



**HAL**  
open science

# Elaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées

Solenn Moro

► **To cite this version:**

Solenn Moro. Elaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . pastel-00952817

**HAL Id: pastel-00952817**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00952817>**

Submitted on 27 Feb 2014

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

ÉCOLE DOCTORALE : Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Par Solenn MORO

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie des polymères

## **Elaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées**

Directeur de recherche : Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE

Soutenue le : 29 Novembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Anne GALARNEAU (Directrice de Recherche)	Université Montpellier 2	Rapporteur
Mme Martine MEIRELES (Directrice de Recherche)	Université Toulouse 3	Rapporteur
M. Philippe BARBOUX (Professeur)	Université Paris VI	Examineur
M. Bruno LARTIGES (Professeur)	Université Toulouse 3	Examineur
M. Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE (Maître de Conférences)	ESPCI ParisTech	Directeur de thèse
M. Nicolas SANSON (Maître de Conférences)	Université Paris VI	Co-directeur de thèse
M. Bernard CABANE (Directeur de Recherche)	Université Paris VI	Membre invité
Mme Caroline PARNEIX (Ingénieur de Recherche)	Saint-Gobain	Membre invité



# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle – Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, en collaboration avec Saint-Gobain Recherche.

Je tiens tout d’abord à remercier chaleureusement M. Philippe Barboux d’avoir accepté de présider mon jury de thèse. Ce rappel de mes années à Chimie ParisTech marque à merveille la fin de mes années d’étudiante. Un grand merci également à Mmes Anne Galarneau et Martine Meireles pour avoir pris le temps de rapporter mon travail ainsi qu’à M. Bruno Lartiges.

Je suis particulièrement reconnaissante envers ceux qui m’ont encadrée au quotidien.

Merci à M. Jean-Baptiste d’Espinose, tout d’abord, pour avoir dirigé ma thèse durant ces trois années, même lorsque l’appel de la Suisse a été plus fort (pour la gourmande que je suis, vous n’auriez pas pu mieux choisir que ce pays du chocolat !). J’ai particulièrement apprécié l’équilibre entre l’autonomie que vous m’avez laissée au quotidien et la vue d’ensemble dont vous avez pu faire preuve pour que le projet avance dans la bonne direction.

Merci à M. Nicolas Sanson, pour avoir été présent au quotidien, répondre à mes interrogations et proposer sans cesse de nouvelles pistes à explorer. Ton dynamisme et optimisme font vraiment plaisir et m’ont permis de passer trois années très enrichissantes. Une mention spéciale pour les moments passés au synchrotron lorsque la fatigue se faisait sentir!

Merci à M. Bernard Cabane, pour s’être intéressé aux problématiques rencontrées au cours de ma thèse et pour m’avoir fait partager ses connaissances si riches en matière molle et diffusion du rayonnement. Je mesure la chance d’avoir pu profiter d’un tel échange.

Enfin, merci à Mme Caroline Parneix, pour avoir suivi mon travail à Saint-Gobain tout au long de ces trois années. Tu as toujours été disponible et impliquée malgré les nouveaux projets dont tu t’es occupée. Passer à SGR était à chaque fois un grand plaisir et tu y étais pour beaucoup. Et puis j’étais bien contente d’avoir une présence féminine dans mes encadrants !

Je souhaite également remercier toutes les autres personnes impliquées dans le projet à Saint-Gobain Recherche : M. Mathieu Joanicot, Mme Hélène Lannibois-Dréan, M. David Louapre, Mme Dominique Serughetti, Mme Virginie Duclaux, Mme Marie Lamblet, Mme

Tamar Saison, Mme Veneta Grigorova-Moutiers, Mme Valérie Goletto, j'espère n'oublier personne. Une mention spéciale pour Mmes. Lisbeth Degardin et Leïla Tahroucht qui ont toujours été là lorsque la poro mercure faisait des siennes. L'intérêt porté à mon travail, les réunions fructueuses et la confiance que vous m'avez accordée ont été très importants pour moi. Enfin, je remercie chaleureusement Mme Rosiana Aguiar sans qui je n'aurais probablement pas eu vent de cette thèse.

De nombreuses personnes ont contribué à l'avancement de ce projet et je les en remercie : Marie Jachiet, Sabrina Aghada, Yan Xu et Johanna Saudrais, que j'ai eu le plaisir d'encadrer au cours de ma thèse ; Eric Lintingre, qui a effectué son stage en amont de ma thèse et qui m'a efficacement préparé le terrain ; Mmes Ghislaine Frébourg et Xiangzhen Xu ainsi que M. David Montero, qui ont réalisé les clichés de microscopie ; M. Cédric Carteret, qui nous a fourni les isothermes d'adsorption d'eau de nos différentes silices ; Mme Gaëlle Pembouong et M. Laurent Bouteiller, qui ont gracieusement réalisé les mesures d'ITC. Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles m'ayant été d'une importance cruciale, que MM. Florian Meneau (Soleil), Michael Sztucki (ESRF), Lucas Goehring et Joaquim Li trouvent ici l'expression de ma gratitude. Les discussions avec M. Romain Bordes sur le greffage des alcoxyxilanes en milieu aqueux m'ont été également particulièrement utiles. Enfin je remercie les différentes personnes du laboratoire SIMM – PPMD qui m'ont formée sur des appareils ou aidée au quotidien.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire SIMM – PIMM avec qui j'ai passé trois années mémorables. Une ambiance de travail conviviale, que demander de plus ! Une pensée particulière pour Guylaine, Nadège, Bruno, Mohamed, Patrick, Cécile, Armand, Freddy, et bien sûr Flore. Merci à mes différents co-bureau pour les moments de franche rigolade et la bonne ambiance qui régnait tout le temps en E003: Lucie, Julien, Rémi, et Pascaline. Merci à tous les post-docs et thésards que j'ai rencontrés : Céline, Maxime, Aurélie, Guillaume, Wei, David, Sandrine, Eloïse, François, Séverine, Clémence, Sandy, Guéba, Yogesh, Etienne, Basile, Jennifer, Xavier, Mengxing, Judith, Pauline, Eric, Hui, Esther, Yannick, Natacha, Robin, Benjamin, Marc, Corentin, Marine, Louis, j'espère n'avoir oublié personne (c'est le problème d'être dans un aussi grand labo !).

Enfin, comment ne pas finir par remercier mes amis et ma famille sur qui j'ai toujours pu compter durant ces trois années.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1</b> .....	7
<b>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
1. Particules de silice : Synthèse et chimie de surface.....	7
1.1. Synthèse de particules de silice amorphes .....	7
1.1.1. Silices pyrogénées.....	7
1.1.2. Fumées de silice.....	8
1.1.3. Silices précipitées .....	8
1.1.4. Particules de silice de type « Stöber » .....	9
1.2. Chimie de surface .....	10
1.2.1. Groupements de surface et nomenclature .....	10
1.2.2. Hydroxylation et déshydroxylation .....	12
1.2.3. Quantification des groupements silanols .....	13
1.2.4. Influence du pH .....	15
2. De la stabilité colloïdale à l'agrégation des particules de silice .....	18
2.1. Forces interparticulaires .....	18
2.1.1. Théorie DLVO.....	18
2.1.1. Autres forces en présence .....	21
2.2. Agrégation de particules de silice.....	23
2.3. Mécanismes d'agrégation.....	25
3. Hydrophobisation de particules de silice par greffage.....	26
3.1. Précurseurs hydrophobes.....	26
3.2. Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes .....	26
3.2.1. Hydrolyse.....	27
3.2.2. Condensation .....	28
3.3. Conditions expérimentales usuelles pour l'hydrophobisation.....	29
3.3.1. Gels hydrophobes .....	29
3.3.2. Particules hydrophobes .....	30
3.4. Hydrophobisation en milieu fortement aqueux .....	30
4. Résistance des agrégats à la compression et au séchage .....	32
4.1. Résistance à la compression .....	33

4.2.	Résistance au séchage .....	36
4.3.	Comparaison avec le séchage de systèmes dispersés modèles.....	39
5.	Exemples de matériaux poreux à base de silice.....	39
	Conclusion .....	43
	Bibliographie.....	44
 <b>CHAPITRE 2</b> .....		<b>53</b>
<b>HYDROPHOBISATION PAR DES PRECURSEURS MONOFONCTIONNELS</b>		
	Introduction.....	53
1.	Réaction de greffage .....	53
1.1.	Système .....	53
1.2.	Etude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du greffage.....	54
1.2.1.	Détermination de la densité de greffage .....	54
1.2.2.	Réactivité de l'éthanol .....	57
1.2.3.	Impact du greffage sur les groupements silanols de la silice.....	58
1.2.4.	Conclusion .....	59
1.3.	Impact des paramètres réactionnels sur l'efficacité du greffage .....	59
1.3.1.	Durée de la réaction .....	59
1.3.2.	Fraction d'eau .....	60
1.3.3.	pH de la dispersion de silice .....	61
1.3.4.	Résumé et discussion .....	61
2.	Agrégation .....	62
2.1.	Etat de dispersion associé au greffage.....	62
2.2.	Réversibilité de l'agrégation : influence du pH.....	63
2.2.1.	Principe .....	63
2.2.1.	Résultats.....	64
2.3.	Discussion sur l'homogénéité du greffage .....	66
2.4.	Conclusion.....	70
3.	Caractère hydrofuge des poudres séchées.....	70
4.	Hydrophobisation en milieu purement aqueux ? .....	71
	Conclusion .....	72
	Bibliographie.....	74
 <b>CHAPITRE 3</b> .....		<b>77</b>
<b>HYDROPHOBISATION EN MILIEU AQUEUX PAR DES PRECURSEURS MULTIFONCTIONNELS</b>		
	Introduction.....	77
1.	Réaction de greffage .....	77

1.1.	Mode opératoire .....	77
1.1.1.	Paramètres.....	77
1.1.2.	Protocole expérimental .....	79
1.2.	Détermination de la densité de greffage.....	79
1.2.1.	Analyse thermogravimétrique.....	79
1.2.2.	Efficacité de greffage et approximations .....	80
2.	Nanostructuration.....	82
2.1.	Aspects macroscopiques.....	82
2.2.	Nature des agrégats formés .....	83
2.2.1.	Cas du dimethoxydimethylsilane.....	83
2.2.2.	Cas des précurseurs Propyl et isoButyltrimethoxysilane.....	85
2.2.3.	Cas du trimethoxy(octyl)silane .....	86
2.3.	Conclusion.....	87
3.	Séchage des suspensions.....	87
3.1.	Suivi cinétique du séchage par SAXS .....	87
3.1.1.	Méthodologie .....	87
3.1.2.	Silice hydrophile .....	89
3.1.3.	Silice hydrophobée et dispersée.....	96
3.1.4.	Silice hydrophobée et faiblement agrégée .....	98
3.1.5.	Silice hydrophobée et fortement agrégée.....	100
3.2.	Porosité résiduelle au séchage .....	102
3.2.1.	Cas du dimethoxydimethylsilane.....	102
3.2.2.	Autres précurseurs hydrophobes.....	104
3.2.3.	Influence de la cinétique de séchage.....	105
3.3.	Conclusion.....	108
4.	Vers les mousses .....	108
5.	Caractère hydrofuge des matériaux séchés .....	109
5.1.	Angle de contact .....	109
5.1.1.	Elaboration des films minces colloïdaux .....	109
5.1.2.	Influence de la densité de greffage .....	110
5.1.3.	Hystérésis .....	111
5.1.4.	Influence de la nature du précurseur.....	112
5.1.5.	Silice fortement hydrophobée .....	113
5.2.	Adsorption d'eau .....	113
5.2.1.	Reprise en masse et isothermes d'adsorption .....	113
5.2.1.	Proche infrarouge.....	116
	Conclusion .....	117
	Bibliographie.....	118

<b>CHAPITRE 4</b> .....	121
<b>IMPACT DE LA CONSOLIDATION</b>	
Introduction.....	121
1. Agglomération par ajout de sels .....	121
1.1. Impact du pH et de la force ionique .....	121
1.1.1. Décorrélation des deux effets - Principe.....	121
1.1.2. Application aux silices étudiées.....	123
1.2. Sel monovalent : NaCl .....	125
1.2.1. Silice hydrophile .....	125
1.2.2. Influence de l'hydrophobisation de la silice .....	129
1.2.3. Influence de la température et géométrie sur le séchage .....	130
1.3. Sel divalent: CaCl <sub>2</sub> .....	132
1.3.1. Silice hydrophile .....	132
1.3.2. Influence de l'hydrophobisation de la silice .....	133
1.4. Conclusion.....	134
2. Consolidation thermique.....	134
2.1. Consolidation des suspensions en l'absence de sels et à pH 9 .....	134
2.1.1. Principe .....	134
2.1.2. Silice hydrophile .....	135
2.1.3. Silice hydrophobée .....	136
2.2. Consolidation des suspensions en présence de sels et à pH 9 .....	138
2.2.1. Silice hydrophile et sel monovalent NaCl .....	138
2.2.2. Silice hydrophile et sel divalent CaCl <sub>2</sub> .....	140
2.2.3. Effets combinés.....	143
2.3. Consolidation des suspensions en l'absence de sels et à pH élevé .....	144
2.3.1. Principe .....	144
2.3.2. Silice hydrophile .....	145
2.3.3. Silice hydrophobée .....	146
2.4. Consolidation des suspensions en présence de sels et à pH élevé.....	149
2.4.1. Silice hydrophile et sel monovalent NaCl .....	149
2.4.2. Silice hydrophile et sel divalent CaCl <sub>2</sub> .....	152
2.4.3. Effets combinés.....	153
2.5. Autres paramètres.....	154
2.5.1. Dissolution de la silice à pH 12 .....	154
2.5.2. Force ionique .....	155
3. Caractère hydrofuge des matériaux séchés .....	156
Conclusion .....	157
Bibliographie.....	160

<b>CHAPITRE 5</b> .....	161
<b>INTERACTIONS SILICE-POLY(OXYDE D'ETHYLENE)</b>	
Introduction.....	161
1. Interactions silice – POE : Rappels bibliographiques.....	161
2. Adsorption à température ambiante.....	164
2.1. Isothermes d'adsorption.....	164
2.1.1. Principe.....	164
2.1.2. Protocole.....	165
2.1.3. Résultats.....	165
2.2. Agrégation.....	166
2.2.1. Protocole.....	166
2.2.2. Influence de la masse molaire.....	167
2.3. Nature des interactions polymère-silice.....	168
2.3.1. Principe.....	168
2.3.2. Protocole.....	169
2.3.3. Résultats.....	169
Rappels bibliographiques.....	171
Conclusion sur l'adsorption.....	171
3. Etude SAXS du séchage des systèmes composites à température ambiante.....	172
4. Consolidation thermique à pH 9.....	174
4.1. Comportement du polymère dans les conditions de consolidation.....	174
4.2. Agrégation et influence de l'hydrophobisation.....	175
4.3. Séchage.....	177
4.3.1. Influence de la consolidation thermique et de la calcination.....	177
4.3.2. Influence de la masse molaire du POE.....	178
4.3.3. Influence de la quantité de polymère ajoutée.....	179
5. Discussion.....	181
6. Caractère hydrofuge des poudres séchées.....	184
Conclusion.....	185
Bibliographie.....	186
<b>CHAPITRE 6</b> .....	189
<b>INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE</b>	
Introduction.....	189
1. Réaction d'hydrophobisation.....	189
1.1. Précurseur monofonctionnel.....	189
1.1.1. Densité de greffage.....	189
1.1.2. Adsorption d'eau.....	192
1.1.3. Greffage en phase vapeur.....	193

1.2. Précurseurs multifonctionnels .....	194
1.2.1. Densité de greffage .....	194
1.2.2. Adsorption d'eau.....	194
1.2.3. Porosité résiduelle après séchage.....	196
2. Autres paramètres .....	198
2.1. Influence de la sonication.....	198
2.2. Influence de la consolidation thermique, du pH et de la force ionique.....	198
2.3. Interactions silice - POE.....	200
Conclusion .....	200
Bibliographie.....	202
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>209</b>
<b>DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES</b>	
1. Principe de la mesure .....	209
2. Analyse des spectres .....	211
2.1. Régime de Guinier ( $q \rightarrow 0$ ).....	211
2.2. Limite de Porod ( $q \rightarrow +\infty$ ) .....	211
2.3. Invariant.....	211
2.4. Détermination expérimentale des facteurs de forme et de structure .....	212
2.5. Particules sphériques : Facteur de forme.....	212
2.6. Interactions des particules : Facteurs de structure.....	213
2.6.1. Corrélations répulsives .....	213
2.6.2. Corrélations attractives .....	216
2.7. Détermination de la fraction volumique.....	216
2.7.1. Par la position du pic de structure.....	216
2.7.2. Par l'invariant et la limite de Porod :.....	218
3. Procédure expérimentale.....	219
Bibliographie.....	220
<b>ANNEXE 2 .....</b>	<b>221</b>
<b>AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
1. Diffusion dynamique de la lumière .....	221
2. Granulométrie laser.....	221
3. Potentiel zêta.....	221

4. Analyseur de carbone (COT) .....	221
5. Titration Calorimétrique Isotherme (ITC) .....	222
6. Porosimétrie au mercure .....	222
7. Microscopie .....	223
7.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG).....	223
7.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET et Cryo-MET).....	223
8. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	224
8.1. RMN liquide <sup>1</sup> H.....	224
8.2. RMN du solide (MAS) .....	224
9. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	224
10. Isotherme d'adsorption d'eau .....	224
11. Spectroscopie proche infrarouge.....	224
12. Profilomètre optique interférométrique .....	225
<b>ANNEXE 3</b> .....	227
<b>SILICES DE L'ETUDE</b>	
1. Silice modèle : Ludox <sup>®</sup> TM50 .....	227
1.1. Données fournisseurs et préparation des dispersions .....	227
1.2. Rayon moyen des particules.....	227
1.2.1. Techniques de diffusion.....	227
1.2.2. Microscopie .....	228
2. Silice agrégée : Tixosil 365 .....	229
2.1. Données fournisseurs et préparation des suspensions.....	229
2.2. Taille.....	230
3. Chimie de surface .....	230
Bibliographie.....	232
<b>ANNEXE 4</b> .....	233
<b>INTERACTIONS SILICE-POLYMERE</b>	
1. Silice – PAA greffé.....	233
1.1. Greffage du PAA - Protocole .....	233
1.2. Isothermes d'adsorption .....	234
2. Silice – PDADMAC .....	235
Bibliographie.....	239



# INTRODUCTION GENERALE

La silice, ou dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , est l'un des oxydes les plus utilisés industriellement. Cristalline ou amorphe, d'origine naturelle ou synthétique, ses applications s'étendent de l'optique à l'industrie pneumatique, en passant par l'industrie cosmétique ou agroalimentaire. Un tel panel s'explique en partie par la modulation aisée des interactions entre la silice et son environnement (modification de la chimie de surface<sup>1, 2</sup>), la facilité à synthétiser des matériaux hybrides (phase silicique / phase (in)organique<sup>3-6</sup>) ou encore la multitude de structures obtenues (matériaux denses ou poreux, isotropes ou anisotropes, architectures multi-échelles<sup>7</sup>...).

Parmi ces différents systèmes, les matériaux siliciques poreux sont utilisés dans des domaines très variés : relargage de principes actifs, catalyse, filtration, chromatographie, couches anti-reflet, isolation thermique, allègement de structures... La taille et distribution des pores conditionnent souvent le type d'application. Ainsi, les matériaux microporeux de grande surface spécifique pourront être employés en catalyse tandis que les mousses, où la fraction volumique en gaz est très élevée, seront privilégiées lorsque la légèreté du système est la qualité première recherchée.

La synthèse par voie sol-gel, la plus répandue, est basée sur l'hydrolyse et condensation d'un précurseur de silice organique, tel le tétraéthoxysilane (TEOS) ou inorganique, tel le silicate de sodium. Le contrôle de la taille des pores peut être réalisé par ajout d'un agent structurant autour duquel les précurseurs de silice vont se condenser. Qu'il s'agisse de micelles de tensioactifs<sup>8</sup>, de particules de latex<sup>9</sup> ou d'un réseau de polymère<sup>10</sup>, l'agent structurant doit être éliminé par lavage ou calcination pour libérer la porosité. Il en résulte une architecture contrôlée à façon et qui peut présenter plusieurs échelles de porosité.

Une deuxième voie de synthèse de matériaux poreux consiste en l'utilisation de particules de silice pour stabiliser l'interface entre deux phases non miscibles. Moyennant une agitation mécanique forte pour faire migrer ces particules à l'interface, les mousses<sup>11</sup> ou émulsions<sup>12</sup> pickering sont très stables et conduisent, une fois séchées, à des matériaux poreux dont les murs sont constitués d'un empilement dense de particules. La principale difficulté réside dans les conditions de mouillabilité neutre entre les deux phases qu'il est nécessaire d'atteindre afin que la silice puisse stabiliser l'interface. Ces systèmes présentent une taille de pores très élevée, de plusieurs micromètres en moyenne, fixée par la taille des bulles (mousses) ou des gouttes (émulsions) formées. Atteindre des tailles de pores submicroniques s'avère beaucoup plus difficile.

La surface des particules de silice est constituée de ponts siloxanes et de groupements silanols SiOH capables de se protoner ou de se déprotoner suivant le pH. La proportion relative de ces différentes espèces permet de gérer la réactivité, la stabilité colloïdale, les propriétés de mouillage ou d'adsorption aux interfaces des particules. Une autre façon de changer la nature de la surface consiste à adsorber ou greffer des molécules, alors responsables des interactions entre la silice modifiée et son environnement. Dans l'eau, l'adsorption peut avoir lieu par le biais de liaisons hydrogène avec les groupements silanols, d'interactions électrostatiques si la silice est chargée ou d'interactions hydrophobes au niveau des ponts siloxanes. Le greffage, quant à lui, résulte principalement d'une réaction de condensation au niveau des sites hydrolysables de surface. Ces modifications donnent ainsi accès à de toutes nouvelles propriétés : réglage de la balance hydrophile/hydrophobe<sup>13</sup>, incorporation de fonctions chimiques réactives<sup>14, 15</sup>, stabilisation stérique<sup>16</sup>...

Le travail effectué au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre Saint-Gobain Recherche et le Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle situé à l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris). L'objectif premier est d'étudier l'élaboration de matériaux poreux, dont la **taille de pores est submicronique**, à partir de suspensions de silices amorphes. Il s'agirait en fait d'étendre la gamme de porosité atteignable par les matériaux synthétisés à base de particules de silice. Le deuxième objectif est d'assurer une bonne résistance du matériau final vis-à-vis de l'adsorption d'eau, ce qui implique de lui conférer des **propriétés hydrofuges**. Enfin, du fait du contexte industriel de l'étude, il convient également de prendre en compte le coût des matières premières et du procédé de fabrication, l'empreinte environnementale du matériau, la sécurité industrielle...

- Pour la matière première, nous avons privilégié les particules de silice commerciales aux précurseurs siliciques organiques (ex : TEOS) ou inorganiques (ex : silicates de sodium). Seules les **silices de précipitation** ont été envisagées, car moins coûteuses que les silices pyrogénées. Nous travaillerons sur une dispersion de silice modèle (peu polydisperse), la Ludox<sup>®</sup> TM50, ainsi que sur une silice agrégée et plus polydisperse, la Tixosil<sup>®</sup> 365. Cette dernière présente une structure complexe à trois échelles : des particules élémentaires sont fusionnées de façon irréversible pour former des agrégats, qui se réarrangent par le biais d'interactions faibles en agglomérats.
- Concernant le procédé de fabrication, il conviendra d'éviter les étapes énergivores (haute température/pression, séchage supercritique...) ou l'utilisation de réseaux sacrificiels tels que des agents structurants qu'il est nécessaire d'éliminer pour libérer la porosité. Le **séchage** en particulier se devra d'être réalisé à **faible température** (< 100 °C) et **pression**

**atmosphérique.** Enfin, privilégier l'eau comme solvant contribuera à minimiser l'empreinte environnementale et les risques chimiques.

Afin de respecter ce cahier des charges, la synthèse des matériaux poreux sera basée sur une étape d'agrégation des silices précipitées en milieu aqueux suivie d'une étape de séchage à faible température et pression atmosphérique. Le matériau se devant de posséder des propriétés hydrofuges finales, nous avons choisi de déclencher l'agrégation par une hydrophobisation préalable des particules de silice. La modification chimique de surface, qui sera réalisée en milieu aqueux, permettra ainsi d'éviter la réadsorption d'eau du matériau séché. Nous espérons enfin que l'hydrophobisation des particules de silice puisse réduire les forces capillaires qui s'exerceront au cours du séchage, et donc réduire l'effondrement de la structure.

A notre connaissance, la modulation de la structure d'agrégats de silice par hydrophobisation progressive n'a pas été traitée dans la littérature. Cette approche originale comporte donc un intérêt applicatif mais également fondamental. Nous étudierons au cours de cette thèse l'impact triple de l'hydrophobisation de particules de silice en milieu aqueux :

- ① Impact sur la stabilité colloïdale ?
- ② Impact sur l'effondrement du réseau au cours du séchage ?
- ③ Impact sur l'adsorption d'eau une fois le matériau séché ?

Ce manuscrit est divisé en six parties.

Le **Chapitre 1** sera consacré à un état de l'art sur la structuration des silices amorphes. Nous présenterons les différentes voies de synthèse des silices amorphes puis rappellerons en quoi la chimie de surface et les différents paramètres physico-chimiques du milieu peuvent impacter leur stabilité colloïdale. Nous nous concentrerons en particulier sur la réaction de greffage par des précurseurs hydrophobes en vue d'une modulation des forces interparticulaires dans le système. Nous discuterons ensuite de la résistance d'agrégats de silice à la compression et des mécanismes mis en jeu lors du séchage. Pour finir, nous listerons les grandes familles de matériaux poreux siliciques.

Le **Chapitre 2** se concentrera sur l'hydrophobisation de particules de silice modèles par des alkylalcoxysilanes monofonctionnels. Nous travaillerons pour cela en milieu hydro-alcoolique et étudierons l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du greffage. Nous discuterons de la stabilité colloïdale des particules modifiées en fonction du pH du milieu et de la densité de greffage. Le caractère hydrofuge des poudres séchées sera également évalué.

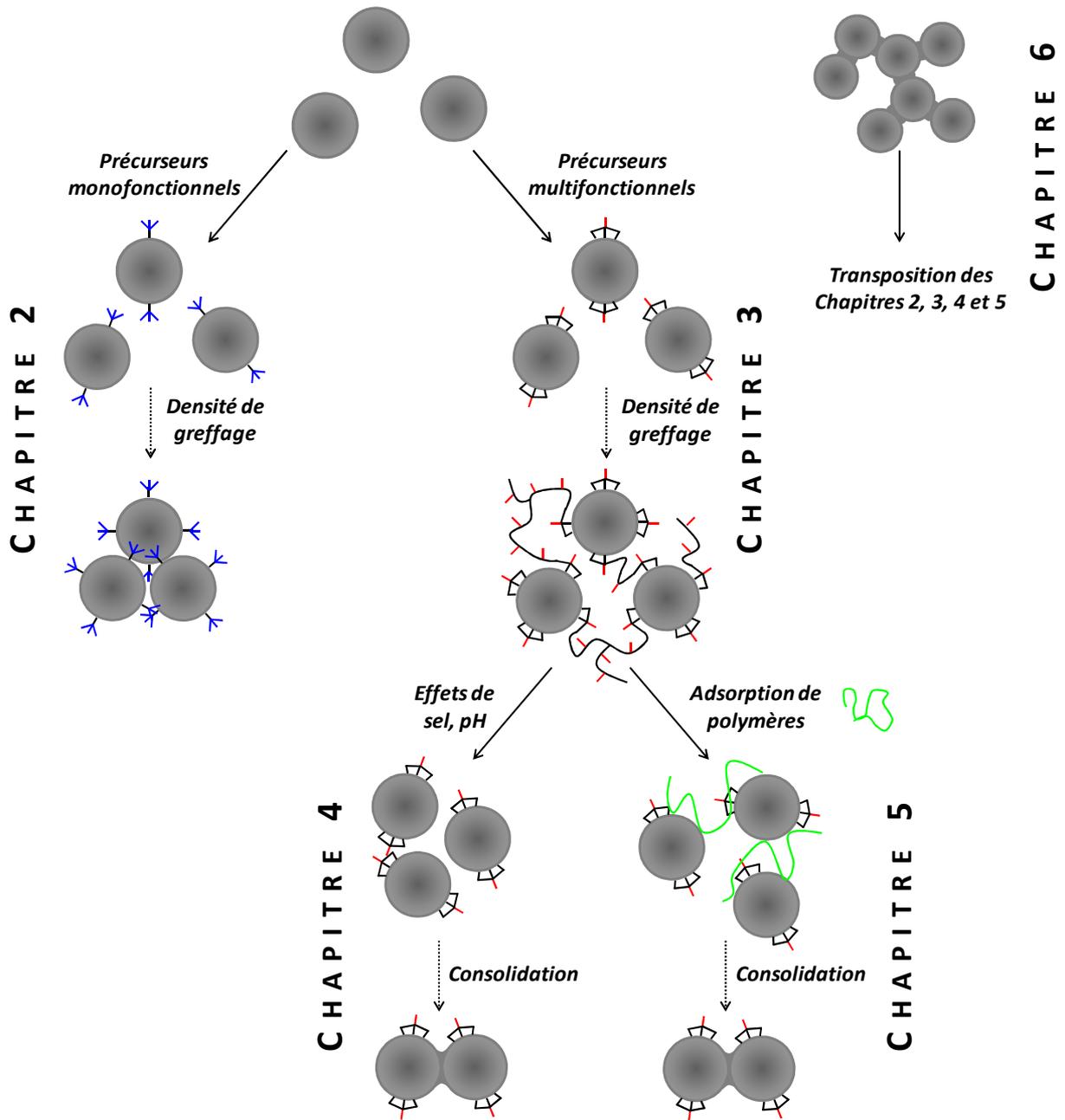
Devant la difficulté de procéder à un greffage quantitatif en milieu purement aqueux par ces silanes monofonctionnels, nous nous concentrerons sur l'utilisation de précurseurs multifonctionnels présentant une meilleure efficacité. Ces travaux feront l'objet du **Chapitre**

**3.** Le protocole de greffage employé nous permettra une très bonne efficacité de la réaction en milieu purement aqueux ainsi qu'une déstabilisation progressive des dispersions colloïdales. Le suivi cinétique de séchage par diffusion des rayons X aux petits angles ainsi que l'évaluation de la porosité des matériaux séchés par intrusion au mercure nous éclaireront sur la résistance des agrégats face aux pressions capillaires. Le caractère hydrofuge de ces systèmes sera comparé à la situation de greffage modèle réalisée lors du chapitre précédent.

Les **Chapitres 4 et 5** résumeront les différentes voies de consolidation envisagées pour renforcer la résistance des agrégats au cours du séchage. Nous effectuerons tout d'abord un second niveau d'agglomération des pré-agrégats hydrophobes formés, par modification du pH, ajouts de sels (NaCl et CaCl<sub>2</sub>) ou de polymères (POE). Puis nous nous concentrerons sur une étape de consolidation thermique au cours de laquelle le mûrissement d'Ostwald et le renfort des contacts entre particules sont facilités. Les mêmes traitements seront réalisés sur la silice hydrophile de référence afin de mettre en avant la spécificité de la chimie de surface.

Le **Chapitre 6** reprendra les résultats obtenus pour la dispersion colloïdale de silice modèle utilisée lors des quatre chapitres précédents, et mettra en parallèle ceux obtenus pour une deuxième silice de précipitation, agrégée et polydisperse cette fois. Nous comparerons ainsi l'efficacité de greffage, le caractère hydrofuge ainsi que le gain de porosité lié aux différentes voies de consolidation mises en place pour les deux silices de précipitation utilisées. Une discussion sera engagée afin d'expliquer les différences observées.

Nous concluons ce manuscrit en présentant les points essentiels de ce travail ainsi que les différentes perspectives et questions ouvertes qu'il serait intéressant d'aborder plus en détails.



**Porosité et caractère hydrofuge après séchage ?**

## Bibliographie

1. Snyder, L. R.; Dolan, J. W.; Carr, P. W., The hydrophobic-subtraction model of reversed-phase column selectivity. *Journal of Chromatography A* **2004**, 1060, 77-116.
2. Leblanc, J. L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 627-687.
3. Chen, J. J.; Thomas, J. J.; Taylor, H. F. W.; Jennings, H. M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* **2004**, 34, 1499-1519.
4. Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M., Templating mesoporous zeolites. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 946-960.
5. Nassif, N.; Livage, J., From diatoms to silica-based biohybrids. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 849-859.
6. Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A., Nano-hybrid self-crosslinked PDMA/silica hydrogels. *Soft Matter* **2010**, 6, 3619-3631.
7. Noorduyn, W. L.; Grinthal, A.; Mahadevan, L.; Aizenberg, J., Rationally Designed Complex, Hierarchical Microarchitectures. *Science* **2013**, 340, 832-837.
8. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710-712.
9. Guillemot, F., Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique : "Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques". **2010**.
10. Sachse, A.; Galarneau, A.; Fajula, F.; Di Renzo, F.; Creux, P.; Coq, B., Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 140, 58-68.
11. Stocco, A.; Rio, E.; Binks, B. P.; Langevin, D., Aqueous foams stabilized solely by particles. *Soft Matter* **2011**, 7, 1260-1267.
12. Cameron, N. R.; Sherrington, D. C., High internal phase emulsions (HIPes) - Structure, properties and use in polymer preparation. *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion* **1996**, 126, 163-214.
13. Törnroona, A.; Holmberg, K.; Bordes, R. Modified silica particles. WO 2012/123386 A1. 2012.
14. Crudden, C. M.; Sateesh, M.; Lewis, R., Mercaptopropyl-modified mesoporous silica: A remarkable support for the preparation of a reusable, heterogeneous palladium catalyst for coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10045-10050.
15. Börner, M.; Noisser, T.; Reichenauer, G., Cross-linked monolithic xerogels based on silica nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 3648-3653.
16. Tadros, T. F., *Polymers in colloid systems : Adsorption, stability and flow*. Elsevier: 1988.

# CHAPITRE 1

## RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

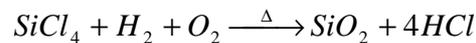
### 1. Particules de silice : Synthèse et chimie de surface

#### 1.1. Synthèse de particules de silice amorphes

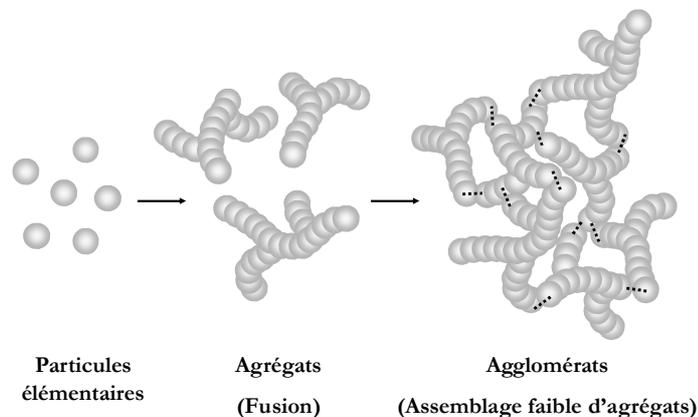
Les voies de synthèse de particules de silice sont diverses et permettent d'obtenir une large gamme de propriétés (taille, morphologie, porosité, réactivité, pureté...). Toutes les silices synthétiques sont amorphes. Leurs applications sont nombreuses et s'étendent du renfort des polymères (pneumatique et autres élastomères) aux additifs alimentaires. Nous présentons ci-dessous les principales voies de synthèse ainsi que les caractéristiques des silices obtenues.

##### 1.1.1. Silices pyrogénées

Les silices pyrogénées sont synthétisées à haute température ( $T > 1000\text{ °C}$ )<sup>1</sup>. Le tetrachlorure de silicium volatile est introduit dans une flamme d'oxyhydrogène, ce qui permet la formation de silice selon la réaction ci-dessous :



Les particules primaires, sphériques et de quelques nanomètres de diamètre (typiquement  $d = 5\text{-}30\text{ nm}$ ), fusionnent au cours du procédé pour former des agrégats permanents possédant une structure ouverte. Au cours du refroidissement, ces agrégats polydisperses de plusieurs centaines de nanomètres adoptent une structure tertiaire composée d'assemblages faibles d'agrégats, appelés agglomérats, de plusieurs microns de diamètre.



**Figure 1** : Les trois échelles structurales des silices pyrogénées.

La purification des silices pyrogénées permet l'élimination du HCl adsorbé et l'obtention du pH adéquat. De par leur structure ouverte agrégée, ces agrégats de silice présentent une surface spécifique élevée bien que les particules élémentaires soient non poreuses.

### **1.1.2. Fumées de silice**

Les fumées de silice sont un sous-produit industriel de la fabrication du silicium métallique ou de divers alliages de ferrosilicium. Le silicium est synthétisé par réduction du quartz par le carbone à 2000 °C, dans un four à arc électrique. Des gaz de monoxyde de silicium (SiO) s'en dégagent et finissent par s'oxyder (SiO<sub>2</sub>). Les fumées de silice sont alors recueillies par filtration de ces gaz. Ayant de bonnes propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire une bonne capacité à fixer la chaux en présence d'eau, elles peuvent rentrer dans la formulation des ciments<sup>2</sup>.

### **1.1.3. Silices précipitées**

Les silices précipitées sont synthétisées en voie aqueuse par neutralisation d'une solution de silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> avec un acide, généralement l'acide sulfurique. Ce procédé permet l'obtention de silices non poreuses. La taille et morphologie des particules sont très diverses et dépendent des conditions opératoires (pH, force ionique, température de réaction, agitation, cinétique d'ajout des réactifs ...). La première étape de la synthèse, appelée *nucléation*, consiste en la formation de germes. Vient ensuite l'étape de *croissance* des germes pendant laquelle sont formées des dispersions colloïdales (a) ou agrégats de silice (b) (Figure 2).

#### ***a. Sols de silice***

Afin de conserver un état dispersé et une bonne monodispersité des nanoparticules lors de l'étape de croissance, le système doit être maintenu à pH basique (fortes répulsions électrostatiques des colloïdes) et faible force ionique (minimiser l'écrantage des charges de surface par les sels). Les particules grossissent donc progressivement jusqu'à atteindre la taille souhaitée, généralement entre 5 et 100 nm. Au-delà de 100 nm, la stabilité colloïdale n'est plus assurée puisque l'agitation thermique ne suffit plus à contrebalancer l'énergie gravitationnelle : les particules sédimentent<sup>3</sup>.

La synthèse s'effectue généralement par procédéensemencé à pH basique constant<sup>4</sup>. La dispersion de particules de silice denses est ensuite concentrée par évaporation jusqu'à 30 à 50 % wt.

#### ***b. Agglomérats de silice***

La formation d'agrégats, quant à elle, a lieu à pH acide et/ou force ionique élevée. Le silicate ajouté se dépose ensuite au niveau des joints entre particules, rendant l'agrégation

irréversible. Une agitation à forte température est nécessaire au cours du procédé pour éviter la formation d'un gel. La suspension de silice subit ensuite différents traitements : lavage et filtration pour éliminer les sels produits au cours de la synthèse (sulfate de sodium) ; séchage puis broyage éventuel des poudres pour obtenir la taille d'agglomérats souhaitée<sup>5</sup>.

La morphologie de ces silices précipitées ressemble très fortement aux silices pyrogénées puisque, là aussi, trois échelles de structure sont obtenues : les particules élémentaires coagulent de façon permanente en agrégats, eux-mêmes associés par liaisons faibles en agglomérats (Figure 1). Les particules élémentaires sont denses mais la structure finale reste ouverte.

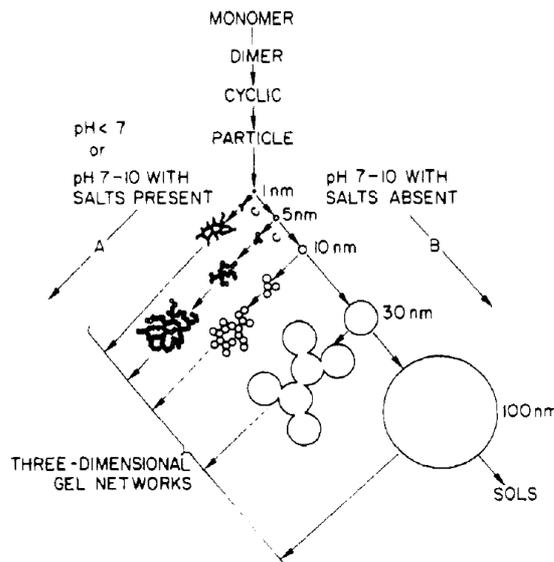
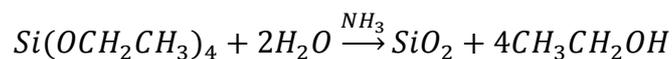


Figure 2 : Synthèse des silices précipitées et conditions de métastabilité. D'après Iler<sup>6</sup>.

#### 1.1.4. Particules de silice de type « Stöber »

La voie sol-gel est également très utilisée en laboratoire pour la synthèse de particules de silice monodisperses. Initialement développée par W. Stöber<sup>7</sup>, elle consiste en l'hydrolyse-condensation de précurseurs organiques de silice tels que les alcoxy-silanes (ex : tétraéthoxysilane TEOS) en milieu hydro-alcoolique basique :



Le procédéensemencé utilisé permet de contrôler facilement la taille des nanoparticules ainsi que la fraction massique en silice<sup>8</sup>. La suspension colloïdale obtenue est très stable de par les répulsions électrostatiques qui s'exercent entre les particules en milieu basique.

Outre leur excellente monodispersité, les silices Stöber sont caractérisées par une importante porosité interne. Celle-ci a pu être mise en évidence par titration potentiométrique en présence de contre-ions puisque la densité de charge trouvée pour les silices Stöber est largement supérieure à celle obtenue pour des silices non poreuses de même taille<sup>9,10</sup>. Il est à

noter que même si les surfaces BET et BJH déterminées par adsorption d'azote mettent en avant la structure poreuse des silices Stöber ( $S_{\text{BET}}$  et  $S_{\text{BJH}}$  largement supérieures à la surface calculée pour une sphère dure équivalente), les techniques de titration ou de sorption de liquide permettent de mieux sonder la microporosité<sup>10, 11</sup>. La porosité de ces silices peut s'avérer problématique lorsqu'une fonctionnalisation de leur surface est envisagée. Il est en effet difficile d'estimer la densité surfacique des groupements silanols SiOH réactifs.

**Au cours de notre étude, deux silices de précipitation commerciales seront utilisées. La première est une dispersion colloïdale de nanoparticules de rayon moyen 13 nm. La seconde est une poudre de silice agrégée, présentant les trois échelles structurales habituelles (particules élémentaires-agrégats-agglomérats). Le détail de ces deux systèmes se trouve en Annexe 3.**

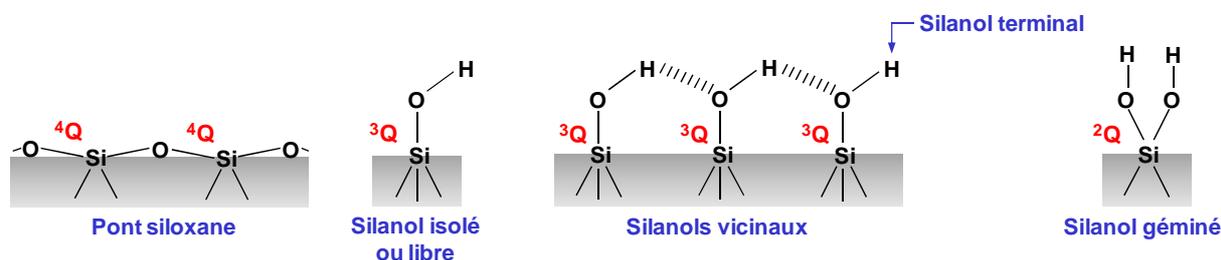
## ***1.2. Chimie de surface***

### **1.2.1. Groupements de surface et nomenclature**

La silice, de formule brute  $\text{SiO}_2$ , présente deux types d'atomes de silicium en surface : ceux engagés dans des liaisons siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. L'existence de ces derniers a pour la première fois été supposée dans les années 1930 par Kiselev et Hofmann, et leur importance dans la réactivité de la silice n'a eu de cesse d'être mise en avant. Une étude précise de la nature, répartition et proportion de ces sites actifs est donc nécessaire pour maîtriser les réactions de greffage ou d'adsorption qui peuvent se dérouler à la surface du matériau. Trois catégories de silanol peuvent être rencontrées<sup>6</sup> (Figure 3):

- Les groupements **silanols isolés ou libres** : l'atome de silicium est lié à un seul groupement hydroxyle et aucune interaction par liaison hydrogène n'est envisageable avec leur environnement. Ils n'ont donc à proximité ni molécules d'eau ni autres groupements silanols. En pratique, ils se situent souvent dans la porosité fermée des silices et sont qualifiés alors de silanols « internes ». Leur proportion est donc élevée lors de la synthèse par voie sol-gel et quasi nulle pour des silices précipitées denses. Dans certaines conditions expérimentales (température élevée, faible humidité relative), il est possible de retrouver ces groupements en surface.
- Les groupements **silanols vicinaux** : l'atome de silicium est lié à un seul groupement hydroxyle et ils interagissent par liaison hydrogène avec d'autres silanols. Suivant la densité surfacique et répartition de ces groupements, la formation de chaînes plus ou moins longues de silanols faiblement liés entre eux peut être obtenue. En bout de chaîne, le silanol vicinal est qualifié de « terminal ».

• Les groupements **silanols géminés** (plus minoritaires) : l'atome de silicium est lié à deux groupements hydroxyles. Les groupements hydroxyles sont trop proches pour interagir via des liaisons hydrogène.



**Figure 3 :** Les différents groupements de surface de la silice ainsi que leur nomenclature.

En spectroscopie RMN  $^{29}\text{Si}$ , les différents atomes de silicium sont désignés par la nomenclature  $^n\text{Q}$ , où  $n$  représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants lié à l'atome central de silicium. Les ponts siloxanes seront ainsi notés  $^4\text{Q}$ , les silanols isolés et vicinaux,  $^3\text{Q}$ , tandis que la terminologie  $^2\text{Q}$  regroupera les silanols géminés. Le Tableau 1 rappelle les déplacements chimiques observés pour ces différents atomes de silicium<sup>12</sup>. Les silanols isolés et vicinaux ne sont pas dissociables en RMN  $^{29}\text{Si}$ .

**Tableau 1 :** Déplacements chimiques des différents types de silanols et ponts siloxanes en  $^{29}\text{Si}$  RMN.

Silanol	Ponts siloxanes $^4\text{Q}$	Silanols isolés et vicinaux $^3\text{Q}$	Silanols géminés $^2\text{Q}$
$\delta$ (ppm)	-110	-100	-90

L'infrarouge (IR) est une autre technique expérimentale sensible à la nature des silanols. Les bandes d'adsorption caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2<sup>13, 14</sup>. Les silanols isolés et géminés ne sont pas dissociables mais il devient possible de distinguer les silanols de type «  $^3\text{Q}$  (nomenclature  $^{29}\text{Si}$  RMN) » selon leur aptitude à former des liaisons hydrogènes. L'inconvénient principal de cette technique est que l'interprétation des spectres se complique fortement en présence d'eau adsorbée.

**Tableau 2 :** Bandes d'adsorption des différents types de silanols en Infrarouge.

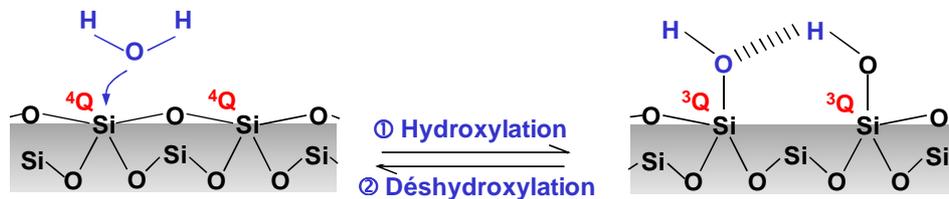
Silanol	Silanols isolés et géminés	Silanols terminaux	Silanols internes	Silanols vicinaux
$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3740-3745	3710-3715	3660-3670	3520

Notons enfin que la masse molaire usuelle de la silice ( $60,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), calculée sur la base de la formule brute  $\text{SiO}_2$ , est sous estimée puisque la chimie de surface n'est pas prise en compte. La formule brute exacte  $\text{SiO}_{2+0.5 \times^3 q +^2 q} \text{H}_{2 \times^2 q +^3 q}$  (où  $^n q$  représente le pourcentage de

groupements silanols  ${}^n\text{Q}$ <sup>15</sup> permet de mieux appréhender l'impact des silanols. Celui-ci devient non négligeable lorsque la densité des silanols est importante ou lorsque la surface spécifique est élevée (la proportion des atomes de silicium de cœur  ${}^4\text{Q}$  diminuant avec la surface spécifique).

### 1.2.2. Hydroxylation et déshydroxylation

La présence des groupements silanols à la surface de la silice dépend de plusieurs paramètres, la température et l'humidité étant les plus importants. Partant d'un état fortement déshydroxylé où la surface de la silice est recouverte de ponts siloxanes Si-O-Si, la présence d'eau hydroxyle progressivement les liaisons pour former les différents groupements silanols dénombrés ci-dessus. Ce procédé est réversible si bien qu'un état fortement hydroxylé de départ peut se déshydroxyler totalement sous l'effet de la température (Figure 4).



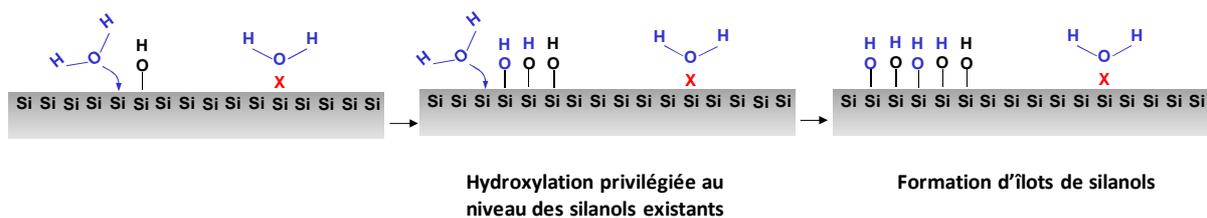
**Figure 4 :** Hydroxylation et déshydroxylation de la surface de silice.

Zhuravlev<sup>16</sup> a étudié l'influence de la température sur la nature et la proportion des différents groupements silanols. Il s'avère que la déshydroxylation est un processus très lent et complexe qui peut se décomposer en 3 étapes :

- entre 200 et 400 °C, la densité des silanols diminue rapidement. Les silanols vicinaux, liés par liaison hydrogène, disparaissent tandis que la concentration en silanols isolés atteint son maximum vers 400 °C. Les silanols géminés, eux, ne sont pas affectés.
- entre 400 et 900 °C, la densité des silanols décroît de façon plus lente. Tous les silanols internes et tous les silanols géminés se condensent tandis qu'une faible proportion des silanols libres de surface demeure.
- entre 900 et 1200 °C, les derniers silanols libres de surface se condensent pour ne laisser que des liaisons siloxanes Si-O-Si. L'élévation de température permet d'accroître la mobilité latérale des atomes de silicium en surface et ainsi rapprocher suffisamment deux silanols libres pour se condenser<sup>17</sup>.

La réversibilité de ce processus, à savoir cette fois-ci l'hydroxylation d'une surface majoritairement recouverte de ponts siloxanes, dépend de l'énergie d'activation de la chimisorption d'eau sur cette surface<sup>16</sup>. Celle-ci est faible à proximité des groupements silanols mais extrêmement élevée au niveau des zones entièrement déshydroxylées (ponts

siloxanes hydrophobes). Les silanols agissant comme des centres privilégiés d'adsorption puis d'hydroxylation, des îlots de silanols se forment autour d'eux jusqu'à repeupler entièrement la surface de la silice (Figure 5). La vitesse d'hydroxylation est donc très dépendante de la densité de silanols résiduels, impactée par la température des traitements thermiques préalables que la silice a pu subir. En deçà de 400 °C, la proportion de silanols demeure importante et l'hydroxylation est rapide. Entre 400 °C et 1200 °C, en revanche, l'hydroxylation complète de la surface pourra prendre des mois, voire des années. Un traitement hydrothermal consistant à plonger la silice dans de l'eau à 100 °C permettra d'accélérer l'hydroxylation.



**Figure 5 :** Hydroxylation progressive de la surface de la silice autour des silanols résiduels.

L'influence de la température sur la densité surfacique des groupements silanols permet de comprendre la différence d'hydrophilie entre les deux grandes familles de silices industrielles (silices précipitées et pyrogénées). La première ayant été synthétisée en milieu aqueux à partir de monomères silicates, l'hydroxylation de la surface est complète. Les silices pyrogénées, au contraire, sont synthétisées à très haute température ce qui engendre une hydroxylation plus inhomogène sous forme d'îlots de silanols et de zones restées hydrophobes.

### 1.2.3. Quantification des groupements silanols

La réactivité de la silice étant conditionnée par ses silanols de surface, il est important de pouvoir les quantifier. Les techniques utilisées sont nombreuses. Qu'il s'agisse de calculs théoriques ou de méthodes expérimentales (chimique, physique, spectroscopique...), la question de leur fiabilité et de leur comparaison demeure. Un panel non exhaustif des différentes techniques étudiées dans la littérature ainsi que leurs avantages/inconvénients associés est reporté ci-dessous.

Les calculs théoriques de densité surfacique de groupements silanols ont principalement été effectués sur des structures cristallines bien définies. Aussi, en se basant sur les faces [111] de la  $\beta$ -cristobalite, De Boer et Vleeskins ont estimé cette densité à 4.55 SiOH/nm<sup>2</sup> pour un état totalement hydroxylé<sup>18</sup>. La présence de silanols géminés n'est

cependant pas prise en compte. Elle a été incorporée dans le modèle développé par Peri et Hensley où les faces [100] partiellement déshydratées de la  $\beta$ -cristobalite ont cette fois été considérées. Une densité de 4.6 SiOH/nm<sup>2</sup> a été ainsi obtenue<sup>19</sup>. Néanmoins, dans ce dernier cas, l'existence des silanols isolés largement présents à la surface de silices pyrogénées n'est pas clairement interprétée<sup>12</sup>.

Les méthodes chimiques consistent à faire interagir les silanols de surface avec des espèces réactives puis de doser la quantité greffée. De très nombreux composés chimiques ont été utilisés pour estimer la densité des silanols de surface parmi lesquels :

- les bases azotées (ammoniac, amines, pyridine, amides),
- les composés halogénés (chlorure de thionyle, gaz chlorhydrique ou fluorhydrique, tétrachlorure de carbone, phosgène, chlore),
- les composés organométalliques (méthyl lithium, diméthyl zinc, iodure de méthyl de magnésium, trialkyl aluminium)<sup>15</sup>,
- les alcools de longueur de chaîne variable qui réagissent par estérification sur les silanols.

La méthode la plus connue est sans doute celle développée par Karl Fischer<sup>20</sup>, utilisée à l'origine pour doser l'eau à l'état de traces dans un échantillon. Elle est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau :  $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ . Par analogie, le dosage des silanols peut être effectué dans un milieu totalement anhydre par la réaction suivante<sup>21</sup> :  $\equiv\text{Si-OH} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si-OCH}_3 + \text{CH}_3\text{HSO}_4 + 2\text{HI}$ .

L'encombrement stérique des réactifs, et donc l'impossibilité d'un greffage quantitatif au niveau des silanols de surface, peut constituer une limitation importante<sup>22</sup>.

En <sup>29</sup>Si RMN, la décomposition du spectre par les trois composantes classiques (<sup>4</sup>Q à -110 ppm, <sup>3</sup>Q à -100 ppm et <sup>2</sup>Q à -90 ppm) conduit à des valeurs beaucoup trop élevées de densité surfacique de SiOH<sup>15, 23-25</sup>. Par des mesures complémentaires en spectroscopie Raman, Humbert a mis en évidence l'existence de deux autres populations d'atomes de silicium en coordination <sup>4</sup>Q et <sup>3</sup>Q lors d'un traitement thermique effectué sur une silice pyrogénée. Leur déplacement chimique, à -106 et -96 ppm respectivement, suggère la modélisation du spectre <sup>29</sup>Si RMN par 5 gaussiennes au lieu de 3. Par ce procédé, la densité surfacique de charge calculée est de 4.4 SiOH/nm<sup>2</sup>, très proche des valeurs théoriques et des valeurs expérimentales obtenues par d'autres méthodes<sup>23</sup>.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen simple, très souvent utilisé pour estimer la densité surfacique des groupements silanols<sup>13, 26, 27</sup>. La perte de masse mesurée pour des températures de l'ordre de 1200 °C correspond en effet à l'évaporation de l'eau libérée lors de la condensation totale des silanols :  $\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ . Les deux inconvénients majeurs de cette technique sont le fait qu'il soit impossible de discriminer les silanols de surface des silanols internes (cas des silices poreuses) et qu'il soit difficile de

distinguer l'eau physisorbée de l'eau de constitution. Il est néanmoins possible de coupler l'analyse thermogravimétrique à des techniques spectroscopiques (Infrarouge, Raman) afin de suivre plus précisément la désorption d'eau et les différents types de groupements silanols en présence. D'ailleurs, indépendamment de l'ATG, ces techniques vibrationnelles permettent une bonne détermination de la densité surfacique des silanols du moment qu'une courbe de calibration est effectuée<sup>22, 28, 29</sup>.

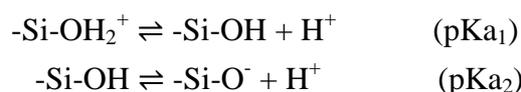
Enfin, lorsque l'on cherche à connaître la proportion entre les silanols internes et les silanols de surface, la méthode de deutération s'avère utile<sup>13, 14, 27, 30, 31</sup>. Il s'agit d'effectuer un échange isotopique, limité à la surface, entre les groupements hydroxyles et une quantité connue d'eau lourde D<sub>2</sub>O :  $-\text{SiOH} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow -\text{SiOD} + \text{H}_2\text{O}$ . Le rapport des concentrations [H]/[D] de la phase vapeur après la réaction d'échange, permettant de remonter à la densité surfacique des silanols, est déterminé par des méthodes spectroscopiques telles que la spectrométrie de masse ou l'infrarouge. Zhuravlev a ainsi évalué la densité des silanols surfaciques de plus d'une centaine de silices amorphes entièrement hydroxylées (commerciales ou synthétisées en laboratoires par différents procédés, différentes surfaces spécifiques et distribution de la taille des pores). Il est ressorti de cette étude que la densité des silanols est indépendante du mode de préparation ou de la morphologie des silices et que sa valeur moyenne est de 4.6 SiOH/nm<sup>2</sup><sup>16, 32, 33</sup>. Etant en bon accord avec les résultats de Kiselev sur l'existence d'une constante physico-chimique du nombre de silanols pour une surface totalement hydroxylée, la constante de Kiselev-Zhuravlev  $\alpha_{\text{OH}} = 4.6 \text{ SiOH/nm}^2$  a été introduite.

**Cette valeur étant très fréquemment utilisée dans la littérature, nous nous baserons pour la suite de notre étude sur une densité surfacique de groupements silanols arrondie à 5 SiOH/nm<sup>2</sup>.**

#### 1.2.4. Influence du pH

##### *a. pKa et point de charge nulle*

La surface de la silice hydroxylée présente une dépendance forte au pH. Les groupements silanols possèdent en effet des propriétés acido-basiques dont les équilibres de réaction sont les suivants :



De grandes disparités sont trouvées dans la littérature pour les valeurs de ces deux pKa. Ainsi, pKa<sub>1</sub> est de l'ordre de -4.6 à -1<sup>34-36</sup> tandis que des mesures de pKa<sub>2</sub> entre 5.5 et 9.8<sup>6, 35, 37-39</sup> ont été reportées. Il s'avère en particulier que l'acidité des silanols -SiOH nQ

augmente avec  $n$ . Elle est minimale pour l'acide silicique  $^0Q$  ( $pK_{a2} \approx 9.8$ ). En moyenne,  $pK_{a2} \approx 7$  pour les particules de silice mais la grande variété de nature et de composition en silanols  $^2Q/{}^3Q$  de leur surface peut expliquer la disparité des  $pK_a$  mesurées.

Les groupements doublement protonés  $-Si-OH_2^+$  ne sont présents qu'aux pH très acides ( $pH < 1$ ) tandis que la concentration des silanolates  $-Si-O^-$  ne devient significative qu'au-delà de pH 6. Le point de charge nulle, ou point isoélectrique, des particules de silice se situe aux environs de  $pH = 2-3^6$  pour lequel la silice est majoritairement neutre.

### ***b. Charge structurale et charge effective***

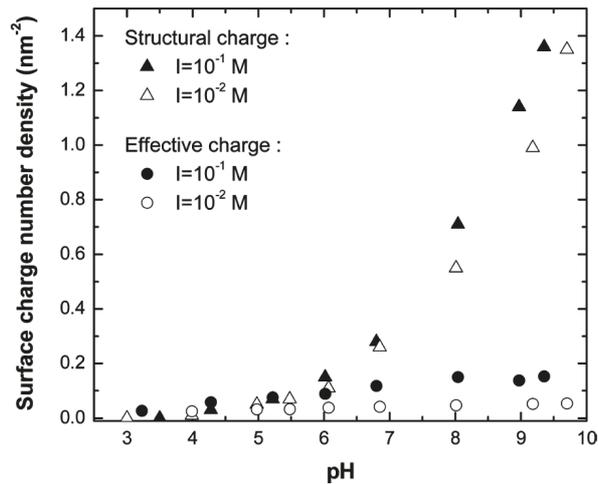
La charge structurale d'une particule de silice correspond à l'ensemble des sites ionisés à sa surface. Elle est généralement déterminée par titrage potentiométrique. Parneix et al.<sup>40</sup> ont suivi la déprotonation progressive des groupements silanols  $SiOH$  lors de l'augmentation du pH d'une dispersion de silice précipitée (Figure 6). La densité surfacique de silanolates passe ainsi de  $0.15 SiO^-/nm^2$  à pH 6, à  $1 SiO^-/nm^2$  à pH 9. Persello et Foissy, quant à eux, ont évalué à 0.6 la densité surfacique de silanolates à pH 9 pour des silices précipitées également<sup>34</sup>. Enfin, une relation empirique entre la densité surfacique de silanolates et le pH a été trouvée par Schindler et al.<sup>41</sup>, pour une silice pyrogénée cette fois-ci (eq.1). A pH 9, elle donne une valeur de  $0.41 SiO^-/nm^2$ , légèrement inférieure à celles mentionnées ci-dessus de par l'hydroxylation moindre des silices pyrogénées par rapport aux silices précipitées.

$$\log(SiO^-/nm^2) = 5.20 \log(pH) - 5.349 \quad (eq.1)$$

En solution aqueuse, la charge structurale se doit d'être comparée à la charge effective (ou charge apparente) des particules. En effet, une partie des ions en solution peut venir se condenser fortement à la surface, au niveau de certains groupements silanolates, qui se comporteront alors comme des silanols neutres d'un point de vue électrostatique. Cette condensation est parfois qualifiée de condensation de Manning<sup>42-44</sup>. Des mesures de mobilité électrophorétique,  $\mu$ , permettent de remonter à la densité surfacique de charges effectives  $|Z^{eff}|/4\pi R^2$  pour des particules de rayon  $R$  (eq.2):<sup>45</sup>

$$\mu = \frac{Z^{eff}}{4\pi R^2} \cdot \frac{e\lambda_D}{\eta} \quad (eq.2)$$

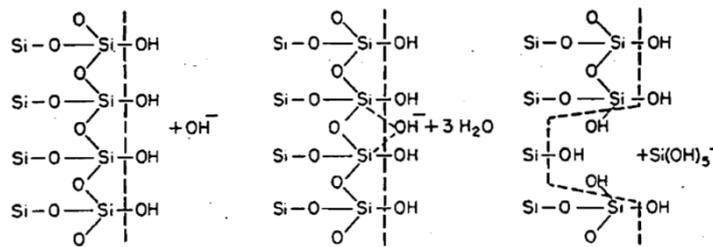
où  $e$  est la charge élémentaire,  $\lambda_D$  la longueur de Debye et  $\eta$  la viscosité du milieu. Cette expression est valable pour  $R/\lambda_D \gg 1$ . Parneix et al.<sup>40</sup> ont ainsi observé que la charge structurale et la charge effective étaient similaires à bas pH ( $pH < 6$ ), lorsque la densité de silanolates est faible, mais que la condensation de contre-ions limitait la charge effective des particules à  $0.06 SiO^-/nm^2$  aux pH plus élevés (Figure 6). Ainsi, à pH 9, près de 90 % des silanolates sont engagés dans une condensation de Manning.



**Figure 6 :** Evolution de la charge structurale et de la charge effective en fonction du pH, pour une silice de précipitation. D’après Parneix et al<sup>40</sup>.

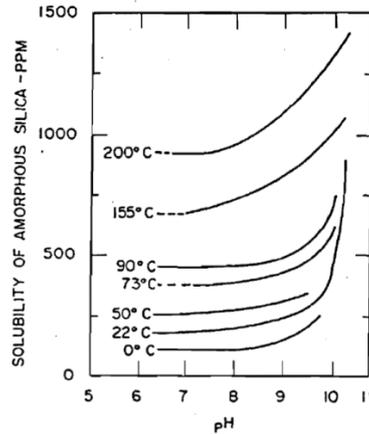
### c. Dissolution

Dans l’eau, la silice peut se dissoudre en conditions acide (acide fluorhydrique HF) ou basique (ions hydroxyde OH<sup>-</sup>). Le mécanisme proposé par Iler est basé sur la chimisorption d’un de ces catalyseurs à la surface de la silice, ce qui permet d’augmenter la coordination d’un atome de silicium et d’affaiblir la liaison qu’il forme avec ses atomes d’oxygène voisins (Figure 7). Des silicates sont alors libérés dans la solution et peuvent, en fonction du pH, rester ionisés ou s’acidifier en Si(OH)<sub>4</sub> (acide silicique).



**Figure 7 :** Mécanisme proposé pour la dissolution de silice dans l’eau en présence d’ions hydroxydes. La ligne en pointillés représente l’interface entre la silice, à gauche, et l’eau, à droite. D’après Iler<sup>6</sup>.

La solubilité de la silice est dépendante de nombreux paramètres, parmi lesquels le pH et la température sont les plus importants. A température ambiante, la silice est stable en deçà de pH 9.5 mais commence à se solubiliser pour des pH supérieurs. Pour des températures plus élevées, non seulement la solubilité augmente mais le pH critique est également décalé vers les pH acides (Figure 8).



**Figure 8 :** Evolution de la solubilité de la silice en fonction du pH et de la température. D’après Iler<sup>6</sup>.

## 2. De la stabilité colloïdale à l’agrégation des particules de silice

### 2.1. Forces interparticulaires

#### 2.1.1. Théorie DLVO

##### a. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions dipolaires attractives qui existent quel que soit le système considéré. Elles résultent de la somme des contributions des forces de Keesom (dipôle permanent / dipôle permanent), de Debye (dipôle permanent / dipôle induit) et de London (dipôle induit / dipôle induit). Dans le cas de deux particules sphériques de même rayon  $R$ , séparées d’une distance surface-surface  $r$ , l’énergie d’interaction vaut <sup>46</sup>:

$$E_{VdW}(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{(r+2R)^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{(r+2R)^2} + \ln \left( \frac{(r+2R)^2 - 4R^2}{(r+2R)^2} \right) \right] \quad (\text{eq.3})$$

Lorsque les particules se rapprochent et que  $r \ll R$  (approximation de Derjaguin), on obtient :

$$E_{VdW}(r) = -\frac{AR}{12r} \quad (\text{eq.4})$$

où  $A$  est la constante d’Hamacker, traduisant les interactions particules/solvant. Elle peut être calculée à l’aide de la théorie de Lifshitz<sup>47</sup> et vaut  $A = 0.46 \cdot 10^{-20}$  J dans le cas de particules de silice dans l’eau.

##### b. Forces électrostatiques

En présence de particules chargées, les ions présents en solution forment une atmosphère plus ou moins diffuse autour d’elles. Lorsque les particules se rapprochent, ces

nuages électroniques génèrent une force de répulsion et contribuent à la stabilité colloïdale. La densité locale de charge  $\rho(r)$  est reliée au potentiel électrostatique  $\Psi(r)$  de la solution par l'équation de Poisson :

$$\Delta\Psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\sum_i Z_i\rho_i(r) \quad (\text{eq.5})$$

où  $\rho_i(r)$  représente la densité locale de charge de l'ion  $i$  (de charge  $Z_i$ ),  $e$  la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  les permittivités du vide et du solvant respectivement.

Dans le cadre de l'approximation de Debye-Hückel, dite théorie du champ moyen, la distribution des ions est décrite par une statistique de Boltzmann :

$$\rho_i(r) = \rho_{i\infty}e^{-\frac{Z_ie\Psi(r)}{kT}} \quad (\text{eq.6})$$

où  $\rho_{i\infty}$  représente la densité moyenne des ions  $i$  en solution (loin de la surface des particules chargées). La combinaison des équations 5 et 6 est connue sous le nom d'équation de Poisson-Boltzmann. On peut alors montrer que le potentiel d'interaction électrostatique entre deux particules sphériques de rayon  $R$  et de distance surface-surface  $r$  vaut <sup>46</sup>:

$$\Psi(r) = 64\pi kTR\rho_{\infty}\gamma^2\lambda_D^2 e^{-r/\lambda_D} \quad (\text{eq.7})$$

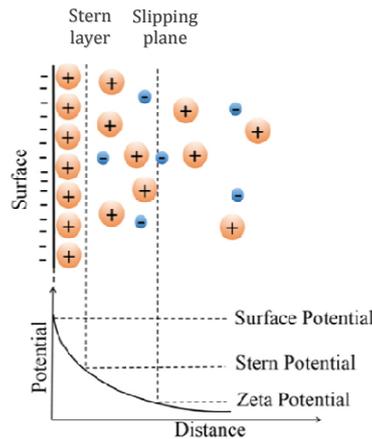
avec  $\gamma = \tanh\left(\frac{Ze\Psi_0}{4kT}\right)$  et  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}{e^2\sum_i Z_i^2\rho_{i\infty}}}$

où  $\Psi_0$  est le potentiel de surface des particules et  $\lambda_D$  la longueur de Debye.

A la densité moyenne en ions  $\rho_{i\infty}$  (ions/m<sup>3</sup>) est souvent préférée leur concentration molaire  $c_i$  (mol/L). On obtient alors :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}{2.10^3 N_A e^2 I}} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2}\sum_i Z_i^2 c_i \text{ la force ionique du milieu} \quad (\text{eq.8})$$

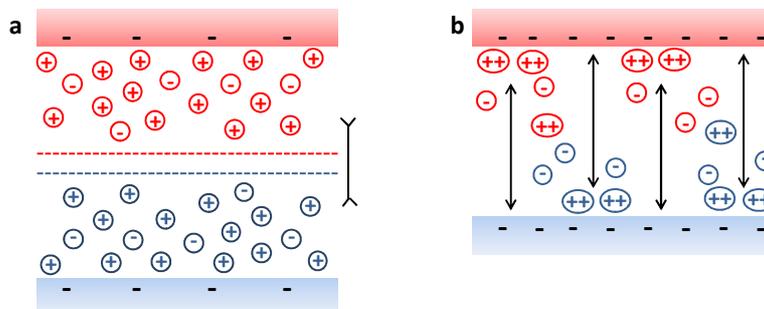
La longueur de Debye traduit l'extension spatiale de l'atmosphère d'ions entourant les particules chargées. Cette atmosphère est qualifiée de double couche électrique en référence aux contre-ions fortement condensés à la surface des particules (condensation de Manning<sup>42</sup>) et aux contre-ions et co-ions plus éloignés et plus mobiles. La première couche est appelée couche de Stern tandis que la seconde s'étend jusqu'au plan de cisaillement (Figure 9).



**Figure 9** : Représentation de la double couche électrique dans le cas d'une particule chargée négativement<sup>48</sup>.

Corrélation ionique :

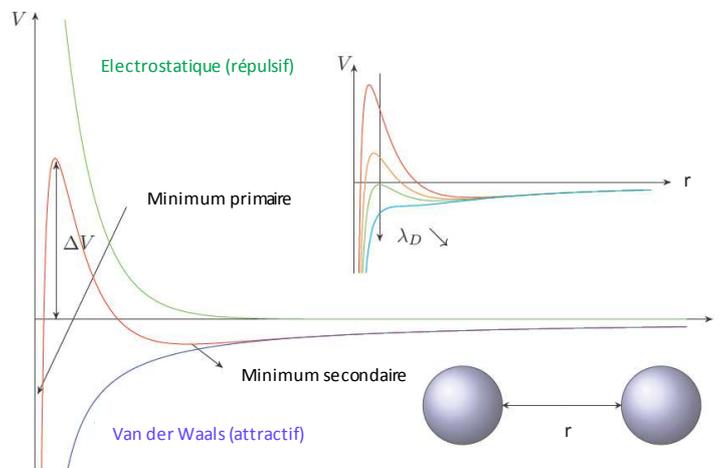
La théorie du champ moyen, pour laquelle la densité locale de charge obéit à l'équation de Poisson-Boltzmann (PB), décrit de façon correcte les systèmes colloïdaux peu chargés en présence de sels monovalents où les contre-ions forment une atmosphère diffuse autour des particules (potentiel de surface inférieur à 25 mV en valeur absolue). Il en résulte alors une répulsion entropique prédominante lorsque les nuages électroniques de deux particules se recouvrent, ce qui assure la stabilité colloïdale (Figure 10-a). Par contre, l'équation PB ne rend plus compte des interactions fortes entre la surface et ses contre-ions pour des particules de densité surfacique de charge élevée en présence de contre-ions multivalents. Cette corrélation ionique a en effet la capacité de générer des forces attractives entre les particules lorsque, par exemple, l'excès de charges positives près d'une zone de la première surface correspond à un défaut de charges positives sur la deuxième surface (Figure 10-b). Ces corrélations ioniques ont été prises en compte dans la littérature par des simulations de Monte-Carlo<sup>49, 50</sup> afin de mettre en évidence l'inversion de charge aux fortes concentrations en ions multivalents de particules de silice seules ou dans les milieux cimentaires. Cette corrélation est d'autant plus importante que les surfaces sont chargées et que la concentration en ions multivalents est élevée.



