

# Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides

Jérôme Minet

### ▶ To cite this version:

Jérôme Minet. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Chimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . pastel-00000759

# HAL Id: pastel-00000759 https://pastel.hal.science/pastel-00000759

Submitted on 31 Aug 2004

**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.





N°D'ORDRE :

# UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

# THÈSE

#### présentée pour obtenir le grade de

# DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI, ORSAY

Discipline : CHIMIE INORGANIQUE

par :

## M. MINET Jérôme

Sujet de la thèse :

# SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SILICATES DE CALCIUM HYDRATÉS HYBRIDES

Soutenue le: 02/12/2003 devant la commission d'examen:

M. Henri VAN DAMME, Rapporteur M. Daniel ZAMBON, Rapporteur M. Philippe BOCH, Président M. Nicolas LEQUEUX, Directeur de thèse M. Patrick JUDEINSTEIN M. Clément SANCHEZ Mme Angélique VICHOT, Invitée

Le guerrier ne pense pas en terme de victoire ou de défaite, ni même en terme de vie ou de mort, il combat pour accomplir sa destinée...

Miyamoto Musashi, Gorin no sho. (Des cinq éléments, 1643).

# Remerciements

Je souhaiterais en premier lieu remercier M. Henri Van Damme et M. Daniel Zambon de m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs, ainsi que tous les membres du jury: M. Sanchez, M. Boch, M. Judeinstein et Mme Vichot.

J'aimerais aussi remercier M. Philippe Boch d'avoir accepter que je finisse ma thèse dans son laboratoire, malgré des conditions d'arrivée assez... atypiques !

Mille(S) mercis à Roger Famery pour m'avoir fait participer activement à l'enseignement de la microscopie électronique à balayage durant l'année scolaire 2002-2003. Ce soutien m'a évité de manger des pissenlits (par la racine) toute l'année...

Je tiens particulièrement à remercier Nicolas Lequeux. Premièrement pour avoir confié à un métallurgiste un sujet traitant de l'hybridation de céramiques (ça n'a pas été facile tous les jours, mais comme l'a écrit Nietzsche "tout ce qui ne tue pas renforce"). Merci aussi d'avoir été à la fois mon directeur de thèse ainsi que mon responsable au quotidien. Merci enfin de m'avoir laissé une entière et pleine liberté sur la gestion de mon étude, sans pour autant en être désintéressé. (Finalement, on en a eu des résultats !)

Merci à l'infatigable Bruno Bresson pour son infaillible soutien sur cette formidable mais terrible machine qu'est la RMN, pour son consulting en ressources humaines et ses nombreuses séances de lecture. Merci aussi à Florence Babonneau pour ses conseils avisés (en particulier sur l'utilisation des tableurs !).

Le moment est venu de remercier l'ensemble des personnes qu'il m'a été donné de rencontrer et d'apprécier, sans lesquelles faire une thèse ne serait pas vraiment la même chose !

Au SESI: Alla la cosaque, Marie-Noëlle 100000V, Fred qui a un petit vélo dans la tête, Stéphane Berry-Berry.

Aux anciens du CMM: Jérôme et Gaëlle, Marie-Pierre, Geneviève, Arnaud le marathon-man, Florence, Isabelle ma colloc' d'ordi, Valerio mio palmo, et Sébastien qui hérite du reste (et du gros) du boulot ! Les thermites: Dame Fabienne, Charlie the excecutive woman, Philippe l'éternel boute-en-train, Sylvain le dandy-ludique (maintenant je peux le dire: merci pour le spectro !), Gwenn, Duñeska l'agent venu du...Vénézuéla, Laurentiu l'homme qui a lu l'intégrale de Balzac mérite qu'on le salut ici !, Samir en espérant que ça s'arrange, Caroline, Dominique et sa petite Juliette. Au PCSM: Hélène, Fabrice, David, Katy, Didier, Patrick, Alex et les autres...

The last but not the least: le LCMD: Lydie, Catherine (merci pour les gâteaux), Jacques le karate kid, Anne et ses photos d'Iran, Rémi le kung-fu boy, Julien l'homme de la route, Guy une fois, Jean, Caroline, Mister Manu, Cécile (merci pour ta manip et ses belles images!), Olivier les bons tuyaux... Bon courage à tous ceux qui vont entrer dans la carrière alors que leurs aînés n'y seront plus: Julie, Laetitia, Florence, Erwan, Benjamin, et qui sait Claire et Aurélie !

J'allais presque oublier mes poulains: Pierre-Yves, Martin et Blandine: bon courage pour la suite...

Merci à tous pour les excellents moments que l'on a passé...

Merci aussi à mes amis qui ont supporté sans mot dire pendant ces longues années mes explications sur mon travail ainsi que sur la physique en général ! A ce titre vous méritez plus que des remerciements...

Remerciements particuliers à l'ami Stéphane qui m'a toujours chaleureusement hébergé chaque fois qu'il y avait grève de RER (c'est dire !) ou en cas de rush critique. Merci Steph ! Sans toi je crois bien que j'aurai mis au moins trois mois de plus pour finir.

Je tiens enfin à remercier mes parents qui m'ont laissé m'embarquer -intrigués- dans cette galère sans vraiment comprendre où tout ça me mènerait. Maintenant que j'ai fini, je ne serais toujours pas dire exactement où tout cela m'a mené, mais en tout cas j'ai réussi à revenir au port (ce qui n'est pas si mal).

Mes derniers mots vont à Géraldine, que je remercie de tout mon cœur de m'avoir supporté par monts et par vaux, sans un sous vaillant, jamais disponible et avec la science pour amante...

A Baptiste (et je l'espère aux autres) qui trouveront sûrement tout ceci bien fantasque si un jour ils lisent cette étude, j'aimerais leur faire part de ces mots:

> ...Si tu sais méditer, observer et connaître Sans jamais devenir sceptique ou destructeur ; Rêver, mais sans laisser ton rêve être ton maître, Penser sans n'être qu'un penseur... Tu seras un homme, mon fils.

> > Rudyard Kipling

# Sommaire

INTRODUCTION    7      CHAPITRE 1:    SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    11      RESUME    12      1.1.    SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    13      1.1.1.    Introduction    13      1.1.2.    Classification des silicates    14      1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure générale    16      1.2.2.1.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.2.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.1.    Structure au phyllosilicate    19      1.2.4.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1    20      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de pour les C-S-H réels    31      1.3.	Remerciemen Sommaire	TS	2
CHAPITRE 1:    SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    11      RESUME    12      1.1.    SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    13      1.1.1.    Introduction    13      1.1.2.    Classification des silicates    14      1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure générale    16      1.2.2.1.    Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    20      1.2.7.    Synthèse des C-S-H    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.1.    Unités structurales de base	INTRODUCTIO	DN	7
RESUME    12      1.1. SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    13      1.1.1. Introduction    13      1.1.2. Classification des silicates    14      1.2. PHYLLOSLICATES    15      1.2.1. Généralités    15      1.2.2. Structure générale    16      1.2.2.1. Structures de base de la couche de silicium    16      1.2.2.2. Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3. De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4. Phyllosilicates 2:1    19      1.2.5. Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6. Phyllosilicates 2:1:1    21      1.3. SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1. Généralités    25      1.3.2. Synthèse des C-S-H    26      1.3.3. Microstructure des C-S-H    29      1.3.4.1. Unités structurales de base    29      1.3.4.2. Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H téels    31      1.3.4.2. Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H téels    31      1.3.4.2. Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H    33      1.4. C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES      31    1	CHAPITRE 1:	SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES	
1.1.    SILICATES HYDRATES LAMELLAIRES    13      1.1.1.    Introduction    13      1.1.2.    Classification des silicates    14      1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.    Structure de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1    20      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H idéal    30	RESUME		
1.1.1.    Introduction    13      1.1.2.    Classification des silicates    14      1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure générale    16      1.2.2.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.    Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Unité structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H	1.1. SILICAT	TES HYDRATES LAMELLAIRES	
1.1.2.    Classification des silicates    14      1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure générale    16      1.2.2.1.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.2.    Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILLCATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H    33      1.4.    C-S-H et PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39    2.1.    39      2.1.    DefINITIONS	1.1.1. Int	troduction	13
1.2.    PHYLLOSILICATES    15      1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.1.    Structure de base de la couche octaédrique    17      1.2.2.    Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39    31.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides.    39 </td <td>1.1.2. Cl</td> <td>assification des silicates</td> <td>14</td>	1.1.2. Cl	assification des silicates	14
1.2.1.    Généralités    15      1.2.2.    Structure générale    16      1.2.2.1.    Structure de base de la couche de silicium    16      1.2.2.1.    Structure de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    17      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H idéal    30      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39    31.1.      2.1.    D	1.2. Phyllo	DSILICATES	
1.2.2.    Structure générale	1.2.1. Ge	énéralités	15
1.2.2.1.    Structure de base de la couche de silicium	1.2.2. Str	ructure générale	16
1.2.2.2.    Structures de base de la couche octaédrique    17      1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39    31.1.      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.1.    Synthèse des hybrides de classe I    41	1.2.2.1.	Structure de base de la couche de silicium	
1.2.3.    De l'unité structurale au phyllosilicate    18      1.2.4.    Phyllosilicates 1:1    19      1.2.5.    Phyllosilicates 2:1    20      1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1    23      1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    26      1.3.4.    Structure des C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39    2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.1.    Matériaux composites et dispersés    40    41    2.2.1.1.    Synthèse des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41    2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    <	1.2.2.2.	Structures de base de la couche octaédrique	
1.2.4.    Phyllosilicates 1:1	1.2.3. De	e l'unité structurale au phyllosilicate	
1.2.5.    Phyllosilicates 2:1	1.2.4. Ph	nyllosilicates 1:1	19
1.2.6.    Phyllosilicates 2:1:1	1.2.5. Ph	nyllosilicates 2:1	
1.3.    SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)    25      1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2:    PHYLLOSILICATES HYBRIDES      39    2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.1.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	1.2.6. Ph	<i>nyllosilicates 2:1:1</i>	
1.3.1.    Généralités    25      1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES      9      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synt	1.3. SILICAT	TES DE CALCIUM HYDRATES (C-S-H)	
1.3.2.    Synthèse des C-S-H    26      1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.    Unités structurales de base    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H.    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES      77      RESUME    38      2.1.    DEFINITIONS    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation in situ    43	1.3.1. Gé	énéralités	
1.3.3.    Microstructure des C-S-H    27      1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES HYBRIDES    37      RESUME    38    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	1.3.2. Sy	nthèse des C-S-H	
1.3.4.    Structure des lamelles de C-S-H    29      1.3.4.1.    Unités structurales de base    29      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal    30      1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2:    PHYLLOSILICATES HYBRIDES      77      RESUME    38      2.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	1.3.3. Mi	icrostructure des C-S-H	
1.3.4.1.Unités structurales de base291.3.4.2.Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal301.3.4.3.Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels311.3.4.4.Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H331.4.C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:135CHAPITRE 2:PHYLLOSILICATES HYBRIDES37RESUME382.1.DEFINITIONS392.1.1.Matériaux composites et matériaux hybrides392.1.2.Hybrides interstratifiés et dispersés402.2.METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES412.1.1.Synthèses des hybrides de classe I412.1.1.Synthèse par intercalation412.1.2.Synthèse par polymérisation in situ2.1.3.Synthèses par précipitation	1.3.4. Str	ructure des lamelles de C-S-H	
1.3.4.2.    Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal	1.3.4.1.	Unités structurales de base	
1.3.4.3.    Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels.    31      1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H.    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES      77      RESUME    38      2.1.    DEFINITIONS.    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides.    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	1.3.4.2.	Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal	
1.3.4.4.    Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H.    33      1.4.    C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:1    35      CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES.    37      RESUME    38    39      2.1.    DEFINITIONS.    39      2.1.1.    Matériaux composites et matériaux hybrides.    39      2.1.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés.    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	1.3.4.3.	Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels	
1.4.C-S-H ET PHYLLOSILICATES 2:135CHAPITRE 2: PHYLLOSILICATES HYBRIDES37RESUME382.1.DEFINITIONS2.1.1.Matériaux composites et matériaux hybrides392.1.2.2.1.2.Hybrides interstratifiés et dispersés402.2.METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES412.2.1.Synthèses des hybrides de classe I412.2.1.2.Synthèse par intercalation412.2.1.3.Synthèses par précipitation	1.3.4.4.	Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H	
CHAPITRE 2:PHYLLOSILICATES HYBRIDES37RESUME382.1.DEFINITIONS2.1.1.Matériaux composites et matériaux hybrides392.1.2.2.1.2.Hybrides interstratifiés et dispersés402.2.METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES412.2.1.Synthèses des hybrides de classe I412.2.1.2.Synthèse par intercalation412.2.1.3.Synthèses par précipitation	1.4. C-S-H	ET PHYLLOSILICATES 2:1	
RESUME382.1. DEFINITIONS392.1.1. Matériaux composites et matériaux hybrides392.1.2. Hybrides interstratifiés et dispersés402.2. METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES412.2.1. Synthèses des hybrides de classe I412.2.1.1. Synthèse par intercalation412.2.1.2. Synthèse par polymérisation in situ432.2.1.3. Synthèses par précipitation45	CHAPITRE 2:	PHYLLOSILICATES HYBRIDES	
2.1. DEFINITIONS	RESUME		38
2.1.1    Matériaux composites et matériaux hybrides	2.1 DEFINIT	FIONS	39
2.1.1.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    Hybrides interstratifiés et dispersés    40      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	2.11 $M$	atériaux composites et matériaux hybrides	39
2.1.2.    Hybrides thershadgles of dispersestance    10      2.2.    METHODES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES    41      2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	2.1.1. Hit	vhrides interstratifiés et dispersés	40
2.2.1.    Synthèses des hybrides de classe I    41      2.2.1.1.    Synthèse par intercalation    41      2.2.1.2.    Synthèse par polymérisation in situ    43      2.2.1.3.    Synthèses par précipitation    45	2.2. METHO	DES DE SYNTHESE DE PHYLLOSILICATES HYBRIDES	41
2.2.1.1.Synthèse par intercalation412.2.1.2.Synthèse par polymérisation in situ432.2.1.3.Synthèses par précipitation45	2.2.1 Sv	nthèses des hybrides de classe I	41
2.2.1.2.Synthèse par polymérisation in situ432.2.1.3.Synthèses par précipitation45	2 2 1 1	Synthèse par intercalation	41
2.2.1.3. Synthèses par précipitation	2.2.1.2	Synthèse par polymérisation in situ	43
	2.2.1.3	Synthèses par précipitation	

2.2.2. Synthèses d'hybrides de classe II	46
2.2.2.1. Synthèses post creatione d'hybrides de classe II	46
2.2.2.2. Synthèses ab initio d'hybrides de classe II	47
2.2.3. Bilan sur les méthodes de synthèse	50
2.3. STRUCTURE DES FEUILLETS INORGANIQUES DANS LES PHYLLOSILICATES HYBRID	es. 51
2.3.1. Feuillets obtenus par méthode post creatione	51
2.3.2. Feuillets obtenus par méthode ab initio	51
CHAPITRE 3: SYNTHESE DE C-S-H HYBRIDES	56
Resume	57
3.1. SYNTHESE DE C-S-H HYBRIDES DE CLASSE I	58
3.2. SYNTHESE DE C-S-H HYBRIDES DE CLASSE II	60
3.2.1. Positionnement de l'étude	60
3.2.2. Principes de synthèse des C-S-H hybrides	61
3.2.2.1. La méthode sol-gel	61
3.2.2.2. Synthèse de C-S-H par voie sol-gel	61
3.2.3. Modes opératoires	62
3.2.3.1. Etapes de synthèses et mécanismes réactionnels	62
3.2.3.2. Composition des hybrides synthétisés	65
3.2.3.3. Synthèse "aqueuse" de C-S-H hybrides	66
3.2.3.4. Synthèse "alcoolique" de C-S-H hybrides	67
CHAPITRE 4: ORGANO-SILANES DE CALCIUM	68
Resume	69
4.1. C-S-H de reference	70
4.1.1. Données expérimentales	70
4.1.2. Analyses	73
4.2. ORGANO-SILANES DE CALCIUM SYNTHETISES PAR VOIE "ALCOOLIQUE"	74
4.2.1. Synthèses avec les radicaux aliphatiques	74
4.2.1.1. Données expérimentales	74
4.2.1.2. Structure des organo-silanes de calcium obtenus	84
4.2.2. Synthèse avec le radical fonctionnel Phényle	89
4.2.3. Conclusion sur les organo-silanes de calcium obtenus par voie alcoolique	? 91
4.3. ORGANO-SILANES DE CALCIUM SYNTHETISES PAR VOIE "AQUEUSE"	92
4.3.1. Synthèses avec les radicaux aliphatiques	92
4.3.1.1. Données expérimentales	92
4.3.1.2. Structure des organo-silanes de calcium formés	95
4.3.2. Synthèse avec le radical fonctionnel Vinyle	97
4.3.3. Synthèse avec le radical Aminopropyle	99
4.3.4. Conclusion sur les organo-silanes de calcium obtenus par voie aqueuse	101
4.4. DISCUSSION	102
4.4.1. Comparaison entre les méthodes de synthèse par voie alcoolique et aqueu 102	ise
4.4.2. Co-assemblage ou réplication ?	104
4.4.2.1. Radicaux organiques de faible taille	105
4.4.2.2. Radicaux organiques de taille importante	106

CHAPITRI	5: C-S-H HYBRIDES	111
RESUME .		
5.1. In	TRODUCTION	
5.2. RA	DICAUX ALIPHATIQUES	115
5.2.1.	Série M-C-S-H	
5.2.2.	Série E-C-S-H	119
5.2.3.	Série B-C-S-H	
5.2.4.	Série O-C-S-H	
5.3. RA	DICAUX FONCTIONNELS	
5.3.1.	Série V-C-S-H	
5.3.2.	Série A-C-S-H	131
5.3.3.	Série P-C-S-H	134
5.4. Di	SCUSSION	
5.4.1.	Comparaison entre les différentes séries	
5.4.2.	Hybride homogène ou hétérogène ?	
ANNEXES		
Annexe 1	: CONDITIONS EXPERIMENTALES	
Réactif.		
Prépar	tion des échantillons	153
Analyse	s chimiques	
Diffrac	ion des Rayons X	153
FŤIR	·	
$RMN\ldots$		154
ANNEXE 2	: ANALYSES CHIMIQUES DES ORGANO-SILANES DE CALCIUM REALISES F	AR VOIE
"ALCOOLI	)UE"	
ANNEXE 3	: DIFFRACTOGRAMMES X AUX PETITS ANGLES DES C-S-H HYBRIDES	
RÉFÉREN	CES	

# Introduction

Ignoti nulla cupido.

Ovide, l'Art d'aimer.

Les matériaux nanocomposites organique/inorganique sont l'enjeu d'un développement industriel majeur depuis les années 1950. Tirant bénéfice de l'association au niveau moléculaire de leurs deux composantes, ils sont aujourd'hui couramment employés dans des applications de surface comme: les peintures, les revêtements de surfaces (hydrophobe, anticorrosion, antirayure, etc.), les adhésifs, les verres de spécialité (antireflets, photochromiques, autonettoyants, etc.) [1-3].

Récemment, un intérêt s'est développé pour les approches de synthèse bio-minérales de matériaux hybrides organique/inorganique massiques.

La nature développe en effet une remarquable diversité d'organismes mettant à profit les effets d'une telle synergie: coquillages, carapaces, os, dents, etc. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques uniques du point de vue de leur ténacité, de leur résilience, de leur résilience à la flexion, etc., et ce pour des teneurs en phase organique extrêmement faibles.

La compréhension et la reproduction des stratégies d'association des phases organique et inorganique utilisées par la nature ouvrent donc de larges perspectives en ce qui concerne la réalisation de matériaux de synthèse aux propriétés atypiques.

Les matériaux développés à partir de ces recherches concernent à ce jour les domaines d'applications variés tels que la mécanique, l'optique, l'électronique, la catalyse, la synthèse de molécules énantiomères, le développement de membranes, la biologie etc. [4-8]

Cette démarche se retrouve également dans le domaine des matériaux cimentaires, dans lesquels des associations organique/inorganique sont couramment utilisées.

Le ciment est un mélange de calcaire, d'argile et de gypse porté à 1450°C dont les propriétés de liant hydraulique, d'ouvrabilité et de durabilité sont utilisées industriellement depuis le milieu du XIXème siècle. Cependant, les molécules organiques n'ont été que récemment incorporées dans le ciment dans l'objectif principal d'améliorer son ouvrabilité sur le terrain, en ajoutant des: retardateurs de prise, "superplastifiants", agents entraîneurs d'air...

En ce qui concerne l'amélioration des propriétés mécaniques du ciment par l'emploi de molécules organiques, la plus remarquable réalisation actuelle sont les ciments "MDF" (Macro Defect Free cement). Dans ces ciments, une association moléculaire du polymère d'alcool-polyvinylique (PVA) avec les phases d'aluminates de calcium augmente le module de flexion de 10 MPa à 150 MPa, ce qui font des MDF des ciments de très hautes performances.

Cependant, ces propriétés exceptionnelles des MDF ne sont pas dues à des interactions spécifiques entre la phase polymérique et les hydrates de ciment, mais sont plutôt la conséquence de la réduction globale de la porosité du matériau (la porosité étant le facteur limitant principal des charges à la rupture des matériaux fragiles) [9-11].

Quelle(s) stratégie(s) faut-il alors employer pour faire interagir des molécules organiques et les hydrates de ciment afin de développer de nouvelles propriétés pour les matériaux cimentaires?

Dans cette problématique, une des voies les plus prometteuses est de contrôler au niveau moléculaire la texture des hydrates de ciments par association avec des phases organiques.

Dans les ciments ordinaires, la phase majoritaire à l'origine des propriétés cohésives des matériaux sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Les C-S-H sont des matériaux nanocristallins lamellaires formant des empilements de faible extension spatiale (de l'ordre d'une centaine d'Angströms).

Pour développer des interactions entre des molécules organiques et les C-S-H, des approches visant à reproduire des stratégies bio-minérales ont été récemment entreprises. Matsuyama et Young, en se basant sur des résultats d'intercalations de polymères entre les feuillets de minéraux argileux, ont les premiers employé des stratégies d'intercalation afin d'insérer différents polymères entre les feuillets de C-S-H. Ils ont ainsi pu observer que certains polymères comme l'alcool-polyvinylique (PVA) et le polydiallyldiméthylamonium (PDDMA) avaient tendance à s'intercaler entre les feuillets de C-S-H lors de la formation de ces derniers à partir d'une solution aqueuse [12-14].

Puis, Popova et al. [15] ainsi que Merlin et al. [16] se sont basés sur cette approche pour tenter de réaliser l'intercalation d'autres types de polymères entre les lamelles de C-S-H, voire de réitérer les expériences de Matsuyama et al. Cependant aucune de leurs expériences n'a confirmé les observations de la première équipe. Les résultats de Matsuyama et al. sont donc sujet à controverse.

Nous pouvons alors remarquer que -a contrario des argiles- les empilements de C-S-H ne sont pas gonflants. Dès lors, l'emploi de stratégies d'intercalation ne semble pas très favorable pour la réalisation d'hybrides polymères/C-S-H, puisque cette stratégie est basée directement sur la capacité des lamelles à accommoder des molécules organiques dans leur interfeuillet (c'est à dire est basée sur la capacité de gonflement des empilements). Pour réaliser des hybrides organique/C-S-H, nous avons donc choisi de nous orienter vers un nouveau type d'approche consistant à développer des interactions fortes entre des molécules organiques et les C-S-H.

Cette approche consiste plus précisément à greffer directement de façon covalente des molécules organiques sur les feuillets de C-S-H au cours de leur synthèse.

Pour y parvenir nous avons développé une méthode de synthèse de C-S-H hybrides par voie sol-gel qui consiste à faire précipiter le matériau à partir d'un mélange homogène de précurseurs en solution.

Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier l'influence de la taille et de la teneur des radicaux organiques sur la formation des C-S-H hybrides.

Nous avons pour cela employé des radicaux aliphatiques allant du méthyle jusqu'à l'octadécyle. En outre, nous avons sondé l'influence de la nature du groupement organique utilisé sur la formation des C-S-H hybrides en utilisant les radicaux: vinyle, phényle et aminopropyle.

La caractérisation des matériaux hybrides obtenus s'est faite principalement par l'utilisation de la diffraction des rayons X, de la spectrométrie infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire.

Ces méthodes d'investigation ont eu pour principal objectif de déterminer la nature des phases hybrides observées. Elles nous ont permis en particulier d'observer la formation de phases adoptant une structure de type C-S-H pour des teneurs et des tailles de radicaux organiques peu importantes. Puis la résonance magnétique nucléaire a été employée afin de démontrer qu'il existait bien une association structurale entre les atomes de silicium portant les radicaux organiques et les autres atomes de silicium. Nous avons ainsi pu montrer que les phases ayant une structure de type C-S-H étaient bien des C-S-H hybrides.

# Chapitre 1:

# Silicates hydratés lamellaires

De omni re scibili... ...et quibusquam aliis.

Pic de la Mirandole... ... et Voltaire.

# Résumé

Nous nous intéresserons dans cette étude à deux types de silicates hydratés lamellaires.

Le premier est constitué par les phyllosilicates hydratés (smectites, vermiculites et pseudo-chlorites). Le deuxième est formé par les silicates de calcium hydratés (C-S-H).

Les deux types de matériaux adoptent un mode d'organisation multi-échelle. Ces minéraux sont en effet composés d'agglomérats, les agglomérats sont formés par un assemblage de particules, les particules sont constituées d'empilements de feuillets (les feuillets étant séparés par un interfeuillet d'eau), enfin, les feuillets sont constitués d'empilements de couches atomiques.

La différence entre ces deux types de matériaux réside principalement dans la nature et la structure de leurs couches atomiques:

- les feuillets de phyllosilicates hydratés sont constitués par une couche cationique en coordinence octaédrique encadrée par deux couches de silicium en coordinence tétraédrique décrivant un motif hexagonal. Leur structure est notée:  $Te(Q^3)$  Oc  $Te(Q^3)$ .

- les silicates de calcium hydratés adoptent une structure formée par une double couche pseudo-octaédrique (heptaédrique) de calcium encadrée par deux couches de chaînes de silicium. Cette structure est notée:  $Te(Q^1 Q^2)$  OcOc  $Te(Q^1 Q^2)$ .

# 1.1. Silicates hydratés lamellaires

## 1.1.1. Introduction

Nous savons aujourd'hui que le silicium est un constituant majeur de l'univers [17]. Présent dans les astres, les gaz interstellaires et les poussières cosmiques, il est le septième élément le plus abondant de l'univers (derrière l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le carbone, l'azote et le néon). C'est donc l'élément métallique le plus abondant de l'univers.

Sur Terre, la répartition des éléments est encore plus remarquable puisque le silicium est l'élément le plus abondant (27,72 %) juste après l'oxygène (46,60 %) [18]. Sa présence s'y décline d'ailleurs avec une étonnante diversité, aussi bien dans le monde des minéraux que dans le monde des biomatériaux et est même indispensable à la biochimie du monde du vivant (plantes, bactéries)...

Dans le monde minéral, les minéraux silicatés -ou silicates- occupent donc une place privilégiée. Composés d'unités  ${SiO_4}$  (voir chapitre 1.1.2), ils constituent plus de 90 p.100 de la masse de la croûte terrestre [18], et forment le groupe de minéraux le plus vaste que nous connaissons sur Terre (voir Tableau 1. 1).

minéral	% massique
feldspaths	60
pyroxènes et amphiboles	17
quartz	12
micas	4

Tableau 1. 1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre.

Leur abondance, leur diversité et leur accessibilité sont autant de qualités qui ont suscité l'intérêt chez l'homme. L'homo habilis, le premier, les a utilisé pour en faire les premiers outils de l'histoire de l'humanité. Dès lors, leur utilisation a jalonné l'évolution de l'homme, qui n'a eu de cesse de se les approprier.

De nos jours, les silicates sont employés couramment dans de nombreux domaines de l'industrie, aussi bien de manière directe (matière première des céramiques, verres, matériaux de construction) que pour réaliser des produits plus élaborés (papiers, peintures, cosmétiques, plastiques). C'est à ce titre que de nombreuses recherches sont menées aujourd'hui, visant à développer des matériaux silicatés de haute technologie (catalyse, matériaux composites, biomatériaux)...

### 1.1.2. Classification des silicates

Les silicates forment une classe de matériaux extrêmement vaste, en composition, en structure, et en propriétés. Pour établir une classification de ces minéraux, il est d'usage d'employer des critères cristallochimiques. Comme les atomes de silicium sont presque toujours en coordinence tétraédrique et que les tétraèdres se connectent toujours entre eux par le sommet [19], il est alors commode de considérer l'arrangement de ces unités entre elles pour établir une classification des minéraux (plutôt que de les classer selon leur groupe d'espace). Dès lors, on retrouve les groupes de silicates bien connus [19], voir Figure 1. 1:

- <u>les nésosilicates</u>: silicates formés de tétraèdres de silicium indépendants des uns des autres (la forstérite par exemple)
- <u>les sorosilicates</u>: silicates formés de groupes finis de tétraèdres (thortveitite). Si les tétraèdres s'organisent en anneaux, ils forment le sous-groupe des *cyclosilicates* (béryl)
- <u>les inosilicates</u>: silicates formés de chaînes de tétraèdres (wollastonite). Dans lesquels on peut distinguer deux sous-groupes principaux: les *pyroxènes* (dont le motif de la chaîne silicatée est constitué de deux tétraèdres de silicium), et les *amphiboles* (constitués de chaînes unies)
- <u>les phyllosilicates</u>: (dits silicates lamellaires) dans lesquels les tétraèdres de silicium forment des plans (argiles, micas)
- <u>les tectosilicates</u>: silicates dont les tétraèdres s'organisent de façon tridimensionnelle (quartz, feldspaths, zéolites)
- <u>les hétérosilicates</u>: classe de silicates dans lesquels l'ordre entre les tétraèdres ne prédomine plus, et dans lesquels plusieurs modes d'arrangement entre les tétraèdres de silicium coexistent (clinozoïsite).



Figure 1.1: Classification des silicates.

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons spécifiquement à deux types de silicates hydratés lamellaires: les silicates de calcium hydratés (notés C-S-H) et les phyllosilicates. Nous nous proposons de décrire dans un premier temps la structure des phyllosilicates, de façon à mettre en relief les spécificités structurelles des C-S-H par la suite.

# 1.2. Phyllosilicates

# 1.2.1. Généralités

Les phyllosilicates comptent plus de 200 variétés de minéraux différents [20, 21], parmi lesquelles on trouve les groupes très importants des micas et des argiles [18]. Les minéraux de ce groupe présentent un certain nombre de spécificités remarquables:

 La première est qu'il est difficile de décrire les phyllosilicates comme un groupe partageant une série de propriétés communes, puisqu'elles ne sont en général représentatives que de certains sous-groupes, et non de l'ensemble des minéraux. Cependant, ils présentent tous la propriété d'être facilement clivable selon leur plan basal (ce qui est lié à leur structure commune).

Malgré l'absence de propriétés communes, nous pouvons quand même rappeler celles du sous-groupe des argiles: plasticité, propriétés d'hydratation et d'absorption, durcissement en température (ces propriétés dépendent fortement de l'état d'hydratation des minéraux).

- Au niveau structural, ils présentent le même mode d'organisation multi-échelle. En effet, les phyllosilicates sont composés d'agglomérats, ces agglomérats sont composés de particules, chacune des particules est composée d'un empilement de lamelles (ou feuillets), une lamelle étant composée d'une couche planaire formée par un cation en coordinence octaédrique encadrée d'une ou deux couches planaires de silicium en coordinence tétraédrique (voir Figure 1. 2).

Les phyllosilicates peuvent se définir comme des silicates ayant une structure bidimensionnelle tripériodique, ordonnés jusqu'à un ordre mésoscopique (voir Figure 1. 2).



**Figure 1. 2:** Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles d'observation.

# 1.2.2. Structure générale

En l'absence de propriétés macroscopiques communes, il a pendant longtemps été très difficile de classer et de définir les phyllosilicates comme tels. Cependant l'apport des techniques d'investigations structurales, telle que la diffraction des rayons X, a permis de résoudre complètement leur structure et de définir le groupe des phyllosilicates comme étant des matériaux possédant le même mode d'organisation des atomes de silicium.

#### 1.2.2.1. Structure de base de la couche de silicium

Par définition (cf. chapitre 1.1.2), les atomes de silicium dans les phyllosilicates s'organisent selon un motif hexagonal planaire.

Dans cet agencement, chaque atome de silicium est tétra-coordonné (c'est à dire au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène). Pour être dans une configuration planaire régulière, chacun des tétraèdres partage les trois sommets de sa base avec trois tétraèdres voisins (l'oxygène apical -du sommet principal- étant non engagé), voir Figure 1. 3.



Figure 1. 3 : Agencement des atomes dans la couche tétraédrique.

Selon les notations en vigueur dans la cristallochimie des silicates [19], les tétraèdres de silicium sont en configuration  $Q^3$  (nombre de coordinence),  $L^1$  (liés par les sommets). La monocouche d'atomes est couramment qualifiée de tétraédrique, et notée Te.

Nous pouvons alors distinguer dans cette couche tétraédrique trois plans atomiques parallèles: un plan formé par les atomes d'oxygène de la base des tétraèdres, un plan atomique de silicium et un plan d'oxygènes apicaux (voir Figure 1. 3).

En outre, nous pouvons remarquer que les tétraèdres de silicium décrivent des motifs hexagonaux. La maille primitive de cet agencement peut être décrite avec un motif pyroxénique  $Si_2O_5$  (voir Figure 1. 4). Ce mode d'arrangement structural est commun à tous les phyllosilicates et caractérise l'ensemble du groupe minéral.



Figure 1. 4 : Motifs hexagonaux dans la couche tétraédrique de silicium des minéraux phylliteux, vus selon un axe respectivement normal et parallèle à la maille primitive.

#### 1.2.2.2. Structures de base de la couche octaédrique

La couche octaédrique est également planaire. Elle est formée par un cation métallique hexa-coordonné (le cation occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets sont des atomes d'oxygène). Dans cette configuration planaire régulière, chacun des oxygènes est partagé par trois octaèdres voisins, qui se trouvent ainsi liés par leurs arêtes (voir Figure 1. 5).

Comme précédemment, nous pouvons observer que cette couche est formée par l'empilement de trois plans atomiques parallèles: un plan cationique central encadré de deux plans d'atomes d'oxygène. La mono-couche est qualifiée d'octaédrique, et notée Oc.



Figure 1. 5 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique.

En fonction de la nature divalente ou trivalente du cation, il est en outre possible de distinguer deux types de couche octaédrique:

- <u>si le cation est divalent</u> (ex Mg<sup>2+</sup>) tous les octaèdres sont occupés, <u>la couche est dite</u> <u>trioctaédrique</u>. Si la mono-couche est isolée, la neutralité électrique est atteinte si tous les oxygènes sont hydroxylés (comme dans la Brucite Mg(OH)<sub>2</sub>).
- <u>si le cation est trivalent</u> (ex Al<sup>3+</sup>) seuls deux octaèdres sur trois sont occupés, <u>la couche</u> <u>est dite dioctaédrique</u>. Là encore, si la mono-couche est isolée la neutralité électrique est atteinte si tous les oxygènes sont hydroxylés (cas de la Gibbsite Al(OH)<sub>3</sub>).

# 1.2.3. De l'unité structurale au phyllosilicate

Il convient maintenant de passer de la description d'unités structurales de base à celle des phyllosilicates. Cette étape est complexe, car elle consiste à passer de la description de plans atomiques infinis et parfaits, à la description précise de minéraux lamellaires réels.

Pour y parvenir, il faut considérer tout d'abord les paramètres caractérisant la structure intrinsèque d'une lamelle individuelle:

- le mode d'association des couches tétraédrique et octaédrique entre elles,
- le caractère tri ou dioctaédrique du plan octaédrique,
- le caractère continu ou discontinu du plan octaédrique,
- les défauts structuraux, la taille finie des feuillets, ainsi que leur forme.

Mais il faut aussi considérer les paramètres décrivant le mode d'empilement des lamelles dans une particule de taille finie:

- le nombre de lamelles d'un empilement (pouvant varier d'un dizaine à une centaine),
- la nature, et l'épaisseur de l'espace interfoliaire,
- le caractère mono ou polyphylliteux d'un empilement. En cas d'interstratification, il faut déterminer le mode de succession entre les feuillets de natures différentes (alternance régulière, distribution aléatoire, etc.),
- la polytypie, c'est à dire caractériser la façon dont s'oriente un feuillet par rapport à ses voisins (empilement ordonné, semi-ordonné, à désordre translationnel, à désordre turbostratique (i.e. translationnel et rotationnel) [22]).

