se régénère partiellement et avec une faible intensité, ce qui montre que la réversibilité n'est pas totale. Ce même résultat est obtenu (qualitativement) lorsqu'on réalise cette 1^{ère} rampe (montée jusqu'à 75°C puis redescende) sous vide statique.

La 2^{nde} rampe de température (jusqu'à 116°C) provoque la décomposition de la DPG et donc la formation de la 3^{ème} composante du système qui a une bande caractéristique vers 2190 cm⁻¹. Il est très net que cette bande ne diminue pas d'intensité lorsque la température revient à l'ambiante, mais au contraire continue à augmenter lorsque la température diminue dans l'intervalle [116°C-100°C]. Ceci vérifie notre hypothèse déjà proposée qui suggère que la formation de la 3^{ème} composante est irréversible en condition de vide dynamique. La cause de cette irréversibilité est le fait que la réaction est naturellement irréversible dans toutes les conditions, ou bien que l'aniline produite durant cette réaction est éliminée par le vide ce qui rend cette réaction irréversible dans ces conditions.

Pour mettre en évidence les allures de concentration des deux premières composantes, nous avons étudié les spectres de la rampe de 75°C (montée-descente) en construisant un modèle MCR-Soft. Ces spectres peuvent-être reconstruits par les 2 premières composantes principales du système, puisqu'ils sont enregistrés à une température inférieure à 100°C. Le modèle MCR-soft explique les allures de concentration des composantes et leurs spectres. Ce modèle est réalisé entre 1400 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹. La figure 32-a, présentant les spectres du système, montre que la bande située à 1660 cm⁻¹ est régénérée après la redescende de la température ; ce qui vérifie la réversibilité de la réaction de transformation de la 1^{ère} composante. La figure 32-b montre que la concentration de la 1^{ère} composante diminue avec l'augmentation de la température, puis augmente légèrement dès que la température redescend. La légère restitution de la 1^{ère} composante à partir de la 2^{nde} indique que l'équilibre de la réaction est plus déplacé vers le sens de formation de la 2^{nde} espèce.

Les spectres des espèces, présents dans la figure 32-d, différencient les 2 espèces. On peut profiter de ces résultats comme indice de la réversibilité, même si le spectre de la 2^{nde} espèce contient une contribution de la bande située à 1660 cm⁻¹.

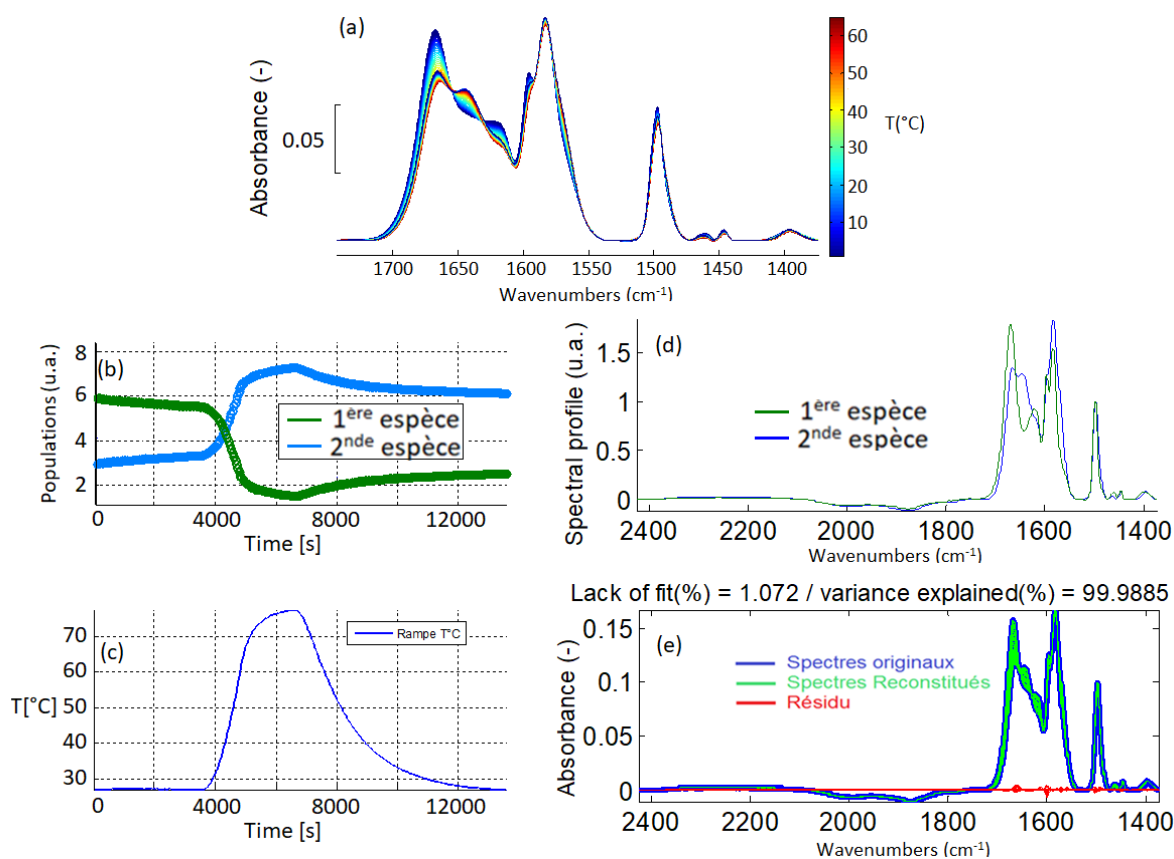


Figure 32 : Etude MCR-Soft du système Silice/DPG - Spectres de différence - sous vide dynamique ; **a :** L'évolution des spectres de différence en fonction de la température ; **b :** Les concentrations (C) des deux composantes du système ; **c :** La température de la pastille de Silice/DPG, avec des rampes de 2.6°C/min en montée ; **d :** Les spectres (S) des 2 composantes du système ; **e :** Reconstruction des données à partir de la relation $X_{calculé} = C S$.

Afin de comprendre mieux la réversibilité de la transformation de la 1^{ère} composante en 2^{nde} composante, nous avons réalisé une nouvelle étude en augmentant la **durée de la redescente de température**, comme l'indique la *figure 33*. L'échantillon a subi une heure de vide à température ambiante avant le début de la rampe. Les spectres A, B et C montrent que la montée de la température puis sa redescente entraînent successivement la formation de la 2^{nde} espèce puis la régénération de la 1^{ère} espèce (bande à 1660 cm⁻¹) à partir de la 2^{nde} (bande à 1640 cm⁻¹).

Le spectre D enregistré à 50 minutes plus tard que le spectre C, montre une ré-augmentation supplémentaire de la concentration de l'espèce 1 (bande à 1660 cm⁻¹), indiquant que le retour à l'équilibre est très lent dans ces conditions.

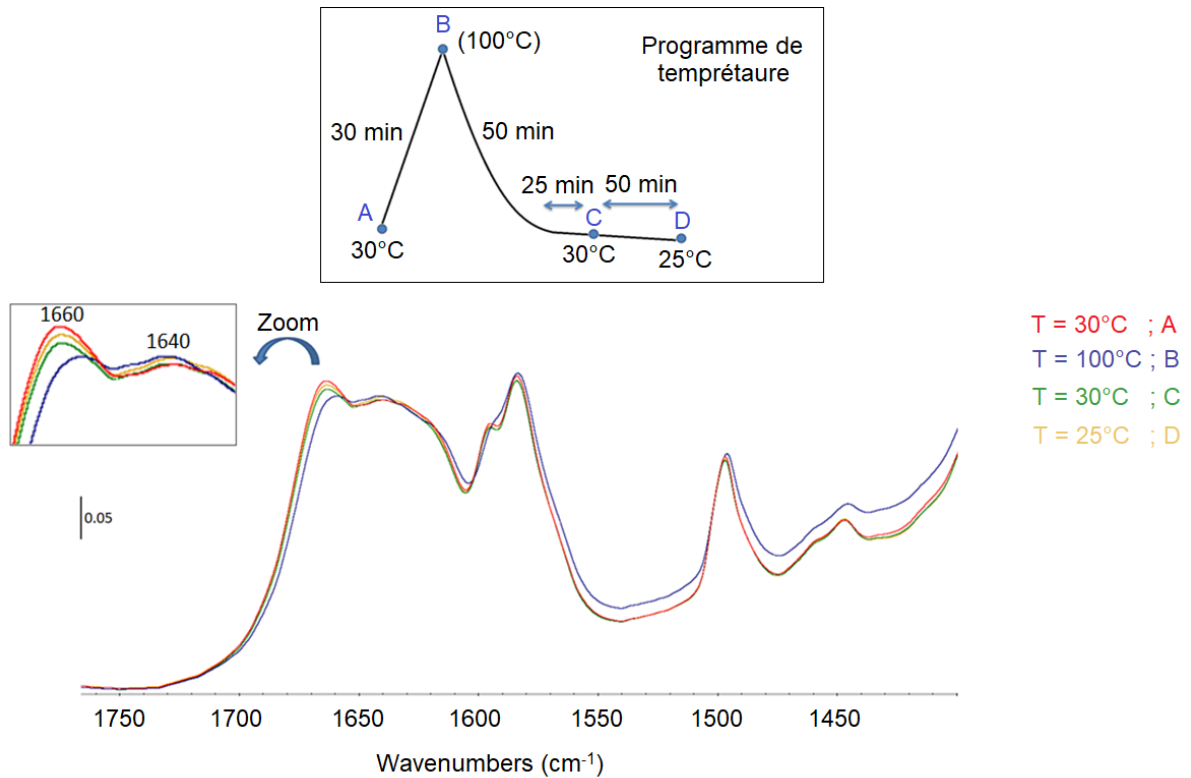


Figure 33 : Etude de l'équilibre des réactions du système Silice/DPG sous vide dynamique - L'évolution des spectres IR du mélange Silice/DPG, en fonction de la température.

En résumé, la réaction qui transforme la 1^{ère} espèce du système Silice/DPG(2%) en 2^{nde} espèce (molécules de DPG liées entre elles par des liaisons *hydrogène*) est une réaction partiellement réversible. En revanche, en se basant sur les résultats ci-dessus, nous suggérons que la réaction de décomposition de la DPG (qui génère la 3^{ème} composante) n'est pas réversible sous vide dynamique.

5.7. Nature de la 3^{ème} composante

La 3^{ème} composante est détectée par les spectres IR à partir de 100°C environ sous condition de vide dynamique, et à 140°C sous vide statique. Elle est caractérisée, sous conditions de vide dynamique, par 2 bandes IR à 2200 et 2300 cm⁻¹. Nous avons déjà suggéré (partie 5.4.4.) que cette composante correspond à une molécule dérivée de la phenylcyanamide (et peut-être l'aniline). En conditions de vide statique, la formation d'une forme hydrolysée de la phenylcyanamide (ou d'une de ces dérivés) peut être favorisée par les traces d'eau emprisonnées dans l'atmosphère de la cellule IR isolée. Afin d'étudier ces hypothèses, nous avons fait plusieurs expériences visant à mieux comprendre l'interaction de la phenylcyanamide et de l'aniline avec la silice.

5.7.1. Réaction de l'aniline avec la silice - en fonction de la température

Nous avons déjà montré que la décomposition de la DPG (sous flux) est accompagnée de la production d'aniline. Pour cela, il était utile d'étudier par IR in-situ l'action de l'aniline (seule) à la surface de la silice. Dans ce but, nous avons introduit une pastille de silice dans la cellule IR, et appliqué un vide secondaire pendant 2 heures; ensuite on a introduit une vapeur d'aniline (0.1 torr) dans le volume de la cellule IR, à température ambiante. La *figure 34* montre l'évolution des spectres obtenus après adsorption d'aniline (*figure 34-a*), suivie d'une désorption sous vide à température croissante (*figure 34-b*). L'échantillon reste à chaque température pendant cinq minutes environ avant d'enregistrer un spectre; ensuite on augmente la température (de 25°C chaque fois).

Les bandes du spectre de Silice/aniline de la *figure 34-a* ont été attribuées à partir d'un spectre de référence d'aniline [15]. Lorsqu'on applique le vide (5.10^{-5} torr) à température ambiante, l'intensité des bandes caractéristiques de l'aniline diminue : une bonne partie de l'aniline est désorbée de la silice dès la température ambiante (*figure 34-b*). Cette désorption continue au fur et à mesure que la température de l'échantillon augmente. A 100°C on ne trouve quasiment pas d'aniline à la surface de la silice.

En considérant que la **réaction** de production de la 3^{ème} composante (décomposition de la DPG) - qui commence au-delà de 100°C sous vide dynamique - produit de l'aniline, on conclut de l'expérience ci-dessus que les molécules d'aniline produites de cette **réaction** sont désorbées de la surface de silice et aspirée par le vide.

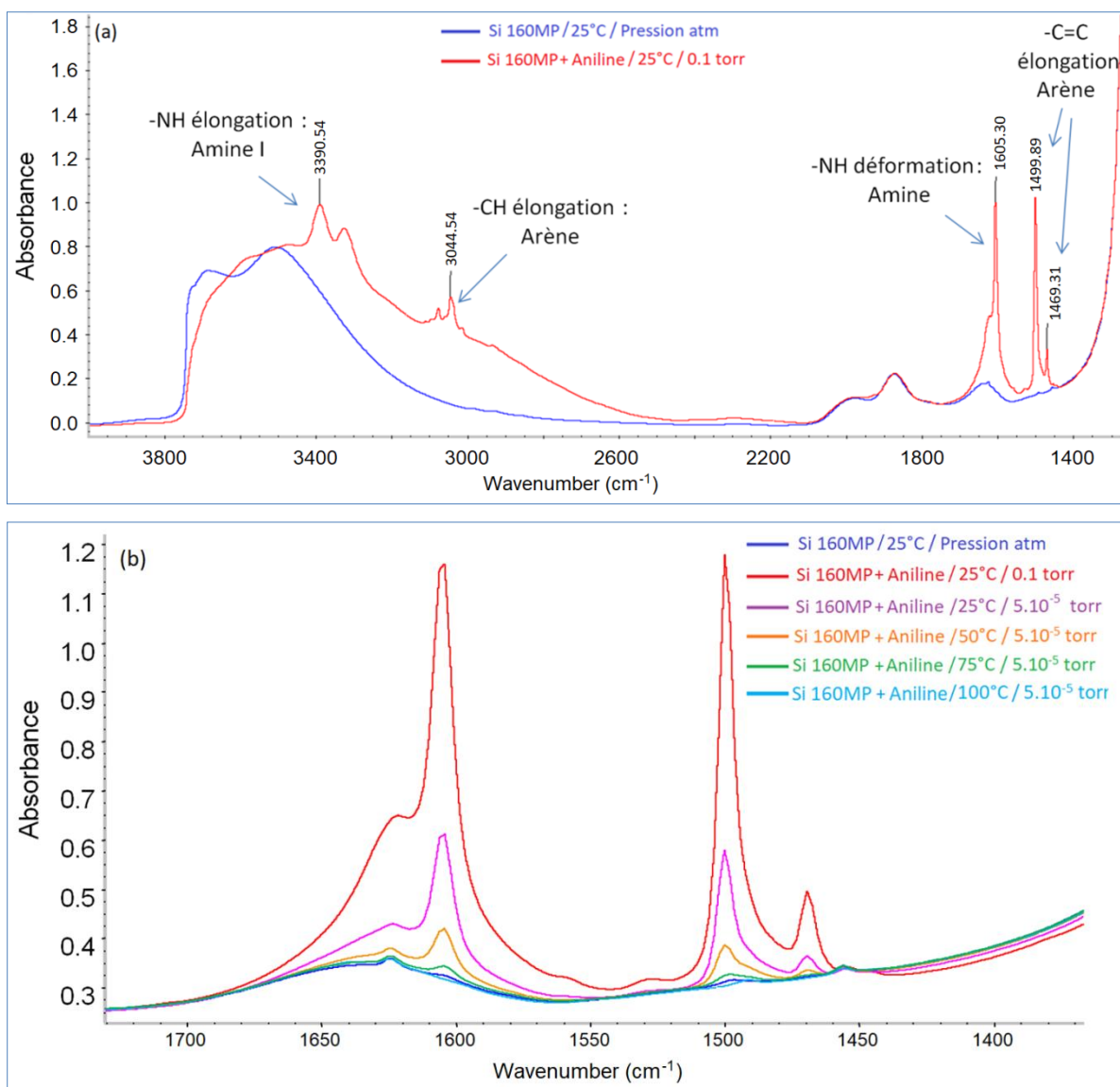


Figure 34 : (a)- Spectre de la silice 160MP avant et après de l'ajout de 0.1 torr d'aniline, à 25°C ; (b)- l'évolution du spectre de l'échantillon Silice/aniline en fonction de la température.