**Figure 10** : Schéma représentant les interactions surface / contre-ions dans le cas monovalent (a) et divalent (b).

**c. DLVO**

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) décrit le potentiel d'interaction entre deux particules comme la somme des forces de Van der Waals attractives ( $E_{vdw}$ ) et des forces électrostatiques répulsives ( $\Psi$ ). Il s'agit d'une bonne approximation pour les systèmes dilués où il n'y a pas de corrélations entre particules. Comme le montre la Figure 11, le système reste métastable (minimum secondaire) lorsque la barrière de potentiel  $\Delta V$  à franchir pour atteindre l'état stable (minimum primaire) est grande. Augmenter la force ionique, et donc diminuer la longueur de Debye, revient à abaisser cette barrière de potentiel à franchir. L'agitation thermique (de l'ordre de  $kT$ ) finit alors par être suffisante pour faire passer les particules dans leur état stable : le système s'agrège. La concentration en sels pour laquelle  $\Delta V = 0$  correspond à la concentration critique de coagulation (CCC).



**Figure 11 :** Potentiel d'interaction  $V$  entre deux particules sphériques en fonction de la distance surface-surface  $r$  (en rouge). L'insert présente l'influence d'une diminution de la longueur de Debye sur la barrière de potentiel  $\Delta V$ .<sup>51</sup>

**2.1.2. Autres forces en présence**

Mis à part les forces de Van der Waals (attractives) et interactions électrostatiques (répulsives), d'autres forces non décrites dans la théorie DLVO peuvent se manifester.

**a. Potentiel de sphères dures**

Le potentiel de sphères dures traduit le fait que les particules sont non déformables et ne peuvent pas s'interpénétrer. Pour des particules de rayon  $R$ , séparées par une distance surface-surface  $r$ , il vaut :

$$\begin{aligned} V_{\text{sphères dures}}(r) &= +\infty && \text{si } r \leq 0 \\ V_{\text{sphères dures}}(r) &= 0 && \text{si } r > 0 \end{aligned} \quad (\text{eq.9})$$

**b. Forces d'hydratation**

Selon la théorie DLVO, augmenter la concentration en sels dans le milieu devrait favoriser l'agrégation des particules (prédominance des forces de Van der Waals). Il s'avère néanmoins que des mesures à l'aide d'une machine à force de surface, *surface force apparatus en anglais*, (mesures de la force induite lors de l'approche de deux surfaces plongées dans un liquide) ont témoigné d'une interaction répulsive de courte portée (de l'ordre de 1 à 5 nm) pour des systèmes hydrophiles tels que la silice, le mica, les latex amphotères ou certaines argiles<sup>52</sup>. Ces forces répulsives, appelées forces d'hydratation, sont liées à l'énergie nécessaire à fournir pour déshydrater les surfaces afin qu'elles puissent s'approcher davantage. Elles décroissent exponentiellement avec la distance séparant deux surfaces. Par ailleurs, un comportement oscillatoire de période 0.25 nm environ (proche du diamètre d'une molécule d'eau) se superpose souvent à la décroissance exponentielle observée.

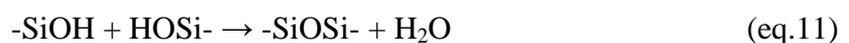
Ces forces répulsives s'avèrent fortement dépendantes de l'enthalpie d'hydratation des ions présents en solution<sup>52, 53</sup>. Pour les particules de silice peu chargées, elles semblent plutôt attribuées à l'hydratation des groupements silanols de surface<sup>52, 54-56</sup>. La stabilisation par les forces d'hydratation se manifesterait de préférence dans les dispersions de particules nanométriques où les forces de Van der Waals sont faibles.

**c. Interactions hydrophobes**

L'orientation des molécules d'eau en contact avec une surface hydrophobe est défavorable d'un point de vue entropique<sup>52</sup>. Ainsi, lorsque deux surfaces hydrophobes sont dans l'eau, une interaction attractive est engendrée afin de les rapprocher et d'éjecter les molécules de solvant entre elles. Dans le cas de particules, la conséquence est leur forte agrégation. La quantification de ces interactions a principalement été menée par AFM<sup>57</sup> ou SFA<sup>58</sup> (*surface force apparatus*). Il s'avère que les interactions hydrophobes ont une portée non négligeable, de l'ordre de 10 nm, et qu'elles décroissent exponentiellement avec la distance entre deux surfaces (longueur caractéristique de l'ordre de 1-2 nm)<sup>52, 58</sup>. Dans certains cas, comme en présence d'ions multivalents<sup>59</sup>, de chaînes fluorocarbonées<sup>60</sup> ou de chaînes présentant un ordre cristallin<sup>61</sup>, les interactions hydrophobes se manifestent jusqu'à des distances beaucoup plus élevées (> 50 nm). Elles sont plus intenses que les forces de Van der Waals.

**d. Liaisons chimiques au contact**

Lorsque les particules de silice entrent en contact (collision), les groupements de surface peuvent réagir entre eux selon les réactions suivantes :



Ces réactions de condensation induisent un lien covalent entre les particules, conduisant à une agrégation irréversible. La première est facilitée aux pH basiques (optimum vers pH 9) tandis que la seconde est plus difficile et limitée aux pH très acides, catalysés par l'acide fluorhydrique ( $\text{pH} < 2$ )<sup>6</sup>.

## ***2.2. Agrégation de particules de silice***

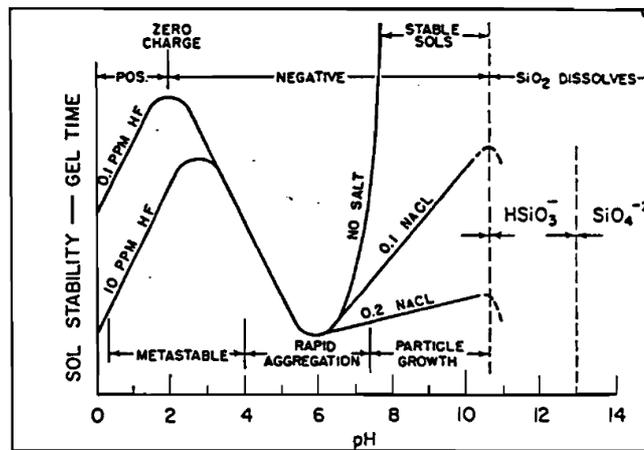
L'état métastable ou agrégé de particules de silice dans l'eau peut s'interpréter en termes de balance entre les interactions attractives et répulsives. Nous allons présenter ci-dessous une liste non exhaustive des procédés de floculation de particules de silice dans l'eau.

• **Augmenter l'agitation thermique** déstabilise les systèmes colloïdaux. Il en résulte en effet une augmentation de la fréquence de collision des particules<sup>52</sup> ainsi qu'un franchissement plus aisé de la barrière de potentiel  $\Delta V$  qui sépare l'état métastable (minimum secondaire) de l'état agrégé (minimum primaire). Dans le cas de particules de silice, l'augmentation de la température induit également une dissolution plus forte de ces dernières, et donc la libération de silicates dans le milieu. De par cette augmentation de force ionique, les répulsions électrostatiques s'en trouvent écrantées<sup>62</sup>.

Mais **abaisser la température** en deçà de la température de solidification de l'eau s'accompagne aussi d'une agrégation irréversible. En effet, les particules de silice sont poussées au contact lors de la croissance des cristaux de glace alentours. Contrôler la vitesse de solidification et les gradients de température dans l'échantillon peut donner accès à une large variété d'architectures : c'est le principe du freeze-casting que nous présenterons brièvement par la suite<sup>63</sup>.

• Le **pH**, qui gouverne la densité surfacique de charges (groupements  $-\text{SiOH}_2^+$ ,  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{SiO}^-$ ), et la concentration en **sels monovalents**, qui influe sur l'écrantage de ces charges, sont responsables de l'intensité et de la portée des interactions électrostatiques. Comme l'indique la Figure 12, la stabilité colloïdale est assurée à  $\text{pH} > 7$  et faible force ionique. Dans ces conditions en effet, la fraction de silanolates augmente progressivement et les répulsions électrostatiques engendrées sont peu écrantées ( $\lambda_D$  important). L'ajout de sel déstabilise logiquement le système ( $\lambda_D$  diminue). L'optimum de floculation apparaît entre pH 4 et 7, où le potentiel de surface est faible et ne peut empêcher la collision des particules. De plus, la présence résiduelle de groupements silanolates favorise les réactions de condensation entre particules (eq.10). Près du point isoélectrique de la silice (pH 2-3), les répulsions électrostatiques sont quasi nulles et les collisions entre particules nombreuses. Néanmoins, une relative stabilité est observée. Celle-ci est attribuée à la faible probabilité de condensation entre les groupements silanols, gage d'une agrégation irréversible, ainsi qu'aux forces

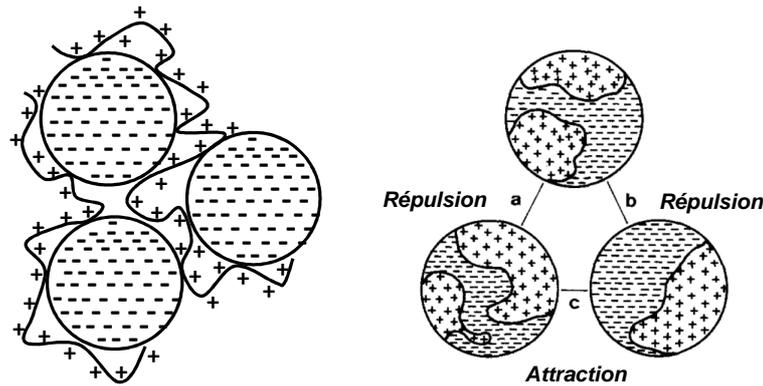
d'hydratation répulsives empêchant les contacts. Enfin, aux pH très acides, catalysés par l'acide fluorhydrique, l'agrégation est rapide.



**Figure 12 :** Influence du pH et de la concentration en NaCl sur la stabilité colloïdale (particules) ou le temps de gélification (alcoxy-silanes). D'après Iler<sup>6</sup>.

- L'augmentation de la force ionique dans le milieu induit un écrantage fort des répulsions électrostatiques. La concentration critique de coagulation (CCC) est par ailleurs très dépendante de la **valence Z des ions** introduits, comme en témoigne la loi empirique de Schulze-Hardy<sup>46</sup> où  $CCC \propto Z^{-6}$ . L'agrégation de particules de silice s'effectue donc souvent par ajout d'ions di ou trivalents<sup>6</sup>, ou encore par ajout de polycations à base de métaux tel que l'« Al<sub>13</sub> »  $[Al^{IV}O_4Al_{12}^{VI}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ <sup>40, 64</sup>.

- Dans la même optique, l'ajout de **polyélectrolytes cationiques** induit une agrégation forte par interaction électrostatique avec les groupements silanolates en surface des particules de silice<sup>65-68</sup>. Selon la masse molaire du polymère, la concentration en particules dans le milieu et la densité de charge des deux espèces en présence, l'agrégation peut être occasionnée soit par pontage soit par adsorption hétérogène, sous forme de patches, des macromolécules à la surface des particules (Figure 13). Dans le premier cas, l'agrégation a lieu majoritairement en milieu concentré en particules et pour des polymères de masses molaires élevées. Le mécanisme d'agrégation « mosaïque », quant à lui, a lieu préférentiellement en milieu plus dilué, lorsque des polyélectrolytes de forte densité de charge s'adsorbent sur des surfaces de densité de charge plus faible<sup>69, 70</sup>. L'agrégation est le fruit des interactions électrostatiques attractives entre zones de charges opposées.



**Figure 13 :** Aggrégation de particules de silice chargées négativement (pH basique) à l'aide de polycations. A gauche, agrégation par pontage. A droite, agrégation « mosaïque »<sup>69</sup>.

Les **polymères non chargés**, qui forment des liaisons hydrogène avec les groupements silanols de surface, peuvent également être responsables d'une agrégation par pontage<sup>71</sup>. Il est alors préférable d'être à pH neutre (forte densité de silanols), d'utiliser des polymères de masses molaires élevées et d'être à forte force ionique (écranage des charges).

Enfin, l'ajout de **polymères non adsorbants**, dont le rayon de giration est inférieur à celui des particules de silice, peut créer une force de déplétion suffisante pour agréger ces dernières<sup>72, 73</sup>.

- Pour finir, les macromolécules<sup>74</sup> ou tensioactifs<sup>75</sup> présentant un **caractère amphiphile** peuvent s'adsorber à la surface des particules de silice par leur composante hydrophile et faire pointer leur partie lipophile vers l'extérieur. Cette dernière peut alors induire des interactions hydrophobes entre les particules de silices modifiées et provoquer leur agrégation. Néanmoins, en cas d'excès de tensioactifs, des doubles couches où les têtes polaires se trouvent vers l'extérieur peuvent se former, ce qui aura tendance à stabiliser à nouveau les particules<sup>76, 77</sup>. Il est à noter également que sous compression, les tensioactifs peuvent être éjectés de la surface des particules ce qui supprime toute interaction hydrophobe entre les objets<sup>78</sup>.

### 2.3. Mécanismes d'agrégation

Les agrégats formés par modification de la portée des interactions attractives ou répulsives ont une structure fractale<sup>79</sup> et les simulations numériques développées au début des années 1980 ont permis de distinguer deux modèles extrêmes :

- Le modèle **DLCA** (Diffusion-Limited Cluster-Cluster Aggregation) où l'agrégation est limitée par la diffusion d'amas à chaque étape. La probabilité de collage lors des collisions est égale à 1 ce qui permet d'obtenir des agrégats ouverts de dimension fractale 1.8<sup>80</sup>.
- Le modèle **RLCA** (Reaction-Limited Cluster-Cluster Aggregation) où la probabilité de collage est inférieure à 1. Ceci signifie qu'un nombre important de collisions est nécessaire

avant que deux particules/amas ne s'associent de façon irréversible. Les structures adoptent alors une structure plus dense, dont la dimension fractale est proche de 2.1<sup>81, 82</sup>.

**Les interactions hydrophobes seront utilisées au cours de ce travail comme voie d'agrégation des particules de silice dans l'eau.**

### **3. Hydrophobisation de particules de silice par greffage**

Comme nous venons de le mentionner, le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules de silice influence grandement la stabilité colloïdale en milieu polaire. Néanmoins, afin de rendre la modification de la surface irréversible, nous nous intéresserons, non pas à l'adsorption d'espèces amphiphiles, mais au greffage de façon covalente de groupements hydrophobes. Nous nous concentrerons en particulier sur le greffage en milieu fortement aqueux voir 100 % aqueux. Nous présenterons brièvement ici les mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un greffage par des précurseurs hydrophobes, les conditions expérimentales usuelles pour une telle modification chimique de surface et les difficultés rencontrées lors d'un greffage en milieu fortement aqueux.

#### ***3.1. Précurseurs hydrophobes***

Les précurseurs hydrophobes utilisés pour la modification chimique de particules de silice sont généralement des silanes  $R_{4-n}SiX_n$  où R est un groupement hydrophobe, n la fonctionnalité (n = 1, 2 ou 3) et X le site hydrolysable. R est usuellement une chaîne alkyle pure (linéaire ou ramifiée) ou fluorée tandis que X est un groupement alcoxy ou halogéné dans la majorité des cas.

#### ***3.2. Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes***

En présence d'eau, les silanes subissent deux réactions successives : l'hydrolyse du groupement hydrolysable en silanol ① suivie d'une étape de condensation ② ou ③. La Figure 14 présente le cas particulier des alcoxysilanes, sur lesquels nous nous concentrerons plus par la suite, mais il en est de même pour les chlorosilanes.

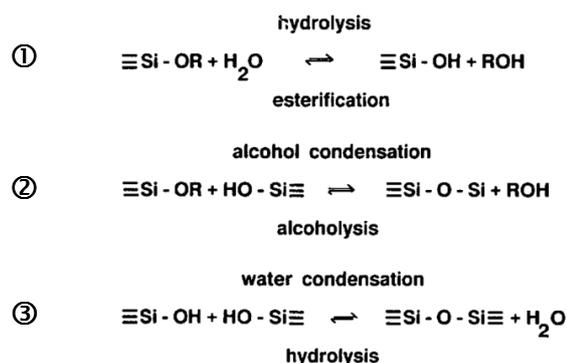


Figure 14 : Hydrolyse ① et condensation ② ou ③ d'un alkylalcoxysilane. D'après Brinker<sup>83</sup>.

### 3.2.1. Hydrolyse

L'étape d'hydrolyse est catalysée en pH acide et en pH basique. Il est généralement admis que le mécanisme est basé sur la formation d'un état de transition pentavalent (Figure 15).

En milieu acide, l'un des groupements alcoxy est rapidement protoné ce qui rend l'atome de silicium central plus électrophile et plus susceptible d'être attaqué par une molécule d'eau. De par la charge positive délocalisée sur l'état de transition pentavalent, tout groupement inductif-donneur pourra le stabiliser et accélérer la seconde étape de l'hydrolyse. C'est le cas par exemple des groupements alkyles. Ainsi, comme le montre la Figure 16, l'hydrolyse en présence d'HCl est d'autant plus rapide que le nombre de chaînes alkyles est grand, ou que la fonctionnalité du précurseur est faible. Il est à noter par ailleurs que la présence de groupements non hydrolysables volumineux ralentit l'hydrolyse (encombrement stérique important néfaste à la formation de l'état de transition).

En milieu basique, au contraire, l'attaque par un ion hydroxyde induit une charge négative au niveau de l'état de transition pentavalent. Il s'ensuit donc que tout groupement inductif-attracteur favorisera la réaction d'hydrolyse. C'est pourquoi, plus le nombre de groupements hydrolysables alcoxy est grand (fonctionnalité élevée) et plus la cinétique d'hydrolyse est rapide (Figure 16).

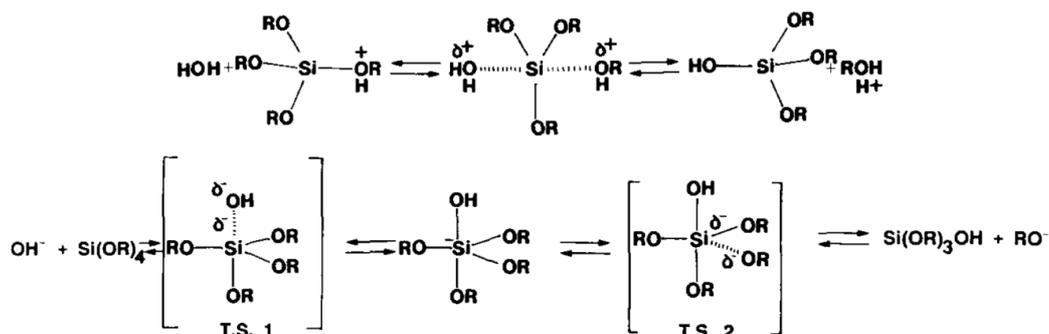
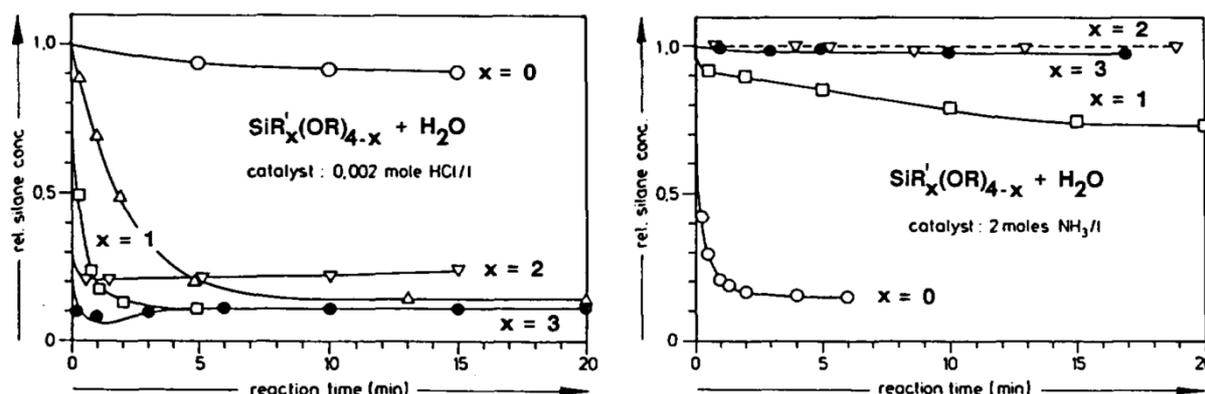


Figure 15 : Mécanisme d'hydrolyse d'un tétraalcoxysilane en catalyse acide (en haut) ou basique (en bas). D'après Brinker<sup>83</sup>.

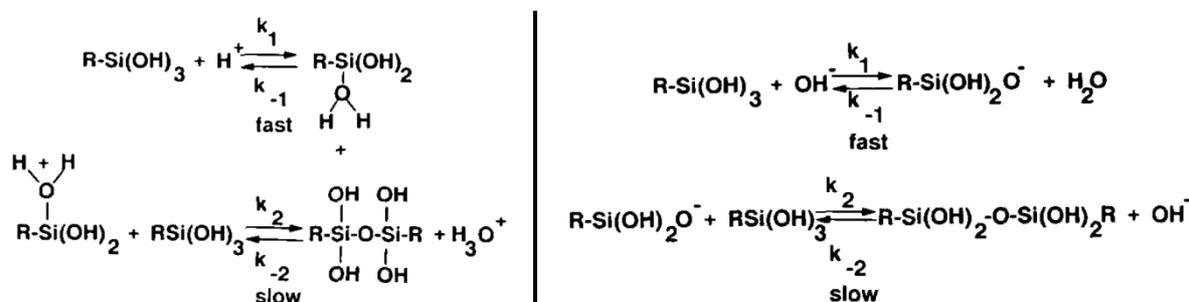


**Figure 16 :** Influence de la fonctionnalité  $n = (4-x)$  d'un alkylalcoxysilane sur la cinétique d'hydrolyse en catalyse acide (à gauche) ou basique (à droite).  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ . D'après Brinker<sup>83</sup>.

### 3.2.2. Condensation

Après hydrolyse, l'étape de condensation permet la formation de liaisons siloxanes - Si-O-Si- covalentes. Suivant le pH du milieu, l'activation d'un des atomes de silicium sera réalisée par attaque très acide ( $\text{H}^+$ ) ou basique ( $\text{OH}^-$ ). Il s'ensuit l'étape limitante de réaction entre le silanol activé (doublement protoné ou silanolate) et un silanol neutre (Figure 17). Là encore, les groupements volumineux retarderont la réaction. Le temps de gélification est souvent utilisé pour évaluer la cinétique de condensation (temps de gélification  $\propto 1/\text{vitesse de condensation}$ ). Comme le montre la Figure 12, la condensation de tetraalcoxysilanes est minimale au niveau du point isoélectrique et maximale aux pH neutres (pH = 4 – 7). Aux pH basiques, bien que la condensation entre silanes ait lieu, aucune gélification n'est observée. Les fortes répulsions électrostatiques conduisent à la croissance de particules dispersées et non à la formation d'un réseau tridimensionnel ; c'est le principe de la synthèse des particules de silice par voie sol-gel (Stöber).

En conclusion, une condensation à pH faible (pH < 7) se caractérise par l'obtention d'un gel tridimensionnel ramifié. A pH basique en revanche, la condensation des silanes hydrolysés conduit à la formation d'espèces plus denses.



**Figure 17 :** Mécanisme de condensation d'un alkylalcoxysilane en catalyse acide (à gauche) ou basique (à droite). D'après Brinker<sup>83</sup>.

### 3.3. Conditions expérimentales usuelles pour l'hydrophobisation

#### 3.3.1. Gels hydrophobes

En milieu purement aqueux ou hydro-alcoolique, l'utilisation d'alcoxy-silanes multifonctionnels (généralement le TMOS  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ou TEOS  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) permet la synthèse aisée de gels de silice. La synthèse s'effectue usuellement en deux étapes : l'hydrolyse partielle du précurseur en conditions acide puis une remontée du pH à l'aide d'une solution basique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) qui va catalyser la condensation<sup>84, 85</sup>. Dans ces conditions, des germes de silices denses sont fortement connectés entre eux et forment un réseau tridimensionnel<sup>86</sup>. Partir de solutions de silicates de sodium et effectuer un traitement acide puis une remontée du pH donne des résultats similaires<sup>87</sup>. Les gels obtenus sont alors fortement hydrophiles.

Une première solution pour obtenir des gels hydrophobes est d'ajouter des alcoxy-silanes trifonctionnels hydrophobes  $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$  pendant la synthèse. Il s'ensuivra alors une condensation mixte entre le précurseur silicique purement hydrophile (tel que le TEOS) et le silane hydrophobe<sup>88</sup>. En milieu basique, vu que l'hydrolyse est ralentie par la présence de groupements alkyles électro-attracteurs, la cinétique sera plus rapide pour le tetraalcoxy-silane hydrophile que pour l'alkylalcoxy-silane hydrophobe. Il se forme alors un réseau de silice tridimensionnel, hydrophile à cœur, et à la surface hydrophobée<sup>89</sup>. Des gels à base de methyltriméthoxysilane  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  uniquement ont pu également être obtenus<sup>90-92</sup>.

Apporter de l'hydrophobicité aux gels de silice peut également être réalisé *a posteriori* par silanisation de la surface lors d'une étape d'échange de solvant. Le gel ou hydrogel, initialement synthétisé en voie aqueuse, est alors progressivement transféré dans un solvant organique apolaire par lavage (hexane, heptane, toluène<sup>84</sup>, THF<sup>93</sup>...) puis dans un mélange de ce même solvant et d'un silane hydrophobe. Il s'ensuit une diffusion de l'agent de couplage dans la porosité du gel et une hydrolyse-condensation au niveau des groupements silanols de surface. Dans ces milieux organiques apolaires anhydres en effet, l'hydrolyse du précurseur sera préférentiellement conduite par l'eau restée adsorbée en surface du gel. Ainsi, la probabilité de condensation entre le silane hydrolysé et un des groupements silanols en surface du gel sera favorisée. Dans de telles conditions expérimentales, les silanes généralement utilisés sont des chlorosilanes<sup>86,94-96</sup>, des alcoxy-silanes<sup>93, 97, 98</sup> ou l'hexaméthyl-disilazane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>85, 87</sup>, et peuvent être mono- ou multifonctionnels. Les groupements hydrophobes sont des chaînes alkyles entre 1 et 18 carbones (l'octadécyltrichlorosilane OTS<sup>94</sup> est très utilisé) ou porteuses d'autres fonctions chimiques (vinyl<sup>99</sup>, acrylates<sup>100</sup>, époxydes<sup>101</sup>, amines<sup>86</sup>...).

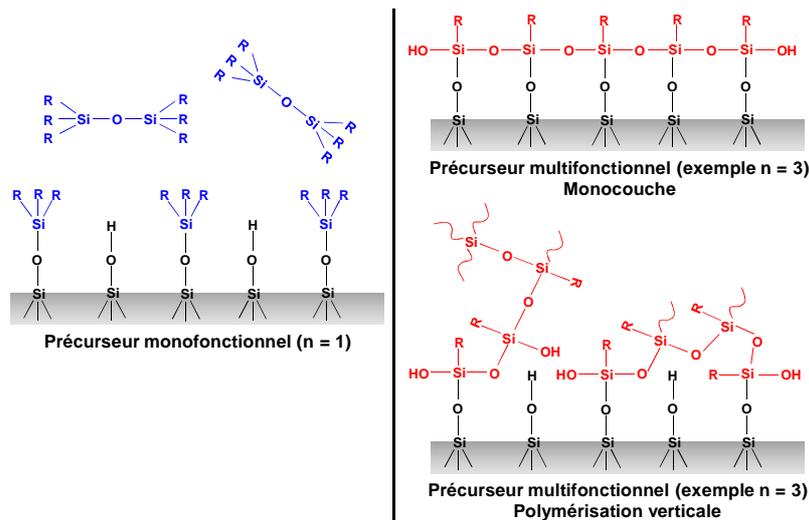
### 3.3.2. Particules hydrophobes

L'hydrophobisation de particules de silice peut être conduite de la même façon que pour les gels. La première démarche expérimentale consiste à synthétiser des particules par hydrolyse-condensation de précurseurs hydrophobes dans l'eau. Il est nécessaire pour cela de se maintenir à pH basique pour éviter la formation d'un réseau tridimensionnel ouvert et d'être sous forte agitation. Dans ces conditions, les alcoxy-silanes trifonctionnels hydrophobes forment des gouttelettes qui vont s'hydrolyser et se condenser progressivement. Des particules de silice sphériques et hydrophobes peuvent ainsi être obtenues<sup>102</sup>.

Néanmoins, dans la majorité des cas, on cherche plutôt à hydrophober des particules de silice déjà formées. La modification chimique de surface est alors très souvent effectuée dans les solvants organiques apolaires et anhydres tels que l'hexane, l'heptane, le toluène ou le THF mentionnés précédemment, afin de favoriser l'hydrolyse par l'eau adsorbée en surface et donc la condensation au niveau de la surface des particules. Dans ce cas, des précurseurs monofonctionnels ou multifonctionnels peuvent être utilisés. Ces modifications nécessitent un contrôle très précis du taux d'eau pour assurer la formation de monocouches stables de précurseurs<sup>103, 104</sup>.

### 3.4. Hydrophobisation en milieu fortement aqueux

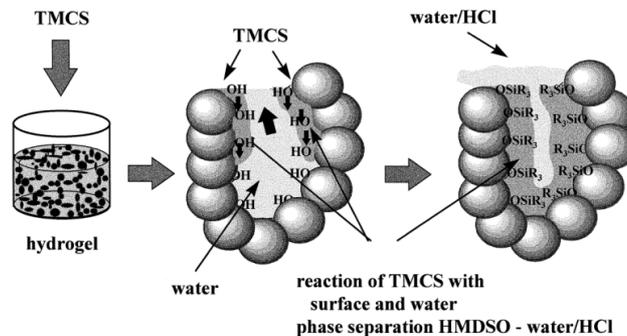
La situation change en revanche lorsque la concentration d'eau est importante et plus seulement limitée à de l'eau adsorbée en surface du gel ou des particules. Dans le cas où la fonctionnalité du précurseur vaut  $n = 1$  (monofonctionnel), seules deux situations peuvent se produire : le greffage (condensation entre le silane hydrolysé et un groupement silanol en surface des particules) ou l'auto-condensation du silane pour donner un produit inerte. En revanche, pour  $n > 1$  (multifonctionnels), il sera possible d'avoir des situations mixtes de greffage et d'auto-condensation à la surface des particules. La formation d'une monocouche est favorisée lorsque l'eau est localisée uniquement en surface des particules mais une polymérisation verticale beaucoup plus anarchique peut avoir lieu lorsque l'hydrolyse se déroule aussi en volume<sup>105</sup>. Ces différentes situations sont schématisées en Figure 18. On comprend alors les avantages et inconvénients des deux familles de précurseur en milieu fortement aqueux : les monofonctionnels conduisent à un greffage de meilleure qualité mais le rendement est faible tandis que les multifonctionnels peuvent aboutir à un greffage moins contrôlé mais avec une probabilité d'ancrage plus élevée (peu de produit d'auto-condensation inerte).



**Figure 18 :** Nature du greffage en fonction de la fonctionnalité du précurseur.

Bien que plus difficile, l'hydrophobisation en milieux fortement aqueux voir 100 % aqueux présente de forts intérêts économiques et environnementaux. C'est pourquoi, depuis ces vingt dernières années, des protocoles d'hydrophobisation dans ces milieux polaires se sont développés. Nous présentons ci-dessous quelques exemples.

• **Milieu biphasique.** L'hydrophobisation d'un hydrogel peut être effectuée sans échange de solvant préalable. Nous pouvons citer l'exemple du procédé industriel Cabot<sup>106</sup> au cours duquel l'hydrogel gonflé dans l'eau est mis en contact avec un mélange d'hexamethyldisiloxane (HMDSO ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) et de trimethylchlorosilane (TMCS ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$ ) en excès (mélange immiscible à l'eau). Le chlorosilane se condense progressivement à la surface du gel mais s'auto-condense également (formation de HMDSO). Il s'ensuit un échange de solvant *in situ* et une expulsion de l'eau des pores du matériau (Figure 19). Le rendement effectif de greffage est très faible de par l'hydrolyse en volume et non uniquement en surface du gel. La quantité de précurseur à introduire est donc extrêmement élevée. Néanmoins, après réaction, le HMDSO en excès est simplement récupéré par décantation et le précurseur est régénéré par réaction entre le HMDSO et l'acide chlorhydrique HCl formé plus tôt.



**Figure 19 :** Principe du procédé Cabot. TMCS =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$ , HMDSO =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>106</sup>.

• **Co-solvant.** Un greffage efficace peut être obtenu dans des milieux hydro-alcooliques (méthanol<sup>107, 108</sup>, isopropanol<sup>109, 110</sup> mais principalement éthanol<sup>99, 101, 111-113</sup>). Le ratio volumique H<sub>2</sub>O/Alcool est compris entre 5/95 et 50/50 mais il semblerait que l'efficacité du greffage diminue avec la fraction d'eau<sup>110</sup>. Les précurseurs sont généralement des alcoxysilanes trifonctionnels. Les protocoles sont très variés : hydrolyse préalable du précurseur<sup>99, 111</sup>, mélange simultané de la silice et du précurseur<sup>107, 109, 110, 112, 113</sup>, ajout goutte à goutte du précurseur dans la dispersion de silice<sup>108</sup>. Les particules Stöber, synthétisées en milieu hydro-alcoolique basique, peuvent ainsi être directement hydrophobées (pas d'échange de solvant). La présence d'un co-solvant sert, non seulement à limiter l'hydrolyse en volume du précurseur, mais également à favoriser la solubilisation de ce dernier et obtenir un greffage plus homogène.

• **Milieu 100 % aqueux.** Depuis 20 ans, plusieurs brevets de greffage de silanes en milieu purement aqueux ont été déposés. En 1991, Parmentier et Persello<sup>114</sup> ont hydrophobé des suspensions aqueuses de silices précipitées par ajout, à débit constant, de silanes. Il s'avère plus efficace d'introduire des précurseurs de différentes fonctionnalités (en général mono, di et tri chlorosilanes). Le pH, entre 4 et 8, ainsi que la température, entre l'ambiante et 80 °C, sont maintenus constants durant l'hydrophobisation. La deuxième étape consiste à ajouter un deuxième solvant, non miscible dans l'eau pour faire sédimenter la silice modifiée. Une autre possibilité est d'utiliser des précurseurs de la famille des disilazanes (RSi)<sub>2</sub>NH puisque la réaction de greffage est auto-catalysée par la fonction amine du composé. Il s'avère alors que l'hydrolyse du précurseur n'est pas nécessaire pour le greffage et permet d'atteindre des rendements supérieurs<sup>115</sup>. Par combinaison de plusieurs disilazanes, Nissan Chemical Industrie a pu synthétiser des poudres de silices hydrophobes<sup>116</sup>. Plus récemment, des dispersions colloïdales de silices modifiées par des groupements glycidoxyalkyl<sup>117</sup> ou polyalkyleneoxy  $-(\text{-O-CHR-CH}_2\text{-})_n\text{-O-R}'$ <sup>118</sup> ont été réalisées en milieu purement aqueux (R et R' sont des chaînes alkyles). Là encore, le précurseur est ajouté lentement à la dispersion colloïdale et le pH, la température, la concentration en particules et précurseurs influent sur le greffage. L'état dispersé est maintenu par le caractère amphiphile de l'agent de couplage.

#### 4. Résistance des agrégats à la compression et au séchage

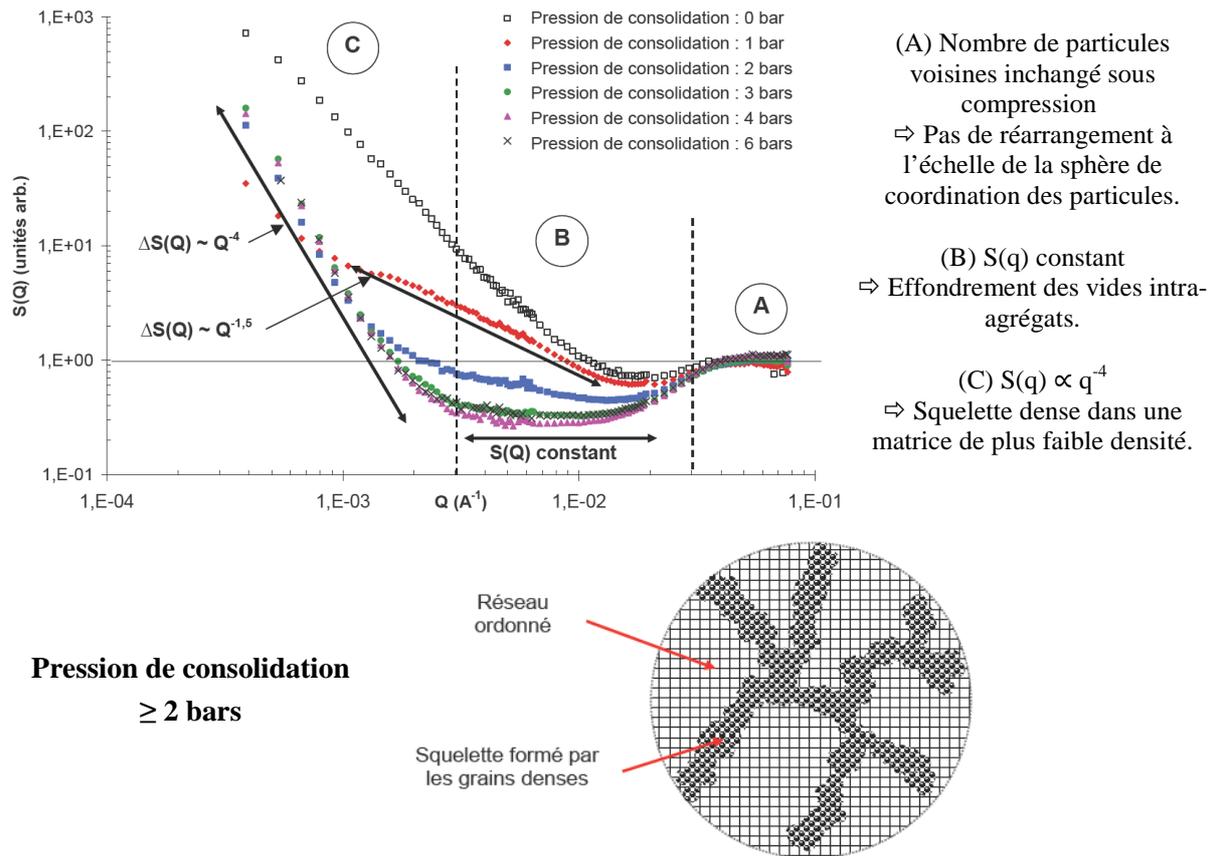
Une fois l'agrégation des particules de silice réalisée, par greffage de groupements hydrophobes ou par l'un des multiples procédés mentionné au cours du paragraphe 2.2, nous avons cherché à étudier la résistance à la compression et au séchage de ces structures complexes et profondément polydisperses. Nous introduisons ici quelques uns des travaux sur le sujet.

### **4.1. Résistance à la compression**

Comprimer une suspension agrégée peut être réalisé de multiples façons : centrifugation<sup>78, 119</sup>, filtration frontale<sup>120-122</sup>, compression osmotique<sup>123-125</sup>, compression en cellule d'œdométrie<sup>126</sup>... Les deux dernières techniques mentionnées permettent une compression plus uniforme. Elle peut être réalisée sur des agrégats de particules élémentaires sphériques (silice, latex...) ou anisotropes (argiles...). L'application d'une pression élevée aura pour conséquence le rapprochement des objets entre eux. Néanmoins, dans le cas d'agrégats fragiles, de profondes modifications structurales au sein même des agrégats peuvent avoir lieu.

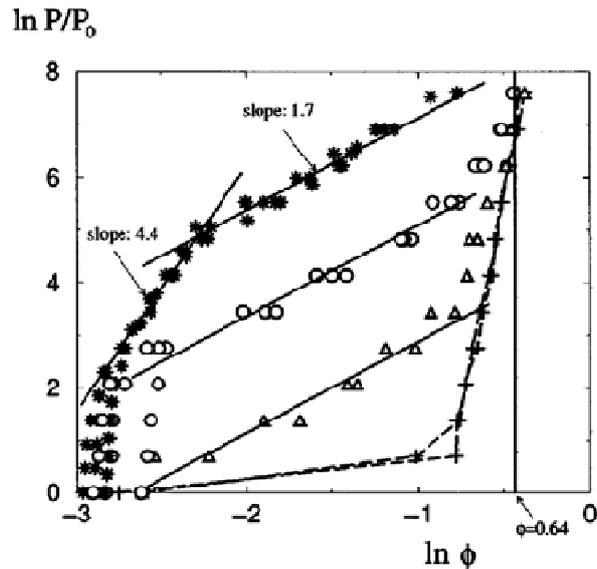
Le moyen le plus simple d'évaluer la résistance de ces structures complexes est de mesurer l'augmentation de la fraction volumique en fonction de la pression imposée (hauteur de sédiment<sup>119</sup>). Cependant, aucune information concernant l'arrangement des agrégats ne peut en être déduite. Des observations MET<sup>122</sup> ou analyses par tomographie X<sup>124, 127</sup> ont été envisagées afin de visualiser d'éventuels gradients de fraction volumique dans des dépôts de silices consolidés. La difficulté de préparation et l'aspect très qualitatif des observations en microscopie ou les temps d'acquisition longs en tomographie X demeurent encore un frein pour l'utilisation de ces techniques expérimentales. La diffusion aux petits angles (rayons X ou neutrons), quant à elle, permet aisément de suivre les changements structuraux au sein d'une matrice agrégée lors de la compression. L'acquisition rapide des spectres, l'extension spatiale de la mesure (de la particule élémentaire à l'agrégat) ainsi que la possibilité de modéliser les profils de diffusion pour en extraire des données quantitatives expliquent l'intérêt porté à cette technique expérimentale.

Ainsi, ces quinze dernières années, l'évolution des profils de diffusion en fonction de la pression appliquée ont été mesurés pour de nombreux systèmes polydisperses et/ou anisotropes (argiles<sup>121</sup>, micelles de caséine<sup>125</sup>, latex<sup>120</sup>, silice<sup>40, 124, 126</sup>...). La Figure 20 présente les résultats obtenus par Madeline et al.<sup>126</sup> pour des agrégats de silice soumis à des pressions croissantes entre 0 et 6 bars (cellule d'œdométrie, compression uniforme dans tout le volume). La suspension initiale présente une loi de puissance en  $q^{-2}$  aux faibles valeurs de vecteur de diffusion (région C), signe du caractère fractal et du mécanisme RLCA de l'agrégation, et aucun pic de corrélation aux petites distances (région A), signe du nombre peu élevé de particules voisines. Sous compression, la région A reste inchangée et les facteurs de structure s'effondrent pour présenter une dépression dans une région intermédiaire (région B). Ceci est la manifestation de l'effondrement des vides intra-agrégats et donc de l'homogénéisation des positions des particules à cette échelle. Enfin, une loi de puissance en  $q^{-4}$  est observée dans la région C, correspondant à la formation d'un squelette de grains denses dans une matrice plus homogène et de plus faible densité. C'est la présence de ce squelette résistant qui prévient toute densification supplémentaire. Une représentation schématique du dépôt après compression est reportée ci-dessous.



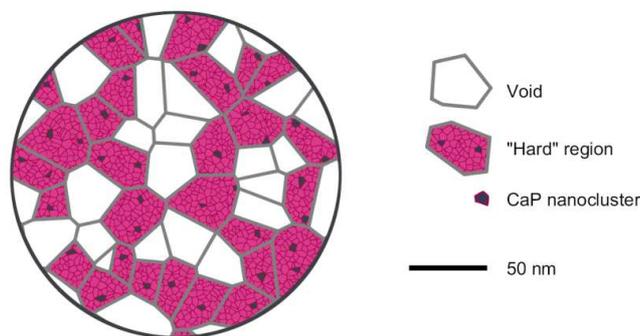
**Figure 20 :** Evolution des facteurs de structures  $S(q)$  de silices agrégées par l' $Al_{13}$  sous compression uniforme. Trois régions (A, B et C) peuvent y être distinguées. Une représentation schématique de l'arrangement des particules est proposée pour de fortes pressions appliquées. D'après les travaux de thèse de Madeline<sup>122</sup>.

L'amplitude de l'effondrement dépend de nombreux paramètres parmi lesquels la taille des particules élémentaires ou la nature du flocculant utilisé. Ainsi, plus les particules élémentaires sont petites et plus le réseau résiste à la compression<sup>119, 122</sup>. Quant aux travaux de simulation numérique de Botet et al.<sup>128</sup> sur la compression uniforme d'agrégats de silice, ils mettent en avant l'influence de la force des contacts entre particules élémentaires sur la résistance finale des structures tridimensionnelles. Pour cela, les liaisons interparticulaires sont modélisées par des ressorts dont l'énergie de rupture  $E_d$  a été variée. Le diagramme Pression appliquée = f(Fraction volumique  $\Phi$ ), reporté en Figure 21, témoigne des différentes situations possibles. Lorsque la pression appliquée n'est pas suffisante pour rompre les liaisons interparticulaires ( $E_d$  élevé), elle varie comme  $\Phi^{4.4}$ . Cette dépendance traduit la réponse purement élastique du réseau de silice. Au-delà d'une pression seuil cependant, la rupture de certaines liaisons entraîne une déformation irréversible de la structure (régime plastique). La pression varie alors comme  $\Phi^{1.7}$ . Enfin, pour des énergies de rupture de liaisons très faibles, aucune résistance à la compression n'est observée et la fraction volumique atteint immédiatement des valeurs très élevées. Le réseau est qualifié de fragile.



**Figure 21 :** Modélisation de la résistance d'agrégats lors d'une compression uniforme. Suivant l'énergie de rupture  $E_d$  des liaisons interparticulaires ( $E_d (+) < E_d (\Delta) < E_d (o) < E_d (*)$ ), le système suit un régime élastique (pente 4.4), plastique (pente 1.7) ou fragile (pas de résistance à la compression). D'après Botet et Cabane<sup>129</sup>.

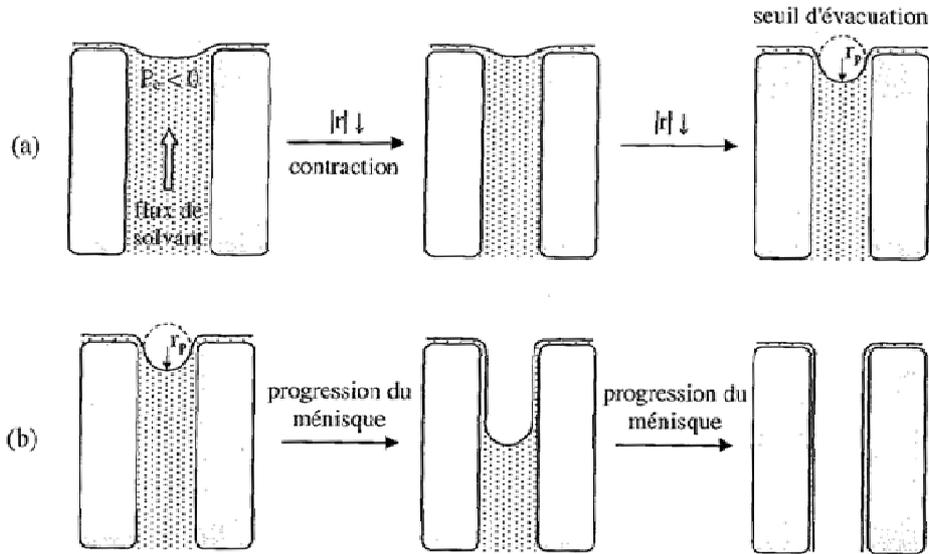
Enfin, pour des structures complexes auto-assemblées telles que les micelles de caséine, l'effondrement n'est pas affine. Bouchoux et al.<sup>125</sup> ont pu correctement modéliser les facteurs de structure sous compression osmotique par la représentation reportée en Figure 22. Ce modèle multi-échelles considère une répartition aléatoire de nano-clustres de phosphate de calcium CaP autour desquels se trouvent des zones denses. Ainsi, durant la compression, l'effondrement n'aura lieu qu'au niveau des vides entre ces régions denses. Il a été suggéré dans les travaux de thèse de Moussa Ragueh<sup>124</sup> que ce modèle multi-échelles pourrait peut être s'appliquer aux agglomérats de silices précipitées.



**Figure 22 :** Représentation schématique de micelles de caséines corroborant les expériences de compression osmotique. D'après Bouchoux et al<sup>125</sup>.

## 4.2. Résistance au séchage

Au cours du séchage, les contraintes qui s'appliquent sur le système sont les forces capillaires. Brinker et Scherer<sup>130, 131</sup> ont détaillé les différentes étapes du processus de séchage des matériaux poreux comme les gels. Elles sont schématisées sur la Figure 23.



**Figure 23** : Les deux phases de séchage dans un matériau poreux. (a) Constant Rate Period, (b) Falling Rate Period. D'après les travaux de thèse de Parneix<sup>123</sup>.

(a) La première phase de séchage, appelée **Constant Rate Period CRP** en anglais, présente un taux d'évaporation par unité de surface constant. Un flux de solvant provenant du cœur du gel (réservoir) permet en effet de compenser le flux capillaire (évaporation par la surface). La surface du matériau demeure recouverte d'un film mince d'eau et des ménisques concaves de rayon  $r$  se forment au niveau de la porosité du réseau. La pression dans le liquide, appelée pression capillaire, vaut :

$$P_c = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \text{ où } \gamma_{LV} \text{ est la tension superficielle de l'eau} \quad (\text{eq.11})$$

Dans l'hypothèse de pores cylindriques de rayon  $r_p$ , on a :

$$r = -\frac{r_p}{\cos\theta} \quad (\text{eq.12})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact entre le matériau et l'eau.  $\theta$  est nul dans le cas où l'eau est un liquide parfaitement mouillant. A mesure que l'eau s'évapore, le rayon des ménisques  $r$  diminue si bien que la pression capillaire dans les pores augmente en valeur absolue. Le

solide poreux rentre en compression et se contracte ( $r_p$  diminue). La contraction du gel est égale au volume d'eau évaporé. En parallèle, la densification du réseau permet la formation de nouvelles liaisons interparticulaires et sa résistance à la compression augmente. La pression capillaire ainsi que la rigidité du réseau augmentent toutes deux jusqu'à ce que le rayon des ménisques  $r$  soit égal au rayon des pores  $r_p$ . On atteint le **seuil d'évacuation** où la pression capillaire est maximale et vaut :

$$P_C = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (\text{eq.13})$$

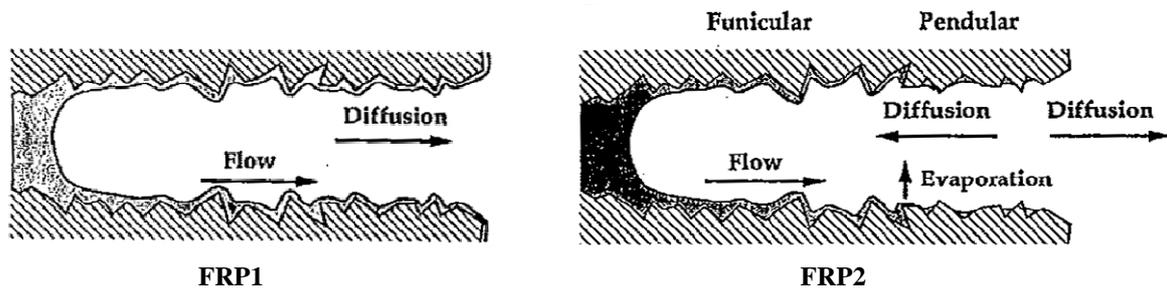
C'est à ce stade que le matériau a le plus de risques de se fracturer.

Pour les matériaux dont la distribution de taille de pores est étroite, le seuil d'évacuation coïncide avec la fin de la phase CRP. Le réseau ne se contracte plus et le séchage peut rentrer dans la seconde phase. Pour les matériaux dont la porosité est très polydisperse (tels que les matériaux granulaires), en revanche, la phase CRP peut continuer bien après avoir atteint le seuil d'évacuation. Ceci est probablement dû à la présence de larges pores qui peuvent rentrer dans la seconde phase de séchage quand la porosité inférieure, elle, continue de provoquer une contraction générale du réseau. Par ailleurs, l'interface matériau humide / air s'avère beaucoup plus rugueuse dans le cas de matériaux granulaires ce qui ralentit l'évaporation<sup>132</sup>.

Un parallèle peut être fait entre les expériences de compression mentionnées précédemment (paragraphe 4.1) et cette première phase de séchage ; les pressions appliquées sur le système étant les forces capillaires dans ce cas. Ces dernières peuvent atteindre plusieurs centaines de MPa.

(b) La seconde phase, appelée **Falling Rate Period FRP** en anglais, débute lorsque le seuil d'évacuation est atteint (nous nous limiterons aux systèmes dont la distribution de taille de pores est étroite pour plus de simplicité). Le matériau ne se contracte plus (rayon des pores  $r_p$  fixe) et l'évaporation de l'eau induit une progression du ménisque dans la porosité. La cinétique d'évaporation est bien plus lente que lors de la phase CRP. En réalité, cette deuxième phase de séchage FRP peut se décomposer en deux étapes FRP1 et FRP2 schématisées en Figure 24. Dans un premier temps (FRP1), l'eau à la surface des pores du matériau forme un film continu (régime funiculaire) et peut être éliminée par diffusion du liquide de l'intérieur du pore vers la surface. Ce flux de liquide est gouverné par le gradient de force capillaire dans le canal. Cependant, à mesure que le front de séchage s'enfonce dans le matériau, les zones proches de la surface voient le flux de liquide qui leur arrive diminuer et des poches d'eau isolées s'y forment (régime pendulaire). Le séchage dans l'étape FRP2

devient alors limité par l'évaporation au niveau de la frontière régime funiculaire / régime pendulaire et la diffusion de la vapeur d'eau dans le réseau poreux.



**Figure 24 :** Les deux étapes du Falling Rate Period. Le séchage est tout d'abord dû au flux de liquide de l'intérieur du pore vers la surface (état funiculaire – FRP1) puis à la diffusion de vapeur d'eau dans le réseau poreux (état pendulaire – FRP2).

Comment limiter l'effondrement et la formation de fractures durant le séchage ? Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour réduire ou inhiber les forces capillaires dont l'expression était rappelée en (eq.13).

- Réduire la tension superficielle du solvant : L'eau présente une très forte tension superficielle ( $\gamma_{LV} = 72 \text{ mN/m}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et l'abaisser peut être possible par ajout de tensioactifs. Une autre possibilité consiste à effectuer le séchage dans un solvant de plus faible tension de surface. Deshpande et al.<sup>133</sup> ont ainsi pu mesurer une diminution linéaire de la surface spécifique d'un gel de silice séché avec la tension de surface du solvant utilisé.
- Hydrophober le matériau : Augmenter l'angle de contact  $\theta$  entre le matériau et l'eau permet de réduire voir d'inhiber totalement les forces capillaires pour  $\theta = 90^\circ$ . Hydrophober un gel de silice avant séchage, selon les méthodes mentionnées au cours du paragraphe 3.3.1, s'avère un moyen très efficace de préparer des matériaux poreux<sup>84, 134</sup>.
- Séchage supercritique : Au-delà du point critique (température  $T_C$  et pressions  $P_C$  élevées), le fluide est dans un état supercritique et il n'y a plus de distinction entre l'état liquide et gazeux (Figure 25). Ainsi, l'élimination du solvant dans les pores du matériau s'effectue sans formation de ménisque à chaque interface (plus de pression capillaire). Le séchage supercritique au  $\text{CO}_2$  est généralement privilégié puisque le point critique est bas ( $T_C = 31.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_C = 7.36 \text{ MPa}$ ). Expérimentalement, l'hydrogel est transféré dans un solvant moins polaire (alcools le plus souvent) puis dans le  $\text{CO}_2$ . Le matériau est ensuite placé en autoclave pour le séchage supercritique<sup>130</sup>. Bien que très efficace, le coût de ce procédé demeure encore trop élevé pour envisager des applications industrielles à fort tonnage.

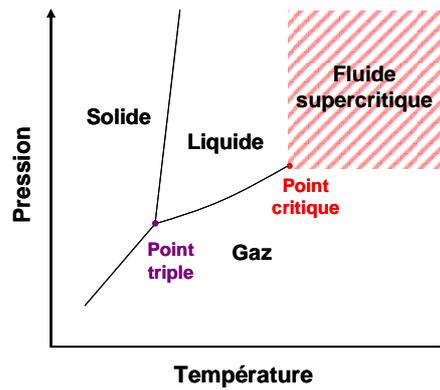


Figure 25 : Diagramme de phase Pression – Température.

### 4.3. Comparaison avec le séchage de systèmes dispersés modèles

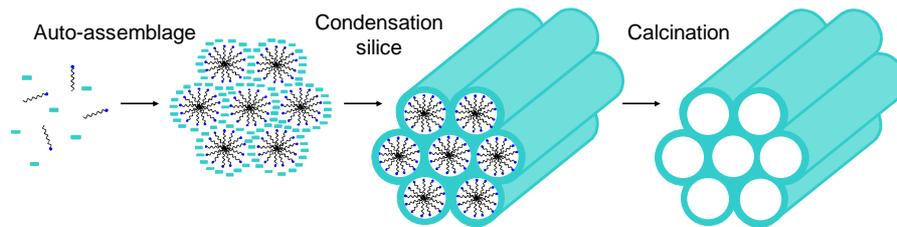
Les suspensions d'agrégats polydispersés de silice sont complexes et leur séchage se doit d'être comparé à celui de dispersions de silices monodispersés modèles. Nous rappelons brièvement les différentes étapes du séchage de dispersions colloïdales, que l'on peut retrouver plus en détails dans la revue d'Alexander F Routh<sup>135</sup>. A mesure que l'eau s'évapore, le volume de la dispersion diminue et les particules se rapprochent progressivement. La première transition, appelée front de solidification, traduit le passage dans un état où les particules sont ordonnées. Cette transition est réversible sur une faible épaisseur mais devient irréversible pour des pressions capillaires plus élevées. Ceci traduit l'irréversibilité de l'agrégation des particules lors de l'application d'une pression suffisante. La seconde transition, appelée front de séchage, traduit l'évacuation des pores du réseau. La fraction volumique finale est proche de celle d'un empilement aléatoire de sphères dures<sup>136</sup>.

Le séchage de ces dispersions modèles a permis de mettre en évidence l'importance du contrôle de la diffusion et de la cinétique dans ces systèmes. On peut alors passer d'une situation où le séchage est homogène à des situations où des gradients de concentration en particules sont observés (effet tâche de café<sup>137</sup>, formation d'une peau en surface de l'échantillon<sup>138, 139</sup>). Très récemment, les travaux de thèse de Boulogne<sup>51</sup> ont montré la concentration anisotrope de dispersions de silice dans une géométrie confinée type « cellule de Hele Shaw », témoignant de la compression majoritaire de l'échantillon dans la direction de l'écoulement.

## 5. Exemples de matériaux poreux à base de silice

Nous présentons dans cette dernière partie quelques exemples de voies de synthèse de matériaux poreux à base de silice. Nous précisons si elles sont basées sur la polymérisation de précurseurs de silice (voie sol-gel) ou sur l'organisation de particules de silice.

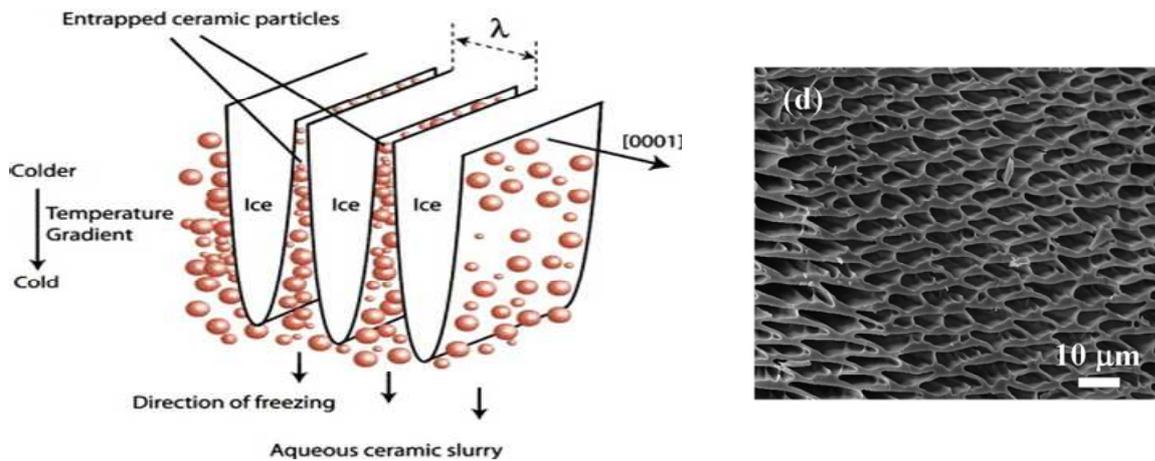
• Les **MCM (Mobile Crystalline Material)**<sup>140, 141</sup> et **SBA (Santa Barbara Amorphous)**<sup>142</sup> sont des familles de mésoporeux synthétisés par assemblage de micelles et condensation de silice au niveau des interstices (condensation de TEOS ou de silicates). La porosité est libérée par calcination ou lavage<sup>143</sup> afin d'éliminer le template micellaire organique. La surface spécifique de ces matériaux peut atteindre plus de 1000 m<sup>2</sup>/g et le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 10 nm. Ces matériaux peuvent être utilisés pour la catalyse, le relargage de principes actifs ou pour le traitement de l'eau (absorbants).



**Figure 26** : Synthèse de MCM-41 par assemblage micellaire, condensation de silice autour de ce template et libération de la porosité par calcination de la partie organique.

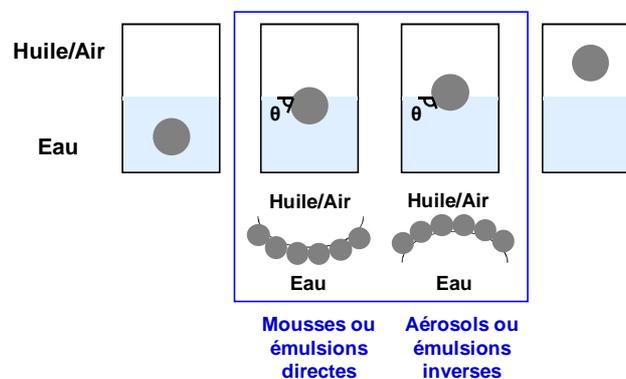
• Les **aerogels**<sup>144-146</sup> sont des hydrogels dont la structure poreuse a été maintenue après séchage (on parle sinon de xérogels lorsque la structure s'est effondrée). Après polymérisation de précurseurs de silice par un procédé sol-gel classique, un séchage supercritique au CO<sub>2</sub> ou une hydrophobisation préalable de la surface du gel permettent de limiter ou inhiber l'impact des forces capillaires. Le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 10 nm. Ils ont d'excellentes propriétés d'isolation thermique. Très récemment, des xérogels à forte porosité résiduelle après séchage à température ambiante ont été obtenus par réticulation de particules de silices Stöber. L'effondrement est réduit par l'utilisation de particules de rayon  $r_p$  plus élevé qu'à l'accoutumé ( $|P_C| \propto 1/r_p$  diminue) et par la réticulation par des époxydes<sup>147</sup>.

• Le **Freeze-Casting** permet la synthèse de matériaux à large porosité uniaxiale. Le principe est très simple : une dispersion colloïdale de particules est soumise à un gradient négatif de température. Il en résulte une croissance orientée de cristaux de glace dans l'échantillon. Les particules se retrouvent alors progressivement comprimées entre les cristaux en expansion jusqu'à ce qu'elles s'empilent de façon compacte (Figure 27). L'agrégation des particules est irréversible. La sublimation de la glace permet enfin de récupérer la structure silicique poreuse. Les pores cylindriques ont des diamètres transverses de quelques microns<sup>63</sup>.



**Figure 27** : A gauche, principe du freeze-casting<sup>148</sup>. A droite, exemple de matériau poreux à base de nanoparticules de silice<sup>63</sup>.

• Les **mousses** et **émulsions** sont usuellement formées à l'aide de tensio-actifs (tête hydrophile et chaîne hydrophobe) qui diminuent la tension de surface de l'interface eau/air (mousse) ou eau/huile (émulsions). Cependant, la stabilisation de l'interface peut également être réalisée à l'aide de particules solides (tels que la silice, l'alumine ou des latex) ; on parle alors de mousses ou d'émulsions pickering, en référence à S.U. Pickering qui les a découvertes<sup>149</sup>. La principale difficulté réside dans l'état de surface des particules qui doit permettre un bon mouillage des phases aqueuse et lipophile<sup>150</sup> (Figure 28).



**Figure 28** : Influence du mouillage d'une particule sur la stabilisation de l'interface eau/air ou eau/huile.

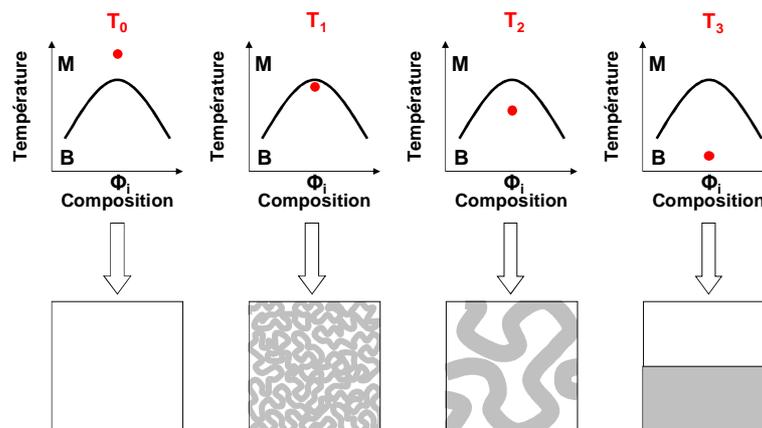
Les mousses de silice sont synthétisées à partir de suspensions que l'on fait mousser pour incorporer de l'air et créer des interfaces eau/air stabilisées par les particules. Une fois secs, les matériaux présentent des tailles de bulles de plusieurs microns de diamètre<sup>151</sup>.

Concernant les émulsions, les **HIPES (High Internal Phase Emulsions)**<sup>152</sup> sont devenues très prisées ces dernières années. Les HIPES sont caractérisées par une fraction volumique de la phase interne (ou phase dispersée) supérieure à 74 % (fraction volumique de

l'empilement compact de gouttelettes monodisperses au-delà de laquelle l'émulsion s'inverse généralement). On distingue les poly-HIPEs, où la phase continue de l'émulsion est solidifiée par polymérisation d'un précurseur de silice<sup>153, 154</sup>, des HIPEs pickering, où des particules de silice stabilisent l'interface<sup>155</sup>. Après séchage sous vide ou calcination, les matériaux présentent jusqu'à 92 % de porosité et des pores fortement connectés entre eux<sup>155</sup>. Là encore, les pores ont des diamètres de plusieurs microns.

Pour de telles distributions de taille de pores, les pressions capillaires demeurent faibles ce qui permet d'effectuer un séchage classique.

- Les **BIJELs (Bicontinuous Interfacially Jammed Emulsion Gels)** sont synthétisés à partir d'un mélange de deux liquides qui, en deçà d'une température critique (UCST), démixtent. Une trempe physique permet alors la formation de deux réseaux bicontinus interpénétrés (décomposition spinodale) qu'il est possible de figer (Figure 29). La première solution est de stabiliser l'interface par des particules de mouillabilité neutre pour les deux phases<sup>156, 157</sup>. Une deuxième voie consiste à polymériser et gélifier l'une des deux phases<sup>158</sup>. Nous pouvons citer l'exemple du système triphasique TEOS / POE / H<sub>2</sub>O qui permet la formation de monolithes silicieux à porosité contrôlée, utilisés pour la chromatographie<sup>159</sup>.



**Figure 29 :** Trempe d'un mélange de deux liquides miscibles à haute température et immiscibles à basse température. La ligne spinodale sépare la zone monophasique (M) de la zone biphasique (B). A une composition chimique donnée en l'un des constituants  $\Phi_i$ , le système passe d'un mélange homogène (T<sub>0</sub>) à une séparation complète des deux phases (T<sub>3</sub>). Les états intermédiaires (T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>) présentent deux réseaux interpénétrés qu'il est possible de figer soit par le jamming de particules à l'interface, soit par polymérisation de l'une des deux phases. Inspiré des travaux de thèse de Iapichella<sup>160</sup>.

- Pour finir, il convient de mentionner les systèmes non purement silicieux tels que les zéolithes<sup>161</sup> (aluminosilicates) ou les silicates de calcium<sup>162</sup>. Généralement synthétisés par voie hydrothermale à partir de silicates, ils offrent tout un panel supplémentaire de matériaux poreux à base de silice.

## **Conclusion**

Les matériaux poreux à base de silice sont synthétisés en général par voie sol-gel ou par stabilisation d'une interface entre deux phases non miscibles grâce à des particules de mouillabilité neutre. Nous étudierons dans ce manuscrit la possibilité de créer un réseau poreux, non pas par l'une de ces deux voies usuelles, mais par agrégation et consolidation de particules de silice suivies d'une étape de séchage. Nous nous baserons, pour cela, sur les connaissances de chimie de surface de la silice, de déstabilisation des particules en phase aqueuse ainsi que de résistance des agrégats à la compression et au séchage. Nous nous concentrerons en particulier sur l'hydrophobisation des particules de silice afin d'induire leur agrégation mais également afin de conférer des propriétés hydrofuges aux matériaux séchés. Nous comparerons nos échantillons en termes de porosité résiduelle après séchage et d'adsorption d'eau.

## Bibliographie

1. Wacker silicones HDK<sup>®</sup> - Pyrogenic silica ([www.wacker.com](http://www.wacker.com)).
2. Mostafa, N. Y.; El-Hemaly, S. A. S.; Al-Wakeel, E. I.; El-Korashy, S. A.; Brown, P. W., Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures. *Cement and Concrete Research* **2001**, 31, 905-911.
3. Cabane, B., Formulation des dispersions (Ref. J2185). *Techniques de l'ingénieur* **2003**.
4. Persello, J., Sol de silice, composition le comprenant, procédé de traitement et ses utilisations. *Brevet Français FR 2 794 115* **1999**.
5. Procédé de fabrication Silice ([www.rhodia.com](http://www.rhodia.com)).
6. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley: 1979.
7. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-&.
8. Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski, C. F., Preparation of monodisperse silica particles - Control of size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 104, 95-106.
9. Minor, M.; van der Linde, A. J.; van Leeuwen, H. P.; Lyklema, J., Streaming potentials and conductivities of porous silica plugs. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 142, 165-173.
10. de Keizer, A.; van der Ent, E. M.; Koopal, L. K., Surface and volume charge densities of monodisperse porous silicas. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 142, 303-313.
11. Dekany, I.; Nemeth, J.; Szekeres, M.; Schoonheydt, R., Surficial, liquid sorption and monolayer-forming properties of hydrophilic and hydrophobic Stober silica particles. *Colloid and Polymer Science* **2003**, 282, 1-6.
12. Sindorf, D. W.; Maciel, G. E., <sup>29</sup>Si-NMR study of dehydrated/rehydrated silica-gel using cross polarization and magic-angle spinning. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 1487-1493.
13. Gallas, J. P.; Goupil, J. M.; Vimont, A.; Lavalley, J. C.; Gil, B.; Gilson, J. P.; Miserque, O., Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and in-Situ Thermogravimetry. *Langmuir* **2009**, 25, 5825-5834.
14. Lataste, E.; Demourgues, A.; Leclerc, H.; Goupil, J. M.; Vimont, A.; Durand, E.; Labrugere, C.; Benalla, H.; Tressaudt, A., Access to highly fluorinated silica by direct F-2 fluorination: chemical compositions and FTIR investigations. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 10943-10951.
15. Legrand, A. P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Vandamme, H.; Gallas, J. P.; Hemidy, J. F.; Lavalley, J. C.; Barres, O.; Burneau, A.; Grillet, Y., Hydroxyls of silica powders. *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, 33, 91-330.
16. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1-38.
17. Unger, K. K., *Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography*. Elsevier ed.; Journal of chromatography library: 1976; Vol. 16.
18. De Boer, J. H.; Vleekins, J. M., *Proc. K. Ned. Akad. Wet., Ser. B; Palaentol., Geol., Phys., Chem.* **1958**, 85-93.
19. Peri, J. B.; Hensley, A. L., Surface structure of silica gel. *Journal of Physical Chemistry* **1968**, 72, 2926-&.
20. Fisher, K., Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie* **1935**, 48, 394-396.