Tous ces paramètres sont indispensables pour rendre compte de la grande variété du groupe des phyllosilicates. Cependant, notre objectif ici n'est pas de le décrire exhaustivement, mais est plutôt de donner une description de structures moyennes, susceptibles de représenter l'ensemble des minéraux de ce groupe. C'est pourquoi nous nous restreindrons à la description des phyllosilicates ayant les caractères suivants (voir Figure 1. 6):

- couche octaédrique continue,
- monophylliteux (non interstratifiés),
- sans rendre compte ni des défauts structuraux, ni de la taille et de la forme des feuillets, ni de leur polytypie.

Les minéraux modèles que nous allons décrire forment trois sous-groupes distincts: les phyllosilicates "1:1", "2:1" et "2:1:1" et peuvent servir de base à la description des minéraux appartenant aux sous-groupes non développés de l'arborescence de la Figure 1. 6 [23].



Figure 1. 6 : Les différents sous-groupes de phyllosilicates.

## 1.2.4. Phyllosilicates 1:1

Un premier mode d'agencement consiste à associer une seule couche tétraédrique à la couche octaédrique. C'est le sous-groupe des phyllosilicates 1:1, ou Te Oc.

Dans ce mode d'organisation deux oxygènes sur trois d'un plan d'oxygène de la couche octaédrique sont les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique. Le tiers des atomes d'oxygène restant, ainsi que l'autre couche d'atomes d'oxygène de la couche octaédrique sont hydroxylés (voir Figure 1. 7).



Figure 1.7: Structure et maille primitive des phyllosilicates 1:1.

Si l'on observe leur structure selon l'axe  $\vec{c}$ , normal au feuillet, on peut mettre en évidence des cavités hexagonales à l'intérieur desquelles se trouve un groupement OH appartenant à la couche octaédrique (voir Figure 1. 7). On peut, en outre, définir une maille orthorhombique primitive représentative de la globalité de la structure. Pour déterminer la composition de la maille, il faut toutefois considérer la nature du cation de la couche octaédrique.

Dioctaédrique	Trioctaédrique	charge: (e <sup>.</sup> /maille)
kaolinite Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	lizardite Si <sub>4</sub> Mg <sub>6</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	0

Ceci nous amène à définir deux familles de phyllosilicates 1:1: celle de nature dioctaédrique de type kaolinite, et celle de nature trioctaédrique de type lizardite (voir Tableau 1. 2):

Tableau 1. 2 : Classification des phyllosilicates 1:1.

De nombreux minéraux appartenant à ces familles présentent des substitutions atomiques dans leur couche Te et/ou Oc (minéraux de type antigorite ou de type berthiérine). Néanmoins, ces substitutions ne modifient pas la neutralité électrique des feuillets. De sorte qu'il n'existe pas dans la nature de phyllosilicates 1:1 ayant de feuillet chargé.

Dans une particule de phyllosilicates 1:1, l'empilement des feuillets se fait de telle sorte que la couche Oc d'un feuillet soit face à la couche Te du feuillet voisin. Ce mode d'organisation engendre des interactions de Van der Waals importantes entre les feuillets de l'empilement (plans OH face aux plans O). En conséquence, l'espace interfoliaire (aussi appelé interfeuillet), qui constitue dans les phyllosilicates l'espace entre deux feuillets consécutifs (et qui est généralement occupé par des cations compensateurs et/ou de l'eau), est inexistant dans les phyllosilicates 1:1. Ces minéraux ne sont donc ni gonflants, ni exfoliables.

Ayant la structure la plus simple des phyllosilicates (Te Oc), et n'ayant pas d'interfeuillet, les phyllosilicates 1:1 ont donc la plus faible distance basale de tout le groupe minéral. C'est pourquoi certains auteurs les dénomment aussi les "phyllosilicates à 7 Å".

### 1.2.5. Phyllosilicates 2:1

Un deuxième mode d'agencement des unités structurales de base consiste à associer une couche tétraédrique de chaque côté de la couche octaédrique. C'est le sous-groupe des phyllosilicates 2:1, ou Te Oc Te.

Dans ce mode d'organisation deux oxygènes sur trois des plans d'oxygènes de la couche octaédrique sont les oxygènes apicaux des couches tétraédriques. Le tiers des oxygènes non engagés sont hydroxylés et se trouvent au centre des cavités hexagonales (voir Figure 1. 8).



Figure 1. 8 : Structure des phyllosilicates 2:1.

On peut, comme précédemment, définir une maille orthorhombique primitive de même base  $(\vec{a}, \vec{b})$  que celle des phyllosilicates 1:1 (voir Figure 1. 7). Chacune des mailles contient quatre cavités hexagonales. Notons de plus, que les cavités hexagonales supérieures et inférieures d'un même feuillet ne sont pas d'aplomb, mais décalées de  $\vec{a}/3$ .

Là encore, il est nécessaire de définir deux familles de phyllosilicates 2:1, en fonction de la nature du cation de la couche octaédrique: les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques de la famille de la pyrophyllite, et ceux de nature trioctaédriques de la famille du talc (voir Tableau 1. 3):

Dans tous les phyllosilicates 2:1 autre que le talc et la pyrophyllite, il existe des substitutions isomorphes des cations du feuillet par des cations de charge différente.

Ces substitutions ont pour conséquence de rompre la neutralité électrique du feuillet. L'édifice cristallin devant rester neutre dans son ensemble, la compensation de ces charges négatives se fait par la présence dans l'espace interfoliaire de cations compensateurs (hydratés ou non). La quantité et la localisation des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et/ou octaédrique conduit à distinguer plusieurs sous-groupes de minéraux, que l'on peut classer en fonction de leur charge par maille (voir Tableau 1. 3).

Par exemple, nous pouvons voir dans ce tableau que les smectites constituent le sousgroupe de phyllosilicates 2:1 dont la charge par maille est la plus faible. Ce sous-groupe englobe une série de minéraux dont la charge (en électrons par maille) varie continûment en fonction de la localisation des substitutions: depuis 0,4 pour la montmorillonite et l'hectorite (dont la charge n'est due qu'à des substitutions dans la couche octaédrique) jusqu'à 1,2 pour la beidellite et la saponite (dont la charge n'est due qu'à des substitutions dans la couche tétraédrique).

Dioctaédrique	Trioctaédrique	charge: (e <sup>-</sup> /maille)	
pyrophyllite	talc	0	
Si <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	$S_{18} Mg_6 O_{20} (OH)_4$	-	
SINC	ctites		
montmorillonite	hectorite	0.4	
$Si_8~(Al_{4\text{-y}}Mg_y)~O_{20}~(OH)_4$ , $M^+{}_y.nH_2O$	$Si_8~(Mg_{6\text{-y}}Li_y)~O_{20}~(OH)_4$ , $M^+{}_y{}.nH_2O$	0,4	
beidellite	lite saponite		
(Si_{8-x}Al_x) Al_4 O_{20} (OH)_4 , M^+{}_x.nH_2O	$(\rm Si_{8\text{-}x}Al_x)~Mg_6~O_{20}~(OH)_4$ , $\rm M^+_x.nH_2O$	1,2	
vermiculites			
$(Si_{8\text{-}x}Al_x)~(Al_{4\text{-}y}Mg^{2+}_y)~O_{20}~(OH)_4$ , $M^+{}_{x+y}{}.nH_2O$	$(\mathrm{Si}_{8\text{-x}}\mathrm{Al}_x)~(\mathrm{Mg}_{6\text{-y}}\mathrm{N}^{3+}_y)~\mathrm{O}_{20}~(\mathrm{OH})_4$ , $\mathrm{M}^+{}_{x\text{-y}}{}.\mathrm{n}\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	1,2 à 1,8	
micas			
muscovite	phlogopite	2	
(Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> ) Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub>	(Si_6Al_2) Mg_6 O_{20} (OH)_4 , K_2	0 0,4 à 1,2 1,2 à 1,8 2 4	
margarite	clintonite	1	
(Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> ) Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub>	(Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> ) Mg $_6$ O $_{20}$ (OH) $_4$ , Ca $_2$	т	

Tableau 1. 3 : Classification des phyllosilicates 2:1.

Le seul mode d'organisation possible d'un empilement de feuillets de phyllosilicates 2:1, consiste en ce que les couches Te de feuillets consécutifs soient en vis à vis.

Cet agencement engendre des interactions de Van der Waals faibles entre les feuillets de l'empilement (plans O face aux plans O).

Cependant, la présence en quantité plus ou loin importante de cations compensateurs et/ou d'eau entre les feuillets influe sur ces interactions:

- La présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire ajoute un caractère ionique aux interactions entre feuillets. Ce caractère est d'autant plus fort que la charge par maille est grande. Le cas extrême étant représenté par le sous-groupe des micas dit "cassants" (margarite, clintonite) dans lequel le caractère ionique prévaut, et donne aux minéraux des propriétés mécaniques de type solide ionique (fragilité).
- A l'inverse, la présence de l'eau dans l'espace interfoliaire tend à écranter les interactions Van der Waals existant entre les feuillets, ainsi que les interactions ioniques due à la présence de cations compensateurs. Les feuillets sont donc moins liés les uns aux autres, ce qui leur confère la capacité d'être "gonflants", c'est à dire de pouvoir adapter leur mode d'organisation en fonction du degré d'hydratation (smectites, vermiculites).

Cette propriété dépend toutefois grandement de la nature des cations compensateurs [24]. Dans les smectites, par exemple, si les cations compensateurs sont Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> [24, 25], la quantité d'eau adsorbée entre les feuillets est telle que la distance basale peut atteindre plusieurs centaines d'Angströms, et les feuillets peuvent même aller jusqu'à s'exfolier complètement dans l'eau [24, 25]. L'évolution de la distance basale caractéristique d'un empilement est alors un excellent indicateur du degré d'hydratation du minéral étudié [25, 26].

Malgré une structure Te Oc Te commune, les phyllosilicates 2:1 présentent de grandes hétérogénéités en ce qui concerne la nature et l'épaisseur de leur espace interfoliaire. Cependant, certains auteurs les qualifient de "phyllosilicates à 10 Å", en rapport avec l'épaisseur du seul feuillet Te Oc Te.

## 1.2.6. Phyllosilicates 2:1:1

La description du groupe des phyllosilicates s'achève par celle d'un dernier sous-groupe: celui des phyllosilicates 2:1:1. Ces minéraux sont constitués d'une alternance régulière de feuillets Te Oc Te (de type phyllosilicate 2:1) et de feuillets octaédriques (de type brucitique) (voir Figure 1. 9). Ils sont donc en conformation Te Oc Te Oc.



Figure 1. 9 : Structure des phyllosilicates 2:1:1.

Le feuillet Te Oc Te est de type mica (voir chapitre 1.2.5), c'est à dire avec des substitutions de silicium de ses couches tétraédriques par des atomes trivalents (Al<sup>3+</sup>). Dès lors, les défauts de charge du feuillet peuvent être compensés de deux manières distinctes, à l'origine de deux familles de phyllosilicates 2:1:1:

groupe des chlorites (ou chlorites vraies), dans lequel les défauts de charges sont compensés directement par le feuillet Oc. S'il est de nature trioctaédrique, la génération d'un excès de charge positive se fait par substitution de cations divalents par des cations trivalents. S'il est dioctaédrique la compensation se fait par la présence d'un excès de cations trivalents dans le feuillet (cf. chapitre 1.2.2.2.).

Ce mode d'organisation engendre de fortes interactions entre les feuillets: à la fois de type Van der Waals (plans OH du feuillet Oc face aux plans O des couches Te), ainsi que de type ionique (voir Figure 1. 9). Les chlorites ne sont donc pas gonflantes et présentent une distance basale de l'ordre de 14 Å, dont certains auteurs se servent pour qualifier l'ensemble des phyllosilicate 2:1:1 de "phyllosilicates à 14 Å".

 groupe des pseudo-chlorites (ou chlorites gonflantes), dans lequel la compensation de charge se fait, comme dans les smectites, par la présence de cations compensateurs hydratés (le feuillet Oc restant électriquement neutre).

A contrario des chlorites vraies, les feuillets de pseudo-chlorite ne sont donc liés entre eux que par des interactions de Van der Waals. En outre, la présence d'eau entre les feuillets Oc et Te Oc Te écrante ces intractions, conférant à ces minéraux la propriété d'être gonflantes (comme les smectites).

Pour établir une classification des phyllosilicate 2:1:1, il aurait fallu, si nous avions suivi les divisions utilisées pour les autres sous-groupes, considérer les caractères di- ou trioctaédrique de chacun des feuillets constitutifs. Cependant, la très grande majorité de ces minéraux ont leurs deux feuillets constitutifs de nature trioctaédrique [21]. Nous nous contenterons de leur description pour établir une classification de ce sous-groupe (voir Tableau 1. 4), en rappelant toutefois que les autres espèces minérales existent mais sont peu représentées dans la nature.

Phyllosilicates 2:1:1	charge: (e <sup>-</sup> /maille)
<i>chlorites</i> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Mg <sub>6</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , (Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>x</sub> )(OH) <sub>12</sub>	0,4 à 2
pseudo-chlorites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Mg <sub>6</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , M <sup>+</sup> <sub>x</sub> .nH <sub>2</sub> O , Mg <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub>	0,4 à 1,2

**Tableau 1. 4 :** Classification des phyllosilicates 2:1:1 (feuillets Te Oc Te et Oc trioctaédriques).La charge indiquée étant celle du feuillet Te Oc Te.

# 1.3. Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

# 1.3.1. Généralités

A contrario des phyllosilicates, les silicates de calcium hydratés (C-S-H) n'existent pas à l'état naturel, mais sont formés lors de l'hydratation du ciment.

Les ciments ont été utilisés dans l'Antiquité pour l'édification d'ouvrages monumentaux, leur conférant une durabilité exceptionnelle [27] (mélangés avec du sable pour faire du mortier, ou avec du gravier pour donner du béton). Mais ce n'est que tardivement que les ciments réapparaissent dans l'époque moderne. En effet, ce n'est qu'en 1756 que Smeaton redécouvre les propriétés hydrauliques de mélanges de calcaire et d'argile. Mais la production industrielle de ciment ne débute que sous l'impulsion d'Apsdin vers le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle [28], offrant ainsi à l'Angleterre en début d'industrialisation, un matériau de construction économique permettant de s'affranchir de la taille de la pierre. Il baptisa son ciment "Portland" en raison de sa ressemblance avec la pierre de la presqu'île de Portland (au Sud de l'Angleterre), appellation qui devait être conservée jusqu'à nos jours [29].

De nos jours, on utilise couramment pour la réalisation d'ouvrages du Ciment Portland Artificiel (dit CPA). Ce ciment est obtenu en ajoutant du gypse finement broyée à un clinker composé d'un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile porté à 1450°C.

silicate tricalcique	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	50 à 70%
silicate dicalcique	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	15 à 30%
aluminate tricalcique	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5 à 10%
alumino-ferrite tétracalcique	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	5 à 10%

Le CPA est composé de phases anhydres dont les teneurs massiques moyennes sont [30]:

Tableau 1. 5 : Composition moyenne des ciments Portland.

Le CPA est un liant hydraulique, c'est à dire qu'il acquiert ses propriétés de cohésion et de durcissement par ajout d'eau. Ces propriétés sont dues principalement aux silicates de calcium hydratés, résultants de l'hydratation des principaux composants anhydres: le silicate tricalcique  $(Ca_3SiO_5)$  et le silicate dicalcique  $(Ca_2SiO_4)$ .

## 1.3.2. Synthèse des C-S-H

Il existe différentes méthodes de synthèse des C-S-H. La première étant bien sûr d'obtenir des C-S-H par hydratation des silicates de calcium présents dans le CPA. Cependant, la composition des C-S-H est très variable dans un ciment [30]. En effet, leur composition dépend à la fois des conditions d'hydratation du ciment (rapport eau/ciment) ainsi que du mode d'arrangement local des phases anhydres au moment de l'hydratation. De sorte que les C-S-H obtenus par hydratation du ciment ont une composition variable, pouvant s'écrire:  $(CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$  avec: 0,6 < x/y < 2 et 1 < z < 4 (noté  $C_xS_yH_z$  en abrégé). Leur composition moyenne est cependant proche de  $(CaO)_{1,7}(SiO_2)(H_2O)_4$  [30], et peuvent également inclure quelques impuretés comme des aluminates et des sulfates.

Un autre mode d'obtention de C-S-H est la méthode de synthèse par réaction dite pouzzolanique (nom donné par analogie avec la méthode de fabrication des ciments des Romains, réalisés à partir de chaux et de cendres volcaniques (riches en silice) de la région de Pouzzole). Cette méthode consiste à laisser mûrir une solution de chaux (CaO) et de silice vitreuse (SiO<sub>2</sub>), à partir de laquelle les C-S-H vont se former par mécanisme de dissolution/précipitation. Les C-S-H obtenus, voient leur composition varier en fonction de la concentration d'équilibre des ions Ca<sup>2+</sup> en solution. L'évolution du rapport x/y -ou Ca/Si- du solide a été étudiée par de nombreux auteurs [30-34]. Leurs études montrent clairement l'existence de trois domaines distincts comme le montre la Figure 1. 10:



**Figure 1. 10 :** Rapport Ca/Si dans les C-S-H en fonction de la concentration d'équilibre en Ca<sup>2+</sup> dans la solution.

- $[Ca^{2+}] \le 2.10^{-3}$ M: domaine de coexistence du gel de silice et des C-S-H de Ca/Si=0,66
- $2.10^{-3}$ M<[Ca<sup>2+</sup>]<22.10<sup>-3</sup>M: domaine d'existence des C-S-H de rapport 0,66<Ca/Si<1,7
- [Ca<sup>2+</sup>]>22.10<sup>-3</sup>M: domaine de coexistence des CSH de Ca/Si=1,7 et de la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>)

Une autre méthode de synthèse des C-S-H est la précipitation. Elle consiste à faire précipiter le solide à partir de sels dissous servant à la fois de source de calcium et de silicium (chlorure de calcium, nitrate de calcium, métasilicate de sodium, etc.). En augmentant le pH au delà de 10, l'espèce  $[SiO(OH)_3]^-$  devient majoritaire en solution [35] et provoque la condensation des C-S-H, selon la réaction:  $xCa^{2+} + ySiO(OH)_3^- + 2(x - y)OH^- + zH_2O \rightarrow C_xS_yH_z$ .

Cette méthode permet, comme celle précédente, de contrôler la composition des C-S-H (rapport Ca/Si) à partir de la teneur des ions calcium en solution (voir Figure 1. 10).

## 1.3.3. Microstructure des C-S-H

Pendant longtemps il a été difficile d'appréhender la structure des C-S-H et d'en donner une description cohérente.

En effet, en plus de présenter des variations très importantes de composition, les C-S-H présentent un diffractogramme des rayons X atypique, caractéristique d'un mode d'organisation intermédiaire entre celui d'un cristal tridimensionnel et d'un solide amorphe (voir Figure 1. 11).

En particulier, si l'on détermine la taille du domaine de cohérence des C-S-H en utilisant la loi de Scherrer  $L=\frac{\lambda}{\beta\cos\theta}$  [36], on peut mettre en évidence une organisation du matériau sur une centaine d'Angströms (avec:  $\beta$  largeur à mi-hauteur et  $\theta$  position de la raie considérée).



Figure 1. 11 : Diffractogramme X d'un C-S-H de Ca/Si=0,83 obtenu par réaction pouzzolanique.

La taille extrêmement restreinte du domaine de cohérence des C-S-H est un obstacle à une résolution structurale directe. De sorte que la diffraction des rayons X s'est montrée insuffisante pour résoudre leur structure (a contrario des phyllosilicates qui ont des domaines de cohérence bien supérieurs [20]). Elle rend en outre l'établissement de modèles structuraux difficile.

Malgré cela, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complémentés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de: Taylor 1950 [37], Powers 1964 [38], Feldman 1968 [39], Ramachandran 1981 [40], Fujii 1983 [41], Taylor 1986 [42], Richardson 1992 [43], Cong et Kirkpatrick 1996 [44].

L'évolution des ces modèles, reflètent bien la gageure que représente la description d'un solide de composition variable, ordonné localement, et pouvant accommoder de nombreux défauts structuraux. Cependant, l'intégration progressive de données expérimentales acquises avec des méthodes de caractérisation de plus en plus performantes (MET [16, 45], FTIR [46], RAMAN [47], RMN du <sup>29</sup>Si [44, 48-52], RMN de <sup>17</sup>O [50, 53], EXAFS [54-56], SANS [57], relaxation RMN [58-60]) permet aujourd'hui de présenter une structure moyenne cohérente, susceptible de représenter l'ensemble des conformations adoptées par les C-S-H.

Les C-S-H ont un mode d'organisation structurel multi-échelle (voir Figure 1. 12) [16, 44-60]:

- Au niveau macroscopique, les C-S-H sont formés d'agglomérats.
- Les agglomérats sont composés de particules.
  Comme les particules ont une faible extension planaire comparativement à leur hauteur, elles peuvent être assimilées à des "briques". Un agglomérat peut alors être assimilé à un empilement désordonné de briques.
- Une particule est composée d'un empilement d'un nombre restreint de lamelles (une dizaine de feuillets dans les conditions de synthèse les plus favorables).
- Chaque lamelle est composée de deux couches de chaînes de silicium en coordinence tétraédrique encadrant une double couche de calcium en coordinence pseudooctaédrique, notée Te OcOc Te (voir chapitre 1.3.4).



Figure 1. 12 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation.

## 1.3.4. Structure des lamelles de C-S-H

#### 1.3.4.1. Unités structurales de base

Un modèle d'arrangement structural pour les couches de silicium est la wollastonite  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> [19, 61]. Dans cet inosilicate, chacun des tétraèdres est lié par les sommets à deux voisins, décrivant ainsi des rangées de chaînes infinies de tétraèdres parallèles entre elles (configuration de type Q<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> [19]).

Les chaînes ont un motif de trois unités (dit "dreierketten"), dans lequel on peut distinguer deux types de silicium distincts (voir Figure 1. 13): ceux constituant un dimère ( $Q^2$ ), et celui reliant deux dimères entre eux, dit "pontant" (noté  $Q^2_{\rm P}$ ).



Figure 1. 13 : Modèle de chaîne de tétraèdres de silicium dans les C-S-H. Motif dreierketten représenté.

Les atomes de calcium adoptent quant à eux le type de conformation structurel commun à la tobermorite et la jennite [62, 63].

Dans ces minéraux, les couches d'atomes de calcium sont en coordinence pseudooctaédrique (heptaédrique). Les octaèdres sont non réguliers et forment une structure planaire en deux niveaux. Les octaèdres de niveaux différents sont liés entre eux par les sommets, tandis que ceux d'un même niveaux sont liés entre eux par les arêtes (voir Figure 1. 14). La double couche est infinie selon son plan, c'est à dire sur la Figure 1. 14 selon les axes de la figure [100] et normal au plan de la figure [010].



Figure 1. 14 : Modèle d'agencement en double couche des pseudo-octaèdres de calcium dans les C-S-H, l'axe [010] étant normal au plan.

#### 1.3.4.2. Feuillet de tobermorite: un feuillet de C-S-H idéal

Les feuillets de C-S-H ont pour modèle ceux de tobermorite 11 et 14 Å [62, 64], de composition  $Ca_4[Si_6O_{16}(OH)_2].nH_2O$  (avec  $2 \le n \le 5$ ).



Figure 1. 15 : Feuillet et maille idéaux de C-S-H, vue selon l'axe [010] à gauche, et [100] à droite.

De tels feuillets (de rapport Ca/Si=0,66) sont composés d'une double couche d'octaèdres de calcium sur laquelle sont liées des rangées infinies de tétraèdres de silicium (voir Figure 1. 15).

Dans ce mode d'organisation tous les octaèdres de calcium sont liés à des polyèdres voisins (de calcium, ou de silicium). Les tétraèdres de silicium sont liées aux octaèdres de calcium de façon différente en fonction de leur nature: les tétraèdres du dimère du dreierketten engagent leurs deux liaisons restantes avec des octaèdres voisins, tandis que les tétraèdres pontants n'engagent qu'une seule liaison avec un octaèdre, la dernière liaison étant hydroxylée pour maintenir la neutralité électrique de l'édifice cristallin. Une maille orthorhombique primitive rendant compte de cette structure idéale est représentée sur la Figure 1. 15.

Cette maille peut aussi être décrite simplement par le schéma représenté Figure 1. 16. Ce schéma, communément utilisé, met en relief la structure Te Oc Te des C-S-H, et permet en outre de dénombrer facilement les atomes de la maille.

Remarquons que la distance basale  $d_{001}$  peut varier de 11 ou 14 Å en fonction de l'hydratation de l'espace interfoliaire (qui dépend du mode de synthèse de la tobermorite).



Figure 1. 16: Schéma et dénombrement des atomes d'un feuillet tobermoritique, feuillet modèle pour les C-S-H.

#### 1.3.4.3. Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels

Il est à présent possible de proposer des modèles de feuillets de C-S-H en se basant sur la description du feuillet de tobermorite. Néanmoins, pour rendre compte de la structure pouvant être adoptée par un matériau de composition très variable (rapports Ca/Si allant de 0,66 à 1,7), il est nécessaire d'utiliser des sous-modèles.

Pour décrire complètement les C-S-H, nous utiliserons donc trois sous-modèles de rapports Ca/Si respectifs de: 0,66 ; 1,0 ; et 1,5 (chacun des sous-modèles pouvant être amené à évoluer de façon à mieux décrire la structure du matériau).

#### Modèle pour les C-S-H de faible Ca/Si $(0,66 \le Ca/Si \le 1)$ :



Le modèle de feuillet pour les C-S-H de faible Ca/Si est conforme à celui de tobermorite, et a pour composition moyenne: Ca<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O.

Les chaînes de silicium n'y sont cependant pas

C-S-H Ca/Si=0,66: Ca<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O infinies comme dans le modèle tobermoritique, mais leur longueur diminuent progressivement avec l'augmentation du rapport Ca/Si (typiquement plusieurs dizaines de tétraèdres pour Ca/Si=0,66).

La continuité des chaînes s'interrompt par lacunes de tétraèdres pontants Q<sup>2</sup><sub>P</sub>, ce qui fait apparaître dans la structure (pour chaque lacune) deux tétraèdres de bout de chaînes, ainsi qu'une liaison CaOH. Les tétraèdres de bout de chaînes ne sont plus liés qu'à un seul tétraèdre de silicium, ils sont alors notés  $Q^1$  [19] (leur liaison pendante étant hydroxylée).

Pour les faibles rapports Ca/Si, le pH de l'eau de l'espace interfoliaire est élevé (pH≈10 [33]), mais insuffisamment basique pour déprotoner la liaison hydroxylée des sites SiOH.

Toutefois, à partir de rapports Ca/Si de 0,8 le pH augmente au delà de 11,5 [33], ce qui a



C-S-H Ca/Si=0,83: Ca<sub>5</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>].nH<sub>2</sub>O

pour conséquence de déprotoner une partie des liaisons hydroxylées des tétraèdres pontants et des tétraèdres de bout de chaînes. Pour maintenir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, la charge négative du feuillet est compensée par la présence

d'ions calcium dans l'espace interfoliaire (ce qui augmente légèrement le rapport Ca/Si).

Ci-dessus, un exemple de compensation de charge par ajout d'un cation Ca<sup>2+</sup> dans une maille de C-S-H dans laquelle les deux tétraèdres pontants sont déprotonés. Cette maille, a une composition de Ca<sub>5</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>].nH<sub>2</sub>O et a un de rapport de Ca/Si=0,83.

#### Modèle pour les C-S-H de Ca/Si intermédiaire $(1 \le Ca/Si \le 1,5)$ :



Le modèle de feuillet des C-S-H de rapports Ca/Si intermédiaires peut être considéré comme un feuillet de type tobermoritique, dans lequel environ la moitié des tétraèdres pontants sont manquants (soit un par maille). Ce qui a pour

incidence de réduire la longueur moyenne les chaînes de silicium à environ cinq unités.

Les liaisons pendantes des tétraèdres de fin de chaînes sont majoritairement déprotonées, l'excès de charge négative étant compensé par la présence d'ions calcium dans l'espace interfoliaire. Le schéma ci-dessus représente un C-S-H de Ca/Si=1 de composition moyenne Ca<sub>5</sub>[Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O.

#### Modèle pour les C-S-H de fort Ca/Si (Ca/Si≥1,5):



Les feuillets de C-S-H de forts rapports Ca/Si ne contiennent plus de tétraèdres pontants. Les "chaînes" de silicium sont réduites à un ensemble discontinu de dimères, dont la charge est compensée par la présence d'un ion calcium

par dimère (soit deux par maille). Le schéma ci-dessus représente un C-S-H de rapport Ca/Si=1,5 et de composition moyenne  $Ca_6[Si_4O_{16}(OH)_2].nH_2O$ .

Toutefois, il est aussi possible d'observer des C-S-H de rapports Ca/Si supérieurs à 1,5. La structure de ces feuillets de C-S-H est similaire à celle des feuillets de Ca/Si=1,5 mais présente en outre des lacunes de dimères entiers (ce qui augmente le rapport Ca/Si du feuillet). Ces feuillets ont donc localement une structure de type jennite [30, 63].

Nous nous proposons d'illustrer ces modèles par les travaux de Cong et Kirkpatrick, qui ont mené de larges investigations sur un ensemble de C-S-H obtenus par différentes méthodes de synthèses [44, 47, 49, 50, 53, 54]. Nous nous intéresserons en particulier aux résultats qu'ils ont obtenus pour des C-S-H de différents rapports Ca/Si, synthétisés par réaction pouzzolanique pendant six mois à 40°C [44].

Le Tableau 1. 6 reporte l'évolution de la longueur moyenne des chaînes de silicium <L> (avec L=2(1+Q<sup>2</sup>/Q<sup>1</sup>)), de la proportion de sites Q<sup>1</sup> dans les chaînes de silicium (rapport Q<sup>1</sup>/Q<sup>1</sup>+Q<sup>2</sup>), ainsi que la charge moyenne du feuillet, en fonction du rapport Ca/Si des feuillets de C-S-H.

Notons que la composition moyenne de la maille des feuillets de C-S-H, ainsi que leur charge moyenne ne proviennent pas de données expérimentales, mais sont proposées à partir des modèles structuraux de feuillets venant d'être présentés.

On peut en outre remarquer que les auteurs n'ont pas reporté dans leur étude l'évolution de la distance basale  $d_{001}$  des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si. Ils constatent même, que quelque soit l'échantillon, l'évolution de la distance basale est indépendante du rapport Ca/Si du matériau, et se situe toujours entre 10 et 14 Å. Ils suggèrent ainsi que la distance basale, donc le degré d'hydratation de l'espace interfoliaire, est plus sensible au mode de synthèse du matériau qu'à la structure du feuillet lui même.

Ca/Si	composition	<l></l>	$Q^{1}/Q^{1}+Q^{2}$	<charge> (e<sup>-</sup>/maille)</charge>
0,66	$Ca_4[Si_6O_{16}(OH)_2].nH_2O$	39	0,1	0
0,83	$Ca_5[Si_6O_{16}(OH)_2].nH_2O$	14,5	0,25	1
1,0	$Ca_5[Si_5O_{16}(OH)_2].nH_2O$	6,2	0,35	2
1,2	$Ca_6[Si_5O_{16}(OH)_2].nH_2O$	3	0,55	3
1,5	$Ca_6[Si_4O_{16}(OH)_2].nH_2O$	2,7	0,7	4

**Tableau 1. 6 :** Evolution de la structure des chaînes de silicium des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si, d'après Cong et Kirkpatrick [44].

#### 1.3.4.4. Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H

Il est nécessaire de rappeler ici que la structure réelle des C-S-H n'a pas été résolue. Les modèles structuraux présentés précédemment sont certes cohérents avec les données expérimentales acquises sur le matériau et rendent compte de sa composition variable, mais ils restent incomplets.

En effet, des incertitudes sur l'organisation structurales des C-S-H demeurent sur trois domaines: - la structure du feuillet

- la nature de l'espace interfoliaire
- le mode d'empilement des feuillets au sein d'une particule

• La structure du feuillet est le domaine sur lequel on bénéficie du plus grand nombre de données expérimentales, et est donc relativement bien appréhendé. Cependant la proportion réelle de sites SiOH déprotonés en fonction du pH n'est pas clairement établi. Cette proportion influe à la fois sur la charge portée par le feuillet et sur le nombre moyen d'atomes de calcium compensateur dans l'interfeuillet.

En outre, aucun défaut structurel (autre que les lacunes de tétraèdres pontants), n'a été considéré à ce jour, que ce soit pour les chaînes de silicium ou pour la double couche de calcium.

En particulier, on peut tout à fait considérer que certains tétraèdres pontants des C-S-H peuvent effectuer une rotation autour de leur axe ("tilt"). Cette rotation fait apparaître deux sites SiOH et un site CaOH (voir Figure 1. 17). En fonction des conditions de pH de l'eau interfoliaire [33], tout ou partie des sites SiOH peuvent alors être déprotonés, modifiant ainsi la répartition des charges du feuillet.



**Figure 1. 17** : Rotation d'un tétraèdre pontant dans un chaîne de C-S-H. Les sites hydroxylés sont représentés par une sphère.

• La nature de l'espace interfoliaire est relativement mal appréhendée car il est très difficile de contrôler précisément son degré d'hydratation. En effet, comme il l'a été présenté au chapitre 1.3.3, les agglomérats forment un agencement désordonné et non compact de particules. Cet agencement présente différents niveaux de porosité saturés d'eau (la surface spécifique des C-S-H étant de l'ordre 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Dès lors, il est très difficile de déterminer le degré d'hydratation de l'espace interfoliaire seul.

De plus, des incertitudes sur la position et nature des cations compensateurs Ca<sup>2+</sup> demeurent. En particulier, des études tendent à monter que, contrairement aux cations compensateurs des phyllosilicates 2:1 hydratés, ils ne sont que partiellement échangeables [65-67]. Ce qui soulève des interrogations quant à leur caractère labile dans la structure.

• Enfin, si le nombre moyen de feuillet constituant un empilement peut être déterminé (typiquement de 3 à 10 feuillets), les modes d'orientation des feuillets les uns par rapport aux autres au sein d'un empilement (polytypie) n'ont jamais été étudiés.

En l'absence d'études, nous considérerons que les C-S-H adoptent les configurations orientationnelles les plus désordonnées (c'est à dire forment des empilements turbostratiques).
# 1.4. C-S-H et phyllosilicates 2:1

Nous pouvons maintenant établir une comparaison entre les C-S-H et les phyllosilicates. En particulier, nous comparerons précisément les C-S-H avec les phyllosilicates 2:1 hydratés (smectites et vermiculites).

Ces matériaux partagent en premier lieu le fait d'être des silicates hydratés lamellaires. Ils partagent de plus le même mode d'organisation structurale multi-échelle, et sont formés d'empilements de feuillets.

Leurs feuillets sont d'épaisseur comparable (9,4 Å pour les C-S-H [64], et 9,6 Å pour les phyllosilicates 2:1 [20, 21]). Ils sont composés d'un agencement de couches de type Te Oc Te, et sont chargés négativement. En outre, leurs interfeuillets sont composés d'eau et de cations compensateurs.

Du fait de leur mode commun d'organisation, ces deux matériaux sont souvent associés. Néanmoins ces ressemblances cachent des différences structurales importantes, qui engendrent des propriétés macroscopiques très différentes.

En premier lieu, la taille des domaines de cohérence ne sont pas comparables: quelques dizaines de nanomètres pour les C-S-H, à quelques micromètres pour les phyllosilicates 2:1.

De même, les empilements de feuillets de C-S-H sont constitués d'au plus une dizaine d'unités, tandis qu'ils peuvent atteindre des centaines d'unités pour les phyllosilicates.

En ce qui concerne la structure individuelle des feuillets, si les deux matériaux partagent une organisation de type Te Oc Te, il faut néanmoins préciser qu'elle est de type Te $(Q^1 Q^2)$  OcOc Te $(Q^1 Q^2)$  pour les C-S-H et de type Te $(Q^3)$  Oc Te $(Q^3)$  pour les phyllosilicates. Ce qui a pour conséquence que les C-S-H sont des sorosilicates et non des phyllosilicates (voir Figure 1. 18).

Enfin, l'origine des charges des feuillets des matériaux est de nature différentes. Dans les phyllosilicates les charges sont créées par des substitutions isomorphes dans les feuillets. Ces défauts de charge peuvent être considérées comme délocalisés et répartis de façon homogène dans les feuillets. Dans les C-S-H les charges sont créées par la déprotonation des sites SiOH des chaînes de silicium. Ce sont des excès de charge qui sont localisées spécifiquement sur des sites de surface des feuillets.



Figure 1. 18 : Place des phyllosilicates hydratés et des C-S-H dans le groupe des silicates.

Finalement, si les espaces interfoliaires des matériaux sont de même composition, ils sont cependant de nature différente.

En effet, les phyllosilicates 2:1 hydratés sont gonflants et leurs cations compensateurs sont échangeables. Alors que les C-S-H ne sont pas gonflants (même s'il peuvent accommoder un nombre variable -mais restreint- de molécules d'eau) et leurs cations compensateurs ne sont que partiellement échangeables.