5.7.2. Réactions de la phénylcyanamide à la surface de la silice

La 3^{ème} composante du système Silice/DPG (2%), qui apparaît en vide dynamique au-delà de 100°C, possède dans son spectre IR 2 bandes caractéristiques à 2200 et 2300 cm^{-1} . Ces 2 bandes sont semblables à celles de la phénylcyanamide qui possède 2 bandes consécutives à 2230 et 2260 cm^{-1} . L'aniline étant a priori désorbée lors de la décomposition de la DPG, nous avons suggéré que la 3^{ème} composante puisse être une molécule dérivée de la phénylcyanamide. Ici nous étudions la réactivité de la phénylcyanamide à la surface de la silice, afin de la comparer avec celle de la 3^{ème} composante.

5.7.2.a. Spectre de référence de Phenylcyanamide

La *figure 35-a* présente le spectre IR de la phenylcyanamide mélangée avec du KBr enregistré au laboratoire LCS (à température ambiante), comparée avec le spectre de référence de la phenylcyanamide (mélangée avec du KBr) présenté dans la *figure 35-b* [16]. Le spectre de notre échantillon de phenylcyanamide est compatible avec celui de la référence.

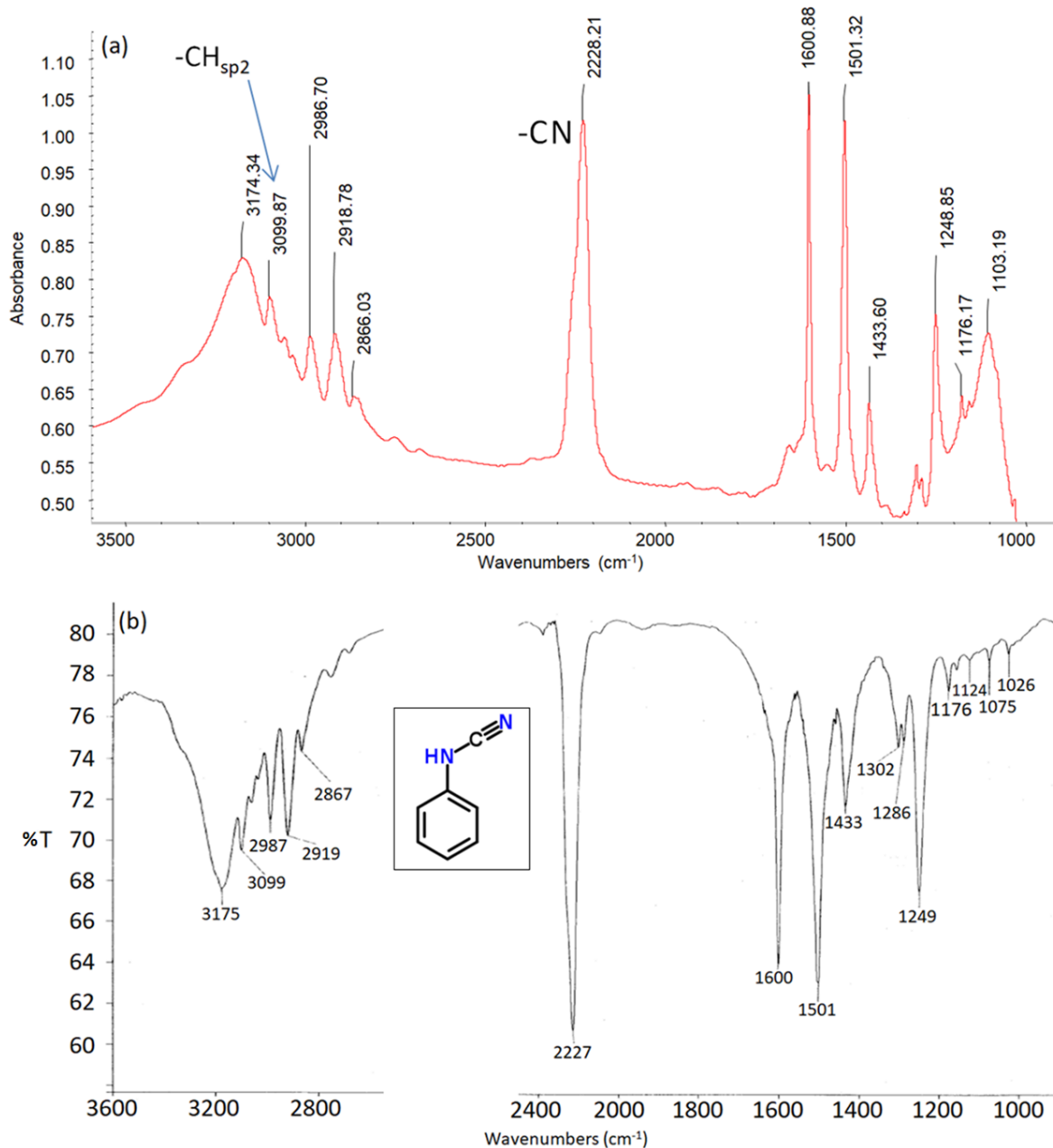


Figure 35 : (a)- Spectre IR d'absorbance, d'un mélange de Phenylcyanamide avec du KBr, enregistré dans les conditions atmosphériques. (b)- Spectre de référence de Phenylcyanamide avec du KBr [16].

5.7.2.b. La phenylcyanamide à la surface de la silice

Nous avons ensuite étudié la réaction de la phenylcyanamide avec la silice en fonction de la température. La *figure 36* montre les spectres IR obtenus : un spectre de silice 160MP est enregistré comme spectre témoin à 25°C ; ce spectre contient essentiellement les bandes de ponts siloxane à 1985, 1875 et 1630 cm^{-1} (cette dernière contient aussi une contribution d'eau adsorbée sur la silice) [17].

La préparation du mélange de silice/Phenylcyanamide (2% en masse de silice) est réalisée par broyage et mélangeage manuel. La phenylcyanamide étant solide à 20°C, nous l'avons préalablement chauffée pendant quelques minutes à 50°C pour pouvoir la mélanger ensuite avec la silice.

Le spectre du mélange Silice/Phenylcyanamide enregistré à 25°C sous faible pression (0.5 torr) montre des bandes caractéristiques de la phenylcyanamide à 1500, 1600, 2231 et 2261 cm^{-1} , ainsi qu'une bande à 1630 cm^{-1} attribuée à l'eau qui est toujours présente dans ces conditions.

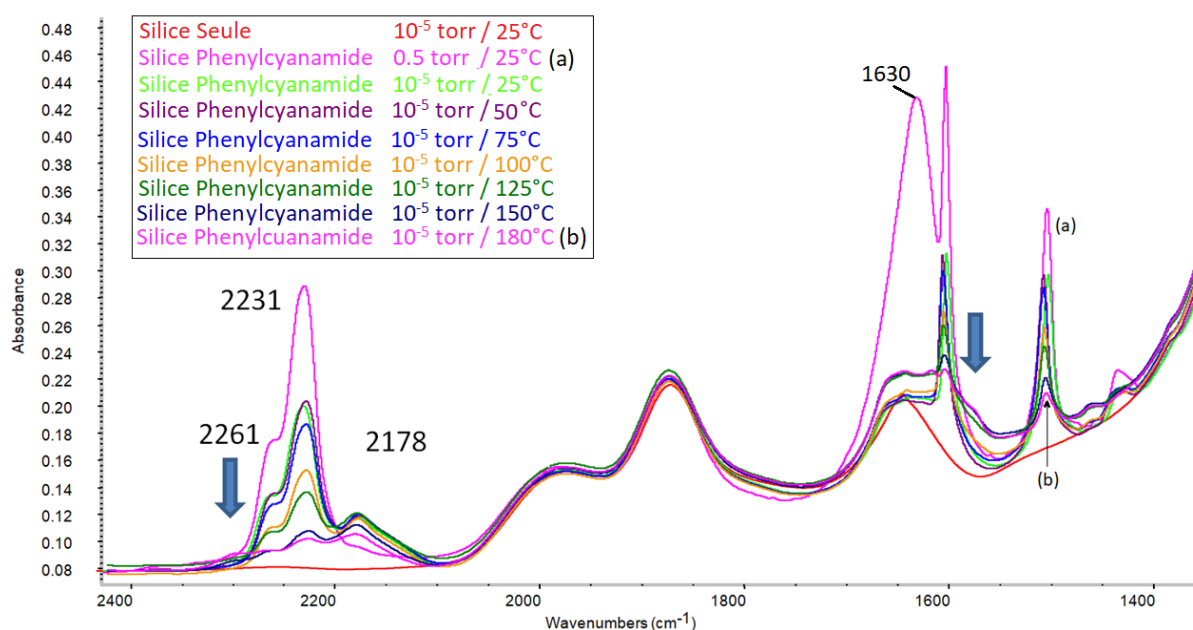
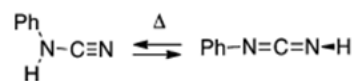


Figure 36 : Evolution des spectres du mélange silice 160MP/Phenylcyanamide en fonction de la température, en IR in-situ.

Après application du vide secondaire (de l'ordre de 10^{-5} torr), pendant 2 heures, on constate que la bande située à 1630 cm^{-1} diminue fortement, ce qui indique une forte désorption de l'eau de la surface de la silice. De même, les bandes situées à 2231 et 2261 cm^{-1} diminuent pendant qu'une bande apparaît à 2178 cm^{-1} ; ce phénomène est attribué à une tautomérisation de la phenylcyanamide qui produit une autre forme de cette molécule : la **phenylcarbodiimide**.

Selon la littérature [18], la tautomérisation est possible par catalyse thermique ou photochimique :



Dans la référence [18] la phenylcarbodiimide possède deux bandes : à 2167 cm^{-1} et à 2128 cm^{-1} , alors que notre spectre possède une bande à 2178 cm^{-1} et présente donc un déplacement par rapport à la bande de la référence (située à 2167 cm^{-1}). Ce déplacement peut être expliqué par des interactions de la phenylcarbodiimide avec la silice. Dans notre expérience, la formation d'une quantité de phenylcarbodiimide à partir de la phenylcyanamide à température ambiante est synchronisée avec la désorption de la majorité d'eau de la silice, lors de l'application du vide secondaire (de l'ordre de 10^{-5} torr).

Lorsque l'échantillon est chauffé à 50°C pendant 10 minutes (à 10^{-5} torr) on ne remarque pas de changements majeurs sur le spectre. A partir de 75°C on remarque un début de diminution des bandes caractéristiques de la **Phenylcyanamide**. Cette diminution des bandes continue lorsque la température de l'échantillon augmente jusqu'à des températures plus élevées. La diminution de ces bandes traduit donc la désorption de la **phenylcyanamide** au-delà de 75°C . Quant à elle, la bande à 2178 cm^{-1} (caractéristique de la **phenylcarbodiimide**) commence à diminuer entre 100°C et 125°C .

Interprétation

La phenylcyanamide désorbe de la surface de la silice sous l'effet de la chaleur (en vide dynamique). Cependant, cette molécule n'est pas détectée en phase gaz lors de la décomposition de la DPG (sous flux) dans le système Silice/DPG (*partie 5.4.4.*). De même, la 3^{ème} composante du système Silice/DPG (**vide dynamique**) ne désorbe pas de la silice, et conserve sa signature IR même à hautes températures (180°C). Ces résultats indiquent donc que la 3^{ème} composante n'est pas la phenylcyanamide, mais doit être une molécule qui reste liée à la silice à des hautes températures.

Vu que les bandes caractéristiques de la 3^{ème} composante (**sous vide dynamique**) sont situées à $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ (proches de celles de la phenylcyanamide qui sont à $2230\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$), il est probable que cette 3^{ème} composante soit une molécule dérivée de la phenylcyanamide. Cette composante peut être une molécule de phenylcyanamide greffée à la silice (le greffage rend la désorption plus difficile, et peut causer un déplacement des bandes IR) ; ou bien cette composante peut correspondre à une des molécules relativement lourdes (produites lors de la décomposition de la DPG*) de façon que cette composante ne soit pas désorbée de la silice à haute température.

* Une étude [12] montre que le produit majeur de la décomposition de la DPG qui commence à 150°C est le *l*-phenyl-2,4-bis(phenylimirro)-1,3-diazetidine ($m/z = 312$). Une autre étude [13] cite plusieurs molécules « lourdes » comme produits de la décomposition de la DPG, telles que le diphenylcarbodiimide ($m/z = 194$) ainsi que la forme trimérisée de la phenylcyanamide, et d'autres dérivés de la phenylcyanamide et/ou de l'aniline. Pour plus de détails, voir la partie 2.4.1.a. du chapitre bibliographie – action de la température sur la DPG.

Nous avons déjà constaté que la 3^{ème} composante du système Silice/DPG-vide statique est différente de celle du système Silice/DPG-sous vide dynamique : celle du vide dynamique présente de bandes caractéristiques à 2200 et 2300 cm^{-1} (nous les avons attribuées à des interactions de la fonction –CN). Celle du vide statique ne présente pas ces bandes caractéristiques, mais contient une bande vers 1660 cm^{-1} (absente dans celle du vide dynamique). Cette bande est d'habitude présente dans les acides carboxyliques et leurs dérivés. Ceci nous a fait penser qu'il est possible que la « 3^{ème} composante sous vide statique » soit une forme hydrolysée de la « 3^{ème} composante sous vide dynamique », et que la bande –CN (2200 -2300 cm^{-1}) sous vide dynamique est remplacée par la bande de la forme hydrolysée (1660 cm^{-1}) sous vide statique. Cette hypothèse est supportée par le fait que la cellule IR sous vide statique contient toujours des traces d'eau qui sont en équilibre entre la surface de la silice et l'atmosphère de la cellule, et peuvent donc provoquer des réactions d'hydrolyses. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons étudié l'hydrolyse de la phenylcyanamide par l'eau à la surface de la silice à différentes températures, sachant que selon la littérature la phenylcyanamide peut subir une hydrolyse pour produire la phenylcarbamide [19]. Ce sujet sera détaillé dans la partie suivante.

5.7.2.c. Hydrolyse de la phenylcyanamide à la surface de la silice

Pour étudier cette réaction d'hydrolyse par spectroscopie IR, nous avons appliqué un vide (10^{-5} torr) sur une pastille de Silice/Phenylcyanamide (2%) pendant 5 minutes à température ambiante. Ensuite nous avons introduit 6.4 torr d'eau dans la cellule IR avant de l'isoler. Ensuite, la température est augmentée de 25°C et stabilisée sur un palier de dix minutes. La température est ainsi progressivement augmentée de 25°C chaque fois (un palier de 10 minutes environ suit chaque augmentation) pour arriver enfin à 175°C. Les spectres IR obtenus sont groupés dans la *figure 37*.

L'ajout de la vapeur d'eau (6.4 torr) au volume de la cellule IR à 25°C qui était initialement sous vide, provoque la disparition de la bande située à 2178 cm^{-1} (forme tautomère phenylcarbodiimide) et donc la molécule est pratiquement présente entièrement sous forme de phenylcyanamide. La bande 1630 cm^{-1} est attribuée à l'eau adsorbée à la surface de la silice.