21. Gilman, H.; Miller, L. S., The determination of silanols with the Fischer, Karl reagent. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 2367-2368.
22. Vansant, E. F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K. C., *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier: 1995.
23. Humbert, B., Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and Raman experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 191, 29-37.
24. Leonardelli, S.; Facchini, L.; Fretigny, C.; Tougne, P.; Legrand, A. P., SI-29 Nuclear Magnetic Resonance study of silica. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 6412-6418.
25. Legrand, A. P.; Taibi, H.; Hommel, H.; Tougne, P.; Leonardelli, S., Silicon functionality distribution on the surface of amorphous silicas by Si-29 solid state NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 155, 122-130.
26. Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. *Langmuir* **2003**, 19, 160-165.
27. Burneau, A.; Barres, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C., Comparative-study of the surface hydroxyl-groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by Infrared-spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir* **1990**, 6, 1364-1372.
28. Carteret, C., Mid- and Near-Infrared Study of Hydroxyl Groups at a Silica Surface: H-Bond Effect. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 13300-13308.
29. Griffith, G. W., Quantitation of silanol in silicones by FTIR spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1984**, 23, 590-593.
30. Christy, A. A.; Egeberg, P. K., Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics. *Analyst* **2005**, 130, 738-744.
31. Morrow, B. A.; McFarlan, A. J., Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and H/D exchange probes. *Langmuir* **1991**, 7, 1695-1701.
32. Zhuravlev, L. T., Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir* **1987**, 3, 316-318.
33. Zhuravlev, L. T., Characterization of amorphous silica surface. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1993**, 50, 15-25.
34. Legrand, A. P., *The surface properties of silicas*. Wiley: 1998.
35. Rosenholm, J. M.; Czuryzskiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Linden, M., On the nature of the bronsted acidic groups on native and functionalized mesoporous siliceous SBA-15 as studied by benzylamine adsorption from solution. *Langmuir* **2007**, 23, 4315-4323.
36. Duval, Y.; Mielczarski, J. A.; Pokrovsky, O. S.; Mielczarski, E.; Ehrhardt, J. J., Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 2937-2945.
37. Engelhardt, H.; Blay, C.; Saar, J., Reversed phase chromatography - the mystery of surface silanols. *Chromatographia* **2005**, 62, S19-S29.
38. Sahai, N., Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis revisited. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 445-452.
39. Hair, M. L.; Hertl, W., Acidity of surface hydroxyl groups. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, 91-&.
40. Parneix, C.; Persello, J.; Schweins, R.; Cabane, B., How Do Colloidal Aggregates Yield to Compressive Stress? *Langmuir* **2009**, 25, 4692-4707.
41. Schindler, P. W.; Furst, B.; Dick, R.; Wolf, P. U., Ligand properties of surface silanol groups. 1. Surface complexe formation with Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 55, 469-475.

42. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 924-933.
43. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. II. Self-diffusion of the small ions. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 934-938.
44. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. III. An analysis based on the Mayer ionic solution theory. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 3249-3252.
45. Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*. Second Edition, Oxford University Press, New York: 2001.
46. Evans, D. F.; Wennerström, H., *The colloidal domain, where physics, chemistry, biology, and technology meet*. Second Edition. Wiley-VCH: 1999.
47. Bergstrom, L., Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science* **1997**, 70, 125-169.
48. Kumar, B.; Crittenden, S. R., Stern potential and Debye length measurements in dilute ionic solutions with electrostatic force microscopy. *Nanotechnology* **2013**, 24, 6.
49. Jonsson, B.; Wennerstrom, H.; Nonat, A.; Cabane, B., Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir* **2004**, 20, 6702-6709.
50. Labbez, C.; Jonsson, B.; Skarba, M.; Borkovec, M., Ion-Ion Correlation and Charge Reversal at Titrating Solid Interfaces. *Langmuir* **2009**, 25, 7209-7213.
51. Boulogne, F., Thèse de doctorat de l'université de l'université Pierre et Marie Curie : "Atténuation des aspects morphologiques induite par la physico-chimie de fluides complexes". **2013**.
52. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. Third Edition - Elsevier: 2011.
53. Leng, Y. S., Hydration Force between Mica Surfaces in Aqueous KCl Electrolyte Solution. *Langmuir* **2012**, 28, 5339-5349.
54. Manciu, M.; Calvo, O.; Ruckenstein, E., Polarization model for poorly-organized interfacial water: Hydration forces between silica surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 127, 29-42.
55. Valle-Delgado, J. J.; Molina-Bolivar, J. A.; Galisteo-Gonzalez, F.; Galvez-Ruiz, M. J.; Feiler, A.; Rutland, M. W., Hydration forces between silica surfaces: Experimental data and predictions from different theories. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123.
56. Raghavan, S. R.; Walls, H. J.; Khan, S. A., Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding. *Langmuir* **2000**, 16, 7920-7930.
57. Tsao, Y. H.; Evans, D. F.; Wennerstrom, H., Long-range attractive force between hydrophobic surfaces observed by a atomic-force microscopy. *Science* **1993**, 262, 547-550.
58. Meyer, E. E.; Rosenberg, K. J.; Israelachvili, J., Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, 15739-15746.
59. Christenson, H. K.; Fang, J. F.; Ninham, B. W.; Parker, J. L., Effect of divalent electrolyte on the hydrophobic attraction. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 8004-8006.
60. Christenson, H. K.; Claesson, P. M.; Berg, J.; Herder, P. C., Forces between fluorocarbon surfactant monolayers. Salt effects on the hydrophobic interaction. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 1472-1478.
61. Tsao, Y. H.; Yang, S. X.; Evans, D. F.; Wennerstrom, H., Interactions between hydrophobic surfaces-dependance on temperature and alkyl chain-length. *Langmuir* **1991**, 7, 3154-3159.

62. Babayan, D.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Ventelon, L.; Hernandez, J., Formation of Rodlike Silica Aggregates Directed by Adsorbed Thermoresponsive Polymer Chains. *Langmuir* **2010**, *26*, 2279-2287.
63. Nishihara, H.; Iwamura, S.; Kyotani, T., Synthesis of silica-based porous monoliths with straight nanochannels using an ice-rod nanoarray as a template. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 3662-3670.
64. Lartiges, B. S.; Bottero, J. Y.; Derrendinger, L. S.; Humbert, B.; Tekely, P.; Suty, H., Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: An Al-27 solid state NMR investigation. *Langmuir* **1997**, *13*, 147-152.
65. Bolto, B.; Gregory, J., Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* **2007**, *41*, 2301-2324.
66. Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J., Polyelectrolyte adsorption on oxides .1. Kinetics and adsorbed amounts. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *182*, 133-145.
67. Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J., Polyelectrolyte adsorption on oxides .2. Reversibility and exchange. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *182*, 146-157.
68. Shi, L.; Carn, F.; Boue, F.; Mosser, G.; Buhler, E., Nanorods of Well-Defined Length and Monodisperse Cross-Section Obtained from Electrostatic Complexation of Nanoparticles with a Semiflexible Biopolymer. *Acs Macro Letters* **2012**, *1*, 857-861.
69. Mabire, F.; Audebert, R.; Quivoron, C., Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions. A semiquantitative interpretation of the role of molecular weight and cationicity through a patchwork model. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *97*, 120-136.
70. Gregory, J., Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1973**, *42*, 448-456.
71. Lafuma, F.; Wong, K.; Cabane, B., Bridging of Colloidal Particles through Adsorbed Polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *143*, 9-21.
72. Yamazaki, S.; Kawaguchi, M.; Kato, T., Polymer depletion-induced instability of silica suspensions in the presence of flexible and semiflexible polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *254*, 396-401.
73. Kumar, S.; Lee, M. J.; Aswal, V. K.; Choi, S. M., Block-copolymer-induced long-range depletion interaction and clustering of silica nanoparticles in aqueous solution. *Physical Review E* **2013**, *87*.
74. Schwarz, S.; Lunkwitz, K.; Kessler, B.; Spiegler, U.; Killmann, E.; Jaeger, W., Adsorption and stability of colloidal silica. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *163*, 17-27.
75. Zhou, Z. K.; Wu, P. Q.; Ma, C. M., Hydrophobic interactions and stability of colloidal silica. *Colloids and Surfaces* **1990**, *50*, 177-188.
76. Gupta, J. K.; Basu, S., Simultaneous aggregation and sedimentation of silica particles in the presence of surfactants. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *255*, 139-143.
77. Ata, S.; Yates, P. D., Stability and flotation behaviour of silica in the presence of a non-polar oil and cationic surfactant. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *277*, 1-7.
78. Ilekli, P., Thèse de doctorat de l'université de Paris VI : "Protection des surfaces avec un polymère adsorbé". **2000**.
79. Gregory, J., The density of particle aggregates. *Water Science and Technology* **1997**, *36*, 1-13.
80. Meakin, P., Diffusion limited aggregation in 3 dimensions - Results from a new cluster cluster aggregation model. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *102*, 491-504.

81. Jullien, R.; Kolb, M., Hierarchical model for chemically limited cluster cluster aggregation. *Journal of Physics a-Mathematical and General* **1984**, 17, L639-L643.
82. Meakin, P., Reaction limited cluster cluster aggregation in dimensionalities 2-10. *Physical Review A* **1988**, 38, 4799-4814.
83. Brinker, C. J., Hydrolysis and condensation of silicates - effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50.
84. Rao, A. V.; Nilsen, E.; Einarsrud, M. A., Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 296, 165-171.
85. Gurav, J. L.; Rao, A. V.; Bangi, U. K. H., Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 471, 296-302.
86. Bisson, A.; Rigacci, A.; Lecomte, D.; Rodier, E.; Achard, P., Drying of silica gels to obtain aerogels: Phenomenology and basic techniques. *Drying Technology* **2003**, 21, 593-628.
87. Sarawade, P. B.; Kim, J. K.; Hilonga, A.; Kim, H. T., Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process. *Solid State Sciences* **2010**, 12, 911-918.
88. Rao, A. V.; Kulkarni, M. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T., Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Applied Surface Science* **2003**, 206, 262-270.
89. Rao, A. V.; Haranath, D., Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 30, 267-273.
90. Rao, A. V.; Kulkarni, M. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T., Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 330, 187-195.
91. Nadargi, D. Y.; Rao, A. V., Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 467, 397-404.
92. Nadargi, D. Y.; Latthe, S. S.; Hirashima, H.; Rao, A. V., Studies on rheological properties of methyltriethoxysilane (MTES) based flexible superhydrophobic silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 117, 617-626.
93. Kessel, C. R.; Granick, S., Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica self-assembly. *Langmuir* **1991**, 7, 532-538.
94. Tripp, C. P.; Hair, M. L., An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica. *Langmuir* **1992**, 8, 1120-1126.
95. Wang, L. J.; Zhao, S. Y.; Yang, M., Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, 485-490.
96. Hwang, S. W.; Kim, T. Y.; Hyun, S. H., Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130, 295-302.
97. Garcia, N.; Benito, E.; Guzman, J.; Tiemblo, P., Use of p-toluenesulfonic acid for the controlled grafting of alkoxysilanes onto silanol containing surfaces: Preparation of tunable hydrophilic, hydrophobic, and super-hydrophobic silica. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 5052-5060.
98. Garcia, N.; Benito, E.; Tiemblo, P.; Hasan, M. M. B.; Synytska, A.; Stamm, M., Chemically guided topography in alkylsilane- and oligosiloxane-modified silica nanoparticle coatings: from very hydrophobic surfaces to "pearl" bouncing droplets. *Soft Matter* **2010**, 6, 4768-4776.

99. Chaimberg, M.; Cohen, Y., Note on the silylation of inorganic oxide supports. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 134, 576-579.
100. Zhang, K.; Chen, H. T.; Chen, X.; Chen, Z. M.; Cui, Z. C.; Yang, B., Monodisperse silica-polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, 380-385.
101. Chu, L.; Daniels, M. W.; Francis, L. F., Use of (glycidoxypropyl)trimethoxysilane as a binder in colloidal silica coatings. *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 2577-2582.
102. Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K., Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81, 1184-1188.
103. Flinn, D. H.; Guzonas, D. A.; Yoon, R. H., Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, 87, 163-176.
104. Hair, M. L.; Tripp, C. P., Alkylchlorosilane Reactions at the Silica Surface. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 105, 95-103.
105. Tripp, C. P.; Hair, M. L., Reaction of methylsilanols with hydrated silica surfaces - The hydrolysis of trichloromethylsilanes, dichloromethylsilanes, and monochloromethylsilanes and the effects of curing. *Langmuir* **1995**, 11, 149-155.
106. Schwertfeger, F.; Frank, D.; Schmidt, M., Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 24-29.
107. Xue, C. H.; Jia, S. T.; Zhang, J.; Tian, L. Q., Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 4593-4598.
108. Kickelbick, G.; Holzinger, D.; Ivanovici, S., Organically functionalized silica nanoparticles. *Materials Syntheses* **2008**, 127-133.
109. Daniels, M. W.; Francis, L. F., Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 205, 191-200.
110. Daniels, M. W.; Sefcik, J.; Francis, L. F.; McCormick, A. V., Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sets in polar media. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 219, 351-356.
111. Nishiyama, N.; Asakura, T.; Horie, K., Condensation behavior of a silane coupling agent in the presence of colloidal silica studied by <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 124, 14-21.
112. Takei, T.; Houshito, O.; Yonesaki, Y.; Kumada, N.; Kinomura, N., Porous properties of silylated mesoporous silica and its hydrogen adsorption. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, 1180-1187.
113. de Monredon-Senani, S.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F., Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by Si-29 NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 50, 152-157.
114. Parmentier, F.; Persello, J. Hydrophobic precipitated silica granules. 5,009,874 1991.
115. Paquien, J. N., Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon : "Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/silice". **2003**.
116. Yoshitake, K.; Kato, H.; Nissan Chemical Ind Process for producing hydrophobic silica powder. EP 1 657 283 A1. 2005.
117. Greenwood, P.; Lagnemo, H. Aqueous silica dispersion. WO 2004/035474 A1. 2004.
118. Törnecrona, A.; Holmberg, K.; Bordes, R. Modified silica particles. WO 2012/123386 A1. 2012.

119. Miller, K. T.; Melant, R. M.; Zukoski, C. F., Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: Pressure filtration, centrifugation, and osmotic consolidation. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, 79, 2545-2556.
120. Antelmi, D.; Cabane, B.; Meireles, M.; Aymar, P., Cake collapse in pressure filtration. *Langmuir* **2001**, 17, 7137-7144.
121. Pignon, F.; Magnin, A.; Piau, J. M.; Cabane, B.; Aymar, P.; Meireles, M.; Lindner, P., Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration. *Journal of Membrane Science* **2000**, 174, 189-204.
122. Madeline, J.-B., Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse - Toulouse III : "Filtration de dispersions agrégées de silice colloïdale : Structure, consolidation et perméabilité de dépôts". **2005**.
123. Parneix, C., Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté : "Agrégats colloïdaux destinés au renforcement des élastomères". **2006**.
124. Moussa Ragueh, D., Thèse de doctorat de l'université Toulouse III Paul Sabatier : "Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts". **2011**.
125. Bouchoux, A.; Gesan-Guiziu, G.; Perez, J.; Cabane, B., How to Squeeze a Sponge Casein Micelles under Osmotic Stress, a SAXS Study. *Biophysical Journal* **2010**, 99, 3754-3762.
126. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Bourgerette, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir* **2007**, 23, 1645-1658.
127. Selomulya, C.; Jia, X.; Williams, R. A., Direct prediction of structure and permeability of flocculated structures and sediments using 3D tomographic imaging. *Chemical Engineering Research & Design* **2005**, 83, 844-852.
128. Botet, R.; Cabane, B., Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure. *Physical Review E* **2004**, 70, 11.
129. Botet, R.; Cabane, B., Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure. *Physical Review E* **2004**, 70.
130. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press, Inc: 1990.
131. Scherer, G. W., Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 3-14.
132. Ceaglske, N. H.; Hougen, O. A., Drying granular solids. *Industrial and Engineering Chemistry* **1937**, 29, 805-813.
133. Deshpande, R.; Hua, D. W.; Smith, D. M.; Brinker, C. J., Pore structure evolution in silica-gel during aging/drying. III. Effects of surface-tension. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 144, 32-44.
134. Rao, A. P.; Rao, A. V., Improvement in optical transmission of the ambient pressure dried hydrophobic nanostructured silica aerogels with mixed silylating agents. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355, 2260-2271.
135. Routh, A. F., Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics* **2013**, 76, 30.
136. Li, J. Q.; Cabane, B.; Sztucki, M.; Gummel, J.; Goehring, L., Drying Dip-Coated Colloidal Films. *Langmuir* **2012**, 28, 200-208.
137. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **1997**, 389, 827-829.
138. Routh, A. F.; Zimmerman, W. B., Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 2961-2968.

139. Giorgiutti-Dauphine, F.; Pauchard, L., Direct observation of concentration profiles induced by drying of a 2D colloidal dispersion drop. *Journal of Colloid and Interface Science* **395**, 263-268.
140. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710-712.
141. Schumacher, K.; Ravikovitch, P. I.; Du Chesne, A.; Neimark, A. V.; Unger, K. K., Characterization of MCM-48 materials. *Langmuir* **2000**, 16, 4648-4654.
142. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, 279, 548-552.
143. Baccile, N.; Reboul, J.; Blanc, B.; Coq, B.; Lacroix-Desmazes, P.; In, M.; Gerardin, C., Ecodesign of Ordered Mesoporous Materials Obtained with Switchable Micellar Assemblies. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 8433-8437.
144. Kistler, S. S., Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* **1931**, 127, 741-741.
145. Pierre, A. C.; Pajonk, G. M., Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews* **2002**, 102, 4243-4265.
146. Dorcheh, A. S.; Abbasi, M. H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, 199, 10-26.
147. Börner, M.; Noisser, T.; Reichenauer, G., Cross-linked monolithic xerogels based on silica nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 3648-3653.
148. Deville, S.; Saiz, E.; Tomsia, A. P., Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia* **2007**, 55, 1965-1974.
149. Pickering, S. U., Emulsions. *Journal of the Chemical Society* **1907**, 91, 2001-2021.
150. Binks, B. P., Particles as surfactants - similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 21-41.
151. Stocco, A.; Rio, E.; Binks, B. P.; Langevin, D., Aqueous foams stabilized solely by particles. *Soft Matter* **2011**, 7, 1260-1267.
152. Cameron, N. R.; Sherrington, D. C., High internal phase emulsions (HIPES) - Structure, properties and use in polymer preparation. *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion* **1996**, 126, 163-214.
153. Zhang, H.; Hardy, G. C.; Khimiyak, Y. Z.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I., Synthesis of hierarchically porous silica and metal oxide beads using emulsion-templated polymer scaffolds. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4245-4256.
154. Carn, F.; Colin, A.; Achard, M. F.; Deleuze, H.; Sellier, E.; Birot, M.; Backov, R., Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar template. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 1370-1376.
155. Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A., High Internal Phase Emulsions Stabilized Solely by Functionalized Silica Particles. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 8277-8279.
156. Herzig, E. M.; White, K. A.; Schofield, A. B.; Poon, W. C. K.; Clegg, P. S., Bicontinuous emulsions stabilized solely by colloidal particles. *Nature Materials* **2007**, 6, 966-971.
157. Clegg, P. S.; Herzig, E. M.; Schofield, A. B.; Egelhaaf, S. U.; Horozov, T. S.; Binks, B. P.; Cates, M. E.; Poon, W. C. K., Emulsification of partially miscible liquids using colloidal particles: Nonspherical and extended domain structures. *Langmuir* **2007**, 23, 5984-5994.
158. Lee, M. N.; Mohraz, A., Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Advanced Materials* **2010**, 22, 4836-+.

159. Sachse, A.; Galarneau, A.; Fajula, F.; Di Renzo, F.; Creux, P.; Coq, B., Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 140, 58-68.
160. Iapichella, J., Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II : "Structuration hiérarchique des particules et des monolithes siliciques pour la chromatographie". **2003**.
161. Winé, G., Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg : "Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. **2004**.
162. [http://www.promat.de/twd/default.aspx?pagename=Grundlagen\\_Andere\\_Werkstoffe](http://www.promat.de/twd/default.aspx?pagename=Grundlagen_Andere_Werkstoffe).

# CHAPITRE 2

## HYDROPHOBISATION PAR DES PRECURSEURS MONOFONCTIONNELS

### Introduction

La compréhension de l'influence de l'hydrophobisation de particules de silice, en milieu fortement aqueux, sur la stabilité colloïdale ou les propriétés hydrofuges après séchage, nécessite une bonne connaissance de l'état de surface et en particulier, du taux de greffage. A cette fin, le greffage par des précurseurs monofonctionnels est privilégié. Dans ce cas en effet, l'ancrage du greffon à la surface de la silice ne pourra s'effectuer que par condensation de l'unique site hydrolysable du précurseur sur un groupement silanol SiOH en surface de la silice. Ce cas de figure est plus favorable que celui rencontré dans le cas de précurseurs multifonctionnels. En effet, ces derniers peuvent conduire également à une polymérisation verticale souvent incontrôlée (voir Figure 18 du chapitre 1).

Nous avons cherché au cours de ce chapitre à déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la densité de greffage lors d'ajout d'un précurseur monofonctionnel. Nous nous sommes placés pour cela en milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O/EtOH et avons étudié la possibilité de réaliser l'hydrophobisation des particules de silice en milieu purement aqueux. L'impact de la modification chimique de surface sur la nature de l'agrégation des particules ainsi que sur le caractère hydrofuge seront discutés. Ils serviront de point de comparaison pour les synthèses ultérieures à base de précurseurs multifonctionnels.

## 1. Réaction de greffage

### 1.1. Système

L'hydrophobisation des particules de silice a été réalisée dans ce chapitre à l'aide du triméthylmethoxysilane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OCH<sub>3</sub>. Le précurseur est initialement dilué dans de l'éthanol absolu. La dispersion de silice, après dialyse et réajustement du pH par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude, est ajoutée à la solution éthanolique sous forte agitation. Des dispersions aqueuses de silice à trois pH différents ont été utilisées : pH 1 où la silice présente majoritairement des groupements -SiOH et -SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> en surface ; pH 2.5, point de charge nulle, et pH 9 où la silice est fortement déprotonée. On note que la valeur au pH-mètre dans le

milieu hydro-alcoolique est plus élevée que le pH initial de la dispersion introduite. Par exemple, en milieu H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol), la valeur mesurée au pH-mètre passe à 1.8, 3.2 et 9.8 pour les trois pH considérés. Par la suite, nous ferons constamment référence au pH initial de la dispersion de silice et non à la valeur mesurée après mélange. Par ailleurs, dans tous les cas de figure, la conductivité reste inférieure à 0.4 mS/cm.

L'influence de la durée de réaction, du pH initial de la dispersion de silice, du ratio volumique H<sub>2</sub>O/EtOH ainsi que de la concentration en précurseur et silice ont été étudiées.

Le ratio R, défini comme le rapport molaire entre le précurseur organique et le nombre total estimé de groupements silanols à la surface des nanoparticules, a été varié entre 0 et 40 afin d'atteindre différents taux de greffage. Un ratio  $R < 1$  correspond à une sous-stœchiométrie du précurseur par rapport aux fonctions silanols réactives ;  $R = 1$ , à la stœchiométrie entre les deux réactifs et  $R > 1$ , à l'ajout de précurseur en excès. Rappelons pour cela que l'hypothèse d'une densité de 5 SiOH par nm<sup>2</sup> a été prise en compte<sup>1</sup>.

Exemple de protocole : C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 14 g/L, R = 10 et H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol). 0.81 g de triméthylmethoxysilane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OCH<sub>3</sub> sont dilués dans 100 mL d'éthanol absolu. 7.2 mL de dispersion de silice à 208 g/L et au pH voulu sont ajoutés au goutte à goutte et sous forte agitation à la solution éthanolique.

Après réaction, l'élimination de l'excès de solvant est conduite sous vide ou par centrifugation suivant l'état macroscopique du système (dispersé ou agrégé). La silice est ensuite séchée à 120 °C pendant une nuit puis le système est broyé et séché à nouveau à 120 °C pendant 48 h afin d'éliminer les espèces adsorbées. En effet, l'eau, l'éthanol et l'hexamethyldisiloxane HMDSO (seul produit d'auto-condensation du précurseur (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ont tous des températures d'ébullition inférieures à 120 °C. Afin de vérifier l'efficacité de ce protocole d'élimination, 1 g de silice hydrophobée a été lavé dans un montage extracteur soxhlet pendant 1 nuit avec 100 mL de dichloromethane / diethyl ether (1/1 vol)<sup>2</sup>. Les différences de densité de greffage mesurées n'étant pas significatives (< 10 %), cette deuxième étape de purification n'a pas été conduite sur les autres échantillons.

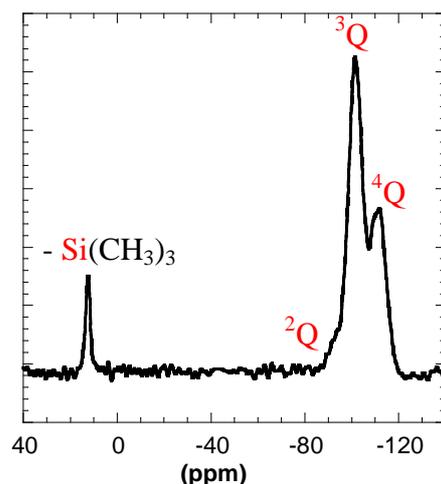
## ***1.2. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du greffage***

### **1.2.1. Détermination de la densité de greffage**

En milieu hydro-alcoolique, l'éthanol peut rentrer en compétition avec le triméthylmethoxysilane et venir s'adsorber ou se condenser à la surface des particules de silice. Plusieurs exemples d'hydrophobisation par les alcools ont en effet été mentionnés dans la littérature<sup>3,4</sup>. Cette réaction secondaire empêche ainsi toute détermination de la densité de

greffage par quantification du carbone dans l'échantillon (ATG, COT, analyse élémentaire...).

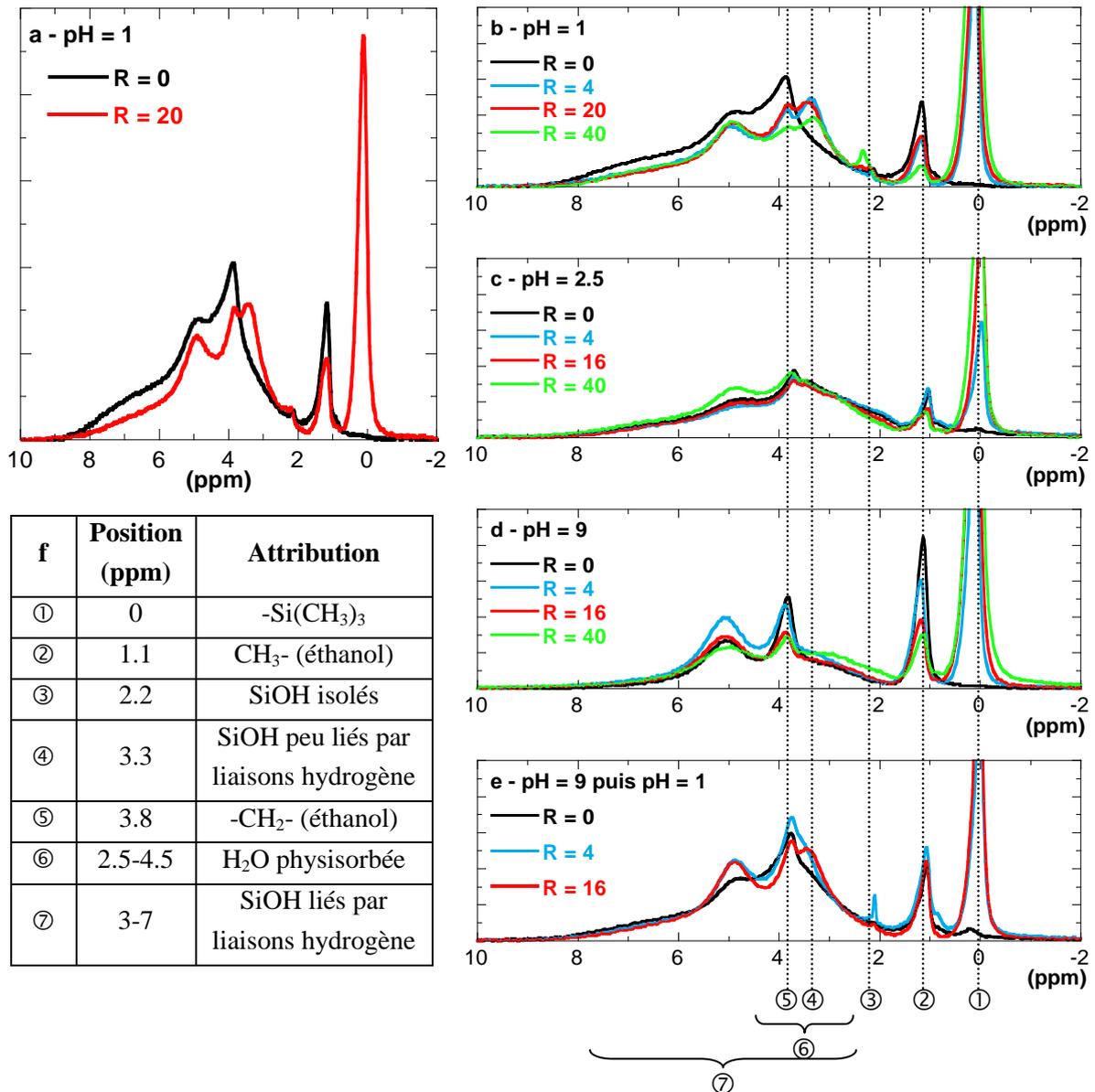
La quantification de la silanisation a donc été réalisée par RMN à l'état solide où la contribution des groupements  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  peut aisément être distinguée de celle des groupements  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  provenant de l'éventuelle condensation de l'éthanol. La RMN  $^{29}\text{Si}$  en rotation à l'angle magique (MAS) permet de quantifier efficacement les différentes unités siliciées dans l'échantillon. Néanmoins, dans le cas d'un greffage surfacique de particules, la détection des espèces liées au greffage par RMN MAS simple impulsion est souvent limitée par des problèmes de sensibilité et de temps d'acquisition, dus à la faible abondance naturelle du noyau  $^{29}\text{Si}$  et aux temps de relaxation spin-réseau relativement longs (quelques dizaines de secondes). Une séquence de polarisation croisée couplée avec la rotation à l'angle magique (RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$ ) est donc généralement utilisée. Celle-ci consiste à transférer une partie de l'aimantation des spins abondants ( $^1\text{H}$ ) vers les spins rares ( $^{29}\text{Si}$ ) via l'interaction dipolaire  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  avant l'acquisition du spectre. Ce sont alors les protons qui gèrent la dynamique de polarisation. De par leur abondance et leur temps de relaxation plus court (quelques secondes), la durée de l'acquisition peut être réduite efficacement (quelques heures tout de même). Par ailleurs, le couplage dipolaire étant d'autant plus efficace que les noyaux sont proches, la sensibilité des groupements silanols de surface ( $^2\text{Q}$  et  $^3\text{Q}$ ) ou greffons  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  dans lesquels la distance entre les noyaux Si et H est faible sera bien meilleure que celle des atomes de silicium  $^4\text{Q}$  présents au cœur des particules (dans l'hypothèse de particules non poreuses bien évidemment). La détection du greffage s'en trouve nettement améliorée. Il en résulte cependant une perte de la quantitativité dans la mesure où la sensibilité au couplage dipolaire varie en fonction des différentes unités siliciées. La Figure 1 présente un spectre RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$  caractéristique d'une silice greffée par le précurseur monofonctionnel triméthylmethoxysilane en milieu hydro-alcoolique. L'apparition d'un pic à 12.5 ppm est en bon accord avec le déplacement chimique de 12.7 ppm obtenu pour des unités  $^1\text{M}-^4\text{Q}$  est covalente<sup>5</sup>. En revanche, le produit d'hydrolyse et d'auto-condensation du triméthylmethoxysilane sont caractérisés par des signaux plus éloignés, à 15.0 et 7.5 ppm respectivement<sup>2</sup>. Le caractère covalent du greffage (présence du signal à 12.5 ppm) ainsi que l'élimination des espèces adsorbées (pas de signaux à 15.0 ou 7.5 ppm) est donc assurée.



**Figure 1** : Spectre RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$ , à vitesse de rotation 8 kHz, d'une silice greffée par le triméthylmethoxysilane.

La RMN  $^1\text{H}$  en rotation à l'angle magique (MAS) permet également d'extraire des données quantitatives sur toutes les espèces protonées, et donc potentiellement sur les groupements silanols ou greffons  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Le principal avantage réside dans la rapidité d'acquisition des spectres (quelques minutes). La résolution du signal étant d'autant plus élevée que la vitesse de rotation de l'échantillon est grande<sup>6</sup> (interactions dipolaires  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  moyennées), nous nous sommes placés à haute vitesse (29 kHz). Par ailleurs, la RMN du proton étant très sensible à l'eau, nous avons cherché à limiter sa contribution en maintenant les échantillons broyés à 120 °C. L'acquisition du spectre est lancée juste après le remplissage du rotor, qui s'effectue lui-même en sortie d'étuve.

La Figure 2-a présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  simple impulsion d'une silice hydrophile ( $R = 0$ ) et hydrophobée ( $R = 20$ ) à pH 1 et au ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  (7/93 vol/vol). L'apparition du pic vers 0 ppm à  $R = 20$  est la signature des groupements  $\text{CH}_3$  fortement blindés du greffon hydrophobe  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Il s'avère néanmoins impossible de comparer l'aire de ce pic à celui des groupements silanols de surface et d'en déduire la fraction des sites réactifs de la silice touchés par la condensation du précurseur monofonctionnel. La principale raison réside dans le fait que pour des silices fortement hydroxylées, comme la silice précipitée utilisée ici, la formation de liaisons hydrogène entre silanols géminés, vicinaux ou terminaux se caractérise par un pic très large entre 3 et 7 ppm<sup>7-9</sup>. Il est par ailleurs impossible d'exclure toute réadsorption d'eau sur les échantillons dont le signal, entre 2.5 et 4.5 ppm<sup>9</sup>, se superpose à celui des différents silanols mentionnés précédemment. Enfin, la condensation supplémentaire d'éthanol en surface des particules complique davantage l'interprétation des spectres dans la mesure où les groupements  $-\text{CH}_2-$  et probablement l'hydrogène labile de la fonction alcool sortent également dans la même gamme de déplacement chimique (Voir Figure 2-f). Le massif entre 3 et 7 ppm n'est donc pas interprétable de façon quantitative.



**Figure 2 :** (a) Spectres RMN solide ( $^1\text{H} - 29 \text{ kHz}$ ) de silices hydrophile et hydrophobée par le triméthylmethoxysilane en milieu hydro-alcoolique  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  (7/93 vol/vol) et pH 1.

(b-e) Influence du pH au même ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$ .

(f) Tableau reportant l'attribution des pics dans la gamme 0 – 8 ppm.

Afin de palier à ce problème, une référence externe a été utilisée. A chaque série de mesures, l'acquisition d'un spectre de HMDSO  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  est conduite dans les mêmes conditions expérimentales qu'un échantillon de silice. Produit de l'auto-condensation du triméthylmethoxysilane, la signature en RMN est donc identique à celle obtenue pour une silice hydrophobée (pic unique à 0 ppm). Connaissant la masse de l'échantillon de silice  $m_s$  (en supposant  $m_s = 100 \%$  silice) ainsi que l'aire du pic à 0 ppm  $A_s$ ; la masse de HMDSO  $m_{\text{ref}}$  ainsi que l'aire du pic correspondant  $A_{\text{ref}}$ , la densité surfacique de greffage peut être calculée selon l'expression suivante :

$$\text{densité de greffage} = \frac{\text{Nombre de greffons}}{m_s \times S_{spé}} = \frac{1}{m_s \times S_{spé}} \cdot \frac{2m_{ref} \times N_A}{M_{ref}} \cdot \frac{A_s}{A_{ref}} \quad (\text{eq.1})$$

où  $S_{spé}$  est la surface spécifique de la silice (140 m<sup>2</sup>/g),  $M_{ref}$  la masse molaire de la référence (HMDSO) et  $N_A$  la constante d'Avogadro.

Outre l'augmentation de l'intensité du signal à 0 ppm avec le ratio R, l'influence de l'ajout de précurseur ainsi que du pH de la dispersion initiale se manifeste également sur les déplacements chimiques compris entre 1 et 8 ppm (Figure 2–b à d).

### 1.2.2. Réactivité de l'éthanol

Il s'avère tout d'abord que la proportion d'éthanol condensée à la surface des particules, repérée par sa signature en RMN <sup>1</sup>H à l'état solide à 1.1 et 3.8 ppm (ainsi qu'une contribution plus diffuse des protons labiles de la fonction alcool), varie en fonction du ratio et du pH. L'intensité du pic à 1.1 ppm diminue en effet avec le ratio R ce qui suggère que la cinétique de condensation du triméthylmethoxysilane est plus rapide que celle de l'éthanol. L'hydrophobisation des particules de silice pourra ainsi résulter d'une compétition de greffage entre les deux précurseurs en présence que sont l'alcool et l'alkylalcoxysilane. Concernant le pH, l'évolution de l'intensité I du signal de l'éthanol est la suivante :  $I_{pH\ 2.5} \ll I_{pH\ 1} < I_{pH\ 9}$ . Cette dépendance en pH sera détaillée dans le paragraphe 1.3.3.

### 1.2.3. Impact du greffage sur les groupements silanols de la silice

La signature RMN des silanols est modifiée par le greffage (cf résonances 3, 4 et 7 de la Figure 2). En supposant une quantité d'eau résiduelle adsorbée similaire pour tous les échantillons après séchage à 120 °C, la comparaison de l'aire du massif entre 2 et 8 ppm traduit la propension des hydroxyles de surface à former des liaisons hydrogène. La contribution de l'éthanol dans l'aire totale du signal, bien que non négligeable, ne perturbe pas les évolutions qualitatives observées. Nous retrouvons en effet une aire du massif d'autant plus importante que le pH est faible et donc que la surface des particules est hydroxylée. A pH 1, la présence de sites neutres -SiOH et doublement protonés -SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> conduit à une intensité et à une largeur du signal nettement supérieures au système à pH 9 où environ 20 % des sites de surface sont déprotonés (-SiO<sup>-</sup>). Cette interprétation est facilement confirmée en abaissant le pH après hydrophobisation, de pH 9 à pH 1. On retrouve bien la forte amplitude du massif correspondant aux hydroxyles en liaison hydrogène (cf résonance 7 Figure 2-e).

Au-delà de cette observation triviale, il est intéressant de noter que la distribution des groupements hydroxyles est modifiée par la réaction d'hydrophobisation comme le souligne l'apparition d'un pic supplémentaire vers 3.3 ppm pour  $R \geq 4$  et pH 1 (Figure 2-b). Des travaux menés sur des silices équilibrées en atmosphère sèche<sup>9</sup> ou traitées à haute température

afin d'amorcer la deshydroxylation de leur surface<sup>7</sup> ont montré un affinement de plus en plus marqué du signal des silanols jusqu'à se réduire à un pic fin vers 1.8 ppm. Ce dernier est alors attribué aux silanols isolés, donc non liés par liaisons hydrogène avec leur environnement (autres groupements silanols ou molécules d'eau généralement). Dans notre système, les silices hydrophobées ne présentent pas de groupements silanols isolés notables. L'apparition d'un signal vers 2.2 ppm dans certains cas demeure en effet très peu intense et négligeable devant la contribution des silanols qui interagissent avec leurs voisins (la surface d'une silice précipitée reste fortement hydroxylée même à 120 °C) ou celle des silanols sur lesquels une réadsorption d'eau a pu avoir lieu. Le décalage de déplacement chimique conduisant à l'apparition d'un pic caractéristique vers 3.3 ppm lors de l'hydrophobisation tient cependant compte d'une diminution partielle des liaisons hydrogène. Nous pensons que celle-ci est liée à la protection qu'offrent les greffons hydrophobes aux groupements silanols à proximité. Cette nouvelle population de silanols n'est observée que pour les systèmes à pH 1 fortement hydroxylés. En revanche, l'acidification des silices après hydrophobisation, de pH 9 à pH 1, permet à nouveau de la faire apparaître.

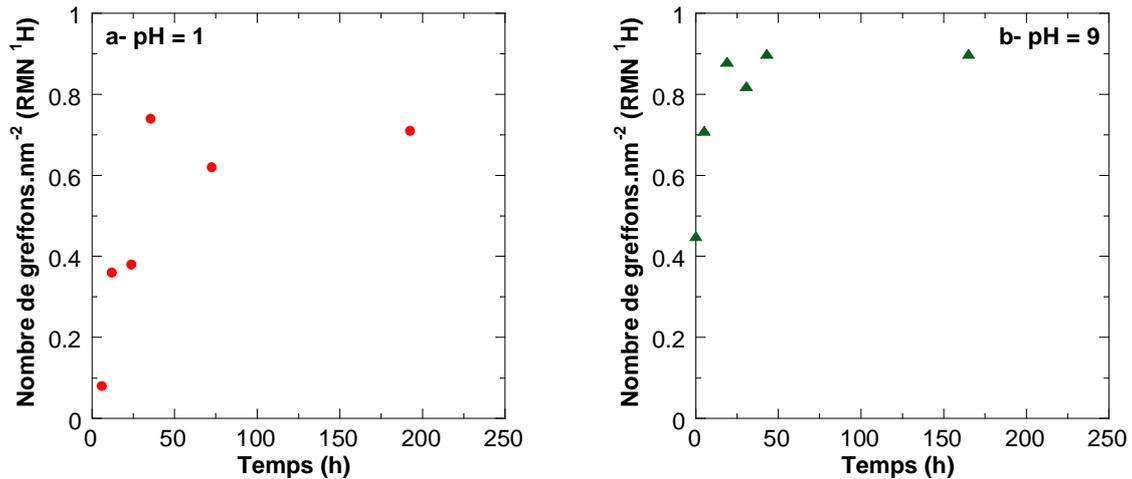
#### **1.2.4. Conclusion**

La RMN MAS du proton permet de déterminer de façon quantitative la densité surfacique de greffage tant des précurseurs que de l'éthanol en surface des silices séchées. Par la suite, cette méthode sera utilisée pour étudier l'efficacité de greffage.

### ***1.3. Impact des paramètres réactionnels sur l'efficacité du greffage***

#### **1.3.1. Durée de la réaction**

La cinétique de greffage dépend de nombreux paramètres tels que la fraction d'eau ou le pH de la dispersion de silice ajoutée. Afin de s'assurer d'obtenir la conversion totale du précurseur avant séchage du système (soit greffé à la surface des particules soit auto-condensé), nous avons en premier lieu cherché à évaluer la cinétique de greffage dans les conditions d'hydrolyse les plus lentes, c'est-à-dire en milieu hydro-alcoolique à ratio H<sub>2</sub>O / EtOH faible (7/93 vol/vol). Nous obtiendrons ici une durée minimum de réaction conservatrice puisque l'hydrolyse-condensation du précurseur en milieu plus fortement aqueux ne pourra qu'être plus rapide. Ce suivi cinétique en présence d'une concentration finale en silice de 14 g/L, à un ratio R = 8, à pH 1 et 9 est présenté en Figure 3. Il s'avère que l'équilibre est atteint plus rapidement à pH 9 qu'à pH 1 ce qui témoigne d'un mécanisme d'hydrolyse-condensation catalysé plus efficacement en milieu basique. Un minimum de 50 heures de réaction est tout de même nécessaire dans ce cas. Un maintien sous agitation durant **7 jours** nous permettra donc de nous affranchir de tout effet cinétique.



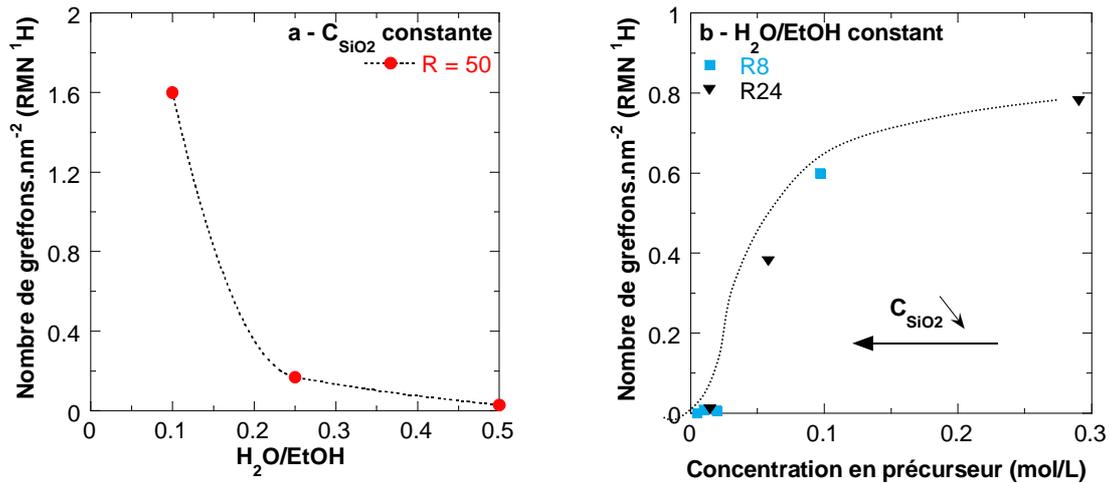
**Figure 3 :** Influence du pH sur la cinétique de greffage.  
 $C_{\text{SiO}_2} = 14 \text{ g/L}$ ,  $R = 8$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} (7/93 \text{ vol/vol})$ .

### 1.3.2. Fraction d'eau

L'impact des ratios  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{précurseur}$  est étudié.

En présence de solvant anhydre, l'hydrolyse du précurseur ne peut avoir lieu qu'au contact des particules de silice présentant une couche d'eau adsorbée en leur surface. Il s'ensuit que l'étape de condensation a lieu majoritairement entre les particules et le précurseur hydrolysé (greffage). Au contraire, une augmentation de la fraction d'eau dans le milieu conduit à une hydrolyse du précurseur rapide et insensible à la présence de particules de silice. C'est cette fois l'auto-condensation du précurseur qui sera privilégiée et la densité de greffage diminuera. On peut donc supposer une influence notable du ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , toutes choses égales par ailleurs, sur l'efficacité de greffage. De fait, comme l'indique la Figure 4-a, 25 % volumique d'eau suffisent à inhiber totalement l'hydrophobisation des particules.

En ce qui concerne le ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{précurseur}$ , à fraction d'eau ( $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} 7/93 \text{ vol/vol}$ ) et ratio  $R$  ( $R = 8$  et  $24$ ) imposés, les expériences réalisées montrent que la densité de greffage chute rapidement et s'annule pour des concentrations en précurseurs inférieures à  $0.05 \text{ mol/L}$  (Figure 4-b). Par ailleurs, les expériences menées à deux ratios différents ( $R = 8$  et  $R = 24$ ) suivent une évolution similaire ce qui traduit le fait que la densité de greffage est bien pilotée par le ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{précurseur}$  et non par le ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{silice}$ . En résumé, en présence de 7 % volumique d'eau et d'une dispersion de silice faiblement concentrée ( $C_{\text{SiO}_2} \leq 14 \text{ g/L}$ ), la propension du milieu à hydrolyser le précurseur, fonction du ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{précurseur}$ , impose la densité de greffage. La dispersion aqueuse de silice dialysée pouvant difficilement être concentrée au-delà de  $200 \text{ g/L}$ , nous n'avons pu étudier l'influence d'une augmentation de concentration en particules dans des conditions de ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  similaires. Néanmoins, l'évolution obtenue en Figure 4-b semble se stabiliser.

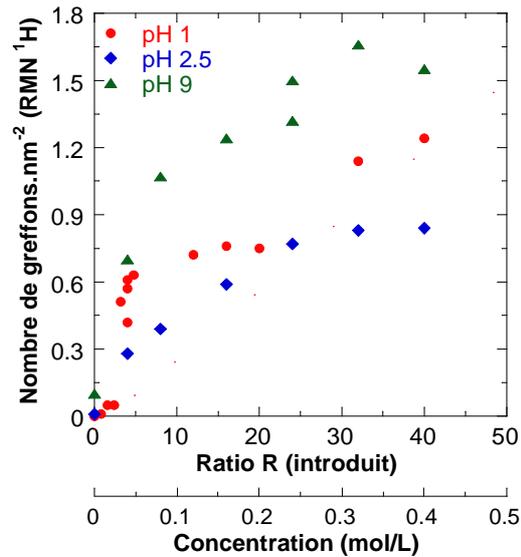


**Figure 4 :** (a) Influence du ratio H<sub>2</sub>O / EtOH, à C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 14 g/L et R = 50 constants, sur la densité de greffage. pH 9. (b) Influence de C<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, à H<sub>2</sub>O / EtOH constant (7/93 vol/vol) sur la densité de greffage. La concentration en précurseur a été ajustée pour imposer un ratio R constant (R = 8 ou R = 24). pH 1.

### 1.3.3. pH de la dispersion de silice

La densité de greffage est favorisée aux ratios H<sub>2</sub>O/EtOH faibles (7/93 vol/vol). Nous nous sommes donc placés dans ces conditions pour étudier l'influence du pH initial de la dispersion de silice sur la réaction d'hydrophobisation. La Figure 5 confirme tout d'abord l'augmentation de la densité de greffage avec le ratio R, et donc la concentration en précurseur dans le milieu. La dépendance en pH est également très marquée et suit l'évolution : pH 2.5 < pH 1 < pH 9. La même tendance avait été observée pour la condensation d'éthanol (Figure 2-b à d et paragraphe 1.2.2). La densité de greffage, maximale à pH 9 et pour un ratio R ≥ 30, atteint environ 1.6 greffons/nm<sup>2</sup>. En comparaison, des densités de greffage maximales comprises entre 1.86 et 2.2 groupements -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/nm<sup>2</sup> ont été obtenues expérimentalement ou par simulation<sup>10-12</sup>. L'encombrement stérique d'un tel groupement est le facteur limitant au greffage.

Notons enfin que l'allure des courbes est également très dépendante du pH. La pente à l'origine, tout d'abord, est très inférieure à pH 2.5 qu'aux deux conditions extrêmes ce qui traduit une cinétique de réaction plus faible. Elle est en revanche similaire à pH 1 et pH 9. L'efficacité de greffage est cependant inférieure à pH 1 puisque l'on observe un plateau à 0.7 greffons/nm<sup>2</sup> (plateau).



**Figure 5 :** Influence du pH de la dispersion de silice, à H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol) et C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 14 g/L constants.

#### 1.3.4. Résumé et discussion

Dans les conditions expérimentales utilisées, la réaction de greffage est lente et peut prendre plusieurs jours à l'ambiante. Les rapports H<sub>2</sub>O/EtOH et H<sub>2</sub>O/précurseurs paramètrent l'efficacité du greffage. La réaction dépend fortement du pH : pH 2.5  $\ll$  pH 1 < pH 9. Ce dernier point mérite d'être discuté.

La réaction de greffage fait suite à un mécanisme d'hydrolyse-condensation du précurseur. Ces deux étapes étant catalysées en milieu acide et basique, il est logique de retrouver un minimum de réactivité au point de charge nulle de la silice (pH 2.5). L'efficacité accrue du greffage à pH 9 par rapport au cas à pH 1 est néanmoins surprenante et généralement en désaccord avec la littérature. En effet, l'hydrolyse d'alkylalcoxysilanes monofonctionnels est catalysée de façon beaucoup plus efficace en milieu acide qu'en milieu basique de par le fait que les groupements méthyles électro-donneurs stabilisent mieux l'état de transition pentavalent chargé positivement, obtenu en milieu acide, que celui chargé négativement, obtenu en milieu basique<sup>13-15</sup> (voir paragraphe 3.2.1 du chapitre 1).

Dans notre situation où les mesures expérimentales de densité de greffage sont contre-intuitives, deux hypothèses peuvent être formulées. La première concerne le traitement thermique à 120 °C effectué sur les silices afin de les sécher et d'éliminer les espèces adsorbées. En effet, il est reporté dans la littérature que des traitements thermiques entre 80 °C et 200 °C<sup>16-18</sup> peuvent influencer la condensation du précurseur à la surface de la silice. Il est possible que l'impact de cette étape diffère en fonction du pH. Une deuxième hypothèse plus probable serait que la différence d'efficacité de greffage soit plutôt liée à l'état de dispersion des particules de silice qui varie en fonction du pH et qui, par conséquent, peut

influer sur l'accessibilité des précurseurs monofonctionnels à la surface à modifier. Dans cette optique, une étude de l'agrégation en fonction de la densité de greffage et du pH a été menée.

## 2. Agrégation

### 2.1. Etat de dispersion associé au greffage

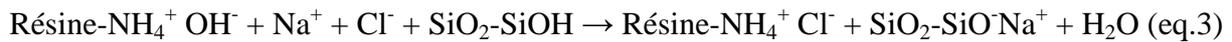
En l'absence de précurseur monofonctionnel, la silice diluée à 14 g/L en milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol) demeure dispersée quel que soit le pH initial. L'ajout de triméthylmethoxysilane, en revanche, influence l'état de dispersion de la silice différemment selon le pH du milieu. A pH 9, malgré une densité de greffage élevée et donc la présence de fortes interactions hydrophobes, les répulsions électrostatiques prédominent toujours et la stabilité colloïdale est maintenue. A pH 2.5, près du point de charge nulle, la densité surfacique de charges des particules est très faible mais les silices hydrophobées demeurent dispersées. Les forces répulsives résiduelles peu écrantées (concentration en sels faible) prédominent toujours sur les interactions attractives dans le milieu. A pH 1 en revanche, une agrégation forte est engendrée dès un ratio R = 3 et le système sédimente rapidement. Cette agrégation se déclenche d'autant plus rapidement que le ratio R est élevée. A R = 8 par exemple, la déstabilisation a lieu au bout de 12 heures environ, lorsque 50 % de la densité de greffage maximale est atteinte (voir Figure 3-a). Il s'avère donc que les particules commencent à s'agréger avant que la modification chimique de surface ne soit complète.

### 2.2. Réversibilité de l'agrégation : influence du pH

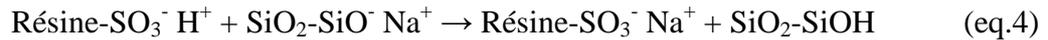
#### 2.2.1. Principe

Nous avons cherché dans un second temps à étudier le caractère permanent ou réversible de l'agrégation lors de cycles de pH entre pH 1 et pH 9, en fonction du pH initial auquel est effectué la réaction d'hydrophobisation. Usuellement ajusté par ajout d'une solution acide ou basique, le changement de pH s'accompagne d'une augmentation croissante de la force ionique au cours des cycles. Il s'ensuit un écrantage progressif et irréversible des répulsions électrostatiques ce qui empêche d'étudier l'influence du pH seul. Pour y remédier, les cycles de pH ont été effectués à l'aide de résines échangeuses d'ions dont le principe est le suivant :

① Montée en pH de pH 1 à pH 9 : L'utilisation de résine échangeuse d'anions *Ambersep 900* (groupements amines quaternaires) permet une basification du milieu par échange avec les contre-ions négatifs monovalents Cl<sup>-</sup> des sites de surface doublement protonés -SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> (eq.2) ou les sels en excès (eq.3). La conductivité des solutions chute jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0.02 mS/cm.



② Descente en pH jusqu'à pH 3-4 : L'utilisation de résine échangeuse de cations *Amberlite IR 120* (groupements acides sulfoniques) permet une acidification du milieu par échange avec les contre-ions positifs monovalents  $\text{Na}^+$  des silanolates formés (eq.4). Le pH diminue jusqu'à 3-4 lorsque tous les ions sodium présents ont été échangés.



③ Descente en pH jusqu'à pH 1 : Afin d'atteindre une valeur de pH finale de 1, du  $\text{NaCl}$  (s) est ajouté progressivement en présence d'un large excès de résine afin de poursuivre la réaction d'échange. La conductivité est alors très élevée, de l'ordre de 10 mS/cm.

↻ ① : Les ions sodium ajoutés en excès lors de l'étape ③ permettent la remontée en pH. On s'assure que la conductivité de la solution est inférieure à 0.05 mS/cm.

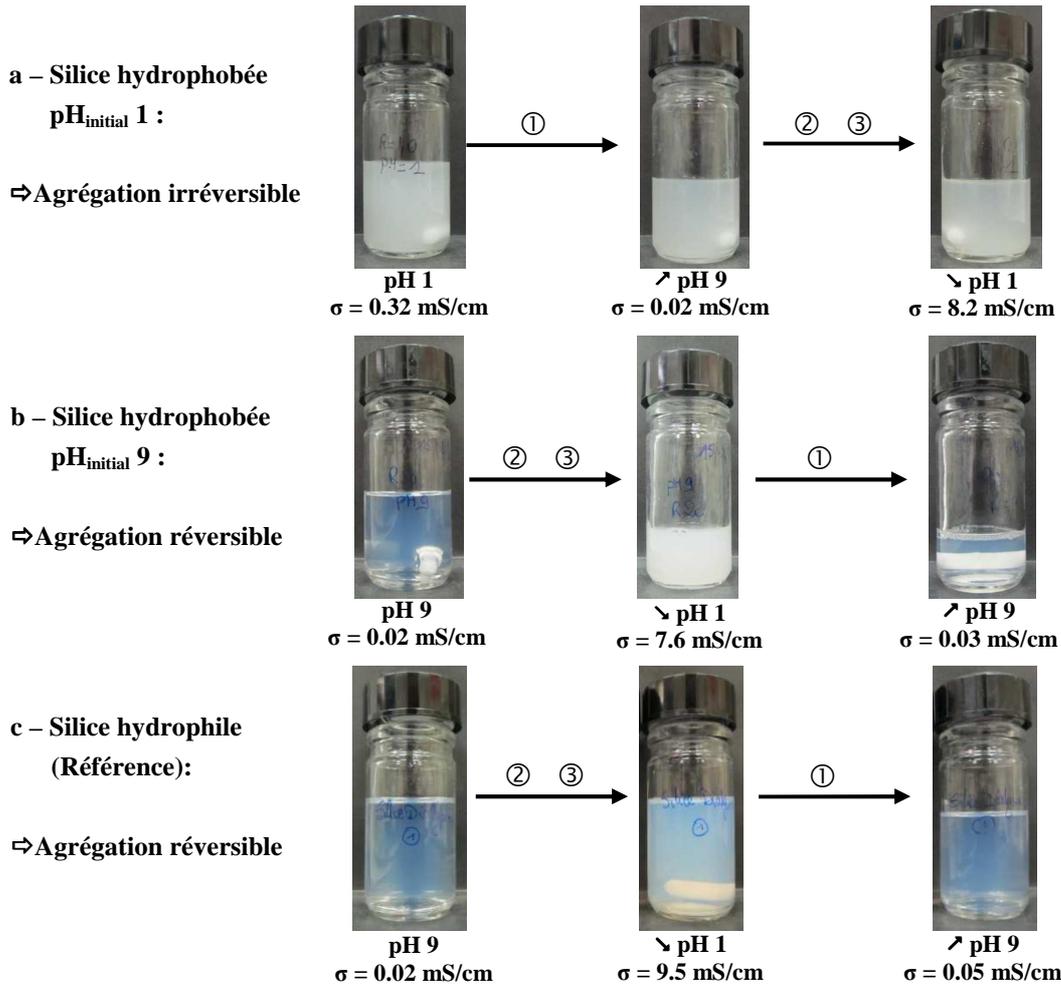


Remarque 1 : Les résines échangeuses d'ions commerciales sont des copolymères styrene/divinylbenzene fonctionnalisés. Elles doivent nécessairement être lavées dans de l'eau déionisée afin d'éliminer les monomères ou chaînes courtes résiduels. Afin de ne pas augmenter le ratio  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  lors de l'ajout des résines et induire une agrégation par modification de la polarité du solvant, ces dernières sont transférées progressivement dans l'éthanol et filtrées sur Büchner.

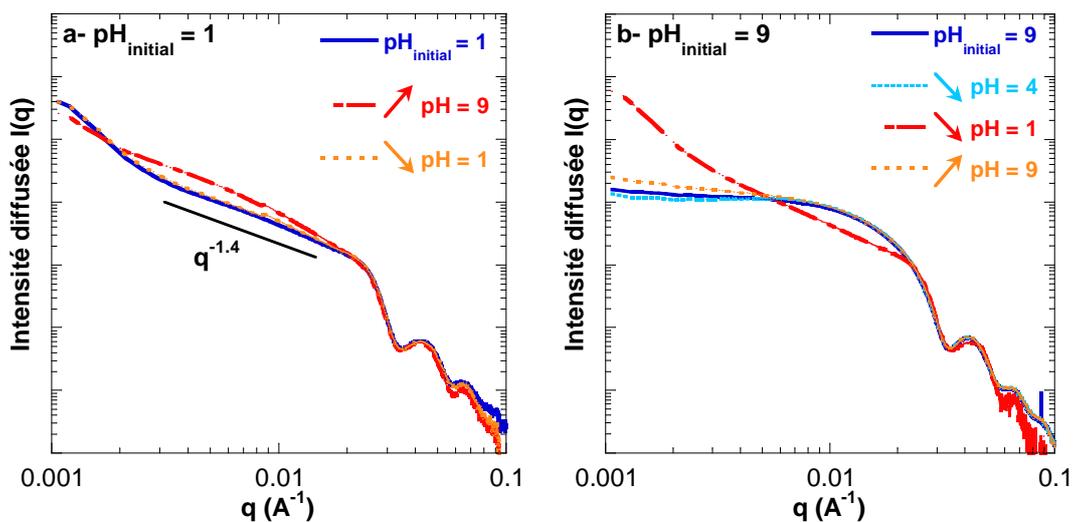
Remarque 2 : Pour cette expérience, les suspensions ne sont pas séchées et en conséquence, le précurseur non réagi et le produit d'auto-condensation (HMDSO) sont toujours présents.

### 2.2.1. Résultats

Ces cycles ont été conduits sur des silices hydrophobées à  $\text{pH}_{\text{initial}} = 1$ , où le système est fortement agrégé, ainsi qu'à  $\text{pH}_{\text{initial}} = 9$ , où la stabilité colloïdale est maintenue. La Figure 6 présente les observations macroscopiques pour ces deux systèmes à densité de greffage identique (1.2 greffons/nm<sup>2</sup>) et la Figure 7, les intensités diffusées correspondantes.



**Figure 6 :** Etude macroscopique de la réversibilité de l'agrégation en milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O/EtOH (7/93 vol/vol) et C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 14 g/L. (a) pH<sub>initial</sub> 1 et 1.2 greffons/nm<sup>2</sup>, (b) pH<sub>initial</sub> 9 et 1.2 greffons/nm<sup>2</sup>, (c) Silice hydrophile référence. Les mesures de conductivité sont reportées.



**Figure 7 :** Intensités diffusées des systèmes correspondants à la Figure 6. (a) pH<sub>initial</sub> 1 et 1.2 greffons/nm<sup>2</sup>, (b) pH<sub>initial</sub> 9 et 1.2 greffons/nm<sup>2</sup>. Il est à noter que la rupture de pente observée à  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  est simplement due à la soustraction du signal du solvant référence qui, par rapport aux échantillons très dilués en silice, présente une contribution non négligeable à ces faibles valeurs de  $q$ .

Lorsque la réaction de greffage est effectuée à  $\text{pH}_{\text{initial}} 1$ , la diminution de force ionique et augmentation de la densité surfacique de charges induites par la montée en pH jusqu'à pH 9 ne permettent pas la redispersion des particules de silice modifiées. Le caractère irréversible de l'agrégation est confirmé par les expériences SAXS effectuées sur les mêmes échantillons. Même à pH 9, l'intensité augmente continuellement aux faibles valeurs de  $q$  de par les corrélations associatives entre particules dans des structures de plus grandes dimensions. Rebasculer le système à pH 1 permet de retrouver parfaitement le profil de diffusion initial.

Lorsque la réaction de greffage est effectuée à  $\text{pH}_{\text{initial}} 9$ , la silice hydrophobée dispersée le reste jusqu'à pH 3-4 lorsque tous les ions sodium ont été échangés. Ce n'est que lors de l'ajout de NaCl(s), où le pH vaut 1 et la force ionique est très élevée, que le système s'agrège. Néanmoins, la remontée en pH s'accompagne d'une redispersion quasi immédiate (quelques secondes sous agitation) des particules de silice. Lorsque plusieurs cycles successifs sont conduits, la redispersion à pH basique est de moins en moins efficace dans la mesure où l'ajout de sel NaCl(s) n'est jamais parfaitement compensé au cycle suivant. La force ionique augmente alors légèrement à chaque cycle. Les profils de diffusion obtenus pour les différents échantillons corrélaient parfaitement les observations macroscopiques et le caractère réversible de l'agrégation. Notons enfin que l'état agrégé ( $\text{pH}_{\text{initial}} 9 \searrow \text{pH} 1$ ) se superpose à celui obtenu naturellement lorsque le pH initial de la réaction est acide ( $\text{pH}_{\text{initial}} 1$ ). La structure locale des agrégats, que ces derniers soient formés au cours de la réaction de greffage ou par un basculement ultérieur du pH, est donc similaire.

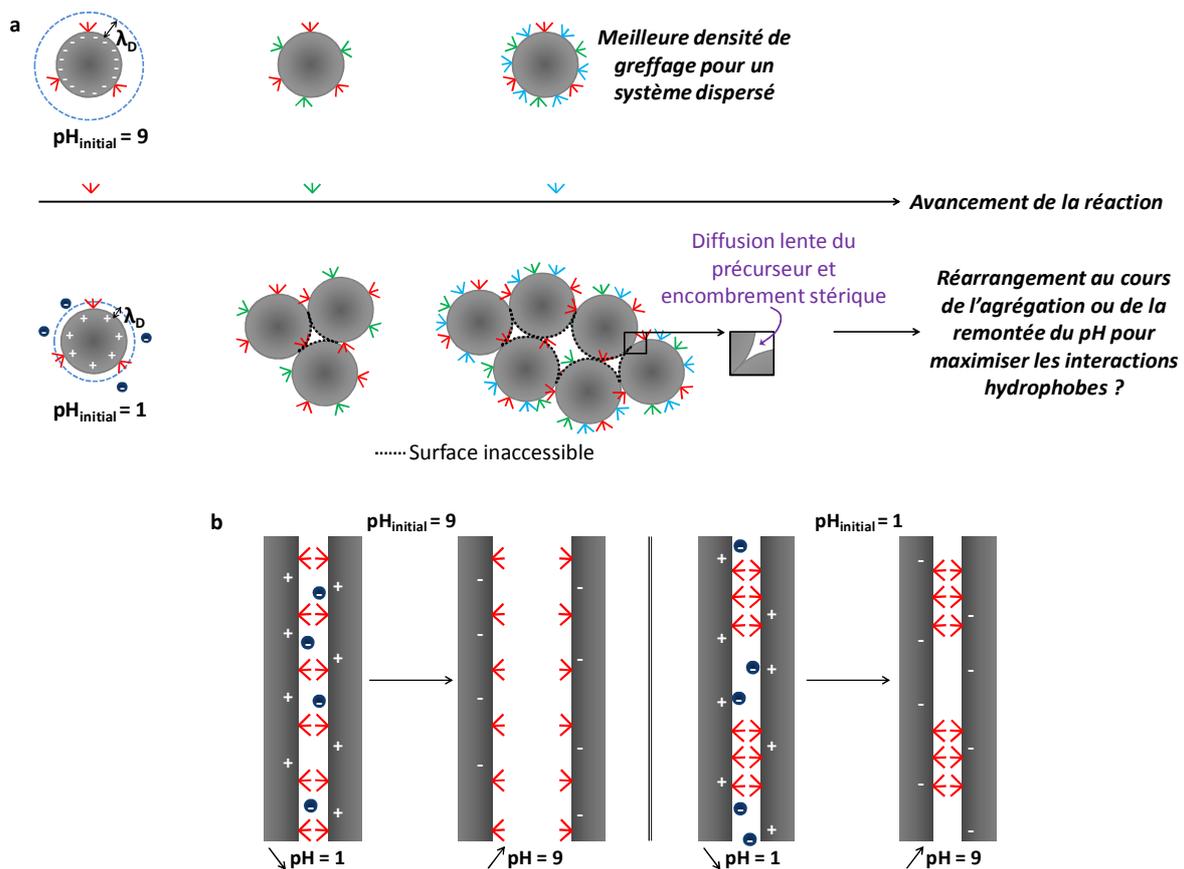
Enfin, la silice hydrophile présente une agrégation réversible dominée par les variations de portée des interactions électrostatiques entre pH 1 et pH 9.

Pour obtenir une densité de greffage équivalente ( $1.2 \text{ greffons/nm}^2$ ), l'efficacité de la réaction dépendant du pH, différentes concentrations en précurseur ont dû être utilisées. En conséquence, les échantillons contiennent différentes concentrations en précurseur n'ayant pas réagi et en HMDSO (produit d'auto-condensation). Nous nous sommes donc assurés qu'à même ratio R (et donc densité de greffage inférieure à  $\text{pH}_{\text{initial}} 1$  qu'à  $\text{pH}_{\text{initial}} 9$ ), la remontée en pH occasionnait bien une redispersion à  $\text{pH}_{\text{initial}} 9$  mais que le système à  $\text{pH}_{\text{initial}} 1$  demeurait agrégé.

Cet état déstabilisé se maintient sur des temps longs à température ambiante et témoigne d'interactions entre particules plus fortes lorsque la réaction d'hydrophobisation est réalisée en pH acide. Néanmoins, les interactions hydrophobes à l'origine de l'agrégation étant non covalentes, la redispersion a été possible par ultrasons (30 min à 40 kHz), ce qui est conforme à la littérature<sup>19, 20</sup>.

### 2.3. Discussion sur l'homogénéité du greffage

Suivant le pH initial de la réaction d'hydrophobisation, une évolution contre-intuitive de la densité de greffage (Figure 5) ainsi qu'une modulation de la force des interactions entre particules sont obtenues (Figure 6). Ces résultats expérimentaux pourraient s'expliquer en termes de différences d'homogénéité de greffage, schématisé en Figure 8.



**Figure 8 :** (a) Influence de la stabilité colloïdale sur l'homogénéité de greffage. (b) Influence de l'homogénéité de greffage locale sur le caractère réversible ou permanent de l'agrégation.

A  $\text{pH}_{\text{initial}} 9$ , le triméthylmethoxysilane est soluble dans le milieu hydro-alcoolique  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  (7/93 vol/vol) choisi et les répulsions électrostatiques assurent la stabilité des particules de silice, même fortement hydrophobées. Pour rappel, la cinétique de greffage est gouvernée par les vitesses d'hydrolyse et de condensation du précurseur mais aussi par l'accessibilité du précurseur à la surface à modifier. Tout d'abord, la cinétique d'hydrolyse des alkylalcooxysilanes monofonctionnels étant très faible en milieu basique (étape limitante), la réaction d'hydrophobisation a été poursuivie pendant 7 jours afin de s'assurer de la conversion complète du précurseur introduit. S'ensuit alors la condensation du précurseur. En milieu fortement aqueux, l'auto-condensation y est favorisée ce qui explique que le greffage ne soit effectif qu'en large excès d'agent de couplage ( $R \geq 30$  pour les densités de greffage

maximales). Néanmoins, les particules de silice étant non poreuses et bien dispersées, l'accessibilité du précurseur est aisée. On s'attend donc à une répartition homogène des greffons sur la surface des particules et à une augmentation continue de la densité de greffage jusqu'à des valeurs proches du maximum de recouvrement. Nous avons trouvé expérimentalement une densité de greffage maximale de 1.6 greffons/nm<sup>2</sup>, légèrement inférieure mais cohérente avec les données de la littérature. Cette homogénéité de greffage, où groupements silanols et greffons hydrophobes s'alternent est également cohérente avec l'agrégation faible et réversible lors des cycles de pH effectués en présence de résines échangeuses d'ions. Localement, la force des interactions est faible et l'ionisation de la surface à pH 9 l'emporte.

A pH<sub>initial</sub> 1, l'écrantage important des charges de surface conduit à une agrégation du système au cours de l'hydrophobisation. La surface inaccessible aux précurseurs suivants (porosité intra-agrégats fermée) augmente donc avec le temps. Les zones de contacts entre particules, fortement concaves, où la diffusion du précurseur est ralentie et l'encombrement stérique important, présentent également une prédisposition moindre vis-à-vis du greffage. Aussi, bien que la cinétique d'hydrolyse du triméthylmethoxysilane soit favorisée en milieu acide, la réaction de greffage (condensation du précurseur à la surface des particules), elle, ne l'est pas. L'auto-condensation s'avère alors plus aisée ce qui, combiné à la diminution de surface réactive, pourrait expliquer que la densité de greffage soit toujours plus faible en milieu acide qu'en milieu basique. De ce fait, une répartition beaucoup plus hétérogène des greffons peut être attendue, avec des zones peu denses (faible accessibilité du précurseur) et des zones de densité de greffage maximale (surface convexe des particules). Nous pensons alors que la présence de ces « patches hydrophobes » engendre des interactions hydrophobes locales beaucoup plus fortes qui maintiennent la structure agrégée même lorsque les répulsions électrostatiques sont importantes (remontée du pH de la solution à pH 9).

Remarque 1 : Il n'est pas à exclure le réarrangement des particules afin de concentrer les « patches hydrophobes » dans le cœur des agrégats et de présenter les zones plus hydrophiles au solvant polaire. Ce réarrangement pourrait s'effectuer pendant la réaction de greffage ou lors de la remontée du pH à pH 9 où la surface est ionisée.

Tous ces résultats demeurent indirects quant à une différence de répartition des greffons hydrophobes en fonction du pH. Il s'avère néanmoins très difficile d'en apporter la preuve irréfutable.