Pour achever cette comparaison nous pouvons rassembler les données structurales concernant les deux matériaux dans le tableau suivant:

	C-S-H	phyllosilicates 2:1 hydratés
domaine de cohérence	~10 nm	~µm
feuillets dans un empilement	3-10	20-100
structure du feuillet	$Te(Q^1Q^2) OcOc Te(Q^1Q^2)$	$Te(Q^3) \text{ Oc } Te(Q^3)$
épaisseur d'un feuillet	9,4 Å	9,6 Å
nature des charges du feuillet	SiO <sup>-</sup> (charges localisées)	substitutions (délocalisées)
cations compensateurs	Ca <sup>2+</sup>	échangeables
propriétés d'hydratation	non gonflant	gonflant

Tableau 1. 7 : Comparaison structurale entre les C-S-H et les phyllosilicates 2:1 hydratés.

# Chapitre 2:

# Phyllosilicates hybrides

Felix qui potuit rerum cognoscere causas...

Virgile, Géorgiques.

## Résumé

Pour réaliser des phyllosilicates hybrides deux grands types de stratégies ont été développés.

Les stratégies "post creatione" consistent à utiliser des empilements de feuillets phylliteux déjà formés et de les faire interagir avec une phase organique pour réaliser des matériaux hybrides.

Tandis que les stratégies "ab initio" consistent à réaliser des phyllosilicates hybrides directement à partir de mélanges de précurseurs moléculaires, sans utiliser de feuillets déjà formés.

Les méthodes de synthèse "post creatione" sont plutôt adaptées à la réalisation d'hybrides de classe I, interstratifiés ou dispersés, dans lesquels la cohésion entre les phases inorganique et organique est assurée par des interactions faibles (de type V an der Waals).

Les méthodes de synthèse "ab initio" permettent quant à elles la réalisation de matériaux à forte interactions inorganique/organique (hybrides de classe II). Si la cohésion entre les phases est assurée par des liaisons covalentes, le mode d'organisation des hybrides est nécessairement interstratifié. En outre, l'existence de liaisons Si-C dans ces matériaux entraînent des modifications dans les couches de silicium des feuillets phylliteux, mais leur structure reste toutefois proche de celle des phyllosilicates.

# 2.1. Définitions

Préalablement à la description des différentes méthodes de synthèses conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, nous nous proposons de préciser le cadre d'emploi du terme hybride ainsi que de décrire les différents modes d'organisation possibles des matériaux hybrides lorsque leur partie inorganique se présente sous la forme d'empilements de feuillets.

#### 2.1.1. Matériaux composites et matériaux hybrides

Un matériau composite est selon Kelly [68], un matériau composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition, très large, convient à n'importe quel matériau polyphasique, quelle que soit la nature de chacune des phases qui le composent (organique, céramique, métallique), et quel que soit leur mode de cohésion. De sorte qu'un acier perlitique, un béton armé, ou une structure osseuse rentrent tout aussi bien dans le cadre de cette définition...

Kelly définit aussi les matériaux nanocomposites comme des matériaux dans lesquels au moins l'une des phases le constituant à une taille inférieure une centaine de nanomètre.

Sanchez [69] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de Kelly. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants:

- <u>les hybrides de classe I</u> sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques)

- <u>les hybrides de classe II</u> sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont fortes (de type covalentes, ou iono-covalentes).

L'utilisation du terme "hybride" est intrinsèquement plus précise que celle de "nanocomposite", et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. C'est pourquoi nous emploierons cette terminologie dans la suite de notre étude pour désigner les matériaux étudiés.

#### 2.1.2. Hybrides interstratifiés et dispersés

Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilements de feuillets, on va pouvoir distinguer, en plus du mode de cohésion entre les phases, trois types de conformations distinctes, voir Figure 2. 1:



Figure 2. 1: Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c).

(a) - la phase organique ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire (i.e. entre les feuillets de l'empilement), et enchâsse la phase inorganique. Comme il n'y a pas -stricto sensu- d'interactions physiques entre les phases organique et inorganique, ce matériau ne peut être qualifié d'hybride. C'est plutôt un nanocomposite.

(b) - la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, et la cohérence entre les feuillets inorganiques est conservée sur toute l'étendue de l'empilement. Comme le matériau semble être composé d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et de feuillets organiques: c'est un hybride interstratifié [21].

(c) - la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, mais il n'existe plus d'ordre à longue distance entre les feuillets inorganiques. Comme ces derniers semblent être dispersés dans la matrice organique: c'est un hybride dispersé [21].

Nous sommes désormais en mesure de différencier quatre types d'hybrides lamellaires, en fonction à la fois du mode d'interaction physique responsable de leur cohésion (hybride de classe I et II), ainsi que de leur type de conformation structurelle (interstratifié ou dispersé).

Il convient maintenant de s'intéresser aux méthodes de synthèse qui sont employées pour réaliser des matériaux lamellaires hybrides. Plus particulièrement, nous nous intéresserons aux méthodes de synthèses conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, matériaux qui sont structurellement proches de ceux que nous voulons réaliser.

# 2.2. Méthodes de synthèse de phyllosilicates hybrides

D'une manière très générale, il existe deux façons de réaliser des phyllosilicates hybrides: - soit de partir d'empilements de feuillets phylliteux déjà existants et de les faire interagir avec la phase organique pour former le matériau hybride

- soit faire interagir la phase organique au moment de la formation des feuillets eux-mêmes.

Les stratégies qui offrent l'avantage de pouvoir s'affranchir de la synthèse des feuillets de phyllosilicates peuvent être qualifiées de méthodes "post creatione". Tandis que celles qui consistent à réaliser directement un hybride à partir d'un assemblage moléculaire peuvent être qualifiées de méthodes "ab initio".

### 2.2.1. Synthèses des hybrides de classe I

Comme il l'a été précisé, dans les hybrides de classe I la cohésion entre les phases organique et inorganique est assurée par des interactions faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques) [69]. Ce mode de cohésion favorise l'utilisation de méthodes de synthèse post creatione (comme l'intercalation, ou la polymérisation in situ [5, 70, 71]), dans lesquelles la matrice inorganique est déjà formée.

#### 2.2.1.1. Synthèse par intercalation

Cette méthode de synthèse post creatione consiste en l'intercalation directe de molécules organiques de taille variable, mais non chargées, entre les lamelles inorganiques déjà formées.

Pour atteindre cet objectif, la matrice inorganique est plongée dans un solvant organique. Le solvant pénètre alors dans l'espace interfoliaire du phyllosilicate (entraînant l'apparition d'une suspension plus ou moins stable) si l'enthalpie de formation de l'interstratification est supérieure à l'entropie de dispersion des deux parties dans le solvant [72-74].

Cette condition dépend principalement de la nature des feuillets inorganiques, ainsi que de la taille et la concentration des molécules organiques utilisées. Si cette condition est remplie, une évaporation lente de l'excès de solvant permet d'obtenir l'hybride interstratifié (voir Figure 2. 2). Si le phyllosilicate étudié fait parti des smectites (voir chapitre 1.2.4), et si le solvant est polaire, les feuillets pourront même complètement s'exfolier [21]. Bien que cet état ne soit accessible qu'à peu de phyllosilicates et qu'il dépende aussi du solvant utilisé, il favorise néanmoins grandement l'adsorption des molécules organiques à la surface des feuillets. Dès lors, l'évaporation lente d'une partie du solvant provoque le ré-empilement des feuillets dispersés, donc la formation d'un hybride interstratifié (voir Figure 2. 2).



Figure 2. 2: Intercalation de petites molécules organiques dans un phyllosilicate.

L'intercalation de molécules organiques de petite taille (alcools, esters, alkylamines, etc.) est facilement réalisable par cette méthode [75, 76]. En effet, du fait de leur petite taille ces molécules organiques peuvent pénétrer facilement dans l'interfeuillet. Elles sont alors stabilisées sur la surface chargée des feuillets des phyllosilicates par liaison hydrogène (cf. chapitre 1.2.3). Les hybrides obtenus sont parfaitement interstratifiés, et leur distance basale varie en fonction de la taille de la molécule organique utilisée [75-77].

Avec les smectites, on peut réaliser de la même manière des hybrides interstratifiés avec des molécules organiques de grande taille [75, 76]. En effet, en tirant parti de leur propriété de dispersion en solvant polaire, il est possible de faire adsorber directement des polymères à leurs surfaces. Ce qui a été réalisé, par exemple avec de la montmorillonite et du polyvinylalcool (PVA) [77] et du polyoxoéthylène (PEO) [78].

Cependant, l'intercalation directe de molécules organiques volumineuses est plus délicate par cette méthode si les feuillets phylliteux ne peuvent s'exfolier. Car leur pénétration dans l'espace interfoliaire est limitée par la capacité de gonflement intrinsèque du phyllosilicate considéré (capacité qui dépend de la nature des feuillets qui le composent [26]). Toutefois, pour favoriser l'intercalation de molécules d'encombrement stérique important, on peut utiliser la méthode de "substitution d'hôte" ("host displacement" en anglais) [79]. Cette méthode en deux étapes, consiste à écarter préalablement les feuillets par une molécule de petite taille (dite "spacer"), puis à substituer le "spacer" par la molécule souhaitée. L'interfeuillet, déjà écarté, peut alors accommoder plus facilement la molécule volumineuse, voir Figure 2. 3. Cette stratégie a par exemple permis d'insérer dans l'interfeuillet de la kaolinite de la p-nitroaniline et du vinyl-2-pyrrolidone par substitution d'acétate d'ammonium, ainsi que des polymères comme le polyéthylèneglycol (PEG) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) par substitution avec, respectivement, du DMSO et du méthanol (alors que l'intercalation directe de ces deux espèces est impossible [80-83]).



Figure 2. 3: Intercalation par substitution d'hôte.

#### 2.2.1.2. Synthèse par polymérisation in situ

Bien que présentant les avantages d'être une méthode directe et d'être relativement simple à mettre en œuvre, l'intercalation est néanmoins peu opérante pour la synthèse d'hybrides polymères/phyllosilicates. Dans ce cas en effet, l'intercalation est limitée à la fois par la capacité de gonflement de la matrice inorganique [26], mais surtout par l'encombrement stérique du polymère lui même. De sorte qu'il est très difficile d'intercaler des polymères de fort poids moléculaire [84].

Pour y remédier, il faut employer une méthode post creatione alternative: la synthèse par polymérisation in situ.

La polymérisation in situ est une méthode de synthèse en deux étapes, voir Figure 2. 4:

- la première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuillet du phyllosilicate.

Cette étape peut être réalisée en utilisant une des stratégies d'intercalation développées précédemment (l'intercalation directe, ou substitution d'hôte).



Figure 2. 4: Polymérisation in situ de monomères dans un matériau inorganique lamellaire.

- une fois les monomères insérés dans l'espace interfoliaire, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement, ou même par traitement UV [5, 70, 85-87].

En contrôlant la concentration initiale en monomère et le degré de polymérisation, il est possible aussi bien d'obtenir des hybrides interstratifiés que dispersés, cf. chapitre 2.1.2.

La polymérisation in situ, a été originellement développée par le centre de recherche de Toyota pour faire des matériaux microcomposites dispersés ; en l'occurrence, pour fortement disperser de la montmorillonite dans une matrice de nylon 6 [88, 89], voir Figure 2. 5.



Figure 2. 5: Première synthèse de microcomposites par polymérisation in situ réalisée au centre de recherche de Toyota.

Les résultats obtenus par Okada et Kojima [90, 91] sont rassemblés dans le Tableau 2. 1. Ils comparent les propriétés mécaniques d'un nylon 6 pur, d'un microcomposite classique obtenu par cisaillement à chaud de nylon 6 et de montmorillonite, et d'un microcomposite obtenu par polymérisation in situ.

On peut observer que le renforcement par cette méthode d'une matrice de nylon avec deux à cinq pour cent massique d'argile augmente considérablement les propriétés mécaniques du matériau (module d'Young, transition vitreuse), sans pour autant diminuer sa résilience.

á a ha an till a n	0/	résistance à la	module d'Young	résilience (kJ/m²)
echantinon	70m monumornionite	rupture (MPa)	(GPa)	test de Cha <del>r</del> py
nylon 6	0	69	1,1	6,2
mc. classique	5,0	61	1,0	5,9
mc. polym. in situ	4,2	107	2,1	6,1

**Tableau 2. 1 :** Propriétés mécaniques comparées de différents microcomposites, obtenues par Okada et Kojima [90, 91].

A l'heure actuelle, cette méthode de synthèse est utilisée extensivement [5] pour faire des hybrides, ou des microcomposites, fortement dispersés dans des matrices organiques extrêmement variées (époxy, polypropylène, polyéthylène téréphtalate, etc.) [77, 79, 92] pour des applications de pointe (mécaniques, ignifuge, étanchéité aux gaz, etc.) [77, 79, 92-95].

#### 2.2.1.3. Synthèses par précipitation

Il est aussi possible de former directement des hybrides à faible cohésion entre les phases organique et inorganique sans utiliser un phyllosilicate déjà formé, c'est à dire de former des hybrides de classe I en employant une stratégie ab initio.

La stratégie (voir le chapitre 2.2.2.2) consiste à faire précipiter un assemblage moléculaire homogène à partir d'une solution (contenant les précurseurs des feuillets phylliteux) en présence de la phase organique souhaitée. L'emploi de polymères hydrosolubles (par exemple: le polyvinylalcool (PVA), l'hydroxyethylcellulose (HEC), le polyacrilonitrile (PACN)) est donc particulièrement adapté pour réaliser des hybrides de classe I par cette méthode [79, 96, 97]. En contrôlant la teneur en phase organique dans la solution, il est aussi bien possible d'obtenir un hybride interstratifié, qu'un hybride dispersé [96, 97].

Cette méthode permet en outre de contrôler précisément la pureté et les teneurs initiales des différents constituants. Ce qui assure à la fois de leur bonne homogénéité dans la solution, ainsi que de la qualité de l'hybride obtenu (tant au niveau de sa composition que de sa répartition).

#### 2.2.2. Synthèses d'hybrides de classe II

Dans les hybrides de classe II la cohésion entre les phases organique et inorganique n'est plus assurée par des interactions faibles comme précédemment, mais par des interactions fortes (de type ionique, ou covalente) [69]. D'une façon générale, la réalisation de matériaux ayant ce type de cohésion est favorisé par l'emploi de méthodes ab initio. Cependant, dans certaines conditions, de tels hybrides peuvent aussi être créés en utilisant des stratégies post creatione.

#### 2.2.2.1. Synthèses post creatione d'hybrides de classe II

Il est possible d'employer les stratégies développées précédemment (l'intercalation, l'intercalation par substitution d'hôte, voire la polymérisation in situ) pour réaliser des hybrides de classe II, sous réserve d'utiliser des molécules organiques cationiques.

Dans ces stratégies -qualifiées d'échange- les molécules cationiques (typiquement les alkylammoniums, le polydiallyldimethyl-ammonium (PDDA), le polyvinylbenzylammonium (PVBA)) doivent préalablement échanger les cations compensateurs de l'interfeuillet du phyllosilicate. Puis elles se stabilisent aux feuillets phylliteux chargés négativement (voir chapitre 1.2.3 [19, 20]) par interactions ioniques.

Néanmoins, le nombre limité de molécules organiques cationiques restreint grandement le nombre d'hybrides pouvant ainsi être réalisés. Ces hybrides sont cependant d'un grand intérêt, car présentent des propriétés de conduction ioniques très anisotropes [79, 98].

Un autre type de synthèse post creatione d'hybrides de classe II, consiste à faire réagir des trialcoxysilanes (RSi(OR')<sub>3</sub>) sur les sites SiOH à la surface des feuillets, et conséquemment de lier de façon covalente des groupements alkyls aux feuillets.

Néanmoins, si cette stratégie donne de bons résultats dans les silicates lamellaires riches en sites SiOH comme dans les magaadites [99-102], ou la kenyaite [103], elle reste marginale dans le cas des phyllosilicates [104] puisque les sites SiOH sont des défauts structuraux dans les couches tétraédriques de silicium, et sont donc peu nombreux (voir chapitre 1.2.2).

#### 2.2.2.2. Synthèses ab initio d'hybrides de classe II

Comme on l'a vu précédemment, cette stratégie de synthèse consiste à réaliser l'hybride directement, sans partir de feuillets phylliteux déjà formés. La difficulté d'une telle méthode réside donc dans la réalisation du phyllosilicate lui même, puisque qu'elle se fait dans la nature à fortes températures et pressions qui ne sont pas favorables à la réalisation d'un matériau hybride [20, 21].

Toutefois, on peut synthétiser des argiles autrement qu'en reproduisant en laboratoire les conditions rencontrées dans la nature. En effet, il est possible d'y parvenir en utilisant des conditions plus douces, comme le montre le Tableau 2. 2 [96, 97, 105-117].

D'une manière générale, l'ensemble des méthodes employées relèvent toutes de la même stratégie basée sur la chimie sol-gel [35], qui consiste à faire condenser un assemblage moléculaire homogène à partir d'une solution contenant les précurseurs de l'hybride.

méthode	références	température	maturation	condensation par:
sol-gel	[106-112]	ambiante	24h	ajout NaOH
sol-gel en température	[113, 114]	50°C	2-5 jours	ajout NaOH
précipitation	[96, 97, 105]	ambiante	2-5 jours	catalyse par LiF
autoclave	[115-117]	T>150°C, P>1 atm	1-5 jours	catalyse par NH4F, ou LiF

Tableau 2. 2 : Conditions de synthèses ab initio d'hybrides de classe II.

Les précurseurs, sels hydratés pour la couche octaédrique du phyllosilicate, et organoalcoxysilanes pour les couches tétraédriques ainsi que pour la phase organique, sont typiquement dissous dans une solution alcoolique. La solution de précurseurs étant homogène, la formation d'un matériau hybride est obtenue, soit par catalyse, soit par précipitation en augmentant le pH par ajout de soude (voir chapitre 3). Les différences entre les méthodes résident dans leur maturation (ou non) en température, voire en autoclave (voir Tableau 2. 2).

En se condensant sur la couche octaédrique pour former une couche tétraédrique, l'organo-alcoxysilane (RSi(OR')<sub>3</sub>) lie donc de façon covalente le groupement organique qu'il porte aux feuillets phylliteux. Pour accommoder les contraintes stériques liées à la présence de radicaux organiques, ainsi que pour créer le moins de contraintes structurelles défavorables à l'organisation du matériau, les groupements organiques s'orientent en pointant vers l'interfeuillet, comme le montre la Figure 2. 6. C'est comme s'il y avait "greffage" du radical organique à la surface du phyllosilicate.

Ces hybrides de classe II sont composés d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et organiques. Ils sont donc, par synthèse, interstratifiés.



Figure 2. 6: Lamelle de phyllosilicate hybride.

En plus de permettre la réalisation de matériaux interstratifiés homogènes, cette méthode présente l'avantage de permettre le contrôle en amont de tous les paramètres de synthèse: la nature et la teneur des précurseurs de la couche octaédrique, la nature et la teneur de l'organoalcoxysilane (précurseur des couches tétraédriques), ainsi que leur pureté.

Elle permet donc à l'expérimentateur de réaliser des hybrides extrêmement variés, tant par la diversité des radicaux organiques que par la nature des feuillets phylliteux pouvant être explorés. Le Tableau 2. 3 (page suivante) rassemble l'ensemble des phyllosilicates hybrides réalisés par cette méthode à ce jour.

On notera dans ce tableau la grande variété des radicaux organiques qui ont été greffés aux feuillets phylliteux par les différentes équipes. Cependant, on peut aussi remarquer qu'il n'existe pas d'hybrides réalisés avec des radicaux organiques de grande taille (i.e. supérieure celle de l' octadecyldimethylaminopropyle), ce qui laisse supposer que c'est peut être une limite de cette méthode...

cation du feuillet Oc	radical organique greffé	formule du radical organique	références
	methyl	-CH <sub>3</sub>	[112]
	phenyl	$-C_6H_5$	[108, 112]
	isobutyl	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[108]
	pentyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	[108]
	octyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	[108]
	dodecyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	[108]
	3-mercaptopropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	[109, 112]
	2-propenyl	-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	[107]
Mg	3-aminopropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	[110-112]
feuillet de type talc	6-amino-4-azahexyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	[107, 110, 111]
21	9-amino-4,7-diazanonyl	$-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$	[111]
	3-propylurée-propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	[114]
	3-pentylurée-propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	[114]
	3-heptylurée-propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	[114]
	3-methacroyloxypropyl	propyl -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCO(CH <sub>3</sub> )HC=CH <sub>2</sub>	
	glycidopropyl -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(O)CH <sub>2</sub>		[107]
	3-dihydroimidazol-propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCHN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[107]
	3-octadecyldimethylaminopropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	[117]
Mg/Li	phenyl	$-C_6H_5$	[97]
feuillet de type	3-methacroyloxypropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCO(CH <sub>3</sub> )HC=CH <sub>2</sub>	[97]
hectorite	3-acroyloxypropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOHC=CH <sub>2</sub>	[97]
	phenyl	$-C_6H_5$	[108]
	isobutyl	$-C_{3}H_{6}(CH_{3})_{2}$	[108]
Al	pentyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	[108]
pyrophyllite	octyl	-(CH <sub>2</sub> )7CH <sub>3</sub>	[108]
	dodecyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	[108]
	3-methacryloxypropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCO(CH <sub>3</sub> )HC=CH <sub>2</sub>	[108]
	3-aminopropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	[113, 115, 116]
Ni	6-amino-4-azahexyl	$-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$	[113]
feuillet de type talc	9-amino-4,7-diazanonyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	[113]
	3-methacroyloxypropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCO(CH <sub>3</sub> )HC=CH <sub>2</sub>	[106]
Cu feuillet de type talc	3-mercaptopropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	[109]

Tableau 2. 3 : Phyllosilicates hybrides de classe II synthétisés ab initio.

## 2.2.3. Bilan sur les méthodes de synthèse

Nous pouvons maintenant établir un bilan comparatif entre les méthodes de synthèses de phyllosilicates hybrides venant d'être présentées.

Les stratégies de synthèse post creatione présentent l'avantage intrinsèque d'affranchir l'expérimentateur de la synthèse des feuillets phylliteux. Elles sont de plus relativement simples à mettre en œuvre et permettent l'exploration d'un vaste domaine d'hybrides par l'emploi de molécules organiques de toute taille. Ces stratégies sont néanmoins plutôt adaptées à la réalisation d'hybrides de faible cohésion organique/inorganique (hybrides de classe I), qu'ils soient interstratifiés ou dispersés. Elles sont de plus limitées à la fois par la taille de la molécule organique utilisée, mais aussi par la capacité de gonflement du phyllosilicate voulant être hybridé.

Les stratégies de synthèse ab initio offrent la possibilité de contrôler précisément tous les paramètres de synthèse. Elles conduisent donc à la formation de matériaux hybrides d'une grande homogénéité et d'une grande pureté. Cependant, bien que permettant la création d'hybrides de classe I comme de classe II, cette méthode est plutôt adaptée à la réalisation d'hybrides de forte cohésion organique/inorganique (hybrides de classe II). Mais cette voie de synthèse ne permet la réalisation que d'hybrides interstratifiés (hybrides dans lesquels la taille des radicaux organiques utilisés semble en outre être un facteur de synthèse limitant).

Pour achever ce bilan, nous avons rassemblé dans le Tableau 2. 4 les différentes stratégies de synthèses d'hybrides accessibles en fonction du mode de synthèse et du type d'hybride à réaliser:

	hybrides de classe I	hybrides de classe II
méthode post creatione	<ul> <li>intercalation</li> <li>substitution d'hôte</li> <li>polymérisation in situ</li> </ul>	- échange par des molécules organiques cationiques
méthode ab initio	- précipitation	- sol-gel - sol-gel en température - précipitation - autoclave

**Tableau 2. 4 :** Présentation des différentes stratégies de synthèse d'hybrides, en fonction dumode de synthèse et du type d'hybride à réaliser.

# 2.3. Structure des feuillets inorganiques dans les phyllosilicates hybrides

Après avoir présenté les différentes méthodes de synthèse conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, nous pouvons nous intéresser à la structure de leurs feuillets inorganiques. En particulier, nous pouvons nous demander s'ils conservent leur nature phylliteuse, ou si la formation de l'hybride influe sur leur structure.

### 2.3.1. Feuillets obtenus par méthode post creatione

Dans les méthodes post creatione, les feuillets phylliteux sont par définition formés avant la synthèse de l'hybride. Les interactions Van der Waals (hybrides de type I) ou ioniques (hybrides de type II) intervenant lors de la formation des hybrides n'altèrent pas la structure des feuillets phylliteux. Ces derniers sont donc en tout point conformes la description qui en a été faite dans le chapitre 1.2.

#### 2.3.2. Feuillets obtenus par méthode ab initio

En ce qui concerne les hybrides réalisés par des méthodes ab initio, il est improbable que ces matériaux puissent -à proprement parler- être des phyllosilicates.

En effet, les organo-trialcoxysilanes (précurseurs des couches Te de silicium) portent une liaison organique. Ils n'ont donc plus que trois liaisons disponibles pour former le solide. En condensant complètement pour former un matériau, ils peuvent alors:

- soit former un matériau lamellaire hybride en engageant une liaison avec le plan octaédrique et (tout ou partie) de leurs liaisons restantes avec des tétraèdres de silicium voisins

- soit engager leurs trois liaisons avec des tétraèdres de silicium, mais ce qui entraînerait la création d'un réseau de silice fonctionnalisée.

Les atomes de silicium ne peuvent donc en aucun cas former -stricto sensu- la maille hexagonale caractéristique du groupe des phyllosilicates (dans lequel chaque tétraèdre de silicium est lié à trois autres tétraèdres ainsi qu'au feuillet octaédrique, voir chapitre 1.2).

Cependant, les données expérimentales obtenues par les différentes équipes montrent tout de même que ces hybrides adoptent un mode d'organisation proche de celui adopté par les phyllosilicates 2:1 (cf. Tableau 2. 5). En particulier, un examen des expériences de diffraction des rayons X permet de dégager:

- premièrement que les diffractogrammes présentent des raies de diffraction "aux grands angles" ( $2\theta > 15^{\circ}$ ) caractéristiques d'une organisation de type phyllosilicate 2:1. Mais elles sont plus larges et moins intenses que les raies (hk0) observées dans les phyllosilicates non hybridés.

- deuxièmement que les matériaux présentent une raie aux "bas angles" ( $2\theta < 15^{\circ}$ ), caractéristique d'une distance basale d<sub>001</sub>, qui augmente en fonction de la taille du radical organique greffé (cf. Tableau 2. 5).

Ces observations ont mené l'ensemble des auteurs à conclure que leurs matériaux adoptaient un mode d'organisation de type phyllosilicate 2:1 (d'où l'emploi du terme "phyllosilicate hybride"). Certains soulignent toutefois que le greffage de radicaux organiques sur les atomes de silicium perturbe la structure du feuillet inorganique, ce qui a pour effet d'élargir et de diminuer l'intensité des raies de diffraction des matériaux.

Nous pouvons en outre remarquer que beaucoup de radicaux organiques étudiés se trouvent en configuration interpénétrée plutôt qu'en vis à vis (cf. Figure 2. 7). Car la distance basale pour une configuration interstratifiée en vis à vis est de  $d_{001}=9,6+2R$  Å (où R est taille du radical organique étudié), cf. Tableau 2. 5.



Figure 2. 7 : "phyllosilicates hybrides" interstratifiés interpénétrés (a), vis à vis (b).

Contrairement aux expériences de DRX, celles de RMN du <sup>29</sup>Si ne vont pas forcément dans le sens de la création d'hybrides d'organisation proche de celle des phyllosilicates.

En effet, la détermination des environnements atomiques du silicium (avec  $T^n=CSi(OSi)_n$ , et  $0 \le n \le 3$ ) montre que ces matériaux présentent tous des environnements  $T^3$  (même peu intenses), en plus d'environnements  $T^1$  et  $T^2$ . (Notons de plus, qu'aucun matériau ne présente d'environnement isolé  $T^0$ ). En outre, les sites  $T^3$  sont souvent majoritaires par rapport aux environnements  $T^1$  et  $T^2$  (cf. Tableau 2. 5).

Toutefois un mode d'organisation de type phyllosilicate 2:1 hybride ne permet pas d'expliquer -seul- la présence de sites  $T^3$  dans les matériaux, puisque si tel était le cas seuls les sites  $T^1$  et  $T^2$  seraient observables.

feuillet Oc	radical organique greffé	<d(001)> Å</d(001)>	<sup>29</sup> Si CP-NMR	références
	methyl	8,9	/	[112]
	phenyl	11,8	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[108, 112]
	isobutyl	11	/	[108]
	octyl	20	/	[108]
	dodecyl	24	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[108]
	3-mercaptopropyl	13,0	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[109, 112]
	2-propenyl	11,1	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[107]
	3-aminopropyl	18	$T^{1}, T^{2}, T^{3}$	[110-112]
Mg	6-amino-4-azahexyl	18,7	$T^{1}, T^{2}, T^{3}$	[107, 110, 111]
	9-amino-4,7-diazanonyl	23,2	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[111]
	3-propylurée-propyl	23,0	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[114]
	3-pentylurée-propyl	25,0	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[114]
	3-heptylurée-propyl	27,0	$T^3$	[114]
	3-methacroyloxypropyl	16,6	/	[106, 108, 112]
	glycidopropyl	15,9	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[107]
	3-dihydroimidazol-propyl	13,2	$T^{1}, T^{2}, T^{3}$	[107]
	3-octadecyldimethylaminopropyl	40,0	$T^{1}, T^{2}, T^{3}$	[117]
Mg/Li	phenyl	13,0	$T^{1}, T^{2}, T^{3}$	[97]
	phenyl	16,9	$T^{1}, T^{2}(T^{3})$	[108]
	isobutyl	19,8	/	[108]
4.1	pentyl	22,2	/	[108]
Al	octyl	24	/	[108]
	dodecyl	38	$T^{1}, T^{2}(T^{3})$	[108]
	3-methacryloxypropyl	20,3	/	[108]
	3-aminopropyl	20	/	[113, 115, 116]
<b>N</b> T.	6-amino-4-azahexyl	21,5	/	[113]
IN1	9-amino-4,7-diazanonyl	24,5	/	[113]
	3-methacroyloxypropyl	18,0	/	[106]
Cu	3-mercaptopropyl	7,0	$T^1, T^2, T^3 (T^3 > T^i)$	[109]

**Tableau 2. 5 :** Distance basale moyenne sur l'ensemble des expériences de DRX effectuées, et environnements de silicium observés dans les "phyllosilicates 2:1 hybrides" synthétisés ab initio.

Cette observation soulève en outre différentes questions: y-a-t'il au sein des matériaux plusieurs phases silicatées, ou participent-elles toutes à la formation d'un même matériau hybride? Auquel cas: quelle pourrait en être la structure d'un tel matériau ?

Malheureusement, il n'est pas possible de répondre à ses questions de façon non équivoque d'après les données trouvées dans la littérature.

Seule Guillot [115] a mené des investigations par EXAFS sur des hybrides ayant une couche Oc de nickel, réalisés en autoclave. Il lui a ainsi été possible de prouver qu'ils avaient une structure dérivée des phyllosilicates et de démontrer l'existence de liaisons Ni-O-Si dans ses matériaux.

Mais dans le reste des cas, il est difficile de conclure si toutes les espèces silicatées forment le même matériau lamellaire hybride interstratifié, ou s'il y a coexistence d'un réseau de silice fonctionnalisé et d'un "phyllosilicate 2:1 hybride".

Nous pouvons cependant présenter les modèles correspondant à ces deux configurations:

• Le premier modèle est celui d'un matériau polyphasique qui contiendrait:



**a** - une phase lamellaire hybride interstratifiée, de structure dérivée de celle des phyllosilicates 2:1. Cette phase serait responsable du diffractogramme X caractéristique du matériau et ne contiendrait que les tétraèdres de silicium de type  $T^1$  et  $T^2$  dont les radicaux organiques pourraient adopter une configuration allant de celle complètement interpénétrée à celle en vis à vis (cf. Figure 2. 7).

Sa structure serait donc de type: R Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) Oc Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) R , où R est le radical organique étudié. Sa distance basale serait alors:  $d_{001}=9,6+nR$  Å

(avec  $1 \le n \le 2$  en fonction de la conformation des radicaux organiques).

**b** - une phase de silice amorphe fonctionnalisée contenant des atomes de silicium en environnement  $T^3$  (ainsi que de façon mineure des  $T^1$  et  $T^2$ ).

c - ainsi qu'éventuellement une phase composée de l'excès de cations de la couche Oc hydroxylés.
Cette phase ne serait cependant observable que si elle n'aurait pas été lixiviée au cours des cycles de lavage de l'échantillon.

• Le deuxième modèle que l'on peut proposer est celui d'un matériau lamellaire hybride interstratifié de structure dérivée de la palygorskite [21].



Dans ce pseudo-phyllosilicate de distance basale d'environ 13 Å, certains tétraèdres de silicium relient à la couche Oc une couche de tétraèdre de silicium de type phylliteuse (dont l'oxygène apical pointe vers l'interfeuillet [19, 21]).

L'ensemble des données expérimentales collectées sur les matériaux par les différentes équipes peut donc aussi être cohérent avec une structure de type "palygorskite hybride".

En effet, dans de tels matériaux la couche phylliteuse serait composée principalement de tétraèdres de silicium de type T<sup>3</sup>, dont les radicaux organiques pointeraient vers l'interfeuillet (leur configuration pouvant aller de celle complètement interpénétrée à celle en vis à vis).

L'observation d'environnements  $T^1$  et  $T^2$  en proportion variable serait alors du à la présence d'atomes de silicium reliant à la couche Oc la couche phylliteuse, ainsi qu'aux défauts structuraux de la couche phylliteuse elle-même.

La structure de type "palygorskite hybride" serait donc: R Te(T<sup>3</sup>) Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) Oc Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) Te(T<sup>3</sup>) R , où R est le radical organique étudié. Sa distance basale serait alors:  $d_{001}\approx 13+nR$  Å (avec 1≤n≤2 en fonction de la conformation des radicaux organiques).

# Chapitre 3:

# Synthèse de C-S-H hybrides

Non nova, sed nove !

## Résumé

Nous avons choisi de développer une nouvelle approche de synthèse de C-S-H hybrides, dans laquelle la cohésion organique/inorganique est assurée par des liaisons covalentes Si-C (hybrides de classe II).

Pour atteindre cet objectif, nous avons développé deux protocoles de synthèses dont la principale différence réside dans la nature de leur solution réactionnelle (synthèse par voie "aqueuse", et par voie "alcoolique"). Ces méthodes de synthèses "ab initio" sont basées sur la méthode sol-gel. Elles consistent à partir d'une solution homogène de tous les précurseurs, d'hydrolyser complètement les organo-trialkoxysilanes, puis de faire précipiter l'hybride par ajout d'hydroxyde de sodium.

Par l'emploi de radicaux aliphatiques de taille allant du méthyle à l'octadécyle, cette approche nous permettra d'étudier l'influence de la longueur du radical organique sur la formation des hybrides. Elle nous permettra également d'étudier l'influence de la nature du radical organique utilisé sur l'organisation des matériaux grâce à l'utilisation des radicaux vinyle, phényle et aminopropyle.

## 3.1. Synthèse de C-S-H hybrides de classe I

Si la synthèse et les propriétés des phyllosilicates hybrides ont été particulièrement étudiées et font l'objet d'applications de pointe (voir chapitre 2), il n'en est pas de même pour les C-S-H hybrides. En effet, ce thème a fait de peu de recherches, car seuls trois groupes ont mené à ce jour l'objet des investigations sur le sujet [12-16]. Plus précisément, chacune des équipes s'est intéressée aux interactions polymères/C-S-H, c'est à dire s'est intéressé à la réalisation de C-S-H hybrides de classe I.

Matsuyama et Young ont les premiers réalisé des C-S-H hybrides de classe I par précipitation (méthode ab initio). Ils ont ainsi créé des C-S-H de rapport Ca/Si allant de 0,6 à 1,5 par précipitation de métasilicate de sodium et de nitrate de calcium en présence de différents polymères [12-14]. Si tous les polymères qu'ils ont étudiés n'ont pas interagi avec les C-S-H (en particulier les polymères cationiques), certains matériaux qu'ils ont obtenus présentent des augmentations significatives de leur distance basale d<sub>001</sub> suggérant ainsi la formation de C-S-H hybrides interstratifiés. Il leur a été ainsi possible de dégager des tendances et d'observer que les polymères anioniques s'intercalaient dans les C-S-H de faibles rapports Ca/Si, tandis que les polymères cationiques s'intercalaient dans les C-S-H de faibles rapports Ca/Si (voir Tableau 3. 1).

Après eux, Popova et al. [15, 57], puis Merlin et al. [16] ont utilisé différentes méthodes de synthèses pour tenter de réaliser des C-S-H hybrides. Malgré le fait que chacun des deux groupes ait employé des méthodes de synthèses variées (respectivement: la précipitation pour Popova, différentes techniques de précipitation et même l'intercalation pour Merlin) aucun d'entre eux n'a retrouvé de tendance à l'intercalation de polymères entre les feuillets de C-S-H, ou même, n'a pu reproduire les résultats de Matsuyama et Young (cf. Tableau 3. 1).