Au-delà de 50°C, et jusqu'à 175°C, les bandes IR de la phenylcyanamide diminuent suite à sa désorption sous l'effet de chauffage. On remarque à **partir de 100°C** l'apparition

des bandes situées à 1550 et 1450 cm^{-1} , et l'augmentation de la bande située à 1660 cm^{-1} : nous avons attribué ces bandes à une nouvelle molécule produite suite à l'hydrolyse de la phenylcyanamide. Notre analyse de ces spectres suggère que ces bandes sont liées à la phenylcarbamide comme étant le résultat de l'hydrolyse de la phenylcyanamide, notamment que la littérature valide cette voie d'hydrolyse dans certaines conditions [19] :

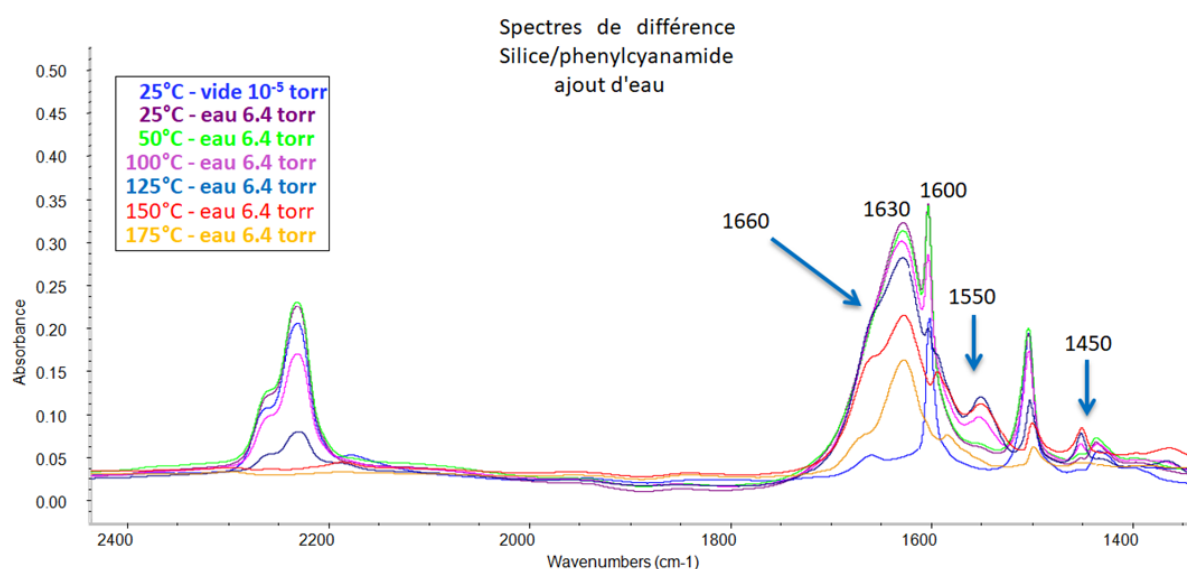
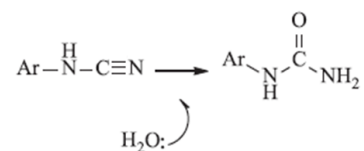


Figure 37: Evolution des spectres du mélange silice 160MP/Phenylcyanamide en réagissant avec l'eau (de surface de la silice), en fonction de la température, en IR in-situ.

A partir de 150°C les bandes situées à 2230 et 2260 cm^{-1} sont quasi nulles, ce qui annonce que la totalité de phenylcyanamide est quasiment désorbée. Les spectres montrent que la phenylcarbamide continue à se produire à la surface de la silice tant que la phenylcyanamide est présente à la surface de la silice.

La phenylcarbamide produite subit aussi une désorption de la surface de la silice ; ceci apparaît par la diminution de la bande située à 1660 cm^{-1} avec l'augmentation de la température après 125°C.

Afin d'assurer que le produit de cette hydrolyse est bien la phenylcarbamide, nous avons choisi un spectre typique qui contient les bandes caractéristiques du produit de l'hydrolyse réalisée, sans avoir la signature IR de la phenylcyanamide, pour le comparer avec un spectre de référence de la phenylcarbamide. Nous avons donc comparé le spectre de

150°C (de la *figure 37*) avec le spectre de référence de la phenylcarbamide [20]. Le résultat est présenté dans la *figure 38*.

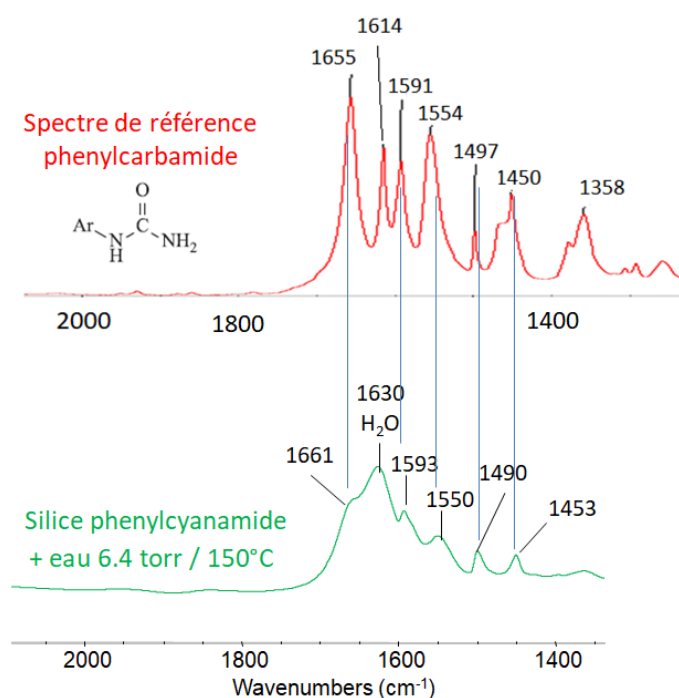


Figure 38 : Le spectre enregistré à 150°C de l'expérience d'hydrolyse de phenylcyanamide (sur la silice) présentée ci-dessus, comparé au spectre de phenylcarbamide de référence [20].

La *figure 38* montre une coïncidence entre le spectre de la phenylcarbamide et celui de la silice/phenylcyanamide réagissant avec l'eau. Cette coïncidence concerne toutes les bandes IR sauf la bande située à 1614 cm^{-1} (phenylcarbamide) qui est plus probablement superposée par la bande d'eau (située à 1630 cm^{-1}) dans le cas du spectre *silice/phenylcyanamide+eau*. Ces résultats confirment que la phenylcarbamide est le produit de l'hydrolyse de la phenylcyanamide qui se déroule à la surface de la silice dans l'expérience de la *figure 37*.

5.7.3. Comparaison avec le système silice/DPG

Nous avons vu précédemment que la 3^{ème} composante du système silice/DPG en vide dynamique possède des bandes caractéristiques à 2200 et 2300 cm^{-1} alors que la 3^{ème} composante du système sous vide statique est différente : les 2 bandes (à 2200 et 2300 cm^{-1}) sont pratiquement absentes et elles sont remplacées par une bande à 1660 cm^{-1} .

L'expérience d'hydrolyse de la phenylcyanamide a été réalisée pour tester l'hypothèse qui dit que la 3^{ème} **composante** du **vide statique** soit une forme hydrolysée de **celle** du vide dynamique. Pour cela, nous avons intérêt à comparer le spectre de la 3^{ème} composante (**vide statique**) avec le spectre de la phenylcarbamide (étant le produit de l'hydrolyse de la phenylcyanamide). La *figure 39* compare le spectre obtenu après l'hydrolyse de la phenylcyanamide sur la silice à 150°C avec le spectre du système silice/DPG

obtenu à 180°C sous vide statique : on considère que ce dernier spectre représente la 3^{ème} composante du MCR-soft en vide statique (il correspond aussi au spectre de la 3^{ème} composante résultant du MCR-soft sous vide statique).

Les 2 spectres de la figure 39 présentent quelques bandes communes, notamment la bande se situant vers 1660 cm⁻¹, qui est attribuée en cas de phenylcarbamide à la liaison – C=O. Par contre ces 2 spectres présentent également des différences significatives au niveau des bandes 1453 et 1550 cm⁻¹.

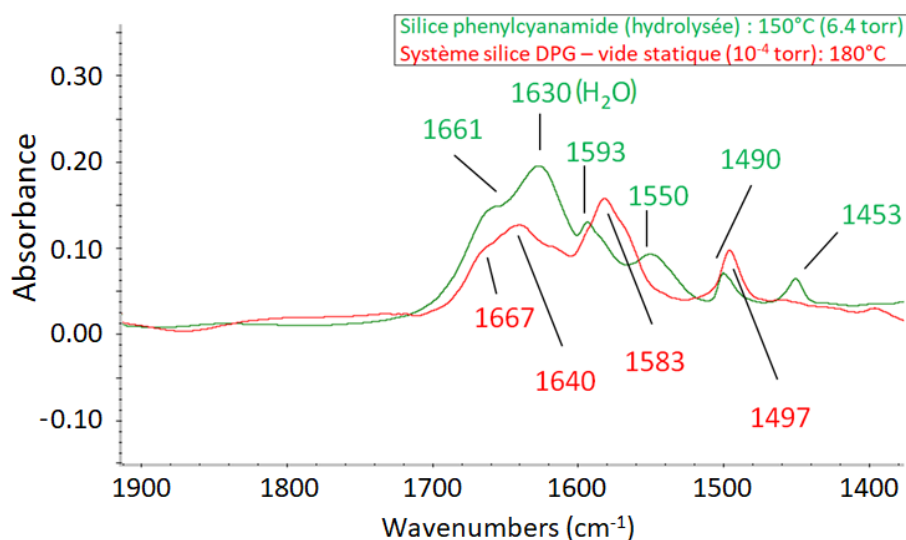


Figure 39 : Comparaison du spectre de la phenylcarbamide (résultant de l'hydrolyse de la phenylcyanamide à la surface de la silice) avec un spectre du pallier de 180°C du système Silice/DPG sous *vide statique*.

Par conséquent, si nos résultats suggèrent que la 3^{ème} composante du système à *vide statique* est une forme hydrolysée de la 3^{ème} composante du système de *vide dynamique*, cette forme hydrolysée n'est pas nécessairement un amide, mais elle peut être une autre forme hydrolysée (acide carboxylique, etc) puisque son spectre présente des différences notables avec celui de la phenylcarbamide.

Afin de vérifier notre hypothèse qui propose que la 3^{ème} composante du système Silice/DPG_{statique} est une forme hydrolysée de la 3^{ème} composante du système Silice/DPG_{dynamique}, nous avons étudié l'hydrolyse de cette dernière : le but est de générer la 3^{ème} composante du système Silice/DPG_{dynamique}, puis introduire de l'eau pour déterminer si elle se transforme en 3^{ème} composante du système Silice/DPG_{statique}. Dans ce but nous avons traité une pastille de silice/DPG(2%) sous vide dynamique (ordre de 10⁻⁵ torr) dans une cellule IR *operando* pendant 30 minutes à température ambiante, puis on a appliqué une rampe de température jusqu'à 175°C pendant 1 heure. La pastille est maintenue à 175°C pendant 10 minutes sous vide dynamique, avant d'ajouter 1 torr de vapeur d'eau dans le

volume de la cellule. Ensuite, on isole la cellule pour maintenir cette vapeur d'eau dans l'environnement de la cellule pendant 10 minutes environ, avant d'être évacuée en réappliquant le vide secondaire.

La *figure 40* présente les résultats de cette expérience. Le spectre en bleu représente l'état de la pastille sous vide dynamique avant l'ajout d'eau. Après ajout d'un torr d'eau dans la cellule, la température de l'échantillon a augmenté jusqu'à 200°C (spectre vert) et on constate aussi une intense diminution des bandes situées à 2200 et 2300 cm^{-1} (caractéristiques éventuelles d'une fonction $-\text{CN}$ appartenant probablement à la 3^{ème} composante). Cette diminution de bandes pourrait résulter de l'hydrolyse de cette espèce.

Le spectre obtenu après traitement du système Silice/DPG_{dynamique} par l'eau est semblable au spectre de la 3^{ème} composante Silice/DPG(2%)_{statique} : il ne contient pas les bandes situées à 2200-2300 cm^{-1} , et il semble contenir une bande vers 1655 cm^{-1} ce qui renforce notre hypothèse qui propose que la 3^{ème} composante Silice/DPG_{statique} soit une forme hydrolysée de la 3^{ème} composante Silice/DPG_{dynamique}. Il est toutefois important de noter que l'augmentation de la bande située à 1655 cm^{-1} suite à l'hydrolyse n'est pas aussi nette qu'attendu, et ce point mériterait d'être étudié pour déterminer s'il dépend de la nature de la réaction elle-même ou du coefficient d'absorption de la bande IR ou bien de la stabilité de sa ligne de base du spectre dans ces conditions expérimentales (où plusieurs réactions peuvent se dérouler en même temps).

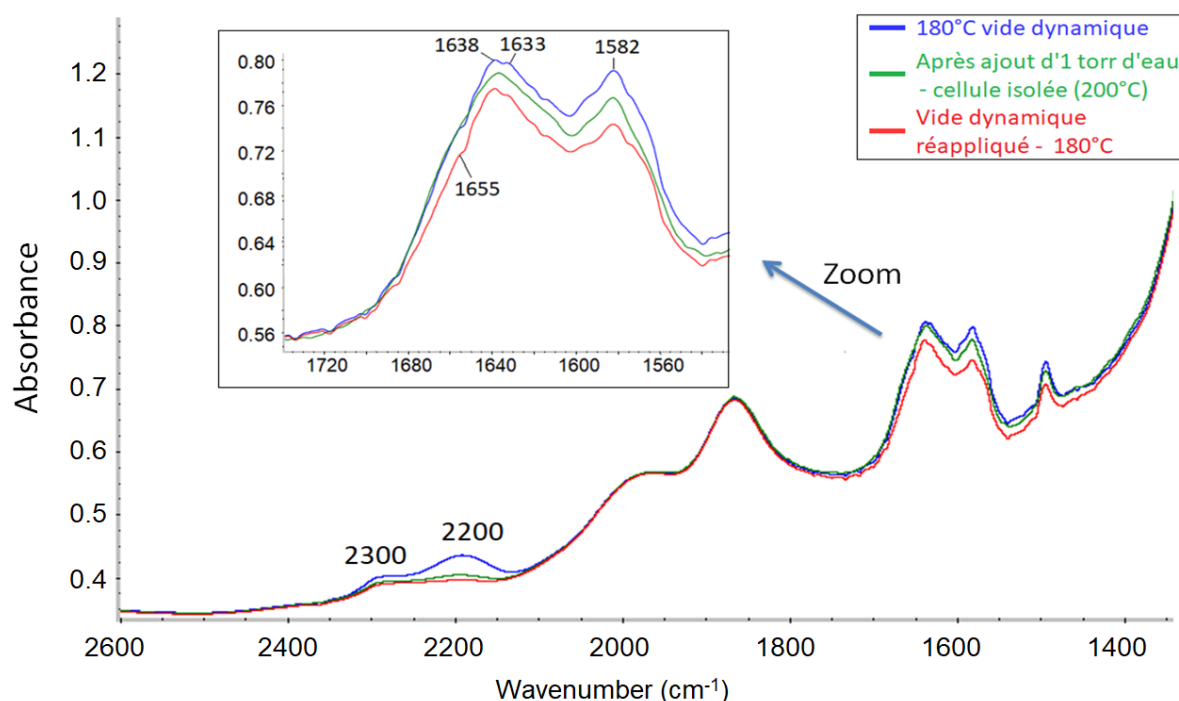


Figure 40 : Spectres du système Silice/DPG(2%) : en bleu : spectre en vide dynamique (ordre de 10^{-5} torr) avant l'ajout de l'eau ; en vert : spectre après l'ajout de la vapeur d'eau (1 torr) dans le volume de la cellule ; en rouge : spectre du système après la ré-application du vide dynamique (6.10^{-5} torr).