Remarque 2 sur l'inhomogénéité de greffage à pH<sub>initial</sub> 1 (discontinuité de la courbe de densité de greffage) : L'évolution de la densité de greffage en fonction du ratio R est continue à pH 9 mais présente un plateau à partir de 0.7 greffons/nm<sup>2</sup> en condition acide. La cinétique de greffage ne réaugmente significativement que pour de forts ratios introduits ( $R \geq 30$ ) (Figure

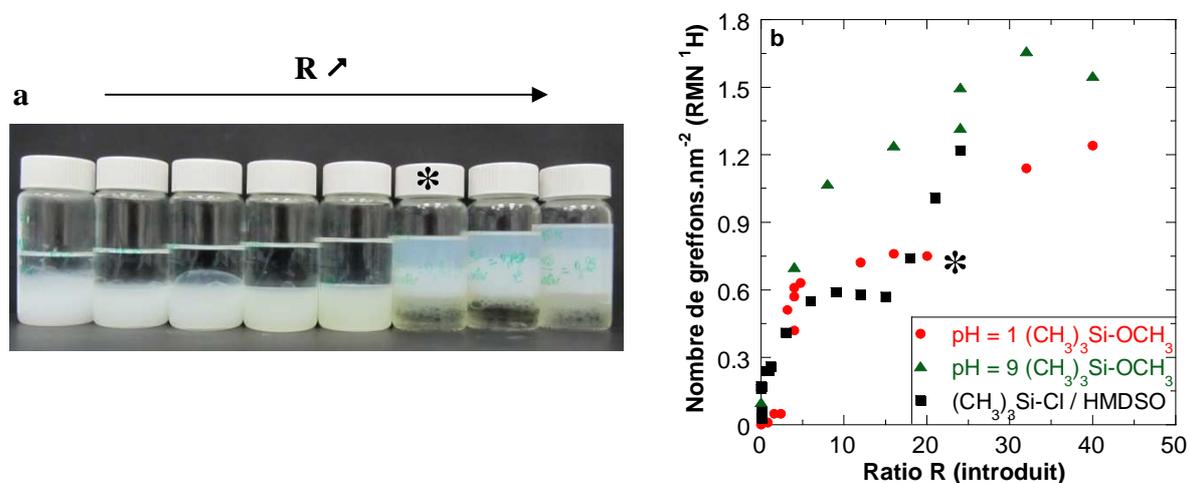
5). Afin d'expliquer cette discontinuité observée uniquement à pH 1, nous avons étudié l'efficacité de greffage du triméthylchlorosilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$ . Partant d'une silice à pH neutre, la libération de HCl lors de l'hydrolyse de ce précurseur conduit en effet à une forte acidification du milieu. Nous nous sommes inspirés des travaux de Schwertfeger et al. sur l'hydrophobisation d'aérogels en milieu biphasique  $\text{H}_2\text{O} / (\text{HMDSO} + \text{triméthylchlorosilane})$  afin d'éviter les étapes de changement de solvant ou de séchage supercritique usuellement entreprises lors de la synthèse d'aérogels<sup>21</sup>. Le principe est de mettre en contact le gel formé dans l'eau ainsi qu'un mélange HMDSO + triméthylchlorosilane. Lors du greffage, l'eau se trouve progressivement expulsée des pores du gel et est remplacée par le HMDSO, réduisant ainsi très fortement les forces capillaires lors du séchage.

De façon analogue, nous avons mis en contact 5 mL d'une dispersion de silice (10 % massique, pH 7) avec un mélange de 5 mL de HMDSO et du triméthylchlorosilane. Le ratio R, toujours défini comme le ratio molaire entre le précurseur organique et le nombre total de groupements silanols à la surface des nanoparticules, a été varié entre 0 et 24. Après agitation pendant 48 h, les échantillons biphasiques présentent un gradient d'hydrophobicité. La Figure 9-a montre en effet qu'aux faibles valeurs de ratio R, la silice agrégée demeure dans la phase aqueuse (phase inférieure) tandis qu'à partir de  $R = 18$  (\*), la silice est suffisamment hydrophobe pour migrer dans la phase organique (phase supérieure). Notons que la phase aqueuse dénuée de silice est jaune, signe d'une très forte concentration en HCl. La silice est ensuite récupérée, lavée par centrifugation / redispersion dans l'éthanol afin d'éliminer l'excédent de sels, puis séchée à 120 °C pendant 48 h.

La mesure de la densité de greffage de ces silices modifiées, en fonction du ratio R introduit, est présentée en Figure 9-b. On retrouve un plateau vers 0.6 greffons/nm<sup>2</sup>, tout comme ce qui était observé lors de l'hydrophobisation en milieu hydro-alcoolique à pH<sub>initial</sub> 1. La différence se situe néanmoins à partir du ratio  $R = 18$  (\*) où une brusque réaugmentation de l'efficacité de greffage apparaît en milieu biphasique  $\text{H}_2\text{O} / \text{HMDSO}$ . Pour ce ratio justement, la silice hydrophobée se trouve désormais en phase organique où les interactions silice hydrophobée / solvant deviennent plus favorables. On peut donc s'attendre à un état d'agrégation moins important des particules ainsi qu'à une condensation plus efficace du précurseur sur les particules. En phase organique, l'eau nécessaire à l'hydrolyse est en effet majoritairement adsorbée à la surface de la silice ce qui rend cette interface plus active. On en conclut donc que l'apparition du plateau aux plus faibles ratios R est bien reliée à l'augmentation de l'auto-condensation du précurseur par les problèmes d'accessibilité dans des structures agrégées et milieux fortement aqueux.

En résumé, pour le système en milieu hydro-alcoolique à pH<sub>initial</sub> 1, une densité de greffage de 0.6 greffons/nm<sup>2</sup> conduit à une agrégation forte limitant l'accès du précurseur. L'excédant s'auto-condense alors de façon presque exclusive et la densité de greffage stagne. Ce n'est que pour des concentrations très élevées ( $R \geq 30$ ) qu'il est possible de franchir

partiellement cette barrière stérique. Dans le cas non agrégé (pH 9), les encombrements stériques sont plus faibles et aucun plateau n'est observé.



**Figure 9 :** (a) Photos des échantillons correspondant au greffage par le triméthylchlorosilane. (b) Evolution de la densité de greffage pour le triméthoxyméthylsilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OCH}_3$  en milieu hydro-alcoolique (pH 1 et pH 9) et pour le triméthylchlorosilane en milieu biphasique  $\text{H}_2\text{O} / \text{HMDSO}$  (50/50).

## 2.4. Conclusion

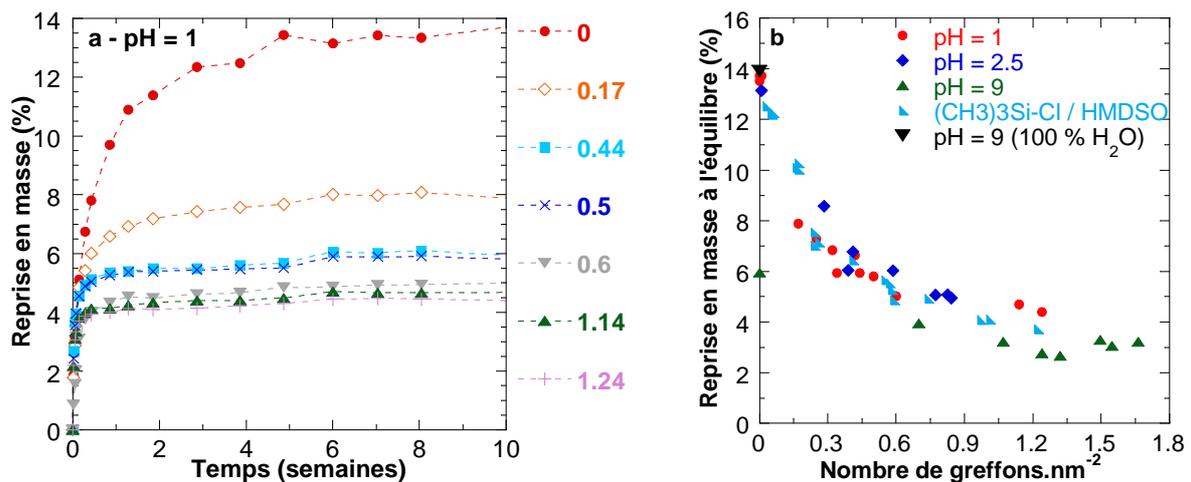
De par sa faible réactivité en milieu fortement aqueux et basique, le mono-alkylalcoxysilane ne permet pas d'hydrophobisation avec un bon rendement. En milieu acide, c'est l'agrégation prématurée des particules qui constitue un facteur limitant et source éventuelle d'inhomogénéités de greffage. L'agrégation se trouve donc favorisée lors du greffage de particules dispersées.

## 3. Caractère hydrofuge des poudres séchées

Pour évaluer le caractère hydrofuge des poudres séchées, des mesures de reprise en masse ont été effectuées à 25 °C et 80 % d'humidité relative (enceinte climatique) sur des silices modifiées et préalablement séchées. Après 48 heures à 120 °C pour éliminer l'eau adsorbée, l'échantillon est placé en enceinte climatique (25 °C et  $R_H = 80\%$ ). La Figure 10-a présente les cinétiques de reprise en eau pour des silices modifiées par le triméthylmethoxysilane à  $\text{pH}_{\text{initial}} 1$ , à des densités de greffage croissantes. Aux temps courts, les courbes se superposent puis divergent suivant l'hydrophilie de l'échantillon jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Celui-ci n'est atteint qu'au bout de plusieurs semaines pour la silice purement hydrophile tandis que quelques jours suffisent aux silices les plus hydrophobées. Cette différence de cinétique est liée au caractère hydrophile/hydrophobe des

silices ainsi qu'à la porosité du réseau séché qui influe sur la vitesse de diffusion de l'eau au sein du matériau. On passe en effet d'un réseau très dense pour la silice hydrophile où l'eau diffuse lentement à un réseau de plus en plus ouvert avec le taux de greffage où l'accès de la porosité est facilité.

L'évolution de la reprise en eau à l'équilibre en fonction de la densité de greffage est présentée en Figure 10-b, pour les différents pH de la dispersion de silice étudiés. L'adsorption d'eau est responsable d'environ 14 % de reprise en masse pour une silice non modifiée classique (dispersion aqueuse de silice, dialysée et à pH 9). Le passage en milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol) donne des résultats similaires aux pH acides (pH 1 et pH 2.5). Il s'avère néanmoins qu'à pH 9, une forte inhibition de l'adsorption d'eau est observée, et ceci en l'absence de précurseurs monofonctionnels hydrophobes. Cette inhibition ne peut être attribuée qu'à l'adsorption résiduelle et condensation de l'éthanol à la surface des particules de silice. L'analyse des spectres RMN <sup>1</sup>H avait en effet montré une fraction d'éthanol majoritaire à pH 9 (Figure 2). Cette dernière assure donc une protection significative vis-à-vis de la reprise en eau en atmosphère humide. Mais c'est bien le greffage par le triméthylmethoxysilane qui est le plus efficace comme l'atteste la diminution progressive du pourcentage de reprise en masse avec la densité de greffage. Des valeurs minimales de 3-4 % sont ainsi obtenues. La dépendance en pH est faible, avec une efficacité légèrement supérieure à pH 9. L'évolution de la reprise en masse des silices modifiées par le triméthylchlorosilane en milieu mixte H<sub>2</sub>O / HMDSO, en fonction de la densité de greffage, est parfaitement superposable à celle obtenue pour les silices en milieu hydro-alcoolique. La nature du solvant et l'éventuelle condensation d'éthanol ne sont donc pas significatives sur l'adsorption d'eau.



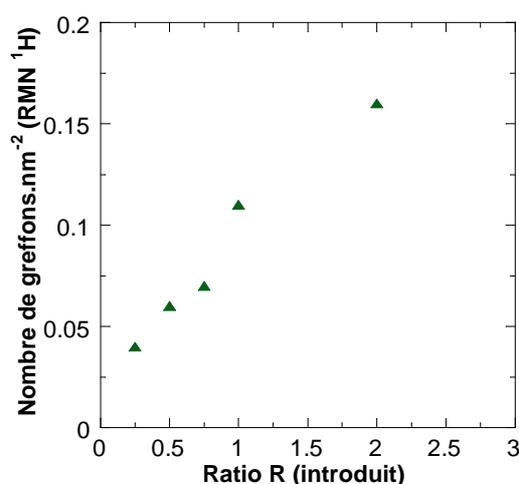
**Figure 10 :** (a) Cinétique de reprise en masse pour des silices modifiées par le triméthylmethoxysilane à différentes densités de greffage (greffons/nm<sup>2</sup>), à pH 1 et en milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93 vol/vol). (b) Evolution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction de la densité de greffage suivant le pH initial de la dispersion de silice. Les silices greffées par le triméthylchlorosilane en milieu biphasique H<sub>2</sub>O / HMDSO ont été également reportées.

Notons enfin qu'il n'est pas nécessaire d'être proche de la densité maximale de greffage (environ  $2 \text{ -Si(CH}_3)_3/\text{nm}^2$ ) pour obtenir une protection efficace de la surface des particules. Dès  $1 \text{ greffon/nm}^2$ , le palier est atteint (3-4 % de reprise en masse).

Pour des contraintes d'encombrement stérique (taille du précurseur, rugosité et porosité du matériau à modifier...) et de conditions réactionnelles (solvant, présence de catalyseur, nature du précurseur...), le greffage ne s'effectue que sur une fraction des groupements silanols réactifs. Les autres sont alors responsables de l'eau qui subsiste à la surface des particules de silice hydrophobées, à hauteur ici de 3 % massique au minimum.

#### 4. Hydrophobisation en milieu purement aqueux ?

Nous avons étudié la réaction d'hydrophobisation en milieu hydro-alcoolique. Ceci nous a permis d'évaluer l'impact de l'eau sur la réaction. Cependant, d'un point de vue pratique, il est plus avantageux de travailler en milieu purement aqueux. Compte-tenu de l'impact défavorable de l'eau sur la réaction de greffage (Figure 4-a), l'une des solutions pour favoriser le greffage est d'accroître la probabilité de rencontre entre précurseurs et particules de silice au détriment de celle entre deux précurseurs (auto-condensation). Des tests ont donc été effectués par ajout lent du précurseur dans un milieu plus concentré en silice (10 % massique (équivalent à  $110 \text{ g/L}$ )), auquel cas le précurseur se trouve être le réactif limitant et devrait interagir majoritairement avec la silice. Par ailleurs, afin d'accélérer la cinétique de greffage, la réaction est effectuée à plus haute température ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La densité de greffage mesurée pour une dispersion de silice à pH 9 (Figure 11) augmente effectivement avec le ratio R introduit mais le rendement demeure très faible. Ces observations sont en ligne avec les résultats obtenus précédemment, en milieu-hydroalcoolique.



**Figure 11 :** Densité de greffage mesurée lors de l'ajout du triméthylmethoxysilane (goutte à goutte pendant 8 h) à une dispersion de silice (pH 9, 10 % massique).  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le mélange est laissé à agiter à chaud pendant 24 h puis séché à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 h.

Pour toutes ces raisons, l'hydrophobisation ne peut être conduite efficacement à l'aide de mono-alkylalcoxysilanes en présence d'eau pure ou diluée dans l'éthanol. Des précurseurs multifonctionnels, plus réactifs, doivent être envisagés ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

## Conclusion

Nous avons cherché, au cours de ce chapitre, à optimiser la réaction de greffage de particules de silice par le triméthylmethoxysilane en milieu hydro-alcoolique. La densité de greffage, mesurée par RMN MAS  $^1\text{H}$ , s'avère fortement dépendante de la fraction d'eau et du pH de la dispersion aqueuse de silice initiale. En particulier, l'efficacité est meilleure à pH basique qu'à pH acide. Associée à des observations concernant la réversibilité de l'agrégation lors de cycles de pH, nous avons interprété cette différence d'efficacité en termes d'accessibilité de la surface de silice et d'homogénéisation du greffage en fonction du pH initial auquel la réaction d'hydrophobisation est conduite. A pH basique, quel que soit le ratio R introduit, les particules demeurent dispersées et le greffage apparaît homogène. A pH acide en revanche, l'agrégation précoce conduit à une diminution de la surface accessible au précurseur, et donc de la densité de greffage. Il s'avère donc plus favorable de procéder à l'hydrophobisation des particules avant leur agrégation que le contraire. Enfin, l'évaluation du caractère hydrofuge par mesure d'adsorption d'eau nous a permis d'estimer à 1 greffon/nm<sup>2</sup> la densité suffisante pour inhiber la condensation capillaire.

Devant le rendement très faible de cette réaction de greffage, nous nous concentrerons par la suite sur l'hydrophobisation par des précurseurs multifonctionnels plus réactifs. Néanmoins, au vue de la polymérisation inévitable de ces derniers, il sera intéressant de pouvoir comparer les propriétés hydrofuges finales de ces systèmes à celles obtenues dans le cadre d'un greffage plus rigoureux (précurseurs monofonctionnels).

## Bibliographie

1. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1-38.
2. de Monredon-Senani, S.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F., Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by Si-29 NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 50, 152-157.
3. An, D. M.; Wang, Z. C.; Zhao, X.; Liu, Y.; Guo, Y. P.; Ren, S. X., A new route to synthesis of surface hydrophobic silica with long-chain alcohols in water phase. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 369, 218-222.
4. Dion, M.; Rapp, M.; Rorrer, N.; Shin, D. H.; Martin, S. M.; Ducker, W. A., The formation of hydrophobic films on silica with alcohols. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 362, 65-70.
5. Backer, M.; Grimmer, A. R.; Auner, N.; John, P.; Weis, J., Si-29 chemical shift tensors of silyl silicate cages. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1997**, 9, 241-255.
6. Han, J. L.; Zuo, C. W.; Gu, Q.; Li, D. W.; Wang, X. L.; Xue, G., Observation of silane coupling agents adsorbed on silica by solid state H-1 NMR under fast magic angle spinning. *Applied Surface Science* **2008**, 255, 2316-2321.
7. Bronnimann, C. E.; Zeigler, R. C.; Maciel, G. E., Proton NMR-study of dehydration of the silica-gel surface. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 2023-2026.
8. Kinney, D. R.; Chuang, I. S.; Maciel, G. E., Water and the silica surface as studied by variable-temperature high-resolution <sup>1</sup>H-NMR. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6786-6794.
9. de Lacaillerie, J. B. D.; Aimeur, M. R.; ElKortobi, Y.; Legrand, A. P., Water adsorption on pyrogenic silica followed by H-1 MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 194, 434-439.
10. Lowen, W. K.; Broge, E. C., Effects of dehydration and chemisorbed materials on surface properties of amorphous silica. *Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65, 16-&.
11. Takei, T.; Yamazaki, A.; Watanabe, T.; Chikazawa, M., Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 188, 409-414.
12. Zhuravlev, N. D.; Siepmann, J. I.; Schure, M. R., Surface coverages of bonded-phase ligands on silica: A computational study. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 4006-4011.
13. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, 1-11.
14. de Monredon-Senani, S., Thèse de doctorat de l'Université Paris VI : "Interaction Organosilanes / Silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux." **2004**.
15. Brinker, C. J., Hydrolysis and condensation of silicates - effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50.
16. Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; Debello, M. T., The nature of organosilane to silica surface bonding. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 5303-5307.
17. Tripp, C. P.; Hair, M. L., Reaction of methylsilanols with hydrated silica surfaces - The hydrolysis of trichloromethylsilanes, dichloromethylsilanes, and monochloromethylsilanes and the effects of curing. *Langmuir* **1995**, 11, 149-155.
18. Daniels, M. W.; Francis, L. F., Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypopyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 205, 191-200.
19. Lee, G. U.; Va, A. Ultrasonic force differentiation assay. 2000.

20. Hagu, H.; Salmar, S.; Tuulmets, A., Impact of ultrasound on hydrophobic interactions in solutions: Ultrasonic retardation of benzoin condensation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2007**, 14, 445-449.
21. Schwertfeger, F.; Frank, D.; Schmidt, M., Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 24-29.



# CHAPITRE 3

## HYDROPHOBISATION EN MILIEU AQUEUX PAR DES PRECURSEURS MULTIFONCTIONNELS

### Introduction

Le chapitre précédent ayant mis en évidence la difficulté de procéder à l'hydrophobisation des particules de silice en milieu fortement aqueux par des précurseurs monofonctionnels, nous nous sommes intéressés ici au greffage par des alkylalcoxysilanes multifonctionnels. Nous avons cherché, par ailleurs, à nous affranchir de tout co-solvant lors de la réaction de greffage afin d'étudier le cas extrême d'une hydrophobisation en milieu purement aqueux. Dans cette situation, la déstabilisation en milieu polaire des particules de silice modifiées est utilisée comme voie de nanostructuration depuis l'état faiblement concentré jusqu'à l'état de compression maximale (état sec). Nous étudierons ainsi les différentes modifications structurales au cours du séchage et l'influence de la densité de greffage sur l'arrangement final des particules dans le solide sec. Enfin, l'hydrophobisation des particules de silice permet également d'apporter une propriété supplémentaire de résistance vis-à-vis de l'adsorption d'eau à l'état séché. Le caractère hydrofuge des silices modifiées fera donc l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 1. Réaction de greffage

#### 1.1. Mode opératoire

##### 1.1.1. Paramètres

###### a. Choix du précurseur

L'hydrophobisation des particules de silice a été réalisée à l'aide de silanes  $R_{4-n}SiX_n$  où R est une chaîne alkyle, n la fonctionnalité du précurseur et X le site hydrolysable. Parmi les deux grandes familles d'alkylsilanes (les alkylalcoxysilanes et les alkylsilanes halogénés), le choix s'est porté sur la première afin que le composé secondaire HX formé lors de l'hydrolyse du précurseur impacte le moins possible la stabilité des particules. En effet, dans le cas des alkylalcoxysilanes, seule une libération en faible quantité d'alcool a lieu et peut aisément être éliminé par des purifications ultérieures. Par contre, dans le cas des alkylsilanes

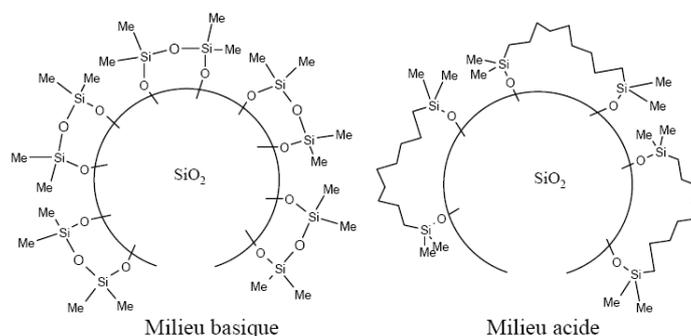
halogénés, l'hydrolyse du précurseur engendre la formation d'acide halogéné dont les conséquences sont une baisse significative du pH ainsi qu'une augmentation de la force ionique pouvant conduire à une agrégation irréversible des silices modifiées (voir chapitre 2). Au cours de cette étude, les précurseurs hydrophobes utilisés posséderont une fonctionnalité  $n = 2$  ou  $3$  et un groupement methoxy  $X = -OCH_3$  comme site hydrolysable. Quant à la longueur de la chaîne alkyle, elle a été variée entre 1 et 8 carbones (Tableau 1).

**Tableau 1 :** Précurseurs hydrophobes utilisés.

Nom	Formule semi-développée
Dimethoxydimethylsilane	$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$
Trimethoxy(propyl)silane	$CH_3-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
isoButyl(trimethoxy)silane	$(CH_3)_2CH-CH_2-Si(OCH_3)_3$
Trimethoxy(octyl)silane	$CH_3(CH_2)_6CH_2-Si(OCH_3)_3$

### b. pH de réaction

L'étude effectuée au chapitre précédent dans le cas d'un milieu hydro-alcoolique a mis en lumière les problèmes d'accessibilité des silanes lorsqu'une agrégation des particules avait lieu au cours de la réaction de greffage. Afin de maintenir de fortes répulsions électrostatiques, nous nous placerons donc à pH 9 et faible force ionique dans le cas du greffage en milieu purement aqueux. Il s'avère, par ailleurs, que la réaction de greffage par des précurseurs multifonctionnels est optimisée aux pH basiques. Concernant l'hydrolyse, tout d'abord, elle est catalysée de façon beaucoup plus efficace en milieu basique du fait que les groupements alcoxy électro-attracteurs stabilisent mieux l'état de transition pentavalent chargé négativement<sup>1, 2</sup>. Pour la condensation, tandis qu'un milieu acide à neutre favorise la formation d'espèces peu ramifiées (gels), des structures plus ramifiées et denses sont obtenues en milieu basique ce qui conduit, non plus à la synthèse de gels mais de particules<sup>2</sup> (Principe de la synthèse des particules Stöber<sup>3</sup>). Appliqué au greffage, il s'ensuit un recouvrement par des espèces peu condensées en milieu acide et au contraire par des chaînons plus courts en milieu basique (voir Figure 1).



**Figure 1 :** Influence du pH sur la nature des espèces condensées. D'après les travaux de thèse de de Monredon-Senani<sup>4</sup>.

### ***c. Cinétique d'ajout du précurseur***

L'utilisation de précurseurs multifonctionnels est indispensable à l'hydrophobisation de silices en milieu purement aqueux avec un bon rendement. Cependant, l'auto-condensation du précurseur en volume y est très favorisée, réaction parasite à un greffage de monocouches de chaînes alkyles en surface des particules. Afin de privilégier la condensation du précurseur avec la surface des particules de silice, son ajout à la dispersion colloïdale est réalisé de façon très lente. Ainsi, la concentration en précurseur libre est constamment faible dans le milieu ce qui augmente la probabilité de rencontre entre précurseur et nanoparticules à modifier au détriment de celle entre deux précurseurs.

### ***d. Ratio introduit***

Le ratio R, défini comme le rapport molaire entre le précurseur organique et le nombre total de groupements silanols à la surface des nanoparticules, a été varié entre 0 et 2 afin d'atteindre différents taux de greffage. Un ratio  $R < 1$  correspond à une sous-stœchiométrie du précurseur par rapport aux fonctions silanols réactives ;  $R = 1$ , à la stœchiométrie entre les deux réactifs et  $R > 1$ , à l'ajout de précurseur en excès. Rappelons pour cela que l'hypothèse d'une densité de 5 SiOH par  $\text{nm}^2$  a été prise en compte<sup>5</sup>.

## **1.1.2. Protocole expérimental**

La réaction de greffage s'effectue sur une dispersion aqueuse à 10 % massique en silice dialysée. 100 g de dispersion à pH 9 sont placés sous forte agitation à 60 °C. Le précurseur pur est ensuite ajouté à débit constant sur une durée de 8 heures à l'aide d'un pousse-seringue en fonction du ratio R désiré. L'agitation du mélange à 60 °C est maintenue sur une durée totale de 24 heures. La suspension est alors purifiée par dialyse à l'aide d'une membrane de seuil de coupure 12-14 kDa pendant une semaine. Afin de se rendre compte de l'efficacité de cette première étape de purification, environ 1 g de silice traitée puis séchée à 120 °C et broyée a été lavé dans un montage extracteur soxhlet pendant 1 nuit. Lors de cette deuxième étape de purification, le solvant dichlorométhane / diéthyl éther (1/1 vol) a été considéré pour éliminer tout précurseur libre ou adsorbé<sup>6</sup>.

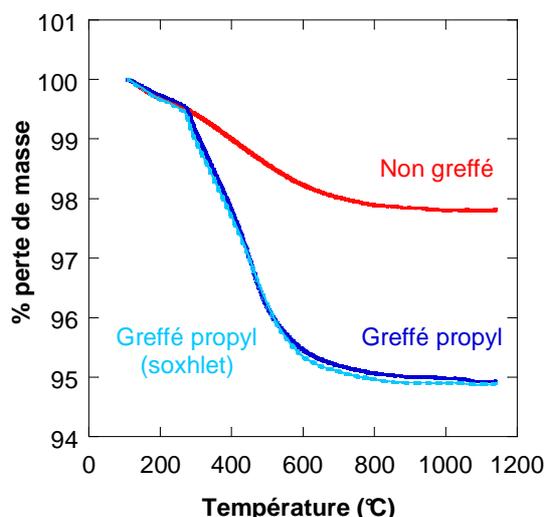
## **1.2. Détermination de la densité de greffage**

### **1.2.1. Analyse thermogravimétrique**

La densité de greffage est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Toutes les courbes ont été normalisées après une isotherme à 110 °C pour éliminer le solvant adsorbé. Les oxydes comme la silice présentent une déhydroxylation (condensation de deux groupements hydroxyles libérant une molécule d'eau) lente et complexe qui conduit à une

perte de masse progressive avec la température. En effet, seuls les silanols vicinaux liés par liaisons hydrogène peuvent ainsi se condenser avant 400 °C suivis par les silanols géminés et internes jusqu'à 900 °C. Ce n'est qu'au-delà de 900 °C que les silanols isolés ont une mobilité en surface suffisante pour se condenser. Finalement, à 1200 °C, la surface de la silice est essentiellement constituée de liaisons siloxanes<sup>5, 7</sup>. Une perte de 2.2% ± 0.1% a ainsi été mesurée pour les particules de silice de départ (Figure 2). Une fois modifiée par des alkylalcoxysilanes, la décomposition thermique des chaînes alkyles a lieu entre 300 et 450 °C. Le pourcentage massique de chaînes alkyles greffées sur la silice est alors simplement déduit de la différence entre la courbe de l'échantillon greffé et celle de la silice référence à 1150 °C. La mesure est considérée comme significative lorsque cette différence est supérieure à 0.2%. La variation du nombre de groupements silanols avant et après greffage n'est cependant pas prise en compte ici.

Notons également que la seconde étape de purification, qui consiste à laver la silice séchée dans un montage soxhlet, se révèle inutile. En effet, les courbes ATG d'une silice greffée par le triméthoxy(propyl)silane à un ratio R introduit égal à 1, avec ou sans purification au soxhlet sont identiques (Figure 2). Il en est de même pour les autres précurseurs utilisés. Aussi, pour la suite, seule l'étape de purification par dialyse sera réalisée.



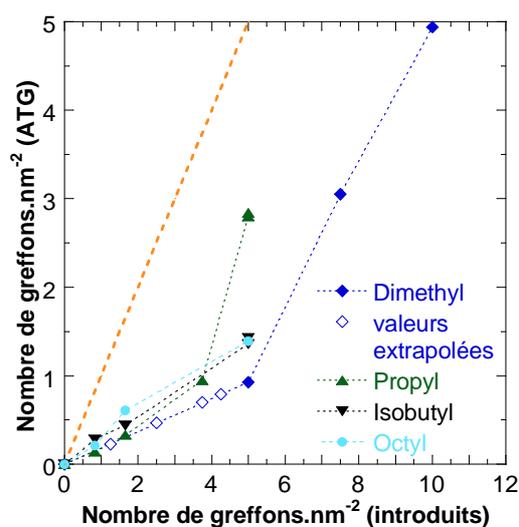
**Figure 2 :** Evolution de la perte de masse en fonction de la température déterminée par ATG pour une silice purement hydrophile (rouge) et une silice hydrophobée par un groupement propyl (dialysée en bleu foncé, dialysée puis lavée au soxhlet en bleu clair).

### 1.2.2. Efficacité de greffage et approximations

La densité de greffage est définie comme le nombre de greffons par nm<sup>2</sup>. Dans le cas du greffage par des précurseurs monofonctionnels, un seul point d'ancrage est possible et le greffage s'effectue exclusivement à la surface de la particule à modifier. Par contre, dans le

cas du greffage par précurseurs multifonctionnels, la polymérisation verticale qui s'ajoute au greffage de surface ne peut plus être négligée, surtout dans l'eau. Cette polymérisation est cependant très difficile à prendre en compte et nous avons fait l'hypothèse d'un greffage uniquement en surface pour estimer la densité de greffage dans notre cas. Ainsi, aux faibles ratios introduits en précurseur, cette approximation peut sembler raisonnable dans la mesure où le précurseur est le réactif en défaut et qu'il interagit donc prioritairement avec les silanols en surface des silices. Aux plus forts ratios cependant, un écart à l'idéalité est à prévoir puisqu'une fois la surface modifiée, l'excédant de précurseur risque de s'auto-condenser et de polymériser verticalement.

La Figure 3 présente l'efficacité de greffage pour les différents précurseurs utilisés. Pour les chaînes alkyles à trois carbones ou plus (propyl, isobutyl et octyl), la mesure de perte de masse est suffisamment sensible aux faibles ratios introduits ( $R < 1$  ou moins de 5 greffons/nm<sup>2</sup> théoriques). L'efficacité de greffage est linéaire ce qui est consistant avec le fait que la condensation ait lieu majoritairement sur les silanols surfaciques des particules de silice. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 20 à 30 %, nettement supérieur à celui obtenu dans le cas des monofonctionnels en milieu purement aqueux qui était de 1 à 2 % (chapitre 2). La sensibilité de l'ATG n'est cependant pas suffisante aux faibles densités de greffage pour des greffons constitués de petites chaînes carbonées (cas du dimethoxydimethylsilane). Dans ce cas, l'efficacité du greffage a été extrapolée en considérant l'évolution linéaire mentionnée ci-dessus. Aux plus forts ratios introduits ( $R \geq 1$  ou plus de 5 greffons/nm<sup>2</sup> théoriques), la perte de masse par oxydation des chaînes alkyles est significative pour tous les précurseurs étudiés. L'efficacité de greffage dévie alors de l'évolution linéaire précédente pour atteindre des valeurs globales plus élevées, jusqu'à 56 %, ce qui traduit une polymérisation verticale supplémentaire non négligeable.



**Figure 3 :** Efficacité de greffage pour les différents précurseurs utilisés. La courbe 1:1 (----) représente un rendement de 100 %. Les faibles densités de greffage pour le dimethoxydimethylsilane ont été extrapolées en considérant une évolution linéaire.

## 2. Nanostructuration

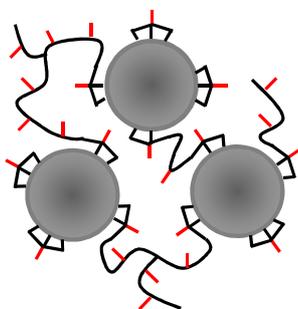
### 2.1. Aspects macroscopiques

Après dialyse et réajustement éventuel du pH à 9, la turbidité des suspensions augmente graduellement avec la densité de greffage, et ceci pour tous les précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas du diméthoxydiméthylsilane (Figure 4), les suspensions sont comparables au témoin pour des ratios introduits  $R < 1$ , présente une turbidité élevée à  $R = 1$  et deviennent totalement opaques pour  $R > 1$ . La viscosité des échantillons opaques augmente également drastiquement et seule une faible sédimentation a lieu après plusieurs jours au repos.



**Figure 4** : Photo des suspensions de silice modifiée par le diméthoxydiméthylsilane à des densités de greffage croissantes (de gauche à droite). La densité de greffage, indiquée en nombre de greffons par  $\text{nm}^2$ , est indiquée sur chaque échantillon.

Par comparaison avec les mesures de densité de greffage (Figure 3), les échantillons opaques et visqueux sont également ceux pour laquelle l'efficacité de l'hydrophobisation diverge de l'évolution linéaire. La forte auto-condensation du précurseur aux ratios élevés corrèle donc bien avec la turbidité macroscopique. Sans doute, le réseau de polymère silicique formé lors de l'auto-condensation pontait-il les particules, conduisant ainsi à la formation d'agrégats comme schématisé sur la Figure 5.



**Figure 5** : Schéma du pontage des particules de silice par l'auto-condensation des silanes multifonctionnels.

## 2.2. Nature des agrégats formés

Afin d'étudier plus en détails l'influence de l'hydrophobisation effectuée en milieu aqueux sur la déstabilisation progressive des particules de silice, la nature des agrégats formés a été caractérisée par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET). En effet, la Microscopie Electronique à Transmission classique nécessite une étape de séchage de la suspension ce qui entraîne une agrégation non contrôlée des nanoparticules sous l'effet des pressions capillaires. En revanche, en Cryo-MET, la suspension est vitrifiée par trempage physique du solvant (eau) ce qui permet de figer le système et de s'assurer que l'état d'agrégation observé est proche de celui en milieu liquide. En parallèle, les mêmes échantillons ont été analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) à la fraction massique de synthèse (10 %) et pH 9.

### 2.2.1. Cas du dimethoxydimethylsilane

La Figure 6 présente les spectres de diffusion des silices modifiées par le dimethoxydimethylsilane à différentes densités de greffage. Les clichés Cryo-MET correspondants sont reportés en Figure 7.

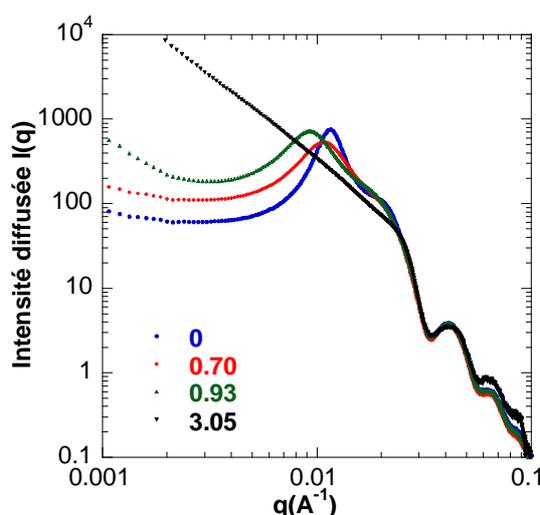
La silice non modifiée est hydrophile. A pH 9 et faible force ionique (équivalent  $10^{-3}$  mol/L en sel monovalent), les observations microscopiques témoignent d'une bonne stabilité colloïdale dans l'eau<sup>8</sup> (Figure 7-a). Le caractère répulsif du système tend par ailleurs à homogénéiser la distance interparticulaire moyenne. Le profil de diffusion, quant à lui, présente un pic d'interaction dont le maximum est situé vers  $1.17 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  indiquant une forte corrélation des positions des particules à une distance caractéristique de 66 nm, en faisant l'hypothèse d'un réseau cubique faces centrées. Au-delà de cette distance, le milieu redevient plus homogène, sans corrélation marquée entre les distances interparticulaires et l'intensité diffusée se stabilise. Ce comportement est caractéristique d'un système concentré en particules répulsives où les interactions électrostatiques permettent d'ordonner les particules voisines. La courbe peut être ajustée par le modèle MSA (Mean Sphere Aggregation), qui traduit les interactions répulsives entre sphères chargées (voir Annexe 1).

Les particules de silice faiblement modifiées, à une densité de greffage de 0.70 greffons par  $\text{nm}^2$ , demeurent globalement bien dispersées dans l'eau (clichés de Cryo-MET de la Figure 7-b). Le profil de diffusion présente un pic de corrélation marqué à  $1.08 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , légèrement décalé vers les grandes distances par rapport à la silice de référence ainsi qu'une intensité du plateau un peu plus élevée. Ces différences, dues à la présence potentielle de quelques doublets, demeurent faibles. Les répulsions électrostatiques prédominent encore. Les échantillons hydrophobés sont stables plusieurs mois sans modifications de la nanostructure.

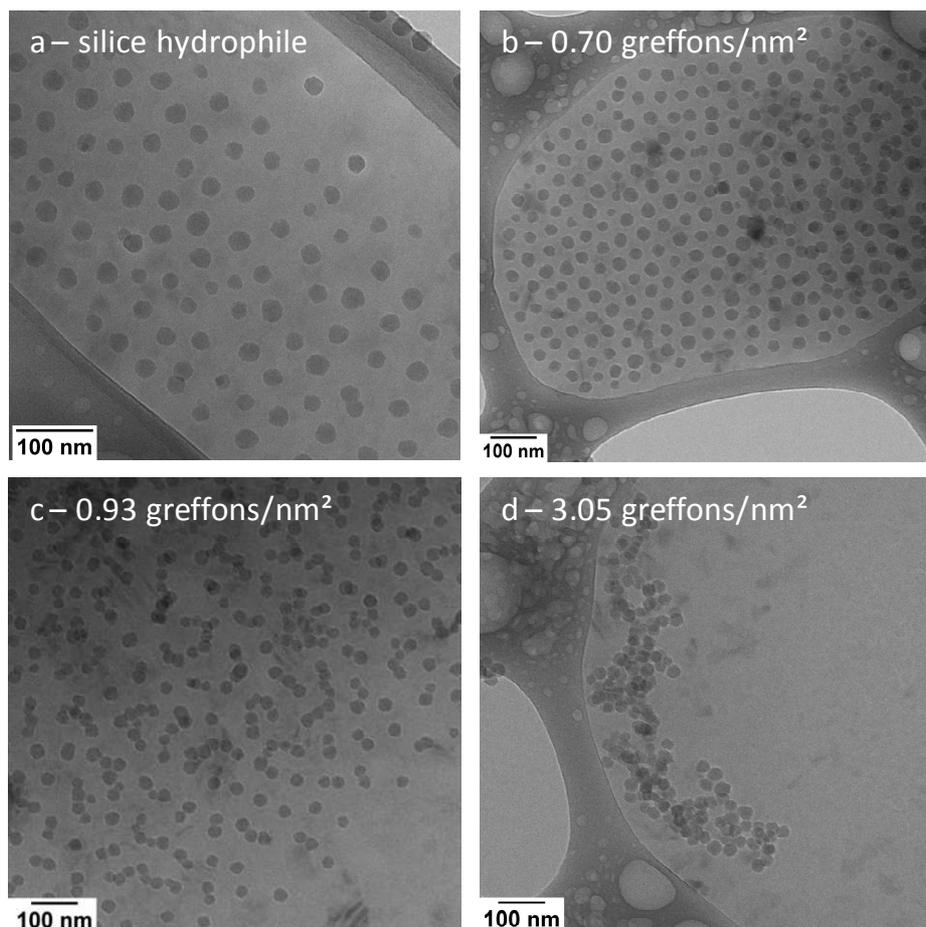
A 0.93 greffons par  $\text{nm}^2$ , l'augmentation de turbidité observée macroscopiquement est liée à la formation d'agrégats en proportions élevées dans la suspension. En plus des

particules individuelles, de petits agrégats d'environ 2 à 10 particules sont observés sur les clichés de microscopie (Figure 7-c). Les multiplets formés sont relativement linéaires ce qui est dû au fait que les interactions électrostatiques répulsives de longue portée prédominent encore sur les interactions attractives (Van der Waals, interactions hydrophobes) à courte portée. En effet, dans la littérature, la formation d'agrégats linéaires de silice en présence de polymères adsorbés a été interprétée en effet en termes de balance des interactions répulsives à longue portée et attractives à courte portée<sup>9, 10</sup>. Les courbes de diffusion témoignent également d'un état faiblement agrégé de la suspension de par l'élargissement et le décalage du pic de corrélation ( $0.92 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ). De plus, la remontée aux petits vecteurs de diffusion traduit la présence de quelques gros objets dans la suspension.

A 3.05 greffons par  $\text{nm}^2$ , l'échantillon est opaque et visqueux. La présence d'agrégats de plusieurs centaines de nanomètres dans le surnageant de la suspension explique son aspect macroscopique. En Cryo-MET (Figure 7-d), les objets observés sont très inhomogènes en termes de taille ou de forme et ne sont pas totalement denses. En diffusion des rayons X aux petits angles, une pente ( $I(q) \propto q^{-2.0}$ ) apparaît au lieu d'un pic d'interaction aux faibles valeurs de  $q$ . La dimension fractale obtenue (2.0) est en accord avec un mécanisme d'agrégation limité par la réaction (RLCA). Avec l'augmentation du taux de greffage, les interactions électrostatiques ne sont donc plus suffisantes pour empêcher la mise au contact des particules hydrophobes. Sachant qu'à ce ratio introduit en précurseur, la polymérisation verticale de ce dernier n'est plus négligeable, il est raisonnable de penser qu'un réseau silicique hydrophobe se forme entre deux particules lorsqu'elles sont suffisamment proches, ce qui confère un caractère irréversible à l'agrégation.



**Figure 6 :** Intensité diffusée de suspensions de silice modifiée par le dimethoxydimethylsilane à des densités de greffage croissante (0/0.70/0.93/3.05 greffons. $\text{nm}^2$ ). Toutes les courbes sont normalisées à grands  $q$ . Les suspensions sont à concentration massique de synthèse, soit 10 % massique, et pH9.



**Figure 7 :** Clichés Cryo-MET de suspensions de silice modifiée par le dimethoxydimethylsilane à des densités de greffage croissante. Les trois premiers échantillons ont été dilués d'un facteur 5 par de l'eau à pH9. Pour la suspension à 3.05 greffons par nm<sup>2</sup>, la suspension a été diluée 100 fois et seul le surnageant (centrifugation à 500 rpm, 1 min) a été utilisé pour éviter la présence de gros objets.

### 2.2.2. Cas des précurseurs Propyl et isoButyltriméthoxysilane

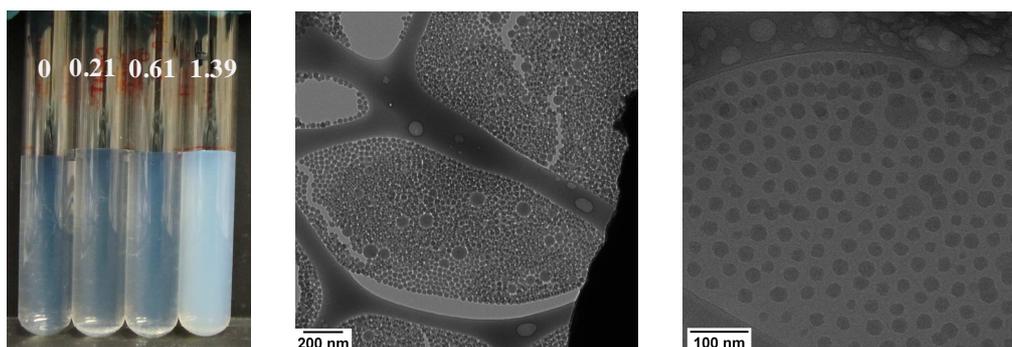
Les observations microscopiques couplées aux spectres de diffusion, réalisées sur les silices modifiées par le triméthoxy(propyl)silane et l'isoButyl(triméthoxy)silane, ont également montré une agrégation progressive avec la densité de greffage. Une bonne corrélation entre état macroscopique et état d'agrégation est obtenue (voir Tableau 2).

**Tableau 2** : Etat d'agrégation pour les différentes suspensions de silice modifiées par le trimethoxy(propyl)silane et l'isoButyl(trimethoxy)silane en fonction de la densité de greffage.

Précurseur	Densité de greffage (greffons/nm <sup>2</sup> )	Etat macroscopique	Etat d'agrégation (Cryo-TEM / SAXS)
Aucun	0	Limpide	Dispersé
Dimethyldimethoxysilane	0.23 à 0.70	Limpide	Dispersé
	0.79 et 0.93	Turbide	Particules isolées, doublets et présence d'agrégats linéaires
	3.05 et 4.95	Opaque	Agrégation 3D
Trimethoxy(propyl)silane	0.14 à 0.95	Limpide	Dispersé
	2.80	Opaque	Agrégation 3D
isoButyl(trimethoxy)silane	0.28 et 0.44	Limpide	Dispersé
	1.36 et 1.40	Turbide	Particules isolées, doublets et présence d'agrégats linéaires

### 2.2.3. Cas du trimethoxy(octyl)silane

L'hydrophobisation de la silice par le trimethoxy(octyl)silane dans l'eau engendre une augmentation nette de la turbidité pour le plus fort ratio introduit (Figure 8) ce qui est cohérent avec un accroissement de la taille moyenne des objets. Néanmoins, l'observation microscopique de ce dernier révèle la présence de nodules sphériques dont le diamètre est supérieur à celui des particules de silice individuelles (entre 50 et 200 nm environ). Ces nodules polydisperses, qui n'ont donc pas pu être éliminés durant l'étape de dialyse, sont dus à la faible solubilité du précurseur dans l'eau. Sous forte agitation, la séparation de phase entre le trimethoxy(octyl)silane et l'eau facilite en effet la formation de gouttelettes de précurseur qui s'hydrolyse et s'auto-condense progressivement<sup>11</sup>. La formation de ces particules hydrophobes se fait donc au détriment de la réaction de greffage recherchée. La perte de masse obtenue en ATG est alors due, en minorité aux précurseurs condensés à la surface des particules de silice et en majorité aux nodules hydrophobes dans la suspension. De fait, la silice reste bien dispersée et aucun agrégat n'est visible sur les clichés de Cryo-TEM dilués (Figure 8) ce qui indique que la densité de greffage effective reste faible et que les interactions électrostatiques répulsives prédominent dans le milieu.



**Figure 8 :** Suspensions de silices modifiées par le triméthoxy(octyl)silane. A gauche, photos des suspensions à densité de greffage croissante (valeurs indiquées en nombre de greffons par  $\text{nm}^2$ ). Les clichés Cryo-MET correspondent à l'échantillon de plus fort taux de greffage (dilution d'un facteur 5).

### 2.3. Conclusion

La modification chimique de surface en milieu purement aqueux par des alkylalcoxysilanes est possible lorsque le précurseur est suffisamment soluble dans l'eau ( $C < 8$ ). Le rendement obtenu est compris entre 20 et 56 % suivant l'amplitude de la polymérisation verticale du précurseur. L'hydrophobisation de particules de silice par des alkylalcoxysilanes en milieu purement aqueux est utilisée ici comme une nouvelle voie d'agrégation déterminée par le taux de greffage (Tableau 2).

La résistance au cours du séchage des agrégats obtenus fera l'objet de la suite de ce chapitre. Le suivi cinétique de séchage sera réalisé par SAXS sur des silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage.

## 3. Séchage des suspensions

### 3.1. Suivi cinétique du séchage par SAXS

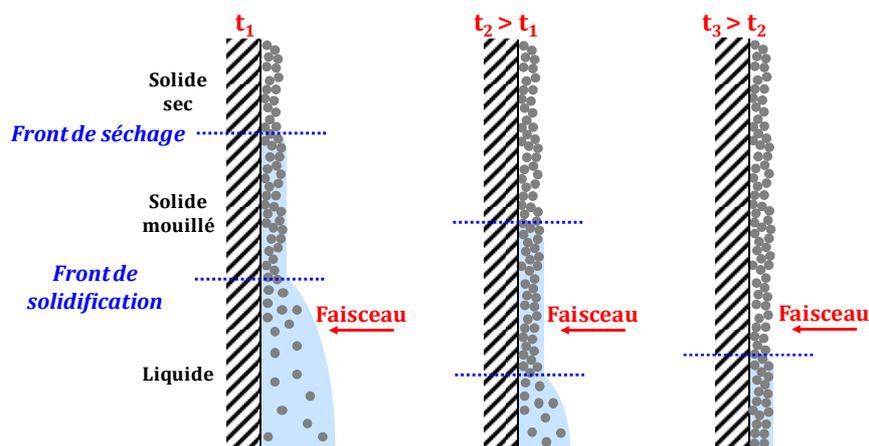
#### 3.1.1. Méthodologie

##### a. Séchage de films colloïdaux par dip-coating

L'évolution de structure au cours de la concentration et du séchage d'une suspension de silice a été suivie par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sur une géométrie de type « film mince » selon le protocole développé par Li et al.<sup>12</sup>. L'avantage de cette géométrie est de permettre un suivi cinétique du séchage en quelques minutes seulement à température et humidité relative ambiantes. Le dépôt de ces films colloïdaux a été réalisé par dip-coating. Pour cela, un substrat lisse (wafer de silicium ou lame de verre en général) est plongé verticalement dans la dispersion de silice puis retiré du bain à vitesse constante. L'épaisseur initiale du film, qui suit la loi de Landau-Levich<sup>13</sup>, est d'autant plus grande que la

vitesse de retrait ou la viscosité de la suspension sont élevées. Elle est typiquement de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . L'évaporation du solvant permet ensuite le séchage progressif du film. Celui-ci est très rapide puisque l'évaporation du solvant s'effectue perpendiculairement au substrat et que cette surface d'échange est très grande devant l'épaisseur du film. Le haut du substrat ayant quitté le bain plus tôt, son séchage est plus avancé. Aussi, le front de séchage balaie progressivement la surface du substrat recouverte, de haut en bas, jusqu'à ce que le film soit totalement sec. L'épaisseur finale est fonction du diamètre des particules et de leur nombre par unité de surface.

Afin d'étudier le séchage d'un film mince par SAXS, le montage de dip-coating développé par Li et al.<sup>12</sup> a été légèrement adapté. Une fine lame de mica (40 x 30 x 0.05 mm), préalablement nettoyée à l'éthanol puis à l'eau est laissée à sécher. L'une des faces est rendue hydrophobe par dépôt d'un spray contenant des polymères fluorés et séchage à la verticale de la lame (angle de contact  $> 90^\circ$ ). Ceci permet à la dispersion aqueuse de silice de se déposer uniquement sur la face non traitée (hydrophile) et ainsi de former un film unique (et non un de chaque côté du substrat comme lors d'un dépôt par dip-coating classique). La lame de mica est plongée dans une cuve de 15 mL, remplie de la dispersion de silice, puis remontée à vitesse constante. Une fois sortie du bain, la lame est immobilisée et l'acquisition des données commence. Le faisceau est positionné environ au centre de la lame recouverte par la dispersion. Le faisceau immobile permet de suivre l'évolution d'une seule zone du substrat qui se concentre progressivement en silice jusqu'à ce que le front de séchage l'atteigne (Figure 9). Une acquisition de spectres toutes les 0.4 s est réalisée ce qui est nécessaire au vu du séchage rapide des films.



**Figure 9 :** Suivi cinétique du séchage d'un film mince déposé par dip-coating. Le séchage progressif par le haut du substrat permet de faire passer le front de séchage devant le faisceau fixe.

### ***b. Séchage des suspensions en volume***

Bien que la préparation de films minces colloïdaux permette un suivi cinétique aisé, il n'est cependant pas envisageable de l'appliquer aux systèmes fortement agrégés ou qui se

déstabilisent au cours de la concentration de l'échantillon. C'est pourquoi, le séchage en volume des suspensions a également été réalisé. L'inconvénient de cette géométrie, par rapport au cas de films minces, est bien entendu la cinétique de séchage beaucoup plus lente qui nécessite de préparer à l'avance des échantillons discrets à différentes fractions volumiques en solide jusqu'au séchage complet.

Ainsi, pour chaque suspension à étudier, 180 mL sont répartis dans 12 flacons en polypropylène ( $\varnothing = 35$  mm). Les récipients hydrophobes permettent d'empêcher la formation d'un ménisque à l'interface suspension/air et de minimiser la présence de résidus secs sur les parois. Le premier flacon est fermé hermétiquement et correspond à l'état initial de la suspension. Les 11 autres échantillons sont placés à l'étuve à 90 °C pendant des durées croissantes comprises entre 2 et 30 heures puis fermés hermétiquement. La température de séchage a été choisie en accord avec les mesures de porosimétrie mercure qui seront toutes réalisées à 90 °C dans ce manuscrit. Le spectre de diffusion est ensuite effectué sur chaque préparation et une mesure d'extrait sec sur le contenu restant du flacon permet de connaître la fraction volumique en solide.

Pour les échantillons présentant un état d'agrégation faible, la comparaison des deux systèmes (film mince et séchage en volume) sera réalisée tandis que pour les systèmes fortement agrégés, seul le séchage en volume a été possible.

### 3.1.2. Silice hydrophile

Les changements structuraux au cours du séchage d'une dispersion de silice hydrophile ont été étudiés pour les deux géométries mentionnées (dip-coating et séchage en volume). La dispersion initiale est à une fraction volumique de 0.05 en particules, à pH 9.0 et faible force ionique (environ  $10^{-3}$  mol/L équivalent sel monovalent).

#### *a. Dip-coating*

##### Intensité diffusée et facteur de structure

Le suivi cinétique du séchage d'un film mince a été réalisé avec une vitesse de tirage de 500  $\mu\text{m/s}$  et les courbes d'intensité diffusée sont présentées en Figure 10-a. A l'état initial, en sortie de la cuve, la courbe d'intensité diffusée reflète bien le caractère répulsif d'une dispersion de silices sphériques légèrement polydisperses. La présence d'un pic d'interaction dont le maximum se situe à  $1.18 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  témoigne d'un système ordonné dont la distance interparticulaire moyenne vaut 65 nm (hypothèse d'un réseau de type cfc). Aux grandes valeurs de  $q$ , la décroissance observée constitue le régime de Porod mais présente une pente légèrement inférieure à  $q^{-4}$ . Cet écart a également été obtenu pour la silice en régime très diluée et peut être attribué aux erreurs de soustraction du blanc ou au caractère fractal de la dimension de surface des particules (gel de surface) (voir Annexe 1).

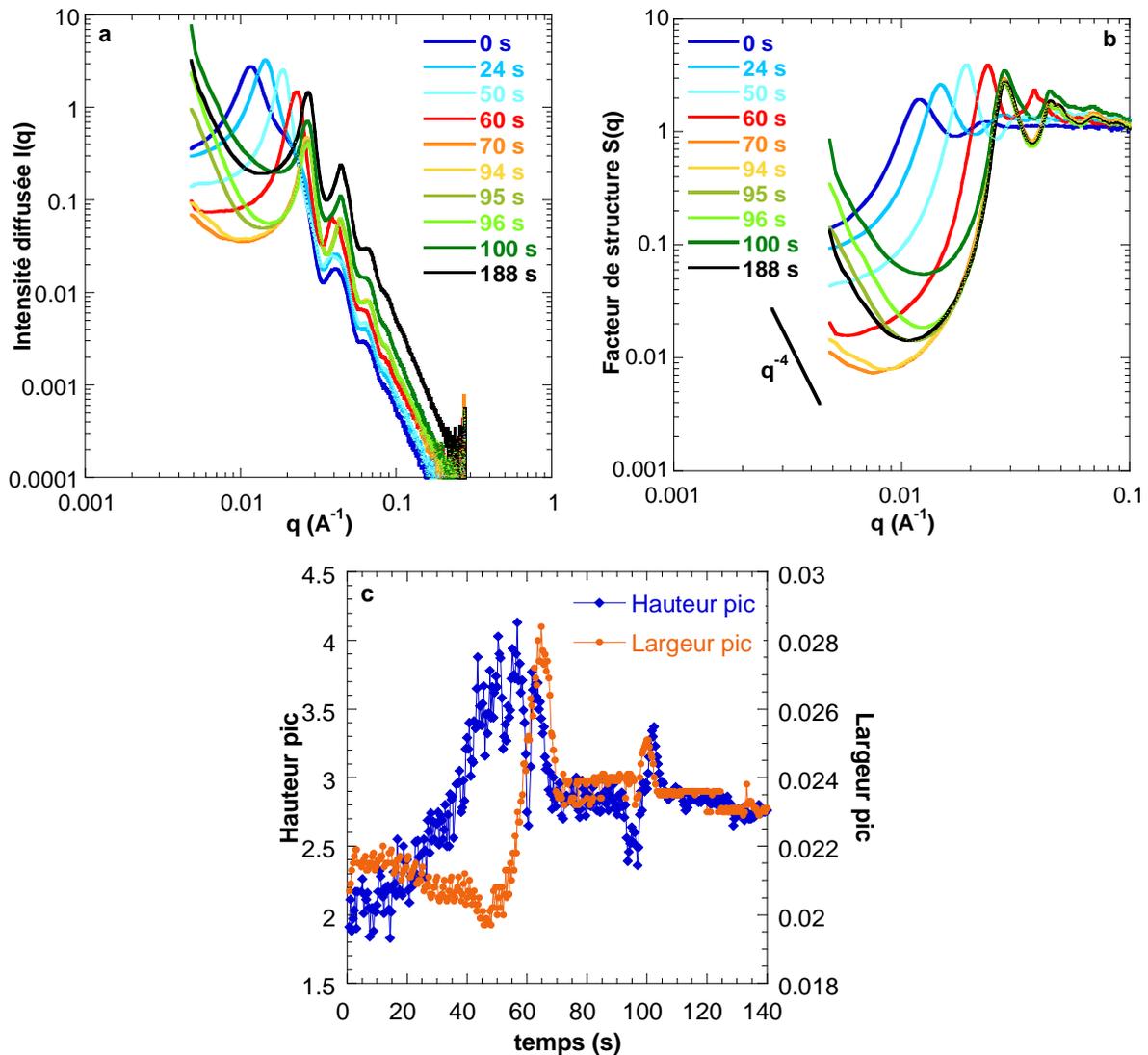
L'évaporation progressive du solvant dans le film induit de nombreux changements sur les spectres d'intensité diffusée que ce soient aux faibles valeurs de  $q$ , caractérisant les interactions entre particules, ou aux grandes valeurs de  $q$ , témoignant de la quantité de surface présente dans la zone du film traversée par le faisceau. L'évolution des interactions entre particules est mise en évidence, de façon plus claire, par le tracé des facteurs de structure  $S(q)$  (Figure 10-b). Toutes les courbes présentent un comportement asymptotique autour de 1 aux grandes valeurs de  $q$  après normalisation par les limites de Porod (voir Annexe 1). Nous présenterons par ailleurs, en Figure 10-c, l'évolution de la hauteur et largeur du pic en fonction du temps. Au cours du séchage, les changements structuraux sont multiples.

- De l'état initial jusqu'à 70 s, un décalage progressif du pic de structure est observé vers les grandes valeurs de  $q$  jusqu'à atteindre  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . L'évaporation du solvant provoque une concentration des particules dans le film et donc une diminution de la distance interparticulaire moyenne. Pour un système répulsif, la distribution spatiale des positions des particules devient de plus en plus homogène avec la fraction volumique. D'après la Figure 10-c en effet, jusqu'à 50 s, le décalage du pic de structure s'accompagne d'une augmentation continue de sa hauteur, de 2 à 4 environ, due à une plus forte corrélation entre les positions des particules voisines. Le pic s'affine également légèrement sur cette même période. Les particules les plus proches s'ordonnent donc progressivement pour adopter la configuration d'un réseau de type cfc. Simultanément, aux plus grandes distances (c'est à dire aux plus faibles valeurs de vecteurs de diffusion), la dépression observée au-delà du pic d'interaction s'accroît avec le temps, témoignant de l'homogénéisation du système à plus grande échelle. Entre 50 et 70 s, la hauteur du pic de structure diminue brutalement et sa largeur augmente ce qui indique une perte de la corrélation des positions des particules. Celle-ci est attribuée à l'agrégation des particules qui a lieu sous l'action des interactions de Van der Waals lorsque le système est confiné<sup>12</sup>.

Notons qu'au-delà de 70 s, hauteur et largeur du pic restent constantes. Ceci indique que le réseau formé de silice agrégé ne subit plus de changements structuraux.

- Entre 70 s et 94 s, les facteurs de structure se superposent ; rien ne se passe dans la gamme de vecteurs de diffusion étudiée.
- Entre 94 et 100 s, une brusque remontée de l'intensité diffusée est observée aux petites valeurs de  $q$  suivant une loi de puissance en  $q^{-4}$ . Parallèlement, le minimum du facteur de structure  $S_{\min}$  augmente graduellement de 0.008 à 0.06. Ces changements aux grandes distances traduisent une élévation des fluctuations de concentration dans le film. Ne pouvant être attribuées au réseau de silice puisque celui-ci reste inchangé à partir de 70 s (position, hauteur et largeur du pic de structure), ces inhomogénéités doivent être attribuées à la matrice dans laquelle il est plongé. La matrice subit en effet des variations fortes au cours du séchage, passant d'un état purement aqueux à un état binaire (eau/air).

- Enfin, au-delà de 100 s, toutes les courbes convergent vers l'état final (exemple à 188 s) qui présente une forte dépression et dont la valeur de  $S_{\min}$  vaut 0.015.



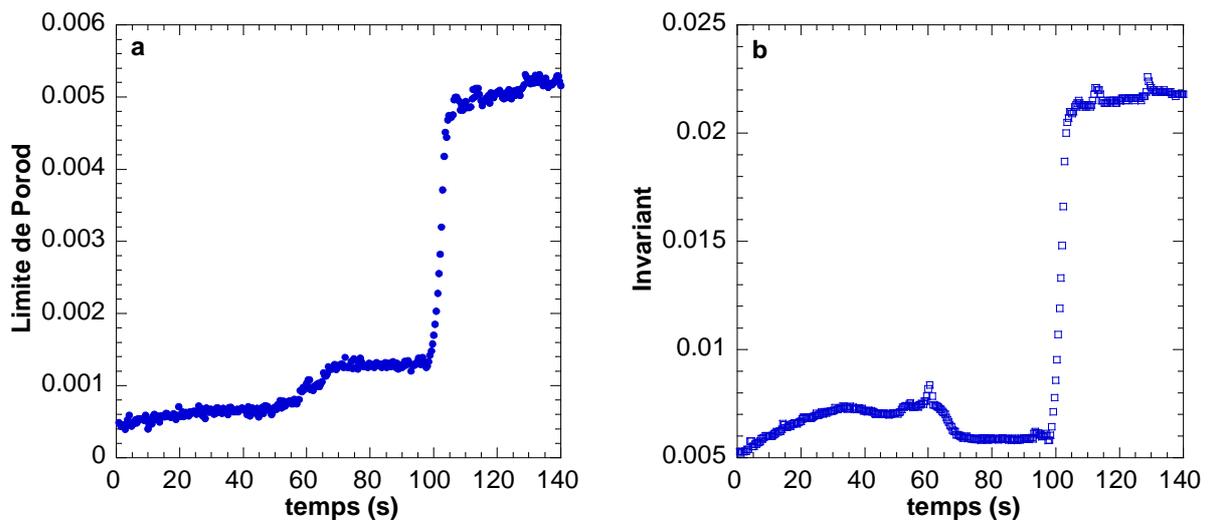
**Figure 10 :** (a) Intensités diffusées  $I(q)$  et (b) Facteurs de structure  $S(q)$  expérimentaux au cours du séchage d'un film mince de silice hydrophile à une vitesse de tirage de  $500 \mu\text{m/s}$ . Les 10 spectres présentés correspondent à des temps croissants, de l'état initial (sortie de la cuve) à l'état final (sec). (c) Evolution de la hauteur ( $\blacklozenge$ ) et de la largeur ( $\bullet$ ) du pic de structure en fonction du temps.

### Limite de Porod et Invariant

La limite de Porod, est proportionnelle au produit de l'épaisseur du film par la fraction volumique en solide,  $h\Phi_v$ , donc à la quantité de particules dans la zone traversée par le faisceau (voir Annexe 1). La Figure 11-a présente son évolution en fonction du temps. De l'état initial à 100 s, les variations observées sont faibles et correspondent à des artefacts associés à d'éventuels transferts de matière dans le film. En effet, lors du tirage de la lame de mica hors du bain, une goutte de dispersion peut rester accrochée sur le bord inférieur de la

lame. Suivant son rayon, elle peut soit se vider dans le film (dans ce cas la quantité de particules augmente dans le film) soit se nourrir du film pour grossir (dans ce cas la quantité de particules diminue dans le film). L'effet « tâche de café »<sup>14</sup> est également très souvent responsable d'inhomogénéités de concentration en particules lors du séchage. A 100 s environ, la brusque discontinuité de la limite de Porod est due au séchage du film. Le système passe en effet progressivement d'un milieu biphasique silice / eau à un système biphasique silice / air. Pendant cette transition, trois phases sont en présence : la silice, l'eau résiduelle et l'air qui rentre dans les pores du réseau dont les densités de longueurs de diffusion valent respectivement  $\rho_{\text{silice}} = 1.70 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{eau}} = 0.94 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$  et  $\rho_{\text{air}} = 0 \text{ m}^{-2}$ <sup>12</sup>. La limite de Porod étant proportionnelle au contraste  $\Delta\rho^2$ , sa variation au cours de la transition explique son augmentation. Il est à noter que l'évacuation de l'eau des pores du réseau est très rapide ; en quelques secondes l'état final est atteint.

Cette transition peut également être visualisée en reportant l'invariant, défini dans l'Annexe 1, en fonction du temps. Sensible aussi à la variation de contraste  $\Delta\rho^2$ , une forte augmentation de sa valeur a lieu vers 100 s, au cours de l'entrée d'air dans le réseau de silice (Figure 11-b).



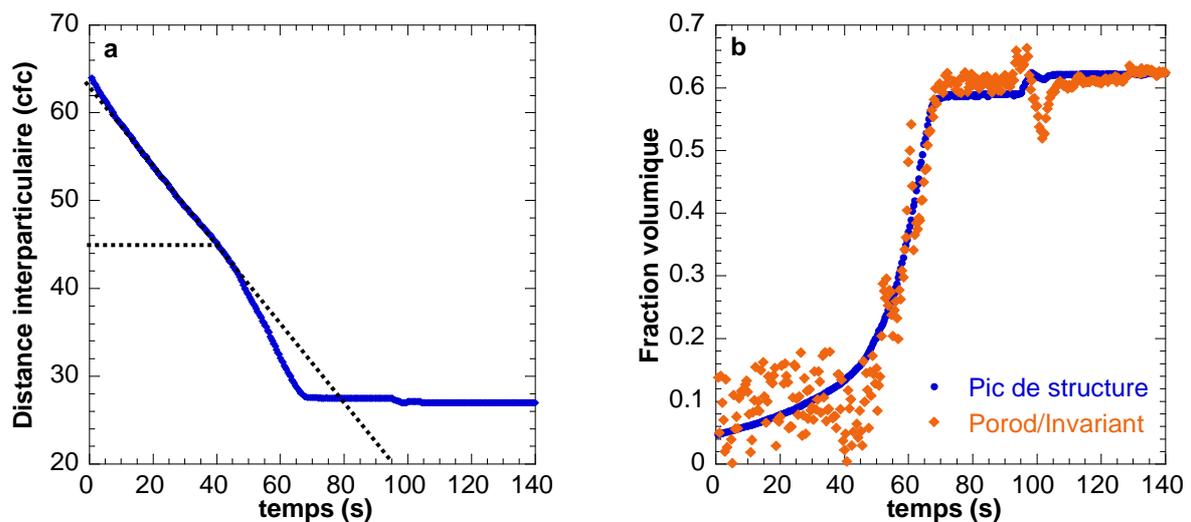
**Figure 11** : Evolution de la limite de Porod (a) et de l'invariant (b) en fonction du temps pour le séchage d'un film mince de silice hydrophile. Vitesse de tirage de 500  $\mu\text{m/s}$ .

### Distance interparticulaire et fraction volumique

Ces expériences de suivi de séchage d'un film mince composé de particules de silice hydrophiles nous permettent de suivre la distance interparticulaire moyenne en fonction du temps, par la position du pic de structure et en supposant un empilement de type cfc. Ces résultats sont présentés sur la Figure 12-a. Le suivi de la distance interparticulaire indique une diminution progressive jusqu'à atteindre l'état sec avec une distance finale  $d_{\text{int}} = 27 \text{ nm}$ . Cette valeur est très légèrement supérieure à  $2R_p$  où  $R_p = 13.2 \text{ nm}$  (distance centre à centre des

particules de rayon  $R_p$  dans un réseau cfc) ce qui témoigne des défauts de structure lors du séchage. De plus, deux régimes de décroissance de la distance interparticulaire peuvent être observés. Un premier régime aux temps courts, où la diminution de la distance est linéaire avec le temps, et un second régime à partir d'environ 45 nm (50 s), où un écart à la linéarité est observé. L'accélération du rapprochement des particules est corrélée avec l'élargissement du pic de structure (Figure 10-c) caractéristique de la perte d'organisation du réseau par agrégation des particules. Une fois suffisamment proches, les interactions de Van der Waals attractives ne sont plus négligeables et accélèrent la mise au contact des particules.

L'évolution de la position du pic de structure permet également de remonter à la fraction volumique en fonction du temps (Figure 12-b). Tout comme pour la distance interparticulaire,  $\Phi_v$  augmente graduellement aux temps courts et diverge à partir de 50 s pour atteindre une fraction volumique de 0.62 à l'état final. Cette valeur de 0.62 est très proche de la densité maximale d'un empilement aléatoire de sphères dures ( $\Phi_{\text{Random Close-Packing}} = 0.64^{15, 16}$ ). La légère différence peut être attribuée aux défauts d'empilement résultant de la présence d'agrégats. Cette valeur de 0.62, obtenue par la position du pic de structure est en bon accord avec celle calculée par le couple invariant / limite de Porod (voir Annexe 1). Les variations rapides de  $\Phi_v$  observées vers 100 s correspondent au moment où l'eau est évacuée de façon hétérogène des pores du réseau de silice. Le changement de contraste, d'un système silice / eau à un système silice / air, engendre comme on l'a vu précédemment une discontinuité de l'invariant et de la limite de Porod. Le décrochage sur la courbe de fraction volumique vers 100 s est donc un artefact du séchage. Notons également que le même décrochage avait été observé à 100 s pour la hauteur et largeur du pic de structure (Figure 10-c), dû au fait que les facteurs de structure sont normalisés par la limite de Porod.



**Figure 12 :** (a) Evolution de la distance interparticulaire moyenne en fonction du temps. (b) Evolution de la fraction volumique (par la position du pic de structure ● ou le couple invariant/limite de Porod ♦) en fonction du temps. Vitesse de tirage de 500  $\mu\text{m/s}$ .

Influence de la vitesse de tirage du film

L'augmentation de la vitesse de tirage à 2000  $\mu\text{m/s}$  permet d'entraîner un film plus épais. Les principales caractéristiques de l'état sec sont reportées dans le tableau ci-dessous. Les changements structuraux et propriétés finales du film sont identiques. En dessous d'une vitesse de tirage de 500  $\mu\text{m/s}$ , par contre, l'épaisseur du film est trop faible et ne permet pas d'obtenir un signal de diffusion suffisant.