Les résultats de Matsuyama et Young sont donc controversés, et posent clairement le problème de la reproductibilité de la réalisation de C-S-H hybrides de type I.

Cependant la disparité de ces résultats peut s'expliquer par l'insertion des polymères, non pas dans l'espace interfoliaire des C-S-H comme le suggèrent Matsuyama et Young, mais plutôt dans les pores interparticulaires comme le propose Merlin [16].

En effet, les pores occupent un volume très important dans un agglomérat de C-S-H [58]. En outre, les dimensions des particules sont très variables en fonction des conditions de synthèse, mais sont en général formées d'empilements d'un nombre restreint de feuillets de faible extension latérale. L'hypothèse de Merlin sur l'occupation des pores d'un agglomérat par un polymère permet en premier lieu d'expliquer l'augmentation de la teneur en carbone observée dans ces matériaux.

Elle permet aussi d'expliquer les variations de distance basale observées. Dans le cas où les polymères enchâssent les particules, la distance basale observable reste donc dans la plupart des cas caractéristique de celle des empilements de C-S-H. Cependant, dans le cas où les particules sont composées d'un nombre très faible de feuillets, les polymères insérés entre deux particules localement parallèles se trouvent donc dans une conformation localement interstratifiée. Cette configuration, pourrait alors expliquer les observations faites par Matsuyama et Young quant à l'évolution de la distance basale de leurs matériaux.

Toutefois l'hypothèse de Merlin, bien qu'intéressante, n'est pas prouvée.

Donc, en l'absence de données expérimentales supplémentaires attestant d'interactions spécifiques entre les polymères et les feuillets de C-S-H, on ne peut considérer aucun des matériaux synthétisés à ce jour comme étant de véritables C-S-H hybrides.

type de	nom du nolumèro	observation d'une augmentation de d <sub>001</sub>			
polymère	nom du polymere	Matsuyama [12-14]	Merlin [16]	Popova [15]	
	PMA : poly(methacrylic acid)	(P) à partir de C/S>1,0	/	/	
	PAA : poly(acrylic acid)	(P) augmente avec C/S	/	/	
anionique	PVSA : poly(vinyl sulfonic acid)	(P) à partir de C/S>1,2	/	/	
	PSS : poly(styrene sulfonate)	/	(Z) non	/	
	PMS : poly(melamine sulfonate)	/	/	(Z) non	
	PVA : poly(vinyl alcohol)	(P) à partir de C/S>1,0	(Z) et (P) non	/	
	PVME : poly(vinyl methyl ether)	/	(Z) et (P) non	/	
neutre	PEO : poly(ethylene oxide)	/	(P) non	/	
	CPEOPO : co-poly(ethylene oxide propylene oxide)	/	/	(Z) non	
	PDDMA : poly(diallyldimethyl amonium)	(P) pour Ca/Si<1,0	(P) et (I) non	/	
	PVBA : poly(vinyl benzyl amonium)	/	(P) et (I) non	/	
	PVBTA : poly(vinyl benzyl trimethyl amonium)	(P) décroît avec C/S	/	/	
cationique	PVMP : poly(vinyl methyl pyridinium)	(P) non	/	/	
cationque	PMOTA : poly(methacryloxyethyl trimethyl amonium)	(P) non	/	/	
	HDMB : hexadimethrine	(P) non	/	/	
	MGC : methyl glycol chitosan	(P) non	/	/	

Tableau 3. 1: Tendances observées pour chacun des nanocomposites C-S-H/polymères réalisés par les différentes équipes. La stratégie d'hybridation employée est notée: (P) pour précipitation de métasilicate de sodium et de nitrate de calcium, (Z) pour précipitation par réaction pouzzolanique et (I) pour intercalation (méthode post creatione).

# 3.2. Synthèse de C-S-H hybrides de classe II

#### 3.2.1. Positionnement de l'étude

Développer une méthode de synthèse permettant la formation de façon reproductible de véritables C-S-H hybrides constitue donc une thématique de recherche encore valide aujourd'hui.

Pour y parvenir, l'emploi de stratégie de synthèse d'hybrides de classe I semble toutefois incertaine (cf. chapitre 3.1).

En effet, a contrario des phyllosilicates gonflants, les C-S-H ne sont pas exfoliables (voir chapitre 1.4). Or, la réussite de l'ensemble des stratégies de synthèse d'hybrides de classe I réside en la pénétration des molécules organiques entre les feuillets de C-S-H (cf. chapitre 2.2).

Ces considérations ne nous ont donc pas fait présager de résultats positifs quant à la réalisation d'hybrides par l'emploi de ce type de stratégies.

Pour tenter de synthétiser des C-S-H hybrides de façon reproductible, nous nous sommes alors orientés vers une approche alternative de synthèse encore non explorée à ce jour qui consiste à greffer de façon covalente aux feuillets de C-S-H des radicaux organiques. Nous nous sommes donc intéresser à la réalisation de C-S-H hybrides de classe II.

Pour atteindre cet objectif, nous avons plus particulièrement choisi d'employer la stratégie de synthèse ab initio par voie sol-gel.

• Nous fixons donc notre cadre d'étude à la synthèse par voie sol-gel de C-S-H hybrides pour des teneurs et des natures de radicaux organiques variables.

Nous avons pu voir précédemment que cette méthode a déjà été utilisée par différentes équipes pour réaliser des phyllosilicates hybrides interstratifiés (cf. chapitre 2.2.2.2). Nous nous attendons donc à ce que l'organisation structurale des C-S-H hybrides réalisés par voie sol-gel soit proche de celle adoptée par les phyllosilicates hybrides synthétisés dans des conditions similaires. C'est à dire à ce que les C-S-H hybrides réalisés soient interstratifiés. Cette stratégie présente aussi l'avantage de permettre le choix du radical organique voulant être "greffé" sur les feuillets inorganiques. Enfin, nous pouvons souligner que le mode d'organisation devant être adopté par les hybrides est favorable à l'emploi des techniques de caractérisation de laboratoire courantes (DRX, FTIR, RMN du <sup>29</sup>Si), ce qui facilite leur caractérisation structurale.

#### 3.2.2. Principes de synthèse des C-S-H hybrides

#### 3.2.2.1. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel consiste globalement à faire précipiter (ou gélifier) des oxydes, à partir d'une solution colloïdale de précurseurs moléculaires (dite sol) [35]. Son intérêt est donc de permettre la synthèse à température ambiante de matériaux d'une grande homogénéité.

Cette méthode peut se décomposer en deux étapes distinctes: l'hydrolyse et la condensation des précurseurs. Dont les réactions peuvent s'écrire (où:  $Si(OR)_4$  est un alcoxysilane dont le radical organique R est typiquement du méthyle ou de l'éthyle):

hydrolyse: $\equiv$ Si-OR + H2O  $\leftrightarrows$   $\equiv$ Si-OH + R-OHcondensation:oxolation:oxolation: $\equiv$ Si-OH + HO-Si $\equiv$   $\leftrightarrows$   $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$  + H2Oalcoxolation: $\equiv$ Si-OH + RO-Si $\equiv$   $\leftrightarrows$   $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$  + R-OH

Ces différents mécanismes se produisent simultanément dans les deux sens de réaction. L'équilibre réactionnel, donc les produits formés en solution, dépend de nombreux paramètres (la nature du solvant, la quantité d'eau, l'utilisation d'un catalyseur, sa nature, sa concentration, la nature de l'alcoxysilane, l'encombrement stérique du radical qu'il porte, etc.). Ces effets ont été étudiés par de nombreux auteurs et ont été rassemblés dans l'ouvrage de Brinker et Scherer [35].

#### 3.2.2.2. Synthèse de C-S-H par voie sol-gel

La méthode sol-gel constitue une approche de synthèse de C-S-H atypique par rapport à celles qui sont couramment utilisées dans la littérature (cf. chapitre 1.3.2). Toutefois, Suzuki et Sinn ont récemment exploré cette voie de synthèse [118, 119], ouvrant ainsi des perspectives positives en ce qui concerne notre démarche.

Leur méthode consiste à hydrolyser du tétraéthoxysilane (TEOS) dans une solution d'eau et d'éthanol, à température ambiante. Puis, une solution de chlorure de calcium est ajoutée dans la solution initiale (dans une concentration qui déterminera le rapport Ca/Si du solide). Enfin, le solide est obtenu par condensation/précipitation des espèces par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium au goutte à goutte. (Les mécanismes réactionnels rentrant en jeu dans ces différentes étapes sont détaillés plus loin.)

#### 3.2.3. Modes opératoires

Nous nous sommes fixés comme objectif de réaliser des C-S-H hybrides de teneur et de nature variable en radicaux organiques.

Pour éviter des incertitudes concernant la structure des matériaux synthétisés (cf. chapitre 2.3), il apparaît alors que l'un des enjeux de nos synthèses est de faire précipiter des matériaux homogènes, c'est à dire de réaliser des hybrides mono-phasiques.

Pour cela, nous nous sommes inspirés de la méthode de synthèse de C-S-H par voie solgel développée par Suzuki et Sinn pour réaliser nos hybrides.

Toutefois, nous avons du prendre en compte différents paramètres pour nous assurer de l'homogénéité des matériaux formés:

- nous avons considéré en premier lieu l'effet de l'utilisation de précurseurs organotrialcoxysilanes lors de la synthèse (solubilité, vitesse d'hydrolyse, réactivé variables en fonction du radical organique étudié)
- nous avons aussi dû intégrer la possibilité de faire varier la teneur en radicaux organiques étudiés (pour réaliser des C-S-H plus ou moins "hybridés"), en nous assurant que chacun des précurseurs soit dans le même état au moment de la condensation
- enfin, nous devons faire précipiter des matériaux homogènes, en évitant en particulier de favoriser l'homo-condensation des précurseurs de la solution.

C'est pourquoi nous avons été amené à développer une méthode de synthèse composée de trois étapes réactionnelles: pré-hydrolyse, co-hydrolyse, et condensation/précipitation.

#### 3.2.3.1. Etapes de synthèses et mécanismes réactionnels

Pour synthétiser des C-S-H hybrides, nous avons utilisé différents précurseurs:

- du tétraéthoxysilane (TEOS) et des organo-trialcoxysilane (RtAOS) comme précurseurs des couches Te des feuillets de C-S-H
- des organo-trialcoxysilane (en quantité variable) comme précurseurs de la partie organique des hybrides
- et du chlorure de calcium comme précurseur de la couche Oc des feuillets de C-S-H.

pré-hydrolyse acide:

La première phase consiste à pré-hydrolyser le TEOS en présence d'un catalyseur acide (HCl). Comme le TEOS n'est pas miscible dans de l'eau pure, la solution dans laquelle se fait cette première réaction est nécessairement de faible rapport eau/éthanol.

La présence d'un catalyseur (eau à pH=1) favorise l'hydrolyse du TEOS par rapport à son estérification (réaction inverse de l'hydrolyse). Durant cette étape, une partie des sites éthoxy  $(-OC_2H_5)$  du TEOS sont hydroxylés selon un mécanisme réactionnel de type  $S_N$ 2-Si, c'est à dire par substitution nucléophile impliquant un intermédiaire silicé pentavalent:



Le taux d'hydrolyse du TEOS durant cette étape dépend principalement, pour un pH donné, du temps et du rapport eau/TEOS de la solution [120].

Il a été observé que pour des rapport  $r=n_{H2O}/n_{Si} < 2$  l'hydrolyse est lente et très incomplète, pour r  $\approx 4$  l'hydrolyse était presque complète en environ 4h, et pour des r $\approx 10$  l'hydrolyse était complète en environ 1h [120].

#### co-hydrolyse acide:

La deuxième étape consiste à co-hydrolyser l'organo-trialcoxysilane (RtAOS) et le TEOS. Pour assurer une hydrolyse complète des alcoxysilanes en environ 1h, la co-hydrolyse s'effectue dans une solution alcoolique à "forte teneur" en eau ( $n_{H2O}/n_{Si}>10$ ) en présence d'un catalyseur acide (HCl).

Durant cette étape le TEOS continue à être hydrolysé tandis que débute celle de RtAOS selon le mécanisme réactionnel  $S_N$ 2-Si (présenté précédemment).

Le RtAOS est hydrolysé après le TEOS pour deux raisons. Premièrement l'hydrolyse du TEOS libère de l'alcool dans la solution. Cela va diminuer le rapport eau/alcool et favoriser la solubilisation des RtAOS (qui portent des radicaux organiques plus ou moins hydrophobes en fonction de leur nature et de leur taille). Deuxièmement, la présence d'un groupement organique dans le RtAOS produit sur le silicium un effet inductif donneur d'électron (par rapport à l'oxygène). Cet effet favorise le mécanisme de substitution nucléophile S<sub>N</sub>2-Si, donc augmente la vitesse d'hydrolyse des RtAOS [35].

En effet, Hook [121] et Méndez [122] ont montré que le méthyl-, le vinyl-, l'éthyl- et le phényle-triéthoxysilane s'hydrolysaient beaucoup plus vite que le TEOS en condition d'hydrolyse acide avec une teneur d'eau moyenne.

Pour éviter la condensation des alcoxydes dans la solution (malgré que cette réaction ne soit pas favorisée à ces conditions de pH [35]), nous avons limité la durée de cette étape de cohydrolyse à une heure (cette condition étant suffisante pour réaliser une hydrolyse complète du TEOS et des organo-trialcoxysilanes dans ces conditions de synthèse [120]).

Le chlorure de calcium  $CaCl_2$  est aussi dissout dans la solution réactionnelle à cette étape, de façon à permettre la condensation de tous les précurseurs lors de l'étape suivante.

#### condensation/précipitation:

La dernière étape consiste à faire condenser et précipiter en milieu basique le matériau.

A la fin des étapes précédentes, les alcoxysilanes sont complètement hydrolysés et très peu condensés (ils forment au mieux des oligomères de petite taille [35]). Leur répartition est alors homogène dans la solution.

Pour déclencher l'hétéro-condensation des précurseurs ("cross-condensation"), nous rajoutons très rapidement une solution d'hydroxyde de sodium.

Lors de cette "trempe", la solution d'hydroxyde de sodium est rajoutée en excès (pH>>12). Dans ces conditions, les espèces  $[SiO(OH)_3]^-$ ,  $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ ,  $[RSiO(OH)_2]^-$  et  $[RSiO_2(OH)]^{2-}$  deviennent majoritaires dans la solution [35]. Cela provoque alors la condensation et la précipitation des C-S-H hybrides.

La réaction de synthèse peut alors s'écrire (en utilisant les notations utilisées au chapitre 1.3):

$$xCa^{2+} + ySiO(OH)_{3} + zRSiO(OH)_{2} + 2(x - y - z)OH + nH_{2}O \rightarrow C_{x}S_{y+z}R_{z}H_{n}$$
  
avec: 0.66 $\leq$ x $\leq$ 1.7 y+z=1 et 1 $\leq$ n $\leq$ 4.

Notons que si:

- z=0, le matériau est un C-S-H "pur"
- y=0, le matériau est un hybride "pur", qui sera appelé par la suite un organo-silane de calcium
- $y \neq 0$  et  $z \neq 0$ , le matériau est un hybride, dont la structure attendue est de type C-S-H.

#### 3.2.3.2. Composition des hybrides synthétisés

Nous ne pouvons dans ce travail entreprendre l'étude des C-S-H hybrides réalisés par voie sol-gel pour l'ensemble des compositions (donc des structures) accessibles aux C-S-H.

• Nous avons donc choisi de nous placer dans les conditions de synthèse d'hybrides de rapport Ca/Si=0,83.

Les matériaux réalisés devrait alors présenter une structure proche de celle présentée pour les C-S-H de faibles rapports Ca/Si (cf. chapitre 1.3.4).

• En ce qui concerne la nature des précurseurs organo-trialcoxysilanes utilisés, nous choisissons particulièrement de nous intéresser dans notre étude à l'influence de la teneur et de la longueur du radical organique sur la formation des C-S-H hybrides.

Pour cela, nous avons utilisé des radicaux aliphatiques allant du méthyle jusqu'à l'octadécyle (voir Tableau 3. 2).

• De plus, dans l'objectif d'étudier l'influence de la nature du groupement organique sur la formation des hybrides nous avons utilisé lors de la synthèse des précurseurs portant des radicaux non aliphatiques: vinyle, phényle et aminopropyle (voir Tableau 3. 2).

Ces radicaux pourront éventuellement être utilisés in situ dans le matériau formé lors de réactions ultérieures. Par exemple, le vinyle pourra servir d'amorce pour une polymérisation in situ, des aldéhydes pourront être greffés sur l'aminopropyle, le phényle pourrait complexer certains ions métalliques, etc.

radical organique étudié	notation	précurseur utilisé	M (g.mol <sup>-1</sup> )	nombre d'atomes de carbone du radical	taille du radical en conformation anti (Å)
méthyle	М	méthyltriéthoxysilane	178,30	1	1,09
éthyle	Е	éthyltriéthoxysilane	192,33	2	2,34
butyle	В	n-butyltriméthoxysilane	178,30	4	4,86
octyle	О	n-octyltriéthoxysilane	276,48	8	9,89
dodécyle	DD	n-dodécyltriéthoxysilane	332,60	12	14,93
octadécyle	OD	n-octadécyltriméthoxysilane	374,68	18	22,48
vinyle	V	vinyltriéthoxysilane	190,31	2	2,18
phényle	Р	phényltriéthoxysilane	240,38	6 (cycle)	4,21
aminopropyle	А	3-aminopropyltriéthoxysilane	221,37	3+1N	4,80

**Tableau 3. 2 :** Radicaux organiques utilisés dans notre étude et leurs spécificités. La taille du radical organique en conformation anti est donnée sans inclure la longueur de la liaison Si-C.

### 3.2.3.3. Synthèse "aqueuse" de C-S-H hybrides

Les C-S-H sont traditionnellement synthétisés en voie aqueuse (voire chapitre 1.3.2). Ces conditions de synthèses dans un large excès d'eau (rapport eau/solide > 50) sont communément considérées comme idéales et permettent une formation et une précipitation homogène des C-S-H dans la solution.

C'est pourquoi nous avons commencé notre étude par le développement d'une méthode de synthèse de C-S-H hybrides par voie sol-gel dans une solution réactionnelle contenant un large excès d'eau. Par la suite, nous appellerons cette méthode: la méthode de synthèse par voie aqueuse et sera notée "E".

Les rapports molaires totaux des précurseurs  $C_2H_5OH/TEOS+RtEOS/H_2O/CaCl_2$ /NaOH ont été 4/1/130/0,835/2,5. Chaque opération de ce mode opératoire est précisément détaillée dans le Tableau 3. 3 ci-dessous:

étape	opération	durée	conditions
1	pré-hydrolyse acide du tétraéthoxysilane dans une solution acide d'eau (pH=1) et d'éthanol (rapport eau/alcool=0,56)	30 minutes	n <sub>H2O</sub> (pH=1)=0,045 n <sub>C2H5OH</sub> =0,08 n <sub>TEOS</sub> =0,02 à 0
2	ajout de l'organo-trialcoxysilane dans la solution précédente pour réaliser une pré-co-hydrolyse acide des deux précurseurs (rapport eau/alcoxysilanes=2,25)	30 minutes	$n_{RtEOS}=0 a 0,02$ $n_{TEOS} + n_{RtEOS}=0,02$
3	ajout une solution de chlorure de calcium (tel que le rapport Ca/Si du solide soit de 0,83) pour co-hydrolyser les alcoxysilanes (rapport eau/alcool=24,15 et rapport eau/alcoxysilanes≈100)	60 minutes	n <sub>H2O</sub> =1,89 n <sub>CaCl2</sub> =0,0167
4	précipitation des C-S-H par ajout d'une solution de NaOH, avec une forte agitation magnétique (rapport eau/alcool=32,5)	2 minutes	n <sub>H2O</sub> =0,67 n <sub>NaOH</sub> =0,05
5	maturation de la solution avec une agitation magnétique modérée	12 heures	température ambiante
6	séparation du précipité et du surnageant par centrifugation	20 minutes	à 10000 t.min <sup>-1</sup>
7	2 cycles de rinçage/centrifugation du précipité à l'eau MilliQ	40 minutes	à 10000 t.min <sup>-1</sup>
8	séchage dans un dessiccateur dont le taux d'humidité est contrôlé par du LiCl (H.R.≈15%)	2 semaines	température ambiante

Tableau 3. 3 : Mode opératoire de synthèse de C-S-H hybrides en voie "aqueuse".

## 3.2.3.4. Synthèse "alcoolique" de C-S-H hybrides

Malgré les précautions de pré-hydrolyse des organo-trialcoxysilanes prises dans la méthode de synthèse par voie aqueuse (étapes 1 et 2), ce mode opératoire n'a pas permis de solubiliser tous les précurseurs étudiés. En particulier, les alcoxysilanes portant des groupements aliphatiques de taille importante (à partir de l'octyle) ainsi que le phényle forment une émulsion plus ou moins stable dans cette solution à dominante aqueuse.

La précipitation d'un hybride homogène n'étant plus assuré dans ces conditions, il nous a alors fallu développer une autre méthode de synthèse.

Pour cela, nous avons cherché à nous éloigner le moins possible du protocole de synthèse de la méthode par voie aqueuse, mais en assurant simultanément trois conditions: solubiliser toutes les molécules organiques, dissoudre complètement le chlorure de calcium, et permettre que les alcoxysilanes soient en condition de "forte teneur en eau" ( $n_{H2O}/n_{Si}>10$ ).

Ces conditions ont pu être remplies en modifiant complètement la nature de la solution réactionnelle, c'est à dire en utilisant une solution réactionnelle à dominante alcoolique.

Cette méthode de synthèse de C-S-H hybrides est donc appelée méthode de synthèse par voie "alcoolique" (et notée "A"). Les rapports molaires totaux des précurseurs  $C_2H_5OH/TEOS+$ RtEOS/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub>/NaOH ont été 30/1/25/0,835/2,5. Le mode opératoire de cette méthode de synthèse est détaillé dans le Tableau 3. 4 ci-dessous:

étape	opération	durée	conditions
1	dissolution du chlorure de calcium (tel que le rapport Ca/Si final du solide soit de 0,83) dans une solution acide d'eau à pH=1	3 minutes	n <sub>H2O</sub> (pH=1)=0,3 n <sub>CaCl2</sub> =0,0167
2	ajout d'éthanol et du tétraéthoxysilane dans la solution précédente et pré-hydrolyse acide du TEOS (rapport eau/alcool=0,5 et rapport eau/TEOS≥15)	30 minutes	n <sub>C2H5OH</sub> =0,6 n <sub>TEOS</sub> =0,02 à 0
3	ajout de l'organo-trialcoxysilane pour réaliser une co-hydrolyse acide des deux précurseurs (rapport eau/alcoxysilanes=15)	60 minutes	$n_{RtEOS}=0 a 0,02$ $n_{TEOS} + n_{RtEOS}=0,02$
4	précipitation des C-S-H par ajout d'une solution de NaOH, avec une forte agitation magnétique (rapport eau/alcool=0,83)	2 minutes	n <sub>H2O</sub> =0,2 n <sub>NaOH</sub> =0,05
5	maturation de la solution avec une agitation magnétique modérée	12 heures	température ambiante
6	séparation du précipité et du surnageant par centrifugation	20 minutes	à 10000 t.min <sup>-1</sup>
7	2 cycles de rinçage/centrifugation du précipité à l'eau MilliQ	40 minutes	à 10000 t.min <sup>-1</sup>
8	séchage dans un dessiccateur dont le taux d'humidité est contrôlé par du LiCl (H.R.≈15%)	2 semaines	température ambiante

Tableau 3. 4 : Mode opératoire de synthèse de C-S-H hybrides en voie "alcoolique".

# Chapitre 4:

# Organo-silanes de calcium

Res, non verba.

### Résumé

Nous avons réalisé en utilisant les méthodes de synthèse par voie alcoolique et par voie aqueuse des matériaux hybrides dont chaque atome de silicium porte un radical organique.

La méthode de synthèse par voie alcoolique permet la réalisation de matériaux hybrides lamellaires interstratifiés quelque soit le radical organique utilisé. Leur structure dérive de celle des phyllosilicates 2:1 et leur distance basale augmente en fonction de deux fois la longueur du radical organique utilisé.

La méthode de synthèse par voie aqueuse ne permet pas quant à elle la réalisation d'hybrides lamellaires interstratifiés quelque soit le radical organique utilisé. En effet, en plus de la phase hybride lamellaire interstratifiée, une phase de silice fonctionnalisée apparaît dans les organo-silanes de calcium dès l'éthyle-silane de calcium, et devient majoritaire dans l'octyle-silane de calcium.

Cependant il nous a été possible de montrer que la structure des hybrides lamellaires interstratifiés était la même dans tous les matériaux.

Ces hybrides lamellaires interstratifiés présentent enfin une double originalité: ils sont en premier lieu de nouveaux matériaux hybrides lamellaires à base de silicate de calcium, mais ils sont aussi les premiers "phyllosilicates de calcium" reportés à ce jour.

# 4.1. C-S-H de référence

La méthodologie que nous avons adoptée est de réaliser dans un premier temps, et pour chacun des protocoles, des matériaux "purs":

- des C-S-H de référence de rapport Ca/Si de 0,83 ne contenant pas de radicaux organiques
- et des organo-silanes de calcium réalisés avec la même composition et dans les mêmes conditions que les C-S-H de référence mais dont chaque atome de silicium porte un radical organique.

Nous commencerons notre étude par la présentation des C-S-H de référence, puis poursuivrons par celle des organo-silanes de calcium.

### 4.1.1. Données expérimentales

Les diffractogrammes X obtenus pour les matériaux de référence synthétisés par voie aqueuse et par voie alcoolique présentent tous les deux le profil caractéristique des C-S-H (voir Figure 4. 1).

En effet, ils sont composés principalement d'une raie basale (située vers 12 Å), ainsi que des trois bandes de diffraction les plus intenses (3,06 Å , 2,81 Å et 1,82 Å) caractéristiques de l'agencement planaire (hk0) des lamelles de C-S-H. Les diffractogrammes ont alors été indexés conformément au modèle de C-S-H tobermoritique présenté au chapitre 1.3.3.



Figure 4. 1 : Diffractogrammes X des C-S-H de référence obtenu: E par voie aqueuse, et A par voie alcoolique (#: NaCl).

Nous pouvons noter sur le diffractogramme X du C-S-H obtenu par voie alcoolique la présence de NaCl dont la raie (200) coïncide avec la raie (200) des C-S-H. La présence de chlorure de sodium est due à un rinçage incomplet du matériau.
L'étude de la largeur à mi-hauteur de la première bande de diffraction permet d'estimer grâce à la loi de Scherrer l'étendue du domaine de cohérence selon cette dimension [36]. Dans chacun des C-S-H de référence, le calcul de  $L_{001}$  montre que leur étendue est d'environ 80 Å, ce qui nous permet de déduire qu'un empilement moyen de C-S-H est composé d'environ six feuillets (avec:  $M = L_{001}/d_{001}$ ).

De la même façon, nous avons déterminé à partir de la bande de diffraction (110) que l'étendue du domaine de cohérence  $L_{110}$  (relatif à l'organisation planaire des feuillets) était d'environ 100 Å dans les deux cas.

La résonance magnétique nucléaire (dont les concepts et les méthodes expérimentales sont détaillées dans les références: [123-125]) permet de caractériser localement le matériau sondé.

En réalisant des expériences de résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si en "impulsions simples" en rotation "à l'angle magique" (<sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR) il est possible, non seulement de déterminer qualitativement les environnements atomiques du silicium, mais aussi d'en effectuer une détermination quantitative.

Dans les C-S-H de référence, l'identification des différents déplacements chimiques révèlent la présence de deux environnements atomiques  $Q^1$  et  $Q^2$  (avec  $Q^n = Si(OSi)_n$  [126]), conformément au modèle structural présenté au chapitre 1.3.4 (cf. Figure 4. 2). De plus, en effectuant une déconvolution du signal (en utilisant des profils de raies de type pseudo-Voigt) nous pouvons à la fois déterminer la proportion des différents environnements et mettre en évidence que leur largeur à mi-hauteur (LMH) est comprise entre 3 et 5 ppm.

La détermination de la proportion des différents environnements chimiques nous permet de déduire que la longueur moyenne des chaînes de silicium dans ces matériaux est compris entre quatre et cinq unités de silicium (avec  $<L>=2(1+Q^2/Q^1)$ ).

Enfin, le faible élargissement des raies (la largeur à mi-hauteur de solides cristallins allant de 0,3 à 2 ppm [126]) est caractéristique d'une légère anisotropie des environnements chimiques des espèces sondées, donc d'un léger désordre structural dans les tétraèdres de silicium du matériau.

Nous pouvons de plus remarquer que la longueur moyenne des chaînes de silicium dans les C-S-H de référence (de rapport Ca/Si théorique de 0,83) est environ trois fois plus petite que celle observée par Cong et Kirkpatrick dans leurs travaux [44] (voir chapitre 1.3.4.3). Elle correspondrait plutôt, d'après ces derniers, à la longueur moyenne pour des chaînes de silicium de C-S-H dont le rapport Ca/Si serait compris entre 1,0 et 1,2.



**Figure 4. 2** : <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR des C-S-H de référence obtenu par voie aqueuse (E) et alcoolique (A), avec leur décomposition spectrale. LMH est largeur à mi-hauteur des raies de type pseudo-Voigt).

La spectrométrie infrarouge n'apporte pas pour les C-S-H de référence d'information structurale supplémentaire par rapport à celles précédemment obtenues. Elle permet toutefois de mettre en évidence deux zones principales: de 850 à 1200 cm<sup>-1</sup> caractéristique des modes de vibration Si-O dans les chaînes de silicium, et du large domaine de 2800 à 3700 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux modes de vibration OH (SiOH, H<sub>2</sub>O structurale, interfoliaire et des pores interparticulaires) du matériau (voir Figure 4. 3).



Figure 4. 3 : Spectre infrarouge du C-S-H de référence obtenu par voie alcoolique. Expérience réalisée dans le KBr, à l'air libre.

Les analyses chimiques du C-S-H de référence synthétisé par voie aqueuse (effectuées au service central d'analyse du CNRS) corroborent les observations faites par RMN, puisque elles indiquent que le rapport Ca/Si réel du matériau est d'environ 1,1 (voir Tableau 4. 1). Elles montrent aussi une teneur en carbone résiduelle non négligeable (C/Si=0,14), vraisemblablement due à la présence d'éthanol adsorbé dans le matériau.

	Ca (m)	Si (m)	C (m)	Ca/Si (n)	C/Si (n)
C-S-H de référence	19,50	12,50	0,75	1,09	0,14

Tableau 4.1: Analyses chimiques du C-S-H de référence obtenu par voie aqueuse.

## 4.1.2. Analyses

L'ensemble des données expérimentales montre que les C-S-H de référence obtenus par voie aqueuse et alcoolique sont tout à fait similaires avec ceux obtenus par d'autres méthodes de synthèse (cf. chapitre 1.3.2). Cependant l'observation d'un rapport Ca/Si d'environ 1,1 est plutôt inattendue comparativement à la valeur de 0,83 théoriquement prévue.

Deux mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer l'origine de cette variation de rapport Ca/Si dans le matériau:

- le premier est l'augmentation excessive du pH lors de l'ajout de la soude pendant la synthèse. En effet, il a déjà été observé que des conditions de pH très fortement basiques entraînent la dissolution de SiO<sub>2</sub> [127]. Dans le cas des C-S-H, de telles conditions de pH pourrait empêcher la formation de C-S-H de faible Ca/Si en maintenant une proportion importante de SiO<sub>2</sub> en solution sous forme oligomérique, ou entraîner la dissociation partielle des chaînes dreierketten après leur formation.
- le deuxième mécanisme est la dissolution partielle des C-S-H lors les cycles de rinçage/centrifugation. En effet, le rinçage dans une eau désionisée à pH=7 provoque une dissolution partielle des C-S-H, jusqu'à ce que la solution atteigne l'équilibre en [CaO] et [SiO<sub>2</sub>] dissous [30].

Toutefois, nous avons pu remarquer que la solution surnageante après la première centrifugation est plus trouble (suspension de particules de faibles dimensions) que celles obtenues après les autres étapes de rinçage/ centrifugation. Ce qui suggère le caractère prédominant du premier mécanisme dans l'augmentation du rapport Ca/Si.

Nous poursuivrons alors notre étude en considérant que les C-S-H de référence (quelque soit le protocole de synthèse utilisé) ont les caractéristiques suivantes:

Ca/Si	1,1
d <sub>001</sub>	12 - 13 Å
nombre moyen de feuillet dans un empilement: M	6
extension planaire: L <sub>110</sub>	100 Å
longueur moyenne des chaînes de silicium: <l></l>	4,5

# 4.2. Organo-silanes de calcium synthétisés par voie "alcoolique"

Nous commencerons ce chapitre par présenter les organo-silanes de calcium (dont chaque atome de silicium porte un radical organique) réalisés par voie alcoolique. Puis nous poursuivrons par la présentation de ceux réalisés par voie aqueuse.

En ce qui concerne la synthèse de ces matériaux, nous soulignons le fait que l'étape de préhydrolyse du tétraéthoxysilane de chacun des protocoles est caduque (cf. chapitre 3), puisque la synthèse des matériaux se fait avec une teneur de 100% en organo-trialcoxysilane.

## 4.2.1. Synthèses avec les radicaux aliphatiques

Nous avons réalisé des organo-silanes de calcium portant des radicaux aliphatiques de taille allant du méthyle jusqu'à l'octadécyle (cf. Tableau 3.2).

Bien que les précurseurs utilisés soient théoriquement solubles dans des solvants alcooliques, nous avons pu toutefois noter que certains présentaient un comportement particulier dans la solution réactionnelle (cf. chapitre 3.2.3). En effet, on a pu observer une tendance à la démixtion lors de l'introduction dans la solution du n-dodécyltriéthoxysilane et du n-octadécyltriméthoxysilane. En outre, nous avons pu observer la formation d'un précipité blanchâtre à l'issue de la phase d'hydrolyse du n-octadécyltriméthoxysilane.

#### 4.2.1.1. Données expérimentales

Les analyses chimiques des organo-silanes de calcium réalisés par voie alcoolique sont présentées en Annexe 2.

Les diffractogrammes X obtenus pour les six matériaux (M, E, B, O, DD, OD) présentent tous la même allure (voir Figure 4. 4 qui représente le DRX de l'éthyle-silane de calcium).



Figure 4. 4 : Diffractogramme X de l'éthyle-silane de calcium obtenu par voie alcoolique.

Aux "bas angles", les diffractogrammes sont composés d'une "raie" de diffraction intense et large de plusieurs degrés (présentant dans certains cas des harmoniques).

Aux "grands angles" nous pouvons observer la présence de "raies" de diffraction d'intensité variable, larges de plusieurs degrés, et asymétriques.

Ce profil de diffractogramme X est caractéristique d'une organisation lamellaire des matériaux [23].

Nous emploierons alors pour les décrire la terminologie propre aux matériaux lamellaires. La première "raie" et ses harmoniques sont donc des raies basales (00l), dont la distance interréticulaire est caractéristique de la distance de répétition des feuillets dans un empilement. Les bandes de diffractions aux grands angles sont quant à elles caractéristiques de l'organisation planaire des lamelles (hk0).

Pour plus de clarté par la suite, les diffractogrammes X des matériaux seront séparés en deux domaines angulaires: le domaine des petits angles ou basal (typiquement de 0 à 20° en 2 $\theta$ ), et le domaine des grands angles ou planaire (de 15 à 60°).

La Figure 4. 5 représente la partie aux petits angles des diffractogrammes des différents matériaux (M, E, B, O, DD, OD) synthétisés par voie alcoolique.

Les bandes de diffraction observées sont caractéristiques de la distance basale séparant les lamelles dans les empilements. A partir du butyle-silane de calcium nous pouvons de plus observer deux harmoniques d'intensité décroissante de la première bande de diffraction (001). Dans l'octadécyle-silane de calcium il est même possible d'observer quatre harmoniques d'intensité décroissante (dont l'intensité des harmoniques paires décroît plus vite que celles impaires).

Nous pouvons observer que la distance basale  $d_{001}$  (relative à la première bande de diffraction) augmente en fonction de la taille de la chaîne alkyle, ce qui est accord avec la réalisation d'hybrides interstratifiés comme nous l'avions suggéré au chapitre 3.2.

L'évaluation du domaine de cohérence  $L_{001}$  permet de plus de montrer que le nombre moyen de feuillets dans les empilements est du même ordre de grandeur dans chacun des matériaux, même si de légères variations sont observables.

L'observation des diffractogrammes X aux grands angles (Figure 4. 6) permet de mettre en évidence deux paires de bandes de diffraction relatives au mode d'organisation dans le plan des lamelles:



Figure 4. 5 : Diffractogramme X aux petits angles des organo-silanes de calcium (M, E, B, O, DD, OD) obtenus par voie alcoolique. Evaluation du domaine de cohérence ainsi que du nombre moyen de feuillets dans chacun des empilements.