5.8. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons étudié le système silice/DPG(2%) sous vide statique et sous vide dynamique afin de proposer un mécanisme réactionnel pour chacun d'eux. L'analyse ACP des spectres IR enregistrés lors d'une élévation de température de 20°C à 180°C indique que ce système peut être décrit par 3 composantes principales. A basse température (en dessous de 140°C en cas de vide statique, et en dessous de 100°C en vide dynamique), seules les deux premières composantes sont présentes. La première est caractérisée notamment par une bande intense associée aux groupements silanols liés (3400 cm^{-1}) ainsi qu'à des bandes caractéristiques de la DPG, en particulier une bande à 1660 cm^{-1} . Ceci nous a conduit à associer la 1^{ère} composante aux molécules de DPG liées aux groupements silanols par des liaisons hydrogène.

L'analyse qualitative de l'évolution des spectres ainsi que la modélisation MCR-soft indique que l'élévation de température au-delà de la température ambiante conduit à une transformation de cette 1^{ère} composante en une 2^{nde} composante caractérisée par une bande à 1640 cm^{-1} dans les spectres IR. Un tel déplacement (de nombres d'ondes (de 1660 à 1640) a été attribué selon la littérature à la formation de dimères (et peut-être d'autres oligomères) de DPG auto-associées par liaison hydrogène. Nous avons vérifié cette attribution en montrant l'augmentation du rapport d'intensité des bandes $1640/1660\text{ cm}^{-1}$ lorsqu'on augmente la concentration de DPG à la surface de la silice.

L'étude de cette première transformation a été approfondie en considérant 3 vitesses de chauffe différentes modélisées d'une part par un modèle MCR-soft et d'autre part par un modèle rigide incluant un modèle cinétique. Dans tous ces trois cas, il apparaît que les concentrations des deux espèces sont indépendantes de la vitesse de chauffe. Cette première transformation est donc gouvernée par un équilibre thermodynamique. Le modèle cinétique à 2 composantes utilisé confirme que les données expérimentales peuvent être reproduites de manière robuste en considérant cet équilibre. Toutefois, une de nos perspectives de futur est d'avoir un spectre totalement pur de la 2^{nde} espèce.

A plus haute température, la concentration de la seconde composante diminue, ce qui s'explique par sa décomposition en une troisième espèce. Les analyses thermogravimétriques du mélange Silice/DPG(2%) ont montré que la DPG se décompose sous flux d'air en produisant l'aniline en phase gaz. Aucun autre produit de décomposition n'ayant été identifié en phase gaz (sous flux), nous avons attribué la troisième composante au produit (majeur) issu de cette décomposition et non désorbé. En se basant sur ses spectres IR, nous suggérons que cette décomposition est irréversible sous vide dynamique.

En conditions de vide dynamique, cette troisième composante est clairement identifiée par deux bandes intenses $\nu(\text{CN})$ à 2200 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} . La modélisation MCR-Soft en trois composantes permet de reproduire les données spectrales expérimentales ; des spectres

stables attribués aux espèces pures (en fonction des différentes rampes de température) ont été obtenus. En revanche, nous n'avons pas pu développer un modèle cinétique basé sur certaines réactions d'ordres simples qui permet de décrire de manière satisfaisante l'évolution des spectres à haute température.

En conditions de vide dynamique, nous avons attribué la 3^{ème} composante à une molécule lourde dérivée de la phenylcyanamide qui ne désorbe pas de la silice à haute température. Elle peut être donc un des dimères ou trimères pouvant être produits de la décomposition de la DPG (et équivalents à plusieurs entités de phenylcyanamide et/ou d'aniline), ou bien une molécule de phenylcyanamide adsorbée d'une manière covalente à la surface de la silice. En conditions de vide statique, nous proposons que cette composante soit une forme hydrolysée de celle du vide dynamique. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour confirmer et affiner ces propositions.

Référence

- 1- V. EHLINGER , *Caractérisation de la DPG (diphénylguanidine) dans le cadre de la réglementation REACH, Compte rendu - GBM/EPC/AS, GPS : A22477E*
- 2- A. KOLL, M. ROSPENK, S. Bureiko, V. Bocharov - *Molecular structure and association of Diphenylguanidine in solution* - JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, VOL. 9, Page 491 (1996)
- 3 - G. Saravana kumar, G. Manobalaji, P. Murugakoothan, *Experimental and theoretical investigations on N,N'-Diphenylguanidinium dihydrogen Phosphite – A semi-organic nonlinear optical material*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.054>, page 32
- 4- G. Saravana Kumar, P. Murugakoothan, Synthesis, Spectral analysis, Optical and Thermal properties of new organic NLO crystal: N,N'-Diphenylguanidinium Nitrate (DPGN), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.059>, page 20
- 5- C. James , V.S. Jayakumar, I. Hubert Joe - Natural bond orbital analysis and vibrational spectroscopic studies of H-bonded **N,N'-diphenylguanidinium nitrate** - Journal of Molecular Structure 830 (2007) - Page 162
- 6- M. Drozd* - Molecular structure and infrared spectra of guanidinium cation A combined theoretical and spectroscopic study - Materials Science and Engineering B 136 (2007). Page 27
- 7- L. D. White and C. P. Tripp, *Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science 232, 400–407 (2000) , page 402
- 8- A. KOLL, M. ROSPENK, S. Bureiko, V. Bocharov - *Molecular structure and association of Diphenylguanidine in solution* - JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, VOL. 9, Pages 488, 489, (1996)
- 9- MICHAEL J. CHILD, MARTIN J. HEYWOOD, SUNITA K. PULTON, GEORGE A. VICARY, AND GEOK HUA YONG, COLIN H. ROCHESTER - Infrared Studies of the Adsorption of Triethylamine on Silica at the Solid/Vapor and Solid / Liquid Interfaces - *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 89, No. 1, September 1982; page 207
- 10- G. Busca, *The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, page 729
- 11- Frederic Thibault-Starzyk *, Barbara Gil 1, Sebastien Aiello, Therese Chevreau, Jean-Pierre Gilson, *In situ thermogravimetry in an infrared spectrometer: an answer to quantitative spectroscopy of adsorbed species on heterogeneous catalysts*, Microporous and Mesoporous Materials 67 (2004) 107–112
- 12- Q. Hu • H. L. Jin • X. A. Chen • S. Wang, *Thermal and FTIR spectral studies of N,N'-diphenylguanidine*, *J Therm Anal Calorim* (2012) 110: pages 594–595

- 13- Dieter O. Hummel, Gina Czybulka, Heinz-Jiirgen Diissel - Thermal Degradation of Vulcanization Accelerators as Studied by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry: Guanidine Derivatives - *Makromol. Chem.. Rapid Commun.* 3, page 335 (1982)
- 14- Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173 (13), 1-38
- 15 - Site académique disciplinaire Physique chimie de Montpellier.
- 16 - Jayashree Nath, Bhisma K. Patel, Latonglila Jamir, Upasana Bora Sinha, K.V.V. V. Satyanarayana, *A one-pot preparation of cyanamide from dithiocarbamate using molecular iodine*, Royal Society of Chemistry 2009.
- 17 - Franck Vilmin, *Cinétique Réactionnelle aux Interfaces Silice - Silane décrite par Spectroscopie Infrarouge et Modélisation Multivariée*, thèse de doctorat, l'Université de Caen Basse-Normandie, Pages 113.
- 18- Didier Bégué, Greg GuangHua Qiao and Curt Wentrup*, *Nitrile Imines: Matrix Isolation, IR Spectra, Structures and rearrangements to Carbodiimides*, dx.doi.org/10.1021/ja2118442 | J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, Page 5341.
- 19- Didier Bégué, Greg GuangHua Qiao, and Curt Wentrup, *Efficient catalytic hydration of cyanamides in aqueous medium and in the presence of Naringin sulfuric acid or green synthesized silver nanoparticles by using Gongronema latifolium leaf extract*, Journal of the American Chemical Society.
- 20- Spectre IR de référence du Phenylcarbamide issu de la banque de spectre Nicolet Aldrich collection FTIR I.

**6. Chapitre 5 : Etude des interactions
Silice-TESPT-DPG par spectroscopie IR et
modélisation multivariée**

Sommaire

6. Chapitre 5 : Etude des interactions <i>Silice-TESPT-DPG</i> par spectroscopie IR et modélisation multivariée ..	153
6.1. Introduction	155
6.2. Spectres Infrarouges	155
6.3. Analyses exploratoires : ACP et EFA.....	157
6.4. Etude chimiométrique de la zone des fonctions –CH du TESPT.....	160
6.5. Etude chimiométrique de la zone de la DPG.....	167
6.6. Conclusion	171

6.1. Introduction

Après l'étude des systèmes Silice/TESPT (Chapitre 3) et Silice/DPG (Chapitre 4), nous rapportons dans ce chapitre l'étude du mélange Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) avec l'objectif de mettre en évidence des interactions possibles entre le TESPT et la DPG, à la surface de la silice, dans un domaine de température représentatif du mélangeage de l'industrie de pneumatique. Nordermeer et al. ont affirmé que la DPG est capable de réagir avec le TESPT pour former une molécule complexe [1] (voire le chapitre 1 – partie 2.3.2.c). Nous vérifions dans ce chapitre - à l'aide des spectres IR et leur analyse chimiométrique - la possibilité de cette réaction ou d'autres interactions possibles entre la DPG et le TESPT à la surface de la silice.

Nous avons donc étudié ce système entre 20°C et 180°C, par spectroscopie IR, en collectant les spectres IR en fonction de la température de l'échantillon. Ces données spectroscopiques ont ensuite été analysées en utilisant la même démarche chimiométrique appliquée précédemment aux systèmes Silice/TESPT et Silice/DPG.

Nous avons commencé l'étude en testant le nombre de composantes principales qui expliquent le système Silice/TESPT/DPG. Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur les composantes qui se rapportent au TESPT, en construisant un modèle MCR-soft limité à la zone spectrale spécifique au TESPT ; ensuite nous avons comparé ce modèle à celui préalablement obtenu avec le TESPT seul. La même démarche a été utilisée pour la partie DPG du système Silice/TESPT/DPG.

6.2. Spectres Infrarouges

Le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) a été étudié par spectroscopie IR **sous vide statique**. En première approximation, Les spectres IR du mélange Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) apparaissent comme des combinaisons des spectres du mélange Silice/DPG(2%) et du mélange Silice/TESPT(8%), comme le suggère la *figure 1* (combinaison en terme de longueurs d'onde, pas nécessairement en terme d'intensité de bandes). En particulier, aucune nouvelle bande n'est mise en évidence et - de manière avantageuse - les bandes spécifiques du TESPT (entre 2700 et 3100 cm^{-1}) et de la DPG (entre 1480 et 1720 cm^{-1}) ainsi que de leurs produits de réaction apparaissent relativement bien séparées.

En comparant qualitativement l'évolution des **systèmes Silice/DPG et Silice/ TESPT/DPG**, il apparaît que les bandes associées à la DPG (massif entre 1720 et 1480 cm^{-1}) diminuent à des températures plus faible dans ce dernier système (vers 85-95°C) que dans le système Silice/DPG (vers 130-135°C). Ceci se remarque clairement en considérant par

exemple la variation des bandes à 1642 et à 1583 cm^{-1} dans ces 2 systèmes en fonction de la température (figure 1 - b et c). Il apparaît donc que **la décomposition de la DPG commence plus rapidement en présence du TESPT dans le mélange Silice/DPG.**

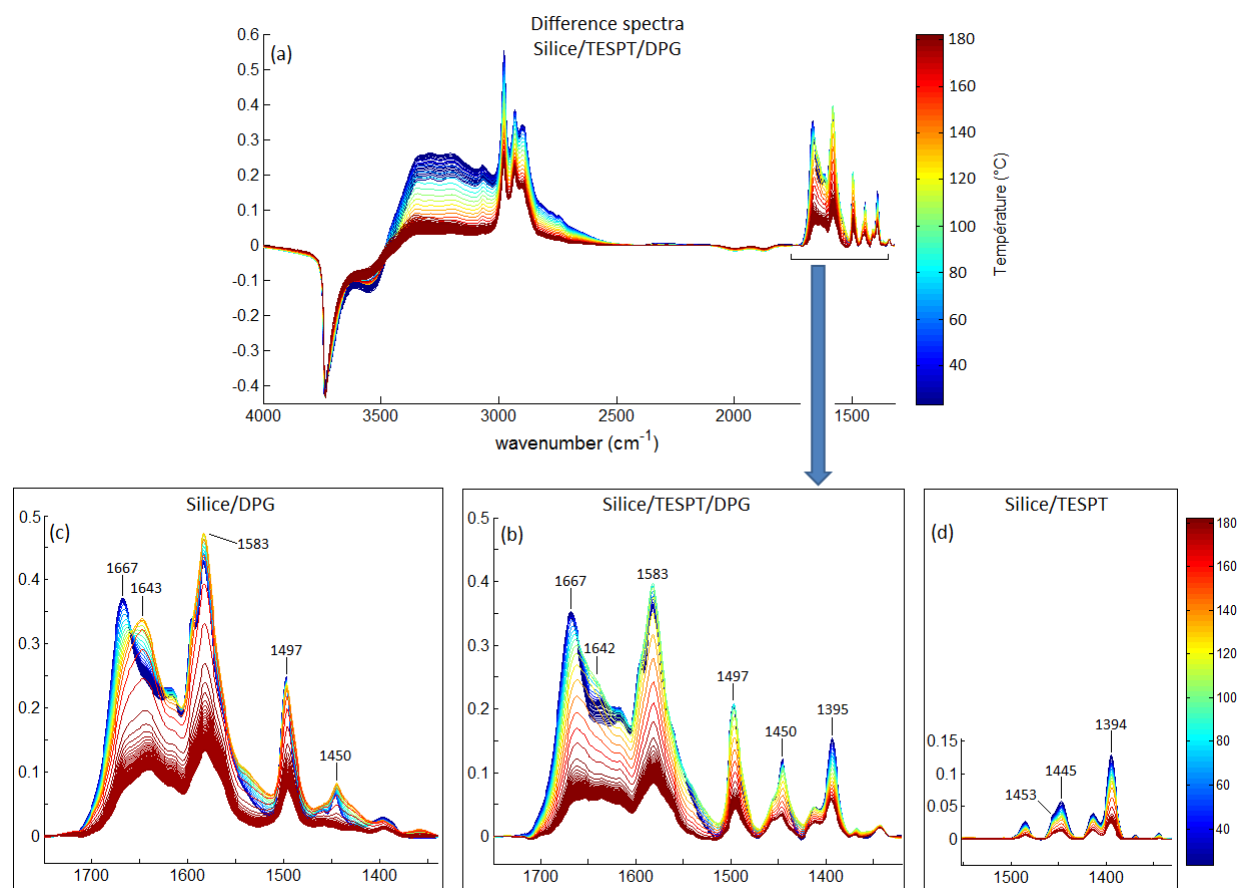
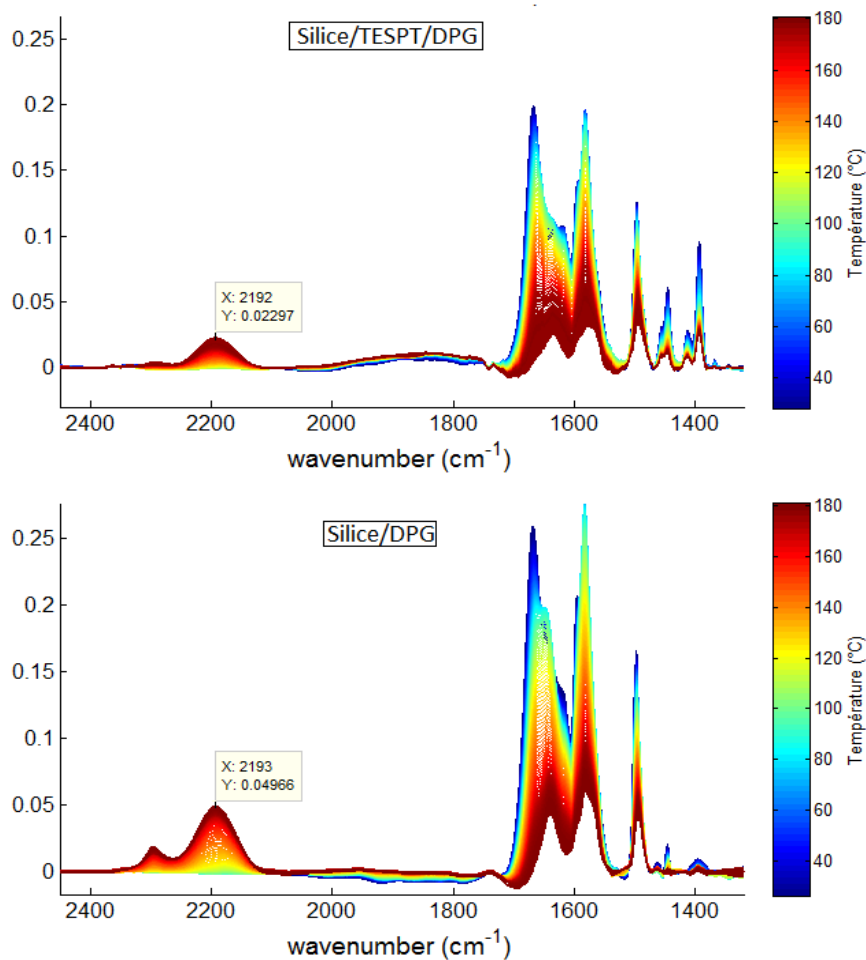


Figure 1 : **a-** Spectres IR du mélange Silice/TESPT(8%)/DPG(2%), enregistrés *sous vide statique* (cellule IR isolée); **b-** Zoom sur les spectres Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) dans intervalle [1750 - 1350] cm^{-1} ; **c-** Spectres du mélange Silice/DPG(2%), enregistrés *sous vide statique*; **d-** Spectres du mélange Silice/ TESPT(8%), enregistrés *sous vide statique*. La vitesse de rampe dans les 3 systèmes est 2.66°C/min. Dans les spectres ci-dessus, les spectres de chaque système sont normés à la même masse de silice dans les 3 systèmes. La contribution de silice a été soustraite de ces spectres.