**Tableau 3 :** Influence de la vitesse de tirage sur la structure du film sec.

Vitesse de tirage ( $\mu\text{m/s}$ )	Temps de séchage (s)	Distance interparticulaire finale (nm)	Fraction volumique finale	$S_{\text{min}}$ final
500	110	27.0	0.62	0.015
2000	270	27.1	0.62	0.014

**b. Résumé**

Le séchage d'un film mince colloïdal se déroule en plusieurs étapes et le suivi cinétique en diffusion des rayons X aux petits angles nous permet d'étudier les changements structuraux que subissent les particules de silice ainsi que la matrice dans laquelle elles sont plongées. Dans le cas du séchage d'un système répulsif, cinq étapes successives ont lieu, en bon accord avec les résultats de Li et al.<sup>12</sup> et sont schématisées en Figure 13 :

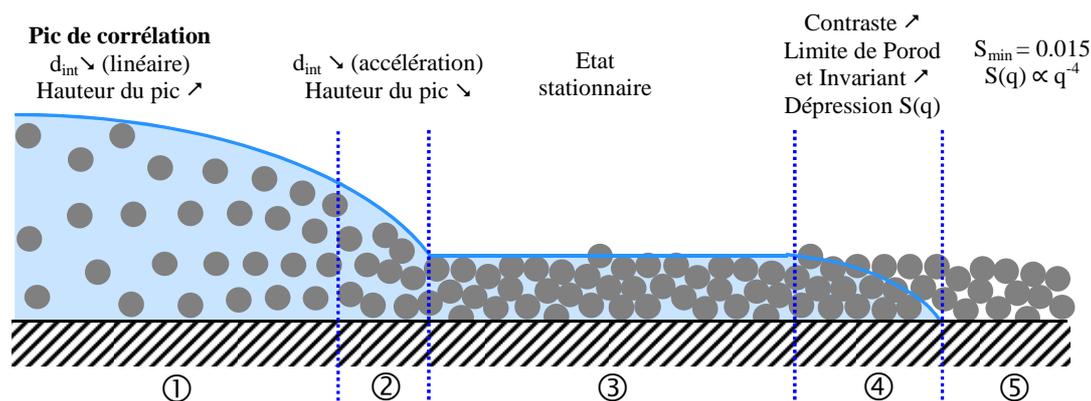
① [0-50 s] Les particules se rapprochent progressivement pour adopter une configuration proche de celle d'un réseau cfc : la distance interparticulaire  $d_{\text{int}}$  diminue linéairement avec le temps et la hauteur du pic de structure augmente. La limite de Porod et l'invariant varient peu.

② [50-70 s] Une fois suffisamment proches, les particules entrent plus rapidement au contact (agrégation) ce qui a pour conséquences une déviation de la linéarité pour l'évolution de la distance interparticulaire, un effondrement de la hauteur du pic de structure ainsi que son élargissement.

③ [70-95 s] Le film a atteint son état de densification maximal (solide mouillé). La fraction volumique finale, de 0.62, est proche de l'état d'empilement aléatoire de sphères dures.

④ [95-110 s] L'eau s'évacue et l'air pénètre dans les pores du réseau de silice. La variation du contraste est telle que la limite de Porod et l'invariant divergent. La transition est inhomogène et se caractérise par une profonde dépression ainsi qu'une remontée aux faibles valeurs de  $q$  en  $q^{-4}$  du facteur de structure. Le minimum de cette dépression,  $S_{\text{min}}$ , présente un optimum vers 100 s (hétérogénéité maximale) avant de se stabiliser à l'état final ( $S_{\text{min}}$  final = 0.015).

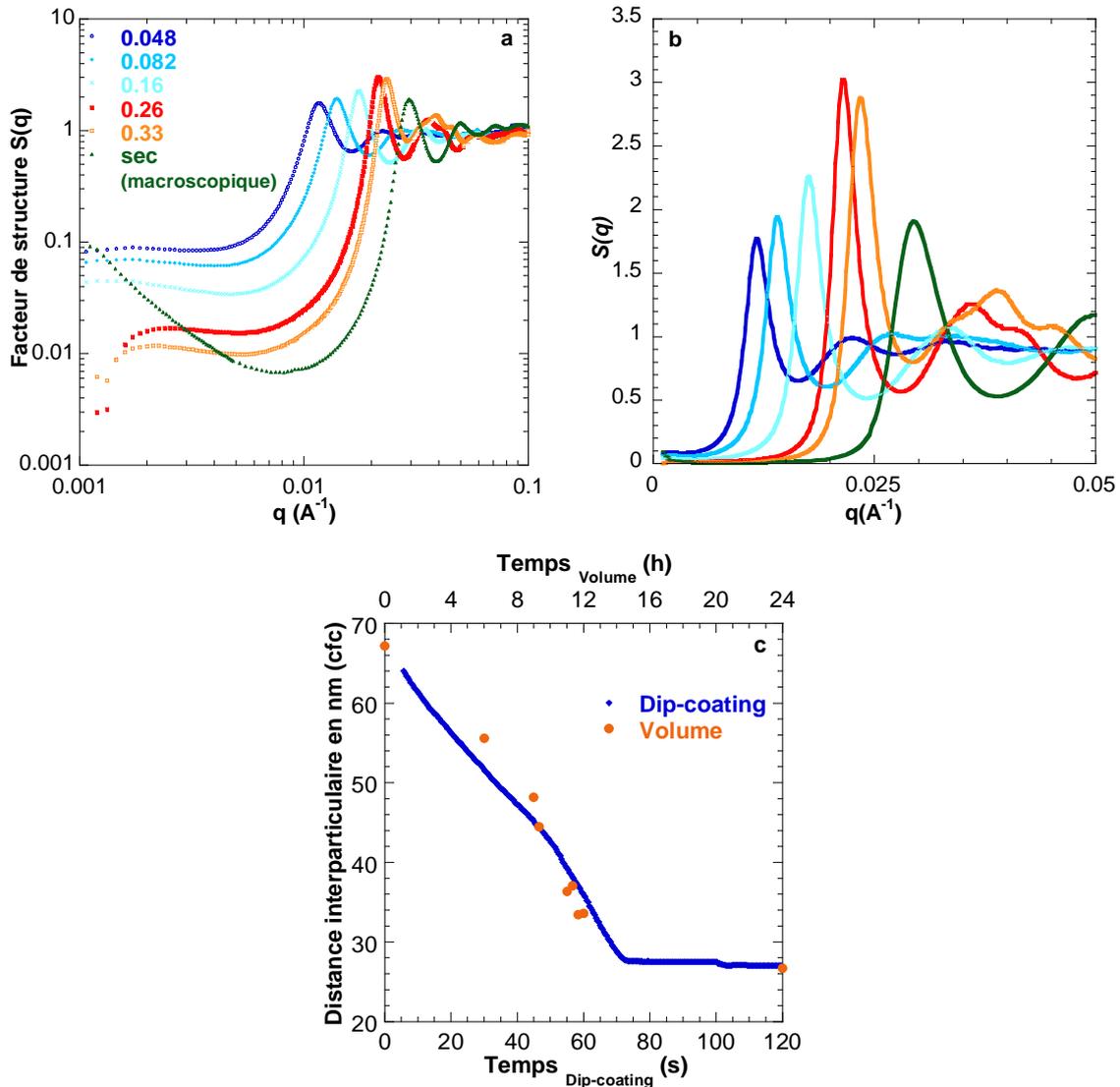
⑤ [ $> 110$  s] Le film a atteint l'état sec.



**Figure 13** : Schéma représentant le séchage d'une dispersion de silices hydrophiles répulsives. ① concentration du film, ② jamming/agrégation, ③ solide mouillé, ④ évacuation de l'eau, ⑤ état sec.

### c. Comparaison dip-coating / séchage en volume

Le séchage en volume, effectué sur 15 mL de dispersion séchée à 90°C, est présenté en Figure 14-a et constituera le système référence par rapport au séchage de silices très agrégées qui n'a pu être étudié qu'en volume. Comme dans le cas d'une géométrie film mince, le rapprochement des particules induit une plus forte corrélation de leurs positions (augmentation de la hauteur du pic de structure - Figure 14-b). Une bonne adéquation est obtenue entre la détermination de la fraction volumique par des mesures d'extrait sec, de position du pic de structure et de couple invariant / limite de Porod (non reporté ici). L'état final, obtenu après 24 heures de séchage, est macroscopiquement sec et sous la forme de cailloux vitreux très denses. Cependant, la remontée aux petites valeurs de  $q$  présente une pente beaucoup plus faible ( $q^{-1.6}$  contrairement à  $q^{-4}$ ) ainsi qu'une valeur de  $S_{\min}$  de 0.007 inférieure à l'état sec dans le cas du dip-coating. Cette différence de pente signifie que malgré un état macroscopiquement sec, l'échantillon final est encore imbibé d'eau à cœur. Ce peut être dû, soit à la durée trop courte de séchage, soit à la réadsorption d'eau en atmosphère ambiante. Néanmoins, la distance interparticulaire moyenne, de l'ordre de 26.7 nm, et la fraction volumique de 0.65 sont comparables aux valeurs obtenues dans le cas de films minces colloïdaux. La cinétique de séchage présente également une bonne corrélation pour les deux géométries étudiées. Dans les deux cas, les distances interparticulaires évoluent linéairement avec le temps puis une rupture de pente est observée à partir de 45 nm (Figure 14-c).



**Figure 14 :** (a) Facteurs de structure  $S(q)$  d'une suspension de silice hydrophile non modifiée, séchée à  $90^\circ\text{C}$  à des fractions volumiques en solide croissantes. (b) Agrandissement au niveau du pic de structure en échelle lin-lin. (c) Comparaison de la cinétique de séchage pour les deux géométries étudiées.

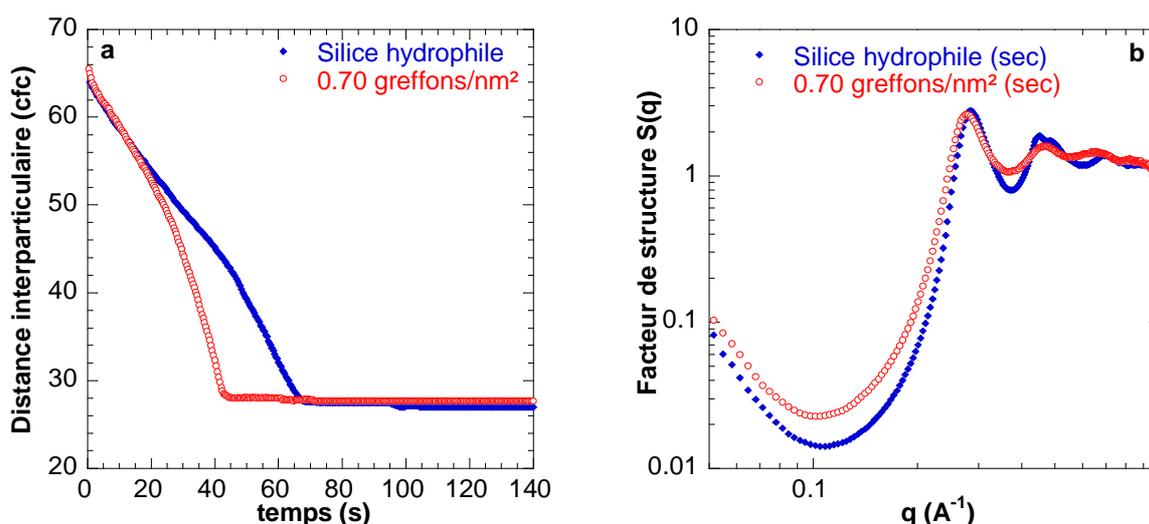
### 3.1.3. Silice hydrophobée et dispersée

Après hydrophobisation par le dimethoxydimethylsilane à une densité de 0.70 greffons par  $\text{nm}^2$ , la dispersion est à une fraction volumique de 0.05 en particules, à pH 9.0 et faible force ionique (équivalent  $10^{-3}$  mol/L en sel monovalent). Pour rappel, l'étude à  $\Phi_v = 0.05$  a montré une similitude avec la silice hydrophile témoin, à savoir un système répulsif. Il en est de même pour le suivi cinétique par SAXS du séchage d'un film colloïdal tiré à une vitesse de  $500 \mu\text{m/s}$ . Le séchage suit en effet le même processus, à savoir la concentration des particules suivant un réseau de type cfc, une étape d'agrégation jusqu'à densification maximale (état

solide mouillé), et enfin l'évacuation de l'eau hétérogène pour arriver à l'état sec final. Toutefois, deux différences notables par rapport au témoin sont à souligner :

Premièrement, l'évolution de la distance interparticulaire moyenne en fonction du temps présente une déviation à la linéarité plus précoce dans le cas de la silice modifiée (Figure 15-a). En effet, alors que cette cassure a lieu vers 45 nm pour la silice hydrophile, l'accélération du rapprochement des particules apparaît dès 52 nm pour les silices hydrophobées. Les interactions attractives responsables de la formation d'agrégats se manifestent donc, en moyenne, à plus longue distance. Les récents travaux de l'équipe d'Israelachvili<sup>17,18</sup> sur des mesures de forces d'interaction entre deux surfaces hydrophobes (recouvertes de tensioactifs en général) ont confirmé que les interactions hydrophobes avaient une portée très faible, de l'ordre du nanomètre, puis décroissaient de façon exponentielle. Dans notre cas, la portée des interactions hydrophobes est supérieure à cette prédiction. L'une des explications possible de cet écart pourrait venir de l'hétérogénéité de greffage déjà évoquée en milieu purement aqueux où la polymérisation verticale de l'alcoxysilane peut induire localement des interactions attractives à plus longue portée. Il n'est, par ailleurs, pas à exclure la présence de quelques agrégats (doublets).

Deuxièmement, comme l'indique la Figure 15-b, le film sec présente un état final moins bien organisé par rapport à la silice hydrophile témoin, caractérisé par une fraction volumique finale plus faible ( $\Phi_v$  final = 0.58 au lieu de 0.62) et une dépression du facteur de structure plus marquée ( $S_{\min}$  final = 0.022 au lieu de 0.015). Pour les silices hydrophobées, les agrégats formés à fraction volumique plus faible induisent un empilement moins compact et plus hétérogène.



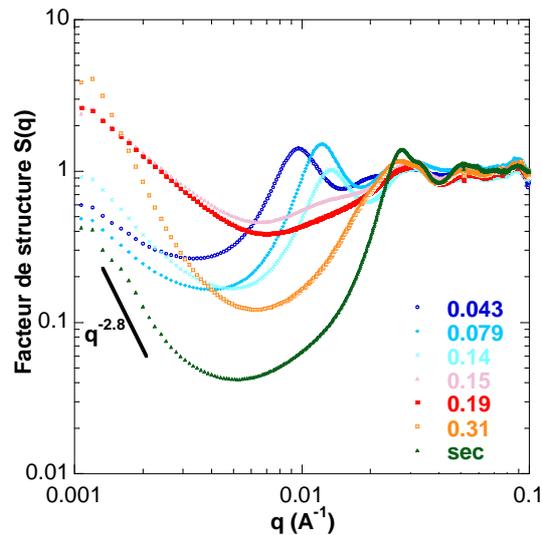
**Figure 15 :** (a) Evolution de la distance interparticulaire moyenne en fonction du temps pour une silice hydrophile (◆) et hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane avec une densité de 0.70 greffons par nm<sup>2</sup> (○). (b) Facteurs de structure des films secs correspondants. Vitesse de tirage de 500 µm/s.

### 3.1.4. Silice hydrophobée et faiblement agrégée

Après hydrophobisation par le diméthoxydiméthylsilane à une densité de 0.93 greffons par nm<sup>2</sup>, la suspension est à une fraction volumique de 0.043 en particules, à pH 9.0 et faible force ionique (équivalent 10<sup>-3</sup> mol/L en sel monovalent). A cette densité de greffage, les particules de silice sont déjà agrégées à l'état initial si bien que le dip-coating n'est pas envisageable. Le séchage est alors suivi en volume. L'évolution des facteurs de structures est présentée en Figure 16. Pour rappel, à l'état initial, la déstabilisation des particules de silice due à la modification chimique de surface se caractérise par la formation de petits agrégats (doublets ou chaînes) au sein d'une matrice de particules isolées. Par rapport à la silice témoin, l'élargissement du pic de structure ainsi que la légère remontée observée aux faibles valeurs de  $q$  témoignent bien de cette hétérogénéité (cf paragraphe 2.2.1). La concentration progressive de la suspension permet dans un premier temps de rapprocher les objets initialement présents ; le pic de structure se décale donc logiquement vers les grandes valeurs de  $q$ . Cependant, contrairement au cas des silices hydrophiles et des silices hydrophobes dispersées, la hauteur du pic de structure décroît très fortement jusqu'à disparaître pour une fraction volumique de 0.15. L'état initial de la suspension n'est donc pas conservé lorsque le système se concentre. Au contraire, un second niveau d'agrégation a lieu et supprime toute corrélation répulsive entre les positions des particules. Une remontée de l'intensité suivant une loi de puissance en  $q^{-1.3}$  traduit une inhomogénéité spatiale dans l'échantillon à grandes distances consistante avec la formation d'agrégats ouverts de faible dimension fractale. Cette agrégation, due aux interactions attractives de type Van der Waals ou hydrophobes, débute à des fractions volumiques plus faibles par rapport au cas purement répulsif.

Les changements structuraux au cours de la concentration et séchage du système sont ensuite liés à l'effondrement de la structure ouverte formée par l'agrégation hétérogène des particules de silice modifiées. En effet, les facteurs de structure présentent une dépression marquée vers 0.03-0.05 Å<sup>-1</sup> qui ne cesse de s'accroître jusqu'à l'état final. Cette dépression, caractérisée par sa valeur minimale  $S_{\min}$ , indique que les fluctuations de concentration de matière sont réduites à cette échelle de vecteur de diffusion<sup>19-21</sup>. La compression du système, due à l'évaporation progressive du solvant, permet donc de rendre la distribution de position des particules plus homogène que celle présente dans la suspension agrégée. La profondeur de la dépression renseigne ainsi sur l'ampleur du réarrangement opéré ; plus  $S_{\min}$  est faible et plus l'organisation des particules se rapproche de celle d'une dispersion non agrégée. Il est à noter également que la dépression s'accompagne d'une remontée aux faibles valeurs de  $q$  suivant une loi puissance passant de  $q^{-1.3}$ , pour  $\Phi_v = 0.15$ , à  $q^{-2.8}$  pour l'état final. Madeline et al.<sup>19, 22</sup> ont étudié les phénomènes de restructuration de dépôts d'agrégats de silice durant le procédé de filtration où des pressions de 6 bars peuvent être appliquées sur la structure poreuse. L'effondrement de la structure se manifeste également par la présence d'une profonde dépression, due aux réarrangements des particules individuelles dans les agrégats,

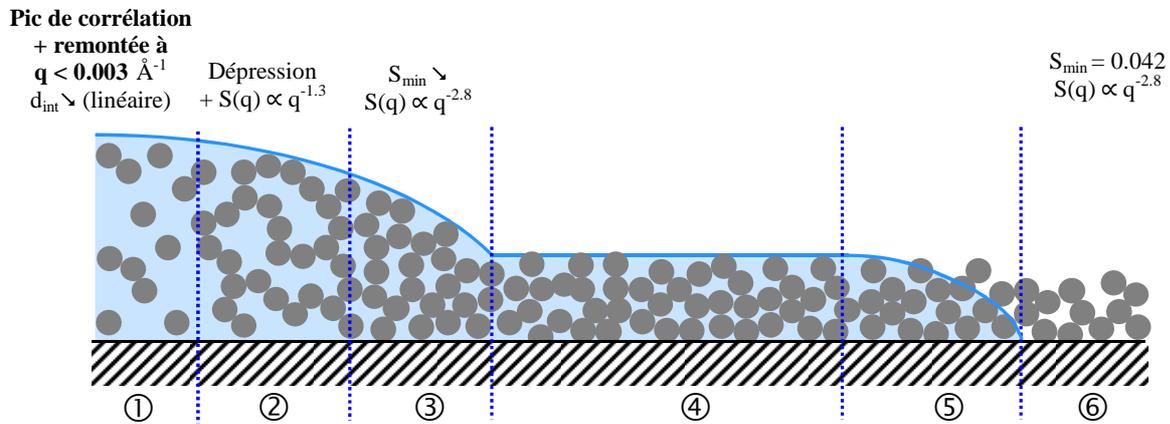
ainsi que par une remontée aux faibles valeurs de  $q$  suivant une loi puissance d'exposant  $-4$ . Cette loi, appelée loi de Porod, caractérise le comportement asymptotique d'un système composé de deux phases à fort contraste de densité. Ainsi, l'évolution de l'intensité en  $q^{-4}$  est souvent observée dans le cas de zones denses réparties de façon homogène dans un milieu de densité moyenne plus faible. Dans notre cas, la loi de puissance d'exposant plus faible ( $q^{-3}$ ) suggère un contraste de densité moins marqué. L'interface entre les deux phases est fractale.



**Figure 16 :** Facteurs de structure  $S(q)$  d'une suspension de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane avec une densité de 0.93 greffons par  $\text{nm}^2$ , à différentes fractions volumiques. Séchage en volume à  $90^\circ\text{C}$ .

Comme schématisé en Figure 17, lorsque l'augmentation de la densité de greffage est telle qu'une faible agrégation a lieu à fraction volumique initiale ① (0.05), la suspension possède un comportement radicalement différemment vis-à-vis du séchage de celui d'un système purement répulsif. En effet, la déstabilisation des particules se manifeste très tôt, de par la plus forte intensité des interactions attractives (Van der Waals, interactions hydrophobes) ce qui engendre une agrégation massive des particules à faible fraction volumique ( $\Phi_v < 0.15$ ) ②. Néanmoins, ces agrégats sont très fragiles et ne résistent pas à la concentration supplémentaire du réseau. Un réarrangement important des particules individuelles dans la structure agrégée provoque la perte du caractère fractale de ces objets et une plus grande homogénéisation des positions des particules sous l'effondrement des vides de la structure poreuse. Cet affaissement ne nécessite pas de fortes pressions appliquées ; il débute en effet lors de la concentration du système biphasique silice / eau alors que l'air n'a pas encore envahi la structure poreuse ③. Les forces capillaires ne font que densifier encore plus le réseau de silice ⑤. Néanmoins, l'effondrement de la structure est plus faible que celui observé pour notre système témoin (silice hydrophile-système répulsif) ; les particules ne se

réarrangent pas parfaitement ce qui laisse des vides résiduels dans le réseau. Aussi, la dépression observée pour l'échantillon séché ( $S_{\min} = 0.042$ ) est moins profonde et plus large que pour les échantillons purement répulsifs (silice témoin ou densité de greffage de 0.70).



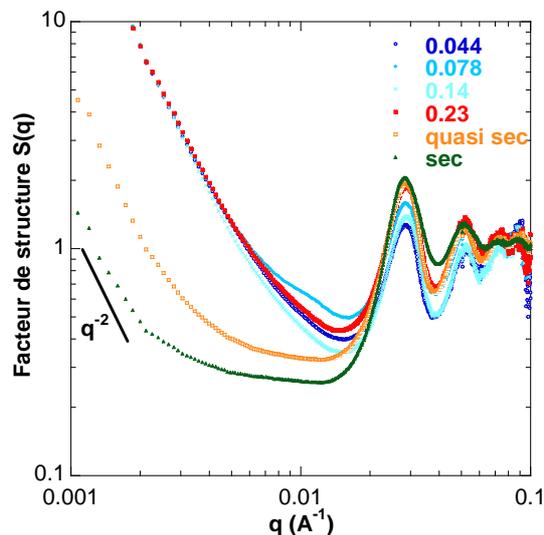
**Figure 17** : Schéma représentant le séchage d'une suspension de silices modifiées par le dimethoxydimethylsilane à une densité de 0.93 greffons par  $\text{nm}^2$ . ① état initial, ② agrégation, ③ effondrement, ④ solide mouillé, ⑤ évacuation de l'eau, ⑥ état sec.

### 3.1.5. Silice hydrophobée et fortement agrégée

Après hydrophobisation par le dimethoxydimethylsilane à une densité de 3.05 greffons par  $\text{nm}^2$ , la suspension est à une fraction volumique de 0.044 en particules, à pH 9.0 et faible force ionique (équivalent  $10^{-3}$  mol/L en sel monovalent). Pour rappel, les particules sont initialement fortement agrégées et suivent une loi puissance en  $q^{-2}$  aux faibles valeurs de  $q$ . La Figure 18 présente l'évolution des facteurs de structure au cours du séchage en volume de la suspension. La concentration du système, de l'état initial à  $\Phi_v = 0.23$ , n'a ici aucun impact et toutes les courbes de diffusion se superposent dans la gamme de distances maximales accessible ( $\sim 600$  nm). Les agrégats formés ayant une taille caractéristique supérieure à 600 nm, seule la structure interne des objets est observable par SAXS. Il s'avère qu'aucun réarrangement majeur n'est observé ce qui indique que les structures intra-agrégats sont suffisamment rigides pour résister à la concentration du système. En effet, la distance interparticulaire moyenne intra-agrégats à  $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  reste constante tout au long du processus de séchage. La distance inter-agrégats, quant à elle, est supérieure à notre fenêtre d'observation. Il est cependant logique de prédire que l'augmentation de fraction volumique permet de rapprocher les agrégats entre eux jusqu'à atteindre l'état de densité maximale (solide mouillé).

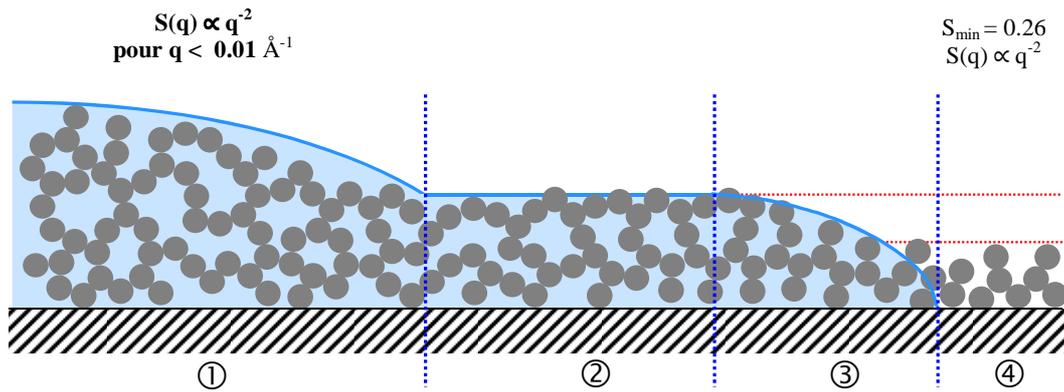
Lorsque le système commence à sécher, les forces capillaires induisent un effondrement brutal de la structure poreuse. En effet, la profonde et large dépression qui se

creuse pour les échantillons quasi-sec et sec témoigne du réarrangement des agrégats qui s'opère sous l'action de la pression appliquée. Les vides inter-agrégats sont en partie supprimés et la distribution des positions des particules devient plus homogène sur la gamme de  $q = 0.005 - 0.015 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à la largeur de la dépression. Le minimum du facteur de structure  $S_{\min} = 0.26$ , quant à lui, est nettement supérieur aux valeurs mentionnées dans les cas précédents (système initial dispersé ou faiblement agrégé) ce qui témoigne d'une moins bonne organisation des particules dans le réseau final. Ainsi, bien que le système se soit effondré sous le poids des forces capillaires, l'impact est donc moins drastique et une porosité résiduelle a pu être conservée. Enfin, notons que la remontée aux faibles valeurs de  $q$  suit cette fois une loi de puissance en  $q^{-2}$ , encore plus éloignée de la loi de Porod aux grandes distances. Contrairement au cas étudié par Madeline et al.<sup>19, 22</sup> où la compression d'agréats conduisait à la formation d'un squelette dense ( $q^{-4}$ ) résistant à toute pression supplémentaire appliquée, ici, le squelette formé est lui-même fractal ( $q^{-2}$ ).



**Figure 18 :** Facteurs de structure  $S(q)$  d'une suspension de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane avec une densité de 3.05 greffons par  $\text{nm}^2$ . Séchage en volume à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Comme schématisé en Figure 19, dans le cas d'une agrégation importante des particules de silice, la concentration du système engendre la diminution progressive de la distance inter-agrégats et la suppression des vides (valeurs de  $q$  inférieures à la gamme du SAXS). La structure intra-agrégats n'est quant à elle pas impactée par cette étape. Ce n'est que lors de l'évacuation de l'eau que la pression appliquée est suffisante pour effondrer partiellement la structure poreuse. Il en résulte alors un réarrangement des particules qui aboutit à un état sec plus dense. Néanmoins, au vue de la profondeur de la dépression des courbes diffusées, l'état final est plus hétérogène que dans le cas de systèmes peu ou pas hydrophobés.



**Figure 19** : Schéma représentant le séchage d'une suspension de silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à une densité de 3.05 greffons par  $\text{nm}^2$ . ① agrégats fractals, ② solide mouillé, ③ évacuation de l'eau et effondrement, ④ état sec.

## 3.2. Porosité résiduelle au séchage

### 3.2.1. Cas du diméthoxydiméthylsilane

#### a. Volume poreux

Nous avons vu que, dans tous les cas, le séchage de suspensions de silice conduisait à une suppression partielle des vides dans le réseau poreux. En effet, sous la pression des forces capillaires, le matériau final se densifie. Néanmoins, suivant l'état initial dispersé ou agrégé des silices hydrophobées, le réarrangement des particules qui s'opère ne présente pas la même efficacité. Il en résulte alors une structure finale de plus en plus inhomogène avec la densité de greffage. Afin de quantifier la porosité résiduelle après effondrement maximal du réseau, des mesures de porosimétrie mercure ont été effectuées sur les suspensions séchées. La Figure 20 présente l'évolution du volume cumulé ainsi que la distribution de taille de pores pour des silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage, séchées à  $90^\circ\text{C}$  pendant au moins 48 h. Il apparaît clairement que le volume poreux résiduel ainsi que le rayon moyen des pores augmentent graduellement avec le taux de greffage.

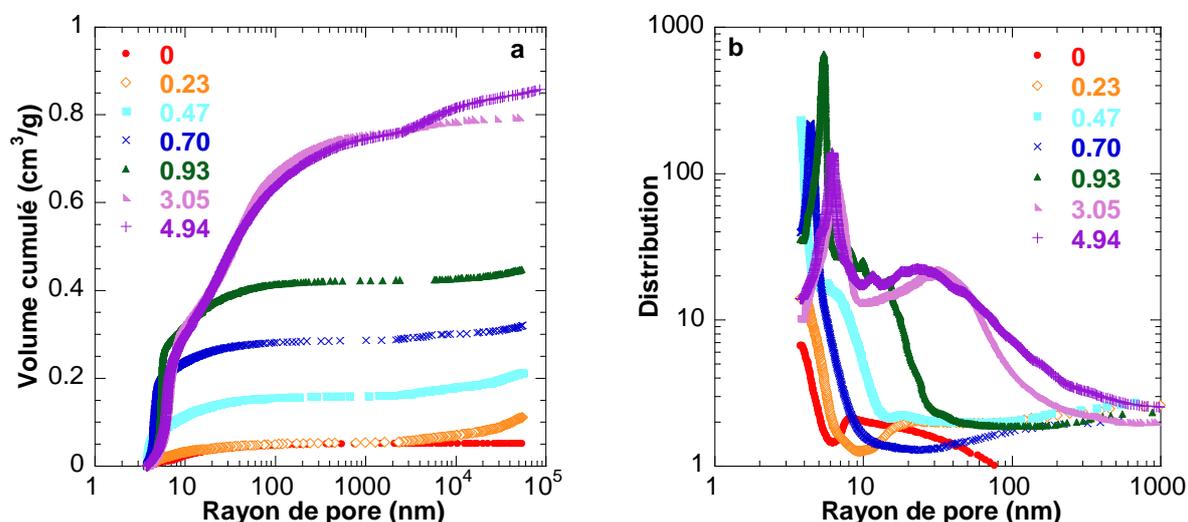
La silice hydrophile témoin se comporte comme un système répulsif à pH 9 et faible force ionique. Nous avons vu au paragraphe 3.1.2 que sous l'action des interactions électrostatiques, les positions des particules sont de plus en plus corrélées à mesure que le système se concentre. La configuration finale de l'ensemble est proche de celle d'un empilement aléatoire de sphères dures. Le matériau final, très dense, présente un volume poreux de  $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  et des rayons de pores inférieurs à 5 nm.

Pour des densités de greffage  $\leq 0.70$ , les particules sont peu hydrophobées et les interactions électrostatiques de longue portée permettent un maintien de la stabilité colloïdale. Cependant, une augmentation graduelle de la porosité jusqu'à  $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  ainsi que du rayon

maximal de pores jusqu'à 15 nm sont obtenus. Cette porosité peut être assimilée aux défauts d'empilement des particules dans le matériau final d'autant plus que le suivi cinétique de séchage par SAXS a montré une désorganisation avancée de la dispersion lors de la concentration de l'échantillon (cf paragraphe 3.1.3). Ainsi, dans ce cas, la taille des pores reste faible, de l'ordre de grandeur de la dimension d'une particule.

Pour une densité de greffage de 0.93, une forte agrégation se produit lors de la concentration de la suspension (cf paragraphe 3.1.4). Ceci a pour conséquence le maintien d'une porosité dont le rayon moyen augmente jusqu'à 40 nm environ. Il en résulte une augmentation de volume poreux jusqu'à 0.4 cm<sup>3</sup>/g. Ici, deux niveaux de désordre s'ajoutent. Le premier correspond à l'empilement non compact des particules à l'échelle intra-agrégat et est dû à des interactions attractives plus fortes. Le deuxième résulte de l'empilement non compact des agrégats formés, laissant une porosité de taille caractéristique supérieure.

Enfin, avec une densité de greffage supérieure à 3.05 greffons par nm<sup>2</sup>, les agrégats microniques formés résistent plus fortement aux pressions capillaires (cf paragraphe 3.1.5). Il est possible d'atteindre dans ce cas des volumes poreux de 0.8 – 0.9 cm<sup>3</sup>/g avec une gamme de porosité très large allant jusqu'à des rayons de 500 nm. Les agrégats qui s'imbriquent les uns dans les autres au séchage sont très polydisperses et la distribution de taille de pores est large. Il est encore possible de retrouver les deux niveaux de porosité qui correspondent aux défauts intra et inter-agrégats.



**Figure 20 :** (a) Evolution du volume poreux cumulé de silices séchées modifiées par le dimethoxydimethylsilane à différentes densités de greffage. (b) Distribution de taille de pores correspondante. Séchage en volume à 90 °C.

### ***b. Densité apparente et fraction volumique***

Les mesures de porosimétrie mercure permettent également de remonter à la densité apparente des échantillons séchés. Celle-ci, définie comme le rapport de la masse de solide

sur le volume total qu'il occupe, prend en compte les effets de compacité des poudres et matériaux granulaires. Aussi, la fraction volumique en solide  $\Phi_v$ , est simplement déduite des courbes de porosimétrie mercure :  $\Phi_v = \frac{d_{apparente}}{d_{silice\ dense}}$  avec  $d_{silice\ dense}$  la densité des particules de silice non poreuse ( $d_{silice\ dense} = 2.2\text{ g/cm}^3$ ). Il est à noter que la densité apparente des échantillons séchés est légèrement sur-estimée puisque la présence de micropores (taille < 2 nm) n'est pas détectée en porosimétrie mercure.

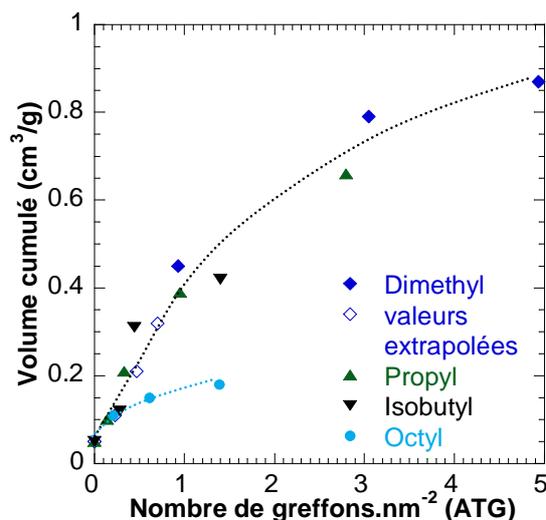
La densité apparente diminue fortement avec la densité de greffage (Tableau 4). Elle passe ainsi de  $1.44\text{ g/cm}^3$  pour la silice hydrophile témoin à  $0.80\text{ g/cm}^3$  pour la silice modifiée à une densité de greffage de  $3.05\text{ greffons/nm}^2$ . A l'état sec, la fraction volumique en solide varie quant à elle de 0.65 à 0.36. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par l'analyse des courbes de diffusion SAXS des échantillons dispersés.

**Tableau 4 :** Densité apparente et fraction volumique déterminées à partir des programmes mercure de silices modifiées par le dimethoxydimethylsilane à différentes densités de greffage.

Densité de greffage	$d_{apparente}\text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\Phi_v$
0	1.44	0.65
0.70	1.29	0.59
0.93	0.93	0.42
3.05	0.80	0.36

### 3.2.2. Autres précurseurs hydrophobes

L'augmentation graduelle de volume poreux en fonction de la densité de greffage se manifeste également pour les autres précurseurs utilisés comme l'indique la Figure 21. La déstabilisation progressive des particules, de la formation de petites chaînes linéaires à celle d'agrégats microniques, induit une hétérogénéité accrue de la structure et donc une proportion de vides plus importante dans le matériau séché. La réaction de greffage avec le trimethoxy(propyl)silane ou l'isobutyl(trimethoxy)silane présentent la même tendance que celle obtenue avec le dimethoxydimethylsilane de par les changements structuraux similaires observés en suspension. Le gain de porosité finit cependant par ralentir à partir de 3 greffons par  $\text{nm}^2$  et la valeur maximale de volume poreux obtenue ( $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ ) semble proche de la valeur limite. Ainsi, lorsque le précurseur commence à s'auto-condenser et former des agrégats microniques, tout ajout supplémentaire est inutile (pas d'impact sur la nanostructure ou la tenue des agrégats vis à vis du séchage). Notons enfin que la porosité atteinte avec le trimethoxy(octyl)silane est beaucoup plus faible qu'avec les autres précurseurs puisque les particules de silice sont peu modifiées chimiquement, seuls des nodules hydrophobes perturbent leur empilement.



**Figure 21 :** Evolution du volume poreux cumulé final de silices séchées modifiées par les différents précurseurs utilisés en fonction de la densité de greffage. Séchage en volume à 90 °C.

### 3.2.3. Influence de la cinétique de séchage

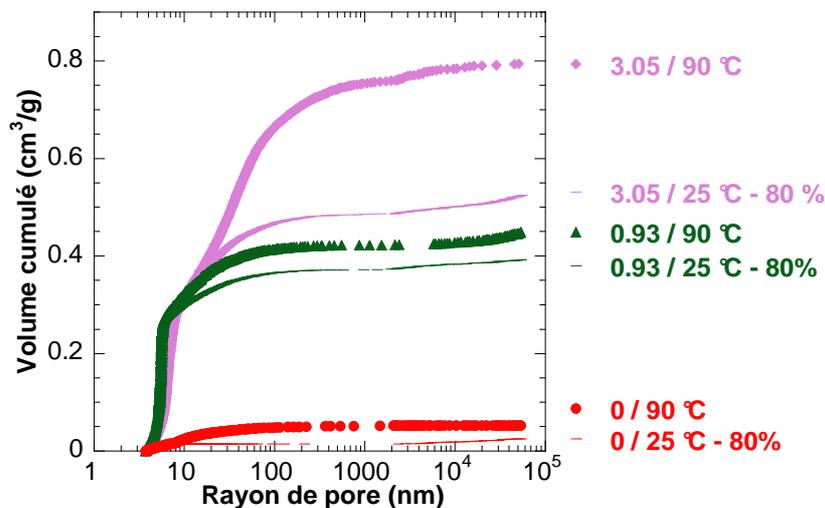
La densité finale d'un matériau est très dépendante de la cinétique de séchage. Toute condition expérimentale susceptible de modifier cette cinétique (volume et géométrie de l'échantillon, température, humidité relative, flux d'air dans l'enceinte de séchage...) peuvent potentiellement impacter la structure finale de l'échantillon. C'est pourquoi les porogrammes mercure ne sont comparables que si les échantillons ont été séchés dans les mêmes conditions.

#### *a. Température de séchage*

Dans ce chapitre, l'étude couplée SAXS/porosimétrie mercure visant à étudier l'impact de la nanostructure sur la structure du réseau de silice sec a été réalisée sur 15 mL de suspension séchée à 90 °C. A cette température, le séchage est très rapide (24 heures). Par comparaison, les mêmes échantillons ont été séchés avec une cinétique beaucoup plus lente (plusieurs mois) en enceinte climatique à 25 °C et une humidité relative de 80%. Comme en témoigne la Figure 22, le séchage lent induit une densification plus importante que le séchage rapide. De plus, cette perte de porosité est d'autant plus marquée que la densité de greffage et donc que l'hétérogénéité de structure augmente. La cinétique de séchage joue ici sur le temps laissé aux particules de silice pour se réarranger sous l'effet des pressions capillaires. Tandis qu'un séchage rapide bloque la configuration des particules loin de leur état d'équilibre et permet de gagner en porosité, l'amplitude de l'effondrement est maximale pour un séchage infiniment lent.

Il est à noter, par contre, que dans l'optique de synthétiser un matériau poreux de grandes dimensions, la relaxation des contraintes au cours du séchage est primordiale pour

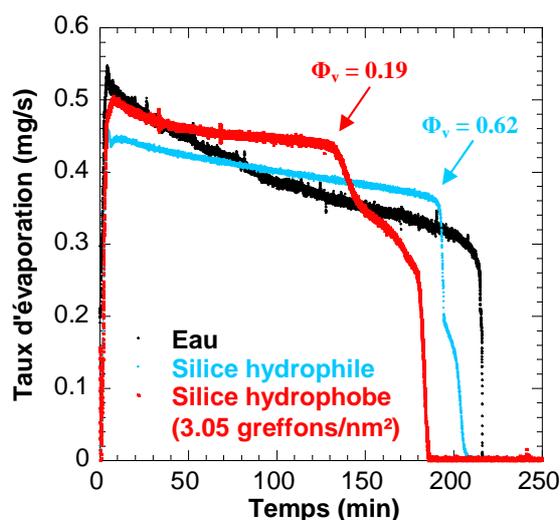
éviter l'apparition de fractures. Un optimum entre densité finale et intégrité du matériau est donc à trouver.



**Figure 22 :** Influence de la cinétique de séchage (rapide en étuve à 90 °C ou lente en enceinte climatique à 25 °C et 80 % d'humidité relative) pour des silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage.

### b. Porosité et hydrophobisation

Dans le cas du séchage de matériaux poreux, il s'avère que la porosité est un paramètre intrinsèque influençant également la cinétique de séchage. L'évolution du taux d'évaporation en fonction du temps, présenté en Figure 23, pour une silice hydrophile dispersée et une silice hydrophobée agrégée à une fraction volumique initiale de 0.05 a été déterminé par ATG à 40 °C.



**Figure 23 :** Evolution du taux d'évaporation en fonction du temps de séchage à 40 °C déterminé par ATG pour l'eau pure, une dispersion de silice hydrophile et une suspension de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane à une densité de greffage de 3.05 (état agrégé).

L'évolution du taux d'évaporation en fonction du temps, présenté en Figure 23, pour une silice hydrophile dispersée et une silice hydrophobée agrégée à une fraction volumique initiale de 0.05 a été déterminé par ATG à 40 °C. Il s'avère que la présence de silice induit une chute brutale du taux d'évaporation pour des fractions volumiques en solide de 0.62 (silice hydrophile) et 0.19 (silice hydrophobe). Le séchage de matériaux poreux passe en effet par deux régimes : un premier au cours duquel les flux capillaires induisent un taux d'évaporation constant (Constant Rate Period CRP) et un second limité par la diffusion de vapeur d'eau au sein de la matrice poreuse (Falling Rate Period FRP)<sup>23</sup>. La chute du taux d'évaporation observée au cours du séchage des suspensions de silice est donc directement liée au passage du CRP au FRP lorsque les pores du réseau de silice commencent à se vider. Pour la silice hydrophile, il est logique de retrouver cette discontinuité pour une fraction volumique de 0.62 puisque c'était cette fraction volumique correspondant à l'empilement aléatoire de sphères dures qui était atteinte *in fine* dans l'état solide mouillé. Le système présente déjà sa densité maximale en silice avant que l'eau ne soit évacuée des pores du réseau. Pour la silice hydrophobée agrégée, par contre, le passage du CRP au FRP a lieu à une fraction volumique de 0.19, inférieure à celle obtenue à l'état sec ( $\Phi_v$  finale = 0.36 – cf. Tableau 4). L'effondrement de la structure se poursuit donc bien sous l'action des pressions capillaires.

Il est à noter par ailleurs que le passage d'un régime à l'autre est principalement lié à la distribution de taille de pores et non au rayon moyen des pores<sup>23</sup>. En effet, dans le cas simple de deux pores interconnectés de rayons  $r_1$  et  $r_2$  ( $r_1 < r_2$ ), le seuil d'évacuation est atteint plus rapidement pour le pore de rayon  $r_2$ . Les pores les plus gros se vident en premier tandis que les pores les plus petits restent remplis d'eau. Il en résulte que plus la distribution de taille de pores est large et plus la cinétique de séchage est lente. Lehmann et al.<sup>24</sup> ont mesuré le taux d'évaporation à travers une colonne de sable de faible et large distribution de taille de pores et ont montré que la durée de la première phase de séchage (CRP) ainsi que la profondeur du front de séchage étaient bien conditionnées par la distribution de taille de pores. Dans notre étude, la chute du taux d'évaporation a lieu beaucoup plus tôt pour la silice hydrophobée préalablement agrégée que pour la silice hydrophile. En effet, pour la première, la distribution de taille de pores est plus large (Figure 20-b). La deuxième phase limitée par la diffusion de vapeur d'eau est également plus longue au sein de ce réseau polydisperse en taille de pores.

Enfin, non seulement la réaction de greffage engendre une augmentation de l'hétérogénéité finale de l'empilement des particules de silice, mais elle induit également une augmentation de l'angle de contact local. L'influence de l'hydrophobicité sur le taux d'évaporation a été étudiée de la même manière par Shokri et al. en considérant une colonne de sable hydrophile et hydrophobe<sup>25</sup>. Il s'avère que le stade FRP limité par la diffusion de vapeur d'eau arrive prématurément dans le cas de sable hydrophobé puisque la condensation

capillaire est rapidement stoppée par des patches hydrophobes. Il en résulte une discontinuité de poches d'eau qui ne peuvent plus être évacués que par diffusion de vapeur d'eau. Le greffage hydrophobe effectué sur nos silices doit induire des effets similaires au cours du séchage.

Remarque : Afin de se rendre compte de l'effet prédominant entre une plus forte distribution de taille de pores et une augmentation de l'angle de contact sur les deux régimes de séchage, le suivi du taux d'évaporation d'une silice hydrophile agrégée a été réalisé (silice précipitée utilisée au cours du chapitre 6). La courbe obtenue est fortement similaire à celle de la silice hydrophobée agrégée (non montré ici). Il apparaît alors clairement que l'effet majoritaire est lié à la porosité dans notre cas et non à l'hydrophobisation.

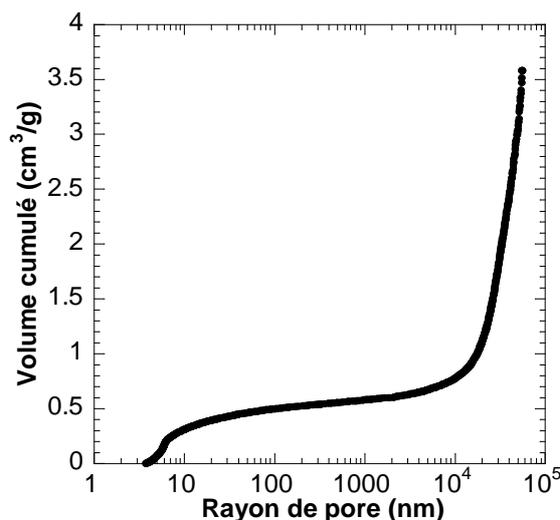
### **3.3. Conclusion**

L'étude couplée SAXS/Porosimétrie Hg du séchage de suspensions de silice a mis en avant l'hétérogénéité graduelle de l'effondrement des vides inter-agrégats avec la densité de greffage. Il en résulte une augmentation progressive de la porosité jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $0.8 - 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La cinétique de séchage, modifiée par des paramètres ajustables (température, géométrie des échantillons) ou intrinsèques à l'échantillon (distribution de taille de pores, densité de greffage), impacte également l'amplitude de l'effondrement du réseau de silice.

## **4. Vers les mousses**

A  $\text{pH} = 9$ , les particules de silice hydrophile et hydrophobées n'ont que peu d'affinité avec l'interface eau/air. Des mesures de tensiométrie par goutte pendante ont été effectuées sur les systèmes dispersés (goutte de dispersion de silice à  $\Phi_v = 0.05$  dans air) et n'ont pas montré de différences significatives par rapport à l'eau pure.

A  $\text{pH} \leq 7$  en revanche, la suspension de silice hydrophobée à une densité de greffage 3.05 mousse fortement sous simple agitation (barreau aimanté, 1000 rpm). Les agrégats présentent donc une mouillabilité neutre entre l'eau et l'air, leur permettant de rester piégées à l'interface. La diminution du pH, ainsi que l'ajout de sels associé, augmente l'hydrophobicité des particules ce qui a été également observé par l'équipe de Binks sur des silices pyrogénées à différentes densités de greffage<sup>26</sup>. Après séchage, le système présente ainsi une deuxième population de taille de pores, au-delà de  $10 \mu\text{m}$  (bulles), comme on peut l'observer sur le porogramme de la Figure 24.



**Figure 24 :** Porogramme mercure d'une mousse de silice obtenue par agitation mécanique d'une suspension de silice hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane à une densité de greffage 3.05 et pH 7 ( $\Phi_v = 0.05$ ). Séchage à 90 °C.

## 5. Caractère hydrofuge des matériaux séchés

La modification chimique de surface par des groupements hydrophobes a été choisie comme voie de contrôle de l'état d'agrégation afin d'apporter un caractère hydrofuge supplémentaire aux matériaux séchés. Ainsi, en une seule étape, la dispersion initiale de silice est structurée en milieu aqueux et l'état sec présente une bonne résistance vis-à-vis de l'adsorption d'eau. Le comportement hydrofuge final a été évalué en termes d'angle de contact et d'adsorption d'eau.

### 5.1. Angle de contact

#### 5.1.1. Elaboration des films minces colloïdaux

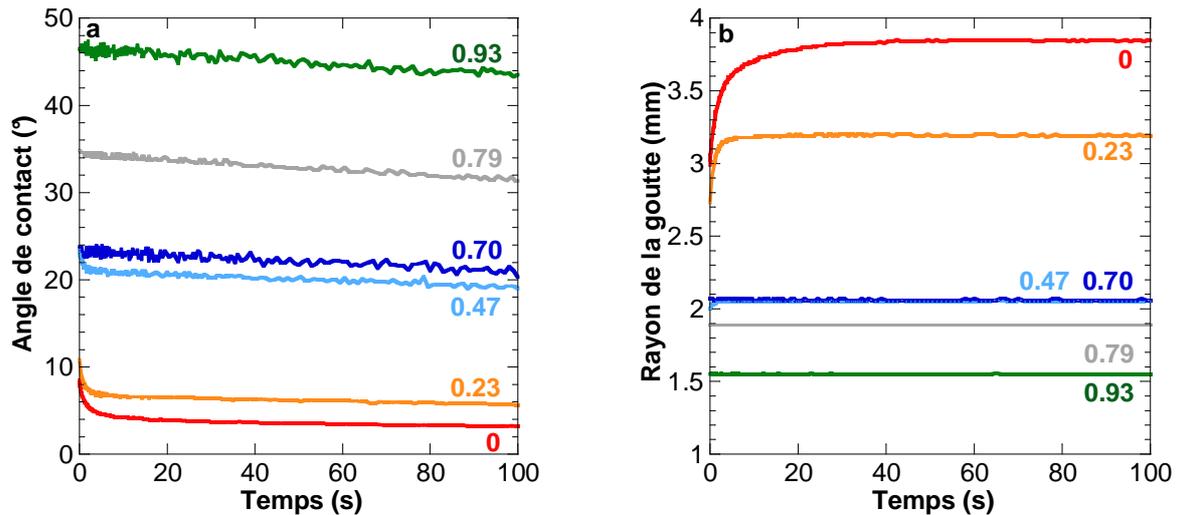
Dans le cas de suspensions de silice hydrophobées, peu ou pas agrégées, l'élaboration de films minces a été réalisée par dip-coating sur un substrat en verre (lame de microscope). La surface du substrat est rendue parfaitement mouillante par polissage à l'aide d'une solution d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  à 20 wt % (Cerox 1670). La couche superficielle oxydée  $\text{SiO}_2$ , plus hydrophobe, est ainsi éliminée. Une fois rincée et séchée à l'azote, la lame de verre est plongée dans la dispersion à  $\Phi_v = 0.05$  puis retirée du bain à des vitesses constantes comprises entre 500 et 6250  $\mu\text{m/s}$ . L'épaisseur initiale du film entraîné est alors de l'ordre de 3 à 12  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur finale, déterminée à l'aide d'un profilomètre optique, est quant à elle comprise entre 150 et 600 nm.

Les mesures d'angle de contact ont ensuite été réalisées sur les films minces colloïdaux maintenus dans une enceinte fermée, contrôlée en humidité à l'aide d'une solution saturée en carbonate de potassium  $K_2CO_3$  ( $R_H = 43 \%$ ). Une goutte de  $3 \mu L$  d'eau déionisée est déposée sur la surface du film et le suivi cinétique de son profil est obtenu à l'aide d'une caméra. L'hypothèse d'une goutte parfaitement sphérique nous permet de remonter à l'angle de contact ainsi qu'au rayon de la goutte. Les expériences sont répétées à chaque fois sur différentes zones d'un même film.

### 5.1.2. Influence de la densité de greffage

La Figure 25 présente l'évolution de l'angle de contact ainsi que du rayon de la goutte après dépôt sur un film mince de silices hydrophobées par le diméthoxydiméthylsilane, pour des densités inférieures ou égales à  $0.93$  greffons par  $nm^2$ . Les valeurs d'angle de contact statique, prises  $50$  s après le dépôt de la goutte, augmentent graduellement avec la densité de greffage. Elles varient ainsi, de façon reproductible, de  $3.5^\circ$  pour la silice purement hydrophile à  $47^\circ$  pour  $0.93$  greffons par  $nm^2$  ce qui est cohérent avec le caractère de plus en plus hydrophobe des particules de silice. Le suivi cinétique du dépôt de la goutte permet également de mettre en évidence une dynamique aux temps courts, fonction de la densité de greffage. En effet, pour les échantillons les plus hydrophiles, la goutte s'étale rapidement sur le film et l'angle de contact ne se stabilise que lorsque le rayon maximal de la goutte est atteint. Avec l'hydrophobisation, la vitesse d'étalement diminue jusqu'à devenir indétectable à partir de  $0.70$  greffons par  $nm^2$ . Angle de contact dynamique et statique sont alors similaires. L'eau devient un liquide de moins en moins mouillant avec la densité de greffage des particules de silice constitutives du film. Notons également que l'épaisseur du film n'a aucune influence sur la valeur de l'angle de contact.

Le volume de la goutte, assimilée à une calotte sphérique, peut s'exprimer aisément en fonction de l'angle de contact et du rayon. Celui-ci présente une décroissance linéaire avec le temps d'autant plus rapide que l'angle de contact est faible (de  $5.2$  nL/s pour la silice non modifiée à  $2.4$  nL/s pour une densité de greffage de  $0.93$ ). L'ordre de grandeur du volume poreux accessible dans un film colloïdal dense ( $\Phi_v = 0.62$ ), d'épaisseur moyenne  $300$  nm et de surface, la surface de contact avec la goutte d'eau (soit  $\pi.R^2 \approx \pi.4^2$  mm<sup>2</sup>) n'est que de  $5$  nL. La perte graduelle de volume est donc essentiellement due à l'évaporation de la goutte, d'autant plus rapide que la surface d'échange est grande. L'imbibition de l'eau, qui suit la phase d'étalement dans le cas de matériaux poreux<sup>27</sup>, n'est donc pas détectable sur d'aussi faibles épaisseurs d'échantillons. De toute façon, aux conditions de mesure (température ambiante et humidité relative de  $43 \%$ ), la porosité des films poreux hydrophiles est en partie bouchée par l'eau qui s'y adsorbe naturellement.



**Figure 25 :** Suivi cinétique de l'angle de contact (a) et du rayon de la goutte (b) sur un film mince de silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage. Volume goutte = 3  $\mu$ L. Humidité relative  $R_H = 43$  %.

### 5.1.3. Hystérésis

Dans le cas de systèmes rugueux, la valeur d'angle de contact statique  $\Theta_s$  est comprise entre celle de l'angle de reculée  $\Theta_r$  et celle de l'angle d'avancée  $\Theta_a$ . L'écart  $\Theta_a - \Theta_r$  entre ces deux valeurs est la signature d'une hystérésis liée aux hétérogénéités de surface. Aussi, plus la surface est rugueuse et plus la largeur de l'hystérésis est importante. Dans la pratique,  $\Theta_a$  est mesuré lors de l'avancement de la ligne de contact au cours du gonflement manuel de la goutte par une seringue remplie d'eau. De même,  $\Theta_r$  est obtenu lors du recul de la ligne de contact qui survient lorsque le volume de la goutte diminue (dégonflement manuel ou évaporation). L'hystérésis renseigne ainsi sur les obstacles qui s'opposent aux mouvements de la ligne de contact. Dans le cas de surfaces texturées superhydrophobes par exemple, la goutte d'eau déposée peut adopter deux profils extrêmes correspondant aux modèles de Wenzel et de Cassie. Dans le premier, l'interface substrat-eau est créée sur toute la surface disponible ; l'eau pénètre ainsi entièrement dans la rugosité du substrat (goutte empalée). Dans le modèle de Cassie, par contre, il est énergiquement plus intéressant de créer des poches d'air dans la rugosité si bien que la surface de contact entre le substrat et la goutte est plus faible (goutte fakir). Il s'avère ainsi que l'hystérésis est beaucoup plus marquée dans le cas du modèle de Wenzel où la ligne de contact est épinglée au niveau des rugosités<sup>28</sup>.

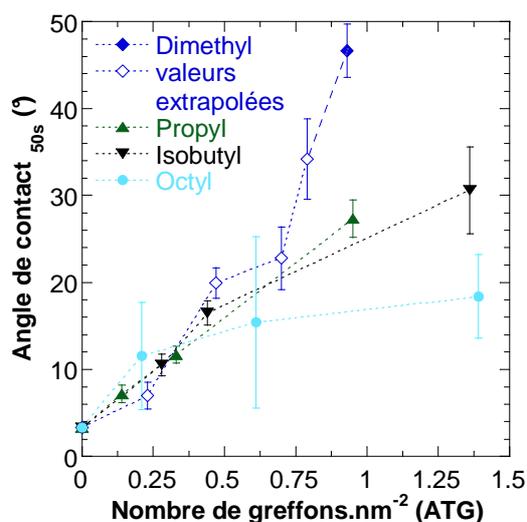
Des expériences de gonflement et dégonflement d'une goutte posée sur un film de silice modifiée par le diméthoxydiméthylsilane ont été réalisées. Il s'est avéré difficile de gonfler une goutte d'angle de contact statique inférieur à  $30^\circ$ . Par contre, entre  $30$  et  $50^\circ$ , tandis que le gonflement de la goutte permet de faire avancer facilement la ligne de contact et de mesurer en moyenne  $\Theta_a = \Theta_s + 10^\circ$ , la ligne triple est fortement épinglée lors du

dégonflement. La goutte se vide progressivement à rayon constant puis finit par reculer avec un angle  $\Theta_r$  très faible d'environ  $10^\circ$ . Ces valeurs d'angle de reculée sont en bon accord avec les données de la littérature sur les matériaux poreux<sup>27</sup> ou surfaces rugueuses<sup>29</sup> présentant un angle de contact statique proche de  $50^\circ$ . De par la présence d'eau dans les pores du film mince colloïdal, l'interface silice – eau à échelle nanométrique est très complexe ce qui bloque la ligne de contact au cours du recul. C'est aussi pour cette raison que le rayon de la goutte reste constant au cours de son évaporation.

#### 5.1.4. Influence de la nature du précurseur

Après étalement éventuel de la goutte sur le film mince colloïdal, l'angle de contact statique a été évalué en fonction de la densité de greffage des particules de silice pour les différents précurseurs utilisés (Figure 26). Celui-ci augmente bien avec la densité de greffage pour tous les échantillons. L'évolution obtenue est indépendante de la nature du précurseur aux faibles taux de greffage lorsque seule la surface des particules est modifiée. Les courbes divergent ensuite les unes des autres à mesure que la rugosité du film (présence d'agrégats) augmente. Il est à noter que pour le triméthoxy(octyl)silane, l'erreur sur la mesure est plus importante de par la présence de nodules hydrophobes répartis de façon inhomogène dans le film sec.

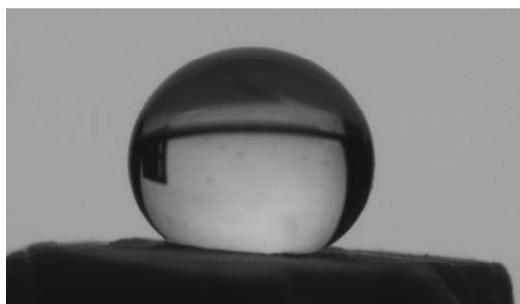
L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur l'angle de contact est négligeable par rapport à celle de la densité de greffage. Une explication possible réside dans le fait que bien que le caractère hydrophobe du précurseur soit lié à la longueur de la chaîne carbonée, la qualité du greffage impacte également les propriétés finales du matériau, en particulier les propriétés de mouillage. Dans le cas d'un greffage inhomogène dans l'eau, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle peut être plus faible.



**Figure 26** : Evolution de l'angle de contact à 50 s (statique) en fonction de la densité de greffage pour les différents précurseurs utilisés.

### 5.1.5. Silice fortement hydrophobée

Dans le cas de silices fortement hydrophobées et donc fortement agrégées, le dépôt homogène de film mince est impossible. L'évaluation de l'angle de contact a donc été simplement effectuée en déposant une goutte sur un morceau de silice après séchage (Figure 27). Bien entendu, de par les fortes rugosités de surface, l'objectif est ici uniquement de montrer qu'un angle de contact supérieur à  $90^\circ$  peut être obtenu lors d'un greffage dans l'eau.



**Figure 27 :** Goutte d'eau déposée sur un morceau de silice hydrophobée à une densité de greffage de 3.05 après séchage (diméthoxydiméthylsilane). L'angle de contact obtenu est de l'ordre de  $120^\circ$  à  $140^\circ$ .

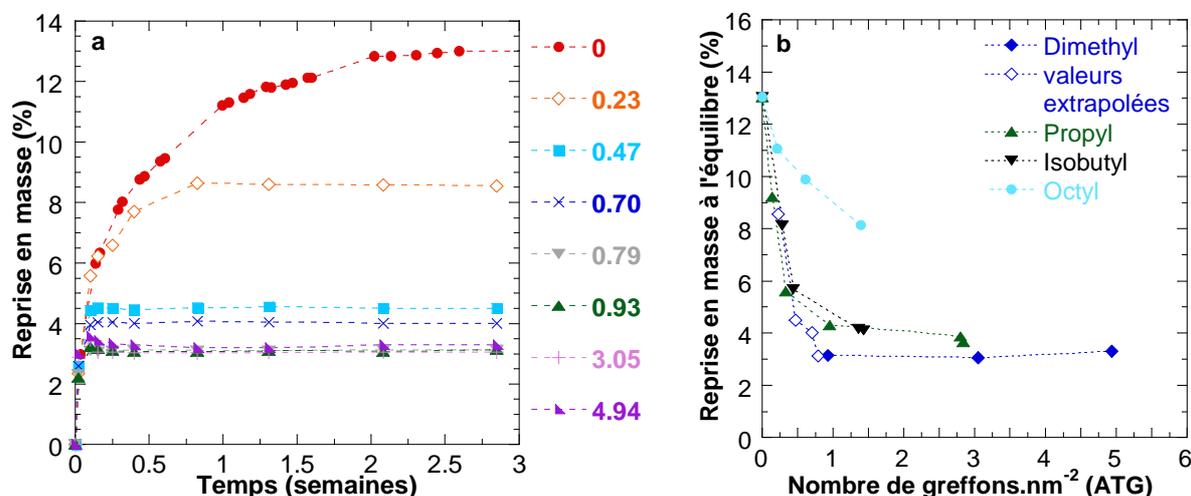
## 5.2. Adsorption d'eau

### 5.2.1. Reprise en masse et isothermes d'adsorption

Le caractère hydrofuge du matériau a été également évalué par des mesures de reprise en masse à  $25^\circ\text{C}$  et 80 % d'humidité relative (enceinte climatique). Pour rappel, les échantillons sont au préalable déshydratés pendant 48 h à  $120^\circ\text{C}$ . La Figure 28-a présente la cinétique de reprise en eau pour des silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à des densités de greffage croissantes. Comme observé au chapitre 2, les courbes se superposent aux temps courts puis divergent suivant l'hydrophilie de l'échantillon jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption (de quelques jours à plusieurs semaines).

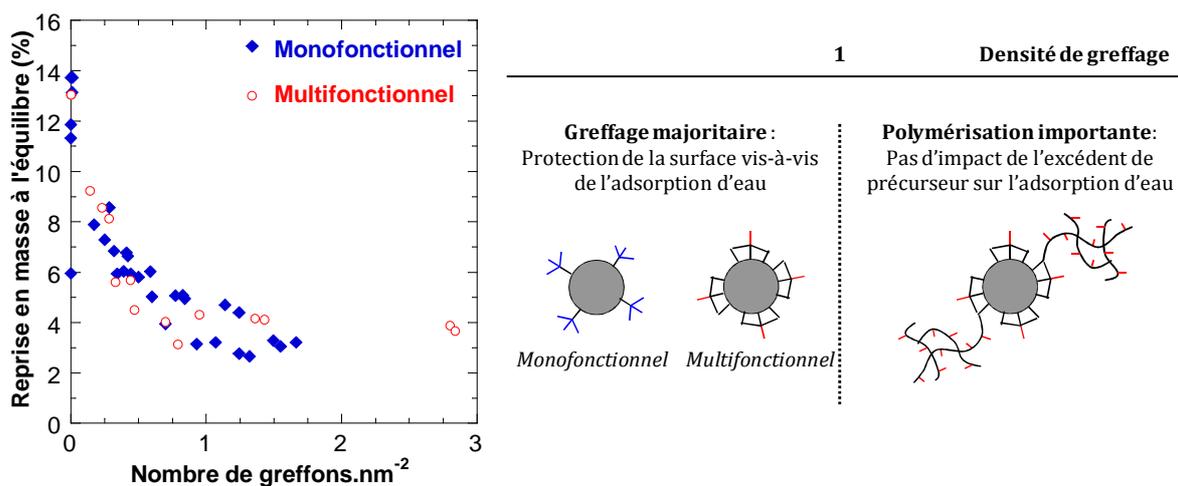
L'évolution de la reprise en eau à l'équilibre en fonction de la densité de greffage est présentée pour les différents précurseurs utilisés en Figure 28-b. L'adsorption d'eau, responsable de 13 % de reprise en masse pour la silice purement hydrophile, diminue progressivement avec le taux de greffage jusqu'à se stabiliser vers 3-4 % de gain à partir d'une densité de 1 greffon par  $\text{nm}^2$ , densité pour laquelle la polymérisation verticale est faible (Figure 3). Le comportement asymptotique observé ensuite signifie que l'ajout de précurseur en large excès n'a aucun impact sur la protection de la surface des particules de silice vis-à-

vis de l'adsorption d'eau. De plus, il est à noter que l'influence de la nature du précurseur est négligeable, excepté pour le triméthoxy(octyl)silane. En effet, pour ce dernier, le greffage de la surface de silice est moins efficace au profit de la formation de nodules hydrophobes.



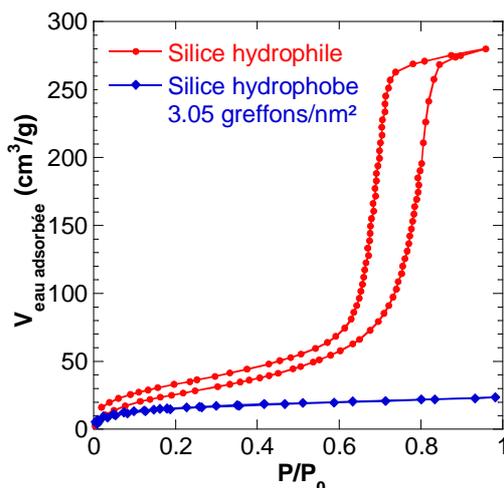
**Figure 28 :** (a) Cinétique de reprise en masse pour des silices modifiées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage. (b) Evolution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction de la densité de greffage pour les différents précurseurs utilisés.

Dans ce chapitre, la réaction de greffage a été effectuée en milieu 100% aqueux à l'aide de précurseurs multifonctionnels. Afin de favoriser le greffage par rapport à l'auto-condensation du silane, celui-ci est ajouté lentement à la dispersion de silice afin d'être toujours en défaut dans le milieu réactionnel. Le greffage est donc majoritaire aux faibles ratios introduits jusqu'à la couverture maximale de la surface. Au-delà, l'auto-condensation du précurseur devient prédominante mais n'impacte plus la surface des particules de silice ; la polymérisation, dite verticale, engendre une agrégation massive. Il apparaît donc que l'utilisation de précurseurs multifonctionnels en milieu purement aqueux permet une densité maximale de 1 greffon par  $\text{nm}^2$ , correspondant à la protection maximale vis-à-vis de l'adsorption d'eau (3-4 % de reprise en masse). Par comparaison avec le chapitre précédent, l'utilisation de précurseurs monofonctionnels en milieu hydro-alcoolique ne permettait qu'un greffage en surface. L'évolution de l'adsorption d'eau en fonction de la densité de greffage à l'aide de précurseurs monofonctionnels (milieu hydro-alcoolique) et multifonctionnels (milieu aqueux) est présentée en Figure 29. Il s'avère que pour des densités de greffage inférieures à 1, les courbes se superposent ce qui conforte le fait que l'adsorption d'eau ne soit pilotée ni par la fonctionnalité du précurseur ni par la longueur de la chaîne carbonée ( $1 \leq C \leq 4$ ) mais uniquement par la densité de greffage. Au-delà de cette valeur de 1 greffon par  $\text{nm}^2$  cependant, l'adsorption d'eau est proche de 3-4 % ce qui semble être la valeur minimale pour tous les échantillons hydrophobés.



**Figure 29 :** Evolution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction de la densité de greffage pour l'ensemble des silices modifiées par des précurseurs monofonctionnels (◆) et multifonctionnels (○). Le greffage par des précurseurs monofonctionnels a été réalisé en milieu hydro-alcoolique et la densité de greffage déterminée par RMN <sup>1</sup>H (chapitre 2).

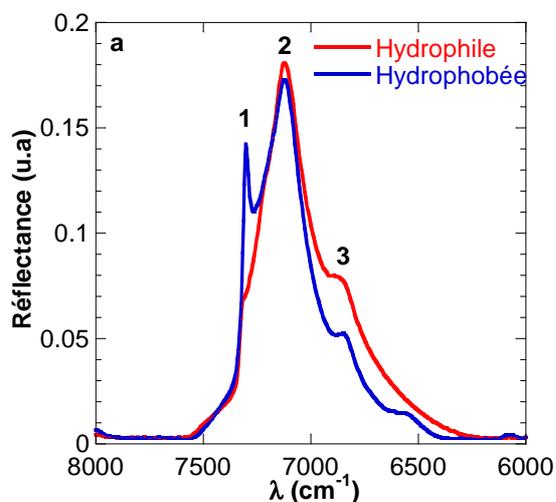
La Figure 30 présente enfin les isothermes d'adsorption d'eau de silices hydrophile et hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) après un dégazage sous vide à 35 °C pendant 15 heures pour éliminer toute eau adsorbée (Remarque : des mesures après dégazage sous vide à 100 °C ont donné des résultats similaires). Il s'avère que l'on passe d'un isotherme de type IV pour la silice hydrophile où une importante condensation capillaire non réversible a lieu aux fortes pressions à un isotherme de type I pour la silice hydrophobée où l'eau s'adsorbe majoritairement sous forme de monocouches<sup>30</sup>. Cette évolution est en total accord avec les travaux de Takei et. al concernant l'adsorption d'eau sur des verres siliciques poreux greffées par des groupes (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-<sup>31</sup>. Il s'avère donc que pour des silices purement hydrophiles, les molécules d'eau s'adsorbent progressivement sur les groupements silanols de surface jusqu'à formation de multicouches d'eau. Au contraire, pour des silices modifiées, l'eau ne peut s'adsorber que sur les silanols restants ce qui engendre l'apparition de clusters non connectés autour de ces groupements hydrophiles séparés par des ponts hydrophobes. La présence de groupements hydrophobes empêche ainsi la formation d'un réseau bi-dimensionnel d'eau à la surface des particules. Enfin, le nombre moyen de molécules d'eau par groupements silanols dans le cas de silice purement hydrophile (13 % de reprise en masse) et hydrophobée (3 % de reprise en masse) passe de 6.2 à 1.8. Là encore nos résultats sont cohérents avec ceux de Takei et. al qui ont montré que l'adsorption d'eau est limitée à 2 ou 3 molécules par groupement silanol dans le cas de verres hydrophobés.