- une paire de bandes de diffraction, composée d'une première bande (très asymétrique) située vers 3,02 Å (29,3°) et d'une deuxième (légèrement asymétrique) située vers 1,77 Å (51,4°). Ces bandes sont observables dans tous les matériaux.
- une bande assez fine située vers 4,3 Å (21,2°) ainsi qu'une bande asymétrique large d'une dizaine de degrés dont le maximum est situé vers 3,9 Å (dans l'octadécyle-silane de calcium). Ces bandes ne sont observables qu'à partir de l'éthyle.



Figure 4. 6 : Diffractogramme X aux grands angles des organo-silanes de calcium (M, E, B, O, DD, OD) obtenus par voie alcoolique (avec #: NaCl).

On peut en outre remarquer que l'intensité de la première paire de bandes de diffraction diminue fortement et que l'intensité de la deuxième paire augmente avec la taille de la chaîne aliphatique.

Enfin, on peut constater qu'aucun matériau ne semble contenir de la portlandite, alors que des traces de NaCl subsistent.

Différentes expériences de résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si ont été menées dans les organo-silanes de calcium.

En premier lieu, des expériences de polarisation croisée <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si en rotation à "l'angle magique" (<sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR) ont été réalisées de façon à obtenir rapidement des spectres de bonne résolution [123-125] (spectres non présentés dans le manuscrit). Nous avons alors décomposé les spectres relatifs à ces expériences de façon à déterminer avec précision le déplacement chimique ainsi que la largeur à mi-hauteur de chacune des raies (décomposées avec un profil de raie mi-gaussien, mi-laurentzien).

Nous avons réalisé alors des expériences de <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR sur les matériaux. Puis, nous avons décomposé les spectres à partir des paramètres issus de la série d'expériences de <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR précédente, ce qui nous permet de proposer une estimation de la proportion pour chacun des environnements chimiques observés.

La Figure 4. 7 présente les expériences qui ont été menées dans le cas du butyle-silane de calcium.



**Figure 4. 7 :** <sup>29</sup>Si-CP et <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR du butyle-silane de calcium obtenu par voie alcoolique, avec leur décomposition spectrale (LMH est largeur à mi-hauteur des raies).

Les déplacements chimiques des atomes de silicium observables dans les organo-silanes de calcium sont relatifs à des environnements T<sup>n</sup> (avec T<sup>n</sup>=C*Si*(OSi)<sub>n</sub> et  $0 \le n \le 3$ ) [128]. Ils sont sensibles à la fois à la coordinence des atomes de silicium et à l'environnement atomique du carbone lié à l'atome de silicium (s'il est engagé dans une liaison insaturée cela provoque un décalage vers les hauts champs d'environ 10 ppm) [128]. Les échelles de déplacement chimique du <sup>29</sup>Si des sites T<sup>n</sup> dans les silicates hybrides sont rassemblés dans le tableau ci-dessous [106-114, 128]:

	$T^0$	$T^1$	$T^2$	<b>T</b> <sup>3</sup>
R saturé	-40 à -43ppm	-45 à -50ppm	-55 à -60ppm	-65 à -70ppm
R insaturé	-50 à -53ppm	-55 à -60ppm	-65 à -70ppm	-75 à -80ppm

Pour réaliser une décomposition satisfaisante des spectres des matériaux nous avons dû distinguer deux environnements distincts pour les sites  $T^1$  et  $T^2$  (comme le montre la Figure 4. 7).

Par la suite, nous appellerons ces différents environnements: T<sup>1</sup>a (-47 ppm), T<sup>1</sup>b (-50 ppm), T<sup>2</sup>a (-56,5 ppm) et T<sup>2</sup>b (-60,5 ppm).

Nous pouvons par ailleurs remarquer que la présence de plusieurs contributions dans les environnements T<sup>n</sup> peut aussi être observée dans certains spectres de la littérature [107, 112]. Cependant, aucun auteur n'a proposé d'hypothèse quant à leur attribution.

Bien que chacun des sites soit représentatif d'un environnement atomique distinct, on peut dans une première approche considérer les sites  $T^1$  et  $T^2$  comme étant la réunion de chacune de leurs deux contributions.

Les expériences de <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR réalisées dans les organo-silanes de calcium, ainsi que leur décomposition spectrale sont rassemblées Figure 4. 8.

On peut remarquer en premier lieu qu'aucun spectre ne présente de site  $T^0$  (caractéristique d'atomes de silicium isolés), mais ils présentent plutôt des sites  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ . (Notons que cette observation avait précédemment été faite dans le cas des matériaux hybrides dérivés des phyllosilicates, voir chapitre 2.3).

Les atomes de silicium en environnement T<sup>3</sup> apparaissent en proportion variable, à partir de l'octyle-silane de calcium. Mais ils restent minoritaires dans les matériaux, ( $O\approx7\%$ ,  $DD\approx30\%$  et  $OD\approx14\%$ ).

Jusqu'au butyle-silane de calcium les atomes de silicium sont en conformation unidimensionnelle (T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>). Nous pouvons alors calculer la longueur moyenne des chaînes de silicium des matériaux:  $<L(M)>\approx 8$ ,  $<L(E)>\approx 5$ ,  $<L(B)>\approx 4,7$ , avec  $<L>=2(1+T^2/T^1)$ . On observe donc que la longueur des chaînes silicatées diminue légèrement avec la taille du radical aliphatique dans ces trois matériaux.

Enfin, la largeur à mi-hauteur des raies est comprise entre 3 et 6 ppm ce qui est caractéristique d'un léger désordre structural dans l'agencement des tétraèdres des matériaux (conformément à ce qui a été observé dans les C-S-H de référence ainsi que dans les matériaux hybrides dérivés des phyllosilicates).



**Figure 4. 8 :** <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR des organo-silanes de calcium (M, E, B, O, DD, OD) obtenus par voie alcoolique, avec leur décomposition spectrale (LMH est largeur à mi-hauteur des raies).

Les expériences de spectrométrie infrarouge (FTIR) des matériaux, réalisées dans des pastilles de KBr à l'air libre, sont présentées Figure 4. 9. Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été reportées sur les spectres.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de référence [129] ainsi qu'à partir des données présentées dans la littérature sur les C-S-H [46] et sur hybrides dérivés des phyllosilicates [106-114]. Le Tableau 4. 2 rassemble ces données.

	cm <sup>-1</sup>	attribution
SiO	400-500	δ SiO <sub>4</sub> (déformation des tétraèdres)
	500-550	δSiO
	660	δ Si-O-Si
	800-1200	v <sub>asym</sub> et v <sub>sym</sub> Si-0
Si-R	760-780	v Si-R
	1200-1280	δs Si-R
	1440-1460	δa Si-R
R	670-760	CH <sub>2</sub> rocking (composés linéaires)
(aliphatique)	760-780	CH <sub>3</sub> rocking
	1100-1350	CH <sub>2</sub> wags (augmente avec R)
	1200-1250	CH <sub>3</sub> wags
	1255-1280	δs CH <sub>3</sub>
	1400-1420	δa CH <sub>3</sub>
	2850-2860	vs CH <sub>2</sub>
	2865-2875	vs CH <sub>3</sub>
	2920-2930	va CH <sub>2</sub>
	2950-2960	va CH3
Si-C=C	950-980	CH <sub>2</sub> wags
	990-1020	CH <sub>2</sub> trans-wags
	1390-1410	δ CH <sub>2</sub>
	1590-1610	ν C=C
Si-benzène	700-750	v planar rocking
	1100-1125	v planar ring
	1400-1520	v benzene ring vibration
NH <sub>2</sub>	1450-1480	ν CH <sub>2</sub> -N
	3250	vs NH <sub>2</sub>
	3350	va NH <sub>2</sub>
ОН	1640	δΗ-Ο-Η
	2800-3700	v -OH
	3200-3700	v Si-OH
	3640-3650	v Ca-OH (portlandite)
	3660-3680	v Ca-OH (feuillet de type phylliteux)
impuretés	1450	v NaCl
	1420	ν CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	2350	ν CO <sub>2</sub>

 Tableau 4. 2 : Table de référence de spectrométrie infrarouge pour les organo-silanes de calcium.

Les spectres des matériaux présentent un profil similaire (voir Figure 4. 9). Ils sont en effet composés de cinq zones principales:

• un massif asymétrique situé de 850 à 1200 cm<sup>-1</sup>.

Ces absorptions sont caractéristiques des modes de vibrations Si-O des tétraèdres du matériau et conservent le même profil de raie quelque soit la chaîne aliphatique étudiée.

• deux raies d'absorption situées vers 1200 et 1450 cm<sup>-1</sup>.

Ces deux raies, dont les intensités respectives diminue et augmente avec la taille des chaînes, sont caractéristiques des déformations de la liaison Si-R. Elles attestent de l'intégrité de la liaison silicium/carbone donc de la bonne réalisation d'un matériau hybride.

• un massif composé de plusieurs contributions de 2850 à 2960 cm<sup>-1</sup>.

Ce massif est caractéristique des vibrations des chaînes alkyles de l'hybride, et son intensité croît en fonction de la taille des chaînes.

A partir du butyle, il est possible de distinguer précisément les contributions de chacune des paires de vibrateurs  $va/vs(CH_3)$  (à respectivement 2960 et 2870 cm<sup>-1</sup>), ainsi que  $va/vs(CH_2)$  (à 2920 et 2850 cm<sup>-1</sup>). On peut de plus observer que la contribution de la paire  $va/vs(CH_2)$  devient majoritaire à partir de l'octyle.

En outre, la largeur à mi-hauteur de va( $CH_2$ ) dans ces matériaux (O, DD, OD) est de l'ordre de 30 cm<sup>-1</sup>, ce qui est caractéristiques d'un état ordonné -mais non parfaitement cristallindes chaînes alkyles dans les matériaux (la largeur à mi-hauteur des raies dans des solides aliphatiques étant de l'ordre de 10 cm<sup>-1</sup> [130]). L'augmentation du nombre de vibrateurs  $CH_2$  est aussi à l'origine de "wags Si-R" (observables de 1100 à 1350 cm<sup>-1</sup> à partir du butyle) dont le nombre augmente avec la taille de la chaîne alkyle.

• un large massif peu intense de 2900 à 3700 cm<sup>-1</sup>.

Ces absorptions sont caractéristiques des modes de vibrations des molécules OH des matériaux. Nous pouvons remarquer que l'intensité des vibrations OH ( $\delta$  H-O-H à 1640 cm<sup>-1</sup>, et v OH de 2900 à 3700 cm<sup>-1</sup>) diminue en fonction de la taille du radical aliphatique utilisé. Ce qui indique que la quantité d'eau dans les matériaux diminue en fonction de l'augmentation de la taille des chaînes.

• Il est enfin possible de relever vers 3670 cm<sup>-1</sup> des absorptions peu intenses du Ca-OH. Ces absorptions correspondent vraisemblablement aux vibrations Ca-OH du feuillet inorganique puisque qu'aucune trace de portlandite  $Ca(OH)_2$  n'a été décelée par DRX.



Figure 4. 9 : FTIR des organo-silanes de calcium (M, E, B, O, DD, OD) obtenus par voie alcoolique.

#### 4.2.1.2. Structure des organo-silanes de calcium obtenus

A l'issue de ces différentes expériences, nous pouvons nous demander: quelle est la structure des organo-silanes de calcium synthétisés par voie alcoolique ?

Avant de présenter des éléments de réponse à cette question, nous pouvons préalablement tracer la courbe qui représente l'évolution de la distance basale  $d_{001}$  des organo-silanes de calcium synthétisés par voie alcoolique en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne alkyle (cf. Figure 4. 10):



**Figure 4. 10 :** d<sub>001</sub> en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique des organo-silanes de calcium obtenus par voie alcoolique.

Nous pouvons remarquer que tous les points de la courbe sont alignés, ce qui met en évidence que les matériaux adoptent le même type de structure. Une interpolation linéaire donne l'équation:  $d_{001}=8,3+2,4n$  (où n est le nombre de carbone de la chaîne alkyle, en notant que la longueur d'une chaîne aliphatique en conformation anti est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone qui la compose).

L'ordonnée à l'origine (8,3 Å) donne une indication sur l'épaisseur du feuillet inorganique des matériaux. Cette épaisseur est comparable avec celle d'un feuillet de C-S-H ou d'un phyllosilicate 2:1 (cf. chapitre 1.4).

Le coefficient de la pente, égal à environ deux fois le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes, indique quant à lui que les radicaux sont perpendiculaires aux feuillets inorganiques, et en vis à vis (cf. Figure 2.7).

Les organo-silanes de calcium sont donc bien des hybrides lamellaires de structure interstratifiée, conformément à ce qui avait été observé pour les "phyllosilicates hybrides" réalisés par les différents auteurs utilisant la méthode de synthèse sol-gel (voir chapitre 2.2.2.2).

Nous allons maintenant chercher à déterminer plus précisément la structure du feuillet inorganique des hybrides.

Comme les atomes de silicium jusqu'au butyle-silane de calcium sont en conformation unidimensionnelle et que tous les hybrides adoptent la même structure lamellaire interstratifiée en vis à vis (cf. Figure 4. 10) nous pouvons faire l'hypothèse que les couches Te des organo-silanes de calcium à partir de l'octyle-silane de calcium sont elles aussi composées d'atomes de silicium en conformation unidimensionnelle.

Selon cette hypothèse, l'observation d'environnements T<sup>3</sup> dans les matériaux pourrait donc être attribuée à une autre phase organo-silicatée (dont nous ne pouvons donner de précisions supplémentaires). La longueur moyenne des chaînes silicatées dans l'octyle-, le dodécyle- et l'octadécyle-silane de calcium serait alors:  $<L(O)>\approx4,5$ ,  $<L(DD)>\approx5,5$ ,  $<L(OD)>\approx4,5$ .

Pour achever la détermination du feuillet inorganique des hybrides, il nous faut déterminer la structure de leur feuillet octaédrique.

On peut en premier lieu observer que les diffractogrammes X aux "grands angles" (Figure 4. 6) ne sont pas caractéristiques des C-S-H. Ce qui nous suggère que les matériaux sont plutôt composés d'une simple couche Oc de calcium de type phyllosilicates 2:1.

Nous allons donc chercher à vérifier cette assertion à partir des diffractogrammes de DRX aux "grands angles". Cependant, une telle entreprise n'est pas immédiate puisqu'il n'existe pas dans la nature de phyllosilicate trioctaédrique ayant une couche Oc de calcium [20, 21].

On peut toutefois s'intéresser au diffractogramme X de phyllosilicates 2:1 dont la couche Oc est trioctaédrique comme cela devrait être le cas de nos matériaux.

Le talc, par exemple, a sa couche Oc de type brucitique (i.e. composée de magnésium). Il présente de plus deux bandes de diffraction: (200) et (060) susceptibles de nous aider dans la caractérisation de nos matériaux.

En effet, ces bandes de diffraction apparaissent respectivement vers 2,61Å (34,3°) et 1,53Å (60,5°), d'après la fiche JCPDS 19-0770. Elles sont d'indices simples et caractérisent des plans de diffraction clairement identifiables dans la maille du phyllosilicate (voir Figure 4. 11). En outre, leur distance réticulaire peut s'exprimer simplement à partir de d(Mg-Mg), la distance entre deux atomes de magnésium dans la couche:  $d_{200}=a/2=\sqrt{3}\times d(Mg-Mg)/2$  et  $d_{060}=b/6=d(Mg-Mg)/2$ .



Figure 4. 11 : Maille primitive des phyllosilicates représentée dans la couche Oc du talc (les disques noirs représentent les atomes de magnésium au centre des octaèdres dont les faces grisées font face au lecteur). Les traces des plans (200) et (060) sont représentées en pointillé. Si l'on détermine alors la distance entre les atomes de magnésium à partir des distances réticulaires de la fiche, on trouve d(Mg-Mg)= $3,04 \pm 0,02$  Å.

Cette valeur est en bon accord avec le paramètre "a" (a=d(Mg-Mg)) de la maille hexagonale de la brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>, a=3,0464 Å, c=4,3553 Å, P  $\overline{3}$ m1, fiche JCPDS 82-2455). Ce qui confirme à la fois la nature et le mode d'arrangement des atomes de magnésium de la couche Oc du talc.

Supposons maintenant que la structure des feuillets inorganiques de nos hybrides lamellaires interstratifiés dérive de celle des phyllosilicates 2:1, c'est à dire soit de type  $Te(T^1 T^2)$  Oc(Ca)  $Te(T^1 T^2)$ . Chacun des diffractogrammes X aux "grands angles" devrait donc présenter des bandes de diffraction de type (200) et (060) caractéristiques de leur structure.

Ces bandes de diffraction doivent cependant avoir leur distance inter-réticulaire associée plus élevée que celles du talc (angles 20 plus faibles), puisque le rayon ionique du calcium est supérieur à celui du magnésium (entraînant d(Ca-Ca) > d(Mg-Mg)) [131].

Or tous les diffractogrammes présentent deux raies situées à 3,02 Å (29,8°) et 1,77 Å (51,3°) qui répondent à ces conditions. De plus, l'intensité de ces raies décroît simultanément en fonction de la taille du radical aliphatique (cf. Figure 4. 6), ce qui suggère qu'elles ne sont caractéristiques que du feuillet inorganique des matériaux.

Enfin, lorsque l'on calcule la distance entre les atomes de calcium à partir des distances inter-réticulaires observées, en faisant l'hypothèse que la première bande est la (200) et la seconde la (060), on trouve d(Ca-Ca)= $3,5 \pm 0,1$  Å.

Cette valeur est cohérente avec le paramètre "a" (a=d(Ca-Ca)) de la maille hexagonale de la portlandite ( $Ca(OH)_2$ , a=3,5899 Å, c=4,916 Å, P  $\overline{3}m1$ , fiche JCPDS 44-1481). Ce qui valide donc à la fois la bonne indexation des raies, ainsi que le mode d'arrangement des atomes de calcium dans les matériaux en mono-couche octaédrique.

La structure des feuillets inorganiques des hybrides lamellaires interstratifiés que nous avons réalisé par voie alcoolique est donc de type  $Te(T^1 T^2) Oc(Ca) Te(T^1 T^2)$  et dérive de celle des phyllosilicates 2:1. Les "feuillets" organiques sont quant à eux composés de chaînes alkyles perpendiculaires au feuillet inorganique et en vis à vis. Sur les diffractogrammes à partir de l'éthyle-silane de calcium, il est en outre possible de distinguer une bande de diffraction à 4,3 Å ainsi qu'une bande asymétrique large d'une dizaine de degrés (dont le maximum est situé vers 3,9 Å). L'intensité de ces deux bandes augmente en fonction de la taille de la chaîne alkyle, voir Figure 4. 6. Ceci montre que ces bandes ne sont pas reliées au feuillet inorganique des matériaux, mais ne sont dues qu'à la diffraction de leur partie organique.

Des bandes de diffraction similaires ont déjà été observées dans des solides contenant des chaînes organiques organisées. Par exemple, Parikh a observé une bande de diffraction fine vers 4,15 Å dans un cristal d'octadécyle-silane [130]. Ce type de bandes de diffractions sont aussi observables dans certains matériaux de structure dérivée des phyllosilicates: Fujii a relevé la présence d'une bande vers 4,1 Å dans un matériau de structure dérivée du talc portant des chaînes 3-octadécyle-diméthyle-aminopropyle [117], tandis que de larges bandes sont observables entre 4,02 et 4,37 Å sur les diffractogrammes obtenus par Ukrainczyk [108].

Ces bandes de diffraction permettent de déterminer complètement le mode d'arrangement des chaînes organiques dans les matériaux. En effet, conjointement à l'analyse de la  $d_{001}$  qui permet dans un premier temps de déterminer la configuration des chaînes selon leur l'axe (interpénétration, vis à vis, ou inclinaison par rapport au feuillet inorganique), l'analyse de la position des bandes de diffraction situés vers 4 Å permet de caractériser l'agencement des chaînes selon le plan normal à leur axe [132]. Il est donc possible de définir une maille caractérisant complètement le mode d'organisation des chaînes organiques des matériaux.

Parikh ainsi que Fujii ont pu déterminer de cette manière que les chaînes organiques étaient en configuration hexagonale dans leurs hybrides [117, 130].

Dans nos organo-silanes de calcium, dans lesquels les chaînes sont perpendiculaires aux feuillets inorganiques et en vis à vis, la position d'une bande de diffraction à 4,3 Å permet de conclure que la maille caractéristique de l'arrangement des chaînes est monoclinique, et de préciser que la configuration adoptée est peu éloignée d'un arrangement hexagonal [132]. Nous pouvons alors représenter la structure des feuillets des organo-silanes de calcium Figure 4. 12.

Ce mode d'organisation des chaînes organiques (maille monoclinique, ou hexagonale déformée) implique que les atomes de silicium auxquels elles sont liées sont eux aussi dans une configuration localement hexagonale.



Figure 4. 12 : Structure des feuillets des organo-silanes de calcium.

Cependant, des données expérimentales complémentaires nous serait nécessaires pour confirmer ce mode d'organisation des atomes de silicium dans les couches Te.

Notons toutefois qu'une telle organisation des atomes de silicium n'est pas incompatible avec les données structurales déjà obtenues par RMN.

En effet, nous avons pu observer que les atomes de silicium forment de courtes chaînes (4 à 8 atomes). De plus, la légère anisotropie des différents environnements  $T^1$  et  $T^2$  montre que les atomes ne sont pas strictement dans la même configuration, mais semblent plutôt s'accommoder au mieux dans le réseau existant. Une imbrication des chaînes de silicium de façon à ce qu'ils adoptent localement une configuration hexagonale est donc envisageable dans les matériaux.

En illustration, la Figure 4. 13 présente un arrangement des atomes de silicium selon cette hypothèse dans un feuillet d'éthyle-silane de calcium (avec:  $<L>\approx5$ ).



Figure 4. 13: Arrangement des atomes de silicium en configurations localement hexagonale (cercles pointillés) pouvant apparaître dans l'éthyle-silane de calcium. Les faces grisées des octaèdres de calcium font face au lecteur.

La structure du "feuillet" organique ainsi que celle des couches Te de silicium soulève une question sur le mode de formation des hybrides: est-ce le feuillet inorganique qui impose sa structure au feuillet organique, ou est-ce l'inverse ?

Nous tenterons de présenter des éléments de réponse à l'issue de ce chapitre (paragraphe 4.4).

Nous pouvons clore ce chapitre en présentant en Figure 4. 14 une indexation complète du diffractogramme X aux "grands angles" d'un des organo-silanes de calcium que nous avons étudié, par exemple celui de l'éthyle-silane de calcium:



**Figure 4. 14 :** Indexation du diffractogramme X aux "grands angles" de l'éthyle-silane de calcium (avec M pour la configuration monoclinique des chaînes organiques).

## 4.2.2. Synthèse avec le radical fonctionnel Phényle

Nous terminerons notre présentation des organo-silanes de calcium réalisés par voie alcoolique par l'étude du phényle-silane de calcium, en nous appuyant sur les analyses effectuées sur les matériaux portant des chaînes alkyles.

Le diffractogramme X du matériau (Figure 4. 15) présente des bandes de diffraction que l'on peut attribuer aux plans (001), (002), (200) et (060) du feuillet inorganique de type Te( $T^1 T^2$ ) Oc Te( $T^1 T^2$ ). L'étude de la première raie nous permet de plus d'évaluer  $L_{001} \approx 60$  Å et M $\approx$ 4.

En outre, le léger épaulement situé vers 4,5 Å peut être associé à la diffraction du "feuillet" organique. Cependant une analyse de la distance basale du matériau montre que les radicaux phényle adoptent une configuration différente de celle adoptée par les chaînes aliphatiques précédemment étudiées puisque  $d_{001} < 9+2R(P)$ , avec R(P)=4,65 Å.



Figure 4. 15 : DRX du phényle-silane de calcium réalisé par voie alcoolique (#: NaCl).

La distance basale du matériau peut alors être caractéristique d'une organisation des groupements phényle comprise entre: la conformation des radicaux perpendiculaire aux feuillets inorganiques et interpénétrée (puisque  $d_{001}\approx 9+R(P)$ ), et celle dans laquelle les radicaux sont en vis à vis mais inclinés par rapport à la normale au plan des feuillets inorganiques de telle sorte à ce que la distance soit de 14,6 Å (soit  $d_{001}\approx 9+2R\cos\theta$  et  $\theta \approx 40^{\circ}$ ).

Cependant, la position de l'épaulement (vers 4,5 Å) est assez proche de celle observée dans le cas de la maille monoclinique adoptée par les radicaux aliphatiques (4,3 Å) précédemment. Cette observation nous invite à penser que les radicaux phényle doivent être assez proches d'une configuration perpendiculaires aux feuillets inorganiques, donc assez proches d'une configuration complètement interpénétrés. Ce qui impliquerait par ailleurs que les cycles benzénique s'empilent (" $\pi$ -stalking") dans le feuillet organique.

Les expériences de <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR présentées Figure 4. 16 montrent que les atomes dans le phényle-silane de calcium sont tous en configuration linéaire, ce qui conforte l'analyse de la structure du feuillet inorganique qui avait été faite à partir du diffractogramme X. La longueur moyenne des chaînes dans le matériau est alors de  $<L>\approx4,5$ .



**Figure 4. 16** : <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR du phényle-silane de calcium obtenu par voie alcoolique, avec sa décomposition spectrale.

Le phényle-silane de calcium est un matériau hybride lamellaire interstratifié, dont la structure du feuillet inorganique dérive de celle des phyllosilicates 2:1, et dont les radicaux organiques semblent être perpendiculaires aux feuillets inorganiques et interpénétrés.

## 4.2.3. Conclusion sur les organo-silanes de calcium obtenus par voie alcoolique

En conclusion, nous avons rassemblé dans le Tableau 4. 3 l'ensemble des données recueillies sur les matériaux synthétisés par voie alcoolique. Nous pouvons souligner que:

- la méthode de synthèse par voie alcoolique permet la réalisation d'hybrides lamellaires interstratifiés homogènes, quelque soit la taille ou la nature du radical organique utilisé.
- les feuillets inorganiques ont une structure Te Oc Te dérivant de celle des phyllosilicates
   2:1. Leur épaisseur est de l'ordre de 9 Å, et leur extension basale est faible (empilements composés de 4 à 6 lamelles). Les atomes de silicium des couches Te forment de courtes chaînes (4 à 8 atomes, vraisemblablement en configuration localement hexagonale), tandis que la couche Oc est composée d'un simple plan de calcium.
- les chaînes organiques adoptent une configuration hexagonale déformée d'épaisseur variable, en vis à vis pour les alkyles, interpénétrée pour le phényle.
- enfin, comme la couche Oc du feuillet phylliteux est composée de calcium, nous pouvons dire que nous avons réalisé des matériaux n'existant pas dans la nature: des "phyllosilicates de calcium".

	phase lamellaire interstratifiée Te(T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> ) Oc(Ca) Te(T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> )	phase organo-silicatée	portlandite Ca(OH)2
Méthyle	d <sub>001</sub> =11,5 Å M=5,5 <l>=8</l>	x	×
Ethyle	d <sub>001</sub> =13,5 Å M=6 <l>=5</l>	x	×
Butyle	d <sub>001</sub> =17,1 Å M=5 <l>=4,7</l>	x	×
Octyle	d <sub>001</sub> =26,6 Å M=4 <l>=4,5</l>	$\checkmark$	×
Dodécyle	d <sub>001</sub> =37,2 Å M=3,5 <l>=5,5</l>	$\checkmark$	×
Octadécyle	d <sub>001</sub> =52,6 Å M=5,5 <l>=4,5</l>	$\checkmark$	×
Phényle	d <sub>001</sub> =14,6 Å M=4 <l>=4,5</l>	x	×

Tableau 4. 3 : Données structurales sur les organo-silanes de calcium réalisés par voie alcoolique. (✓: phase observée et ×: non observée dans le matériau considéré).

# 4.3. Organo-silanes de calcium synthétisés par voie "aqueuse"

## 4.3.1. Synthèses avec les radicaux aliphatiques

Pour poursuivre notre étude, nous avons réalisé par voie aqueuse des organo-silanes de calcium portant des radicaux aliphatiques. Cependant, il ne nous a pas été possible dans ces conditions de synthèse de solubiliser tous les alcoxysilanes. En effet, si les précurseurs à chaîne courte: le méthyl-, l'éthyl- et le butyltriéthoxysilane sont solubles dans le milieu réactionnel (ils n'ont pas présenté de signe visible de démixtion), l'octyltriéthoxysilane forme une émulsion instable dans cette solution à dominante aqueuse. L'obtention d'un matériau homogène n'étant plus assuré dans ce cas, nous avons choisi de ne pas réaliser de matériaux portant des chaînes aliphatiques plus longues (donc plus hydrophobes).

#### 4.3.1.1. Données expérimentales

Les diffractogrammes X des quatre matériaux obtenus présentent tous un profil caractéristique de milieux lamellaires (cf. Figure 4. 17). Ils sont en effet composés d'une bande de diffraction large et assez intense aux bas angles ainsi que de plusieurs bandes de diffraction larges et peu intenses aux grands angles (à l'exception de l'octyle-silane de calcium).

Nous pouvons relever des traces de NaCl dans le méthyle-, ainsi que de portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> dans le butyle- et l'octyle-silane de calcium.

Nous pouvons de plus remarquer que les diffractogrammes du méthyle et de l'éthyle présentent des bandes de diffraction vers 3,04 Å (vers 30°) et 1,77 Å (vers 51,5°). Alors que l'octyle présente une bande de diffraction symétrique "en cloche", située vers 4,3 Å (vers 20°) et large d'environ 5° (en 20).

Les expériences de <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR sont présentées Figure 4. 18. Elles mettent en évidence des environnements T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>, qui comme précédemment, ont été décomposés grâce aux paramètres obtenus à partir des expériences de <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR (non présentées dans le manuscrit).



**Figure 4. 17 :** DRX des organo-silanes de calcium (M, E, B, O) obtenus par voie aqueuse (avec: #: NaCl et \*: Ca(OH)<sub>2</sub>). Evaluation du domaine de cohérence ainsi que du nombre moyen de feuillets dans chacun des empilements.



Figure 4. 18 : <sup>29</sup>Si-SPE-MAS-NMR des organo-silanes de calcium (M, E, B, O) obtenus par voie aqueuse, avec leur décomposition spectrale.

Nous pouvons remarquer que seul l'hybride réalisé avec du méthyle ne présente pas de site T<sup>3</sup>. De plus, la proportion du site T<sup>3</sup> augmente rapidement dans les autres matériaux en fonction de la taille du radical organique utilisé ( $E\approx19\%$ ,  $B\approx58\%$  et  $O\approx79\%$ ).

On peut en outre remarquer que l'octyle-silane de calcium ne présente pas d'environnements  $T^1$  (mais contient environ 20% de silicium en environnement  $T^2$ ).

Dans le cas du méthyle-silane de calcium, comme les environnements observés sont caractéristiques d'une conformation unidimensionnelle, nous pouvons calculer la longueur moyenne des chaînes de silicium <L $>\approx$ 7.

Les expériences de spectrométrie infrarouge (FTIR) des matériaux réalisées dans des pastilles de KBr à l'air libre sont présentées en Figure 4. 19 (les contributions principales ont été reportées sur les spectres).



Figure 4. 19 : FTIR des organo-silanes de calcium (M, E, B,O) obtenus par voie aqueuse.

Les spectres sont similaires aux hybrides synthétisés par voie alcoolique, et présentent les mêmes tendances d'évolution. En particulier, nous pouvons observer:

- que l'intégrité de la liaison silicium/carbone est conservée dans les matériaux (observation de  $\delta s$  et  $\delta a(Si-R)$  vers 1200 et 1450 cm<sup>-1</sup>).

- que le massif caractéristique des vibrations des chaînes aliphatiques (2850-2950 cm<sup>-1</sup>) croît en fonction de la taille du radical sondé

- la présence d'un pic d'absorption vers 3670 cm<sup>-1</sup> relatif aux vibrations Ca-OH du feuillet inorganique, ainsi que d'une contribution vers 3650 cm<sup>-1</sup> correspondant à la portlandite  $Ca(OH)_2$  (dont la présence a pu être décelée par DRX dans butyle- et l'octyle-silane de calcium).

#### 4.3.1.2. Structure des organo-silanes de calcium formés

Afin de déterminer la structure des organo-silanes de calcium synthétisés par voie aqueuse nous pouvons, comme nous l'avons fait dans le cas des hybrides synthétisés par voie alcoolique, représenter l'évolution de leur distance basale en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne alkyle (cf. Figure 4. 20). Nous avons de plus reporté sur cette courbe la proportion des environnements T<sup>3</sup> déterminés par RMN pour chacun des matériaux.



**Figure 4. 20 :** d<sub>001</sub> en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique des organo-silanes de calcium obtenus par voie aqueuse.

Nous pouvons remarquer que les trois premiers points de la courbe sont alignés selon l'équation:  $d_{001}=9,2+2,2n$ . De plus, si l'on compare les données structurales concernant ces matériaux avec celles obtenues pour les organo-silanes de calcium synthétisés par voie alcoolique, nous pouvons constater que les organo-silanes de calcium sont similaires (voir Tableau 4. 5).

Nous pouvons alors dire que le méthyle- l'éthyle- et le butyle-silane de calcium réalisés par voie aqueuse adoptent la même structure  $Te(T^1 T^2) Oc(Ca) Te(T^1 T^2)$  que ceux réalisés par voie alcoolique. Ce sont donc des hybrides lamellaires interstratifiés de structure dérivant de celle des phyllosilicates 2:1 et dont les radicaux organiques sont en vis à vis.

L'observation d'atomes de silicium en environnement T<sup>3</sup> dans ces matériaux (19% dans l'éthyle et 58% dans le butyle-silane de calcium) peut alors être expliquée en renouvelant l'hypothèse que cet environnement est caractéristique de la présence d'une deuxième phase organo-silicatée, indépendante de la phase lamellaire que nous venons de décrire.

Selon cette hypothèse, la longueur moyenne des chaînes silicatées dans l'éthyle- et le butyle-silane de calcium serait alors:  $\langle L(E) \rangle \approx 5$ ,  $\langle L(B) \rangle \approx 4,5$ .

Le butyle-silane de calcium se présente alors comme un matériau polyphasique contenant à la fois une phase lamellaire hybride dérivée des phyllosilicates, une phase organo-silicatée, ainsi que de la portlandite.

Notons qu'il est toutefois difficile de dissocier les contributions de chacune des phases par DRX en raison de recouvrements de certaines bandes de diffraction par d'autres plus intenses (par exemple: les bandes (200) et (060) caractéristiques de l'organisation planaire de la phase lamellaire hybride interstratifiée sont masquées par la portlandite, voir Figure 4. 17).

D'après la Figure 4. 20 nous pouvons conclure que l'octyle-silane de calcium n'a pas la même structure que les organo-silanes de calcium précédents.

Toutefois, sa distance basale  $d_{001}\approx 18$  Å pourrait être compatible avec une conformation des chaînes organiques perpendiculaire aux feuillets et complètement interpénétrées, ou inclinées par rapport à la normale du plan des feuillets tout en étant partiellement interpénétrées (avec  $d_{001}\approx 9,2+R(O)$  et R(O)=9,89 Å). Néanmoins, si l'une de ces hypothèses était correcte, on n'observerait pas en DRX une bande de diffraction vers 4,3 Å large de plusieurs degrés (de type solide amorphe), mais plutôt des bandes de diffractions asymétriques caractéristiques de l'organisation dans le plan des lamelles (comme nous l'avions observé dans le cas des organosilanes de calcium synthétisés par voie alcoolique voir Figure 4. 6).

L'octyle-silane de calcium synthétisé par voie aqueuse adopte donc un mode d'organisation spécifique, différents de celui des autres matériaux. Si l'on rassemble les données le concernant:

- il a été réalisé à partir d'une émulsion (et non dans des conditions de synthèse homogènes)
- 79 % des atomes de silicium qui le composent sont en configuration T<sup>6</sup>
- il contient de la portlandite
- il présente une bande de diffraction symétrique vers 4,3 Å, large de plus de 5° (en 20), caractéristique d'un amorphe
- il présente une raie basale asymétrique vers 18 Å, caractéristique d'un matériau lamellaire (dont le domaine de cohérence est d'environ 70 Å).

Ces données nous font conclure que nous sommes en présence d'un matériau polyphasique, dont la phase organo-silicatée n'est ni de type C-S-H hybride, ni de type phyllosilicate hybride.

Il est cependant difficile de déterminer la structure de la phase organo-silicatée. En effet, la RMN indique que les atomes de silicium sont condensés entre eux. Parallèlement, la DRX montre que les chaînes organiques s'organisent de façon à former des empilements, alors que le matériau ne présente pas d'organisation latérale.

Ces données expérimentales semblent donc montrer que le matériau a une structure désorganisée, mais localement lamellaire.

Toutefois aucun paramètre structural concernant cette phase ne nous est accessible. En effet, si nous partons de l'hypothèse de l'existence d'un "réseau" de silice fonctionnalisé quasiamorphe entre les "feuillets" de chaînes organiques, il ne nous est pas possible de préciser son épaisseur ou sa composition (nous n'excluons pas d'ailleurs la présence de calcium en son sein), ni de déterminer à quel point les chaînes sont inclinées ou s'interpénètrent.