Le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) a également été étudié par spectroscopie IR *sous vide dynamique*; conduisant aux spectres montrés dans la figure 2 (haut). Dans ce cas, on remarque que **la diminution de l'intensité du massif** caractéristique de la DPG (1720 - 1480 cm^{-1}) débute vers 70°C alors que l'apparition des bandes situées à 2194 et 2300 cm^{-1} (correspondant à la 3^{ème} composante du système Silice/DPG) commence vers 100°C. Ces températures sont similaires à celles observées dans le cas du système Silice/DPG, où **la diminution du massif débute vers 76°C et l'apparition de la 3^{ème} composante vers 100°C.** Enfin, l'intensité maximale (en fin du palier à 180°C) des bandes caractéristiques de la troisième composante (~2200 - 2300 cm^{-1}) est sensiblement moins élevée dans le cas du

système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) que dans le cas du système Silice/DPG(2%), (figure 2). Ces résultats indiquent que la 3^{ème} composante du système Silice/DPG (qui résulte de la décomposition de la DPG) est produite en quantité plus faible que dans les cas du système Silice/TESPT/DPG. Ces résultats renforcent donc l'hypothèse de la présence d'une réaction (ou plusieurs réactions) entre une espèce (ou plusieurs) du système Silice/TESPT d'une part et une espèce (ou plusieurs) du système Silice/DPG d'autre part.

Figure 2 : *En haut-* Spectres IR du mélange Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) enregistrés sous vide dynamique. *En bas-* Spectres IR du mélange Silice/DPG(2%) enregistrés sous vide dynamique. La vitesse de rampe dans les 2 cas est 2.66°C/min.



6.3. Analyses exploratoires : ACP et EFA

Les spectres obtenus ont été analysés par une analyse en composantes principales (ACP) dans le but de connaître le nombre de composantes qui le décrivent. Avec 3 composantes (figure 3-a) le résidu semble être important par rapport aux intensités des bandes, en particulier entre 1500 et 1750 cm⁻¹ (zones des bandes de la DPG) et entre 3740 et 3450 cm⁻¹ (aux alentours des bandes de silanols). Pour cela, et sachant que chacun des systèmes Silice/DPG et Silice/TESPT se décrivent avec 3 composantes, nous avons considéré que le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) est trop complexe pour être décrit avec 3

composantes seulement (même si elles décrivent 99.90% de la variance observée). Nous avons donc effectué une autre analyse ACP, avec 4 composantes principales : les résultats (figure 3-b) montrent un résidu sensiblement plus faible que celui de l'analyse à 3 composantes. Ces résultats suggèrent que le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) peut être expliqué avec 4 composantes principales. L'idée du nombre de composantes qui expliquent notre système sera plus développée dans la partie « Conclusion » en fin du chapitre.

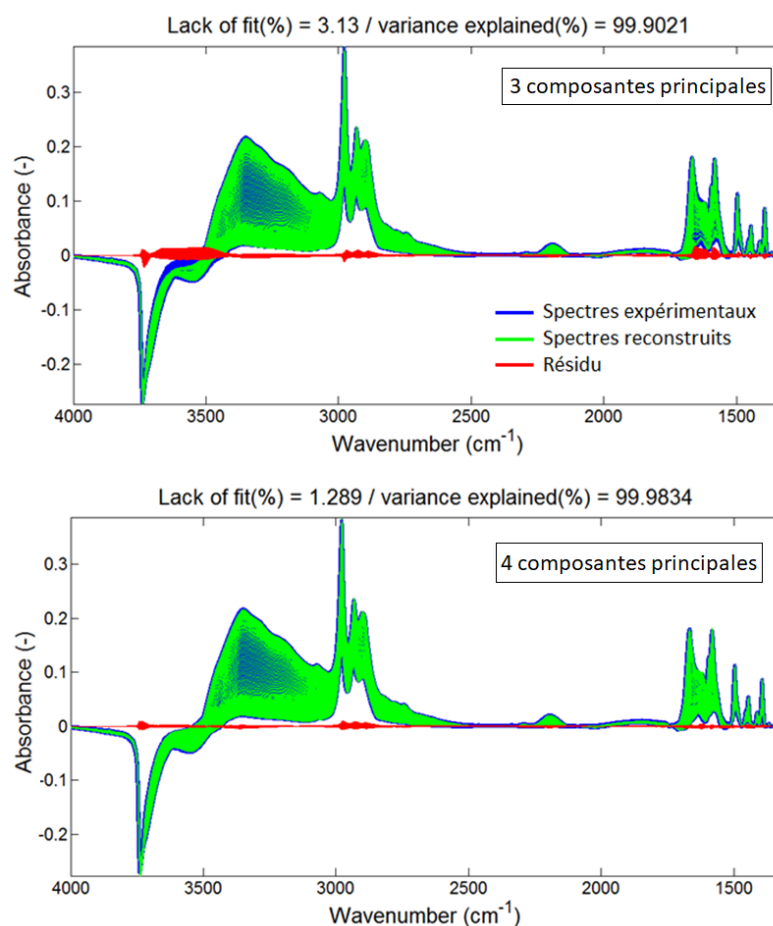


Figure 3 : Analyses en composantes principales (ACP) du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) étudié sous vide dynamique – **En haut :** ACP avec 3 composantes principales – **En bas :** ACP avec 4 composantes principales.

Après l'ACP, nous avons appliqué l'analyse EFA (Evolving factor analysis) sur les données IR du mélange Silice/TESPT(8%)/DPG(2%). Pour rappel, l'EFA permet d'obtenir des indications sur l'apparition des composantes du système (EFA-Forward) et leur disparition (EFA-Reverse). Dans ce type d'analyse (figure 4), on considère que chaque composante apparaît dès qu'elle traverse la ligne noire horizontale (de bas en haut).

En étudiant l'EFA-Forward (figure 4), on remarque que la 1^{ère} composante est présente au début de l'expérience à température ambiante, sachant qu'à cet instant les composantes présentes sont la DPG et le TESPT à la surface de la silice. Dès que la température commence à augmenter (début de la rampe de la température), la 2^{nde} composante apparaît : cette composante correspond à la DPG qui commence à se grouper

pour former des dimères de DPG (2^{nde} composante du système Silice/DPG) dès que la température dépasse l'ambiante, et elle correspond aussi au TESPT qui commence à s'hydrolyser à cette même température. L'apparition de la 3^{ème} composante correspond à une température de 70°C qui est proche de la température de la formation des ponts siloxanes (du mélange Silice/TESPT(8%) seul). La 4^{ème} composante apparaît vers 120°C selon l'approximation de cette analyse, sachant que le produit de décomposition de la DPG apparaît d'habitude vers 100°C dans les conditions de ce système Silice/TESPT/DPG (vide dynamique).

L'étude de l'EFA-Reverse (*figure 4*) doit prendre en compte qu'une courbe correspondant à une composante peut ne pas correspondre à la courbe ayant la même couleur en EFA-Forward : l'analyse étant programmée de façon que *la dernière composante qui apparaît est la 1^{ère} qui disparaît*, et ceci peut être différent de la réalité. L'EFA-reverse permet donc d'indiquer qu'à un instant donné une composante disparaît, mais ne permet pas de relier cette composante avec une composante particulière de l'analyse forward. Dans la *figure 4*, en EFA-reverse, la 1^{ère} composante disparaît vers 72°C (courbe discontinue en bleu clair) ; cette température peut correspondre à la température de disparition d'une grande partie (plus que la moitié) des molécules de DPG liées (avec la silice) en liaisons Hydrogène, selon le MCR-soft du système Silice/DPG avant 100°C (chapitre 4 – partie 5.5.2.a.). La 2^{nde} composante disparaît vers 135°C (courbe en rouge) ; cette température peut correspondre à la disparition d'une grande partie des molécules de TESPT hydrolysés (dans le système Silice/TESPT – chapitre 3 – figure 6 a, b). La 3^{ème} composante disparaît à 180°C (courbe en vert) ; cette température peut correspondre à la disparition de la totalité (ou la majorité) de molécules de DPG groupées en dimères, selon le MCR-soft du système Silice/DPG (chapitre 4 – partie 5.5.3.a.).

Les résultats de l'analyse EFA restent une première approximation pour déterminer le temps d'apparition et de disparition des composantes du système étudié. Les indications qu'elle donne ne sont que qualitatives, surtout que dans cette analyse – en particulier pour les attributions des composantes dans l'EFA-Reverse - nous nous sommes basés sur les *composantes* des systèmes Silice/DPG et Silice/TESPT pour réaliser les attributions de *celles* du système Silice/TESPT/DPG) : Pour ces raisons, nous étudions par la suite le système Silice/TESPT/DPG avec des modèles MCR-soft.

En particulier, nous essaierons de construire un modèle MCR-soft à partir des bandes IR des molécules de TESPT présentes dans le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%). Ceci sera donc réalisé avec 3 composantes principales, dans la mesure où les réactions entre le TESPT et ces dérivés (et la silice) s'expliquent avec 3 composantes (chapitre 3, partie 4.3.2.). Ensuite, nous étudierons de la même manière les bandes IR des molécules de DPG présentes dans le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%), avec 3 composantes. L'objectif est d'étudier l'action de la DPG sur le TESPT (à la surface de la silice), et inversement, dans le but de mettre en évidence les interactions entre le TESPT, la DPG et la silice.

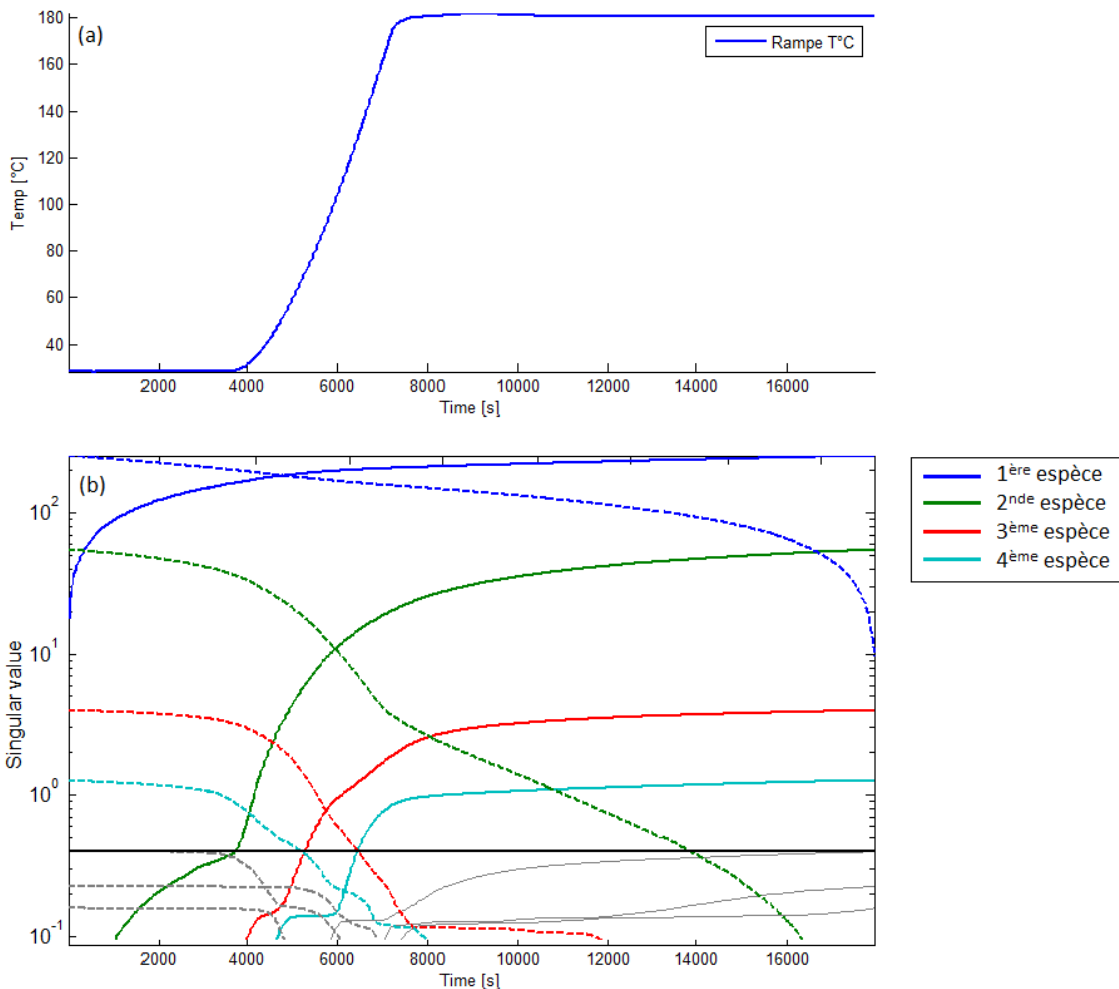


Figure 4 : Système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) étudié sous vide dynamique - **En haut** : La variation de la température réelle de la pastille en fonction du temps de l'expérience – **En bas** : L'analyse EFA avec 4 composantes principales (espèces). Les courbes continues correspondent à l'EFA-Forward et les courbes discontinues correspondent à l'EFA-Reverse.

6.4. Etude chimométrique de la zone des fonctions -CH du TESPT

Même si le système Silice/TESPT/DPG s'explique avec plus que 3 composantes principales, nous avons étudié la zone des vibrations d'élongation $\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_3)$ du TESPT par MCR-soft en utilisant 3 espèces pures (considérées comme suffisantes pour décrire les réactions entre le TESPT et ses dérivés et la silice). Le but est de comparer les concentrations de ces composantes en présence et en absence de DPG. Le système Silice/TESPT/DPG étudié est le même système présenté dans la figure 2, étudié par IR sous vide dynamique avec une vitesse de rampe de température égale à 2.66°C/min.

L'analyse MCR-soft, appliquée sur les spectres dans l'intervalle [2700 et 3050 cm^{-1}], est soumise aux contraintes suivantes :

- le spectre de la 1^{ère} composante est la moyenne des 1^{ers} spectres (à température ambiante, sous vide dynamique), puisque dans le système Silice/TESPT la 1^{ère} composante est présente seule à cet instant de l'expérience.
- La concentration de la 3^{ème} espèce est considérée comme nulle avant 60°C, car cette composante apparaît vers 60°C dans le système Silice/TESPT.
- Les contraintes de la non négativité, d'unimodalité et de fermeture sont les mêmes que celles imposées dans le système Silice/TESPT.