**Figure 30** : Isothermes d'adsorption d'eau de silices séchées hydrophile et hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane à 3.05 greffons par nm<sup>2</sup>.

### 5.2.1. Proche infrarouge

L'analyse comparée en spectroscopie proche infrarouge des silices hydrophile et hydrophobée a été réalisée après mise à l'équilibre à température et humidité relative. Les résultats confortent le fait que la condensation capillaire dans les matériaux hydrophobés est gênée. En effet, la Figure 31 témoigne de la présence de groupements silanols libres (à 7316 cm<sup>-1</sup>) pour la silice hydrophobée alors que cette contribution est quasi inexistante sur le spectre proche infrarouge de la silice hydrophile. La rupture du film d'eau à la surface des particules de silice modifiées permet la possibilité de trouver des silanols où l'eau ne s'est pas adsorbée (protégés par le greffon hydrophobe). La proportion de molécules d'eau liées à d'autres molécules d'eau (multicouches ou clusters : 6861 cm<sup>-1</sup>) est également moins importante dans le cas de silices hydrophobées.



Pic (cm <sup>-1</sup> )	Attribution <sup>32</sup>	b
(1) 7316	Groupements silanols libres	
(2) 7121	Molécule d'eau liée par liaison hydrogène à un groupement silanol	
(3) 6861	Eau liée par liaison hydrogène à d'autres molécules d'eau	

**Figure 31** : (a) Spectres proche infrarouge de silices séchées hydrophile et hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup> - dimethoxydimethylsilane). (b) Attribution des pics dans la gamme 6000-8000 cm<sup>-1</sup>.

## Conclusion

L'hydrophobisation de particules de silice a été réalisée en milieu purement aqueux à l'aide d'alkylalcoxysilanes multifonctionnels. De par l'augmentation des interactions hydrophobes en milieu polaire et le pontage des particules induit par la polymérisation des silanes, une agrégation progressive a été observée avec la densité de greffage. Le séchage de ces différents systèmes a ensuite été suivi par diffusion des rayons X aux petits angles et la porosité résiduelle à l'état sec mesurée par porosimétrie au mercure. Il ressort de cette étude que l'effondrement du réseau de silice est fortement ralenti par la pré-agrégation des particules.

- Pour le système purement répulsif, tout d'abord, la dispersion se concentre jusqu'à densification maximale avant que l'eau ne soit évacuée des pores du réseau. La fraction volumique de l'état final est proche de celle d'un empilement aléatoire de sphères dures.
- Pour les silices à faible densité de greffage, interactions hydrophobes et forces de Van der Waals induisent une agrégation à plus faible fraction volumique. Un réseau final plus hétérogène, dont la densification a été stoppée par la formation d'un squelette plus dense et plus résistant, est ainsi obtenu.
- Enfin, aux plus fortes densités de greffage, l'effondrement de la structure agrégée initialement n'est observé qu'au cours de l'entrée d'air dans les pores. La distance interparticulaire au sein des agrégats reste constante ce qui signifie que seuls les vides inter-agrégats sont impactés. Ces résultats ont été comparés avec ceux de Madeline et al.<sup>19</sup>, concernant les modifications structurales au cours de la compression d'agrégats de silice. La principale différence réside dans la diminution de dimension fractale du squelette rigide avec l'hydrophobisation (de  $q^{-4}$  à  $q^{-2}$ ), signe du caractère fractal de ce squelette. Parallèlement, la porosité résiduelle après séchage augmente avec la densité de greffage jusqu'à saturer pour des valeurs de l'ordre de  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ces résultats mettent en avant la nécessité de renforcer les agrégats formés, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

Pour finir, le caractère hydrofuge des systèmes a été évalué en termes d'angles de contact et d'adsorption d'eau. A densité de greffage équivalente, l'efficacité de protection de la surface s'avère identique à celle mesurée dans le cas des précurseurs monofonctionnels (chapitre 2) ce qui prouve indirectement la forte condensation des multi-alkylalcoxysilanes à la surface des particules lors du procédé de greffage mis en place. Pour des conditions sur-stœchiométriques, la polycondensation ne participe plus à l'inhibition des clusters d'eau autour des groupements silanols résiduels. Il n'est donc pas indispensable de saturer la surface pour disposer d'une protection maximale ; une densité de 1 greffon/nm<sup>2</sup> suffit.

## Bibliographie

1. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxyxilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, 1-11.
2. Brinker, C. J., Hydrolysis and condensation of silicates - effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50.
3. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-&.
4. de Monredon-Senani, S., Thèse de doctorat de l'Université Paris VI : "Interaction Organosilanes / Silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux.". **2004**.
5. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1-38.
6. de Monredon-Senani, S.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F., Covalent grafting of organoalkoxyxilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by Si-29 NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 50, 152-157.
7. Unger, K. K., *Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography*. Elsevier ed.; Journal of chromatography library: 1976; Vol. 16.
8. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley: 1979.
9. Wong, K.; Lixon, P.; Lafuma, F.; Lindner, P.; Charriol, O. A.; Cabane, B., Intermediate Structures in Equilibrium Flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 153, 55-72.
10. Babayan, D.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Ventelon, L.; Hernandez, J., Formation of Rodlike Silica Aggregates Directed by Adsorbed Thermoresponsive Polymer Chains. *Langmuir* **2010**, 26, 2279-2287.
11. Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K., Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxyxilane-water system. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81, 1184-1188.
12. Li, J. Q.; Cabane, B.; Sztucki, M.; Gummel, J.; Goehring, L., Drying Dip-Coated Colloidal Films. *Langmuir* **2012**, 28, 200-208.
13. Landau, L.; Levich, B., Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica Urss* **1942**, 17, 42-54.
14. Routh, A. F., Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics* **2013**, 76, 30.
15. Scott, G. D.; Kilgour, D. M., Density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D-Applied Physics* **1969**, 2, 863-&.
16. Radin, C., Random close packing of granular matter. *Journal of Statistical Physics* **2008**, 131, 567-573.
17. Donaldson, S. H.; Lee, C. T.; Chmelka, B. F.; Israelachvili, J. N., General hydrophobic interaction potential for surfactant/lipid bilayers from direct force measurements between light-modulated bilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2011**, 108, 15699-15704.
18. Meyer, E. E.; Rosenberg, K. J.; Israelachvili, J., Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, 15739-15746.
19. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Bourgerette, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir* **2007**, 23, 1645-1658.
20. Chang, J.; Lesieur, P.; Delsanti, M.; Belloni, L.; Bonnetgonnet, C.; Cabane, B., Structural and thermodynamic properties of charged silica dispersions. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 15993-16001.

21. Hayter, J. B., Concentrated colloidal dispersions viewed as one-component macrofluids. *Faraday Discussions* **1983**, 76, 7-17.
22. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Persello, J.; Martin, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid-liquid separation processes. *Pure and Applied Chemistry* **2005**, 77, 1369-1394.
23. Scherer, G. W., Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 3-14.
24. Lehmann, P.; Assouline, S.; Or, D., Characteristic lengths affecting evaporative drying of porous media. *Physical Review E* **2008**, 77, 16.
25. Shokri, N.; Lehmann, P.; Or, D., Effects of hydrophobic layers on evaporation from porous media. *Geophysical Research Letters* **2008**, 35, 4.
26. Binks, B. P.; Duncumb, B.; Murakami, R., Effect of pH and salt concentration on the phase inversion of particle-stabilized foams. *Langmuir* **2007**, 23, 9143-9146.
27. Starov, V. M.; Zhdanov, S. A.; Kosvintsev, S. R.; Sobolev, V. D.; Velarde, M. G., Spreading of liquid drops over porous substrates. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 104, 123-158.
28. Lafuma, A.; Quere, D., Superhydrophobic states. *Nature Materials* **2003**, 2, 457-460.
29. Fabie, L.; Durou, H.; Ondarcuhu, T., Capillary Forces during Liquid Nanodispensing. *Langmuir* **2010**, 26, 1870-1878.
30. Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Sciences de l'ingénieur* P1050.
31. Takei, T.; Yamazaki, A.; Watanabe, T.; Chikazawa, M., Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 188, 409-414.
32. Christy, A. A., New insights into the surface functionalities and adsorption evolution of water molecules on silica gel surface: A study by second derivative near infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2010**, 54, 42-49.

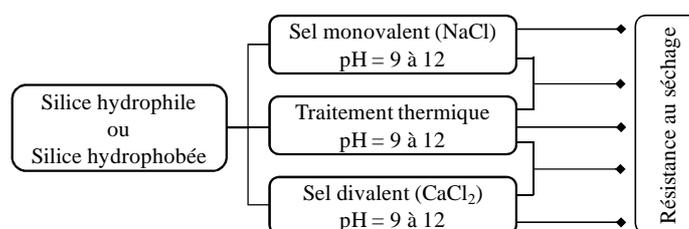


# CHAPITRE 4

## IMPACT DE LA CONSOLIDATION

### Introduction

Le chapitre précédent, qui traitait de l'impact de l'hydrophobisation en milieu aqueux sur la nanostructure, a permis d'étudier les défauts d'empilement des particules de silice modifiées au cours du séchage, conduisant à une augmentation croissante de la porosité résiduelle. Cependant, le réarrangement des particules au cours de l'entrée d'air dans le réseau poreux est tel que les structures finales sont encore trop denses. De ce fait, en vue des objectifs fixés, il apparaît nécessaire de renforcer les agrégats formés par la réaction d'hydrophobisation. Au cours de ce chapitre, nous allons ainsi étudier l'influence d'un second niveau d'agglomération des pré-agrégats hydrophobes formés sur la résistance au séchage. Nous étudierons pour cela l'impact du pH, de la force ionique ainsi que de la valence des ions ajoutés ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ). Nous mettrons ensuite en avant la nécessité de consolider les agglomérats formés afin de minimiser les réarrangements particuliers sous contrainte. La fusion des particules individuelles, basée sur un mécanisme de dissolution-reprécipitation de la silice, sera réalisée en combinant traitement thermique et/ou augmentation du pH.



Dans ce chapitre, seules les silices hydrophobées par le dimethoxydimethylsilane ont été utilisées.

## 1. Agglomération par ajout de sels

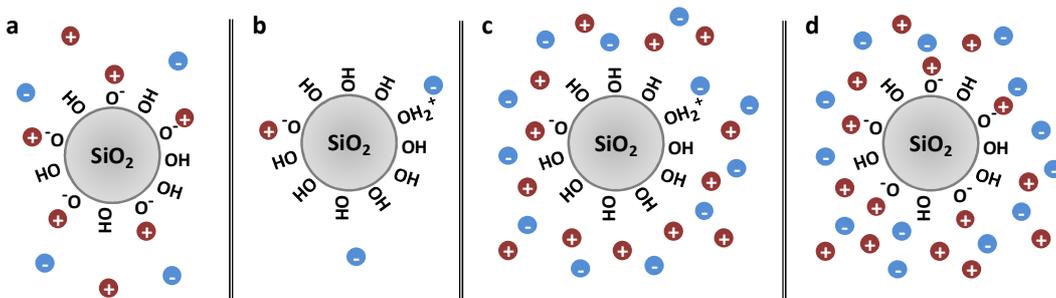
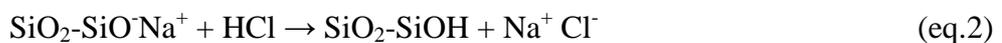
### 1.1. Impact du pH et de la force ionique

#### 1.1.1. Décorrélation des deux effets - Principe

La proportion relative entre groupements silanolate  $-\text{SiO}^-$ , silanol  $-\text{SiOH}$  ou doublement protonés  $-\text{SiOH}_2^+$  détermine la densité surfacique de charges des particules de

silice. Un moyen simple de maintenir la stabilité colloïdale est alors d'assurer la présence de groupements chargés en surface. De plus, dans un milieu électrolytique, les groupements chargés sont toujours compensés par des contre-ions formant une atmosphère plus ou moins diffuse autour des particules. La double couche électrique est en effet composée d'ions dont la mobilité décroît dramatiquement à mesure que l'on s'approche de la surface. Elle se contracte avec la force ionique ce qui conduit à un écrantage progressif des interactions répulsives électrostatiques et à la déstabilisation des particules en solution. Usuellement, pour modifier la densité surfacique de charges de la silice, le pH est ajusté par ajout d'une solution acide ou basique ce qui induit simultanément une augmentation de la force ionique. Il est alors délicat de décorrélérer les effets du pH et de la force ionique sur la stabilité colloïdale.

L'utilisation de résines échangeuses d'ions permet au contraire d'ajuster le pH d'une dispersion colloïdale sans aucun ajout de sels. Partant d'une dispersion de silice à pH 9 et faible force ionique (équivalent  $I = 10^{-3}$  M en sel monovalent - Figure 1-a), la résine échangeuse de cations *Amberlite IR 120* (groupements acides sulfoniques) induit une diminution du pH jusqu'à un pH final de 3, proche du point de charge nulle<sup>1</sup>. La réaction d'échange a lieu tant que des contre-ions positifs monovalents tels que  $\text{Na}^+$  subsistent dans le milieu (eq.1). La densité surfacique de charges de la silice ainsi que la force ionique ( $I \approx 10^{-4}$  M) sont alors très faibles (Figure 1-b). Aux deux échantillons à faible force ionique (pH 9 et pH 3) peuvent alors être comparés ceux pour lesquels un ajout de sel important est effectué. Dans le premier cas, le pH est abaissé par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (eq.2) jusqu'à  $\text{pH}_f = 3$  ce qui correspond à une force ionique  $I_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-2}$  M (Figure 1-c). La deuxième situation est obtenue avec une dispersion maintenue à pH 9 où la force ionique est accrue jusqu'à  $I_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-2}$  M par addition d'un sel inerte (NaCl) (Figure 1-d). Ainsi, l'influence du pH et de la force ionique peut être décorrélée efficacement. Nous pouvons alors étudier séparément l'impact de ces deux paramètres physico-chimiques sur la stabilité colloïdale de silices hydrophile et hydrophobée.

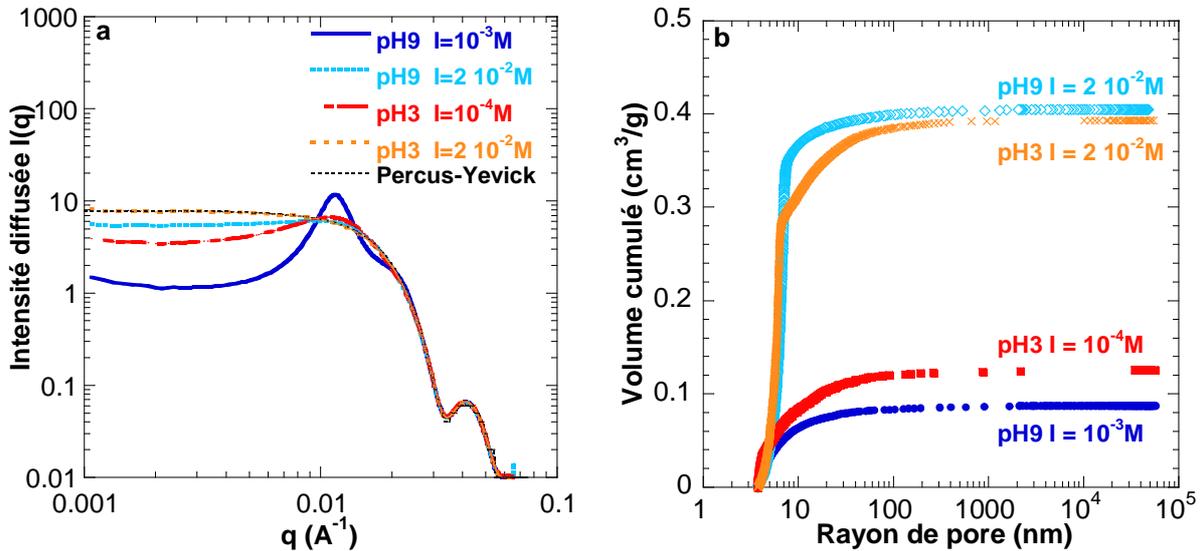


**Figure 1 :** Schématisation des différents couples pH/I. (a) pH 9 et faible I, (b) point de charge nulle et très faible I, (c) point de charge nulle et forte I, (d) pH 9 et forte I.

### 1.1.2. Application aux silices étudiées

#### a. Silice hydrophile de référence

L'intensité diffusée en SAXS d'une silice hydrophile, à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$ , pour différents couples pH/I est reportée en Figure 2-a.



**Figure 2 :** (a) Intensités diffusées de dispersions de silice hydrophile à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$ , pour différents pH et forces ioniques. Pour le fit de Percus-Yevick, un rayon des particules  $R = 13.1$  nm, une polydispersité  $\sigma_R/R = 0.11$  et une fraction volumique  $\Phi_v = 0.05$  ont été utilisés. (b) Porosimétrie mercure des échantillons séchés à  $90$  °C correspondants.

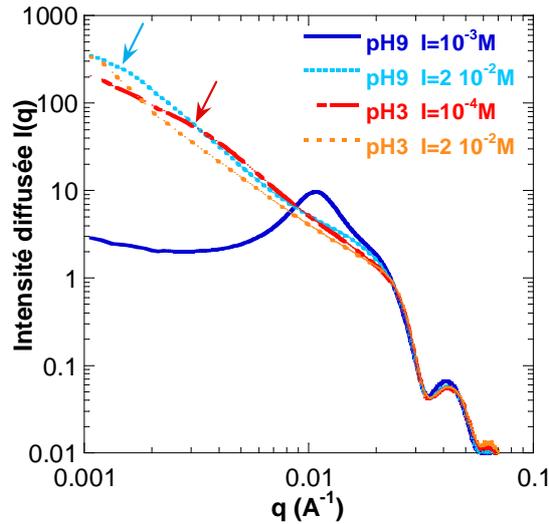
A pH élevé et faible force ionique (pH 9 et  $I = 10^{-3}\text{M}$ ), le profil de diffusion présente un pic d'interaction vers  $1.17 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  dû aux corrélations entre les positions des particules. En effet, dans ces conditions, la silice hydrophile est bien dispersée dans l'eau et forme un système colloïdal répulsif. Près du point de charge nulle et faible force ionique (pH 3 et  $I = 10^{-4}\text{M}$ ), le pic d'interaction s'élargit et la valeur du plateau aux faibles vecteurs de diffusion  $q$  augmente. Les courbes de diffusion s'éloignent donc d'un profil caractéristique d'une dispersion structurée par des interactions répulsives. Cependant, la persistance du pic de structure traduit que la densité surfacique de charges résiduelle à pH 3, compte tenu de la très faible force ionique (longueur de Debye  $\lambda_D \approx 30$  nm), est encore responsable d'interactions électrostatiques à très longue portée. Quant à l'augmentation de force ionique, elle permet une atténuation forte du pic d'interaction jusqu'à sa disparition totale près du point isoélectrique et à forte force ionique (pH 3 and  $I = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ). L'écrantage des répulsions électrostatiques est donc d'autant plus important que la densité surfacique de charges initiale est faible. Dans ce cas, le profil de diffusion peut être ajusté par le modèle de Percus-Yevick<sup>2</sup> (voir Annexe 1).

Enfin, il est à noter que quelle que soit l'ampleur de l'écrantage des répulsions électrostatiques, les particules subsistent dans un état métastable à la fraction volumique initiale de  $\Phi_v = 0.05$ . Aucune agrégation n'est observée.

Par contre, à l'état sec, la décorrélation pH/I montre clairement que la force ionique influe plus fortement sur l'hétérogénéité de l'empilement final. En effet, comme l'indiquent les mesures de porosimétrie mercure (Figure 2-b), les échantillons à faible force ionique conduisent à des volumes poreux proches de  $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (équivalent à un empilement aléatoire de sphères dures) tandis que des valeurs de  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  sont atteintes avec une force ionique de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , quel que soit le pH. Au contraire, la diminution du pH de 9 à 3, qui conduit à une importante chute de la densité surfacique de charges, ne semble pas avoir d'impact sur la structure finale après concentration et séchage. L'écrantage des répulsions électrostatiques, tout comme la présence d'interactions hydrophobes décrite dans le chapitre précédent, est donc responsable des défauts d'empilement des particules et, par conséquent, des vides résiduels à l'état final sec.

### ***b. Silice hydrophobée***

Des expériences similaires ont été réalisées pour des silices faiblement hydrophobées ( $0.70 \text{ greffons}/\text{nm}^2$ ). L'état initialement dispersé à pH élevé et faible force ionique (pH 9 et  $I = 10^{-3} \text{ M}$ ) est déstabilisé aussi bien par la diminution du pH que par une augmentation de la force ionique (Figure 3). En effet, dans ces conditions, l'intensité diffusée présente une loi de puissance en  $q^{-2}$  aux faibles valeurs de vecteurs de diffusion, directe manifestation des corrélations associatives dans des structures agrégées. Une légère rupture de pente est également observée à partir de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à faible pH et faible force ionique (pH 3 et  $I = 10^{-4} \text{ M}$ ), et à partir de  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  pour l'échantillon à pH élevé et forte force ionique (pH 9 et  $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) (voir le positionnement des flèches sur la Figure 3). Ces ruptures de pente suggèrent que les courbes tendent à présenter un régime de Guinier, directement lié à une taille moyenne finie des objets dans le système. La réaction de greffage, induisant des interactions attractives supplémentaires entre particules, serait donc responsable de la formation d'agrégats de taille finie lors de l'écrantage des répulsions électrostatiques. Ces ruptures de pente ont lieu à différentes valeurs de  $q$  en fonction du pH et de la force ionique. L'équilibre entre les interactions répulsives résiduelles et les interactions hydrophobes est donc ici le paramètre clé pour contrôler la taille moyenne des agrégats formés. Ainsi, près du point de charge nulle et à faible force ionique, les interactions répulsives résiduelles à longue portée induisent des agrégats plus petits qu'en présence de sels. De même, à force ionique élevée, la déstabilisation est d'autant plus importante que la densité surfacique de charge initiale est faible (pH 3 et  $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ). Dans l'ordre des conditions pH/I conduisant à une agrégation de plus en plus importante, on retrouve : (pH 9 et  $I = 10^{-3} \text{ M}$ ) < (pH 3 et  $I = 10^{-4} \text{ M}$ ) < (pH 9 et  $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) < (pH 3 et  $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) ce qui est similaire au cas purement hydrophile.



**Figure 3 :** Intensités diffusées de suspensions de silice hydrophobée de densité de greffage 0.70, à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$ , pour différents pH et forces ioniques.

### c. Conclusion

De cette étude où les deux paramètres physico-chimiques pH et force ionique  $I$  ont été décorrélés, il s'avère que la force ionique est le moyen le plus efficace pour abaisser la portée des interactions répulsives. Il en résulte une perte d'ordre des positions des particules accrue qui se traduit par une augmentation du volume poreux dans le réseau de silice séché. Par conséquent, nous nous concentrerons dans la suite de l'étude sur l'influence des sels (force ionique, valence des ions) sur l'effondrement de systèmes à pH constant (pH 9). Des sels monovalent (NaCl) et divalent ( $\text{CaCl}_2$ ) seront ainsi considérés sur des suspensions de silices hydrophile et hydrophobée. Dans le cas où les particules ont été préalablement modifiées par greffage de chaînes alkyles, un second niveau d'agglomération peut être induit par la présence de sels dont l'impact sur le processus de séchage sera décrit.

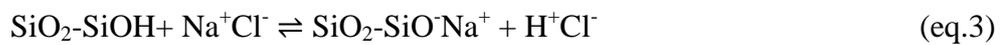
## 1.2. Sel monovalent : NaCl

### 1.2.1. Silice hydrophile

#### a. Etat initial (Solution)

Partant d'une dispersion de silice à  $\Phi_v = 0.05$ , l'addition de sel NaCl (solide) dans la gamme de concentration  $10^{-3} \text{ M} - 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  n'induit aucune agrégation macroscopique. Seule une légère augmentation de turbidité est observée. Malgré l'écrantage des interactions électrostatiques répulsives et la diminution de la longueur de Debye,  $\lambda_D$ , jusqu'à des valeurs proches du nanomètre, un état métastable de la dispersion est maintenu. L'ajout de sel conduit cependant à une baisse progressive du pH comme l'indiquent les données du Tableau 1. Ce

phénomène est simplement dû au décalage de l'équilibre silanol -SiOH / silanolate -SiO<sup>-</sup> vers la déprotonation des groupements de surface en milieu salin (eq.3), qui a pour conséquence directe une libération de protons H<sup>+</sup> et donc une diminution du pH. Afin de maintenir un pH constant pour tous les échantillons, le pH est ajusté à 9 par une solution de soude NaOH 1M. L'ajout de base est effectué sur une durée de plusieurs heures et sous forte agitation, pour minimiser les gradients de concentration qui pourraient déstabiliser la dispersion. Des floccs millimétriques sont cependant susceptibles de se former dans le milieu mais se redispersent efficacement après quelques minutes d'agitation si l'addition de base est suffisamment lente. Au pH 9 final, les particules de silice demeurent macroscopiquement dispersées sur plusieurs jours, et ceci dans toute la gamme de force ionique considérée. L'augmentation de conductivité due au réajustement du pH est faible par rapport à la concentration initiale en sels imposée (< 10 %).

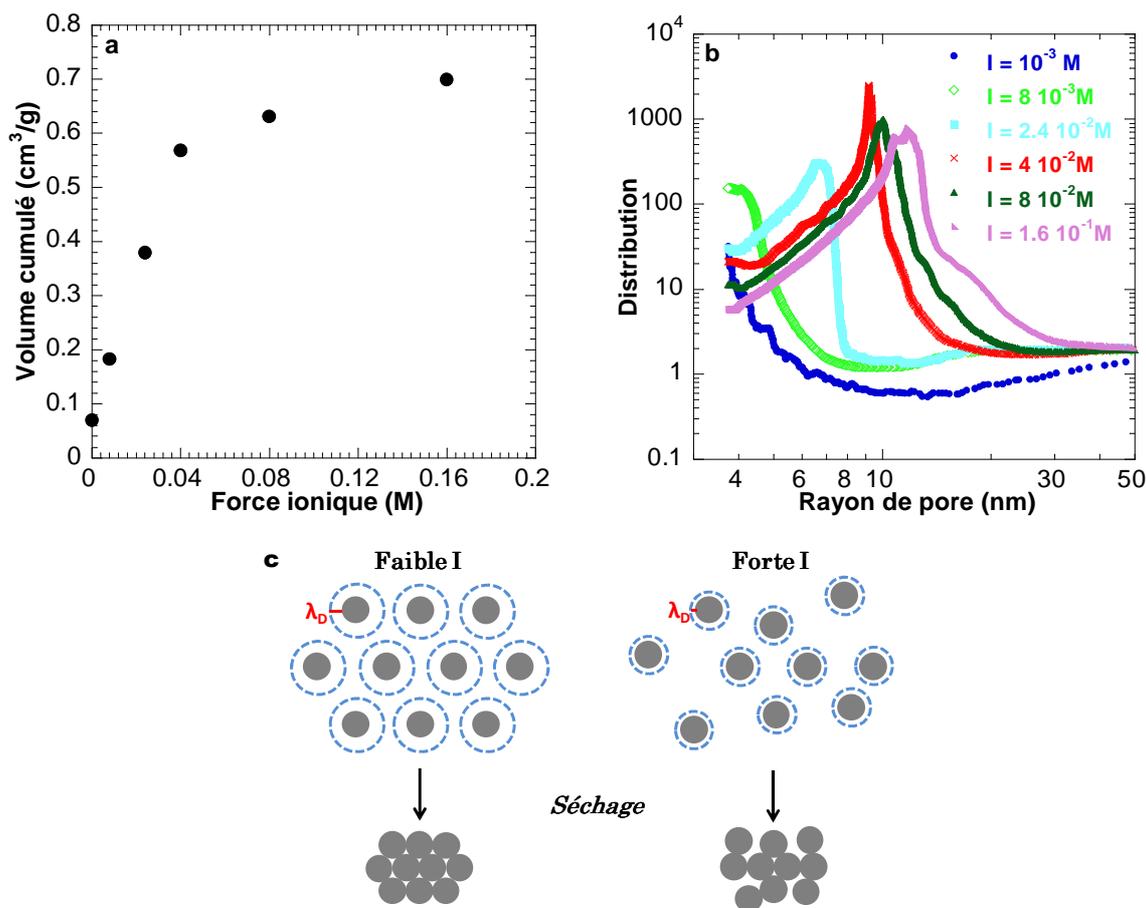


**Tableau 1 :** Influence de la force ionique sur le pH et l'état macroscopique des dispersions de silice hydrophile.

Force ionique (NaCl)	pH après ajout de NaCl(s)	$\lambda_D$ (nm)	Etat macroscopique	Etat macroscopique après réajustement du pH à 9.0
10 <sup>-3</sup> M	9.0	9.7	dispersé (stable sur plusieurs jours)	dispersé
8 10 <sup>-3</sup> M	8.4	3.2		
2.4 10 <sup>-2</sup> M	8.0	2.0		
4 10 <sup>-2</sup> M	7.7	1.5		
8 10 <sup>-2</sup> M	7.4	1.1		
1.6 10 <sup>-1</sup> M	7.2	0.8		

### ***b. Etat final sec (Matériau)***

Une fois le pH réajusté à 9, les échantillons sont séchés à 90 °C pendant au moins 48 h et la porosité résiduelle est déterminée par porosimétrie mercure. L'évolution du volume poreux en fonction de la force ionique ainsi que la distribution de taille de pores sont présentées sur la Figure 4. Le volume poreux augmente progressivement de 0.1 à 0.7 cm<sup>3</sup>/g avec l'ajout de NaCl. Ce gain est par ailleurs bien corrélé avec le décalage du rayon moyen des pores de moins de 4 nm à 12 nm. La phénoménologie proposée est alors la suivante. De par l'écrantage des répulsions électrostatiques, une déstabilisation accrue des particules pendant la concentration du système s'opère et conduit à l'apparition de défauts d'empilement dans la structure finale comme représenté sur la Figure 4-c. Une valeur plateau proche de 0.7 cm<sup>3</sup>/g de volume poreux est atteinte dans le cas d'un système totalement écranté (sphères dures).



**Figure 4 :** (a) Influence de la force ionique sur le volume poreux d'une dispersion de silice hydrophile séchée à 90°C. (b) Distribution de la taille des pores. (c) Schéma du désordre des particules engendré par l'augmentation de force ionique.

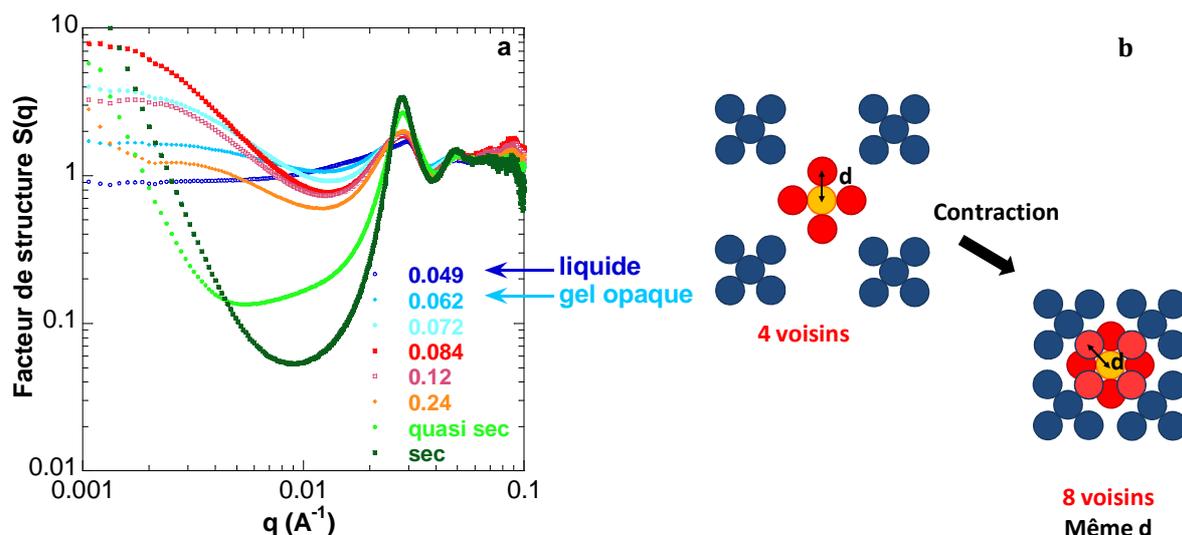
### c. Etude SAXS du séchage

Les courbes de porosimétrie mercure ci-dessus reflètent indirectement la structure des échantillons séchés. Afin d'étudier les modifications structurales qui ont lieu au cours de la concentration et séchage d'une dispersion de silice chargée en sel, un suivi par diffusion des rayons X aux petits angles a été réalisé en parallèle. Nous présentons ci-dessous le cas de la dispersion de silice de force ionique la plus élevée ( $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) pour laquelle la porosité obtenue est maximale. Comme l'indiquent les facteurs de structure de la Figure 5-a, l'état initial métastable proche d'un système de sphères dures de type Percus-Yevick n'est pas maintenu durant la concentration de l'échantillon à 90 °C. Tout d'abord, à l'échelle macroscopique, la dispersion initiale, fluide et limpide, se transforme rapidement en un gel opaque après quelques heures à l'étuve ce qui traduit l'agrégation des particules. Celle-ci se manifeste sur les facteurs de structure par l'apparition d'un plateau aux faibles valeurs de  $q$  dont l'intensité augmente graduellement jusqu'à la fraction volumique  $\Phi_v = 0.084$ . Ceci indique la présence d'agrégats de dimension finie au sein de l'échantillon. A partir de  $\Phi_v =$

0.12, la dépression de l'intensité des profils de diffusion autour de  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  s'accroît. Ceci reflète une homogénéisation partielle du système à cette échelle et donc un effondrement de la structure poreuse. La résistance mécanique des agrégats formés est faible. L'amplitude de cet effondrement est maximale à l'état sec où la dépression très prononcée ( $S_{\min} = 0.052$ ) est suivie par une remontée brutale de l'intensité suivant une loi de puissance en  $q^{-3.5}$  aux faibles valeurs de  $q$ . Cette loi de puissance est très proche du cas décrit par Madeline et al.<sup>3</sup> où la présence d'un squelette composé de grumeaux denses est responsable d'une pente en  $q^{-4}$  sur les courbes de diffusion.

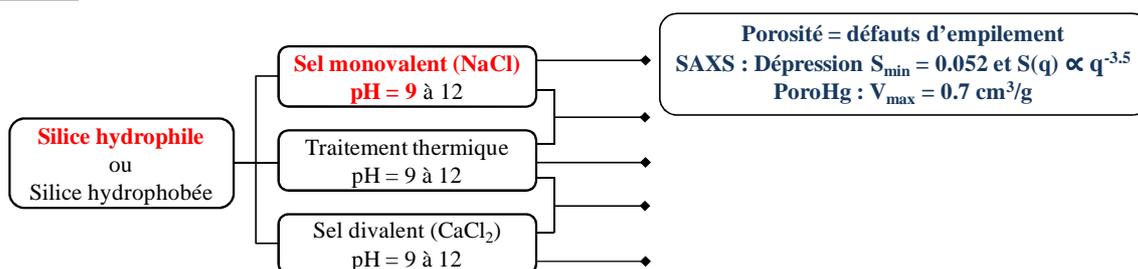
Par comparaison avec le cas purement répulsif (silice dialysée à pH 9 discuté au chapitre 3), l'état sec du système à force ionique élevée a un comportement similaire, à savoir une profonde dépression suivie d'une remontée proche de  $q^{-4}$ . Néanmoins, la dépression est moins marquée (valeur  $S_{\min}$  de cette dépression plus importante pour  $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  (0.052) que pour  $I_{\text{NaCl}} = 10^{-3} \text{ M}$  (0.015)). Cette différence de profondeur de la dépression traduit la moins bonne homogénéisation des positions des particules dans le cas où les répulsions électrostatiques sont écrantées ; ce qui est en bon accord avec l'augmentation de porosité résiduelle (Figure 4).

De plus, il est à noter que la position du pic d'interaction, mesurée à  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , est indépendante de la fraction volumique en silice et correspond à une distance interparticulaire moyenne au sein des agrégats de 27.5 nm dans l'hypothèse d'un arrangement cubique faces centrées (cfc). Cette distance est maintenue durant tout le processus de séchage démontrant qu'aucun changement structural n'est induit à l'échelle intra-agrégat. En d'autres termes, l'effondrement du système n'est dû qu'à l'effondrement des vides entre agrégats. Cependant, alors que la position du pic d'interaction reste constante, sa hauteur augmente progressivement au cours du séchage ce qui indique que le nombre moyen de particules voisines augmente également (une moyenne de 8 à 12 voisins). A mesure que les vides sont supprimés et que les agrégats s'approchent les uns des autres, deux particules appartenant à deux agrégats initiaux différents finissent par rentrer mutuellement dans la sphère de coordination de l'autre particule et augmenter le nombre moyen de voisins (Figure 5-b).



**Figure 5 :** (a) Facteurs de structure  $S(q)$  d'une dispersion de silice hydrophile à force ionique initiale  $1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  (NaCl), au cours de la concentration et séchage à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Schéma représentant l'augmentation de la hauteur du pic de corrélation lors de la contraction du système.

## Résumé

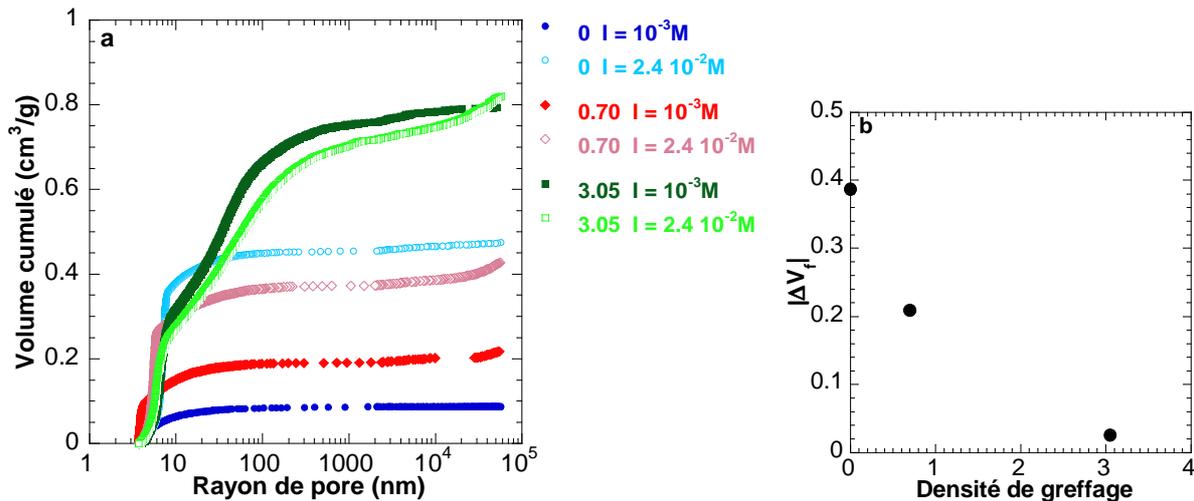


### 1.2.2. Influence de l'hydrophobisation de la silice

L'hydrophobisation de la silice induit une déstabilisation plus marquée des particules en présence de sels (Figure 3). La porosité résiduelle après séchage de suspensions de silice hydrophobée à force ionique élevée ( $I_{\text{NaCl}} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) est présentée en Figure 6. Il s'avère que le gain de volume poreux occasionné par l'ajout de sels, principalement obtenu pour des petits rayons de pores, s'amenuise à mesure que la densité de greffage augmente. La différence de volume poreux final associé à l'ajout de sel,  $|\Delta V_f|$ , initialement de  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour une silice purement hydrophile, est en effet presque nulle pour une silice hydrophobée à  $3.05 \text{ greffons}/\text{nm}^2$ . Ainsi dans ce cas, en présence de sels ou non, le volume poreux tend vers une valeur limite similaire de  $0.8 - 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

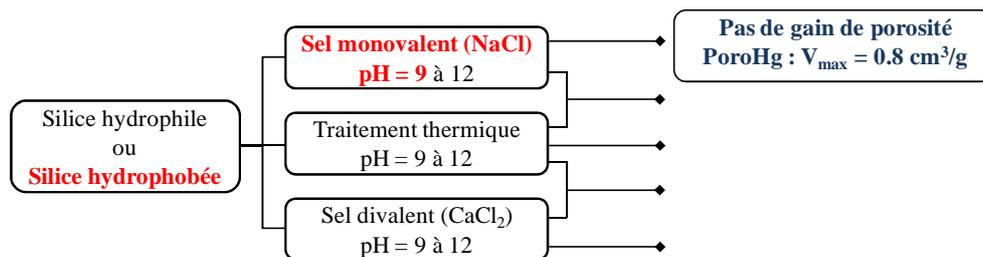
Le fait que les silices fortement hydrophobées ne soient presque plus sensibles aux interactions électrostatiques peut être compris comme une conséquence de l'agrégation irréversible engendrée par la réaction d'hydrophobisation. En effet, en présence d'un large

excès d'alkylalcoxysilanes, les particules sont pontées par des liaisons siloxanes covalentes ce qui conduit à la formation d'agrégats de plusieurs microns de diamètre. La taille des objets augmentant par rapport à la portée des interactions électrostatiques, la manifestation de ces dernières s'estompe. Le gain de volume poreux par compression de la double couche ionique n'est donc observé que pour des particules peu agrégées, maintenues en suspension par l'agitation brownienne.



**Figure 6 :** (a) Influence de la force ionique  $I$  sur la porosité résiduelle après séchage à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  de suspensions de silice à différentes densités de greffage (0 / 0.70 / 3.05 greffons/nm<sup>2</sup>). (b) Différence de volume cumulé final entre la suspension à  $I = 10^{-3}\text{ M}$  et  $I = 2.4 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ .

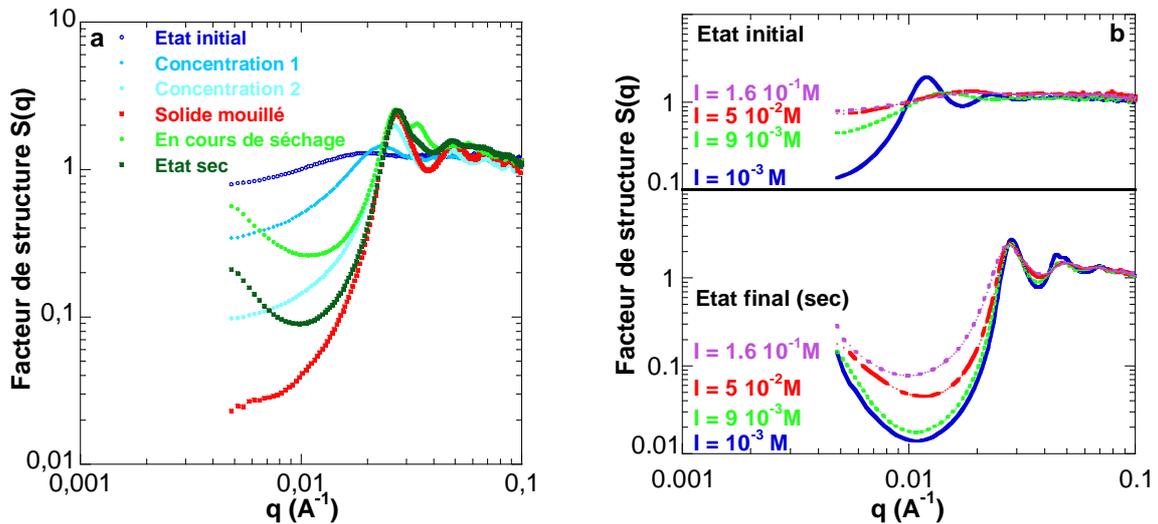
## Résumé



### 1.2.3. Influence de la température et géométrie sur le séchage

Dans le cas d'un séchage à température ambiante ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et une géométrie film mince (dip-coating), la dispersion de silice hydrophile à force ionique  $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  et pH 9 présente un comportement totalement différent de celui observé en Figure 5. En effet, comme l'indique la Figure 7-a, l'évaporation d'eau conduit les particules à se rapprocher sans engendrer d'agrégation, même pour un système de sphères dures où les répulsions électrostatiques sont écrantées. Le pic d'interaction se décale progressivement vers les faibles

distances tandis que sa hauteur augmente de par la plus forte corrélation des positions des particules à fortes fractions volumiques en silice. Aux faibles valeurs de  $q$ , les facteurs de structure présentent une augmentation de la dépression jusqu'à l'état solide mouillé contrairement au comportement observé lors du séchage en volume à 90 °C où la croissance d'agrégats était rapidement observée. Finalement, quand l'air entre dans le réseau poreux, le système tri-phasique air-eau-silice se manifeste par une forte hétérogénéité sur les courbes de SAXS. En effet,  $S_{\min}$  atteint une valeur maximale de 0.26 avant de se stabiliser à 0.091 quand le potentiel chimique de l'eau dans le réseau de silice est égal à celui de l'eau dans l'atmosphère. Les changements structuraux observés sont très similaires à ceux d'une silice hydrophile purement répulsive (voir la Figure 10 du chapitre 3). Les seules différences avec l'augmentation de force ionique sont un passage de  $S_{\min}$  de 0.014 ( $I = 10^{-3}$  M) à 0.091 ( $I = 1.6 \cdot 10^{-1}$  M) ainsi qu'un léger élargissement du pic de structure (Figure 7-b) dues aux défauts d'empilement dans la structure séchée.



**Figure 7 :** (a) Facteurs de structure  $S(q)$  d'une dispersion de silice hydrophile à force ionique initiale  $1.6 \cdot 10^{-1}$  M (NaCl), au cours de la concentration et séchage à 25 °C dans une géométrie film mince (dip-coating). (b) Influence de la force ionique sur les facteurs de structure des états initiaux ( $\Phi_v = 0.05$ ) et finaux (sec).

Il est donc à se demander d'où viennent les différences de modifications structurales entre le séchage en volume à 90 °C (forte agrégation) et celui d'un film mince à 25 °C (comportement similaire à celui d'une dispersion de silice dialysée). Concernant l'augmentation de température de 25 à 90 °C, la conséquence directe est une augmentation de la vitesse de coagulation, favorisant les contacts irréversibles entre particules. En prenant le cas simplifié de la formation de dimères (eq.4)<sup>4</sup>, la constante de réaction est en effet multipliée par 3.4 en chauffant le système à 90 °C.

$$K_{Coagulation-Dimères} = \frac{4k_B T}{3\eta} \quad (\text{eq.4})$$

où  $\eta$  est la viscosité du solvant.

Par ailleurs, il est à noter qu'une agrégation macroscopique forte est observée (gel opaque) si le séchage est effectué en volume à 25 °C. Cette observation traduit le fait que la température n'est pas le paramètre critique pour l'agrégation. La différence de géométrie, entre un séchage en volume (hauteur 4 cm – surface d'échange 9 cm<sup>2</sup>) et un séchage en dip-coating (épaisseur 10 μm – surface d'échange 7 cm<sup>2</sup>) conduit en revanche à de fortes variations de cinétiques de séchage (de plusieurs heures à seulement quelques minutes respectivement). Il s'avère donc qu'un séchage très rapide et à température ambiante permet de figer le système dans son état métastable.

### **1.3. Sel divalent: CaCl<sub>2</sub>**

#### **1.3.1. Silice hydrophile**

##### ***a. Etat initial (Solution)***

Partant d'une dispersion de silice à  $\Phi_v = 0.05$ , l'addition de sel divalent CaCl<sub>2</sub> (solide) dans la gamme de force ionique 0 – 1.9 10<sup>-1</sup>M n'induit aucune agrégation macroscopique (Tableau 2). Seule une légère augmentation de turbidité est observée. Malgré la diminution importante de la longueur de Debye  $\lambda_D$  jusqu'à des valeurs proches du nanomètre, l'état métastable de la dispersion est maintenu initialement. Cependant, contrairement à l'ajout de sel monovalent, une cinétique d'agrégation dépendant de la force ionique du milieu est observée sous agitation. Le système est stable pour  $I_{CaCl_2} \leq 9.4 \cdot 10^{-3}$  M, reste peu turbide pour  $I_{CaCl_2} = 2.8 \cdot 10^{-2}$  M après plusieurs jours mais devient opaque pour  $I_{CaCl_2} \geq 4.7 \cdot 10^{-2}$  M après environ 24 h. Le suivi en granulométrie laser a montré que l'état final, avec une taille moyenne d'agrégats de 10 μm, était atteint au bout de 72 heures pour ces fortes concentrations en CaCl<sub>2</sub>.

Comme dans le cas du NaCl, l'ajout de CaCl<sub>2</sub> induit un abaissement du pH. Le réajustement du pH, pour les solutions fraîchement préparées, à une valeur finale de 9 par ajout de soude NaOH 1M provoque une agrégation immédiate et irréversible, d'autant plus forte que la force ionique est élevée. L'agrégation rapide observée lors de l'augmentation du pH, et donc de la densité surfacique de charges des particules de silice, en présence d'ions CaCl<sub>2</sub> s'explique par les corrélations ioniques dans le nuage d'ions entourant les particules (voir Figure 10 du chapitre 1).

**Tableau 2 :** Influence de la force ionique sur le pH et l'état macroscopique des dispersions de silice hydrophile.

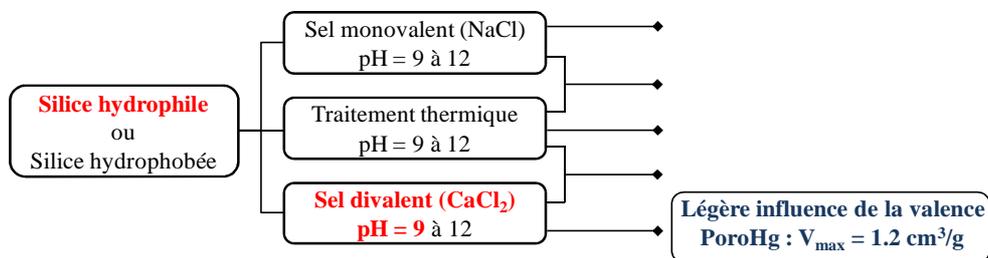
Force ionique (CaCl <sub>2</sub> )	pH après ajout de CaCl <sub>2</sub> (s)	$\lambda_D$ (nm)	Etat macroscopique	Etat macroscopique après réajustement du pH à 9.0
0	9.0	9.7	initialement dispersé (effets cinétiques)	dispersé
$9.4 \cdot 10^{-3}$ M	8.0	3.2		dispersé
$2.8 \cdot 10^{-2}$ M	7.6	1.8		peu agrégé (très turbide)
$4.7 \cdot 10^{-2}$ M	7.5	1.4		agrégé (opaque)
$9.4 \cdot 10^{-2}$ M	7.3	1.0		agrégé (opaque)
$1.9 \cdot 10^{-1}$ M	7.1	0.7		agrégé (opaque)

**b. Etat final sec (Matériau)**

L'état sec du système calcique a été caractérisé par porosimétrie au mercure et SAXS comme précédemment pour le système sodique. Seul le résumé des expériences est reporté ci-dessous.

L'analyse de la porosité résiduelle après séchage à 90 °C de suspensions de silice en présence de chlorure de calcium a permis de mettre en évidence que la nature de la valence des ions introduits dans la dispersion de silice impactait légèrement la résistance des agrégats vis-à-vis des pressions capillaires. Là-encore, les défauts d'empilement de structure s'accroissent avec  $I_{CaCl_2}$  et l'effondrement de la structure induit un volume poreux maximal de l'ordre de  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour une force ionique de  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et de l'ordre de  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour une force ionique de  $1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ . La porosité résiduelle après séchage demeure faible. Enfin, les analyses SAXS ont montré que l'effondrement des structures agrégées par le CaCl<sub>2</sub> était faible et n'avait lieu essentiellement que lorsque le seuil d'évacuation de l'eau était atteint. Nous discuterons de la cette légère influence de la valence de l'ion ajouté plus tard.

**Résumé**

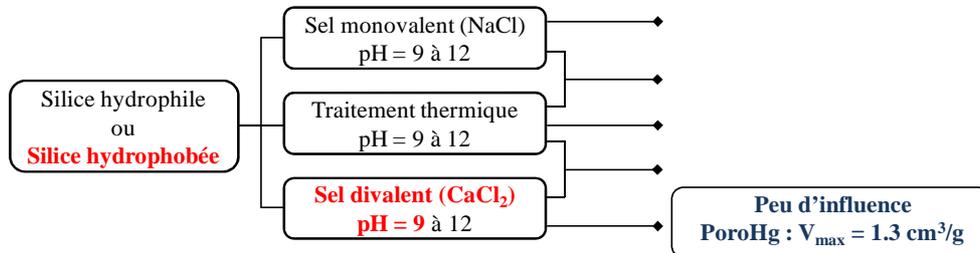


**1.3.2. Influence de l'hydrophobisation de la silice**

L'influence de l'hydrophobisation préalable à l'ajout de sel divalent est identique à la tendance observée pour les sels monovalents (voir paragraphe 1.2.2). Aucun impact

significatif sur le volume poreux après séchage n'a pu être observé. Ainsi, bien que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  induisent un second niveau d'agglomération, les structures ouvertes formées ne résistent pas d'avantage aux forces capillaires que le système référence silice hydrophile/ $\text{CaCl}_2$ .

## Résumé



### 1.4. Conclusion

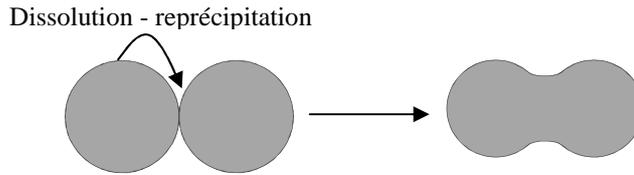
Au vu de ces résultats, quelles que soient la nature des interactions entre les particules (interactions hydrophobes aux faibles taux de greffage, ponts covalents siliciques en large excès de silane, écrantage des répulsions par des ions de valence différente) ou la dimension fractale des objets en solution, l'effondrement des structures agrégées de silice lors du séchage est très important. Au maximum, le volume poreux final est d'environ  $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Seuls les défauts d'empilement subsistent. Dans le but de conserver une structure poreuse à l'état final, une étape supplémentaire de consolidation des agrégats fractals formés doit être envisagée afin de prévenir toute densification.

## 2. Consolidation thermique

### 2.1. Consolidation des suspensions en l'absence de sels et à pH 9

#### 2.1.1. Principe

Les paramètres qui influencent la solubilité  $S$  de la silice sont nombreux. Le pH, la température et le rayon de courbure des particules sont les plus importants. Catalysée en milieu basique, la solubilité de la silice se manifeste lors de l'augmentation du pH au-delà de 9 - 9.5. Les travaux de Rowe et al.<sup>5</sup> ont par ailleurs montré, qu'à un pH donné, la solubilité de la silice évoluait avec la température suivant la relation  $\log(S) \propto -T^{-1}$ . Enfin, plus le rayon de courbure est élevé et plus la silice se dissout, favorisant ainsi le mûrissement d'Ostwald<sup>1</sup>. Celui-ci peut induire la dissolution des petites particules au profit de la croissance des plus grosses. Dans le cas d'un contact entre deux particules de même taille cependant, la silice dissoute au niveau de la surface (rayon de courbure positif) peut se reprécipiter autour des points de contact (rayon de courbure négatif) comme le montre le schéma de la Figure 8.

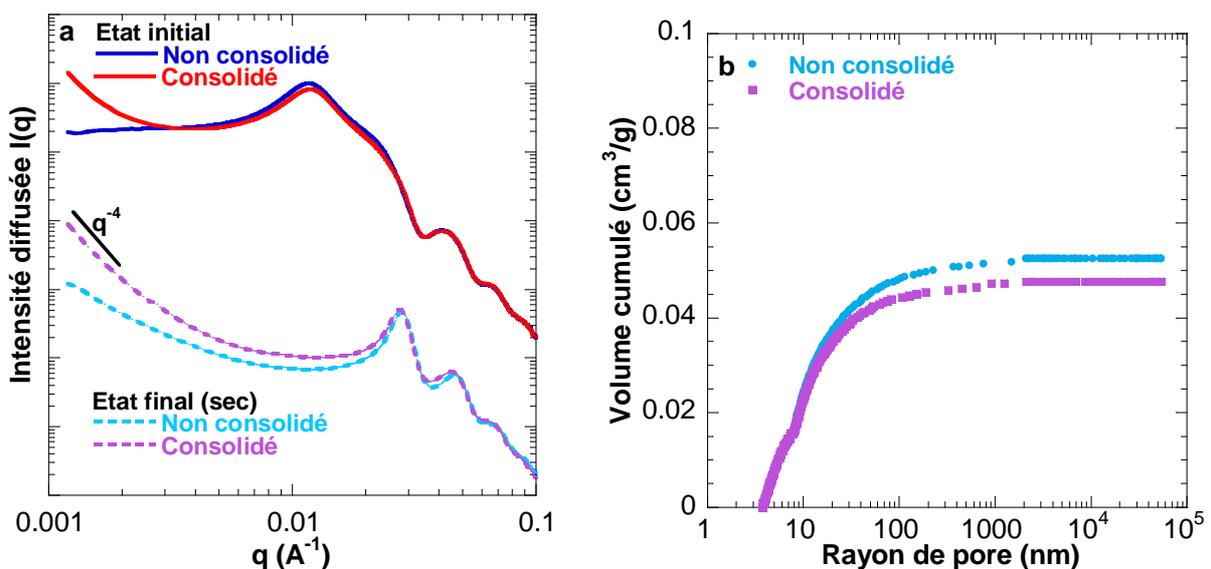


**Figure 8 :** Consolidation des agrégats par un mécanisme de dissolution-reprécipitation au niveau du contact entre les particules.

Nous allons considérer dans un premier temps l'influence d'une consolidation thermique sur la résistance des agrégats au séchage. Pour cela, les suspensions à pH 9 seront maintenues à 98 °C pendant 96 heures. Ces conditions ont été choisies grâce aux travaux de thèse de Babayan D. qui avait montré une augmentation significative de la conductivité, et donc de la dissolution, d'une dispersion de silice équivalente<sup>6</sup>.

### 2.1.2. Silice hydrophile

Macroscopiquement, la consolidation thermique d'une dispersion de silice hydrophile à pH 9 et faible force ionique (équivalent  $I = 10^{-3}$  M en sel monovalent) engendre une légère perturbation de la stabilité colloïdale qui se traduit par l'apparition de quelques floccs millimétriques dans l'échantillon. Les courbes de diffusion obtenues par SAXS des états initial et final de dispersions de silice consolidées et non consolidées sont présentées sur la Figure 9-a.

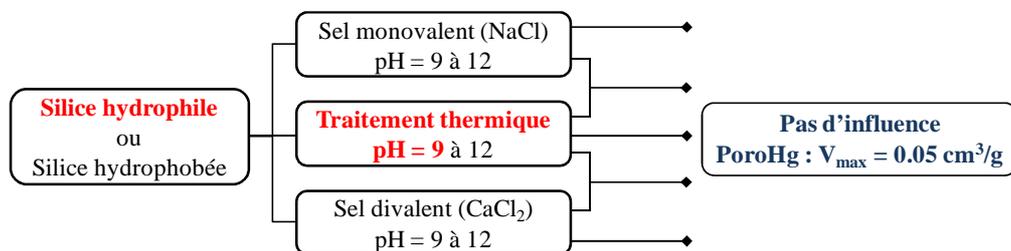


**Figure 9 :** (a) Influence de la consolidation thermique sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophile à pH 9 et  $I = 10^{-3}$  M (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état final). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure correspondantes. Séchage en volume à 90 °C.

A l'état initial (solution), la légère remontée de l'intensité aux petits vecteurs de diffusion corrobore la présence d'agrégats de grande taille. Néanmoins, ces objets sont minoritaires dans la mesure où le pic d'interaction à  $1.17 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , traduisant la corrélation des positions des particules dans un système répulsif, reste présent après consolidation. Par ailleurs, le fait que les intensités diffusées des systèmes consolidés ou non soient superposables aux grandes valeurs de  $q$  indique que ni la géométrie sphérique ni la taille des particules individuelles ne sont affectées par le traitement effectué. Il s'avère donc que la dissolution-reprécipitation de la silice en milieu dispersé est extrêmement faible dans ces conditions. On peut supposer que la portée des répulsions électrostatiques, gouvernée par la force ionique du milieu, est similaire. Seule l'augmentation de l'agitation thermique et de la vitesse de coagulation permettent de passer ponctuellement d'un état dispersé métastable à un état agrégé de plus faible énergie, conduisant ainsi à la formation minoritaire de floccs dans le milieu.

Le suivi cinétique du séchage des échantillons traités thermiquement ou non (non reporté ici) reflète également la similitude de comportement, à savoir un rapprochement progressif des particules individuelles jusqu'à ce que les forces de Van der Waals provoquent une légère agrégation du système. A l'état final (sec), la superposition du pic de corrélation obtenue pour les échantillons traités thermiquement ou non traduit une distance interparticulaire moyenne identique (Figure 9-a). Il est à noter que la légère déviation d'intensité aux faibles valeurs de  $q$  ne peut pas être considérée comme significative dans la mesure où elle pourrait être due à une fraction d'eau résiduelle différente. L'imbibition partielle à cœur des grains millimétriques de silice hydrophile séchés a déjà été mentionnée lors du chapitre précédent (Figure 14). Les grains de silice, très denses, ont une fraction volumique en solide de l'ordre de 0.65, et les courbes de porosimétrie mercure sont identiques (Figure 9-b).

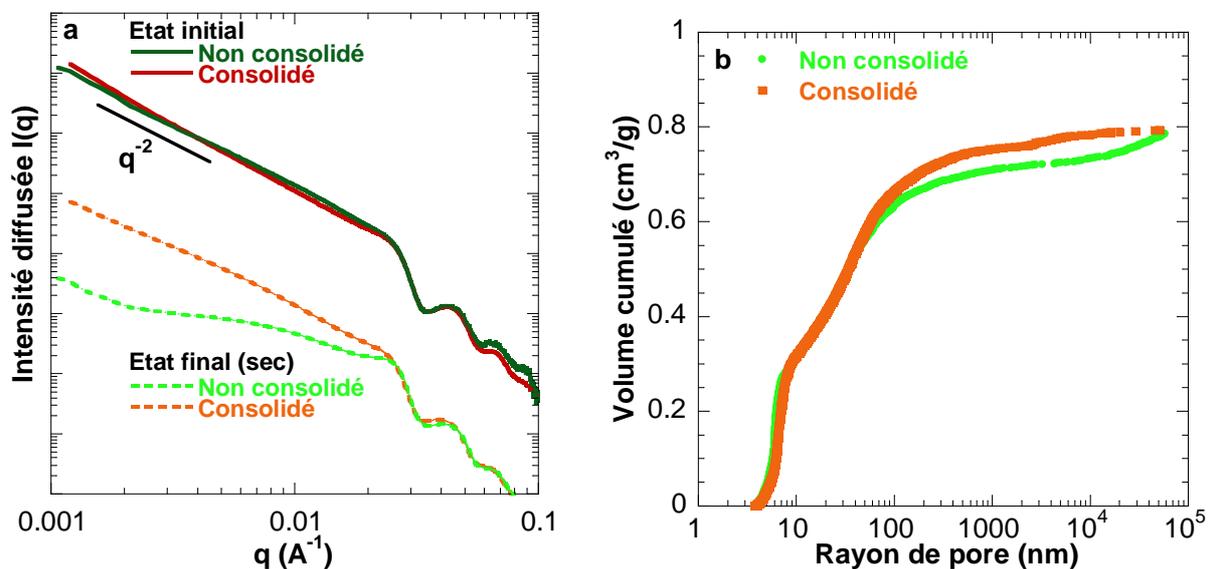
## Résumé



### 2.1.3. Silice hydrophobée

L'influence de la consolidation thermique à pH 9 sur les courbes de diffusion ainsi que sur la porosité, pour une suspension de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane à

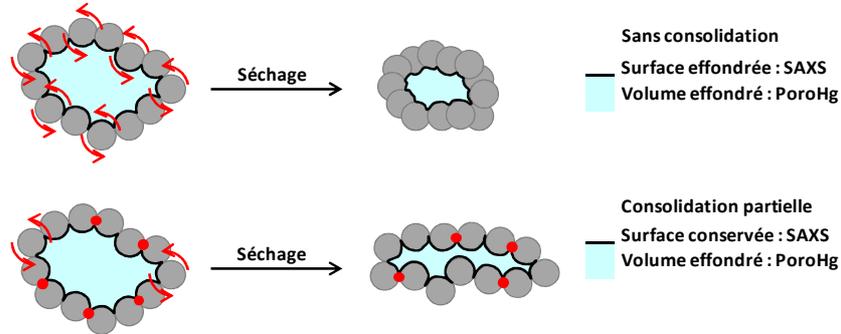
une densité de greffage de 3.05, est reportée en Figure 10. L'échantillon non consolidé, déjà décrit lors du chapitre 3 (Figure 18), présente un effondrement conséquent lors de l'entrée d'air dans le réseau poreux qui se caractérise par une diminution importante de la pente aux faibles valeurs de vecteurs de diffusion (collapse des vides inter-agrégats) ainsi que par un volume poreux final de  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dans le cas d'un échantillon consolidé, le traitement thermique assure un maintien de l'intensité diffusée sur l'ensemble de la gamme de vecteurs de diffusion accessible (jusqu'à  $\sim 600 \text{ nm}$ ). Cette observation laisse à présager une tenue de l'interface silice-matrice (eau puis air) à cette échelle. Par ailleurs, la géométrie sphérique et taille des particules individuelles sont conservées. Néanmoins, la courbe d'intrusion de mercure associée ne témoigne d'aucune préservation supplémentaire de la porosité par rapport à l'échantillon non consolidé.



**Figure 10 :** (a) Influence de la consolidation thermique sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophobée à 3.05 greffons/nm<sup>2</sup> à pH 9 et  $I = 10^{-3} \text{ M}$  (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure correspondantes. Séchage en volume à 90 °C.

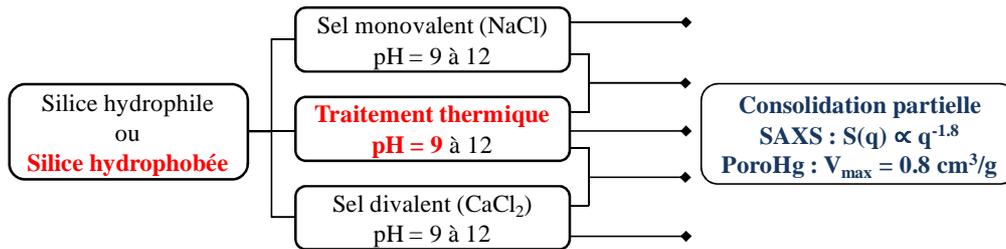
Bien que ces données puissent sembler en contradiction, il est nécessaire de rappeler que la diffusion des rayons X aux petits angles et la porosimétrie mercure ne sont pas sensibles aux mêmes lois d'échelle. En effet, dans un réseau de silice sec, la diffusion est sensible au contraste de densité électronique, donc à l'interface silice-air dans l'échantillon, tandis que la porosimétrie mercure prend en compte le volume vide dans la structure poreuse qui est rempli au cours de l'incrément de pression appliqué sur le mercure. Il semblerait donc que le traitement thermique effectué puisse assurer un maintien notable de la surface totale des pores sans pour autant permettre une conservation de leur volume. Aussi, bien que le mécanisme de dissolution-reprécipitation conduise à un renfort de certains points de contact

entre particules, celui-ci reste faible et ne prévient pas la rotation des particules les unes sur les autres dans les zones les plus fragiles (Figure 11). Cet exemple montre enfin que le SAXS seul n'est pas suffisant pour estimer l'efficacité de la consolidation.



**Figure 11** : Schéma représentant l'influence d'un renfort partiel des contacts entre particules ● sur l'effondrement de la surface et du volume des pores.

## Résumé



## 2.2. Consolidation des suspensions en présence de sels et à pH 9

L'objectif ici est de combiner deux effets :

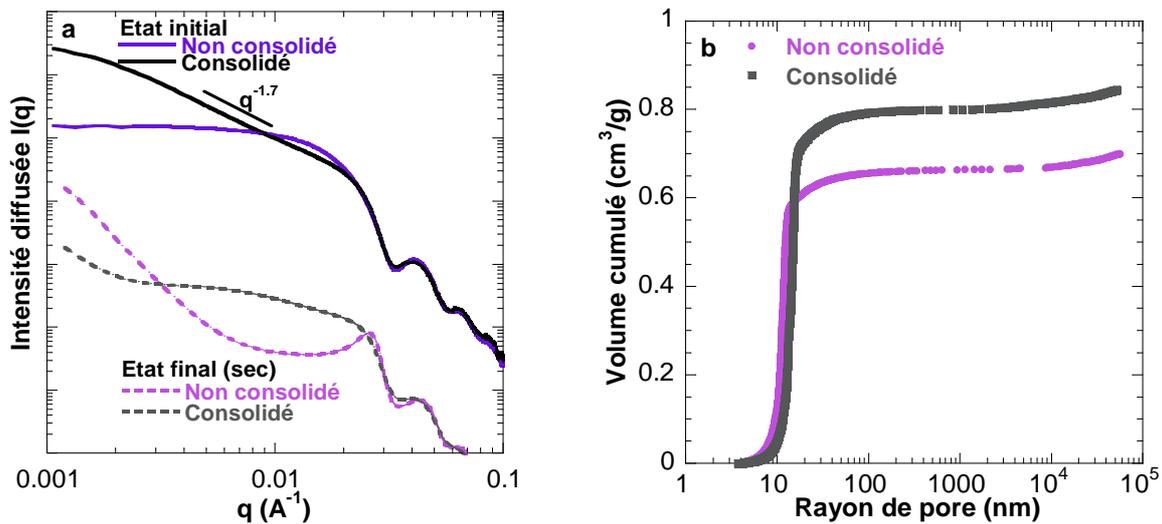
- l'augmentation de force ionique pour écranter les répulsions électrostatiques et favoriser l'agrégation/agglomération des particules.
- la consolidation thermique à pH 9 afin de renforcer les agrégats formés.

### 2.2.1. Silice hydrophile et sel monovalent NaCl

Nous avons montré au cours du paragraphe 1.2.1 que l'ajout de NaCl, dans la gamme de force ionique  $0 - 1.6 \cdot 10^{-1}$  M, n'induisait aucun changement macroscopique des dispersions de silice. La stabilité colloïdale n'était pas perturbée par la remontée du pH jusqu'à la valeur finale de 9 si cette dernière est effectuée lentement.

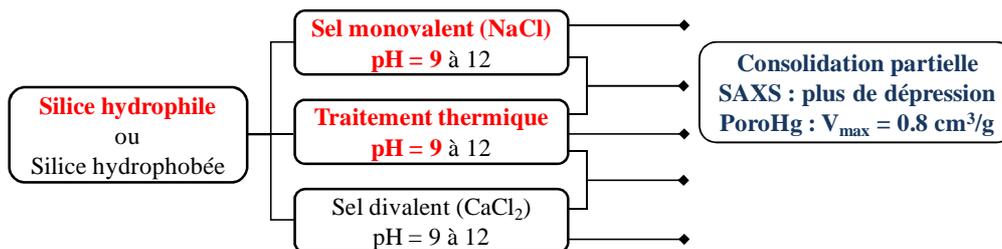
La consolidation thermique à pH 9, quant à elle, n'a d'impact macroscopique notable qu'à  $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1}$  M, force ionique la plus élevée considérée, où le système gélifie. Pour des forces ioniques inférieures, le système demeure peu turbide et fluide après 96 h à 98 °C.

L'intensité diffusée de l'échantillon consolidé à  $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , en sortie d'étuve, suit une loi de puissance en  $q^{-1.7}$  aux grandes distances contrairement à son homologue non consolidé proche d'un système de sphères dures (Figure 12-a). Ceci témoigne bien de la déstabilisation des particules lors de la consolidation thermique. Le séchage du gel, suivi par SAXS, rend compte de la faible résistance mécanique des agrégats formés au cours du traitement thermique puisqu'un effondrement continu de la structure a lieu. Seul l'état final est présenté ci-dessous. Par comparaison des états secs, il s'avère néanmoins que le collapse des vides inter-agrégats est moins important après consolidation thermique. Ceci se traduit par un gain du volume poreux final, de l'ordre de 17 % (Figure 12-b). Notons encore que les différences marquantes observées sur les intensités diffusées des états secs ne se reflètent que très peu sur les courbes de porosimétrie mercure. La surface (SAXS) est donc mieux conservée que le volume (PoroHg) des pores ce qui laisse supposer un renfort partiel des contacts par la consolidation thermique à pH 9 mais des zones plus fragiles d'où l'effondrement est amorcé.



**Figure 12:** (a) Influence de la consolidation thermique sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophile à pH 9 et  $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure correspondantes. Séchage en volume à 90 °C.