Pour conclure, on peut donc dire que la taille du radical organique utilisé lors des synthèses en voie aqueuse a une grande influence sur les matériaux formés. En effet, nous avons pu observer que la proportion de la phase hybride lamellaire interstratifiée diminue rapidement avec l'augmentation de la taille du radical organique, au profit d'une phase organo-silicatée et de la portlandite.

Cette observation, nous ramène à la question que nous avions déjà soulevé au chapitre 4.2, que nous pouvons reformuler de la sorte: quelle est l'influence de la présence de chaînes organiques sur la formation des matériaux ?

### 4.3.2. Synthèse avec le radical fonctionnel Vinyle

Le diffractogramme X du vinyle-silane de calcium est représenté Figure 4. 21.

Il présente en effet les raies (001), (200) et (060) caractéristiques du feuillet inorganique de type  $Te(T^1 T^2)$  Oc(Ca)  $Te(T^1 T^2)$ , ainsi qu'un léger épaulement situé vers 4,2 Å qui peut être associé à la diffraction des radicaux vinyle en configuration monoclinique.

L'analyse de la première raie (001) du matériau nous permet d'évaluer  $d_{001}\approx 12,5$  Å,  $L_{001}\approx 60$  Å et M $\approx 5$ . Ces données structurales sont du même ordre de grandeur que celles que nous avions observées dans le cas de l'éthyle-silane de calcium (synthétisé dans les même conditions), qui porte un radical organique de taille similaire. De plus, on peut considérer, aux incertitudes près,



Figure 4. 21 : DRX du vinyle-silane de calcium réalisé par voie aqueuse (#: NaCl).

que les radicaux vinyle adoptent une configuration en vis à vis dans le matériau ( $d_{001}\approx9+2R(V)$ , avec R(V)=2,18 Å).

Les expériences de <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR présentées Figure 4. 22 montrent que les atomes de silicium dans le vinyle-silane de calcium sont tous en configuration unidimensionnelle. Nous pouvons alors déterminer la longueur moyenne des chaînes dans le matériau  $<L>\approx9$ , ce qui est nettement supérieur à ce qui avait été observé dans le cas de l'éthyle-silane de calcium.



Figure 4. 22 : <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR du vinyle-silane de calcium obtenu par voie aqueuse, avec sa décomposition spectrale.

La spectrométrie infrarouge (non présentée dans le manuscrit) permet d'attester de l'intégrité de la liaison silicium-vinyle ainsi que de relever la présence de traces de portlandite dans le matériau.

Le vinyle-silane de calcium est donc un matériau hybride lamellaire interstratifié. La structure de son feuillet inorganique dérive de celle des phyllosilicates 2:1, et son interfeuillet est composé de radicaux perpendiculaires aux feuillets inorganiques en vis à vis.

On peut alors comparer les données expérimentales obtenues sur le vinyle- avec celles concernant le méthyle- et l'éthyle-silane de calcium synthétisés par voie aqueuse, qui portent des radicaux organiques de taille voisines mais de nature différente à celle du vinyle (avec: R(M) < R(V) < R(E), voir tableau 3.2).

Les trois matériaux se présentent déjà comme étant (majoritairement) des hybrides lamellaires interstratifiés de structure  $Te(T^{1}T^{2})Oc(Ca)Te(T^{1}T^{2})$  dérivée de celle des phyllosilicates.

Nous pouvons de plus constater que les paramètres structuraux  $d_{001}$ ,  $L_{001}$ , M caractérisant le vinyle- sont intermédiaires à ceux observés dans le méthyle- et l'éthyle-silane de calcium. Par ailleurs, comme le méthyle-, il ne contient pas d'autres phases (silicium T<sup>3</sup>), alors que l'éthylecontient environ 18% de silicium en environnement T<sup>3</sup> (caractéristiques de la phase organosilicatée).

Cette comparaison nous amène à conclure que l'utilisation du radical vinyle n'a pas d'influence sur la structure du matériau formé. Les radicaux de courte taille semblent en effet tous adopter le même type de comportement dans la solution réactionnelle à dominante aqueuse.

## 4.3.3. Synthèse avec le radical Aminopropyle

Le diffractogramme X du matériau (Figure 4. 23) présente les raies (001), (002), (200) et (060) caractéristiques du feuillet inorganique de type  $Te(T^1T^2)$  Oc(Ca)  $Te(T^1T^2)$ .

La distance basale de la première raie  $d_{001}\approx 16,9$ Å indique une organisation des chaînes en vis à vis ( $d_{001}\approx 9+2$ R(A), avec R(P)=4,8 Å). L'analyse de cette raie nous permet de plus d'évaluer  $L_{001}\approx 60$  Å et M $\approx 3,5$ . Notons que la distance basale est du même ordre de grandeur que celle observée dans le butyle-silane de calcium synthétisé en voie aqueuse (dont le radical organique a une taille équivalente à l'aminopropyle). Toutefois, le domaine de cohérence et le nombre moyen de feuillets dans les empilements sont légèrement inférieurs à ceux observés dans le butyle.

On peut de plus noter la présence d'un léger épaulement situé vers 4,1 Å, qui peut être associé à une distance de cohérence entre les radicaux aminopropyle.



Figure 4. 23 : DRX de l'aminopropyle-silane de calcium réalisé par voie aqueuse (#: NaCl).

Dans le feuillet inorganique de l'aminopropyle-silane de calcium, les atomes de silicium sont en configuration unidimensionnelle, comme le montrent les expériences de <sup>29</sup>Si SPE-MAS-

NMR présentées Figure 4. 24. Nous pouvons de plus préciser qu'ils forment de courtes chaînes, de longueur moyenne <L>≈5,5.

Nous pouvons de plus remarquer que la présence du groupement amine en terminaison des radicaux organiques provoque un léger décalage vers les hauts champs (1 à 2 ppm) par rapport aux déplacements chimiques du silicium qui avaient été observés dans les organo-silanes de calcium portant des radicaux aliphatiques.



Figure 4. 24 : <sup>29</sup>Si SPE-MAS-NMR de l'aminopropyle-silane de calcium obtenu par voie aqueuse, avec sa décomposition spectrale.

La spectrométrie infrarouge (non présentée) atteste de l'intégrité de la liaison siliciumaminopropyle et permet de plus de relever les absorptions caractéristiques  $va/vs(NH_2)$  (vers respectivement 3250 et 3350 cm<sup>-1</sup>).

L'aminopropyle-silane de calcium est donc un hybride lamellaire interstratifié, dont la structure du feuillet inorganique dérive de celle des phyllosilicates 2:1, et dont les radicaux organiques sont perpendiculaires aux feuillets inorganiques et en vis à vis.

Pour finir, nous pouvons comparer les données expérimentales obtenues sur l'aminopropyle- avec celles concernant le butyle-silane de calcium synthétisés par voie aqueuse, dont les radicaux organiques sont de nature différente (respectivement hydrophile et hydrophobe), mais de taille voisine (avec:  $R(A) \approx R(B) \approx 4.8$  Å).

On remarque premièrement que les synthèses ont mené à deux types de matériaux différents: homogène pour l'aminopropyle- et poly-phasique pour le butyle (dont 58% des atomes de silicium forment une phase de silice fonctionnalisée).

Deuxièmement, nous pouvons remarquer dans les deux cas que les phases lamellaires hybrides interstratifiées sont de la même nature (leurs paramètres structuraux étant similaires).

La structure de l'hybride lamellaire interstratifié est donc indépendante de la nature du radical organique utilisé. Cependant l'utilisation du radical aminopropyle favorise grandement l'homogénéité de la phase hybride formée.

## 4.3.4. Conclusion sur les organo-silanes de calcium obtenus par voie aqueuse

En conclusion, nous avons rassemblé dans le Tableau 4. 4 l'ensemble des données recueillies sur les différents matériaux synthétisés par voie aqueuse. Nous pouvons souligner que:

- la méthode de synthèse par voie aqueuse ne permet pas la réalisation d'hybrides lamellaires interstratifiés homogènes quelque soit la taille du radical aliphatique utilisé.
- à partir de l'éthyle-silane de calcium apparaît une phase de silice fonctionnalisée quasiamorphe (dont il ne nous a pas été possible de déterminer la structure). Toutefois, nous avons pu remarquer que les proportions de portlandite et de la phase organo-silicatée augmentent en fonction de la taille du radical organique utilisé (au détriment de la phase hybride lamellaire interstratifiée).
- la phase hybride lamellaire interstratifiée existe pour les courtes chaînes (jusqu'au butyle).
  Elle est formée d'empilements peu étendus (4 à 7 lamelles). Les feuillets inorganiques sont de type Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) Oc(Ca) Te(T<sup>1</sup> T<sup>2</sup>) et ont une épaisseur de l'ordre de 9 Å. Dans les couches Te, les atomes de silicium forment des courtes chaînes (4 à 9 atomes) et sont vraisemblablement en configuration localement hexagonale. Le "feuillet" organique est composé de radicaux en vis à vis, adoptant probablement une configuration hexagonale déformée (comme dans les matériaux réalisés par voie alcoolique).
- notons de plus que les hybrides lamellaires interstratifiées que nous avons réalisé sont des "phyllosilicates de calcium".

	phase lamellaire interstratifiée Te(T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> ) Oc Te(T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> )	phase organo-silicatée	portlandite Ca(OH) <sub>2</sub>
Méthyle	d <sub>001</sub> =11,4 Å M=5 <l>=7</l>	x	×
Ethyle	d <sub>001</sub> =13,4 Å M=7 <l>=5</l>	$\checkmark$	×
Butyle	d <sub>001</sub> =17,8 Å M=5 <l>=4,5</l>	$\checkmark$	$\checkmark$
Octyle	×	d <sub>001</sub> =18 Å M=4	$\checkmark$
Vinyle	d <sub>001</sub> =12,5 Å M=5 <l>=9</l>	$\checkmark$	traces
Aminopropyle	d <sub>001</sub> =16,9 Å M=3,5 <l>=5,5</l>	$\checkmark$	traces

- enfin, il nous a été possible de soulever l'influence de la nature des radicaux fonctionnels utilisés sur l'homogénéité des matériaux synthétisés par voie aqueuse.

Tableau 4. 4 : Données structurales sur les organo-silanes de calcium réalisés par voie aqueuse. (✓: phase observée et ×: non observée dans le matériau considéré).

## 4.4. Discussion

## 4.4.1. Comparaison entre les méthodes de synthèse par voie alcoolique et aqueuse

Nous pouvons commencer cette comparaison, en notant que la méthode de synthèse par voie aqueuse ne permet pas une synthèse de matériaux homogènes quel que soit le radical organique utilisé. Dans cette méthode en effet, la taille du radical organique semble être un paramètre déterminant qui provoque la disparition progressive de la phase lamellaire hybride interstratifiée au profit de la portlandite et silice fonctionnalisée.

La méthode de synthèse par voie alcoolique apparaît donc comme une stratégie plus adaptée à la synthèse d'organo-silanes de calcium, puisque assurant la réalisation d'hybrides homogènes quelque soit la taille du radical utilisé.

Cependant, la méthode de synthèse par voie aqueuse permet aussi pour les radicaux de faible taille (jusqu'au butyle) la synthèse d'hybrides lamellaires interstratifiés de structure  $Te(T^1T^2)$ Oc(Ca)  $Te(T^1T^2)$  dérivée de celle des phyllosilicates 2:1.

Si l'on compare ces hybrides à ceux synthétisés par voie alcoolique avec les même radicaux (Tableau 4. 5) nous pouvons nous apercevoir que les paramètres structuraux les caractérisant sont similaires. Cette observation nous permet donc de dire que la structure de cette phase ne dépend pas directement de la nature de la solution réactionnelle.

	phase lamellaire interstratifiée synthèse voie alcoolique	phase lamellaire interstratifiée synthèse voie aqueuse
Méthyle	$d_{001}=11,5$ Å M=5,5 L <sub>001</sub> =65 Å <l>=8</l>	$d_{001}$ =11,4 Å M=5 $L_{001}$ =55 Å <l>=7</l>
Ethyle	$d_{001}$ =13,5 Å M=6 L <sub>001</sub> =83 Å <l>=5</l>	$d_{001}$ =13,4 Å M=7 L <sub>001</sub> =90 Å <l>=5</l>
Butyle	d <sub>001</sub> =17,1 Å M=5 L <sub>001</sub> =91 Å <l>=4,7</l>	d <sub>001</sub> =17,8 Å M=5 L <sub>001</sub> =95 Å <l>=4,5</l>
Octyle	d <sub>001</sub> =26,6 Å M=4 L <sub>001</sub> =100 Å <l>=4,5</l>	×

**Tableau 4. 5 :** Comparaison entre les données structurales caractérisant les organo-silanes decalcium synthétisés par voie alcoolique et par voie aqueuse.

D'une manière générale on peut même dire que tous les hybrides lamellaires interstratifiés que nous avons synthétisés, quelque soit la méthode de synthèse employée ou le radical porté, ont la même structure: leur feuillet inorganique est de type  $Te(T^1 T^2) Oc(Ca) Te(T^1 T^2)$ , tandis que leur feuillet organique est composé de radicaux perpendiculaires au feuillet inorganique, en vis à vis, et adoptant une maille hexagonale déformée.

Notons que seul le phényle-silane de calcium présente un arrangement de son feuillet organique différent, puisque les radicaux semblent être interpénétrés (et non en vis à vis).

Cette différence peut s'expliquer en considérant la forme des radicaux utilisés. Tous les radicaux (sauf le phényle) sont linéaires et créent autour d'eux un volume exclu de forme cylindrique [132]. De plus, on a vu que ces "cylindres" adoptaient une maille hexagonale compacte déformée. Il n'est donc pas possible pour des considérations stériques que les cylindres de deux feuillets en vis à vis s'interpénètrent. Le phényle quant à lui a une forme très anisotrope créant autour de lui un volume exclu parallélépipédique dont la longueur est grande devant la largeur. Les cycles benzéniques appartenant à deux feuillets se faisant face peuvent donc s'interpénètrer. Ce qui permet en outre aux radicaux d'adopter une configuration plus stable en s'empilant (" $\pi$ -stalking").

En plus d'observer des différences de possibilités de réalisation d'hybrides lamellaires interstratifiés entre les deux méthodes de synthèse en fonction de la taille des chaînes aliphatiques, nous avons aussi observé en étudiant les radicaux fonctionnels que:

- le phényltriéthoxysilane se comporte comme tous les autres précurseurs aliphatiques dans la synthèse par voie alcoolique et conduit à la synthèse d'un hybride homogène

le vinyltriéthoxysilane se comporte de façon intermédiaire au méthyl- et à l'éthyltriéthoxysilane en voie aqueuse et conduit, en raison de sa petite taille, à la formation d'un hybride homogène
enfin, l'aminopropyltriéthoxysilane se comporte différemment du butyltriméthoxysilane en voie aqueuse et conduit à la formation d'un hybride lamellaire interstratifié homogène (a contrario du butyle- qui malgré sa taille similaire conduit à la formation d'un matériau tri-phasique).

Il apparaît alors que pour les précurseurs de taille inférieure au n-octadécyltriméthoxysilane le critère présidant à la formation d'une phase lamellaire hybride interstratifiée homogène est leur solubilité dans la solution réactionnelle considérée. On peut en effet observer expérimentalement que chaque fois que les précurseurs sont solubles dans la solution réactionnelle, seule la phase lamellaire hybride interstratifiée apparaît.

Or, la solubilité d'un précurseur dans une solution réactionnelle dépend à la fois de sa taille et de sa nature.

D'une façon plus formelle, nous pouvons exprimer ce critère de solubilité des précurseurs dans la solution réactionnelle (donc de formation d'hybrides lamellaires interstratifiés homogènes), en écrivant la variation d'énergie libre de mélange lors de l'introduction du précurseur dans la solution. Pour cela, nous avons considéré que nous sommes dans le cas de solutions contenant des petites molécules, que nous sommes en présence d'une solution idéale (i.e. qu'il n'y a pas d'effets énergétiques, ou de variations de volume), et que la répartition du précurseur se fait au hasard dans la solution. On peut alors écrire que la variation d'énergie libre est égale à la différence entre les interactions de paires précurseur/solution et l'entropie de mélange du précurseur dans la solution:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S = nWx(1-x) + nRT [xlnx + (1-x)ln(1-x)]$$

où: x est fraction molaire du précurseur dans la solution, et W(>0) décrit les interactions de paires entre du précurseur et de la solution.

Plus précisément, W dépend des interactions précurseur/solution  $(w_{p/s})$  et du carré des homo-interactions solution/solution  $(w_s)$  et précurseur/précurseur  $(w_p)$ : W  $\propto (w_p^2 + w_s^2 - 2w_{p/s})$ .

-  $\Delta$ G>0 (démixtion) quand W>RT. Ce qui est le cas si les précurseurs sont en mauvais solvant, c'est à dire si les interactions précurseurs/solution sont négligeables devant les homo-interactions, et que ces dernières soient supérieures à l'entropie de mélange ( $w_p^2 + w_s^2 > T\Delta$ S).

Le matériau formé lors de la condensation/précipitation de la solution sera alors composé de portlandite et d'une phase de silice fonctionnalisée.

-  $\Delta G < 0$  (solubilité) quand W<RT. C'est à dire: soit si le précurseur est en bon solvant ( $2w_{p/s} \approx w_p^2 + w_s^2$ , donc W  $\approx 0$ ), soit si le précurseur porte un radical de petite taille malgré qu'il soit en mauvais solvant ( $w_p^2 + w_s^2 < T\Delta S$ ).

Le matériau formé dans ce cas là sera un hybride lamellaire interstratifié homogène.

### 4.4.2. Co-assemblage ou réplication ?

A l'issue des chapitres 4.2. et 4.3., c'est à dire au vu de la structure du feuillet organique dans les matériaux hybrides lamellaires interstratifiés (à maille hexagonale déformée), nous nous étions posé la question: comment s'assemblent les hybrides lors de l'étape de condensation/ précipitation ? Plus précisément encore, nous nous demandons si les matériaux se forment par co-assemblage, ou par réplication d'un ordre pré-existant à l'état liquide ?

Nous pouvons rappeler en premier lieu qu'une formation par co-assemblage ("synergistic synthesis") implique la coopération de différentes interactions entre les composés moléculaires (originellement désorganisés en solution) menant in fine à la formation d'un état de la matière structuré. Tandis que la formation par réplication ("transcriptive synthesis") consiste à reproduire dans l'état solide l'organisation adoptée par certains composés moléculaires [4].

#### 4.4.2.1. Radicaux organiques de faible taille

En l'absence de données expérimentales permettant de mettre en évidence l'existence d'états organisés en solution il n'est pas aisé d'avancer des éléments de réponse.

Toutefois, nous pouvons déjà répondre que la formation des matériaux ne peut procéder par réplication à partir de la structure du feuillet Oc des matériaux (comme le propose Carrado [133]). Car, si tel était le cas on assisterait à la formation de matériaux hybrides lamellaires interstratifiés homogènes par voie aqueuse quelque soit le précurseur utilisé (la portlandite pouvant facilement se former dans ces conditions de synthèse).

En outre, il semble peu vraisemblable que les hybrides portant des radicaux de faible taille soient formés par réplication à partir d'une organisation pré-existante entre les radicaux organiques à l'état liquide. Car même si des interactions attractives de type Van der Waals existent entre les atomes de carbone des radicaux organiques voisins, elles sont néanmoins trop faibles devant l'agitation thermique pour provoquer leur organisation dans la solution.

En effet, l'énergie d'interaction résultant d'interactions dipôle/dipôle induit entre deux atomes isolés peut s'exprimer sous la forme [134]:

$$U(r) \approx \frac{10^{-77}}{r^6}$$
 (J.cm<sup>-6</sup>)

Si l'on calcule alors l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone appartenant par exemple à deux radicaux méthyle voisins, en faisant les hypothèses que:

- l'énergie d'interaction exprimée ci-dessus reste valable en solution,

 que la distance les séparant dans la solution est la même que celle observée dans la maille de l'hybride (4,3 Å), c'est à dire en faisant l'hypothèse que le mode de formation des matériaux procède par réplication d'un ordre pré-existant entre les radicaux organiques à l'état liquide,

on trouve alors:

Or: 
$$U(4,3.10^{-10}) \approx 1,5.10^{-21} \text{ J}$$
  
 $k_{B}T(20^{\circ}\text{C}) \approx 4.10^{-21} \text{ J}$ 

Comme U(4,3.10<sup>-10</sup>) <  $k_BT(20^{\circ}C)$  ce type d'interactions ne peut être stable en solution. Comme il ne peut exister d'organisation stable entre les radicaux organiques de faibles dimensions en solution, la formation de ces matériaux ne se fait pas par réplication. De plus, si l'on fait l'hypothèse que les interactions Van der Waals produites par une chaîne carbonée sur une autre sont égales à l'interaction produite par un atome de carbone multipliée par le nombre d'atomes de carbone que contient la chaîne, soit:

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n) = \mathbf{n} \times U(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

on s'aperçoit que les interactions de Van der Waals ne sont supérieures à  $k_BT$  qu'à partir de n=4 (c'est à dire à partir du butyle).

Nous en concluons donc que la formation des hybrides lamellaires interstratifiés portant des radicaux organiques de faible dimension se fait par co-assemblage.

Nous pouvons alors proposer une confirmation expérimentale de cette conclusion, en remarquant que les domaines de cohérence  $L_{001}$  des hybrides portant des radicaux de faible taille sont du même ordre de grandeur quelque soit le radical utilisé (cf. Tableau 4. 5).

Toutefois, l'assertion précédente souligne aussi que des interactions Van der Waals importantes peuvent exister dans nos solutions réactionnelles entre les précurseurs portant des grandes chaînes carbonées. Nous pouvons alors nous demander si la formation de ces hybrides procède par réplication à partir d'une organisation existante entre les radicaux organiques à l'état liquide ?

#### 4.4.2.2. Radicaux organiques de taille importante

Pour vérifier cette proposition, nous avons réalisé des expériences complémentaires de DRX sur les solutions de dodécyle- et d'octadécyle-silane de calcium synthétisé par voie alcoolique, avant ajout de la soude (à l'issue de l'étape 3). Ces solutions sont donc composées des précurseurs hydrolysés, d'alcool, d'eau, et de chlorure de calcium dissout.

Le diffractogramme X de la solution de dodécyle-silane (non présentée dans le manuscrit) ne montre pas l'existence d'un ordre cristallin entre les précurseurs en solution, ce qui implique que cet organo-silane de calcium se forme par co-assemblage comme les radicaux organiques de faible taille.

Le n-octadécyltriméthoxysilane qui forme un précipité en solution présente quant à lui un diffractogramme X composé de différentes bandes de diffraction, attestant par là même qu'il existe bien un état structuré des précurseurs en solution (voir Figure 4. 25).

Les premières bandes de diffraction sont caractéristiques d'un mode d'organisation lamellaire. Elles sont représentatives d'une raie basale et de ses deux harmoniques (situées respectivement à 46,48 Å, 23,28 Å et 15,8 Å). L'étude de la première bande de diffraction (001) nous permet d'évaluer l'étendue du domaine de cohérence selon cette direction ( $L_{001} \approx 315$  Å).


Figure 4. 25 : Diffractogramme X de l'octadécyle-triméthoxysilane dans sa solution réactionnelle (méthode de synthèse par voie alcoolique), à l'issue de l'étape d'hydrolyse.

Nous pouvons alors en déduire que ce mode d'organisation planaire est conservé sur environ sept mailles dans cette direction.

Les bandes de diffraction aux "grands angles" (situées respectivement à 4,35 Å , 4,18 Å , 3,85 Å et 3,78 Å) sont caractéristiques du mode d'organisation latéral des chaînes organiques [132]. Les deux premières bandes de diffraction peuvent être reliées aux paramètres  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  d'une maille monoclinique dont l'angle  $\beta$  (angle entre les vecteurs précédents) est proche de 120° [132]. Elles sont donc caractéristiques des distances séparant les chaînes organiques dans une maille hexagonale déformée.

Les précurseurs (n-octadécyltrihydroxysilane) s'organisent donc de façon planaire en adoptant une maille hexagonale déformée dans la solution. Toutefois, d'après les données structurales obtenues à partir de la DRX, il ne nous est pas possible de préciser si les chaînes sont en vis à vis, interpénétrées, ou inclinées par rapport au plan défini par leur tête trihydroxysilane. Nous ne pouvons donc préciser pour l'instant s'il existe un "feuillet" de solution entre les plans définis par les têtes.

Le calcul du paramètre de forme "PF" du précurseur ("critical packing parameter" [135], ou "surfactant parameter" [136]) va toutefois nous permettre de déterminer l'arrangement des colloïdes de n-octadécyltrihydroxysilane en solution. Avec:

$$PF = \frac{V}{a_0 \times l}$$

où V est le volume de la queue,  $a_0$  l'aire de la tête et l la longueur complète du colloïde.

Dans notre cas on peut considérer que la chaîne octadécyle est en conformation anti. De plus, Abrahamsson précise que la surface S de la base du cylindre de volume exclu engendré par des chaînes aliphatiques est S  $\approx$  19 Å<sup>2</sup> [132] (Evans propose S  $\approx$  20 Å<sup>2</sup> [136]). On peut donc écrire que V= S×R(OD).

Le paramètre  $a_0$  caractérise la base de la tête hydrophile du précurseur hydrolysé. Nous l'avons évalué en faisant l'hypothèse que  $a_0 \approx \pi r^2$  (où r est la distance entre la projection P du centre de la pyramide (SiH<sub>1</sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) sur sa base (H<sub>1</sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) et un hydrogène (H<sub>i</sub>) de sa base, voir Figure 4. 26). Soit:  $a_0 \approx 19,2$  Å<sup>2</sup>.





La longueur totale du précurseur en configuration anti est: l=R(OD)+d(C-Si)+d(Si-P) avec: R(OD)=22,48 Å, d(C-Si)=1,87 Å [131], et d(Si-P)≈0,9 Å. Soit: l≈ 25,25 Å.

On peut finalement calculer que  $PF \approx 1$ , ce qui est caractéristique d'un arrangement des colloïdes en micelles bi-lamellaires [135, 136].

Nous avons donc réussi à lever une incertitude en déterminant que les précurseurs forment des micelles bi-lamellaires (donc que les chaînes étaient en vis à vis).

En outre, comme l  $\approx 25,25$  Å et que d<sub>001</sub>  $\approx 46,48$  Å  $< 2l_a$ , nous pouvons en déduire que les précurseurs sont inclinés par rapport à la normale au plan défini par leur tête (quelque soit l'épaisseur du feuillet de solution), voir Figure 4. 27. Cependant, ne pouvant déterminer à quel point ils sont inclinés, nous ne sommes pas en mesure d'attester de l'existence d'un interfeuillet de molécules d'eau entre les têtes des précurseurs (et a fortiori d'estimer son épaisseur "e").



Figure 4. 27 : Organisation des précurseurs portant des chaînes aliphatiques de grande dimension dans la solution réactionnelle de la méthode de synthèse par voie alcoolique en micelles bi-lamellaires (dont les chaînes sont inclinées par rapport au plan des têtes). Notons de plus, que des expériences additionnelles menées sur une solution de nhexadécyltriméthoxysilane montrent que ce précurseur se comporte de la même façon que le noctadécyltriméthoxysilane (en micelles bi-lamellaires ayant une distance basale  $d_{001} \approx 40,79$  Å).

Toutefois, malgré avoir déterminé que les précurseurs étaient bien dans un état structuré en solution, on ne peut cependant pas assurer à partir des expériences présentées précédemment que cet ordre soit conservé lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium lors de l'étape de condensation/précipitation du matériau.

Pour tenter de déterminer l'influence de l'ajout de la soude sur l'organisation des précurseurs en solution, et conséquemment de déterminer quel est le mécanisme de formation des hybrides portant des radicaux de grande taille, nous avons synthétisé un octadécyle-silane de calcium par voie alcoolique sans effectuer l'étape d'hydrolyse du précurseur.

En l'absence d'hydrolyse, les précurseurs n-octadécyltriméthoxysilane forment une émulsion dans la solution alcoolique et n'adoptent pas un mode d'organisation cristallin.

Lors de l'ajout de la soude la précipitation de l'hybride se fait par hydrolyse basique des alcoxysilanes, selon le mécanisme:



La Figure 4. 28 nous permet d'observer que le matériau obtenu n'est pas similaire à celui présenté Figure 4. 5 et 4.6 pour lequel les précurseurs avaient été hydrolysés. Il présente cependant un certain degré d'organisation (vraisemblablement localement lamellaire).



Figure 4. 28 : Diffractogramme X de l'octadécyle-silane de calcium synthétisé par voie alcoolique sans avoir hydrolysé les précurseurs.

Par cette expérience, on peut donc observer que l'organisation adoptée par les précurseurs n-octadécyltriméthoxysilane dans la solution réactionnelle a une influence importante sur la structure de l'hybride réalisé. On peut donc en déduire que l'ajout de la soude ne semble pas déstabiliser complètement l'ordre existant entre les précurseurs de la solution, puisque si tel était le cas, les méthodes de synthèse avec et sans hydrolyse des précurseurs (dans lesquelles les précurseurs sont respectivement organisés et désorganisés en solution) auraient conduit à la formation d'un même matériau.

En l'absence d'expériences complémentaires réalisées au moment de l'introduction de la soude dans des solutions organisées de précurseurs de grande dimension, nous ne pouvons pas attester que leur organisation soit complètement conservée lors de cette étape. Nous ne pouvons donc pas conclure que le mode de formation de ces solides ne procède que par réplication de l'organisation existante à l'état liquide.

Cependant, comme nous avons pu vérifier l'importance de l'existence d'un mode d'organisation des précurseurs en solution, nous pouvons toutefois proposer que le mode de formation des matériaux portant des radicaux de grande dimension (à partir de l'hexadécyle) procède par co-assemblage à partir de l'ordre pré-existant en solution.

# Chapitre 5:

# C-S-H hybrides

Si non verum, bene inventum !

## Résumé

Nous avons utilisé les méthodes de synthèses précédentes et réalisé des organo-silanes de calcium pour des teneurs variables en radicaux organiques, dans l'objectif d'obtenir des C-S-H hybrides.

Les matériaux obtenus forment trois domaines structuraux:

- -pour les faibles teneurs en radicaux organiques, les hybrides adoptent une structure de type C-S-H hybrides
- -pour les fortes teneurs en radicaux organiques, les matériaux ont une structure de type "phyllosilicates hybrides"

-enfin, il existe un domaine intermédiaire dans lequel les deux phases précédentes coexistent.

Il nous aussi a été possible d'observer que le domaine d'existence des C-S-H hybrides diminuait en fonction de la taille et de la teneur du radical utilisé.

De plus, nous avons pu montrer grâce à l'emploi de la HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR que les atomes de silicium en environnements T<sup>n</sup> étaient répartis de façon homogène à l'échelle atomique dans les matériaux à faibles teneurs en radicaux organiques. Ces matériaux sont donc bien de véritables C-S-H hybrides de structure: Te( $Q^1 Q^2 T^1 T^2$ ) OcOc(Ca) Te( $Q^1 Q^2 T^1 T^2$ ).

Nous avons pu enfin observer l'influence de la nature du radical organique utilisé sur la réalisation de C-S-H hybrides, par l'emploi des radicaux vinyle, aminopropyle et phényle lors de la synthèse des matériaux. En particulier, nous avons pu observer que l'existence d'interactions spécifiques entre les radicaux de l'interfeuillet favorise la formation de C-S-H hybrides aux fortes teneurs en radicaux organiques.

# 5.1. Introduction

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour les organo-silanes de calcium à teneur variable en radicaux organiques.

Ces hybrides ont été réalisés avec la même composition que le C-S-H de référence (rapport Ca/Si réel de 1,1) et selon les conditions de synthèses détaillées dans le chapitre 3. Le nombre de moles de silicium portant un radical organique varie de 0% (C-S-H de référence) à 100% (hybride lamellaire interstratifié de structure dérivée de celle des phyllosilicate 2:1) par tranche de 20%.

Nous avons réalisé de la sorte des organo-silanes de calcium portant les radicaux aliphatiques: méthyle, éthyle, butyle et octyle (M, E, B et O), ainsi que portant les radicaux fonctionnels vinyle, phényle et aminopropyle (V, P et A).

Nous avons employé la méthode de synthèse par voie aqueuse pour réaliser les hybrides portant des courtes chaînes aliphatiques et le radical hydrophile: M, E, V et A. La méthode de synthèse par voie alcoolique a été employée pour la réalisation d'hybrides portant des radicaux non solubles en milieu aqueux B, O et P. Les conditions de synthèse choisies sont propices à la réalisation de matériaux homogènes par co-assemblage (cf. chapitre 4.4).

Par la suite, le système de notation employé pour définir ces hybrides sera: X-C-S-H n%. Où: X est la première lettre du radical organique étudié, et n% la teneur du radical organique  $(n\% = nSi-C/\Sigma nSi)$ .

La caractérisation structurale des matériaux formés aura pour but de déterminer s'ils sont mono- ou poly-phasiques, et surtout de déterminer la structure des phases observées.

Aux vues des résultats du chapitre 4, on peut s'attendre à observer la formation de C-S-H hybrides ou de phyllosilicates hybrides. Si l'on arrive à observer des matériaux ayant une structure de type C-S-H, l'enjeu de la caractérisation sera alors de montrer que ces matériaux sont de véritables C-S-H hybrides, c'est à dire que les atomes de silicium portant des radicaux organiques  $(T^n)$  sont bien intimement répartis parmi les atomes de silicium  $(Q^n)$  des chaînes dreierketten des C-S-H.

Pour caractériser les matériaux formés nous avons principalement utilisé la DRX et la résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si.

La diffraction des rayons X va nous permettre à la fois de déterminer le caractère monoou poly-phasique des matériaux ainsi que de caractériser les phases formées.

La présence de raie(s) basale(s) pouvant être caractéristique soit des C-S-H hybrides soit des phyllosilicates hybrides, nous baserons plus particulièrement notre identification sur la forme et la position des bandes de diffraction des matériaux aux "grands angles".

Nous pouvons remarquer pour cela que le diffractogramme X aux "grands angles" des C-S-H est composé de trois bandes de diffraction principales:

signature des C-S-H aux "grands angles"			
2θ (CuKα1)	d	indice	
29,5°	3,03 Å	(110)	
31,8°	2,81 Å	(200)	
50 <b>,2°</b>	1,82 Å	(020)	

alors que le diffractogramme X aux "grands angles" d'un phyllosilicate de calcium hybride est composé de deux bandes de diffraction caractéristiques de son feuillet inorganique, ainsi qu'éventuellement d'une bande de diffraction caractéristique de l'organisation cristalline des radicaux organiques dans l'interfeuillet:

signature des phyllosilicates de calcium hybride aux			
"grands angles"			
2θ (CuKα1)	d	indice	
~20,5°	~4,3 Å	organiques	
29,4°	3,04 Å	(200)	
51,2°	1,78 Å	(060)	

Comme la bande de diffraction située vers 29,5° est commune aux deux diffractogrammes, nous baserons nos identifications sur l'existence dans les C-S-H de la bande de diffraction (200) située vers 31,8°. Cette bande -inexistante dans les phyllosilicates de calcium hybrides- va donc nous permettre d'identifier sans ambiguïté la présence de C-S-H dans les matériaux.

L'emploi de la résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si pour identifier les phases en présence est plus délicate, puisqu'à présent nous ne connaissons que la signature des C-S-H "purs" (Figure 4. 2) ainsi que celle des organo-silanes de calcium ayant une teneur de 100% en radicaux organiques (Figure 4. 8).

Toutefois, la connaissance de ces deux signatures devrait nous aider dans l'identification des matériaux poly-phasiques composés de C-S-H "purs" et d'organo-silanes de calcium hybrides.

Nous présenterons des expériences de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR qui ne sont pas quantitatives [123-125], mais qui ont toutes été acquises dans les même conditions de façon à pouvoir apprécier qualitativement l'évolution des sites mis en évidence en fonction de la teneur des radicaux organiques (même temps d'acquisition,  $t_{\pi/2}=4,5\mu$ s,  $t_{sl}=2ms$ , rotation à 5kHz). Une évaluation de la proportion des différents sites sera en outre proposée pour permettre une meilleure appréciation de leur évolution.

Pour réaliser ces expériences de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR, nous avons choisi un temps de contact <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si court ( $t_{sl}$ =2ms), ce qui permet d'observer des raies d'intensité proche de leur maximum quelque soit l'environnement considéré, comme le montre la Figure 5. 1 qui représente la variation des intensité des sites observés dans l'E-C-S-H 40% en fonction du temps de contact utilisé lors des expériences de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR.



Figure 5.1: Montée de polarisation réalisée par <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR dans E-C-S-H 40%.