Les résultats de cette analyse MCR sont présentés dans la *figure 5* ci-dessous.

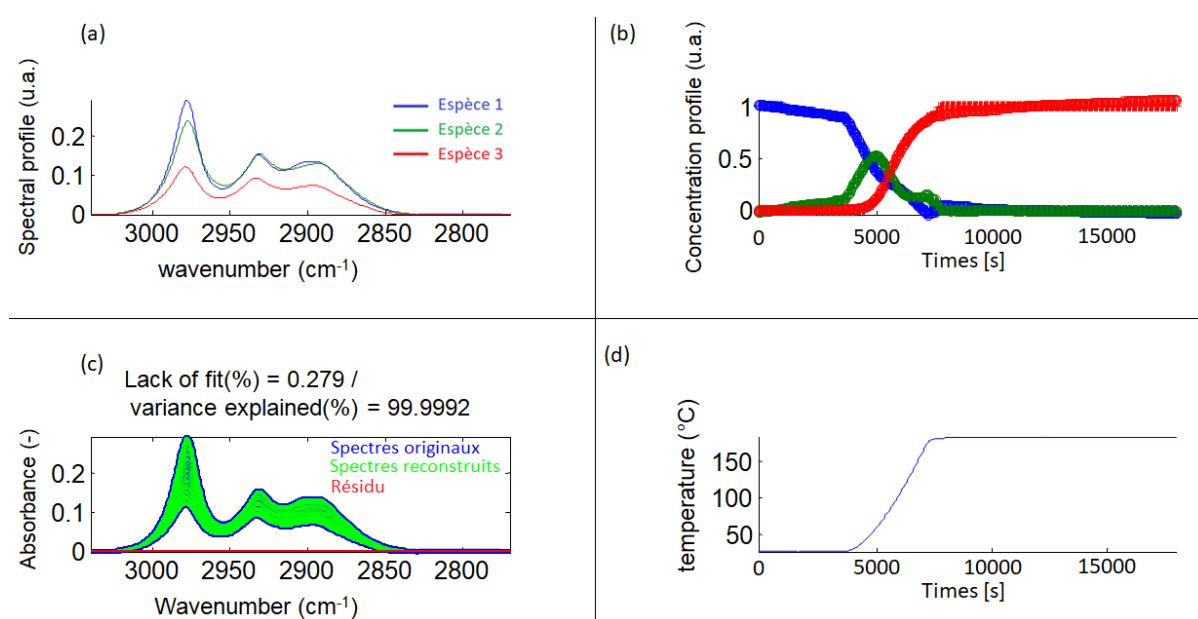


Figure 5 : Résultats de l'analyse MCR-Soft du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) pour une vitesse de rampe de température de 2.66°C/min, dans l'intervalle de température [20°C – 180°C], et dans l'intervalle [2700 – 3050 cm^{-1}]; **(a)**- spectres S_{soft} des 3 composantes pures résultant du MCR-Soft; **(b)**- concentrations des 3 composantes, (courbe en croix : concentrations directes; courbe en bold (C_{soft}): concentration reconstruite après une 1^{ère} double inversion des matrices); **(c)**- données reconstruites par la multiplication : $X_{\text{soft}} = C_{\text{soft}} S_{\text{soft}}$; les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux). **(d)**- courbe de température, ayant la même échelle d'abscisse (nombre de spectres) que la courbe de concentrations.

Les spectres des espèces pures issus de l'analyse MCR (figure 5a) présentent des profils très proches de ceux obtenus pour le modèle Silice/TESPT déjà validé (*figures 6 et 7 du chapitre 3*). On remarque que les bandes attribuées aux fonctions $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ (2980 et 2904 cm^{-1}) diminuent fortement en passant de la 1^{ère} à la 2^{nde} composante (correspondant au passage de la température ambiante à une température supérieure); alors que cette variation n'est pas observée en cas de la bande 2933 cm^{-1} attribuée à la fonction $-\text{CH}_2$. Ceci

indique une diminution du rapport de concentrations (-CH₃/-CH₂) sur la surface de la silice en augmentant la température. Cette évolution du système est attribuée à une hydrolyse qui affecte les groupes -éthoxy du TESPT, comme dans le cas du système Silice/TESPT.

Les concentrations des composantes pures (*figures 5b*) ont aussi le même profil général que celles du système Silice/TESPT, mais présentent des différences concernant des amplitudes de concentration ; que nous détaillerons un peu plus loin (*figure 7*).

L'analyse MCR-soft à trois composantes permet de reconstruire les données de manière très satisfaisante dans la zone de nombre d'ondes étudiée à l'aide des concentrations et des spectres des espèces pures (*figure 5c*), indiquant que les spectres des espèces et les concentrations qui ont résulté de cette analyse expliquent de manière satisfaisante la zone du spectre liée au TESPT (2700-3000 cm⁻¹).

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de reconstruire les spectres des espèces pures et les données sur la totalité de la gamme spectrale (*figure 6*). Concernant les spectres des espèces pures : les intensités relatives de la bande large caractéristique des silanols liés (3400 cm⁻¹) évoluent, en augmentant la température, d'une manière cohérente avec les mêmes réactions du système silice/TESPT (déjà validé) : en passant de la 1^{ère} espèce (TESPT physisorbé) à la 2^{nde} espèce (TESPT hydrolysé), la concentration des liaisons Hydrogène diminue (les éthanols des TESPT physisorbés subissent une hydrolyse ce qui explique la diminution de la quantité de silanols liés). La 3^{ème} espèce, correspondant aux espèces de TESPT greffées ou co-condensées, conduit également à moins de liaisons Hydrogène ; ceci est en accord avec le spectre de l'espèce 3 de la *figure 6-a*.

Dans les spectres des espèces pures, les bandes liées à la DPG ne sont évidemment pas reconstruites de manière satisfaisante. **Ceci provient du fait que le MCR-soft est appliqué sur la zone des fonctions des composantes du TESPT (2700-3000 cm⁻¹), non pas sur des bandes des composantes de la DPG ;** ce MCR prend donc en considération les composantes du TESPT et de la silice seulement.

La reconstruction des données sur la totalité de la zone spectrale (*figure 6-b*), à partir des spectres des espèces pures (S_{Soft_total}) et leurs concentrations (C_{Soft}), est réalisée selon la relation : $X_{reconstruit} = C_{Soft} S_{Soft_total}$. On remarque que les bandes présentes entre 2700 et 3000 cm^{-1} (bandes CH du TESPT) ainsi que les bandes spécifiques du TESPT dans la zone 1350-1500 cm^{-1} présentent un très faible résidu, au contraire du résidu observé pour les bandes spécifiques de la DPG. Le résidu de la bande 3400 cm^{-1} des silanols liés est également important, dans la mesure où ces bandes varient avec les composantes de la DPG. Ce résidu relativement important dans ces dernières zones est un résultat attendu étant donné qu'on utilise un modèle à 3 composantes pour un système qui nécessite plus de composantes.

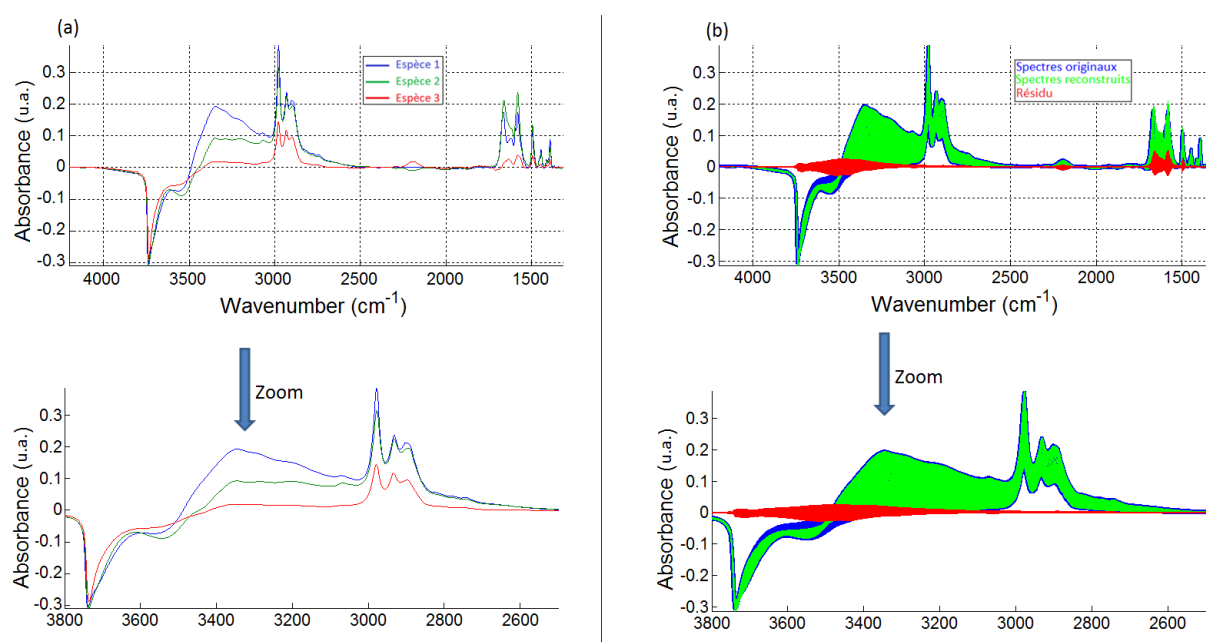


Figure 6 : Système à rampe de 2.66°C/min : **(a)**- La reconstruction de la totalité des spectres des espèces pures (S_{Soft_total}) à partir des concentrations du modèle MCR-Soft et des données expérimentales : $S_{Soft_total} = pinv(C_{Soft}) X$ (X étant la matrice de donnée expérimentale); **(b)** La reconstruction de la totalité du jeu de données étudié $X_{reconstruit} = C_{Soft} S_{Soft_total}$: les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux).

La comparaison des concentrations du MCR-soft du système Silice/ TESPT(8%) avec celui du système Silice/ TESPT(8%)/DPG(2%) – appliqué dans la zone [2700-3000 cm^{-1}] – est illustrée dans la *figure 7*. En présence de la DPG, **le maximum de la concentration des espèces de TESPT hydrolysé (2nde espèce) est plus faible**, et **les espèces de TESPT condensé/greffé (3^{ème}e espèce) apparaissent plus rapidement que lorsque la DPG est absente du système.**

Il est utile maintenant de rappeler quelques résultats des études précédentes réalisées sur le système silice/TESPT(8%), concernant la 3^{ème} composante (TESPT greffé et TESPT co-condensé) [2] :

- Une seule voie de **greffage** de TESPT (sur la silice) a été mise en évidence (dans le cas de silice déshydratée et hydratée), consistant en un greffage direct des molécules de **TESPT non-hydrolysées** sur des groupes de silanol. La réaction de greffage est donc gouvernée par la quantité de TESPT non-hydrolysé qui reste à la surface de la silice après la désorption de la totalité de l'eau et la consommation de la totalité du TESPT hydrolysé [2].

- L'eau de surface (de la silice) favorise la co-condensation par rapport au greffage (**dont la formation est cinétiquement moins favorable**). À cet égard, la quantité d'eau de surface disponible au cours de la réaction, détermine principalement la quantité des fractions hydrolysées et donc le nombre d'espèces co-condensées [2].

Les résultats de Vilmin *et al.* signifient que la réaction de greffage du TESPT sur un silanol se passe entre un ethoxy (TESPT non-hydrolysé) et un silanol. En plus, la majorité des réactions de co-condensation se passent entre un TESPT hydrolysé et un TESPT non-hydrolysé. Le greffage et la co-condensation sont donc 2 réactions en compétition.

La *figure 7* compare les profils des concentrations des espèces de TESPT, dans les systèmes silice/TESPT et silice/TESPT/DPG. Elle montre que les courbes de concentration de la 1^{ère} et 2^{nde} espèces ont des profils très proches avant l'apparition de la 3^{ème} espèce (C), ce qui signifie que la présence de DPG n'influe pas sur la réaction d'hydrolyse, avant l'apparition de cette espèce. En outre, lorsque l'apparition de la 3^{ème} composante commence, la concentration de TESPT hydrolysé (B) devient plus petite dans le cas du système Silice/TESPT/DPG ; ceci est accompagné d'une apparition plus rapide de la 3^{ème} espèce (C) dans le système silice/TESPT/DPG que dans le système silice/TESPT.

Ces observations suggèrent que la présence de DPG favorise une production plus rapide de l'espèce C (espèce greffée ou co-condensée). Deux hypothèses peuvent être possibles pour expliquer ceci : dans le système Silice/TESPT/DPG, la DPG (ou une des espèces qui en dérive) accélère la co-condensation ce qui se traduit par la production plus rapide de l'espèce C (co-condensée) et la disparition plus rapide de l'espèce B (qui est un réactif de la co-condensation). Ou bien, la DPG (ou une des espèces qui en dérive) réagit avec l'espèce B (espèce hydrolysée) ou avec l'eau, ce qui défavorise l'hydrolyse et la co-condensation et favorise le greffage de TESPT à la surface de la silice (production plus rapide de l'espèce C greffée). Il est possible que ces deux hypothèses se produisent ensemble en réalité.

En se basant sur la vision de Vilmin *et al.* pour la 3^{ème} espèce du système Silice/TESPT, nos résultats suggèrent donc que l'ajout de la DPG au système silice/TESPT

favorise la co-condensation des molécules de TESPT (hydrolysées) et/ou le greffage des molécules de TESPT (non-hydrolysées) à la surface de la silice.

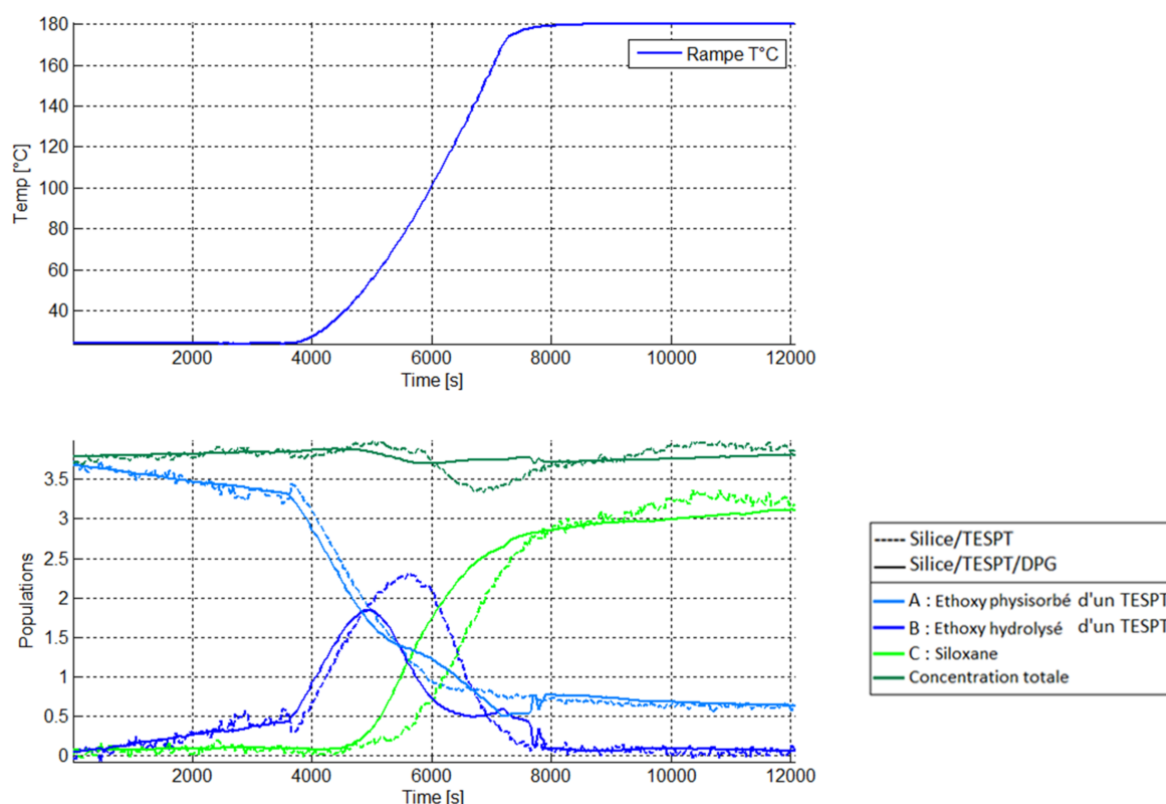


Figure 7 : *en haut* : la variation de température en fonction du temps ; *en bas* : Comparaison des profils des concentrations des espèces pures résultant du MCR-Soft (appliqué dans la zone [2700-3000 cm^{-1}]) du système Silice/TESPT(8%) avec ces mêmes profils de concentrations du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%). Un siloxane peut être un silane (A) greffé sur un silanol de silice, ou bien 2 silanes co-condensée (A avec B majoritairement). La silice utilisée dans les 2 systèmes était conservée dans le même milieu à humidité contrôlée. Les concentrations du MCR sont rendues à échelle réelle.