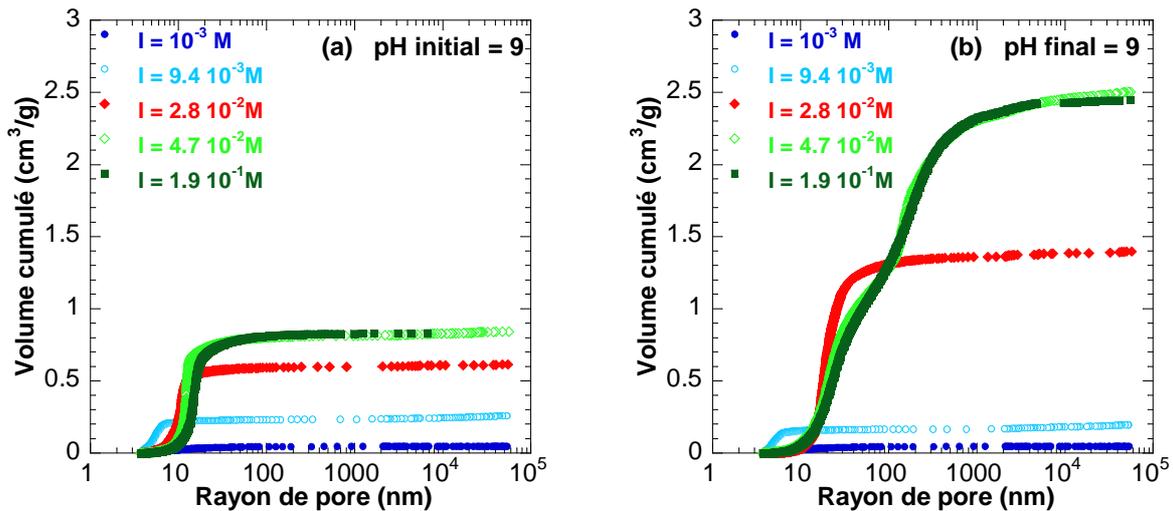
## Résumé



### 2.2.2. Silice hydrophile et sel divalent $\text{CaCl}_2$

Nous avons montré au cours du paragraphe 1.3.1 que l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  induisait une agrégation plus prononcée que l'addition de  $\text{NaCl}$ , à force ionique équivalente. De par la forte corrélation ionique en présence de sels multivalents, la remontée du pH jusqu'à la valeur finale de 9 s'accompagnait d'une brutale déstabilisation des particules.

Le maintien d'une suspension de silice hydrophile en présence de  $\text{CaCl}_2$ , à  $98^\circ\text{C}$  pendant 96 h, permet par ailleurs de fortement discriminer les échantillons ayant subi un rééquilibrage préalable du pH ou non. En effet, comme l'indique la Figure 13-a, un pH initial de 9 non réajusté conduit à des volumes poreux faibles entre  $0.05$  et  $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$  suivant  $I_{\text{CaCl}_2}$ . Au contraire, des valeurs de  $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$  sont atteintes dès  $4.7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$  en sel divalent lorsque le pH final est réaugmenté jusqu'à 9 (Figure 13-b). De tels volumes poreux, correspondant à une fraction volumique finale en solide  $\Phi_v$  de l'ordre de 0.15, doivent impliquer un mécanisme de consolidation de la structure poreuse bien plus efficace que ceux mentionnés précédemment (cas des silices hydrophobées ou en présence de  $\text{NaCl}$ ).



**Figure 13 :** Influence de la consolidation thermique sur les courbes de porosimétrie mercure d'une silice hydrophile en présence de  $\text{CaCl}_2$ , pour différentes forces ioniques. Le pH, initialement de 9, a été réajusté (b) ou non (a) après ajout du chlorure de calcium solide. Séchage en volume à  $90^\circ\text{C}$ .

Les échantillons à  $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$  de porosité correspondent à une suspension de silice chargée en  $\text{CaCl}_2$ , dont le pH a été réajusté à 9, et pour lequel un traitement thermique a été effectué. Seule la combinaison de ces trois paramètres donne le résultat escompté. A ce stade de l'étude et devant la complexité du système, il convient de décorrélérer les effets induits par chaque composante de cette consolidation :

- Le réajustement du pH, tout d'abord, renforce la corrélation ionique en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Nous avons déjà montré qu'à elle seule, celle-ci n'occasionnait pas de blocage très significatif

de la densification des agrégats puisqu'un volume poreux maximal de  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  uniquement était obtenu (paragraphe 1.3.1-b).

- Ensuite, il a été vu que le traitement thermique à pH 9 d'une silice en l'absence de sels ou en présence de sels monovalents (NaCl), induisait une dissolution partielle de la silice mais que la proportion de silicates dans le milieu demeurait trop faible pour donner lieu à une réprécipitation efficace au niveau des contacts entre particules (paragraphe 2.1.2 et 2.2.1).

Il devient alors nécessaire de se demander si la présence de sels divalents influe ou non sur la dissolution des particules de silice.

#### Dissolution de la silice en présence d'électrolytes :

Aux débuts des années 1960, Goto<sup>7</sup> a remarqué que la silice demeurait inerte et remarquablement stable dans l'eau ultra pure mais qu'elle se dissolvait beaucoup plus rapidement dans l'eau de mer. La vitesse de dissolution, fonction de la présence d'ions interagissant avec la silice, a ainsi fait l'objet de nombreuses études ces 50 dernières années. Il a été démontré en effet que certaines espèces pouvaient accélérer la vitesse de dissolution tandis que d'autres l'inhibaient (l'aluminium par exemple)<sup>1</sup>. La famille des alcalins IA (dont fait partie le sodium) et des alcalino-terreux IIA (dont fait partie le calcium), assure de son côté une dissolution accrue de la silice. L'équipe de Dove et al.<sup>8-10</sup> a étudié la dissolution de quartz en présence de chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, à pH neutre et dans une gamme de température allant de 45 à 250 °C. Ils ont pu établir une dépendance de la dissolution du quartz en fonction de la nature des cations :  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Li}^+ \approx \text{Na}^+ \approx \text{K}^+ < \text{Ba}^{2+}$ . La vitesse de dissolution de la silice augmente fortement avec la force ionique pour  $I < 0.1 \text{ M}$  puis se stabilise pour des milieux plus concentrés en sels. L'influence des espèces IA et IIA, faiblement adsorbées à la surface de la silice, sur la dissolution de la silice est complexe mais semble être attribuée à leur capacité à perturber l'hydrolyse des liaisons siloxanes Si-O-Si par le solvant. Très peu de différences ont donc été observées entre NaCl et CaCl<sub>2</sub> à pH neutre. De son côté, House<sup>11</sup> a analysé la dissolution de sable de Fontainebleau (> 99.6% de silice) en présence de NaCl et CaCl<sub>2</sub>, à pH 10 et température ambiante. Il s'avère ici que CaCl<sub>2</sub> catalyse un peu mieux la dissolution de la silice que NaCl (20 à 30% de gain) mais surtout, que pour des concentrations élevées en calcium ( $I > 70 \text{ mM}$ ), la complexation de l'ion divalent doit être prise en compte pour expliquer les résultats obtenus.

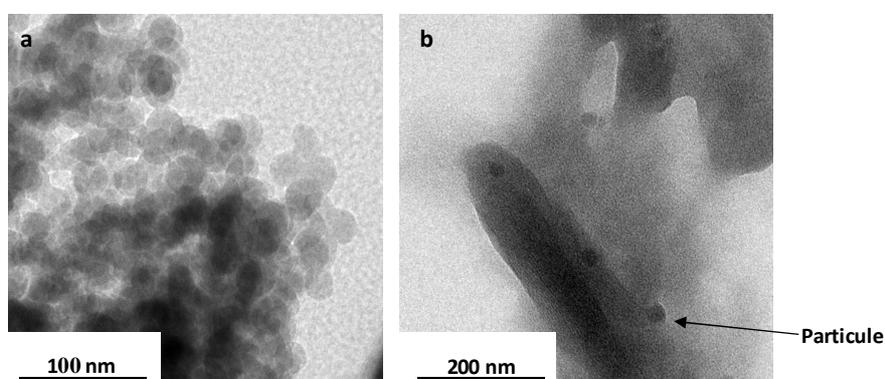
De ces travaux, il semblerait que les différences de comportement entre NaCl et CaCl<sub>2</sub> soient principalement dues au pH des solutions et à la capacité de complexation du cation divalent avec la silice. Il s'ensuit alors, à pH élevé, la formation d'oxydes mixtes de calcium et silicium. Greenberg et al.<sup>12</sup> ont étudié la formation de ces espèces par mélange d'un gel de silice et d'une concentration croissante d'hydroxyde de calcium, à température ambiante. Le pH a également été mesuré selon la concentration en calcium  $[\text{Ca}^{2+}]$  introduite. Dès  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.9 \text{ mM}$  et un pH = 9.2 mesuré, un précipité est obtenu. Néanmoins, la quantité de solide ainsi

que le ratio molaire  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dans le précipité sont très faibles. Ce n'est qu'au-delà de  $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \text{ mM}$  et un  $\text{pH} = 9.8$  mesuré que la solubilité de la silice chute pour conduire à la formation de CSH.

Dans notre système, les mesures de porosimétrie au mercure reflètent indubitablement un renfort mécanique de la structure lorsque le  $\text{pH}$  est fixé à 9, que  $I_{\text{CaCl}_2} \sim 50 \text{ mM}$  et qu'un traitement thermique à  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  pour augmenter la dissolution de la silice est également réalisé. Ce renfort est probablement lié à la réaction entre les silicates formés lors de la dissolution de la silice et les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cependant, nos conditions expérimentales sont difficilement comparables à celles de la littérature de par le manque de données dans ces conditions de  $\text{pH}$  et de température. Bien que le  $\text{pH}$  imposé soit légèrement plus faible que celui à partir duquel une précipitation d'oxyde mixte de calcium et silicium (CSH) a été observée ( $\text{pH} = 9.2$ ), l'augmentation de température effectuée dans notre cas pourrait faciliter la formation de tels oxydes. Des mesures RMN  $^{29}\text{Si}$ , effectuées en présence ou non de  $\text{CaCl}_2$ , n'ont pas permis de détecter de CSH ce qui n'est pas surprenant au vue de la très faible proportion qui pourrait de toute façon se former dans nos conditions expérimentales.

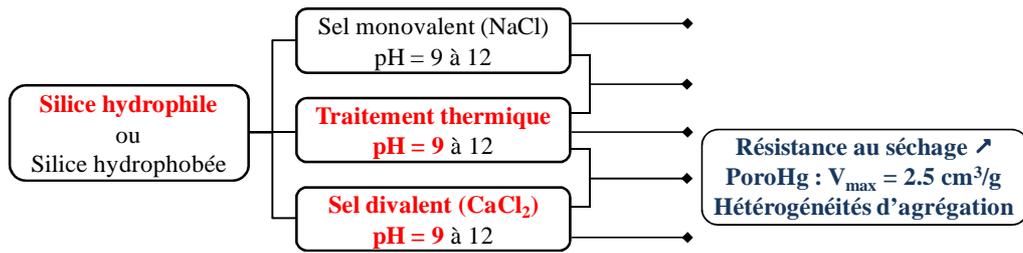
Les clichés MET effectués (Figure 14-a) témoignent d'une préservation de la géométrie sphérique des particules mais ont révélés par ailleurs la présence de zones plus hétérogènes où des particules de silice sont prises dans une deuxième phase, de densité électronique plus faible (Figure 14-b). Nous pensons que ces zones reflètent les gradients de  $\text{pH}$  dans la suspension lors de l'ajout, au goutte à goutte, de soude concentrée. Ainsi, malgré un  $\text{pH}$  global de 9, il n'est pas à exclure la formation d'oxydes mixtes de calcium et silicium dans des zones à  $\text{pH}$  plus élevé où le traitement thermique aura permis une dissolution conséquente de la silice.

Des études complémentaires seraient nécessaires afin de savoir à quel point le renfort mécanique observé à l'échelle macroscopique (porosimétrie mercure) est gouverné par les hétérogénéités locales de  $\text{pH}$ .



**Figure 14** : Clichés MET après consolidation thermique et séchage à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  d'une suspension de silice hydrophile en présence de  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) et  $\text{pH} 9$ .

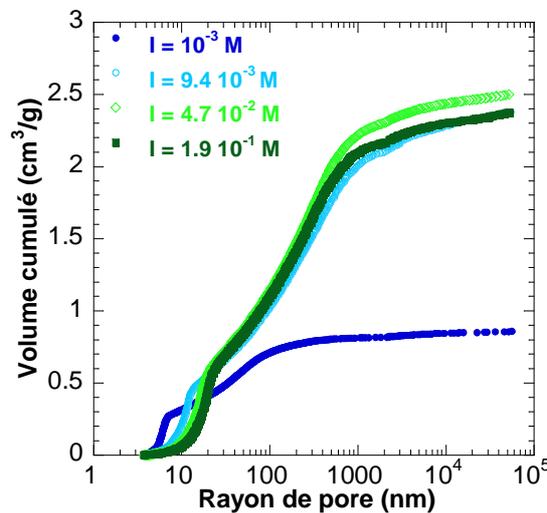
**Résumé**



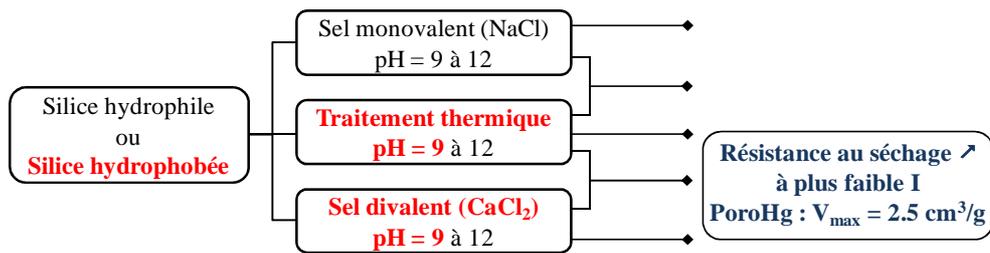
**2.2.3. Effets combinés**

Nous venons de voir que la consolidation thermique à pH 9 d’une suspension de silice hydrophile en présence de CaCl<sub>2</sub> permettait de conserver un volume poreux de 2.5 cm<sup>3</sup>/g dès I<sub>CaCl<sub>2</sub></sub> = 4.7 10<sup>-2</sup> M.

Partant d’une silice fortement hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) cette fois, la Figure 15 montre qu’un volume poreux de 2.5 cm<sup>3</sup>/g est obtenu dès I<sub>CaCl<sub>2</sub></sub> = 9.4 10<sup>-3</sup> M. Une force ionique 5 fois plus faible suffit donc dans le cas d’une silice préalablement hydrophobée. Cette augmentation d’efficacité peut être due, soit à une interaction spécifique entre les ions Ca<sup>2+</sup> et la surface de silice hydrophobe soit au caractère déjà agrégé des particules de silice. En effet, un renfort ponctuel entre agrégats devrait nécessiter des concentrations en CaCl<sub>2</sub> moins importantes qu’un renfort entre particules élémentaires.



**Figure 15 :** Influence de la consolidation thermique sur les courbes de porosimétrie mercure d’une silice hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) en présence de CaCl<sub>2</sub>, pour différentes forces ioniques et pH 9. Séchage en volume à 90 °C.

**Résumé****2.3. Consolidation des suspensions en l'absence de sels et à pH élevé****2.3.1. Principe**

En termes de porosité finale, l'étape de consolidation par simple mûrissement d'Ostwald à pH 9 ne s'est révélée efficace qu'en présence de chlorure de calcium. Dans les autres situations étudiées en effet, le renfort des agrégats n'est que trop partiel et ne prévient pas l'effondrement en volume du réseau de silice. Devant ce résultat, il s'avère nécessaire d'intensifier l'étape de consolidation et de fusionner plus fortement les particules élémentaires dans les structures ouvertes créées. Deux voies peuvent ainsi être envisagées : la condensation d'une nouvelle couche de silice par ajout de précurseurs inorganiques/organiques de SiO<sub>2</sub> ou l'accentuation du mécanisme de dissolution-reprécipitation mentionné en Figure 8.

La première voie est largement employée dans la synthèse de silices précipitées industrielles. Les particules élémentaires obtenues par nucléation-croissance lors de l'ajout progressif de silicates de sodium et d'acide finissent par s'agréger devant l'élévation conséquente de sels dans le milieu réactionnel. Il en résulte que tout ajout supplémentaire de précurseur de silice se dépose au niveau des contacts entre particules, fusionnant ainsi les briques élémentaires des structures agrégées. Cependant, afin d'éviter la formation de nouveaux germes dans le milieu, la concentration en silicates après ajout doit rester en permanence entre leur limite de solubilité et la concentration de nucléation. Cette condition implique une réaction de condensation rapide des silicates, obtenue à température et pH élevés, ainsi que de faibles fluctuations locales de concentration, qui elles nécessitent des ajouts lents, très dilués en silicates sous une agitation forte d'une suspension d'agrégats elle-même très diluée. Parneix et. al<sup>13</sup> ont étudié l'influence de la condensation d'une couche de silice sur la résistance d'agrégats à la compression et au séchage. Ils ont observé un renfort efficace des structures à partir d'une couche condensée de 2 nm pour des particules élémentaires de 13 à 24 nm de diamètre. Cependant les ajouts de silicates effectués conduisent à d'importantes augmentations du pourcentage massique en solide dans le milieu (jusqu'à 200 %).

Le mécanisme de dissolution-reprécipitation permet au contraire de travailler à fraction massique en solide constante. C'est cette voie qui a été conservée pour la suite. Par

contre, le mûrissement d'Ostwald n'étant pas suffisamment efficace à pH 9, la solubilité de la silice doit être accrue. Une augmentation progressive du pH est donc effectuée, préalablement au même traitement thermique en étuve pendant 96 h à 98 °C. L'incrément du pH est réalisé sur les suspensions à  $\Phi_v = 0.05$ :

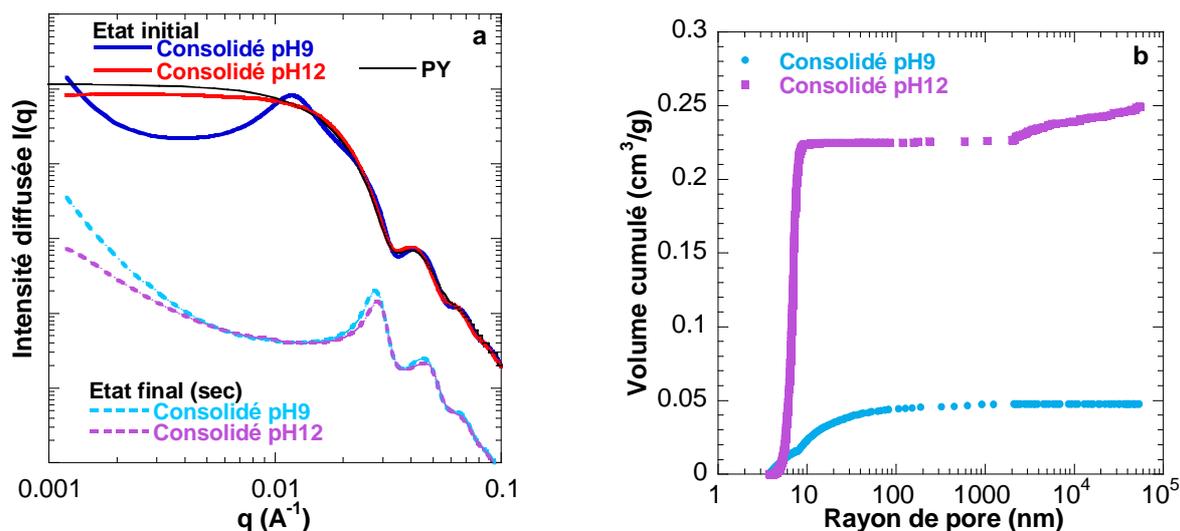
- Par ajout d'urée (s), inerte à froid, mais qui, en se décomposant durant le traitement thermique, induit une augmentation progressive et uniforme du pH dans la suspension.
- Par ajout de soude concentrée à 4 M, sous très forte agitation, et sur une durée d'environ 30 heures pour se rapprocher de l'équilibre de protonation/déprotonation des sites réactifs en surface des particules à chaque incrément de soude (20  $\mu$ L). La solution basique mère est concentrée afin de ne pas conduire à des dilutions trop importantes des suspensions ( $\Phi_v$  pH ajusté =  $0.05 \pm 15\%$ ) lors de l'augmentation du pH à 9, 11 et 12.

Viennent ensuite le traitement thermique (96 h à 98 °C) puis le séchage progressif des suspensions à 90 °C. Le suivi cinétique de séchage est effectué pour chaque échantillon par diffusion des rayons X aux petits angles mais seuls les états initiaux et finaux (secs) seront discutés ci-dessous. En effet, les modifications structurales, si elles ont lieu, ne sont observées qu'au cours de l'entrée de l'air dans les pores du réseau de silice.

### 2.3.2. Silice hydrophile – Ajout de soude

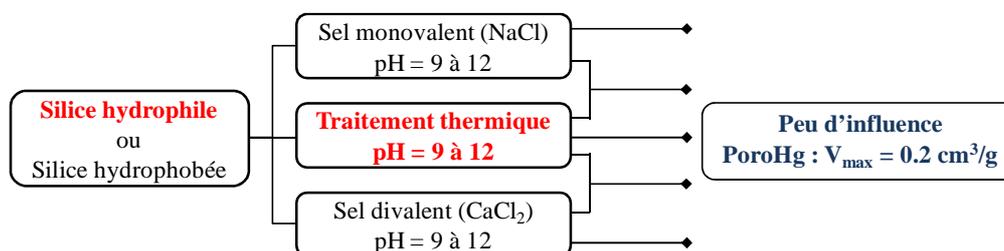
L'incrément de pH jusqu'à 12 n'engendre qu'une faible agrégation macroscopique, sous la forme de flocs millimétriques en surface. L'intensité diffusée reportée sur la Figure 16-a reflète bien le comportement de sphères dures simulé par le modèle de Percus-Yevick (PY) à pH 12. Les positions des particules ne présentent donc plus aucune corrélation entre elles. Ainsi, bien que la densité surfacique de charges soit nettement supérieure à pH 12, de par la déprotonation accrue des groupements silanols de surface, le profil de diffusion témoigne avant tout de l'écrantage des charges engendré par l'augmentation drastique de force ionique (ajout de soude). Enfin, il est à noter que les oscillations à  $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $6.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , liées à la géométrie sphérique ainsi que la polydispersité des particules élémentaires de silice, sont très peu impactées par le pH du milieu. Dans cet état métastable, la dissolution des particules est encore faible et n'engendre pas de changements majeurs de géométrie. En effet, dans un système où les particules sont dispersées, la réprécipitation des silicates formés n'a pas d'orientation préférentielle (pas de points de contact où le rayon de courbure est négatif).

A l'état final sec, les intensités diffusées se superposent tandis que les volumes poreux sont de  $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 9 et de  $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 12, pour des rayons de pores inférieurs à 10 nm (Figure 16-b). Dans ce cas, seuls les défauts d'empilements sont responsables de ces vides résiduels. L'empilement des particules est très dense et peu dépendant du pH.



**Figure 16 :** (a) Influence du pH de la consolidation sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophile (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. Pour le fit de Percus-Yevick (PY), un rayon des particules  $R = 13.1$  nm, une polydispersité  $\sigma_R/R = 0.11$  et une fraction volumique  $\Phi_v = 0.05$  ont été utilisés. Courbes de porosimétrie mercure correspondantes (b). Séchage en volume à  $90$  °C.

## Résumé

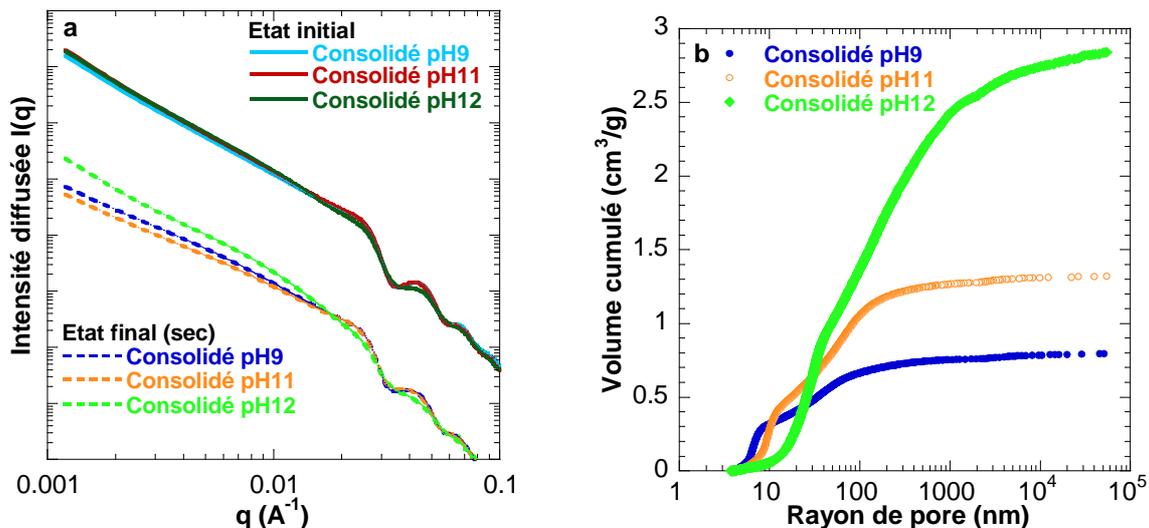


### 2.3.3. Silice hydrophobée

#### a. Ajout de soude

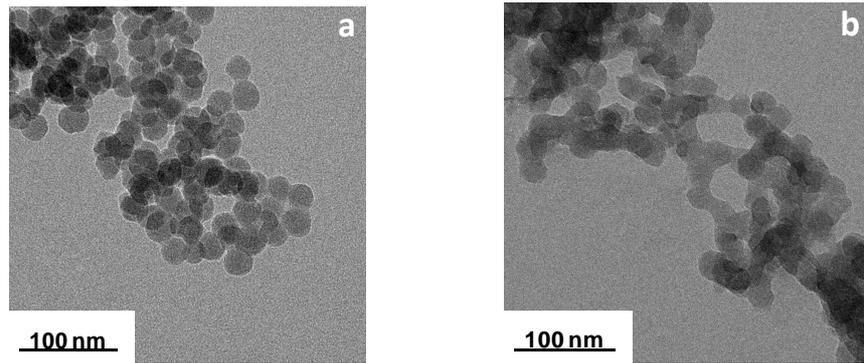
Une suspension de silice agrégée et hydrophobée a été consolidée par augmentation du pH suivi d'un traitement thermique (96 h à  $98$  °C). L'influence du pH dans l'étape de consolidation sur les profils de diffusion ainsi que sur les courbes de porosimétrie mercure est présentée en Figure 17. Tout d'abord, en ce qui concerne les intensités diffusées avant séchage, il s'avère que le pH n'impacte aucunement la dimension fractale des objets initialement formés ( $q^{-2.2}$ ). A l'échelle des particules élémentaires, bien que les spectres soient superposés à pH 9 et 11, une diminution significative de la profondeur de la première oscillation ( $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) est observée à pH 12. Ce n'est donc qu'à ce pH extrême que le mécanisme de dissolution-reprécipitation est suffisant pour impacter la géométrie sphérique des particules et l'interface silice-eau à cette échelle.

Après séchage, les dimensions fractales élevées de  $q^{-1.8}$  aux pH 9 et 11 et de  $q^{-2.2}$  à pH 12 attestent du maintien de l'interface silice-matrice. La surface des pores est donc conservée à cette échelle. En parallèle, les mesures de porosimétrie à intrusion de mercure révèlent un gain croissant de volume poreux cumulé avec le pH de consolidation ; de  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 9 jusqu'à  $2.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 12 ( $\Phi_v \text{ final} = 0.13$ ). Ainsi, contrairement au cas du mûrissement d'Ostwald à pH 9 (Figure 10), l'augmentation significative du pH assure ici une conservation de la surface des pores mais aussi de leur volume traduisant un meilleur renfort des contacts entre particules et un maintien de la structure lors du séchage.



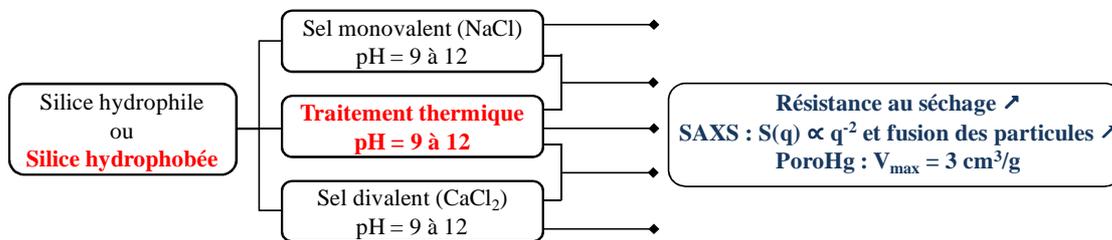
**Figure 17 :** (a) Influence du pH de la consolidation sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophobée par le dimethoxydimethylsilanes à une densité de greffage de 3.05 (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure correspondantes. Séchage en volume à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figure 18 présente les clichés MET des silices consolidées à pH 9 et pH 12. Tandis que les particules apparaissent bien individualisées à pH 9, elles deviennent fortement fusionnées à pH 12. Le renfort est donc très efficace à pH 12. C'est également pour cette raison que les courbes d'intrusion au mercure présentent une contribution de la très faible porosité (rayons de pores inférieurs à 20 nm) de moins en moins importante avec le pH auquel est consolidée la suspension.



**Figure 18 :** Clichés MET de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane à une densité de greffage de 3.05, consolidé à pH 9 (a) et pH 12 (b) puis séchée à 90 °C.

### Résumé



#### **b. Ajout d'urée**

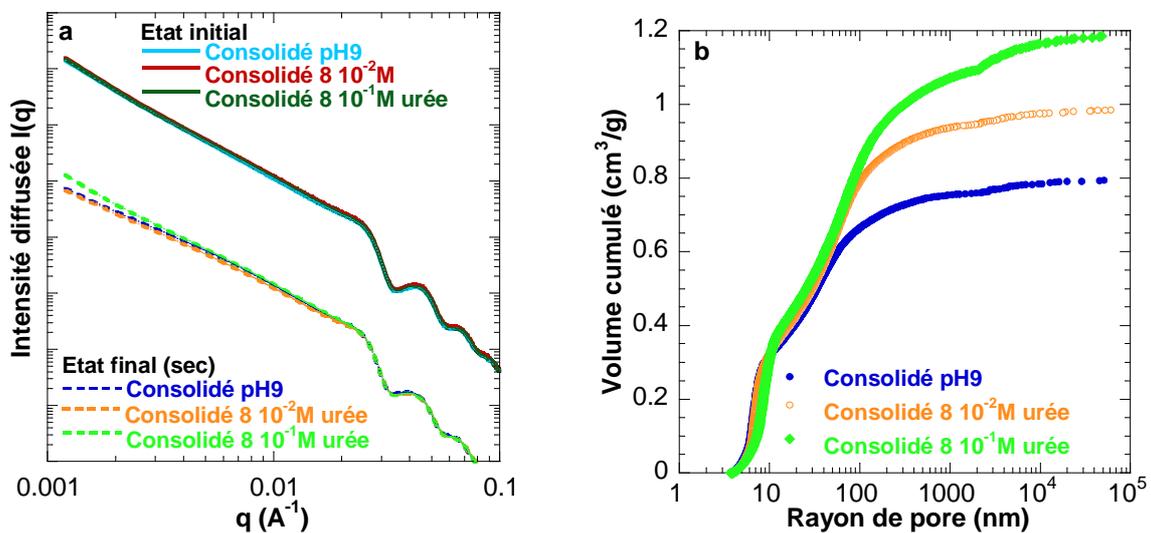
L'urée présente l'avantage d'être inerte à froid mais de se décomposer thermiquement en libérant de l'ammoniac (eq.5-6); ce qui permet ainsi d'augmenter le pH des suspensions de silice durant la consolidation thermique de façon plus homogène et aisée. Cette décomposition, qui suit la loi d'Arrhenius, est assez rapide puisque le pH d'une solution à 2M en urée atteint le pKa du couple acido-basique  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  au bout de 20 h à 90 °C<sup>14, 15</sup>. Dans nos conditions d'étude, où le traitement thermique consiste en un maintien des échantillons à 98 °C pendant 96 h, la conductivité de solutions aqueuses d'urée à des concentrations comprises entre  $8 \cdot 10^{-2}$  M et 1.7 M atteint son optimum au bout de 48 h environ.



Une suspension de silice agrégée et hydrophobée à 10 % massique, initialement à pH 9, a été consolidée par ajout préalable d'urée (les concentrations finales en urée atteintes sont de  $8 \cdot 10^{-2}$  M et  $8 \cdot 10^{-1}$  M) suivi d'un traitement thermique. L'efficacité de la consolidation a été évaluée par diffusion (Figure 19-a) et porosimétrie au mercure (Figure 19-b). Comme l'indique la Figure 19-a, la présence d'urée n'a aucun impact sur l'intensité diffusée des états initiaux, avant séchage, et finaux, après séchage. La consolidation thermique à pH 9 seule permet donc une conservation de la surface des pores équivalente. Par ailleurs, la géométrie

sphérique des particules élémentaires n'est pas impactée significativement par l'urée et la montée en pH qui en résulte. Le gain de porosité résiduelle, quant à lui, demeure faible avec la concentration en urée dans le milieu; il passe en effet de 25% à  $8 \cdot 10^{-2}$  M, à 50% pour une concentration de  $8 \cdot 10^{-1}$  M en urée (Figure 19-b). La mesure du pH après consolidation thermique, lorsque le système retombe à température ambiante, est de 9.6 à  $8 \cdot 10^{-2}$  M et de 9.8 à  $8 \cdot 10^{-1}$  M en urée. La décomposition thermique d'urée ne permet donc pas d'atteindre des valeurs de pH suffisantes pour induire une dissolution significative de la silice.

Pour cette raison, la consolidation accrue des agrégats de silice ne pourra être conduite que par incrément manuel du pH, par ajout de soude concentrée au goutte à goutte, et ceci bien que le procédé soit moins homogène et moins reproductible que celui consistant en une pesée d'un composé inerte initialement comme l'urée.



**Figure 19 :** (a) Influence de l'urée sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophobée par le dimethoxydimethylsilanes à une densité de greffage de 3.05 et pH 9 initialement (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure correspondantes. Séchage en volume à 90 °C.

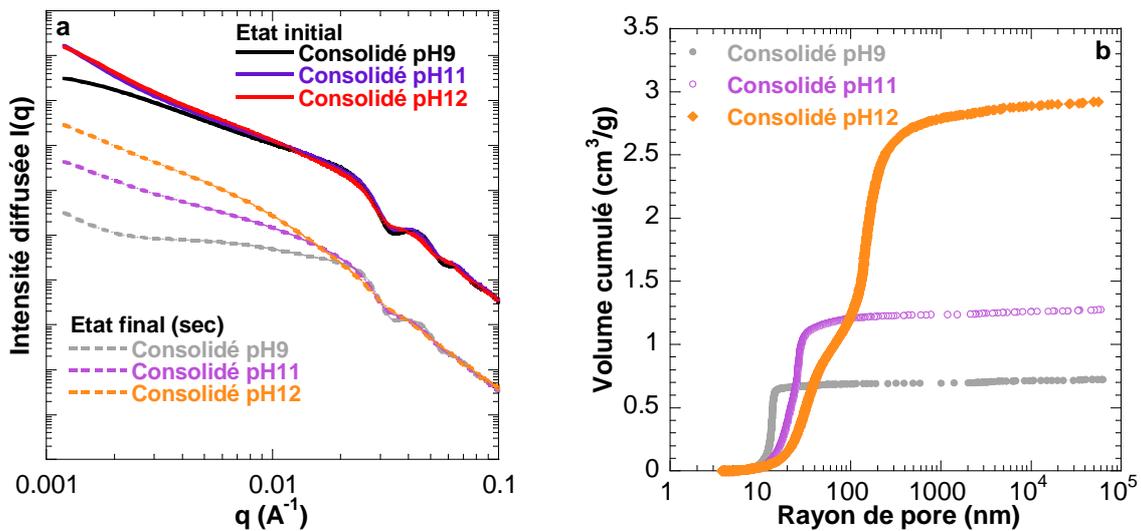
## 2.4. Consolidation des suspensions en présence de sels et à pH élevé

L'objectif est à nouveau de combiner les deux effets liés à l'agrégation par l'ajout de sels et la consolidation thermique, à pH élevé cette fois.

### 2.4.1. Silice hydrophile et sel monovalent NaCl

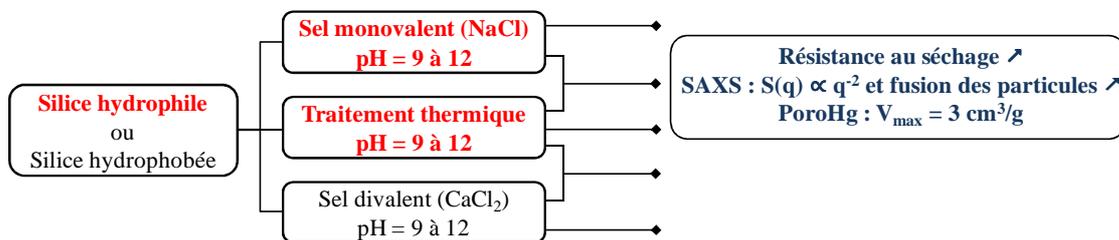
Pour une suspension de silice hydrophile en présence de NaCl ( $I_{\text{NaCl}} = 1.6 \cdot 10^{-1}$  M), une augmentation progressive du pH suivie d'une consolidation thermique (96 h à 98 °C) à ce même pH a été effectuée. A l'état initial, une perte des oscillations caractéristiques de la

géométrie sphérique et de la polydispersité des particules élémentaires est observée à pH 12 (Figure 20-a). Ceci traduit le renfort des structures ouvertes agrégées. A l'état final, les profils de diffusion présentent un maintien accru de la dimension fractale des objets aux faibles valeurs de  $q$ . Le volume poreux, quant à lui, est de plus en plus élevé avec le pH et une disparition de la très petite porosité due à la reprécipitation de silice au niveau des contacts entre les objets est identifiée (Figure 20-b). Comme dans les systèmes précédemment détaillés, seul l'échantillon à pH 12 présente une fusion conséquente des particules de silice, condition nécessaire à l'inhibition de l'effondrement ( $\Phi_{v \text{ final}} = 0.12$ ).



**Figure 20 :** (a) Influence du pH de la consolidation sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophile en présence de  $1.6 \cdot 10^{-1}$  M de NaCl (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure. Séchage en volume à  $90^\circ\text{C}$ .

### Résumé



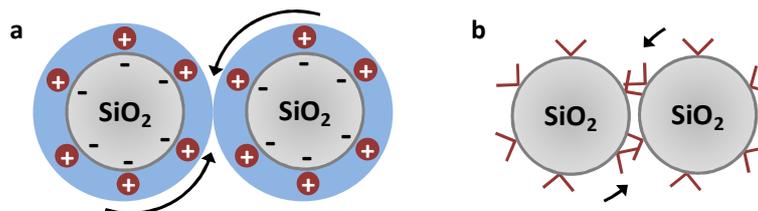
Les courbes d'intensité diffusée après séchage révèlent que la conservation de la surface des pores est de plus en plus efficace avec le pH de la consolidation. En effet, la dimension fractale des agrégats aux faibles valeurs de  $q$  augmente progressivement avec le pH et n'égale celle de l'état initial qu'à pH 12 ( $q^{-2.1}$ ). Par comparaison avec les suspensions de silice hydrophobée où la dimension fractale des objets était identique dès pH 9 (Figure 17),

l'agrégation par le sel monovalent NaCl semble plus compressible et seul un blocage des particules par reprécipitation au niveau des contacts à pH 12 assure un niveau comparable de maintien de l'interface silice-air. Cette différence de comportement pourrait être liée à la nature des contacts entre particules.

Lubrification des contacts en milieu salin :

En présence de sels monovalents, l'agrégation des particules de silice est due aux forces attractives de Van der Waals qui prédominent lors de l'écrantage des répulsions électrostatiques. Cependant, les particules demeurent séparées par la couche de contre-ions hydratée et condensée à leur surface, en compensation de leur densité de charges<sup>16</sup>. L'énergie nécessaire à la déshydratation de ces ions liés en surface se traduit par une force d'hydratation répulsive de courte portée (< 5 nm) supplémentaire qui lubrifie les contacts entre particules. L'équipe de Lange<sup>17-19</sup> a pu ainsi mettre en évidence, par des mesures couplées de rhéologie et de densité d'agrégats d'alumine compressés par filtration, que la présence de sels conduisait à une fluidification des suspensions et des empilements plus denses. Donose et al.<sup>20</sup> ont quant à eux étudié la lubrification de surfaces de silice en présence de sels (surface force apparatus SFA). Il est à noter que la nature des contre-ions influe sur la portée des forces d'hydratation et donc sur l'énergie de friction au niveau des contacts<sup>21</sup>. Enfin, à mesure que le système se rapproche du point isoélectrique, la concentration en contre-ions diminue et il en va de même avec la lubrification des contacts<sup>17-19</sup>. Aussi, les agrégats les plus résistants seront obtenus en l'absence de sels et au pH proche du point isoélectrique des particules constitutives des agrégats.

Dans le cadre de notre étude, nous pouvons penser que la présence d'une forte concentration en NaCl, loin du point isoélectrique de la silice, induit des forces d'hydratation répulsives importantes. Celles-ci contribuent à la lubrification des contacts et donc à l'effondrement partiel de la surface des pores du réseau de silice. Au contraire, lorsque la silice est préalablement hydrophobée, les contacts entre particules doivent être moins hydratés et plus forts : la structure intra-agrégats est bloquée ce qui permet une meilleure conservation de la surface des pores (Figure 21).

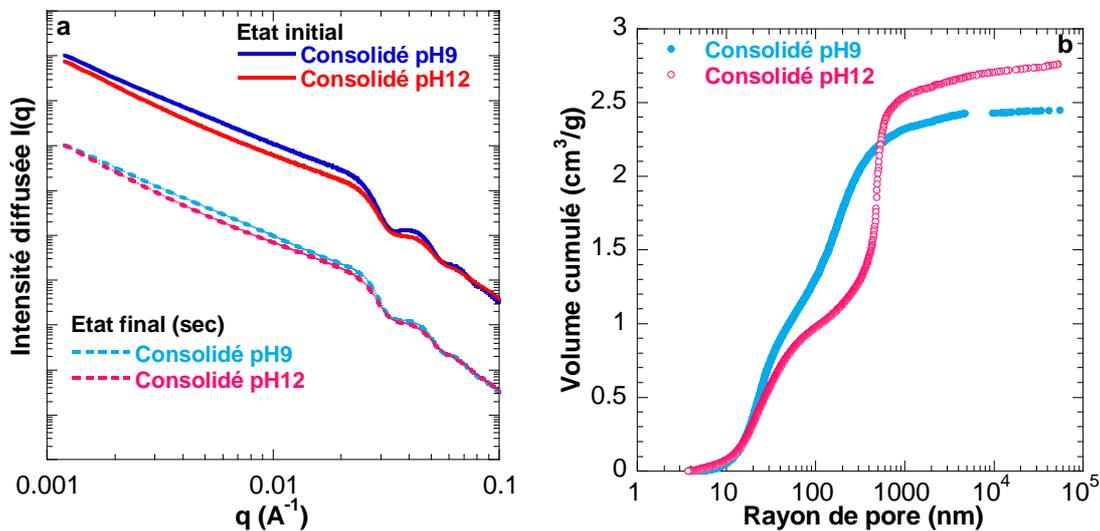


**Figure 21 :** Lubrification des contacts en présence de NaCl de part la présence d'une couche d'hydratation entre les particules (a) et blocage conséquent du roulement par l'hydrophobisation préalable des particules de silice (b).

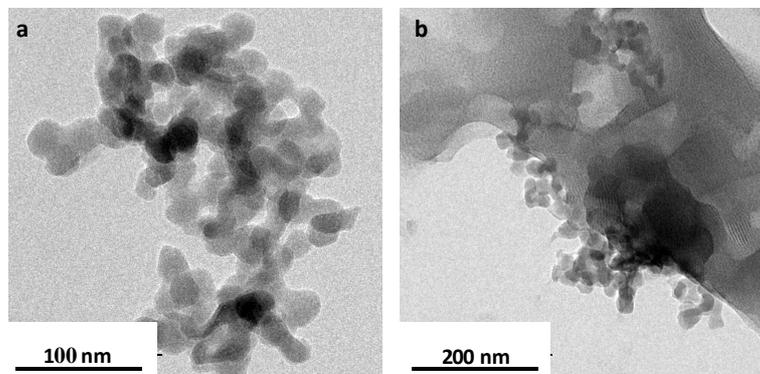
### 2.4.2. Silice hydrophile et sel divalent $\text{CaCl}_2$

Pour une suspension de silice hydrophile en présence de  $\text{CaCl}_2$  ( $I_{\text{CaCl}_2} = 1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ), une augmentation progressive du pH suivie d'une consolidation thermique (96 h à  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à ce même pH a été effectuée. Après séchage, un maintien de la dimension fractale ( $q^{-2.1}$ ) est observé dès pH 9 (Figure 22-a) et le volume poreux, déjà de l'ordre de  $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 9, augmente légèrement jusqu'à  $2.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  à pH 12 (Figure 22-b).

Les clichés MET corroborent la fusion importante des particules à pH 12 (Figure 23-a) et révèlent que ces dernières se retrouvent de temps en temps emprisonnées dans une « gangue » de plus faible densité électronique (Figure 23-b). Nous avons attribué cette observation, au cours du paragraphe 2.2.2, aux hétérogénéités locales de pH qui accélèrent la dissolution de la silice et la formation d'oxydes de calcium et silicium.

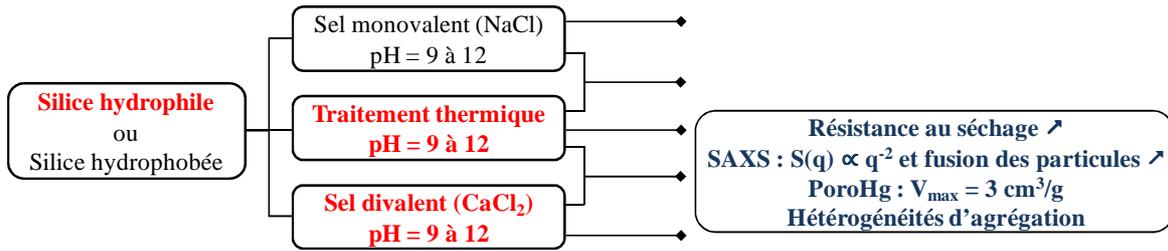


**Figure 22 :** (a) Influence du pH de la consolidation sur l'intensité diffusée d'une silice hydrophile en présence de  $1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{CaCl}_2$  (à fraction volumique initiale  $\Phi_v = 0.05$  et à l'état sec). Les profils de diffusion ont été volontairement décalés. (b) Courbes de porosimétrie mercure. Séchage en volume à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .



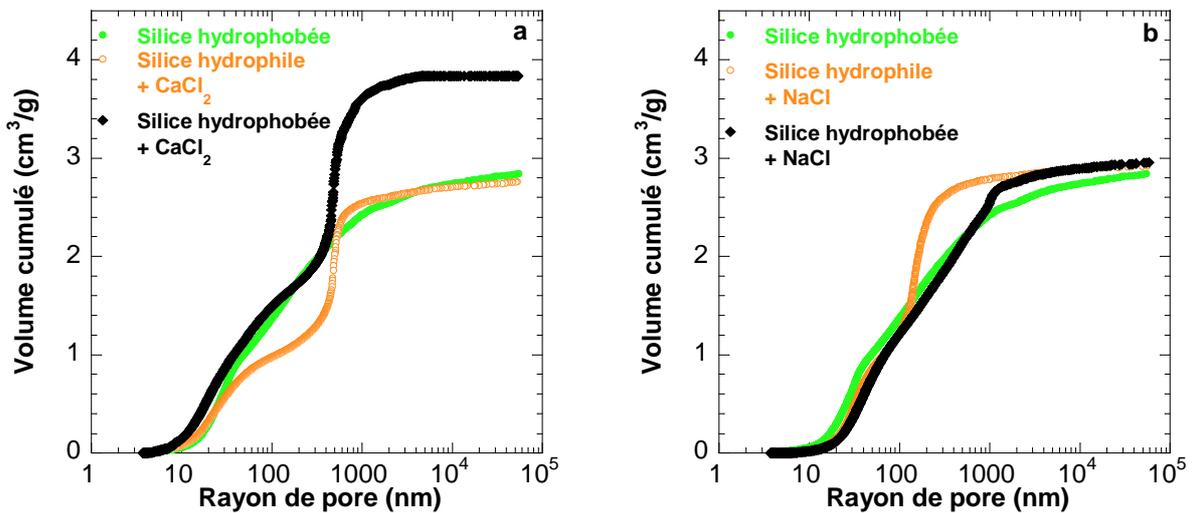
**Figure 23 :** Clichés MET après consolidation thermique et séchage à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  d'une suspension de silice hydrophile en présence de  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) et pH 12.

**Résumé**



**2.4.3. Effets combinés**

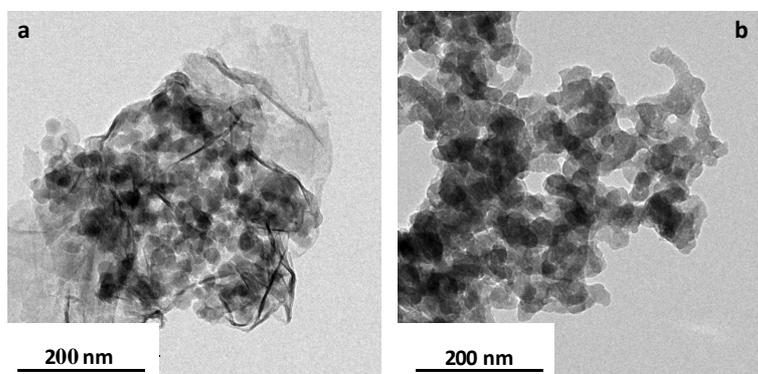
Considérons enfin l'influence de l'hydrophobisation préalable des particules de silice sur l'efficacité de la consolidation thermique à pH 12 des systèmes silice/CaCl<sub>2</sub> ou silice/NaCl.



**Figure 24 :** Influence de l'hydrophobisation préalable des particules de silice (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) sur la porosité résiduelle après séchage des systèmes silice/CaCl<sub>2</sub> à  $I_{CaCl_2} = 1.9 \cdot 10^{-1} M$  (a) et silice/NaCl à  $I_{NaCl} = 1.6 \cdot 10^{-1} M$  (b). Consolidation thermique à pH 12. Séchage en volume à 90 °C.

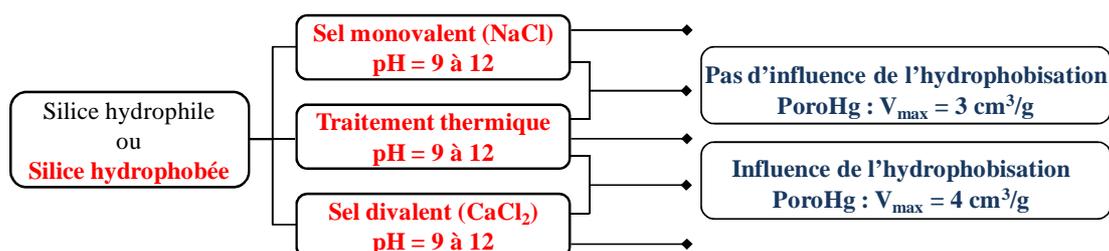
Dans les deux cas, les profils d'intensité diffusée témoignent d'une fusion importante des particules élémentaires ainsi que d'un maintien de la dimension fractale des objets (non reporté ici). Quant à l'influence sur la porosité résiduelle après séchage, elle est reportée en Figure 24. Tout d'abord, quelle que soit la valence de l'ion, la consolidation thermique à pH 12 d'une suspension de silice hydrophobée ou d'un système silice hydrophile/Sel s'accompagne d'un volume poreux similaire, de l'ordre de 3 cm<sup>3</sup>/g. En revanche, pour les systèmes silice hydrophobée/Sel, tandis que l'ajout de CaCl<sub>2</sub> permet un gain de 33% du volume poreux, l'ajout de NaCl n'a pas d'impact significatif. La spécificité du système silice hydrophobée/CaCl<sub>2</sub>, déjà mentionnée au cours du paragraphe 2.2.3, est retrouvée.

Les clichés MET effectués sur les deux systèmes combinés sont présentés en Figure 25. En présence de  $\text{CaCl}_2$ , on retrouve à nouveau l'apparition d'une deuxième phase de densité électronique plus faible. Néanmoins, en comparaison du système silice hydrophile/ $\text{CaCl}_2$  correspondant (Figure 23-b), celle-ci est moins marquée et se trouve beaucoup plus localisée autour des agrégats. Est-ce la manifestation d'une modification des interactions silicates/ $\text{Ca}^{2+}$  lors du dégreffage des groupements alkyles de surface? La répartition des hétérogénéités dans la suspension impacte-elle la porosité résiduelle après séchage? Ces questions restent encore en suspens. Enfin, en présence de  $\text{NaCl}$ , les observations microscopiques témoignent uniquement d'une fusion des particules ce qui explique que le système combiné présente une porosité similaire à celle de la silice hydrophobée seule (Figure 18-b).



**Figure 25 :** Clichés MET des systèmes silice hydrophobée/ $\text{CaCl}_2$  (a) et silice hydrophobée/ $\text{NaCl}$  (b) après consolidation thermique à pH 12 et séchage à 90 °C.

## Résumé



## 2.5. Autres paramètres

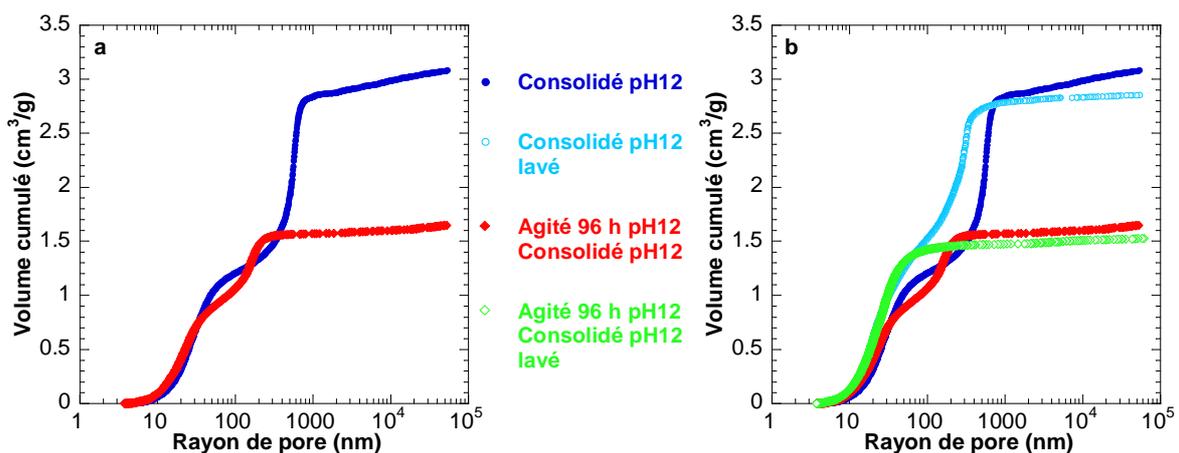
### 2.5.1. Dissolution de la silice à pH 12

Partant d'une silice hydrophile dont l'effondrement au cours du séchage est maximal, l'agrégation par ajout de sel suivi d'une consolidation thermique à pH 12 assure un maintien de la porosité important (de l'ordre de  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Cependant, à ce pH extrême, la dissolution de

la silice est très rapide, même à température ambiante<sup>1</sup>. Après ajustement du pH, la Figure 26-a présente l'influence d'une agitation à température ambiante pendant 96 h avant traitement thermique. Il s'avère qu'un maintien trop prolongé à pH 12 induit une diminution conséquente de la porosité. Ainsi, bien que le mécanisme d'Ostwald assure une meilleure résistance des structures poreuses vis-à-vis des forces capillaires, une dissolution trop importante de la silice aura l'effet contraire (colmatage de la porosité). Il s'agit alors de trouver un compromis entre une fusion suffisante des particules élémentaires pour résister mécaniquement et une conservation de la porosité initialement créée lors de la formation des agrégats ouverts. Ces résultats laissent à penser que le processus de consolidation effectué pourrait être affiné, notamment concernant la durée du traitement thermique, afin de gagner encore en porosité résiduelle.

### 2.5.2. Force ionique

Par ailleurs, l'augmentation drastique de force ionique induite par l'ajout de sel (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) et de base (NaOH) ne peut que s'avérer néfaste pour le caractère hydrofuge des matériaux que l'on recherche (voir paragraphe 3 suivant). Nous avons donc cherché à étudier l'influence sur la porosité résiduelle d'une étape de lavage préalablement au séchage des échantillons. Pour cela, après consolidation thermique à 98 °C pendant 96 h, le système est laissé à température ambiante quelques minutes avant d'être lavé à l'eau MilliQ jusqu'à ce que la conductivité du surnageant soit inférieure à 50µS/cm. La suspension lavée est alors séchée à 90 °C. La Figure 26-b montre que la porosité n'est pas significativement affectée par le lavage.



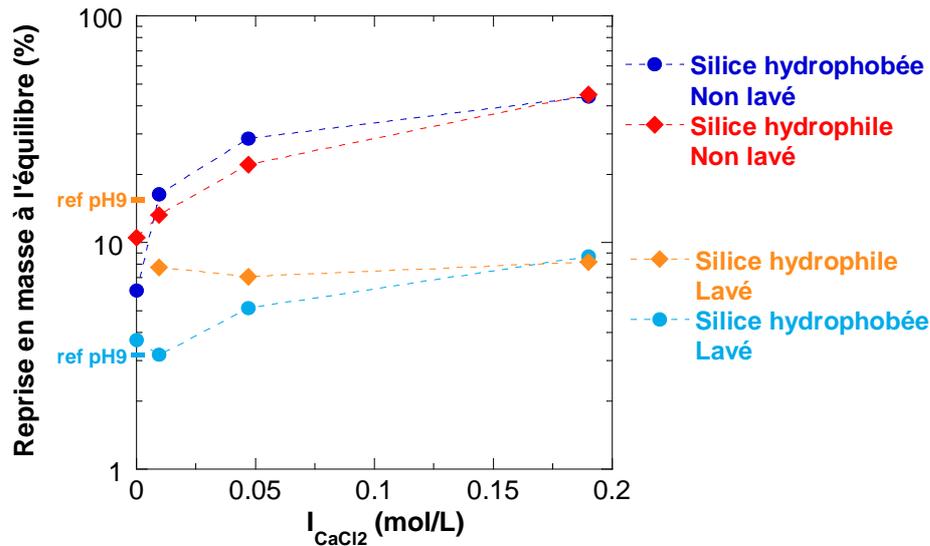
**Figure 26 :** Influence d'une agitation préalable à pH 12 (a) et du lavage (b) sur la porosité résiduelle après séchage d'une suspension de silice hydrophile en présence de CaCl<sub>2</sub> ( $I_{CaCl_2} = 1.9 \cdot 10^{-1}$  M), consolidée thermiquement à pH 12. Séchage en volume à 90 °C.

### 3. Caractère hydrofuge des matériaux séchés

Le caractère hydrofuge des systèmes silice/ $\text{CaCl}_2$  consolidés thermiquement à pH 12 a été évalué par des mesures de reprise en masse en enceinte climatique à 25 °C et 80 % d'humidité relative (Figure 27). L'influence de la nature hydrophile/hydrophobe (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) de la silice ainsi que du lavage préalable au séchage a été étudiée.

Tout d'abord, concernant les échantillons non lavés et en l'absence de  $\text{CaCl}_2$ , les silices hydrophile et hydrophobe présentent une reprise en masse à l'équilibre de 10.5% et 6.1 % respectivement. Par comparaison avec la silice hydrophile à pH 9 de référence (13 %), on constate une diminution de l'adsorption d'eau lors de la consolidation à pH 12. Cette différence pourrait être due à l'ionisation de la surface et la diminution de la densité surfacique de groupements silanols  $\text{SiOH}$ , sites préférentiels d'adsorption des molécules d'eau. Quant à la silice hydrophobée, un effet contraire est observé (3.2 % à pH 9 contre 6.1 % à pH 12), probablement lié à l'augmentation de force ionique dans le milieu ( $\text{NaOH}$ ). L'ajout de  $\text{CaCl}_2$  se manifeste ensuite logiquement par une augmentation croissante du pourcentage de reprise en masse à l'équilibre jusqu'à plus de 40 %. Il s'avère par ailleurs que la nature hydrophile/hydrophobe de la silice initiale n'a plus d'influence. De par les propriétés hygroscopiques du chlorure de calcium, l'adsorption d'eau est avant tout gouvernée par la quantité de sel introduite.

Après lavage, l'excédent de sel est éliminé. Pour la silice hydrophile, la reprise en masse devient alors indépendante de la concentration en  $\text{CaCl}_2$  et sature vers 7-8 %. Pour la silice hydrophobée seule, le lavage permet d'éliminer le sel ajouté pour augmenter le pH et d'atteindre 3.7 % de reprise en masse, soit une valeur très proche du système référence (silice hydrophobée à pH 9). Le caractère hydrofuge est donc bien maintenu après consolidation thermique à pH 12. Soit la dissolution de la silice est principalement amorcée au niveau des groupements silanols, auquel cas les chaînes alkyles sont peu impactées ; soit le dégreffage des groupements hydrophobes a lieu mais la reprécipitation de ces derniers au niveau des contacts entre particules maintient le caractère hydrofuge final. En présence de  $\text{CaCl}_2$ , on constate une augmentation progressive de l'adsorption d'eau jusqu'à rejoindre le système purement hydrophile. La formation d'oxydes mixtes silice/ $\text{CaCl}_2$  en surface l'emporte alors sur la nature hydrophile/hydrophobe initiale de la silice. En résumé, le caractère hydrofuge d'une silice hydrophobée est bien conservé à pH 12 mais lors d'ajout de  $\text{CaCl}_2$ , ce dernier gouverne l'adsorption.



**Figure 27 :** Mesures de reprise en masse à l'équilibre en fonction de la force ionique  $I_{CaCl_2}$  pour des suspensions de silice (hydrophile et hydrophobée)/ $CaCl_2$ , consolidées thermiquement à pH 12. Influence du lavage préalable au séchage. Les mesures de reprise en masse à l'équilibre des systèmes références (silice hydrophile et silice hydrophobée à pH 9 en l'absence de  $CaCl_2$ ) ont été reportées.

## Conclusion

L'hydrophobisation des particules de silice en milieu purement aqueux, qui conduit à une agrégation progressive, permet d'atteindre des volumes poreux de l'ordre de  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Cependant, la porosité demeure encore trop faible et nous avons cherché à induire une étape d'agglomération supplémentaire des pré-agrégats formés. Nous espérons ainsi conserver une fraction plus importante de vides intra-agglomérats après séchage. En pratique, la diminution de la densité surfacique de charges par abaissement du pH au niveau du point isoélectrique, ou l'écrantage des répulsions électrostatiques par ajout de sel, impactent peu le volume poreux après séchage. L'influence de la valence des cations ajoutés ( $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ ) est faible. Les conclusions sont identiques pour les silices hydrophiles ou préalablement hydrophobées. Il s'avère donc que l'augmentation de taille des agrégats en suspension n'impacte pas significativement leur résistance aux pressions capillaires ; la porosité reste comprise entre  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ.

Il convient donc de renforcer les structures ouvertes à l'échelle des contacts entre particules afin de limiter les réarrangements sous contrainte. Pour cela, un mécanisme de dissolution-reprécipitation de la silice a été utilisé afin de fusionner les particules entre elles. Puisque la solubilité de la silice augmente avec la température et le pH du milieu, l'étape de consolidation est réalisée soit par traitement thermique (96 h à  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à pH 9 soit par traitement thermique à pH plus élevé. Après consolidation, la résistance au séchage des

différents systèmes étudiés (silice hydrophile/hydrophobe, ajout de sel monovalent/divalent) a été évaluée par diffusion des rayons X aux petits angles et porosimétrie au mercure. L'effondrement de la surface et du volume des pores pourra donc être décorrélé. Le Tableau 3 récapitule les différents cas de figure.

**Tableau 3 :** Résumé des mesures de SAXS et porosimétrie au mercure pour les systèmes silice hydrophile et silice hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>) de référence, en présence de NaCl ou de CaCl<sub>2</sub>.

		Sans consolidation		Consolidation thermique pH 9		Consolidation thermique pH 12	
		SAXS (surface)	Volume PoroHg (cm <sup>3</sup> /g)	SAXS (surface)	Volume PoroHg (cm <sup>3</sup> /g)	SAXS (surface)	Volume PoroHg (cm <sup>3</sup> /g)
Silice hydrophile	Référence	effondrement	0.05	effondrement	0.05	effondrement	0.2
	+ NaCl	effondrement	0.7	effondrement moindre	0.8	maintien + fusion des particules	3
	+ CaCl <sub>2</sub>	effondrement moindre	1.2	maintien	2.5	maintien + fusion des particules	3
Silice hydrophobée	Référence	effondrement	0.8	maintien	0.8	maintien + fusion des particules	3
	+ NaCl	X	0.8	X	X	maintien + fusion des particules	3
	+ CaCl <sub>2</sub>	X	1.3	X	2.5	maintien + fusion des particules	4

- En l'absence de CaCl<sub>2</sub>, la consolidation thermique à pH 9 assure un maintien plus ou moins important de la dimension fractale après séchage mais ne permet pas de gain notable de volume poreux. La conservation de la surface des pores traduit le renfort partiel des contacts entre particules (nature fractale de l'interface silice-air) mais l'effondrement du volume des pores témoigne de la présence de fragilités au niveau desquelles la densification du réseau peut s'amorcer. A pH 12, la fusion conséquente des particules assure une meilleure résistance puisque des volumes poreux, tous de l'ordre de 3 cm<sup>3</sup>/g, sont obtenus.

- La présence de CaCl<sub>2</sub> se caractérise par une porosité importante dès pH 9 que l'on attribue à la condensation d'oxydes mixtes de silice et calcium. L'ajout de soude pour rééquilibrer le pH s'avère très hétérogène dans ces suspensions concentrées en silice où la forte corrélation ionique agrège le système. Localement, le pH peut donc être très élevé et conduire à la formation préférentielle d'une deuxième phase riche en silice et calcium. Des études complémentaires seraient nécessaires pour savoir si ce sont ces hétérogénéités ou le renfort des contacts entre particules qui influent le plus la résistance du système. A pH 12, la fusion des particules élémentaires est comparable aux autres systèmes. Enfin, le système silice hydrophobée/CaCl<sub>2</sub> présente la porosité maximale.

Pour finir, l'ajout de sels hygroscopiques décuple la quantité d'eau adsorbée mais une étape de lavage avant séchage permet de retomber sous les 10 % de reprise en masse à l'équilibre. La silice hydrophobée, consolidée à pH 12 et lavée, conserve son caractère hydrofuge ce qui fait de ce système le meilleur en termes de porosité et de résistance à l'adsorption d'eau.

## Bibliographie

1. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley: 1979.
2. Hansen, J. P.; MacDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*; . Academic Press: New York: 1986.
3. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Bourgerette, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir* **2007**, 23, 1645-1658.
4. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. Elsevier - Second Edition: 1991.
5. Fournier, R. O.; Rowe, J. J., Solubility of amorphous silica in water at high-temperatures and high-pressures. *American Mineralogist* **1977**, 62, 1052-1056.
6. Babayan, D., Thèse de doctotat de l'université Paris VI : "Elaboration d'agrégats minéraux nanométriques linéaires à l'aide de polymères thermosensibles". **2005**.
7. Goto, K., *Journal of the Chemical Society of Japan. Pure chemistry section* **1955**, 76, 1364.
8. Dove, P. M.; Nix, C. J., The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 3329-3340.
9. Dove, P. M., The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1999**, 63, 3715-3727.
10. Icenhower, J. P.; Dove, P. M., The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2000**, 64, 4193-4203.
11. House, W. A., The role of surface complexation in the dissolution kinetics of silica : Effects of monovalent and divalent ions at 25 °C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 163, 379-390.
12. Greenberg, S. A.; Chang, T. N., Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. 2. Solubility relationships in calcium oxide-silica-water system at 25 degrees. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69, 182-&.
13. Parneix, C., Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté : "Agrégats colloïdaux destinés au renforcement des élastomères". **2006**.
14. Shaw, W.; Bordeaux, J., The decomposition of urea in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 4729-4733.
15. Mavis, B.; Akinc, M., Kinetics of urea decomposition in the presence of transition metal ions: Ni<sup>2+</sup>. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 471-477.
16. Evans, D. F.; Wennerström, H., *The colloidal domain, where physics, chemistry, biology, and technology meet. Second Edition*. Wiley-VCH: 1999.
17. Velamakanni, B. V.; Chang, J. C.; Lange, F. F.; Pearson, D. S., New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces. *Langmuir* **1990**, 6, 1323-1325.
18. Colic, M.; Franks, G. V.; Fisher, M. L.; Lange, F. F., Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strengths. *Langmuir* **1997**, 13, 3129-3135.
19. Franks, G. V.; Colic, M.; Fisher, M. L.; Lange, F. F., Plastic-to-brittle transition of consolidated bodies: Effect of counterion size. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 193, 96-103.
20. Donose, B. C.; Vakarelski, I. U.; Higashitani, K., Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions. *Langmuir* **2005**, 21, 1834-1839.
21. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. Third Edition - Elsevier: 2011.

# CHAPITRE 5

## INTERACTIONS SILICE-POLY(OXYDE D'ETHYLENE)

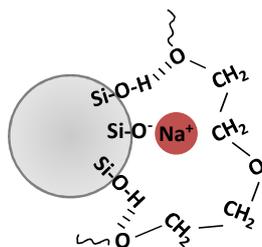
### Introduction

Après avoir étudié l'influence de la force ionique et de la valence des ions introduits sur la stabilité colloïdale de silices plus ou moins hydrophobées, nous considérons à présent l'impact de l'adsorption de polymères sur ces mêmes systèmes. En effet, de par les interactions spécifiques et la configuration adoptée à la surface des particules, ou encore la possibilité de pontage par ces longues chaînes macromoléculaires, l'état de dispersion des particules de silice peut aisément être modifié. Le système silice-poly(oxyde d'éthylène) (POE) a été plus particulièrement approfondi au cours de cette étude. Largement étudié dans la littérature en présence de silice hydrophile, nous nous demanderons dans quelle mesure l'hydrophobisation préalable des particules peut modifier l'adsorption des polymères et la stabilité colloïdale. Enfin, le séchage de ces systèmes composites nous renseignera sur la résistance mécanique des agrégats et sur une éventuelle élasticité apportée par le polymère.

**Dans ce chapitre, seules les silices hydrophobées par le dimethoxydimethylsilane ont été utilisées.**

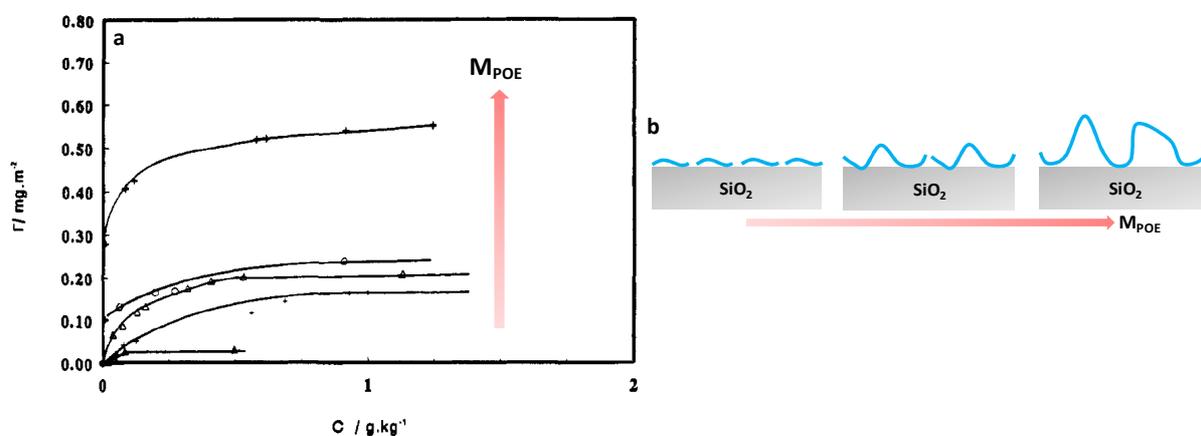
### 1. Interactions silice – POE : Rappels bibliographiques

Il est communément admis que l'adsorption de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) POE  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  à la surface d'une silice hydrophile est assurée via la formation de liaisons hydrogène entre l'oxygène des unités répétitives éthoxy de la chaîne de polymère et les groupements silanols  $\text{SiOH}$  de surface<sup>1-3</sup> (Figure 1). Du fait de cette interaction, les isothermes d'adsorption dépendent notablement du pH de la dispersion. En effet, l'augmentation du pH, de 2.3 à 8, génère une déprotonation progressive des groupements silanols de surface et par conséquent une diminution du taux de recouvrement maximal,  $\Gamma_{\text{max}}$ , des particules de silice<sup>4-6</sup>.