## 5.2. Radicaux aliphatiques

#### 5.2.1. Série M-C-S-H

Les expériences de DRX menées sur la série M-C-S-H (Figure 5. 2) montrent que les matériaux conservent la signature caractéristique des C-S-H jusqu'au M-C-S-H 40% (trois bandes de diffractions: (110) à 3,03 Å, (200) à 2,81 Å et (020) à 1,82 Å).

Les matériaux à forte teneur en méthyle (M-C-S-H 80% et 100%) présentent quant à eux la signature caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides (deux bandes de diffraction: (200) à 3,04 Å et (060) à 1,78 Å , notées "phyllo" sur le graphe).

Il est difficile de conclure pour le M-C-S-H 60%. Son diffractogramme est en effet assez proche de celui du M-C-S-H 80% et 100%, tout en présentant une bande de diffraction "fine" et symétrique de type C-S-H (110). Ce matériau est peut être composé d'une phase de type C-S-H et d'une phase de type phyllosilicate de calcium hybride.

L'évolution de la distance basale  $d_{001}$  de chacun des matériaux est présentée Figure 5. 2. Dans cette évolution en "cloche", la distance basale des matériaux reste comprise entre 12 et 14Å. Notons qu'il ne nous a pas été possible de quantifier la  $d_{001}$  pour M-C-S-H 60 et 80%, même si un épaulement était observable dans la descente produite par la diffusion "aux petits angles".

Les expériences de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR de la série M-C-S-H nous permettent d'observer la même tendance qu'en DRX (voir Figure 5. 3).

En effet, jusqu'au M-C-S-H 40% il est possible d'observer que la signature  $Q^1/Q^2$  caractéristique des C-S-H est conservée malgré la présence importante de silicium en environnement T<sup>1</sup>b (ainsi que de façon moins prépondérante de T<sup>1</sup>a, T<sup>2</sup>a et T<sup>2</sup>b).

Le profil du massif T<sup>n</sup> des spectres M-C-S-H 80% et 100% est caractéristique de l'organisation des atomes de silicium dans les phyllosilicates de calcium hybrides.

Enfin, le M-C-S-H 60% présente un mode d'organisation intermédiaire: le profil du massif  $T^n$  n'est similaire ni à ceux des M-C-S-H de faible teneur en méthyle, ni à ceux à forte teneur en méthyle (il contient en outre des atomes silicium en environnement Q<sup>3</sup> qui ne sont pas présents dans les C-S-H ou le M-C-S-H 100%).

Notons de plus que la longueur moyennes des chaînes de silicium calculée pour le C-S-H de référence (M-C-S-H 0%) est <L>=3,5. Ce qui est du même ordre de grandeur que celle que nous avions observé dans le chapitre 4 pour des C-S-H de référence de rapport Ca/Si de 1,1.

L'ensemble des données expérimentales nous suggère donc que:

- la structure des C-S-H est conservée pour les matériaux à faibles teneurs en méthyle (jusqu'à 40%). Nous pouvons donc supposer que nous sommes en présence de C-S-H hybrides.
- les matériaux ayant des fortes teneurs en méthyle (80 et 100%) ont une structure de type phyllosilicate de calcium hybride.
- enfin, le M-C-S-H 60% semble être composé des deux phases précédentes.



**Figure 5. 2 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série M-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 3 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série M-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

#### 5.2.2. Série E-C-S-H

Les expériences de DRX (Figure 5. 4) ainsi que de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 5) montrent que les hybrides de la série E-C-S-H adoptent le même comportement que ceux de la série précédente:

- la structure des C-S-H est conservée jusqu'à des teneurs de 40% en éthyle, ce qui suggère que ces matériaux sont des C-S-H hybrides jusqu'à cette teneur.
- les matériaux ayant des fortes teneurs en éthyle (80 et 100%) ont une structure de type phyllosilicate de calcium hybride.
- enfin, l'E-C-S-H 60% semble être composé des deux phases précédentes.

Nous avons représenté l'évolution de la distance basale de la série E-C-S-H Figure 5. 4. L'évolution de la série est en "cloche": la distance basale augmente rapidement de 13 Å jusqu'à 14,5 Å pour l'E-C-S-H 40%, puis diminue progressivement jusqu'à 13,5 Å pour l'E-C-S-H 100%.

Le maximum constaté est par ailleurs compatible avec l'hypothèse d'un C-S-H hybride interstratifié car  $d_{001}\approx 9,4+2R(E)$  (avec R(E)=2,34 Å).

L'observation conjointe de l'évolution de la distance basale et de la structure des matériaux nous suggère que les matériaux évoluent progressivement de la structure des C-S-H "purs" jusqu'à celle de type phyllosilicate de calcium hybride.

En effet les C-S-H semblent accommoder progressivement la présence de radicaux organiques dans leur structure, jusqu'à arriver à une teneur critique d'éthyle (autour de 60%). A partir de cette teneur, se forment les phyllosilicates de calcium hybrides qui peuvent accommoder les fortes teneurs en radicaux organiques. Leur proportion augmente alors très rapidement avec la teneur d'éthyle (au détriment de la phase C-S-H hybrides).

Cette transition de phase ne se faisant pas de façon abrupte mais continûment, il existe un domaine de co-existence des deux phases C-S-H hybrides et phyllosilicates de calcium hybrides.

Notons enfin que la RMN dans E-C-S-H 100% permet de relever la présence mineure de silicium T<sup>3</sup>, indiquant la présence vraisemblable d'une phase de silice fonctionnalisée.



**Figure 5. 4 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série E-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 5 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série E-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

#### 5.2.3. Série B-C-S-H

La série B-C-S-H se comporte légèrement différemment des deux séries précédentes.

En effet, grâce à la DRX (Figure 5. 6) on peut observer que la signature des C-S-H n'est conservée que jusqu'au B-C-S-H 20%. Les diffractogrammes des hybrides à partir de B-C-S-H 80% sont quant à eux caractéristiques des hybrides lamellaires interstratifiés de structure dérivée de celle des phyllosilicate 2:1. Enfin, le B-C-S-H 40% et 60% semblent être composés des deux phases précédentes. B-C-S-H 40% présente les bandes de diffraction (020) des C-S-H (1,81 Å) et (060) des phyllosilicates de calcium hybrides (1,78 Å), tandis que B-C-S-H 60% présente une bande de diffraction fine de type (110) des C-S-H alors que le reste du diffractogramme est plus caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides.

L'évolution de distance basale de la série diffère cependant des tendances observées précédemment puisque  $d_{001}$  augmente rapidement puis reste constante à partir du B-C-S-H 40% vers 21 Å. Ce qui semble indiquer que la phase majoritaire dans les matériaux à partir du B-C-S-H 40% est le phyllosilicate de calcium hybride.

La <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 7) révèle en premier lieu la présence minoritaire de site Q<sup>3</sup> dans les matériaux B-C-S-H de 20 à 80%. Ce qui met en avant le caractère hétérogène des matériaux formés.

Le profil du massif T<sup>n</sup> caractéristique des hybrides lamellaires interstratifiés est observable à partir du B-C-S-H 80%. Les spectres du B-C-S-H 20% au 60 % sont composés à la fois d'un massif Q<sup>n</sup> et d'un massif T<sup>n</sup> non caractéristique de la signature des phyllosilicates de calcium hybrides. Nous pouvons de plus remarquer que l'intensité du site T<sup>1</sup>b a tendance à diminuer tandis celles des sites T<sup>2</sup> ont tendance à augmenter avec la teneur en butyle. Les matériaux B-C-S-H 20%, 40% et 60% sont donc poly-phasiques.

Grâce à la DRX, nous pouvons préciser les proportions des phases observées dans chacun des matériaux: dans le B-C-S-H 20% la phase de structure C-S-H est majoritaire, le B-C-S-H 40% semble être composé d'une phase de type C-S-H et de phyllosilicate hybride en proportions équivalentes, dans le B-C-S-H 60% la phase phylliteuse est majoritaire, enfin le B-C-S-H 80% et 100% sont des phyllosilicates de calcium hybrides.

Nous pouvons enfin faire l'hypothèse que la phase de structure C-S-H observée est à l'origine des variations d'intensité du massif T<sup>n</sup> des expériences de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR, c'est à dire que la phase de type C-S-H est un C-S-H hybride.



**Figure 5. 6 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série B-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 7 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série B-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

#### 5.2.4. Série O-C-S-H

Les diffractogrammes X "aux grands angles" de la série (Figure 5. 8) à partir de l'O-C-S-H 80% sont caractéristiques des hybrides lamellaires interstratifiés. Cependant, la présence importante de NaCl rend plus délicate l'analyse des diffractogrammes des matériaux ayant des teneurs en octyle inférieures (puisqu'elle masque l'éventuelle présence de la raie (200) des C-S-H). Toutefois, bien qu'il ne nous soit pas possible à partir des DRX de statuer sur leur caractère mono- ou poly-phasique, nous pouvons remarquer que l'O-C-S-H 20% et 40% présentent un diffractogramme relativement proche de celui des C-S-H "purs" tandis que celui l'O-C-S-H 60 % est proche de l'O-C-S-H 100%.

La distance basale des matériaux évolue en "cloche": elle augmente jusqu'à 31 Å pour l'O-C-S-H 60% puis diminue légèrement jusqu'à 26,6 Å pour l'O-C-S-H 100%. Les distances basales observées suggèrent de plus que les radicaux organiques dans les phases lamellaires interstratifiées à l'origine de cette diffraction soient en vis à vis dès les faibles teneurs en octyle.

Nous avons pu en outre remarquer la présence dans l'O-C-S-H 20 et 40% d'une bande de diffraction peu intense située vers 14 Å. L'origine de cette raie peut à fois être reliée à une harmonique de la (001) de la phase hybride lamellaire interstratifiée (ce qui est toutefois peu vraisemblable dans ces matériaux à faibles teneurs en octyle), comme être révélatrice de la présence de C-S-H.

La <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 9) nous permet de mettre en évidence la présence minoritaire de Q<sup>3</sup> (O-C-S-H 20 à 60%), indicateur du caractère hétérogène des matériaux formés.

Le profil du massif T<sup>n</sup> caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides est observable à partir du O-C-S-H 80%.

Les spectres du O-C-S-H 20% au 60 % sont composés -en proportions variables- d'un massif T<sup>n</sup> et d'un massif Q<sup>n</sup>. On peut toutefois remarquer que la proportion de l'environnement T<sup>1</sup>b ainsi que le massif Q<sup>n</sup> diminuent continûment avec la teneur en octyle jusqu'à l'O-C-S-H 60% (dont le spectre est proche de celui des phyllosilicates de calcium hybrides).

L'O-C-S-H 20%, 40% et 60% sont donc des matériaux poly-phasiques, dont la proportion de la phase de structure C-S-H diminue avec la teneur en octyle. Alors que l'O-C-S-H 80% et 100% sont des phyllosilicates de calcium hybrides.

D'après les données expérimentales, nous renouvelons l'hypothèse que la phase de type C-S-H observée aux faibles teneurs en octyle est hybridée.



**Figure 5. 8 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série O-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 9 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série O-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

# 5.3. Radicaux fonctionnels

## 5.3.1. Série V-C-S-H

Au chapitre 4.2.3.1. nous avions remarqué que le V-C-S-H 100% adoptait un comportement similaire au M-C-S-H 100% et à l'E-C-S-H 100%. Les expériences de DRX (Figure 5. 10) et de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 11) montrent que cette tendance est conservée pour les teneurs en radicaux organiques plus faibles.

En effet, ces expériences montrent que les hybrides de la série V-C-S-H adoptent le même comportement que les séries sus-citées. En particulier, nous pouvons observer par DRX que la structure des C-S-H est conservée jusqu'à des teneurs en vinyle de 40%, que les matériaux à forte teneur en vinyle présentent une signature de type "phyllosilicate hybride", tandis que le V-C-S-H 60% se comporte de façon intermédiaire.

De même, les spectres de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR montrent que les matériaux ont un profil caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides à partir du V-C-S-H 80%, que les matériaux V-C-S-H 20% et 40% sont vraisemblablement (en accord avec les DRX) des C-S-H hybrides, et finalement que le V-C-S-H 60% semble composé des deux phases C-S-H et "phyllosilicate hybride".



**Figure 5. 10 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série V-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 11 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série V-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

#### 5.3.2. Série A-C-S-H

Conformément à ce que nous avions remarqué au chapitre 4.2.3.2., l'ensemble de la série A-C-S-H adopte un comportement différent de celui de la série B-C-S-H qui porte pourtant un radical organique de longueur équivalente.

Les expériences de DRX (Figure 5. 12) et de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 13) montrent même que cette série se comporte d'une façon similaire aux séries M-C-S-H et E-C-S-H.

En effet, nous pouvons observer par DRX que la structure des C-S-H est conservée jusqu'à des teneurs en aminopropyle de 40%. L'A-C-S-H 60% conserve un diffractogramme très proche de celui des C-S-H, mais présente de plus un épaulement contenant la raie (060) des "phyllosilicates hybrides". Enfin, les matériaux à forte teneur en aminopropyle (A-C-S-H 80% et 100%) présentent les raies (200) et (060) caractéristiques des phyllosilicates de calcium hybrides, même si l'A-C-S-H 80% présente une large bande de diffraction de type solide amorphe vers 25°.

Nous pouvons de plus observer que la distance basale de la série évolue comme celle de l'E-C-S-H. En effet, elle augmente progressivement jusqu'à 19 Å (pour A-C-S-H 60%), puis se stabilise à 17 Å à partir de l'A-C-S-H 80%. Cette tendance indique que les matériaux évoluent progressivement de la structure des C-S-H jusqu'à celle de type phyllosilicate de calcium hybride.

Nous pouvons remarquer que les spectres de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR de l'A-C-S-H 20% et 40% présentent un massif T<sup>1</sup> ainsi qu'un massif  $Q^1/Q^2$  caractéristique des C-S-H. Ces observations nous suggèrent donc que leur structure est de type C-S-H hybrides.

Les matériaux A-C-S-H 60% et 80% ne présentent pas la signature caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides (A-C-S-H 100%), mais présentent plutôt un profil intermédiaire (notons que leur massif Q<sup>n</sup> contient des silicium en environnement Q<sup>3</sup>). Ces matériaux semblent donc être poly-phasiques. La DRX nous permet de plus de préciser que l'A-C-S-H 60% est principalement composé de C-S-H hybrides, tandis que l'A-C-S-H 80% est principalement composé de calcium hybride.



**Figure 5. 12 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série A-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 13 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série A-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

#### 5.3.3. Série P-C-S-H

Nous terminerons notre exploration d'organo-silanes de calcium à teneur variable en radicaux organiques par l'étude la série P-C-S-H.

Même si la présence de NaCl rend délicate l'observation de la (200) des C-S-H, on peut observer grâce aux expériences de DRX (Figure 5. 14) que la structure des C-S-H est conservée jusqu'au P-C-S-H 40%. L'intensité des bandes de diffraction devient très faible pour le P-C-S-H 60%, dans lequel il n'est pas possible d'attribuer les raies précisément aux C-S-H ou aux phyllosilicates hybrides. Dans le P-C-S-H 80%, aucune bande de diffraction aux grands angles n'apparaît. Seule une large bande de type solide amorphe (vers 25°) et une raie basale située à 19 Å sont observables. Enfin, le diffractogramme du P-C-S-H 100% est caractéristique des hybrides lamellaires interstratifiés de structure dérivée de celle des phyllosilicates 2:1.

L'évolution de la distance basale n'apporte pas d'informations supplémentaires outre le fait que nous n'avons pas observé dans les P-C-S-H 40% et 60% de bande de diffraction  $d_{001}$  dans la descente produite par la diffusion "aux petits angles".

Les observations faites par DRX sont corroborées par celles de <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figure 5. 15). En effet, les spectres du P-C-S-H 20% et du 40% présentent des massif T<sup>1</sup> et  $Q^1/Q^2$  suggérant que les matériaux ont une structure de type C-S-H hybrides. Le P-C-S-H 60% présentent un massif T<sup>n</sup> principalement composé de T<sup>1</sup> (de profil différent de celui du P-C-S-H 80% et du 100%), ainsi que le massif  $Q^1/Q^2$  caractéristique des C-S-H (dépourvu de Q<sup>3</sup>). Ces observations suggèrent que, malgré un diffractogramme X incertain, le P-C-S-H 60% contient principalement des C-S-H hybrides (mais on ne peut complètement exclure la présence d'autres phases). Le P-C-S-H 80% ne présentent pas la signature caractéristique des phyllosilicates de calcium hybrides (P-C-S-H 100%) et ne contient pas de silicium en environnement Q<sup>n</sup>.

Cette série présente donc un comportement assez singulier par rapport aux séries que nous avons explorées. En effet, a contrario des matériaux réalisés avec les autres radicaux organiques, la série P-C-S-H n'évoluent pas progressivement de la structure des C-S-H jusqu'à celle des phyllosilicates de calcium hybrides, mais procède par un changement de phase intermédiaire.

Les P-C-S-H 20%, 40% et 60% semblent donc être des C-S-H hybrides, le P-C-S-H 100% un phyllosilicate de calcium hybride, tandis que le P-C-S-H 80% n'est ni l'un ni l'autre mais plutôt une phase organo-silicatée localement lamellaire (qui est peut être similaire à celle que nous avions observé lors de la synthèses de l'O-C-S-H 100% par voie aqueuse au chapitre 4.2.).



**Figure 5. 14 :** DRX aux grands angles et évolution de la distance basale d<sub>001</sub> de la série P-C-S-H, avec # : NaCl. (Les diffractogrammes X aux petits angles sont donnés en Annexe 3).



Figure 5. 15 : <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série P-C-S-H (conditions d'acquisition identiques).

# 5.4. Discussion

## 5.4.1. Comparaison entre les différentes séries

A l'issue de la présentation des données expérimentales, nous pouvons mettre en évidence que les hybrides synthétisés présentent globalement le même type d'évolution structurale:

- aux faibles teneurs en radicaux organiques:
  - les DRX sont caractéristiques des C-S-H, d<sub>001</sub> augmente avec la teneur des radicaux utilisés
  - la <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR présente principalement le massif  $Q^1/Q^2$  caractéristique des C-S-H ainsi que des atomes de silicium en environnement T<sup>1</sup>(b)

ces hybrides semblent donc adopter une structure de type C-S-H hybrides interstratifiés

- aux fortes teneurs en radicaux organiques:
  - les DRX sont de type phyllosilicates de calcium hybrides, d<sub>001</sub> est quasi-constante avec la teneur des radicaux utilisés

- la <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR présente la signature caractéristique des phyllosilicates hybrides les matériaux sont donc des phyllosilicates de calcium hybrides (cf. chapitre 4.)

• enfin, il existe un domaine intermédiaire dans lequel coexistent les deux phases précédentes.

De plus, nous pouvons remarquer l'influence de la taille du radical organique étudié sur l'apparition des domaines structuraux précédents:

• les hybrides réalisés avec des radicaux de faible taille (M, E et V avec: R(M, E, V) < 2,5 Å) conservent une structure de type C-S-H aux fortes teneurs

• la série réalisée avec un radical de taille important (O avec:  $R(O) \approx 10$  Å) voit apparaître la phase de phyllosilicate de calcium hybride dès les faibles teneurs en octyle

• enfin, les radicaux de taille intermédiaire (B, P, A avec: R(B, P, A)  $\approx 5$  Å) semblent adopter un comportement à la transition des deux groupes précédents en fonction de leur nature.

Ainsi, si -dans le cas des radicaux aliphatiques- on reporte l'évolution de l'apparition des différentes structures des matériaux hybrides en fonction de la taille et de la teneur du radical utilisé (Figure 5. 16), nous pouvons observer clairement que le domaine d'existence des matériaux ayant une structure de type C-S-H (vraisemblablement des C-S-H hybrides) diminue en fonction de la taille et de la teneur du radical aliphatique étudié.



Figure 5. 16 : Tendances d'évolution des proportions des différents domaines structuraux en fonction de la teneur et de la taille des radicaux aliphatiques utilisés.

A partir de cette Figure 5. 16 nous pouvons alors mettre en avant que:

• pour les hybrides portant des petites chaînes (M et E) c'est l'augmentation trop importante de la densité des radicaux organiques dans les feuillets de C-S-H qui semble provoquer l'apparition de la phase phyllosilicate de calcium hybride

• dans la série octyle c'est la taille excessive des chaînes qui semble provoquer l'apparition de la phase phyllosilicate de calcium hybride

Les C-S-H ne semblent donc pouvoir accommoder une densité et/ou une taille de radicaux organiques trop importante sans modifications structurales.

Si la densité et/ou une taille des radicaux organiques sont trop importantes, cela entraîne la formation d'une phase pouvant accommoder les contraintes engendrées par la présence des radicaux organiques: les phyllosilicates de calcium hybrides.

La série B-C-S-H apparaît alors comme ayant un comportement limite à la fois du point de vu de la taille du radical employé ( $R(B) \approx 5$  Å) ainsi que de la teneur pour laquelle se forme le phyllosilicate de calcium hybride

Enfin, par l'emploi des radicaux vinyle, aminopropyle et phényle, nous avons pu souligner le rôle de la nature du radical organique sur la réalisation de C-S-H hybrides.

- L'utilisation du vinyle n'influe pas sur l'apparition des différents domaines structuraux. La série adopte alors un comportement similaire à celui d'un radical aliphatique de même taille.

- L'emploi du radical aminopropyle favorise la synthèse de C-S-H hybrides pour des fortes teneurs en radicaux organiques (la série adopte un comportement voisin de celui de l'E-C-S-H).

Enfin la série P-C-S-H présente une évolution structurale atypique puisque la transition C-S-H hybrides/phyllosilicate de calcium hybride procède par un changement de structure intermédiaire.
Nous pouvons noter toutefois que l'utilisation du phényle favorise la synthèse de C-S-H hybrides aux fortes teneurs en radicaux organiques (dont le comportement est proche de l'E-C-S-H).

Nous pouvons donc constater que l'emploi de groupements générant des interactions spécifiques entre radicaux dans l'interfeuillet (amine ou phényle) favorise la réalisation de C-S-H hybrides pour des fortes teneurs. Les radicaux organiques ne créant pas ce type d'interactions (vinyle) se comportent alors comme les radicaux aliphatiques en ce qui concerne l'apparition des domaines structuraux des différents matériaux hybrides.

A l'issue de cette comparaison nous pouvons alors nous demander si dans les matériaux réalisés avec des faibles teneur en organique les atomes de silicium portant les radicaux font bien partie de la structure des hybrides. C'est à dire: a t'on véritablement réalisé des C-S-H hybrides ?

## 5.4.2. Hybride homogène ou hétérogène ?

Bien que nous venons de voir que le domaine des faibles teneurs en radicaux organiques correspondait à la structure des C-S-H, nous ne pouvons pas d'après les données expérimentales présentées précédemment certifier que les matériaux appartenant à ce domaine structural soient bien des C-S-H hybrides interstratifiés homogènes. (Les données expérimentales pouvant en effet aussi correspondre à des configurations dans lesquelles les atomes de silicium portant les radicaux organiques pourraient être ségrégés, en formant par exemple des réseaux organo-silicatés amorphes).

Nous allons maintenant chercher à déterminer si les matériaux ayant des faibles teneurs en radicaux organiques sont bien des C-S-H hybrides homogènes. C'est à dire si les atomes de silicium  $T^n$  sont bien répartis parmi les atomes de silicium  $Q^n$  dans les feuillets de C-S-H.

Pour accéder à ce niveau d'information, nous allons employer la RMN. Les expériences de {<sup>1</sup>H- <sup>29</sup>Si}CP-MAS-NMR consistent en effet à transférer la polarisation des protons vers les atomes de silicium. Ce transfert repose sur l'existence d'interactions dipolaires de courte distance ( $\propto 1/r^3$ ) entre deux noyaux possédant un dipôle magnétique [123-125]. Un transfert de polarisation revient alors à mettre en évidence les atomes de silicium proches du(des) réservoir(s) de protons.

Réaliser un transfert de polarisation entre les noyaux <sup>1</sup>H des chaînes carbonées vers les atomes de <sup>29</sup>Si, reviendrait alors à utiliser ces protons comme sonde atomique locale pour déterminer l'environnement atomique proche des atomes de silicium auxquels ils sont liés.

Cependant, nos hybrides contiennent des sources abondantes de noyaux <sup>1</sup>H: eau libre des pores interparticulaires, eau de l'espace interfoliaire, présence de sites CaOH et SiOH. Ce qui ne nous permet pas directement de distinguer la contribution des protons des radicaux organiques dans le transfert de polarisation.

Pour masquer en partie la contribution des <sup>1</sup>H "parasites" (et faire ressortir spécifiquement celle des atomes de silicium portant les radicaux organiques), nous avons effectué un échange de l'eau libre par de l'eau deutérée dans certains matériaux.

Nous avons alors préalablement séché les matériaux sous vide à 70°C afin d'éliminer l'eau libre. Puis nous les avons immergés dans de l'eau deutérée ( $D_2O$ ) durant trois semaines (en renouvelant l'eau surnageante par de l'eau deutérée chaque semaine, après centrifugation), afin d'échanger une partie des protons accessibles par du deutérium (H<sub>2</sub>O liée, CaOH, SiOH).

Dans l'E-C-S-H 40%, on peut observer à l'issue de cet échange deux environnements par <sup>1</sup>H-SPE-MAS-NMR (voir Figure 5. 17).



**Figure 5. 17 :** <sup>1</sup>H-SPE-MAS-NMR de E-C-S-H 40% échangé trois semaines au D<sub>2</sub>O. Avec:  $t_{\pi/2}$ =4,5µs, rotation à 12 kHz et \*: bandes de rotation.

- L'environnement le plus intense situé vers  $\delta({}^{1}H)\approx 1$  ppm correspond:
  - aux chaînes carbonées δ(C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>)≈1 ppm
  - à de l'éthanol résiduel  $\delta(CH_3) \approx 1,1$  ppm (dont les environnements moins intenses  $\delta(CH_2) \approx 3,6$  ppm et  $\delta(OH) \approx 2,6$  ppm ne sont pas directement observables)
  - ainsi qu'aux sites CaOH  $\delta$ (CaOH) de 0,6 à 1,4 ppm [137].
- Celui situé vers δ(<sup>1</sup>H)≈5 ppm est caractéristique:
  - de la présence l'eau libre δ(H<sub>2</sub>O)≈4,8 ppm
  - ainsi que des sites SiOH du matériau  $\delta$ (SiOH) de 5 à 16 ppm [137].

Nous pouvons donc remarquer que l'échange que nous avons réalisé a été relativement efficace, sans être total (puisque l'intensité du site contenant de l'eau libre n'est pas nulle, mais n'est pas la plus intense). Nous allons alors essayer de vérifier par <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR que les <sup>1</sup>H situés vers  $\delta(^{1}H) \approx 1$ ppm ne sont pas dus à la présence d'éthanol dans le matériau.



Figure 5. 18 : <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR de E-C-S-H 40% échangé trois semaines au D<sub>2</sub>O. Avec  $t_{sl}$ =2ms, rotation à 7 kHz.

Le spectre présenté Figure 5. 18 permet de vérifier cette assertion. Il permet aussi de relever la présence résiduelle de groupements éthoxy (Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) provenant de précurseurs non hydrolysés lors de la synthèse. Nous pouvons alors attribuer l'environnement le plus intense de la Figure 5. 17 aux chaînes éthyle ainsi qu'aux sites CaOH du matériau (cf. chapitre 1.3.4).

Nous avons alors effectué sur cet échantillon d'E-C-S-H 40% échangé au  $D_2O$  une expérience de corrélation hétéro-nucléaire HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR (cf. Figure 5. 19).

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les contributions sont dues à la fois au transfert de polarisation entre les <sup>1</sup>H situés vers  $\delta({}^{1}H)\approx 1$  ppm sur tous les sites de silicium, ainsi qu'au transfert de polarisation entre les <sup>1</sup>H situés vers  $\delta({}^{1}H)\approx 5$  ppm sur les sites Q<sup>1</sup> et Q<sup>2</sup> du matériau.



**Figure 5. 19 :** HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR de E-C-S-H 40% échangé trois semaines au D<sub>2</sub>O. Avec  $t_{sl}$ =2ms, rotation à 6,5 kHz.

L'observation d'un transfert de polarisation entre les <sup>1</sup>H situés vers  $\delta(^{1}H)\approx 1$  ppm sur les sites Q<sup>1</sup> et Q<sup>2</sup> semble indiquer que les atomes de silicium T<sup>n</sup> sont bien répartis parmi les atomes de silicium Q<sup>n</sup> dans des C-S-H, et corroborerait l'hypothèse de la formation de C-S-H hybrides.

Cependant la contribution des sites CaOH dans ce transfert de polarisation ne nous est pas connue. Il ne nous est donc pas possible à partir de cette expérience de conclure à une répartition homogène des atomes de silicium T<sup>n</sup> parmi les Q<sup>n</sup> dans les feuillets de C-S-H.

Nous pouvons par ailleurs noter que les <sup>1</sup>H situés vers 5ppm corrèlent principalement avec les sites  $Q^1$  et de façon moins importante avec les  $Q^2$ .

Ceci nous indique en premier lieu une densité ou une proximité importante de ces protons des sites Q<sup>1</sup> (en accord avec le modèle structural des C-S-H présenté au chapitre 1.3.).

En outre, on peut observer qu'il n'y a peu ou pas de transfert de polarisation vers les sites  $T^1$  et  $T^2$ . Ces observations nous permettent de dire que les sites  $T^1$  et  $T^2$  sont dans des environnements localement pauvres en SiOH et en H<sub>2</sub>O, vraisemblablement dû à la présence du groupement aliphatique hydrophobe. L'absence de transfert de polarisation sur le site  $T^2$  tend à montrer que l'environnement de ces atomes est complètement déprotoné, c'est à dire de type:  $CSi(OSi)_2OCa$ .

Pour déterminer si la répartition des atomes de silicium T<sup>n</sup> et Q<sup>n</sup> dans les matériaux est homogène, nous avons cherché à séparer les contributions des protons du groupement organique de ceux du CaOH.

Pour cela nous avons étudié des matériaux dont les protons des chaînes organiques sont liés à des atomes de carbone insaturés (V-C-S-H 40% et le P-C-S-H 40%).

En effet, dans ces groupements organiques les déplacements chimiques des <sup>1</sup>H sont décalés vers les bas champs du fait de leur liaison à des atomes de carbones insaturés  $(\delta(^{1}\text{HC}=\text{C}^{1}\text{H}_{2})\approx5,8 \text{ ppm}, \delta(\text{C}_{6}^{-1}\text{H}_{5})\approx7,2 \text{ ppm}).$ 

Les expériences de <sup>1</sup>H-SPE-MAS-NMR nous permettent alors de distinguer ces deux environnements ainsi que de relever la contribution de l'eau et des sites SiOH vers  $\delta(^{1}H)\approx 5$  ppm (comme le montre la Figure 5. 20 obtenue dans le cas du P-C-S-H 40%).

On peut aussi remarquer que l'intensité du site CaOH n'est pas négligeable, mais est moins intense que celle des <sup>1</sup>H benzéniques.

Notons enfin que l'absence de raie fine vers δ(<sup>1</sup>H)≈1,1 ppm montre que le matériau ne contient d'éthanol pas résiduel, comme nous l'avons montré précédemment par <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR dans le cas de l'E-C-S-H 40%.


**Figure 5. 20 :** <sup>1</sup>H-SPE-MAS-NMR du P-C-S-H 40%, avec:  $t_{\pi/2}$ =4,5µs, rotation à 12 kHz et \*: bandes de rotation.

Si l'on fait maintenant l'hypothèse que l'E-C-S-H 40% contient autant de sites CaOH que le P-C-S-H 40% (en notant que les deux groupements organiques contiennent le même nombre de protons), on peut déduire que la contribution située vers  $\delta({}^{1}H)\approx1$  dans l'expérience de HETCOR précédente (Figure 5. 19) est principalement due aux  ${}^{1}H$  des chaînes éthyle.

Les variations d'intensité des sites  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $T^1$  et  $T^2$  sont alors principalement attribuables au nombre et à la proximité des chaînes éthyle des atomes de silicium. Ce qui tend à prouver la répartition homogène des atomes de silicium portant les chaînes éthyle dans les C-S-H.

L'observation de corrélations plus importante entre ces protons et les sites  $T^1$  et  $Q^2$  du matériau, semble alors indiquer que les atomes de silicium portant les radicaux organiques sont situés majoritairement aux extrémités des chaînes dreierketten. C'est à dire que les unités structurales composant le feuillet Te des C-S-H soient principalement de type  $T^1Q^2$ .

Dans l'expérience de <sup>1</sup>H-SPE-MAS-NMR menée sur le P-C-S-H 40% (Figure 5. 20), la relative proximité (en déplacement chimique) des noyaux benzéniques du site situé vers  $\delta(^{1}H)\approx 5$  ppm devrait induire des recouvrements sur la carte de corrélation lors d'expérience de HETCOR <sup>1</sup>H- <sup>29</sup>Si NMR. Ces recouvrements nous empêcheraient de conclure sur la répartition homogène des atomes de silicium T<sup>n</sup> parmi les atomes Q<sup>n</sup> dans les feuillets de C-S-H.

C'est pourquoi nous avons synthétisé une série d'hybrides en utilisant de l'eau deutérée  $(D_2O)$  pour masquer les contributions des sites CaOH, SiOH et H<sub>2</sub>O lors des expériences de résonance magnétique nucléaire.

Pour cela, nous nous sommes placés en boite à gants sous atmosphère d'azote. Nous avons utilisé la méthode de synthèse par voie aqueuse en pré-hydrolysant les alcoxysilanes directement dans une solution d'eau deutérée à la place d'alcool (étape 1 et 2, Tableau 3.3).

Pour minimiser les effets de non solubilité du précurseur organo-alcoxysilane dans la solution réactionnelle, nous avons choisi d'utiliser l'éthyle-triéthoxysilane comme précurseur.

En effet, ce précurseur est -une fois hydrolysé- soluble dans la solution réactionnelle. Il porte de plus un radical contenant cinq noyaux <sup>1</sup>H, ce qui autorise la réalisation ultérieure d'expériences de <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de rapport signal/bruit satisfaisant.

Nous avons alors ajouté une solution deutérée de chlorure de calcium, puis fait précipiter les hybrides par ajout d'un excès d'hydroxyde de soude deutérée.

Les rapports molaires entre les différents précurseurs TEOS+EtEOS/ $D_2O/CaCl_2$ /NaOD ont alors été: 1/1/0,835/2,5. Cette série sera notée E-C-S-D.

A l'issue de cette synthèse, les seuls <sup>1</sup>H des matériaux devraient être ceux des chaînes carbonées. Nous sommes alors dans des conditions favorables pour effectuer des expériences de <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR et sonder l'environnement structural proche des atomes de silicium portant les radicaux organiques.

Les diffractogrammes X de la série (non présentés dans le manuscrit) sont similaires à ceux présentés Figure 5. 4 réalisés par voie aqueuse. La série E-C-S-D semble donc adopter le même comportement structural que celui de la série E-C-S-H.

Les expériences de <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de la série E-C-S-D ont été réalisées dans les mêmes conditions d'acquisition. La Figure 5. 21 présente les spectres <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR obtenus pour l'E-C-S-D 0% et 40%, dont les intensités ont été normées par la masse de l'échantillon et par le nombre de scans (NS) effectués.



**Figure 5. 21 :** <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR de l'E-C-S-D 0% et 40%, synthétisés dans le D<sub>2</sub>O. Les intensités sont absolues. Les conditions d'acquisitions ont été identiques, avec  $t_{\pi/2}$ =4,5µs,  $t_{sl}$ =5ms, rotation à 4 kHz.

Les données relatives à l'ensemble de la série ont été rassemblées Figure 5. 22. Cette figure présente les intensités absolues des environnements atomiques observés (normées par la masse de l'échantillon et par le nombre de scans effectués), en fonction de la teneur en radical éthyle des matériaux synthétisés.



**Figure 5. 22 :** Intensités absolues <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR des environnements atomiques de la série E-C-S-D, synthétisée dans le D<sub>2</sub>O. (Conditions d'acquisitions identiques).

On peut observer à partir des Figures 5. 21 et 22 que l'E-C-S-D 0%, c'est à dire le C-S-H de référence synthétisé dans le  $D_2O$ , ne présente pas d'environnement silicaté discernable. Cette observation nous permet de dire que nous avons bien éliminé par ce protocole de synthèse les contributions de <sup>1</sup>H normalement observables dans le matériau (aux traces résiduelles près).

On peut donc postuler que les seuls <sup>1</sup>H à l'origine du transfert de polarisation dans les hybrides contenant de l'éthyle appartiennent à la chaîne carbonée.

Pour des teneurs en éthyle jusqu'à 40%, nous pouvons observer que les intensités des massifs Q<sup>n</sup> et T<sup>n</sup> croissent. Dans E-C-S-D 60 % l'intensité du massif Q<sup>n</sup> reste quasi-constante par rapport à E-C-S-D 40%, tandis celle des environnements T<sup>n</sup> continue à croître. Enfin, dans l'E-C-S-D 80% et 100% les intensités des environnements Q<sup>n</sup> tendent vers zéro, alors celles des sites T<sup>n</sup> augmentent (à l'exception de l'intensité du site T<sup>1</sup> qui diminue). Nous pouvons relever en outre la présence de T<sup>3</sup> dans l'E-C-S-D 100%.