Après l'analyse MCR soft, nous avons cherché à inclure un modèle cinétique dans le modèle général, permettant de décrire les concentrations des 3 espèces considérées du système Silice/TESPT/DPG. Nous avons utilisé, en entrée du modèle cinétique, les mêmes réactions et les mêmes paramètres cinétiques utilisés du système Silice/TESPT(8%) en optimisant les facteurs pré-exponentiels des réactions de co-condensation, de greffage et déhydroxylation, par rapport aux résultats du MCR-soft. Les résultats sont groupés dans la *figure 8*.

Les spectres des espèces pures résultant de ce modèle cinétique (*figure 8-a*) expliquent et différencient les 3 composantes pures correspondantes au TESPT dans le système Silice/TESPT/DPG. La 2nde composante (B) possède moins de fonctions $-\text{CH}_3$ (2980 cm^{-1}) que la 1^{ère} composante, ce qui correspond à une espèce hydrolysée. Par contre, en comparant ces spectres d'espèces pures du modèle cinétique à ceux du MCR-Soft de la

figure 5,a (qui sont compatibles avec le système Silice/TESPT), la bande située à 2980 cm^{-1} de l'espèce B du présent modèle cinétique est moins intense : ceci indique que ce modèle cinétique, appliqué au système Silice/TESPT/DPG, montre un rendement d'hydrolyse de TESPT sensiblement plus haut que celui du système Silice/TESPT - ce qui est imprécis (en considérant les spectres du MCR-Soft de la figure 5,a) et ce qui montre donc que la bande 2980 cm^{-1} de l'espèce B du modèle cinétique (Silice/TESPT/DPG) est incorrecte.

Les profils de concentrations des espèces pures sont présentés dans la figure 8-b et la reconstruction des données (dans cette zone spectrale) est présentée dans la figure 8-c. On constate que les concentrations et les spectres des espèces pures résultant du modèle cinétique conduisent à une reconstruction de données avec un très faible résidu.

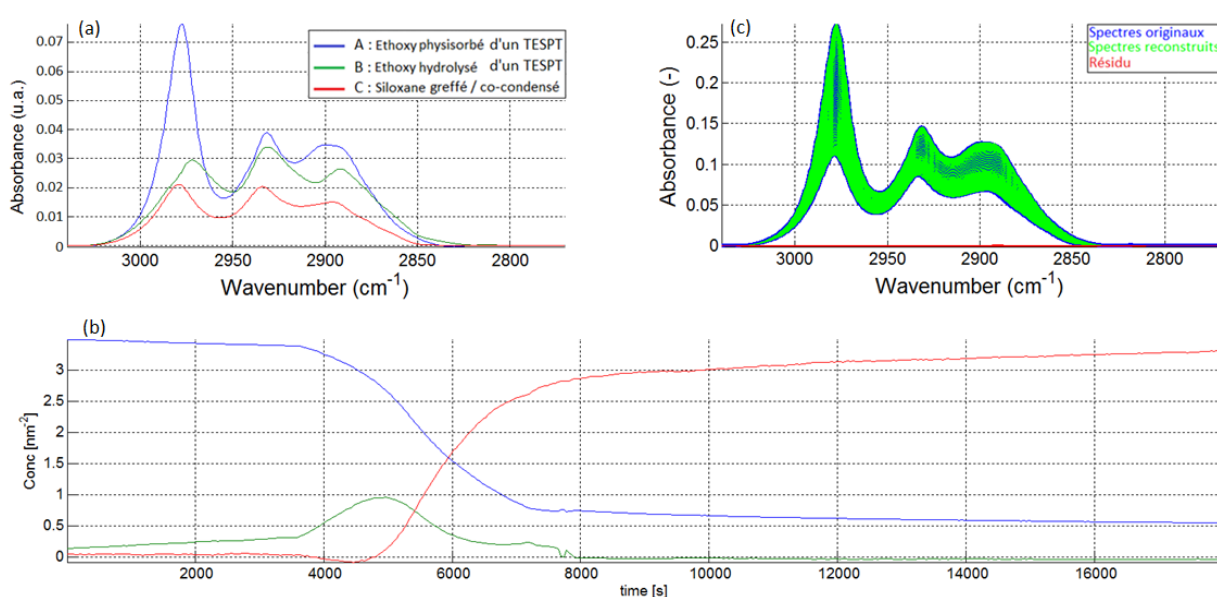


Figure 8 : Résultats du modèle cinétique du système Silice/TESPT/DPG ; **(a)**- spectres S_{kin} des 3 espèces pures, calculés à partir des concentrations C_{kin} du modèle cinétique : $S_{kin} = \text{pinv}(C_{kin})X$ (X étant la matrice des données expérimentales); **(b)**- Les concentrations C_{kin_inv} du modèle cinétique, calculées à partir de S_{kin} (donc après une double inversion de C_{kin}): $C_{kin} = X \text{pinv}(S_{kin})$; **(c)** données reconstruites par la multiplication : $X_{kin} = C_{kin_inv} S_{kin}$: les spectres reconstruits comparés aux spectres originaux (expérimentaux).

Les concentrations du modèle cinétique (figure 8) sont comparées à celles du MCR-soft de notre système, dans la figure 9, dans le but de déterminer jusqu'à quel degré les résultats du modèle cinétique possèdent un sens physique qui décrit les composantes réelles du système silice/TESPT/DPG. Le degré d'accord entre les concentrations du MCR-soft et du modèle cinétique dans le système Silice/TESPT/DPG (figure 9) est faible et moins bon que celui du système Silice/TESPT (voire chapitre 3, figure 10). Ceci suggère que la présence de la DPG peut changer les paramètres cinétiques des réactions qui se rapportent

au TESPT ; ou bien que des réactions supplémentaires entre la DPG et le TESPT doivent-êtr prise en compte pour bien décrire les données expérimentales.

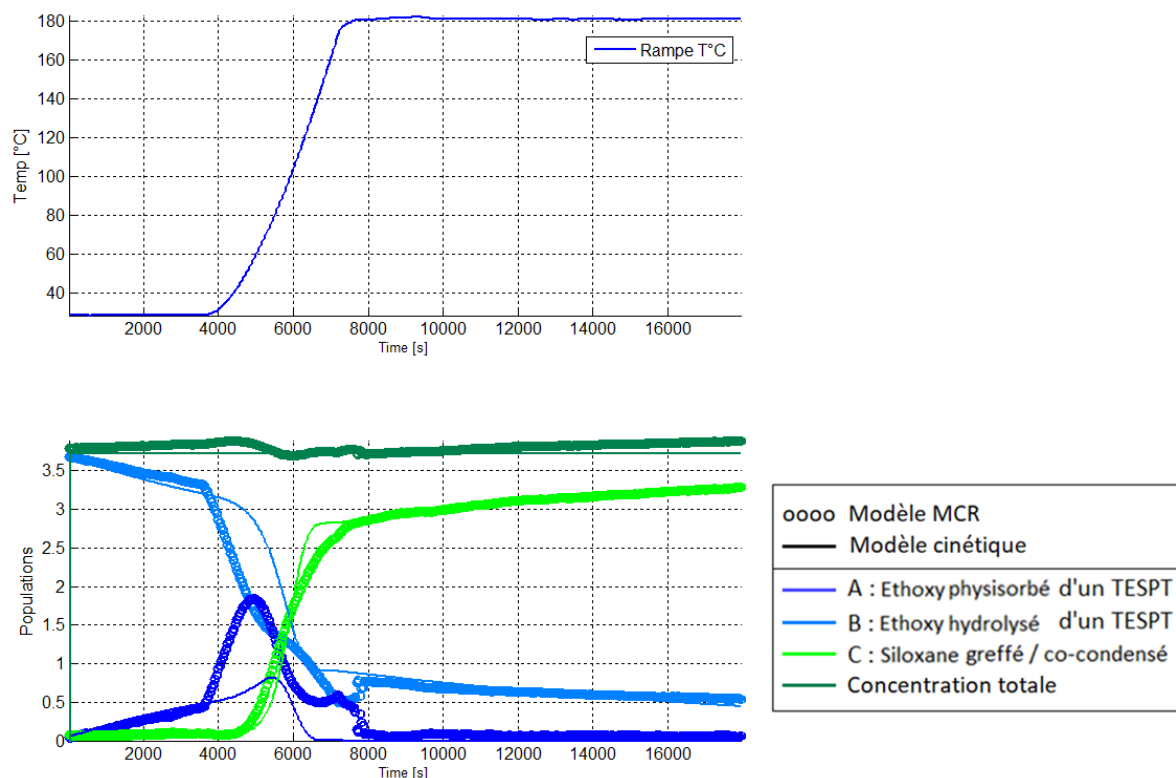


Figure 9 : En haut - Variation de la température en fonction du temps. En bas - Comparaison des courbes de concentration C_{kin} du modèle cinétique avec les concentrations C_{soft} du MCR-Soft (les concentrations du MCR-soft sont rendues à échelle réelle).

6.5. Etude chimométrique de la zone de la DPG

Après l'étude de la zone de TESPT, nous avons étudié **la zone des bandes spécifique à la DPG** [1450-2550 cm^{-1}], dans les spectres du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%), par une analyse MCR-soft à 3 composantes principales. Le but est de comparer les concentrations de ces composantes en présence et en absence de TESPT. Pour cette analyse les contraintes utilisées étaient les suivantes :

- la non-négativité des spectres et des concentrations des espèces pures ;
- l'unimodalité des concentrations ;
- l'annulation de la concentration de la 3^{ème} composante est appliquée lorsque la température est inférieure à 65°C ;

- le spectre de la 2^{nde} composante est imposé (nous avons choisi le spectre à 110°C des données expérimentales) ;
- la fixation des concentrations relatives des 2 premières composantes à des valeurs quasi égales pendant le pallier de température ambiante avant la rampe de température.

Le système Silice/TESPT/DPG étudié est le même système présenté dans la figure 2, étudié par IR sous vide dynamique avec une vitesse de rampe de 2.66°C/min. Les résultats sont montrés dans la figure 10 ci-dessous.

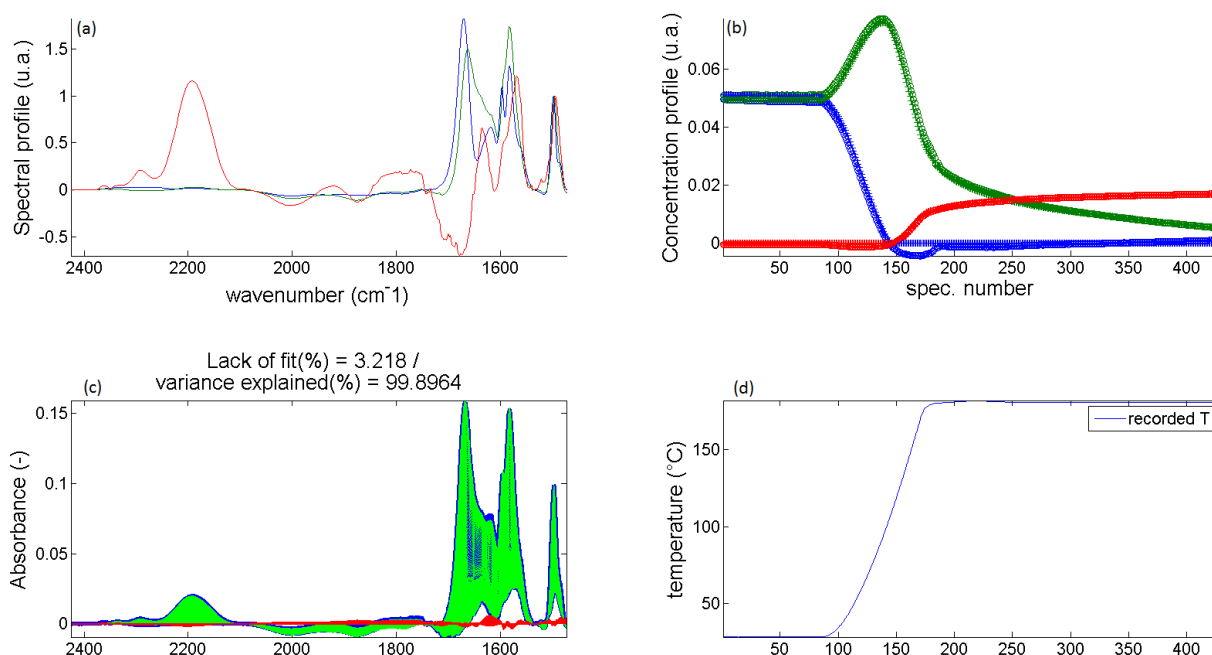


Figure 10 : Les résultats du MCR-Soft du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%) à vitesse de rampe de température égale à 2.66°C/min, dans l'intervalle de température [20°C – 180°C], et dans l'intervalle [1450-2550 cm⁻¹]; **(a)** spectres S_{soft} des 3 composantes pures résultant du MCR-Soft ; **(b)**- variation des concentrations des 3 composantes, (courbe en croix : concentrations directes ; courbe épaisse (C_{soft}) : concentration reconstruite après une double inversion des matrices) ; **(c)** données reconstruites par la multiplication : $X_{soft} = C_{soft} S_{soft}$; les spectres reconstruits comparés aux spectres expérimentaux) ; **(d)**- courbe de température, ayant la même échelle d'abscisse (nombre de spectres) que la courbes de concentrations.

Les 1^{er} et 3^{ème} spectres des espèces pures, résultant du MCR-soft (figure 10-a), ont des allures très proches de celles des spectres des espèces pures du système Silice/DPG(2%). L'espèce 1 est caractérisée par la bande située à 1660 cm⁻¹ et la 3^{ème} espèce est caractérisée par 2 bandes vers 2200 et 2300 cm⁻¹. Toutefois, Le spectre de la 2^{nde} espèce du MCR-soft n'est pas totalement pur ; il présente une contribution étrange à 1660 cm⁻¹ en plus de la bande située à 1640 cm⁻¹ qui doit-être la bande caractéristique de la 2^{nde} espèce.

Les profils de concentration (*figure 10-b*) montrent que vers 90°C la 2nde espèce commence à disparaître et la 3^{ème} composante commence à apparaître: ces allures sont qualitativement compatibles avec l'analyse des spectres directs déjà décrits juste avant la figure 2 (où la 2nde espèce commence à diminuer vers 70 °C et la 3^{ème} apparaît vers 100°C).

Les données reconstruites avec ces concentrations et ces spectres d'espèces pures sont satisfaisantes et le résidu est négligeable (*figure 10-c*). Généralement, il n'y a pas de différences importantes entre les courbes de concentrations résultant directement du MCR-soft (*courbes de la figure 10-b en croix*) et celles résultant d'une double inversion de la matrice des concentrations par rapport aux données expérimentales (*courbes épaisses de la figure 10-b*): c'est un indice que les contraintes employées pour déterminer les concentrations du MCR-soft conduisent à une solution relativement robuste.

Afin de conclure l'effet du TESPT sur la DPG à la surface de la silice, nous avons intérêt à comparer les concentrations issues de l'analyse MCR-soft du système Silice/TESPT/DPG avec celles du système Silice/DPG. La *figure 11* montre les résultats de cette comparaison. **La concentration de la 3^{ème} espèce formée dans le cas du système Silice/DPG/TESPT est plus faible que celle du système Silice/DPG.** Ce résultat est en accord avec l'analyse qualitative des spectres directs (*figure 2*) qui a montré que la formation des bandes à 2200-2300 cm⁻¹ (3^{ème} composante) est moins intense dans le cas du système Silice/DPG/TESPT que dans le cas du système Silice/DPG.

Une autre remarque est tirée en comparant la courbe de concentration de la 2nde espèce du système Silice/DPG avec celle du système Silice/TESPT/DPG : La quantité maximale de la 2nde espèce (produite) dans le 1^{er} système est quasi égale à celle du 2nd système. Par contre, ce résultat est douteux pour nous, parce qu'il ne correspond pas aux spectres directs (*figure 2*) où le système silice/TESPT/DPG semble présenter une quantité de 2nde espèce (intensité maximale de la bande 1640 cm⁻¹) plus petite que celle du système Silice/DPG (par rapport à la quantité de la 1^{ère} composante – bande 1660 cm⁻¹). L'origine de cette différence entre les données expérimentales (spectres directs) et celles du MCR-soft **peut** venir du fait que le spectre de la 2nde composantes du MCR n'est pas pur ; ceci impose que la courbe de concentration contient une contribution étrange en plus de la concentration de la 2nde composante.

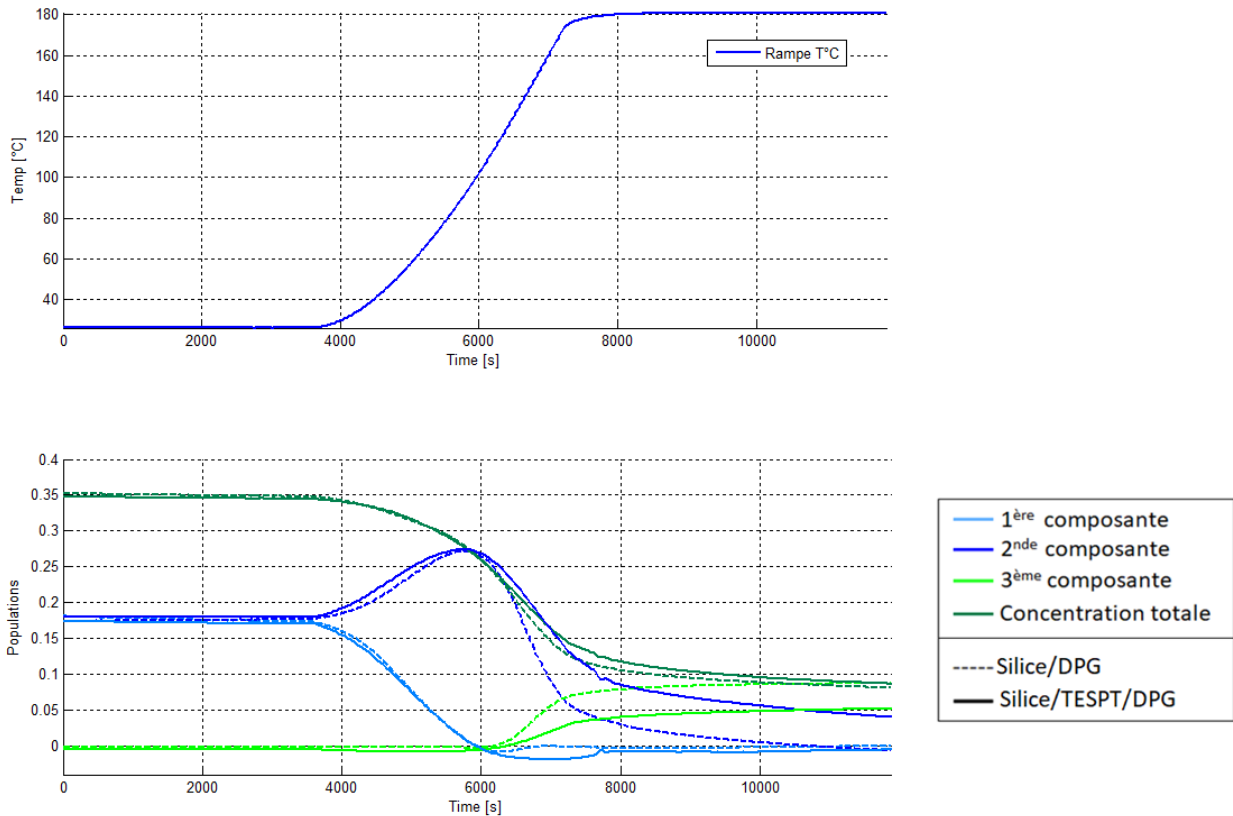


Figure 11 : **a** - Variation de la température en fonction du temps. **b** - Comparaison des profils des concentrations des composantes principales résultant du MCR-Soft (appliqué dans la zone [1450-2550 cm^{-1}]) du système Silice/DPG(2%) avec ces mêmes profils de concentrations du système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%).

Enfin, le résultat qu'on peut tirer du MCR-soft est : Dans le cas du système Silice/TESPT/DPG, la quantité de 3^{ème} composante produite sera plus petite que celle formée dans le cas du système Silice/DPG : ce résultat est clair dans l'analyse des spectres directs, et apparaît dans nos modèles MCR-soft adoptés. Ce résultat est cohérent avec notre hypothèse qui propose la présence d'une ou de plusieurs interactions entre la DPG et le TESPT (et/ou leurs espèces dérivées).

6.6. Conclusion

Selon les résultats de l'analyse ACP, quatre composantes principales sont suffisantes pour expliquer le système Silice/TESPT(8%)/DPG(2%). D'un point de vue chimique, toutefois, le système est décrit de manière satisfaisante par six espèces pures et deux modèles disjoints : 3 espèces pour l'interaction du TESPT avec la silice et 3 pour celle de la DPG.

Les résultats issus de ces 2 modèles conduisent à des profils spectraux et des profils de concentration qualitativement similaires à ceux obtenus pour les systèmes Silice/TESPT et Silice/DPG, respectivement. Néanmoins, le système Silice/TESPT/DPG conduit d'une part à une concentration finale plus faible de la 3^{ème} composante issue de la DPG (en la comparant à celle du système silice/DPG) et d'autre part à l'apparition plus rapide des espèces ex-TESPT greffées ou co-condensées (en la comparant à celle du système silice/TESPT), mettant bien en évidence les effets d'interaction entre la DPG et le TESPT (et/ou leurs espèces dérivés).

Comme **perspectives** pour les études chimiométriques du système Silice/TESPT/DPG, on propose de réaliser des modèles qui le décrivent avec 6 composantes principales au minima, en prenant en compte la différence d'échelle entre les concentrations des composantes dérivées de la DPG et celles dérivées du TESPT.

Référence

1. L.A.E.M. Reuvekamp, J.W. ten Brinke, P.J. van Swaaij, J.W.M. Noordermeer, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 187 (2002)
2. Franck Vilmin, Ilaria Bottero, Arnaud Travert, Nicolas Malicki, Fabien Gaboriaud, Aurélien Trivella, and Frédéric Thibault-Starzyk, *Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study*, [dx.doi.org/10.1021/jp408600h](https://doi.org/10.1021/jp408600h) | *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, Page 4069.

7. Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail avait pour ambition d'approfondir et d'étendre les travaux de Vilmin *et al.* [1,2] portant sur les mécanismes d'adsorption réactive du silane TESPT (un agent de couplage très utilisé dans l'industrie pneumatique) sur la silice, puis d'étudier les interactions entre la 1,3-Diphénylguanidine (utilisée couramment comme accélérateur lors de l'étape de mélangeage) et la silice.

Nous avons tout d'abord cherché à reproduire et étendre ces travaux en examinant l'influence de la vitesse de chauffe sur le système silice/TESPT. A cet égard, la comparaison des profils de concentration et des profils spectraux des trois « espèces pures » de ce système (TESPT adsorbé, hydrolysé et co-condensé/greffé) obtenues, avec les résultats des études précédentes, s'est révélée satisfaisante notamment en termes d'énergies d'activation, un paramètre essentiel pour l'application des résultats issus de ce travail. Avec cela, il serait souhaitable de réexaminer ce modèle et lui donner plus de flexibilité en considérant par exemple l'hétérogénéité de surface sur les constantes de vitesse ou la possibilité d'utiliser, voire d'optimiser les ordres partiels apparents des réactions incluses dans le modèle.

Ensuite, nous avons, pour la première fois à notre connaissance, étudié l'interaction de la DPG (1,3-diphénylguanidine) par ces mêmes méthodes. Nous avons montré que ce système peut être décrit par trois espèces pures dont seules deux sont présentes à basse température. La première est associée à la DPG liée aux groupements silanol par des liaisons hydrogène et – sous l'effet d'une élévation de température, se transforme en la seconde que nous avons attribué à des dimères de molécules de DPG auto-associées par liaison hydrogène. En examinant cette transformation à différentes vitesses de chauffe et lors de refroidissements, nous avons établi que cette transformation est essentiellement réversible. Un modèle cinétique simple permet de rendre compte de cet équilibre et de reproduire de manière satisfaisante les spectres expérimentaux. A plus haute température, les dimères de DPG se décomposent, conduisant à la production d'aniline en phase gaz. La nature du ou des composés restant adsorbés à la silice – assimilés à la troisième composante – dépend des conditions de vide utilisées. Sous vide dynamique, ils sont caractérisés par un doublet de bandes d'élongation CN intenses, ce qui nous a conduits à les attribuer à des oligomères de phénylcyanamide et/ou d'aniline ou d'autres molécules lourdes résultant de la décomposition de la DPG, ou bien à la phénylcyanamide liée d'une manière covalente à la silice. Sous vide statique, ces groupements sont absents et vraisemblablement hydrolysés par les faibles quantités d'eau présentes dans le système. Ici, il conviendrait d'examiner plus en profondeur l'influence de l'eau sur ces espèces et en particulier de déterminer la forme effectivement prépondérante dans les conditions de mélangeage. Enfin, nous n'avons pas été en mesure de développer un modèle cinétique simple, basé sur des réactions

élémentaires (ordres entiers), qui rend compte de manière satisfaisante de la production de cette troisième composante à haute température. Ici encore, la pertinence de l'utilisation de modèles plus flexibles devrait être envisagée.

Enfin, nous avons examiné l'évolution du système Silice/TESPT/DPG. Pour ce système, nous n'avons identifié aucune bande ou composante qui ne soit déjà présente dans les systèmes Silice/TESPT et Silice/DPG. Les zones spectrales d'intérêt de ces deux derniers systèmes étant disjointes, nous avons pu décrire le système complet par six espèces pures et deux modèles disjoints : 3 espèces pour l'interaction du TESPT avec la silice et 3 pour celle de la DPG. Les résultats issus de ces 2 modèles conduisent à des profils spectraux et des profils de concentration similaires qualitativement à ceux obtenus pour les systèmes Silice/TESPT et Silice/DPG. Néanmoins, la présence du TESPT diminue la quantité de la 3^{ème} composante résultant de la décomposition de la DPG. A son tour, la présence de DPG conduit à une quantité plus faible en TESPT hydrolysé, et à l'apparition plus rapide des espèces ex-TESPT greffées ou co-condensées, mettant en évidence une interaction entre la DPG et le TESPT. Les résultats du MCR-soft suggèrent que l'ajout de la DPG au système silice/TESPT favorise la réaction de co-condensation et/ou le greffage des molécules de TESPT à la surface de la silice. Ces interactions ne conduisant pas à une signature spectroscopique particulière, leur nature reste spéculative. A cet égard, il serait intéressant d'étudier ces systèmes par d'autres spectroscopies, UV-vis ou RMN par exemple.

Référence :

[1] Vilmin et al. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 4056–4071

[2] Vilmin et al.. Analytica Chimica Acta 891 (2015) 79-89

Etude des interactions silice - silane par spectroscopie IR et modélisation multivariée

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des mécanismes de réaction du silane TESPT – un agent de couplage très utilisé dans l'industrie pneumatique – avec la silice en présence de 1,3-diphénylguanidine (DPG), un accélérateur utilisé lors de l'étape du mélangeage. Dans ce but, nous avons étudié par spectroscopie IR et par modélisation multivariée les interactions de chacun ces deux composés seul, puis les deux composés en mélange, à la surface de la silice en fonction de la température.

Les résultats obtenus montrent que la réactivité du TESPT d'une part et de la DPG d'autre part, peut être modélisée de manière satisfaisante par trois composantes, que ces composés soient seuls ou en mélange sur la silice. Nous avons vérifié que Le TESPT subit au-delà de la température ambiante préalablement une réaction d'hydrolyse suivie à plus haute température d'une réaction de greffage avec la silice ou de co-condensation avec une molécule voisine. La DPG adsorbée sur les groupements silanols de la silice, quant à elle, se regroupe en dimères en allant au-delà de la température ambiante, et s'implique dans un équilibre avec eux. Ces dimères se décomposent à plus haute température pour libérer de l'aniline en phase gaz et produire à la surface de la silice - sous vide dynamique - des composés qui semblent être des molécules de phenylcyanamide greffée à la silice, ou bien des oligomères de phenylcyanamide (et/ou d'aniline). Ces produits de surface peuvent-être rapidement hydrolysés en présence d'eau.

Si aucune espèce ou composante spécifique résultant de l'interaction de la DPG avec le TESPT n'a pu être mise en évidence, nos résultats montrent que le TESPT diminue la quantité des espèces produites (à la surface de silice) de la décomposition de la DPG sous vide dynamique, et que la DPG influe sensiblement sur la réactivité du TESPT en favorisant la formation de ponts siloxane.

Mots-clés :

Silice; bis[3-(triéthoxysilyl)propyl] tetrasulfane (TESPT); silanisation; co-condensation; hydrolyse; greffage; 1,3-diphénylguanidine (DPG); spectroscopie infrarouge; méthodes chimiométriques; modélisation multivariée; modélisation cinétique.

Study of silica-silane interactions by infrared spectroscopy and multivariate modelling

Abstract

This work deals with the study of the reaction mechanisms of silane TESPT - a coupling agent widely used in the pneumatic industry - with silica in the presence of 1,3-diphenylguanidine (DPG), an accelerator used during the step of mixing. For this purpose, we studied by IR spectroscopy and by multivariate modeling the interactions of each of these two compounds alone, then the two compounds in mixture, on the surface of the silica according to the temperature.

The results obtained show that the reactivity of TESPT on the one hand and DPG on the other hand, can be satisfactorily modeled by three components, whether these compounds are alone or mixed on the silica. We verified that the TESPT beyond the ambient temperature undergo a preliminary hydrolysis reaction followed at a higher temperature by a grafting reaction with the silica or by co-condensation with a neighboring molecule. As for the DPG - adsorbed on silanol groups of silica - it gathers in dimers by going beyond the ambient temperature, and it is involved in an equilibrium with them. These dimers decompose at a higher temperature to release aniline in the gas phase and produce on the silica surface - in dynamic vacuum - compounds that appear to be phenylcyanamide molecules grafted onto the silica or oligomers of phenylcyanamide (and / or aniline). These surface products can be quickly hydrolysed in the presence of water.

While no species or specific component resulting from the interaction of DPG with TESPT could be demonstrated, our results show that TESPT decreases the amount of species produced (at the silica surface) by the decomposition of the DPG in dynamic vacuum, and that DPG significantly influences the reactivity of TESPT by promoting the formation of siloxane bridging.

Keywords :

Silica; bis [3- (triethoxysilyl) propyl] tetrasulfane (TESPT); silanization; co-condensation; hydrolysis; grafting; 1,3-diphenylguanidine (DPG); infrared spectroscopy; chemometric methods; multivariate modeling; kinetic modeling.