Dans les matériaux à faible teneur en éthyle (qui présentent un diffractogramme X caractéristique des C-S-H), l'observation d'un transfert de polarisation entre les <sup>1</sup>H des chaînes carbonées sur les sites  $Q^1$  et  $Q^2$  démontre que les atomes de silicium portant les groupements éthyle T<sup>n</sup> sont répartis de façon homogène dans le réseau silicaté  $Q^n$  des C-S-H.

• Nous pouvons donc conclure que nous avons réalisé de véritables C-S-H hybrides.

En outre, les intensités relatives suggèrent que les atomes de silicium T<sup>1</sup>, majoritaires dans les matériaux à faible teneur en éthyle, sont situés majoritairement aux extrémités des chaînes dreierketten et forment principalement des unités structurales de type T<sup>1</sup>T<sup>1</sup>, T<sup>1</sup>Q<sup>2</sup> et T<sup>1</sup>T<sup>2</sup>.

Nous pouvons finalement conclure que, par extension, tous les hybrides à faible teneur en radicaux organiques (appartenant au domaine structural des C-S-H, Figure 5. 16) sont bien des C-S-H hybrides homogènes interstratifiés, de structure:  $Te(Q^1 Q^2 T^1 T^2) OcOc(Ca) Te(Q^1 Q^2 T^1 T^2)$ .



Figure 5. 23 : Structure des feuillets de C-S-H hybrides interstratifiés observés pour des faibles teneurs en radicaux organiques de petite taille.

# **Conclusion et perspectives**

In cauda venenum...

• Dans la thématique de recherche générale sur la réalisation de matériaux hybrides ciment/ polymères, notre contribution a été de montrer qu'il était possible de synthétiser de façon reproductible de véritables hydrates de ciment hybrides.

Nous avons développé dans notre étude une nouvelle méthode de synthèse permettant le greffage en teneur variable de radicaux organiques sur la surface des silicates de calcium hydratés (C-S-H) de façon covalente.

Cette méthode de synthèse est basée sur la chimie sol-gel. Elle consiste à dissoudre dans une solution réactionnelle les précurseurs organiques (organo-alcoxysilanes) et inorganiques (chlorure de calcium et tétraéthoxysilane) de l'hybride, hydrolyser les alcoxysilanes, puis provoquer la formation du solide par condensation des précurseurs répartis de façon homogène en ajoutant rapidement de l'hydroxyde de sodium.

Nous avons ainsi étudié principalement l'influence de la taille et de la teneur des précurseurs organo-trialcoxysilanes sur la formation des C-S-H hybrides, en utilisant des radicaux allant du méthyle jusqu'à l'octadécyle.

Nous avons de plus utilisé des précurseurs portant des radicaux vinyle, phényle et aminopropyle afin de sonder l'influence de la nature du groupement organique sur la formation des C-S-H hybrides.

• Dans un premier temps, nous avons pu monter que, quand tous les atomes de silicium portent des radicaux organiques, les hybrides réalisés sont des matériaux lamellaires interstratifiés pouvant être qualifiés de "phyllosilicates hybrides".

En effet, la structure de leurs feuillets inorganiques est de type  $Te(T^1 T^2) Oc(Ca) Te(T^1 T^2)$ et dérive de celle des phyllosilicates 2:1. Leurs feuillets ont une épaisseur de l'ordre de 9 Å, et forment des empilements de faible extension basale (typiquement composés de 4 à 6 lamelles). Les atomes de silicium des couches Te forment de courtes chaînes de 4 à 8 atomes (en adoptant vraisemblablement des configurations localement hexagonales).

Enfin, dans les feuillets organiques, les radicaux adoptent une organisation régulière (hexagonale déformée). L'épaisseur du feuillet dépend de la taille et de la conformation des radicaux étudiés (qui est interpénétrée pour le phényle, et en vis à vis pour les autres radicaux). • Nous pouvons en outre souligner que les feuillets inorganiques des "phyllosilicates hybrides" que nous avons réalisé présentent la particularité d'être composés d'une couche cationique (couche Oc) de calcium. Ce sont donc les premiers "phyllosilicates de calcium" réalisés à ce jour.

En modifiant la nature de la solution réactionnelle (dominante alcoolique, ou aqueuse) nous avons pu montrer que les protocoles conduisaient à la formation de phyllosilicates de calcium hybrides interstratifiés dès lors que les précurseurs organo-trialcoxysilanes étaient solubles dans la solution réactionnelle.

En outre, il nous a été possible de montrer que les hybrides portant des radicaux organiques de petite taille (jusqu'au dodécyle) se forment par interactions coopératives entre les différents précurseurs de la solution (co-assemblage).

La formation des hybrides portant de grandes chaînes (à partir de l'hexadécyle) procède quant à elle par interactions coopératives à partir d'une organisation des précurseurs en micelles bi-lamellaires en solution.

Pour obtenir des C-S-H hybrides, nous avons réalisé des matériaux à teneur variable en radicaux organiques. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence de différents domaines structuraux dans les matériaux réalisés.

Les hybrides à faible teneur en radicaux organiques ont une structure de type C-S-H hybrides. Ceux à forte teneur en radicaux organiques adoptent une structure de type "phyllosilicates de calcium hybrides", tandis qu'il existe un domaine structural intermédiaire où semblent co-exister les deux phases.

Nous avons pu observer de plus que le domaine d'existence des C-S-H hybrides diminuait en fonction de la taille du radical porté.

• Les C-S-H hybrides ne se forment que si la taille et/ou la densité de radicaux organiques ne sont pas trop importantes.

• Il nous a aussi été possible par l'emploi de différentes techniques de résonance magnétique nucléaire de prouver que les atomes de silicium en environnements  $T^n$  étaient répartis de façon homogène à l'échelle atomique parmi les  $Q^n$  du matériau. Nous avons donc pu montrer que les matériaux à faible teneur en radicaux organiques étaient de véritables C-S-H hybrides interstratifiés de structure Te( $Q^1 Q^2 T^1 T^2$ ) OcOc(Ca) Te( $Q^1 Q^2 T^1 T^2$ ).

Enfin, par l'emploi des radicaux vinyle, aminopropyle et phényle, nous avons pu souligner le rôle de la nature du radical organique sur la réalisation de C-S-H hybrides:

- l'emploi de groupements générant des interactions spécifiques entre les radicaux de l'interfeuillet (amine ou phényle) favorise la réalisation de C-S-H hybrides pour des fortes teneurs.

- les radicaux organiques ne générant pas d'interactions spécifiques (vinyle) se comportent comme les radicaux aliphatiques en ce qui concerne l'apparition des domaines structuraux des différents matériaux hybrides.

Dans une perspective immédiate, cette étude pourrait se prolonger par des travaux complétant les séries déjà réalisées:

en réalisant des hybrides de différents rapports Ca/Si pour étudier l'influence de ce rapport sur l'apparition des différents domaines structuraux mis en évidence.

> en greffant par cette méthode de synthèse d'autres types de radicaux organiques.

ou en utilisant les radicaux greffés vinyle, aminopropyle ou phényle pour montrer qu'il est possible d'effectuer des réactions in situ sur les feuillets des matériaux, ce qui ouvrirait des perspectives quant au développement d'hybrides à propriétés spécifiques (qu'ils soient de type C-S-H ou de type phyllosilicate).

Nous pouvons aussi faire remarquer que cette étude s'inscrit dans le cadre plus large de la réalisation de matériaux de synthèse dont les propriétés sont choisies et développées en amont de leur utilisation finale.

Dans ce contexte, les matériaux hybrides apparaissent naturellement comme d'excellents candidats. Profitant de la synergie entre leurs composantes organique et inorganique ils permettent donc le développement de propriétés à la frontière des ces deux domaines.

Les matériaux que nous avons réalisés revêtent un intérêt tout particulier, puisque en plus d'être des matériaux hybrides, ils sont lamellaires, nanocristallins et interstratifiés.

Leur état divisé (nanocristallin lamellaire) leur confère une forte surface spécifique. Composés d'une alternance régulière de feuillets organiques et inorganiques (interstratification) ils présentent aussi des capacités à accommoder des variations de leur interfeuillet, sans engendrer de modification de la structure globale du matériau.

Ces propriétés sont donc des atouts majeurs en ce qui concerne l'accessibilité donc la réactivité des radicaux greffés.

Nous pouvons alors proposer pour conclure de poursuivre cette étude par des travaux visant la réalisation de matériaux de synthèse, en tirant bénéfice de leur structure hybride lamellaire interstratifiée. En poursuivant par exemple par:

l'exploration des possibilités d'hybridation du silicate tricalcique (C3S), puis d'une pâte de ciment, par des radicaux organiques de faille dimension. Les propriétés macroscopiques du matériau final pouvant être significativement modifiées par la présence d'une faible quantité de radicaux organique dans sa structure (module d'Young, résilience, résistance aux cisaillements, perméabilité, etc.).

continuer l'étude de l'hybridation des C-S-H en augmentant progressivement la ramification des précurseurs utilisés, en commençant par l'emploi d'oligomères silylés jusqu'à l'utilisation de polymères silylés de fort poids moléculaire. Les matériaux ainsi réalisés devraient présenter des propriétés mécaniques atypiques et pourraient déboucher sur des applications dans les domaines des revêtements de surface, du colmatage, etc.

s'il est possible d'utiliser in situ les radicaux organiques des feuillets (de C-S-H ou de phyllosilicate), des études pourraient être entreprises dans l'objectif final de greffer des radicaux plus complexes du point de vue de leur fonctionnalité ou de leur réactivité. Les hybrides ainsi réalisés pourraient alors présenter des propriétés dans des domaines tels que: la catalyse, le piégeage, les membranes, l'échange, l'optique, etc.

➢ enfin les radicaux organiques des feuillets pourraient servir comme amorce de polymérisation in situ. Il serait alors possible de réaliser à partir d'une matrice hybride interstratifiée un matériau nanocomposite voir un hybride dispersé. Ces matériaux à matrice polymérique verraient leurs propriétés améliorées par la présence d'une faible teneur en lamelles inorganiques, et pourraient être à l'origine d'applications dans les domaines du renforcement mécanique de matériaux polymères, de l'augmentation de leur résistance ignifuge, etc.

# Annexes

Sapiens nihil affirmat quod non probet.

# Annexe 1: Conditions expérimentales

# Réactifs

Tous les réactifs sont d'origine commerciale et ont été utilisés sans aucune purification préalable.

## Préparation des échantillons

Avant toute expérience les échantillons ont été séché pendant 1h à 70°C sous vide, pour éliminer les traces résiduelles de solvants.

# Analyses chimiques

Les quantités de calcium et de silicium ont été déterminées par absorption atomique (ICP) après un traitement thermique des échantillons à 1200°C pendant 1h, pour calciner les radicaux organiques qui perturbent fortement ces mesures.

# **Diffraction des Rayons X**

Les diffractogrammes X ont été réalisés sur un diffractomètre INEL CPS120, équipé d'un détecteur courbe, monté en transmission (géométrie Debye-Scherrer).

Radiation: Cu K $\alpha_1$ : 1,540(5) Å, puissance du générateur: 30 mA × 30 kV, calibration avec du Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub> (cubique, a = 10,257(1) Å) et du behenate d'argent (d(001) = 58,380(3) Å), résolution: 0,029(3)° (4096 canaux d'acquisition), porte-échantillons: capillaires de Lindemann de 0,5 mm de diamètre, temps d'acquisition: au moins 3 heures.

### FTIR

Les expériences de spectrométrie infrarouge ont été réalisées dans des pastilles de KBr, en transmission, sur un spectromètre Perkin Elmer 1600, résolution: 4 cm<sup>-1</sup>.

### RMN

Les expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker ASX 500.

▶ Pour l'étude du noyau <sup>29</sup>Si, la calibration a été effectuée avec du TMS (tétraméthylsilane).

Lors des expériences de polarisation croisée <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP-MAS, les conditions expérimentales ont été: temps de contact (spin-lock): 2 ms, temps de répétition (recycling time): 5 s, fréquence de rotation de l'échantillon: 5 kHz, nombre de scans: 720.

- Lors des expériences "d'impulsion unique" <sup>29</sup>Si-SPE-MAS, les conditions expérimentales ont été: temps de répétition: 150 s, fréquence de rotation: 5 kHz, nombre de scans: variable.

▶ Pour l'étude du noyau <sup>13</sup>C, la calibration a été faite avec de la glycine. Les conditions expérimentales de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-CP-MAS ont été: temps de contact: 2 ms, temps de répétition: 5 s, fréquence de rotation: 7 kHz, nombre de scans: 1400.

▶ Pour l'étude du noyau <sup>1</sup>H, la calibration a été faite avec de l'adamantate. Les conditions expérimentales de <sup>1</sup>H-SPE-MAS ont été: temps de répétition: 8 s, fréquence de rotation: 12 kHz, nombre de scans: 8.

► Les expériences de corrélation hétéro-nucléaire HETCOR  ${}^{1}\text{H}{}^{-29}\text{Si}$  ont été réalisées dans les conditions suivantes: temps de contact: 2 ms, temps de répétition: 5 s, pas d'incrémentation du temps dans la dimension 1: 20 µs, fréquence de rotation: 5 kHz, nombre de scans: 4000.

# Annexe 2: Analyses chimiques des organo-silanes de calcium réalisés par voie "alcoolique"

	Ca/Si (rapport molaire)
C-S-H de référence	1,1
Méthyle	0,93
Ethyle	0,74
Butyle	0,74
Octyle	0,84
Dodécyle	1,02
Octadécyle	0,86
Phényle	1,18

# Annexe 3: Diffractogrammes X aux petits angles des C-S-H hybrides



Annexe à la Figure 5. 2: DRX aux petits angles de la série M-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 4: DRX aux petits angles de la série E-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 6: DRX aux petits angles de la série B-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 8: DRX aux petits angles de la série O-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 10: DRX aux petits angles de la série V-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 12: DRX aux petits angles de la série A-C-S-H.



Annexe à la Figure 5. 14: DRX aux petits angles de la série P-C-S-H.

# Références

- 1. Loy, Hybrid organic-inorganic materials, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, p 364.
- 2. Arkles, *Commercial applications of Sol-Gel derived hybrid materials*, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, p 402.
- 3. G. Schottner, *Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials*, Chem. Mater., 2001, Vol. 13, pp 3422-35.
- 4. Mann, Burkett, Davis, Fowler, Mendelson, Sims, Walsh and Whilton, *Sol-Gel Synthesis of Organized Matter*, Chem. Mater., 1997, Vol. 9, pp 2300-2310.
- 5. Vaia and Giannelis, *Polymer nanocomposites: status and opportunities*, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, pp 394-401.
- 6. Sanchez and Lebeau, *Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics*, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, p 377.
- 7. Shea and Loy, *Bridged polysilsesquioxanes: molecular engineering of organic inorganic materials*, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, p 368.
- 8. Chujo and Tamaki, *New preparation methods for organic-inorganic polymer hybrids*, MRS Bulletin, 2001, Vol. May, p 389.
- 9. Bonapasta, Buda and Colombet, Cross-linking of poly(vinyl alcohol) chains by Al ions in macrodefect-free cements: a theoretical study, Chem. Mater., 2000, Vol. 12, pp 738-743.
- 10. Lewis, Boyer and Bentz, *Binder distribution in macro-defect-free cements: relation between percolative properties and moisture absortion kinetics*, J. Am. Ceram. Soc., 1994, Vol. 77, pp 711-16.
- 11. Rodger, Brooks, Sinclair, Groves and Double, *High strenght cement pastes: reactions during setting*, J. Mater. Sci., 1985, Vol. 20, pp 2853-2860.
- 12. Matsuyama and Young, Intercalation of polymers in calcium silicate hydrate: a new synthetic approach to biocomposites ?, Chem. Mater., 1999, Vol. 11, p 16.
- 13. Matsuyama and Young, Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I. Anionic and nonionic polymers, J. Mater. Res., 1999, Vol. 14, p 3379.
- 14. Matsuyama and Young, Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part II. Cationic polymers and complex formation with different polymers, J. Mater. Res., 1999, Vol. 14, p 3389.
- 15. Popova, Geoffroy, Renou-Gonnord, Faucon and Gartner, *Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates*, J. Am. Ceram. Soc., 2000, Vol. 83, p 2556.
- 16. Merlin, Lombois, Joly, Lequeux and V. Damme, *Cement-polymer and clay-polymer nano-and meso-composites: spotting the difference*, J. Mater. Chem., 2002, Vol. 12, p 1.
- 17. Greenwood and Earnshaw, Chemistry of the elements, Pergamon Press: Oxford, 1984.
- 18. Wyart, *Silicates*, Encyclopaedia Universalis, 1990.
- 19. Liebau, Structural chemistry of silicates, Springer-Verlag, 1985.
- 20. Caillère, Hénin and Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tome 1: Structure et propriétés physico-chimiques, 2ème ed., Masson, 1982.

- 21. Caillère, Hénin and Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tome 2: Classification et nomenclature, 2ème ed., Masson, 1982.
- 22. Besson, *Structures des smectites dioctaédriques: paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets.*, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1980.
- 23. Drits and Tchoubar, X-ray diffraction by disordered lamellar structures, Springer-Verlag, 1990.
- 24. Ben\_Rhaiem, Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté gel., Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1983.
- 25. Pons, Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau/smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron., Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1980.
- 26. Ben\_Brahim, Contribution à l'étude des systèmes eau/argile par DRX. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une et deux couches d'eau de la beidellite-Na., Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1985.
- 27. D. Moore, The Roman Pantheon : The Triumph of Concrete, 1995.
- 28. Darbois and Rothlauf, *Ciment*, Encyclopaedia Universalis, 1990.
- 29. Baroghel-Bouny, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, LCPC, 1994.
- 30. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press: London, 1990.
- 31. Snell, Review of synthesis and properties of tobermorite, CSH (I) and CSH gel, J. Am. Ceram. Soc., 1975, Vol. 58, p 292.
- 32. Greenberg, *Calcium silicate hydrate*, J. Phys. Chem., 1954, Vol. 58, p 362.
- 33. Atkinson, Hearne and Knights, Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO2-H2O gels, J. Chem. Soc., 1989, p 2371.
- 34. Fujii and Kondo, Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C, J. Chem. Soc., 1981, Vol. 2, p 645.
- 35. Brinker and Scherer, Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing., Academic Press. Et références incluses., 1990.
- 36. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod: Paris, 1964.
- 37. Taylor, Hydrated calcium silicates .1. Compound formation at ordinary temperatures., J. Chem. Soc., 1950, p 3682.
- 38. Powers, The chemistry of cements, Academic Press: New York, 1964.
- 39. R. F. Feldman and P. J. Sereda, Un modèle pour pâte de ciment Portand hydratées, Matériaux et constructions, 1968, Vol. 6, pp 509-520.
- 40. V. S. Ramachandran, R. F. Feldman and J. J. Beaudouin, Concrete Science., Heyden and son: London, 1981.
- 41. Fujii and Kondo, Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrates (C-S-H), J. Am. Ceram. Soc., 1983, Vol. 66, pp c-220.
- 42. H. F. W. Taylor, Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, J. Am. Ceram. Soc., 1986, Vol. 69, p 464.
- 43. Richardson and Groves, Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, Cem. Concr. Res, 1992, p 1001.
- 44. Cong and Kirkpatrick, 29Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, Adv. Cem. Based Mater., 1996, Vol. 3, p 144.

- 45. Groves, Le\_Sueur and Sinclair, Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste, J. Am. Ceram. Soc., 1986, Vol. 69, p 353.
- 46. Yu, Kirkpatrick, Poe, McMillan and Cong, Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc., 1999, Vol. 82, p 742.
- 47. Kirkpatrick, Yarger, McMillan, Yu and Cong, Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite, Adv. Cem. Based Mater., 1997, Vol. 5, p 93.
- 48. Klur, Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1996.
- 49. Cong and Kirkpatrick, 1H -29Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, Adv. Cem. Res., 1995, Vol. 7, p 103.
- 50. Cong and Kirkpatrick, 29Si and 17O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, Adv. Cem. Based Mater., 1996, Vol. 3, p 133.
- 51. Grutzeck, Benesi and Fanning, Si-29 MAS-NMR study of calcium silicate hydrates, J. Am. Ceram. Soc., 1989, Vol. 72, p 665.
- 52. Young, Investigations of calcium silicate hydrate structure using Si-29 NMR spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc., 1988, Vol. 71, pp c-118.
- 53. Cong and Kirkpatrick, 17O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel, J. Am. Ceram. Soc., 1996, Vol. 79, p 1585.
- 54. Kirkpatrick, Brown, Xu and Cong, Ca X-ray absorption spectroscopy of C-S-H and some model compounds, Adv. Cem. Res., 1997, Vol. 9, p 31.
- 55. Lequeux, Morau, Philippot and Boch, Extended X-ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates, J. Am. Ceram. Soc., 1999, Vol. 82, p 1299.
- 56. Lequeux and Richard, Structural investigation of calcium silicate hydrates by X-ray absorption spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement-based materials, Colombet, Grimmer, Zanni and Sozzani, Eds., springer: Bergamo, 1996.
- 57. Popova, Etude des interactions entre les hydrosilicates de calcium et les adjuvants superplastifiants, thèse de doctorat, Polytechnique, 2000.
- 58. A. Plassais, Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciment, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003.
- 59. A. Plassais, Nature of NMR relaxation in cement pastes: determination of calcium silicate hydrate texture, Journal of physical chemistry, 2003, Vol. submitted.
- 60. A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb, D. Petit and F. Barberon, Micropore size analysis by NMR in hydrated cement, Magnetic Resonance Imaging, 2002, Vol. in press.
- 61. Tolliday, Crystal structure of β-wollastonite, Nature, 1958, Vol. 182, p 1012.
- 62. Hamid, The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite Ca2,25[Si3O7,5(OH)1,5].1H2O, Zeitschrift für Kristallographie, 1981, Vol. 154, p 189.
- 63. Viehland, Yuan and Xu, Structural studies of jennite and 1,4 nm tobermorite: disordered layering along the [100] of jennite, J. Am. Ceram. Soc., 1997, Vol. 12, p 3021.
- 64. Hamid and Beyrau, Die bestimmung der kristallstruktur von einem natürlichen 14 Å tobermorit mit hilfe von röntgen und elektronenbeugung, Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, 198?, Vol. 27, p 114.
- 65. Viallis, Interactions des C-S-H avec les chlorures d'alcalins. Analogies avec les argiles., Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

- 66. Viallis, Faucon, Petit and Nonat, Interaction between salts (NaCl, CsCl) and calcium silicate hydrates (C-S-H), J. Phys. Chem. B, 1999, Vol. 103, p 5212.
- 67. Viallis, Nonat, Petit, Landesman and Richet, Specific interaction of cesium with the surface of calcium silicate hydrates, Radiochimica Acta, 2002, Vol. 90, p 699.
- 68. Kelly, Concise encyclopaedia of composite materials: New York, 1994.
- 69. Sanchez and Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, new journal of chemistry, 1994, Vol. 18, p 1007.
- 70. Schöllhorn, Intercalation systems as nanostructured functional materials, Chem. Mater., 1996, Vol. 8, p 1747.
- 71. Leroux and Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites, Chem. Mater., 2001, Vol. 13, pp 3507-3515.
- 72. Vaia and Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, Macromolecules, 1997, Vol. 30, p 7990.
- 73. Vaia and Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, Macromolecules, 1997, Vol. 30, p 8000.
- 74. Balazs, Singh and Zhulina, Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory, Macromolecules, 1998, Vol. 31, p 8370.
- 75. Theng, The chemistry of clay-organic reactions, Adam Hilger: London, 1974.
- 76. Theng, Clay-polymer interactions: summary and perspectives, Clays & Clays Minerals, 1982, Vol. 30, p 1.
- 77. Alexandre and Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. Eng., 2000, Vol. 28, pp 1-63.
- 78. Ogata, Kawakage and Ogihara, polyvinylalcohol-clay and polyethyleneoxide-clay blend prepared using water as solvent, J. Appl. Polym. Sci., 1997, Vol. 66, p 573.
- 79. Pinnavaia and Beall, Polymer-clay nanocomposites, Wiley & Sons, 1997.
- 80. Komori, Sugahara and Kuroda, A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite, J. Mater. Res., 1999, Vol. 13, p 930.
- 81. Komori, Sugahara and Kuroda, Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate, Appl. Clay Sci, 1999, Vol. 15, p 241.
- 82. Komori, Sugahara and Kuroda, Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method, Chem. Mater., 1999, Vol. 11, p 3.
- 83. Tunney and Detellier, Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)kaolinite intercalates, Chem. Mater., 1996, Vol. 8, p 927.
- 84. Greenland, Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite, J. of Colloid Science, 1963, Vol. 18, p 647.
- 85. Sugahara, Satokawa, Kuroda and kato, Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite, Clays & Clays Minerals, 1988, Vol. 36, p 343.
- 86. Sugahara, Satokawa, Kuroda and kato, Preparation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound, Clays & Clays Minerals, 1990, Vol. 38, p 137.
- 87. Eastman, Bain, Porter, Manygoats, Whitehorse, Parnell and Hagerman, The formation of poly(methyl-methacrylate) on transition metal-exchanged hectorite, Appl. Clay Sci, 1999, Vol. 15, p 173.
- 88. Usuki, Kojima, Kawasumi and Okada, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., 1993, Vol. 8, p 1179.

- 89. Kojima, Usuki, Kawasumi and Okada, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with epsilon-caprolactam, J. of Polym. Science, Part A: Polym. Chem., 1993, Vol. 31, p 983.
- 90. Okada and Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, Mater. Sci. Eng. C, 1995, Vol. 3, p 109.
- 91. Kojima, Usuki, Kawasumi and Okada, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., 1993, Vol. 8, p 1185.
- 92. Le\_Baron, Wang and Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Appl. Clay Sci, 1999, Vol. 15, p 11.
- 93. Sun and Mark, In situ generation of reinforcement in polyisobutylene networks, J. Polym. Sci Part B: Polymer Physics, 1987, Vol. 25, p 1561.
- 94. Sun, Sur and Mark, Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone -Preparation and mechanical properties, Eur. Polym. J., 2002, Vol. 38, p 2373.
- 95. Sur, Sun, Lyu and Mark, Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites, Polymer, 2001, Vol. 42, p 9783.
- 96. K. A. Carrado and L. Xu, In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silica gel, Chem. Mater., 1998, Vol. 10, p 1440.
- 97. K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits and J. V. Muntean, Use of Organo- and Alkoxysilanes in the Synthesis of Grafted and Pristine Clays, Chem. Mater., 2001, Vol. 13, pp 3766-3773.
- 98. Aranda and Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide)/NH4+-smectite nanocomposites, Appl. Clay Sci, 1999, Vol. 15, p 119.
- 99. K. Kikuta, K. Ohta and K. Takagi, Synthesis of Transparent Magadiite-Silica Hybrid Monoliths, Chem. Mater., 2002, Vol. 14, pp 3123-3127.
- 100. K. Isoda, K. Kuroda and M. Ogawa, Interlamellar Grafting of gama-Methacryloxypropylsilyl Groups on Magadiite and Copolymerization with Methyl Methacrylate, Chem. Mater., 2000, Vol. 12, pp 1702-1707.
- 101. Mitamura, Komori, Hayashi, Sugahara and Kuroda, Interlamellar esterification of Hmagadiite with aliphatic alcohols, Chem. Mater., 2001, Vol. 13, p 3747.
- 102. M. Ogawa, M. Miyoshi and K. Kuroda, Perfluoroalkylsilylation of the Interlayer Silanol Group of a Layered Silicate, Magadiite, Chem. Mater., 1998, Vol. 10, pp 3787-3789.
- C.-M. Leu, Z.-W. Wu and K.-H. Wei, Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites, Chem. Mater., 2002, Vol. 14, pp 3016-3021.
- 104. Mukkanti, Rao and Choudary, Selective and sequential reduction of nitroaromatics by montmorillonitesilylaminepalladium(II) complex, Tetr. Letters, 1989, Vol. 30, p 251.
- 105. Carrado, Forman, Botto and Winans, Incorporation of phthalocyanines by cationic and anionic clays via ion exchange and direct synthesis, Chem. Mater., 1993, Vol. 5, p 472.
- 106. Y. Fukushima and M. Tani, An Organic/Inorganic Hybrid Layered Polymer : Methacrylate-Magnesium (Nickel) Phyllosilicate, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, pp 241-242.
- N. T. Whilton, S. L. Burkett and S. Mann, Hybrid lamellar Nanocomposites Based on Organically Functionalized Magnesium Phyllosilicate Clays with Interlayer Reactivity, J. Mater. Chem., 1998, Vol. 8, pp 1927-1932.

- 108. L. Ukrainczyk, R. A. Bellman and A. B. Anderson, Template Synthesis and Characterization of Layered Al- and Mg- Silsesquioxanes, J. Phys. Chem. B, 1997, Vol. 101, pp 531-539.
- 109. M. G. Fonseca and C. Airoldi, New Layered Inorganic-Organic Nanocomposites Containing n-propylmercapto Copper Phyllosilicates, J. Mater. Chem., 2000, Vol. 10, pp 1457-1463.
- 110. M. G. d. Fonseca and C. Airoldi, Phyllosilicate-like Anchored Silylating Agents: Calorimetric Data on Divalent Cation-Aminated Interactions in Lamellar Cavity, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, pp 3687-3692.
- 111. M. G. d. Fonseca, C. R. Silva and C. Airoldi, Aminated Phyllosilicates Synthesized via a Sol-Gel Process, Langmuir, 1999, Vol. 15, pp 5048-5055.
- S. L. Burkett, A. Press and S. Mann, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Layered Inorganic-Organic Nanocomposites Based on 2:1Trioactahedral Phyllosilicates, Chem. Mater., 1997, Vol. 9, pp 1071-1073.
- 113. M. G. Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone and C. Airoldi, Layered Hybrid Nickel Phyllosilicates and Reactivity of the Gallery Space, J. Mater. Chem., 2000, Vol. 10, pp 789-795.
- 114. Silva, Fonseca, Barone and Airoldi, Layered inorganic-organic talc-like nanocomposites, Chem. Mater., 2002, Vol. 14, p 175.
- 115. M. Guillot, Elaboration et caractérisations de matériaux hybrides lamellaires dérivés de phyllosilicates., thèse université de Strasbourg, 2002.
- 116. M. Guillot, Structural characterisations of a lamellar organic-inorganic nickel silicate obtained by hydrothermal synthesis from nickel acetate and (aminopropyl)triethoxysilane, J. Mater. Chem., 2002, Vol. 12, p 851.
- 117. Fujii, Hayashi and Kodama, Synthesis of an alkylammonium/magnesium phyllosilicate hybrid nanocomposite consisting of a smectite-like layer and organosiloxane layers, Chem. Mater., 2003, Vol. 15, p 1189.
- 118. Suzuki and Sinn, 1,4 nm tobermorite-like calcium silicate hydrate prepared at room temperature from Si(OH)4 and CaCl2 solutions, J. Mater. Sci. Lett., 1993, Vol. 12, p 542.
- 119. Suzuki and Sinn, Observation of calcium silicate hydrate by the precipitation method, J. Mater. Sci. Lett., 1994, Vol. 13, p 1058.
- 120. Pouxviel and Boilot, NMR-study of the sol-gel polymerization, J. Non-Cryst. Solids, 1987, Vol. 89, p 345.
- 121. Hook, A Si-29 NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes, J. Non-Cryst. Solids, 1996, Vol. 195, p 1.
- 122. Mendez-Vivar and Mendoza-Bandala, Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi (OR ')3 sols, J. Non-Cryst. Solids, 2000, Vol. 261, p 127.
- 123. Abragam, The principles of nuclear magnetism, Clarendon Press.: Oxford, 1961.
- 124. Fukushima and Roeder, Experimental pulse NMR, Addison-Wesley, 1981.
- 125. D. Canet, La RMN, Concepts et méthodes, InterEditions: Paris, 1991.
- 126. Engelhardt and Michel, High resolution solid state NMR of silicates and zeolites, John Wiley & sons, 1987.
- 127. Iler, The chemistry of silica, Wiley: New York, 1979.

- 128. Diehl, Fluck and Kosfeld, NMR basic principles and progress., Springer-Verlag: Berlin, 1981, Vol. 17: Oxygen-17 and Silicon-29.
- 129. Colthup, Daly and Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, 1990.
- 130. Parikh, Schivley, Koo, Seshadri, Aurentz, Mueller and Allara, n-alkylsiloxanes: From single monolayers to layered crystals. The formation of crystalline polymers from the hydrolysis of n-octadecyltrichlorosilane, J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol. 119, p 3135.
- 131. Emsley, The Elements, 2nd, Ed., Oxford University Press, 1991.
- 132. Abrahamsson, Dahlen, Lofgren and Pascher, Lateral packing of hydrocarbon chains, Prog. Chem. Fats other Lipids, 1978, Vol. 16, p 125.
- K. A. Carrado, Preparation of Hectorite Clays Utilizing Organic and Organometallic Complexes During Hydrothermal Crystallization, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, Vol. 31, pp 1654-1659.
- 134. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, 3ème édition, Dunod: Paris, 1972.
- 135. Israelachvili, Intermolecular & surface forces, 2nd edition, Academic Press, 1992.
- 136. Evans and Wennerström, The colloidal domain, 2nd edition, Wiley-VCH, 1999.
- 137. Heidemann and Wieker, Characterisation of protons in CSH phases by means of highspeed 1H-MAS-NMR investigations, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement-based materials, Colombet, Grimmer, Zanni and Sozzani, Eds., springer: Bergamo, 1996.

### **RESUMÉ** :

Dans la nature de nombreux organismes tirent bénéfice de l'association au niveau moléculaire de composants organique et inorganique pour développer des propriétés exceptionnelles. Dans cette étude, nous avons voulu reproduire ce type d'association pour réaliser des matériaux hybrides à base d'hydrates de ciment.

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont des matériaux lamellaires nanocristallisés, produits de façon majoritaire lors de l'hydratation des ciments ordinaires.

Pour réaliser des C-S-H hybrides, nous avons employé une approche de synthèse bio-minérale qui consiste à greffer de façon covalente des radicaux organique sur la surface des feuillets de C-S-H.

Pour y parvenir, nous avons développé une méthode de synthèse par voie sol-gel qui consiste à faire précipiter le matériau à partir d'un mélange homogène de précurseurs en solution.

Nous avons choisi en particulier d'étudier l'influence de la taille, de la teneur et de la nature des radicaux organiques sur la formation des C-S-H hybrides. Nous avons pour cela employé des radicaux aliphatiques allant du méthyle jusqu'à l'octadécyle, ainsi que le vinyle, le phényle et l'aminopropyle.

La caractérisation des matériaux hybrides obtenus s'est faite principalement par l'utilisation de la diffraction des rayons X, de la spectrométrie infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire.

Ces méthodes d'investigation ont eu pour principal objectif de déterminer la nature les phases hybrides observées. Elles nous ont permis en particulier d'observer la formation de phases adoptant une structure de type C-S-H pour des teneurs et des tailles de radicaux organiques peu importantes. Puis la résonance magnétique nucléaire a été employée afin de démontrer qu'il existait bien une association structurale entre les atomes de silicium portant les radicaux organiques et les autres atomes de silicium. Nous avons ainsi pu montrer que les phases ayant une structure de type C-S-H étaient bien des C-S-H hybrides.

### **TITLE** : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID CALCIUM SILICATES HYDRATES

### ABSTRACT :

In nature, numerous organisms are taking advantage of organic/inorganic molecular associations for developing outstanding properties.

In this study, our goal was to reproduce this kind of association to realize cement based hybrid materials.

Calcium silicates hydrates (C-S-H) are lamellar nanocrystallized materials produced by the hydration of ordinary cement pastes. The hybrid C-S-H were obtained by using a bio-mineral synthesis approach which covalently grafts organic onto the surface of the C-S-H lamellae.

Hence, we developed a sol-gel based synthesis root which led to the precipitation of hybrids from an homogenous mix of precursors in solution.

More precisely, we chose to reveal the influence of the length, the content and the nature of the organic group on the C-S-H formation, by using aliphatic group starting from the methyl to octadecyl as well as vinyl, phenyl and aminopropyl.

In order to elucidate the structural nature of the hybrid phases, the materials were mainly characterized by using X-rays diffraction, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR).

We observed hybrid phases with C-S-H like structure for low content and short length organic groups. The nuclear magnetic resonance proved the existence of atomic associations between organic grafted silicon atoms and the other silicon atoms. These results clearly indicate that the hybrid phases with a C-S-H like structure were actually true hybrid C-S-H.

#### **DISCIPLINE** : Chimie Inorganique

**SPECIALITE** : Matériaux

#### MOTS-CLES :

silicates de calcium hydratés hybrides, CSH, phyllosilicates, nanocomposites, matériaux hybrides, matériaux fonctionnalisés, matériaux lamellaires, matériaux cimentaires, hybrides organique/inorganique, méthode sol-gel.

### INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés, ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231 Paris CDX 05