**Figure 1 :** Adsorption d'une chaîne de poly(oxyde d'éthylène), POE, à la surface de la silice par liaison hydrogène.

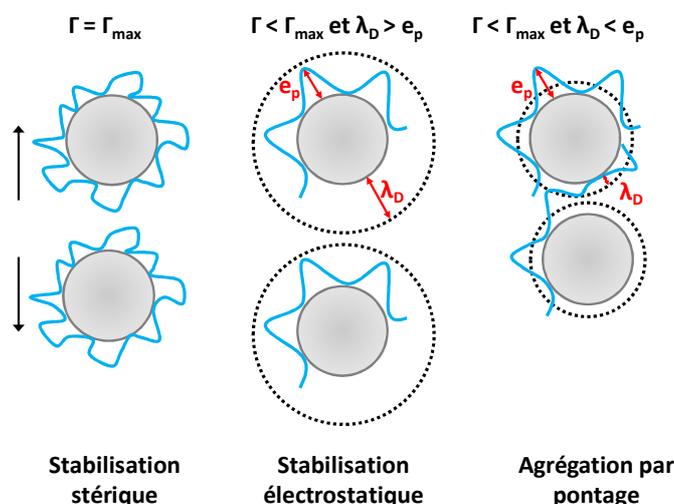
Bien que l'énergie libre d'adsorption d'une unité répétitive éthyloxy soit faible ( $\sim 1.2 \text{ kT}$ )<sup>3</sup>, la contribution de l'ensemble de celles-ci dans le cadre d'une chaîne de polymère induit une adsorption forte à la surface des particules, jusqu'à devenir irréversible pour des POE de masses élevées ( $M_{\text{POE}}$ ). La pente initiale des isothermes d'adsorption, qui traduit l'affinité entre les deux composants, est ainsi d'autant plus forte que la masse molaire du polymère est élevée (Figure 2-a). Le taux de recouvrement à saturation de la surface de la silice,  $\Gamma_{\text{max}}$ , augmente également avec  $M_{\text{POE}}$  ce qui est attribué aux changements de conformation de la chaîne de polymère. En effet, en bon solvant, alors que pour des masses faibles le POE s'adsorbe à plat, une proportion croissante de boucles et trains apparaît avec l'augmentation de la masse du polymère ce qui permet d'accroître la quantité adsorbée. Grâce à ce gain entropique, la fraction d'unités répétitives liées à la surface de la silice peut ainsi diminuer jusqu'à des valeurs de l'ordre de 5 à 25% pour des masses élevées de POE (Figure 2-b). La valeur du plateau passe donc de  $0.2 \text{ mg/m}^2$  pour  $M_{\text{POE}} = 400 \text{ g/mol}$ <sup>3</sup> à près de  $1 \text{ mg/m}^2$  au-delà de  $M_{\text{POE}} = 200\,000 \text{ g/mol}$ <sup>1,7-9</sup> et ceci, même pour des dispersions de pH supérieur à 8 où les silanols commencent à se déprotoner. Notons également que les groupements de bouts de chaînes des polymères de faible masse ainsi que l'accessibilité de l'éventuelle porosité des composés silicieux peuvent également avoir une influence sur l'adsorption<sup>3</sup>.



**Figure 2 :** (a) Isothermes d'adsorption du système silice-POE. D'après Trens et al.<sup>3</sup>. (b) Conformation des chaînes de POE en fonction de la masse molaire,  $M_{\text{POE}}$ , en surface de particules de silice.

La stabilité colloïdale des particules de silice peut également être affectée par l'adsorption de POE<sup>1</sup>. Aux paramètres physicochimiques caractéristiques de la dispersion de silice (pH, force ionique I) qui modulent la portée des interactions électrostatiques (longueur de Debye,  $\lambda_D$ ) s'ajoute la capacité des chaînes de polymère à s'adsorber à la surface de la silice ou à ponter plusieurs particules. Le pontage entre particules est fonction des nombreux paramètres, parmi lesquels la nature du solvant, la température ou encore la masse molaire, qui induisent des changements conformationnels des chaînes de polymère (rayon de giration,  $R_g$  ou épaisseur de la couche adsorbée,  $e_p$ ). Les différentes situations sont brièvement mentionnées et schématisées en Figure 3 :

- Tout d'abord, lorsque les particules de silice sont totalement saturées par les chaînes de polymère ( $\Gamma \geq \Gamma_{\max}$ ), la couche adsorbée neutre assure une stabilisation stérique. En effet, lorsque deux particules se rapprochent, la pression osmotique due à l'augmentation locale de concentration en polymère génère une force répulsive.
- Par contre, dans le cas où le taux de recouvrement est inférieur à la valeur à saturation ( $\Gamma < \Gamma_{\max}$ ), la silice présente des sites d'adsorption résiduels (SiOH) sur lesquels une chaîne de polymère, déjà en partie adsorbée sur une autre particule proche, peut se fixer. Une floculation par pontage s'en suit. Cette situation est possible lorsque la portée des interactions électrostatiques est faible au regard des dimensions caractéristiques du polymère. Ainsi, lorsque  $\lambda_D > e_p$ , les interactions électrostatiques prédominent et la silice reste dispersée tandis que pour  $\lambda_D < e_p$  les particules peuvent se rapprocher jusqu'à ce qu'un pontage ait lieu. La floculation des particules sera donc facilitée à bas pH et force ionique élevée (faible  $\lambda_D$ ) ainsi qu'en présence de POE de grande masse molaire capable de s'adsorber sous forme de boucles et trains ( $e_p$  élevée). Expérimentalement, l'optimum de floculation est proche de  $\Gamma = \Gamma_{\max}/2$  lorsque la fraction de polymère et de groupements silanols résiduels sont toutes deux importantes<sup>1</sup>.



**Figure 3 :** Influence du taux de recouvrement,  $\Gamma$ , et du rapport  $\lambda_D/e_p$  sur la stabilité colloïdale de particules en présence de chaînes de polymère.

Le caractère irréversible de l'adsorption ainsi que la floculation engendrée lorsque  $\lambda_D < e_p$  nous conduisent à adapter le protocole de mélange de la solution de polymère et de la dispersion de silice. En effet, lorsque la solution de polymère est ajoutée à la dispersion de silice, les premières chaînes introduites se retrouvent en contact avec un grand nombre de particules nues. Les particules partiellement recouvertes de polymère, entrant en contact avant que les macromolécules aient eu le temps de s'effondrer à la surface de la silice, génèrent une agrégation rapide et mal contrôlée. Au contraire, lorsque la dispersion de silice est ajoutée à la solution de polymère, les premières particules introduites sont rapidement recouvertes à saturation et protégées de l'agrégation par cette couche stabilisante. L'agrégation, laquelle débute lorsque le nombre de particules est suffisant, apparaît macroscopiquement plus homogène. C'est donc cet ordre d'ajout qui doit être privilégié, d'autant plus si le système est concentré en silice.

Au cours de ce chapitre, nous allons nous demander en quoi l'hydrophobisation préalable des particules de silice modifie l'adsorption du POE et quelles peuvent être les conséquences directes sur la stabilité colloïdale et la résistance au séchage.

## 2. Adsorption à température ambiante

### 2.1. Isothermes d'adsorption

L'influence de l'hydrophobisation préalable des particules de silice sur l'adsorption du POE a tout d'abord été évaluée par le tracé des isothermes d'adsorption, dont le principe est rappelé ci-dessous.

#### 2.1.1. Principe

Représentant la quantité de polymère adsorbé par unité de surface des particules en fonction de la concentration en polymère libre en solution, les isothermes d'adsorption permettent de remonter :

- au taux de recouvrement maximal  $\Gamma_{\max}$  ( $\text{mg.m}^{-2}$ ), qui correspond à la quantité de polymère nécessaire à la saturation de la surface des particules.
- à l'affinité entre le polymère et la surface, par le biais de la pente à l'origine de l'isotherme.

Expérimentalement, le tracé d'une isotherme d'adsorption est effectué en ajoutant une dispersion de silice, de concentration fixe  $C_{\text{silice}}$ , à des solutions en polymère de plus en plus concentrées  $C_0$ . Après avoir atteint l'équilibre d'adsorption, le système est centrifugé afin d'analyser le surnageant libre de toute particules de silice et de déterminer la concentration en polymère qui ne s'est pas adsorbé  $C_p$ . Le taux de recouvrement  $\Gamma$  est alors calculé selon la formule :

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{S_{spé} \times C_{silice}} \quad (\text{eq.1})$$

où  $C_0$ ,  $C_p$ ,  $C_{silice}$  sont exprimées en mg/L (ou ppm) et la surface spécifique des particules  $S_{spé}$  est en  $m^2/mg$ .

### 2.1.2. Protocole

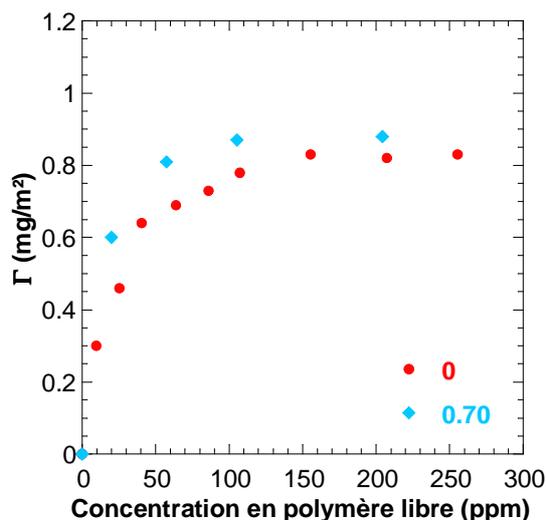
7.5 g de dispersion de silice, de concentration  $C_{silice} = 800$  ppm, sont introduits dans 7.5 g de solutions de POE  $10^6$  g/mol à des concentrations croissantes  $C_0$  allant de 0 à 1000 ppm. La dilution de la dispersion mère de silice ou de la solution mère de polymère est effectuée juste avant la préparation des échantillons, avec de l'eau déionisée fraîche, pour minimiser leur carbonatation. Le réajustement du pH à 9 est ensuite effectué séparément pour les deux solutions diluées avant leur mise en contact. Le mélange est alors agité à 5 tr/min pendant 24 h puis centrifugé à 17 000 g pendant une nuit. Le surnageant est récolté avec précaution puis centrifugé à nouveau dans les mêmes conditions afin de s'assurer de l'élimination totale des particules de silice. Après ces deux centrifugations successives, une fraction résiduelle de moins de 5% de silice a été mesurée dans le surnageant.

La teneur en carbone du surnageant est mesurée à l'aide d'un analyseur de Carbone Organique Total (COT mètre). A cette valeur est soustraite celle d'un échantillon témoin, à même concentration en silice mais dépourvu de polymère, afin d'estimer la quantité de carbone due à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'air ambiant (carbonatation). Cette composante mesurée est de l'ordre du ppm. Le tracé préalable d'une courbe d'étalonnage (voir Annexe 2), permet enfin de remonter à la concentration en polymère dans le surnageant  $C_p$ .

### 2.1.3. Résultats

L'isotherme d'adsorption du POE  $10^6$  g/mol sur des particules de silice purement hydrophile, à pH 9, présente une valeur de plateau  $\Gamma_{max}$  de  $0.8$   $mg/m^2$  (Figure 4) en bon accord avec les données de la littérature. Les travaux de Babayan et. al<sup>8</sup>, effectués sur le même système que celui utilisé au cours de notre étude (silice Ludox TM50 et POE de  $10^6$  g/mol), sont directement comparables à nos résultats. Il s'avère qu'une valeur  $\Gamma_{max}$  de  $1.0$   $mg/m^2$  légèrement supérieure à la nôtre y est mentionnée ce qui pourrait être dû à une polymolécularité du POE ou à une estimation de la surface spécifique de la silice différentes.

L'isotherme d'adsorption, tracé pour une silice hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane à une densité de greffage de 0.70, ne présente que peu de différences par rapport à celui tracé pour le système purement hydrophile (Figure 4). Les valeurs de plateau  $\Gamma_{max}$  et pentes des courbes à l'origine étant similaires, il apparaît que la quantité maximale de POE  $10^6$  g/mol adsorbée n'est pas affectée de manière significative par la présence de greffons hydrophobes en surface des silices.



**Figure 4 :** Isothermes d'adsorption d'un POE de masse molaire  $M_{\text{POE}} = 10^6$  g/mol en fonction de la densité de greffage (0 et 0.70 greffons/nm<sup>2</sup>) des particules de silice.

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées en milieu dilué, loin des concentrations utilisées pour l'élaboration des matériaux recherchés. La raison est que pour des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement  $C^*$ , une fraction de polymère non adsorbé mais enchevêtré se retrouve entraîné avec les particules de silice lors de la centrifugation. Il en résulte que la concentration libre en polymère (surnageant) est largement sous-estimée dans les systèmes semi-dilués.

Nous étudierons dans la partie suivante l'influence de l'ajout de polymère sur la stabilité colloïdale des silices en conditions plus concentrées.

## 2.2. Agrégation

### 2.2.1. Protocole

Les tests d'agrégation macroscopiques ont été réalisés en milieu plus concentré, à 5 %wt en silice (équivalent à 56 g/L), en conservant les mêmes conditions expérimentales (réajustement du pH à 9 et l'ordre de mélange). 7.5 g de dispersion de silice hydrophile ou hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane (0.70 greffons/nm<sup>2</sup>) à 10 %wt sont introduits dans 7.5 g de solution de POE. Après mélange, les systèmes sont laissés à agiter à 5 tr/min pendant 48 h afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption est atteint.

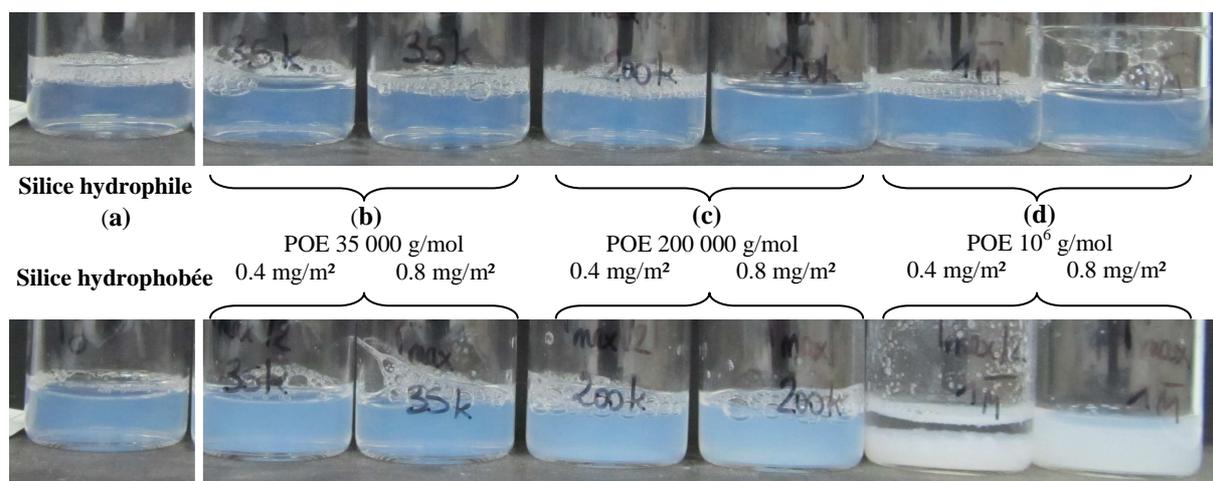
Trois POE, de masses molaires  $10^6$ , 200 000 et 35 000 g/mol ont été considérés.

- Pour le POE de masse molaire  $10^6$  g/mol, dont l'isotherme a été détaillé précédemment, trois taux de recouvrement ont été considérés :  $\Gamma = \Gamma_{\text{max}}/2 = 0.4$  mg/m<sup>2</sup> (optimum de floculation),  $\Gamma = \Gamma_{\text{max}} = 0.8$  mg/m<sup>2</sup> (saturation de la surface des particules) et  $\Gamma = 2 \Gamma_{\text{max}} =$

équivalentent 1.6 mg/m<sup>2</sup> (excès de polymère). Notons que  $\Gamma$  est la quantité de polymère adsorbée et non la quantité totale introduite. Ainsi, pour 0.75 g de silice, 42.3 mg, 87 mg et 180 mg de POE seront ajoutés pour atteindre les trois taux de recouvrement mentionnés.

- Pour les POE de masse molaire plus faible, n'ayant pas déterminé les isothermes d'adsorption, nous avons décidé de travailler à ratio massique POE/SiO<sub>2</sub> constant. Les quantités de polymère correspondant aux équivalents 0.4, 0.8 et 1.6 mg/m<sup>2</sup> calculés pour le POE 10<sup>6</sup> g/mol seront ainsi introduites.

### 2.2.2. Influence de la masse molaire



**Figure 5 :** Etats macroscopiques de suspensions de silice hydrophile et hydrophobée (0.7 greffons/nm<sup>2</sup>) après adsorption de POE, à différentes masses molaires et quantités de polymère ajoutées. (a) Dispersions initiales, (b) POE 35 000 g/mol, (c) POE 200 000 g/mol et (d) POE 10<sup>6</sup> g/mol.

La silice hydrophile demeure macroscopiquement dispersée en présence de polymère, quel que soit le taux de recouvrement (Figure 5). Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles, pour la silice hydrophile en présence ou non de POE, se superposent parfaitement sur toute la gamme de  $q$  étudiée ce qui confirme le maintien de la stabilité colloïdale (non reporté ici).

En comparaison, une forte agrégation de la silice hydrophobée (0.7 greffons/nm<sup>2</sup>) est observée avec le POE de masse molaire 10<sup>6</sup> g/mol pour des taux de recouvrement  $\Gamma = \Gamma_{\max}/2$  (0.4 mg/m<sup>2</sup>) et  $\Gamma = \Gamma_{\max}$  (0.8 mg/m<sup>2</sup>) (Figure 5-d). Initialement stable dans les conditions de pH et de force ionique imposées, la silice partiellement hydrophobée est donc fortement déstabilisée par l'ajout d'un POE de grande masse molaire. Par ailleurs, l'optimum de floculation est bien observé à  $\Gamma = \Gamma_{\max}/2$ , comme l'indique la séparation de phase entre un sédiment composé de floccs denses et un surnageant dépourvu de particules de silice. A  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ , le système présente une turbidité élevée mais sédimente peu. Un large excès de polymère ( $\Gamma = 2 \Gamma_{\max}$  non montré ici) donne des résultats identiques qu'à  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ .

Bien que le tracé des isothermes d'adsorption ait montré que la quantité adsorbée de POE de masse  $10^6$  g/mol soit indépendante de l'hydrophobisation des particules de silice, les observations macroscopiques témoignent d'une modulation forte des interactions. L'adsorption de POE  $10^6$  g/mol sur des silices partiellement hydrophobées conduit en effet à une déstabilisation du système qui peut se rationaliser par une composante attractive supplémentaire. De par cette force attractive, un pontage important des particules hydrophobées en présence de POE de masse molaire élevée a lieu. Au contraire, dans le cas des silices hydrophiles, les interactions répulsives prédominent ce qui assure l'état dispersé.

Les tests macroscopiques effectués en présence de POE de masse molaire plus faible (35 000 et 200 000 g/mol), à ratio massique POE/SiO<sub>2</sub> constant, demeurent bien dispersés et ceci quelle que soit la nature chimique de la surface des particules (Figure 5-b et c). Ainsi, pour  $M_{\text{POE}} \leq 200\,000$  g/mol, les chaînes de polymère sont trop courtes pour pouvoir ponter les particules et restent effondrées à la surface de la silice. Ce n'est que pour un POE de  $10^6$  g/mol que la floculation par pontage est possible dans le cas où la silice est légèrement hydrophobée.

### ***2.3. Nature des interactions polymère-silice***

Afin d'étudier les modifications d'interactions silice-polymère en présence de groupements hydrophobes à la surface des particules, des mesures de microcalorimétrie de titration (ITC) ont été réalisées afin de remonter aux flux de chaleur lors de la mise en contact du POE avec la silice modifiée ou non. Cette technique, sensible à toute transformation susceptible de créer un échange thermique, nécessite de travailler en milieu dilué où aucune agrégation ne doit se produire entre les différents composés. Pour cette raison, nous ne pourrions effectuer les mesures qu'en présence de POE de masse molaire inférieure ou égale à 200 000 g/mol (pas d'agrégation macroscopique d'après la Figure 5). Nous avons par ailleurs été contraints expérimentalement de modifier l'ordre de mélange lors du titrage ; la solution de polymère est injectée dans la dispersion de silice.

#### **2.3.1. Principe**

Un microcalorimètre est constitué d'une cellule de référence et d'une cellule de mesure, de même volume (ici  $V = 1.435$  mL), dans une enceinte adiabatique. Le titrage d'un composé A par un composé B est réalisé en injectant à intervalles réguliers, par l'intermédiaire d'une seringue (ici  $V = 0.295$  mL), une solution de composé B concentrée dans la cellule de mesure contenant initialement une solution de composé A. A chaque ajout, la quantité de chaleur à fournir (positive ou négative) à la cellule de mesure pour que sa

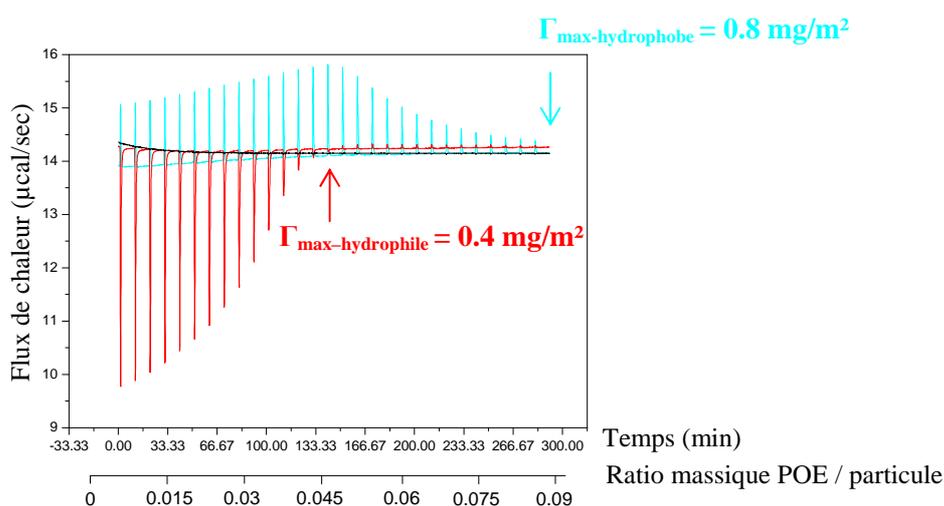
température reste constante et identique à celle de la cellule de référence est mesurée. Le flux de chaleur obtenu en fonction du temps traduit ainsi la nature des interactions entre les composés A et B. Si l'enthalpie de réaction  $\Delta H$  est positive, la résultante des interactions est endothermique tandis qu'un signal négatif correspond à un phénomène exothermique.

### 2.3.2. Protocole

La solution de POE de masse molaire 200 000 g/mol et les dispersions de silice (hydrophile ou hydrophobée) sont ajustées à pH 9 par dialyse contre de l'eau Milli-Q à pH 9 pendant une semaine. Afin d'assurer une parfaite similarité de solvant, les différentes dialyses sont équilibrées dans la même eau qui servira également pour toute dilution éventuelle. La dispersion de silice, à 6 g/L, est placée dans la cellule de mesure tandis que la solution de polymère, à 2.67 g/L, est introduite dans la seringue. La mesure est réalisée à 25 °C, avec des injections de volume 10 $\mu$ L sur 20 s, espacées entre elles de 600 s. A ce signal est comparé le flux de chaleur dû à la dilution de la solution de polymère en injectant cette dernière dans la cellule de mesure remplie d'eau de dialyse.

### 2.3.3. Résultats

La Figure 6 présente les flux de chaleur en fonction du temps lors de l'injection du POE 200 000 g/mol dans les dispersions de silice hydrophile et hydrophobée ainsi que le signal de la dilution du polymère dans l'eau de dialyse. Ce dernier est négligeable devant l'enthalpie de la réaction d'adsorption du polymère sur la silice.



**Figure 6 :** Flux de chaleur lors de l'injection d'une solution de POE (200 000 g/mol , 2.67 g/L) à une dispersion de silice hydrophile (en rouge) et hydrophobée à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup> (en bleu) (6 g/L). pH 9 et T = 25 °C. Le signal en noir est celui de la dilution du POE dans l'eau de dialyse.

- Le signal résultant de l'ajout de POE dans la dispersion de silice hydrophile est négatif ce qui traduit une résultante des interactions exothermiques caractéristique d'un mécanisme d'adsorption gouverné par la formation de liaisons hydrogène<sup>2, 3</sup>. L'aire des pics diminue progressivement jusqu'à s'annuler lors de la saturation complète des particules par le POE. L'énergie d'adsorption effective calculée à partir de ces résultats est de -1.21 kJ/mol d'unité répétitive. Par comparaison, une valeur de -3 kJ/mol d'unité répétitive<sup>3</sup> a été reportée dans la littérature à pH = 5.5. La différence pourrait être due au pH plus basique de nos expériences où la densité surfacique de groupements silanols SiOH, et donc de liaisons hydrogène formées, est plus faible.

- Par contre, en présence de silice hydrophobée, la résultante du signal est positive. Ce caractère endothermique global témoigne d'un moteur entropique dominant lors de l'adsorption. Nous l'attribuons à la présence d'interactions hydrophobes entre le POE et la silice modifiée<sup>10</sup>. L'allure du signal obtenu pour la silice hydrophobée nous révèle enfin une compétition entre les différents sites d'adsorption possibles à la surface des particules. En effet, la résultante positive des interactions présente un optimum vers un ratio massique POE/particule de l'ordre de 0.045 avant de s'annuler lorsque l'adsorption est terminée. Cet optimum a lieu à peu près au  $\Gamma_{\max}$  de la silice hydrophile. Il correspond donc à la saturation des sites SiOH sur lesquels l'adsorption est dominée par la formation exothermique de liaisons hydrogène. Aussi, pour des ratios massiques POE/particule injectés inférieures à 0.045, les groupements silanols constituent des sites d'adsorption similaires dans les deux cas (silice hydrophile ou hydrophobée). Néanmoins, dans le cas de silices hydrophobées, l'adsorption est accompagnée d'une autre catégorie de sites d'adsorption, gouvernée par des interactions hydrophobes cette fois. Durant ce titrage, la proportion de liaisons hydrogène par rapport aux interactions hydrophobes diminue progressivement jusqu'à ce que tous les groupements silanols disponibles soient consommés. Au-delà du ratio massique POE/particule de 0.045, le flux de chaleur positif présente une diminution progressive de son intensité à mesure que les sites d'adsorption restants, où seules des interactions hydrophobes se manifestent, sont consommés.

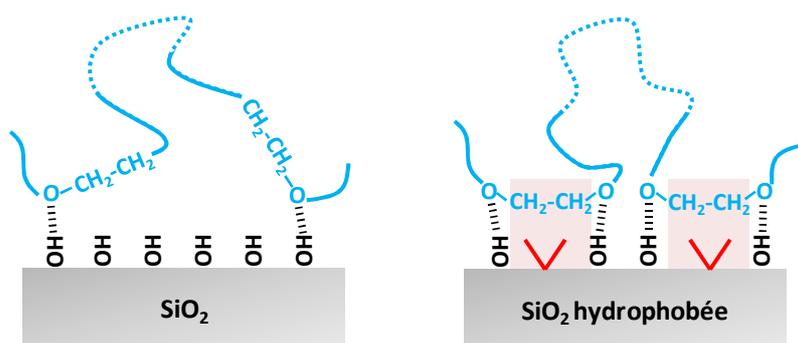
Le système silice hydrophile-POE 200 000 g/mol présente une saturation de l'adsorption, lorsque le flux de chaleur s'annule, à 0.4 mg/m<sup>2</sup>. Cette valeur est inférieure de moitié à l'isotherme d'adsorption tracé pour un polymère de masse molaire plus élevée (POE 10<sup>6</sup> g/mol Figure 4) et correspond aux différences de conformation du POE en fonction de la masse molaire mentionnées précédemment (augmentation de la fraction de boucles avec  $M_{\text{POE}}$ ). En présence de silice hydrophobée, par contre, l'enthalpie de la réaction ne s'annule qu'à partir de  $\Gamma_{\max} = 0.8$  mg/m<sup>2</sup> ce qui indique une augmentation de l'adsorption du POE 200 000 g/mol sur des surfaces partiellement hydrophobées.

### **Rappels bibliographiques**

Le caractère hydrophobe du POE, et donc sa capacité à interagir par l'intermédiaire de ses groupements éthyles, a déjà été mentionné dans la littérature<sup>11</sup>. En ce qui concerne son adsorption sur des surfaces, il semblerait que ses propriétés amphiphiles soient bénéfiques<sup>12</sup>. Rubio et al.<sup>6</sup> ont étudié l'adsorption du POE sur des silices pyrogénées et précipitées soumises ou non à des traitements thermiques préalables. Leurs expériences indiquent une augmentation de l'adsorption du polymère sur les silices pyrogénées, peu hydroxylées, par rapport aux silices précipitées entièrement hydroxylées. Un traitement thermique jusqu'à 800 °C permet aux silices précipitées de perdre une fraction de leurs silanols de surface et ainsi de rejoindre le taux d'adsorption sur les silices pyrogénées. Par contre, une montée en température supérieure où la déhydroxylation est totale annule toute adsorption. Ces différents résultats témoignent d'une efficacité croissante de l'adsorption du POE sur des surfaces possédant des sites hydrophiles, où des liaisons hydrogènes se forment, séparés par des régions hydrophobes (chaînes alkyles ou liaisons siloxanes Si-O-Si) avec lesquelles les groupements éthyles intermédiaires peuvent interagir. Nous pouvons également citer l'équipe de Killmann<sup>7</sup>, qui a observé une augmentation graduelle du taux de recouvrement  $\Gamma_{\max}$  avec des masses molaires de POE allant de 20 000 à 900 000 g/mol sur des silices hydrophobées par adsorption d'octanol à leur surface.

### **Conclusion sur l'adsorption**

L'adsorption de POE, qui a lieu par le biais de liaisons hydrogène dans le cas d'une silice hydrophile, est renforcée sur des surfaces partiellement hydrophobées. Dans ce cas, en effet, les groupements éthyles interagissent également avec la surface par le biais d'interactions hydrophobes. Le caractère amphiphile des surfaces partiellement hydrophobées, permettant de stabiliser les atomes d'oxygène et groupements éthyles des chaînes de POE, s'avère ainsi le plus bénéfique pour l'adsorption (Figure 7). Il en résulte une adsorption favorisée du POE et une augmentation du taux de recouvrement à saturation sur les silices greffées, ce que nous avons bien observé en ITC avec le POE 200 000 g/mol (Figure 6). Néanmoins, il semblerait que cet effet s'amenuise avec l'augmentation de la masse molaire du POE puisque les isothermes d'adsorption, effectués sur le POE 10<sup>6</sup> g/mol, ne montrent pas d'influence significative de l'hydrophobisation des silices (Figure 4). En effet, il est bien établi que pour des polymères de masses molaires élevées, l'adsorption est moins sensible à la nature et densité des points d'ancrage mais dominée par les effets stériques et conformationnels.



**Figure 7** : Schéma de l'adsorption du POE à la surface d'une surface de silice hydrophile et d'une surface partiellement hydrophobée (en rouge interactions hydrophobes).

### 3. Etude SAXS du séchage des systèmes composites à température ambiante

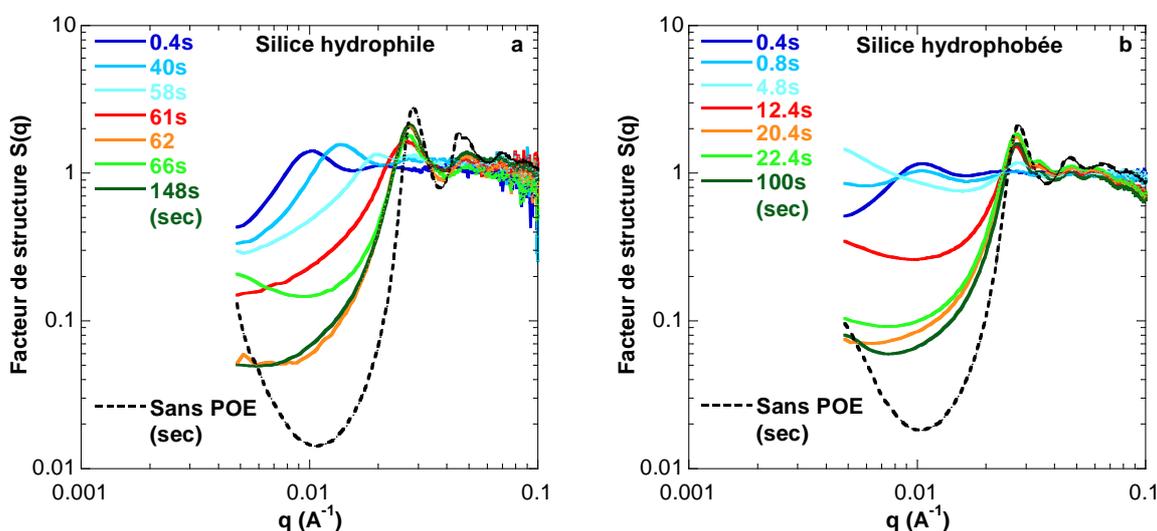
Le suivi cinétique du séchage des systèmes silice-POE 200 000 g/mol, à température ambiante et dans une géométrie film-mince, est présenté en Figure 8. Le taux de recouvrement est de 0.4 mg/m<sup>2</sup> qui, selon les expériences d'ITC, correspond à la saturation de la surface ( $\Gamma_{\max}$ ) pour la silice hydrophile et à  $\Gamma_{\max}/2$  pour la silice hydrophobée.

En présence de silice hydrophile, l'évolution des facteurs de structure  $S(q)$  témoigne initialement d'un maintien de l'état dispersé durant la concentration du film. Le pic d'interaction se déplace en effet progressivement vers les grands vecteurs de diffusion et sa hauteur augmente. La concentration du système est donc dominée par les répulsions électrostatiques, comme ce qui avait été observé pour la silice hydrophile seule (Figure 10 du chapitre 3). A 58 s, la diminution de la hauteur du pic d'interaction traduit l'agrégation des particules. Aussi, bien que le polymère sature la surface ( $\Gamma = \Gamma_{\max}$ ) et devrait théoriquement induire une répulsion forte entre les particules, aucune protection particulière n'est observée. L'agrégation rapide qui a lieu lors de la concentration du film peut être rapprochée des résultats d'Ilekti et al.<sup>13</sup> où une agrégation irréversible sous centrifugation de systèmes silice-POE a été observée, même pour des taux de recouvrement  $\Gamma \geq \Gamma_{\max}$ . Ces observations ont été attribuées à la désorption du polymère lors de la compression du système. En effet, pour des chaînes macromoléculaires mobiles en milieu concentré, une pression appliquée supérieure au seuil d'éjection peut ainsi induire une désorption partielle du polymère au niveau de la zone confinée entre deux particules rapprochées. Il peut alors s'ensuivre une agrégation par contact direct entre les particules partiellement protégées. Le POE, dont la mobilité est forte ( $T_g$  basse), se désorbe aisément, dès lors que des pressions de 1 à 10 atm environ sont appliquées.

Dans notre cas, la concentration du film peut raisonnablement induire une désorption partielle du POE et une agrégation des particules. Les conséquences directes de cette forte agrégation sont un état solide mouillé (à 62 s) et un état sec (à 148 s) plus désorganisés que ceux obtenus pour la silice seule. Cette désorganisation est confirmée par une dépression moins prononcée du facteur de structure avec une valeur de  $S_{\min}$  de 0.050 contre 0.014 pour la silice seule (Figure 8-a).

Les modifications structurales au cours du séchage d'un système silice hydrophobée-POE sont foncièrement différentes. En effet, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 8-b, la perte du pic d'interaction est quasi immédiate et une augmentation d'intensité aux grandes distances a lieu. Le système, initialement métastable, se perturbe donc très rapidement et pour des changements infimes de fraction volumique en solide. Les agrégats formés sont cependant très peu résistants et s'effondrent au cours du séchage de façon similaire au système silice hydrophile-POE. Ici encore, les défauts d'empilement sont plus importants que ceux obtenus pour la silice hydrophobée seule.

La déstabilisation observée a pour moteur une augmentation des forces attractives de par la présence de liaisons hydrophobes entre deux particules mais aussi entre la silice modifiée et le POE. Dans le cas présenté ici, le taux de recouvrement introduit de 0.4 mg/m<sup>2</sup> correspond par ailleurs à l'optimum de floculation ce qui accélère l'agrégation lors de la concentration du film.



**Figure 8 :** Facteurs de structure  $S(q)$  d'une dispersion de silice hydrophile (a) et hydrophobée à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup> (b) en présence de POE 200 000 g/mol à un taux de recouvrement  $\Gamma = 0.4$  mg/m<sup>2</sup>. Pour rappel, l'état sec de la silice sans ajout de polymère correspondante est reporté en pointillés. Séchage en géométrie film mince (dip-coating) – vitesse de tirage 500  $\mu$ m/s.

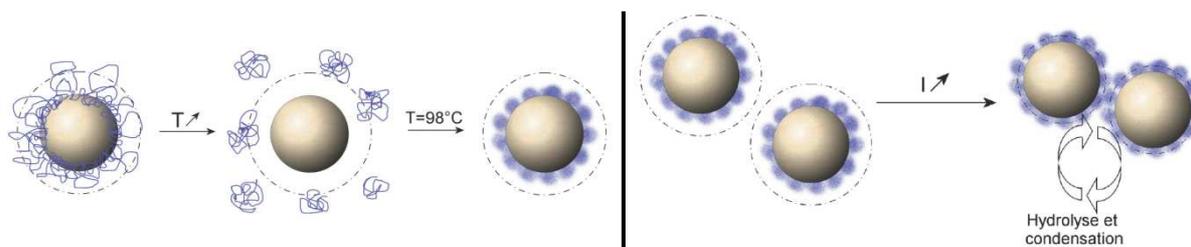
Les suivis cinétiques par SAXS que nous venons de présenter indiquent la très faible résistance des agrégats formés par pontage du POE. Des essais de consolidation thermique à pH 9 seront donc effectués, comme ce qui a été décrit dans le chapitre précédent. Le but, à nouveau, est de dissoudre partiellement la silice pour qu'elle se reprécipite au niveau des contacts entre particules et assure une agrégation irréversible plus résistante mécaniquement.

## 4. Consolidation thermique à pH 9

### 4.1. Comportement du polymère dans les conditions de consolidation

Le traitement thermique à pH 9 pendant 96 h à 98 °C, qui assure une faible dissolution de la silice et une consolidation des contacts entre particules, induit par ailleurs un changement de la qualité du solvant pour le POE. En effet, en solution aqueuse, le POE est un polymère thermosensible possédant une LCST (Lower Critical Solution Temperature), température au-delà de laquelle la déshydratation des chaînes de polymère engendre un changement conformationnel de type pelote-globule et favorise les interactions attractives hydrophobes entre elles. Le polymère se trouve alors en mauvais solvant et précipite. Dans la gamme de masse molaire considérée (35 000 – 10<sup>6</sup> g/mol), la LCST varie de 100 à 105 °C environ<sup>14, 15</sup>. Le traitement thermique que nous avons effectué permet donc de se rapprocher du point trouble du polymère où les chaînes s'effondrent les unes sur les autres. Malgré la transition de phase, les globules formés demeurent partiellement hydratés (~ 40 % d'eau)<sup>16</sup>.

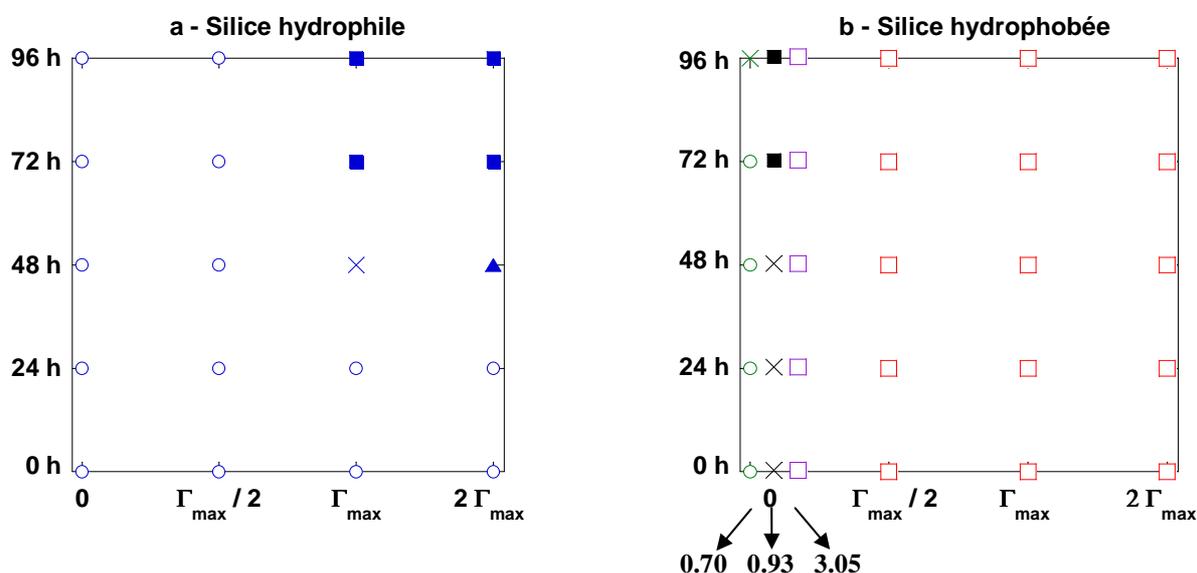
L'évolution du système silice-POE dilué en fonction de la température a déjà été étudié par Babayan et al<sup>8</sup>. Le mécanisme est reporté en Figure 9. L'augmentation progressive de la température, qui affaiblit les liaisons hydrogène entre le POE et les groupements silanols de la silice, permet au polymère de se désorber et à la silice de se dissoudre partiellement. A 98 °C, près de la LCST, les chaînes de POE déshydratées passent en mauvais solvant et s'effondrent préférentiellement à la surface des particules de silice. Il s'ensuit l'existence d'un potentiel attractif supplémentaire dû aux interactions inter-chaînes dans les conditions proches des conditions theta. Par ailleurs, la dissolution de la silice induit une augmentation de la force ionique dans le milieu et donc une diminution de la portée des répulsions électrostatiques. Les particules se rapprochent alors suffisamment longtemps pour que les silicates se recondensent au niveau des contacts. L'agrégation est alors irréversible. Ce mécanisme n'est possible que si la couche de polymère précipitée est très inhomogène et perméable aux silicates ce qui est le cas pour le POE contenant encore 40 % d'eau à 98 °C. Au contraire, dans le cas d'un polymère à plus faible LCST comme le poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAM (LCST ~ 34 °C), la couche précipitée est plus homogène et totalement déshydratée à 98 °C ce qui empêche la diffusion des silicates et l'irréversibilité de l'agrégation lorsque la température repasse en deçà de la LCST.



**Figure 9** : Mécanisme d'agrégation irréversible de particules de silice en présence de POE. D'après les travaux de thèse de Babayan<sup>17</sup>.

#### 4.2. Agrégation et influence de l'hydrophobisation

Les systèmes silice/POE que nous avons étudiés sont plus concentrés, à 5 %wt en silice. Après adsorption pendant 48 h de POE de masse molaire  $10^6$  g/mol, les échantillons de 15 g sont scellés et placés en étuve à 98 °C pendant 96 h. L'évolution de l'état macroscopique, en fonction de la durée du traitement thermique et du taux de recouvrement, est résumée sur la Figure 10 pour la silice hydrophile (a) et pour des silices hydrophobées par le diméthoxydiméthylsilane à différentes densités de greffage (b).



**Figure 10** : Diagrammes de phase des systèmes POE  $10^6$  g/mol /silice en fonction de la durée du traitement thermique (à 98 °C) et du taux de recouvrement. (a) Silice hydrophile. (b) Silices hydrophobées par le diméthoxydiméthylsilane à des densités de greffage de 0.70, 0.93 et 3.05 greffons/nm<sup>2</sup>. Seuls les états initiaux évoluent différemment. o état dispersé, x état turbide, ▲ état opaque, ■ état gélifié et opaque, □ séparation de phase.

Pour la silice hydrophile, les résultats sont en bon accord avec les expériences de Babayan et al. L'agrégation est d'autant plus rapide que la quantité de POE, et donc que

l'épaisseur de la couche effondrée au delà de la LCST, est importante. De même, plus la durée du traitement thermique est importante et plus l'écrantage des répulsions électrostatiques dû à la libération de silicates dans le milieu facilite le rapprochement des particules. La seule différence que nous observons est une gélification de nos systèmes concentrés à 5% wt contrairement à la séparation de phase mentionnée à 0.5% wt dans la littérature. Ces dernières observations indiquent que le seuil de percolation en milieu concentré en silice a été atteint.

Après 96 h à 98 °C, les systèmes demeurent dispersés pour  $\Gamma \leq \Gamma_{\max} / 2$  et gélifient pour des taux de recouvrement supérieurs. De retour à température ambiante, l'agrégation est permanente. Il est à noter qu'un maintien supplémentaire en étuve permet à l'échantillon à  $\Gamma_{\max} / 2$  de gélifier à son tour mais une dégradation du polymère est alors observée.

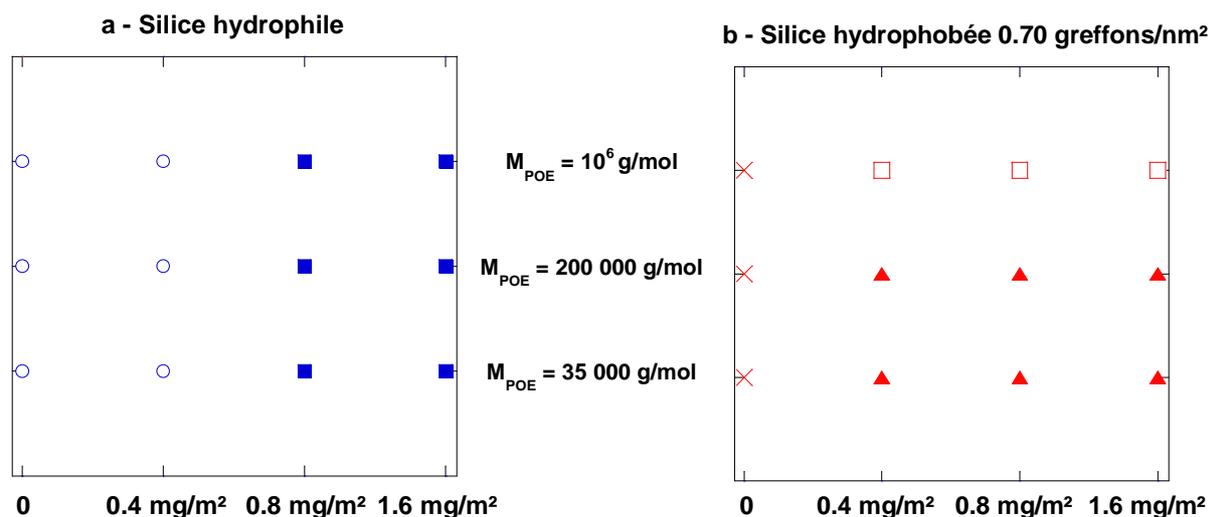
En présence de silice hydrophobée, l'ajout de POE  $10^6$  g/mol induit une séparation de phase immédiate et ceci quels que soient la densité de greffage des silices et le taux de recouvrement  $\Gamma$ . La hauteur de sédiment est minimale à  $\Gamma_{\max} / 2$  lorsque l'optimum de floculation est atteint. Le traitement thermique ne modifie pas les états macroscopiques des systèmes silice/POE, déjà agrégés. En revanche, une déstabilisation progressive des silices hydrophobées seules ( $\Gamma = 0$ ) apparaît lorsque la durée du traitement thermique augmente. Cette déstabilisation, déjà présente à 3.05 greffons/nm<sup>2</sup>, conduit à une gélification de l'échantillon à 0.93 greffons/nm<sup>2</sup> et à une augmentation de la turbidité à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup>.

#### Influence de la masse molaire du POE :

L'influence de la masse molaire du POE est réalisée en préparant des échantillons à masse de polymère introduite identique. Le recouvrement maximal  $\Gamma_{\max}$ , qui a été mesuré à 0.8 mg/m<sup>2</sup> pour le POE  $10^6$  g/mol (Figure 4), est inférieur de moitié pour le POE 200 000 g/mol (Figure 6) et probablement encore plus faible pour le POE 35 000 g/mol.

L'agrégation des suspensions de silice en présence de POE lors du traitement thermique est de plus en plus rapide avec la quantité de polymère introduite. Elle n'est en revanche que faiblement accélérée par l'augmentation de la masse molaire du POE. Après 96 h, tous les échantillons sont identiques à la série obtenue avec le POE  $10^6$  g/mol (Figure 11-a).

L'agrégation, accélérée en présence de silice hydrophobée, manifeste par ailleurs une dépendance de la masse molaire du POE (Figure 11-b). Alors que le POE  $10^6$  g/mol induit une agrégation dense des particules à température ambiante (séparation de phase), les silices hydrophobées demeurent stables initialement lorsque  $M_{\text{POE}} \leq 200\,000$  g/mol. Il s'ensuit une agrégation plus modérée et homogène au-delà de la LCST du POE ; les échantillons apparaissent opaques et sédimentent peu. La dépendance de la masse molaire du POE en présence de silice hydrophobée est donc liée à la différence de stabilité colloïdale des états initiaux.



**Figure 11** : Diagrammes de phase des systèmes POE  $10^6$  g/mol /silice, après 96 h à 98 °C, en fonction de la masse molaire et de la quantité de POE. (a) Silice hydrophile. (b) Silices hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup>. ○ état dispersé, x état turbide, ▲ état opaque, ■ état gélifié et opaque, □ séparation de phase.

### 4.3. Séchage

Après adsorption du polymère et consolidation thermique à 98 °C pendant 96 h, les échantillons composites sont séchés à 90 °C.

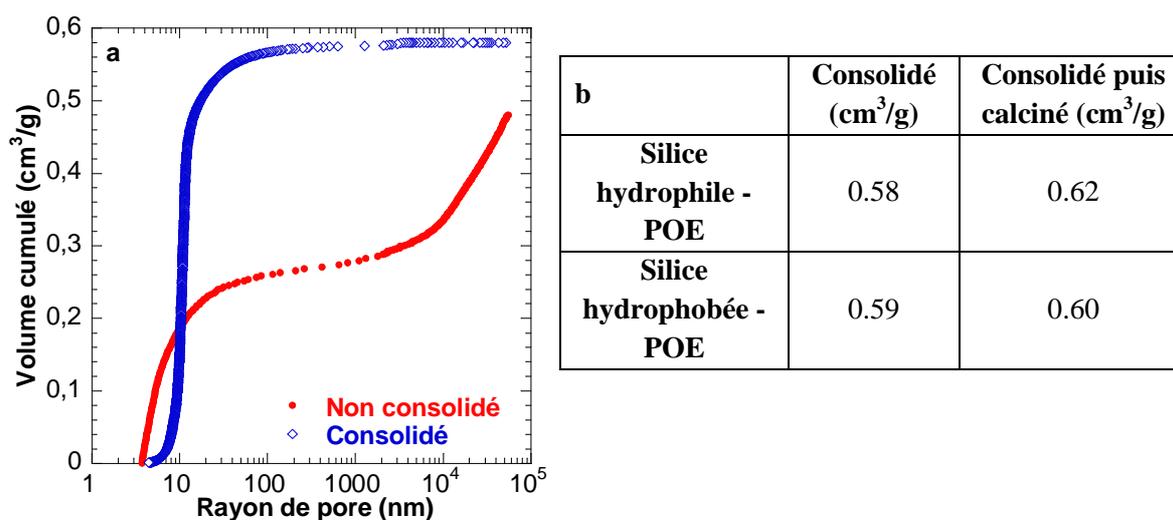
#### 4.3.1. Influence de la consolidation thermique et de la calcination

La Figure 12-a présente l'impact de l'étape de consolidation thermique sur l'évolution des structures silice hydrophile-POE  $10^6$  g/mol au cours du séchage. Cette étape assure un gain de volume poreux ainsi que le maintien de pores de taille plus importante (rayon moyen de 10 nm). Notons que pour l'échantillon non consolidé, la remontée de la courbe cumulée à partir de 2  $\mu$ m correspond à une porosité inter-grains non significative des changements structuraux au cours du séchage.

L'influence d'une étape de calcination supplémentaire, afin d'éliminer la phase organique des poudres séchées et de libérer une éventuelle porosité, est reportée dans la Figure 12-b. Quels que soient les systèmes considérés, à savoir le système silice hydrophile-POE ou silice hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>)-POE à  $\Gamma = \Gamma_{max}$ , le volume poreux final n'est pas impacté significativement par cette étape de calcination (les différences sont du domaine de l'erreur expérimentale). Ces résultats peuvent paraître surprenants dans la mesure où, à  $\Gamma = \Gamma_{max}$ , le ratio massique POE/SiO<sub>2</sub> est non négligeable (10 %). Un manque de sensibilité de la porosimétrie au mercure dans cette gamme de volume poreux ou une dégradation partielle du polymère lors de la consolidation thermique pourraient expliquer les valeurs similaires obtenues. Concernant la deuxième hypothèse, bien que le POE ne soit généralement dégradé

qu'au-delà de 300 °C<sup>18</sup>, il est également sensible aux attaques oxydantes à plus faible température (rayonnement UV par exemple) et il a été suggéré que sa dégradation en solution était d'autant plus importante qu'il se trouvait en mauvais solvant<sup>19</sup>. Il se pourrait donc bien que l'étape de consolidation effectuée à une température proche de la LCST du POE puisse accélérer la dégradation de ce dernier.

**Pour la suite, seule la porosité des échantillons consolidés et séchés sera donc mesurée.**



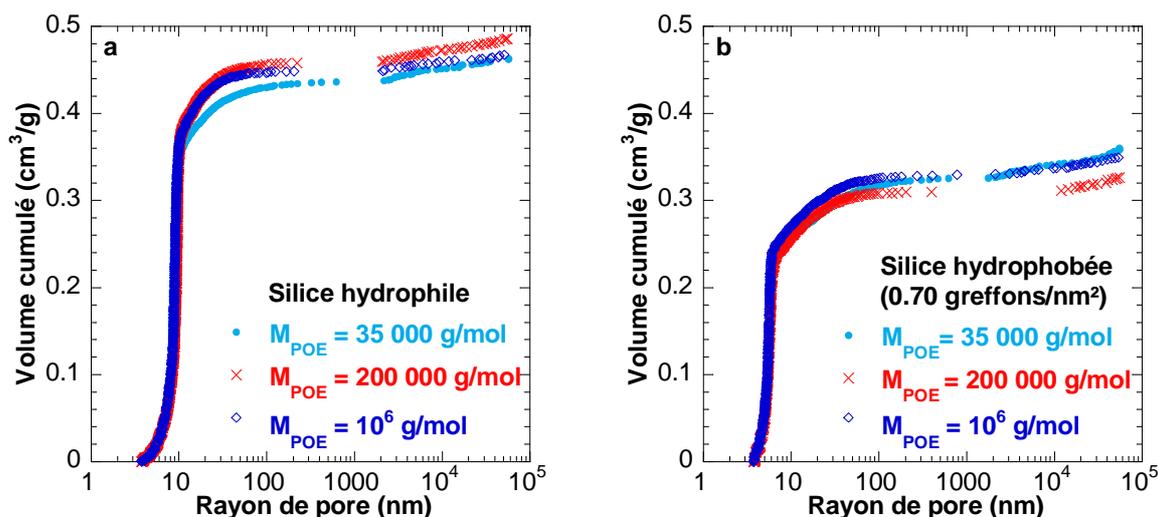
**Figure 12 :** (a) Influence de la consolidation thermique (96 h à 98 °C) sur le porogramme du système silice hydrophile – POE 10<sup>6</sup> g/mol à  $\Gamma = \Gamma_{\max} = 0.8$  mg/m<sup>2</sup>. Séchage à 90 °C. (b) Influence d'une étape supplémentaire de calcination (550 °C pendant 8 h) sur le volume poreux final de systèmes silice hydrophile-POE 10<sup>6</sup> g/mol et silice hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>)-POE 10<sup>6</sup> g/mol.  $\Gamma = \Gamma_{\max} = 0.8$  mg/m<sup>2</sup>.

#### 4.3.2. Influence de la masse molaire du POE

La Figure 13 présente l'influence de la masse molaire de POE sur la porosité résiduelle après consolidation thermique et séchage, pour les systèmes silice hydrophile-POE (a) et silice hydrophobée (0.70 greffons/nm<sup>2</sup>)-POE (b). Dans ce cas, la masse de polymère introduite est équivalente à  $\Gamma = 0.8$  mg/m<sup>2</sup> (par rapport à l'adsorption du POE 10<sup>6</sup> g/mol). Notons que des résultats similaires ont été obtenus avec des masses équivalentes à  $\Gamma = 0.4$  mg/m<sup>2</sup> ou 1.6 mg/m<sup>2</sup>. Aucune influence de la masse de polymère n'est observée.

Par ailleurs, la similitude des porogrammes pour la silice hydrophobée indique que la résistance au séchage des agrégats formés initialement par pontage (cas du POE 10<sup>6</sup> g/mol) ou au cours de la consolidation thermique (cas  $M_{\text{POE}} \leq 200\,000$  g/mol) est identique.

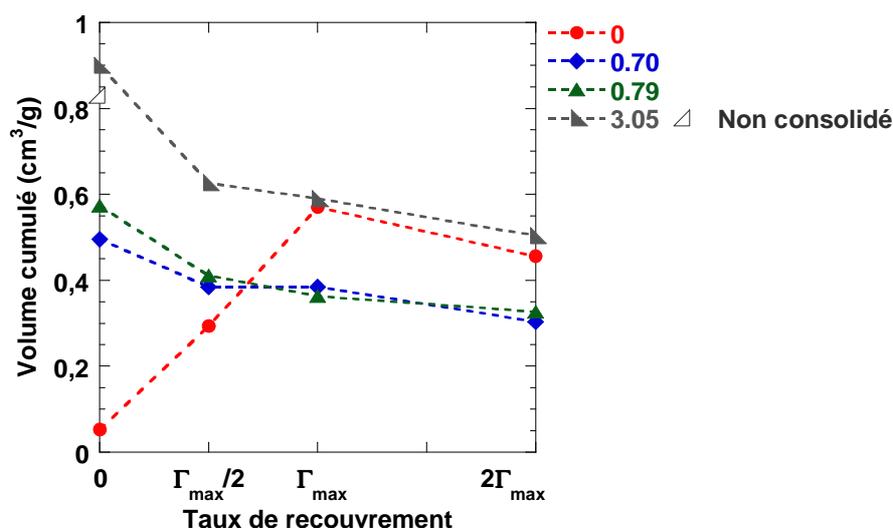
**Pour la suite, seuls les échantillons silice-POE 10<sup>6</sup> g/mol seront donc étudiés.**



**Figure 13 :** Influence de la masse molaire du POE sur les porogrammes des systèmes silice hydrophile-POE (a) et silice hydrophobée-POE (b) à masse de polymère introduite égale (équivalent  $\Gamma = 0.8 \text{ mg/m}^2$ ). Séchage à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.3. Influence de la quantité de polymère ajoutée

Considérons à présent l'influence de la quantité de polymère ajoutée sur la résistance au séchage du réseau de silice. Puisque nous venons de voir qu'il n'y avait aucune influence de la masse molaire, seuls les échantillons silice-POE  $10^6 \text{ g/mol}$  ont été étudiés. La Figure 14 résume l'évolution du volume poreux final en fonction de la quantité de polymère ( $\Gamma_{\text{max}}/2 = 0.4 \text{ mg/m}^2$ ;  $\Gamma_{\text{max}} = 0.8 \text{ mg/m}^2$  et  $2\Gamma_{\text{max}} = 1.6 \text{ mg/m}^2$ ) pour des silices à différentes densités de greffage.

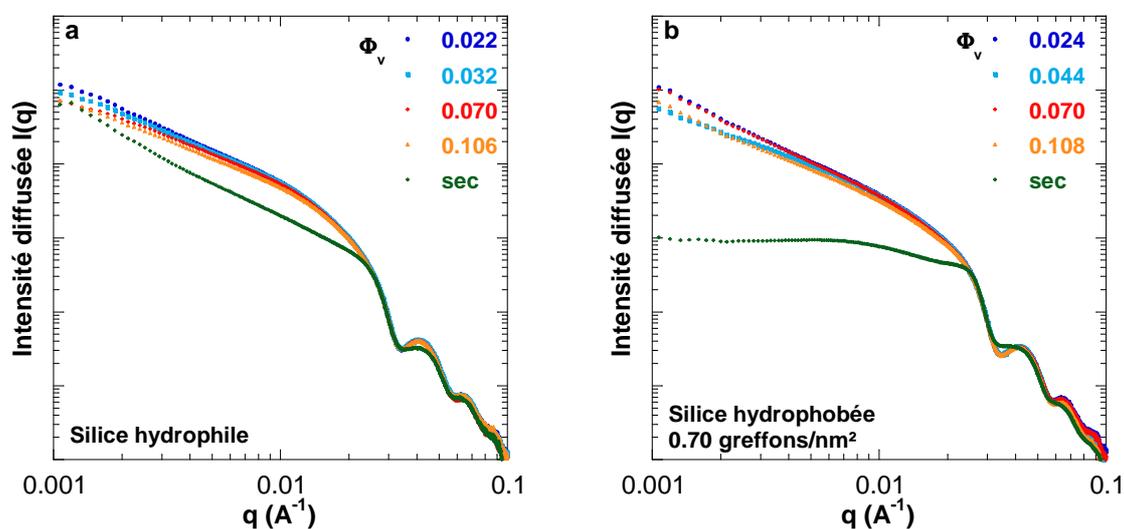


**Figure 14 :** Influence de la quantité de POE  $10^6 \text{ g/mol}$  sur le volume poreux final, pour des silices à différentes densités de greffage. Séchage à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour la silice hydrophile, initialement proche d'un empilement aléatoire de sphères dures, l'adsorption de polymère suivie de l'étape de consolidation thermique s'accompagne d'une désorganisation importante de ce réseau dense. Le volume poreux est optimal à  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ . La porosité est nettement moins importante à  $\Gamma_{\max}/2$  puisque le traitement thermique n'a pas permis d'engendrer une désstabilisation des particules (Figure 10-a). Dans ce cas, seule une agrégation partielle par pontage au cours de la concentration de l'échantillon peut aboutir au gain mineur de porosité observé. Quant à la légère diminution de volume poreux à  $2\Gamma_{\max}$ , il se pourrait qu'elle soit due à l'excès de polymère non dégradé dans les pores du réseau de silice. En effet, dans ces conditions le rapport massique POE/SiO<sub>2</sub> est de l'ordre de 25% et pourrait contribuer à l'apparente baisse de porosité. Nous n'avons malheureusement pas vérifié cette hypothèse par la calcination de l'échantillon.

En présence de silice hydrophobée, l'ajout de POE a au contraire une influence négative sur la porosité finale de l'empilement. La perte de volume est par ailleurs d'autant plus importante que la densité de greffage des silices augmente. Enfin, les systèmes silice hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>)-POE consolidés sont plus denses que le système silice hydrophobée non consolidé de référence.

Afin de confirmer l'influence de l'hydrophobisation préalable des particules de silice sur l'effondrement au séchage des systèmes silice-POE 10<sup>6</sup> g/mol consolidés ( $\Gamma = \Gamma_{\max}$ ), un suivi cinétique par diffusion des rayons X aux petits angles a été réalisé.



**Figure 15 :** Intensités diffusées  $I(q)$  au cours du séchage des systèmes silice hydrophile-POE 10<sup>6</sup> g/mol (a) et silice hydrophobée-POE 10<sup>6</sup> g/mol à un taux de recouvrement  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ . Les fractions volumiques reportées ont été déterminées par des mesures d'extrait sec. Séchage en volume à 90 °C.

Pour le système silice hydrophile-POE (Figure 15-a), la consolidation thermique à 98 °C pendant 96 h induit une agrégation macroscopique. Cet état est caractérisé en SAXS par

une remontée aux grandes distances de l'intensité diffusée suivant une loi de puissance en  $q^{-1.2}$ . L'exposant de puissance (-1.2) est proche de celui observé pour des agrégats linéaires (-1). Cette dimension fractale peu élevée des agrégats est due à la présence d'interactions attractives de courte portée (polymère-polymère en conditions proches des conditions  $\theta$ ) contrebalancée par la présence d'interactions répulsives de longue portée (forces électrostatiques à pH 9 et  $I \approx 10^{-3}$  M)<sup>8</sup>. La concentration du système n'engendre aucun changement structural en deçà de 600 nm (fenêtre d'observation accessible) puisque seuls les vides inter-agrégats sont impactés par la contraction du gel. L'évacuation des pores du réseau composite silice-polymère n'effondre que très partiellement la structure comme l'indique l'augmentation de dimension fractale de 1.2 à 1.5 après séchage. La surface des pores est donc bien maintenue.

En présence de silice hydrophobée à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup>, nous avons observé que l'adsorption de POE 10<sup>6</sup> g/mol provoquait une agrégation forte et irréversible à température ambiante. Cette agrégation est logiquement maintenue après la consolidation thermique (voir Figure 10). L'intensité diffusée, en sortie de consolidation, suit une loi de puissance en  $q^{-1.3}$  aux grandes distances cohérente avec l'état d'agrégation du système (Figure 15-b). Le séchage se caractérise ensuite par un effondrement de l'intensité diffusée beaucoup plus marqué dans le cas de la silice hydrophobée que dans le cas de la silice hydrophile. Il s'avère donc que la surface totale des pores est fortement réduite dans le cas de la silice hydrophobée. Ces résultats sont en accord avec la densification observée en Figure 14 pour les silices hydrophobées.

## 5. Discussion

L'adsorption du POE ainsi que son impact sur l'effondrement du réseau de silice au cours du séchage sont fortement dépendants de l'hydrophobisation préalable des particules. Tandis que la première conséquence est due à une modification de la nature des interactions entre le polymère et la surface des particules, la densification des systèmes silice hydrophobée-POE est plus difficile à interpréter. Plusieurs hypothèses peuvent être mentionnées :

① En l'absence de POE adsorbé, l'hydrophobisation des particules diminue-t-elle la cinétique de dissolution de la silice durant le traitement thermique à pH 9 ? Ceci aurait pour conséquence en effet un mûrissement d'Ostwald plus faible et donc une moins bonne efficacité de l'étape de consolidation. Bien que nous n'ayons pas effectué de suivi quantitatif de la concentration en silicates libérés, nous avons par contre étudié au cours du chapitre 4 l'impact de la consolidation thermique à pH 9 sur la résistance au séchage d'une silice fortement hydrophobée (3.05 greffons/nm<sup>2</sup>). Les suivis cinétiques ont été réalisés par SAXS.

Tandis que le système non consolidé présentait un effondrement de la structure, le traitement thermique assurait quant à lui un maintien de la surface totale des pores après séchage. Nous en avons conclu qu'un renfort partiel des contacts entre particules était possible, même pour des silices hydrophobées. L'hydrophobisation des particules n'empêche donc pas la dissolution de la silice durant le traitement thermique à pH 9.

Nous en concluons que le POE est responsable de la différence d'effondrement des structures en fonction de l'état de surface des particules de silice.

② La présence de POE influence-t-elle différemment l'efficacité du mûrissement d'Ostwald en fonction de l'hydrophobicité des particules de silice ? Dans le cas du système silice hydrophile-POE étudié par Babayan et al.<sup>17</sup>, l'irréversibilité de l'agrégation est due en effet à la formation de liaisons siloxanes covalentes entre les particules. A 98 °C, les liaisons hydrogènes sont rompues ce qui induit une désorption du polymère. La surface des particules est ainsi libérée et la dissolution de la silice a lieu. Le POE, dans des conditions proches des conditions theta, s'effondre ensuite de façon très inhomogène sur les particules et reste partiellement hydraté ce qui assure une bonne diffusion des silicates formés à travers la couche de polymère. Les silicates peuvent alors se recondenser au niveau des contacts entre particules. Dans le cas du système silice hydrophobée-POE, l'adsorption du polymère est renforcée par la présence d'interactions hydrophobes. Ces interactions, de nature entropique, seront d'autant plus importantes que la température est élevée. Aussi, bien que les liaisons hydrogènes se rompent à chaud, le polymère interagit encore fortement avec la surface par le biais des groupements alkyles greffés et ne peut se désorber. Il s'avère alors que la surface des particules n'est jamais nue. La couche de polymère maintenue adsorbée à haute température pourrait raisonnablement impacter la cinétique de dissolution de la silice. De par le fort ancrage au niveau des greffons hydrophobes, l'homogénéité de la couche polymère pourrait également varier et ainsi moduler sa perméabilité aux silicates. A ce stade, nous ne sommes pas en mesure de valider ou non l'hypothèse ②.

Quoi qu'il en soit, même si le mûrissement d'Ostwald était effectivement ralenti dans les systèmes silice hydrophobée-POE, cela n'expliquerait pas la densification de ces systèmes par rapport au séchage de la silice hydrophobée non consolidée correspondante (Figure 14). Pour rappel, nous avons vu au cours du chapitre 3 que la silice hydrophobée à 3.05 greffons/nm<sup>2</sup> non consolidée présentait un volume poreux final de l'ordre de 0.8 cm<sup>3</sup>/g (porosimétrie au mercure) et un effondrement conséquent de la structure (SAXS). Les contacts entre particules non renforcés induisent une mobilité importante des agrégats sous contrainte et une densification du réseau. Néanmoins, l'effondrement des silices hydrophobées en présence de POE est supérieur (volume poreux de l'ordre de 0.6 cm<sup>3</sup>/g). Ceci témoigne de la capacité du POE à faire s'imbriquer les agrégats de silice hydrophobées de façon plus efficace.

Nous en concluons que la densification des systèmes silices hydrophobées-POE est liée avant tout à la plus grande facilité d'empilement des agrégats en présence de POE et non à la possible inhibition du mécanisme de dissolution-reprécipitation.

③ Le POE assure donc une lubrification accrue des contacts entre particules, leur permettant de rouler les unes par rapport aux autres afin d'adopter une configuration finale plus dense. Cette lubrification pourrait résulter d'une différence de comportement du POE à 98 °C, température proche de sa LCST.

A 98 °C, le POE interagit préférentiellement avec la surface de la silice par l'intermédiaire d'interactions hydrophobes si bien que l'affinité du polymère avec la silice à chaud est d'autant plus importante que la densité de greffage est élevée. Du fait du meilleur ancrage des chaînes de polymère à la surface des silices hydrophobées, nous pouvons raisonnablement penser que la pression d'éjection du polymère aux fortes compressions sera plus importante que pour le système silice hydrophile-POE. Par conséquent, lorsque le réseau silice hydrophobée-POE est soumis aux pressions capillaires, les chaînes polymères restent adsorbées au niveau de la zone d'approche des particules pour des pressions plus élevées, diminuant ainsi le coefficient de frottement. Il en résulte un empilement final plus dense. Le mûrissement d'Ostwald, s'il existe, ne peut contrebalancer cet effet de lubrification des contacts.

Pour les silices hydrophiles, en revanche, le maintien important de la surface totale des pores (Figure 15-a) ainsi que le gain de volume poreux en présence de POE traduisent un blocage des contacts entre particules. Celui-ci peut être lié soit à un mécanisme de dissolution-reprécipitation accru dans le cas d'une silice hydrophile (hypothèse ②) soit à une lubrification affaiblie des contacts. En effet, l'affinité du POE pour la silice hydrophile qui est préférentiellement associée à la formation de liaisons hydrogène s'amenuise fortement à 98 °C. Dans ces conditions proches des conditions theta, les chaînes de polymère s'effondrent à la surface des particules, forcément moins hydrophile que l'eau elle-même. Néanmoins, nul doute que l'énergie libre d'adsorption du POE hydrophobe sur cette surface fortement hydroxylée reste faible abaissant par la même occasion le seuil d'éjection des macromolécules. Il se peut donc qu'au cours du séchage et du rapprochement des particules, les chaînes de polymère soient éjectées plus facilement des zones confinées et qu'elles ne puissent plus jouer leur rôle de lubrifiant.

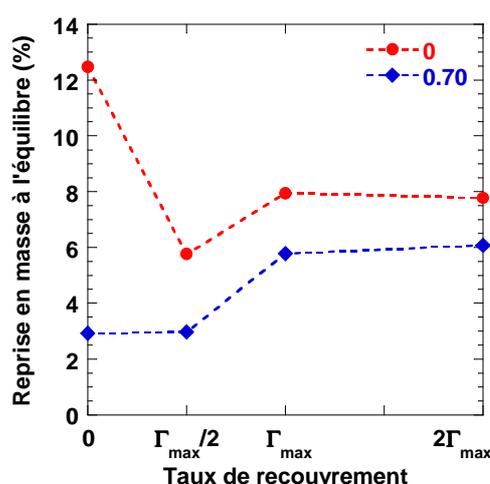
Ces résultats peuvent être mis en parallèle des travaux sur la lubrification de surface par greffage de brosses de polymère<sup>20-24</sup>, attribuée à la couche d'hydratation fluide qui demeure entre les surfaces protégées et qui diminue le coefficient de frottement ou de glissement. Une lubrification jusqu'à des pressions de 7.5 MPa peut ainsi être obtenue<sup>20</sup>.

## 6. Caractère hydrofuge des poudres séchées

Enfin, le caractère hydrofuge des systèmes composites a été évalué par des mesures de reprise en masse à l'équilibre (Figure 16). Usuellement, les poudres sont séchées à 120 °C pendant 48 h mais ces conditions risquent de dégrader le polymère. C'est pourquoi, la déshydratation a été réalisée cette fois à 40 °C sous vide pendant 1 nuit. La silice hydrophile de référence présente une reprise en masse de 12.5 %, très proche des valeurs habituellement obtenues lors du traitement thermique (de l'ordre de 13 %). Cette méthode douce de déshydratation permet donc bien d'obtenir des résultats similaires au traitement à 120 °C usuel.

Pour la silice hydrophile, un minimum d'adsorption d'eau est observé à  $\Gamma = \Gamma_{\max} / 2$  puis la reprise en eau à l'équilibre se stabilise vers 8 % pour  $\Gamma \geq \Gamma_{\max}$ . Lorsque le POE est en défaut, la protection efficace est liée à la formation de liaisons hydrogène entre le polymère et les groupements silanols SiOH de la surface de la silice qui limite les sites disponibles pour les molécules d'eau. Lorsque le POE est introduit en excès, il convient alors de prendre en compte l'hydrophilie du polymère, capable lui aussi de former des liaisons hydrogène avec l'eau (à hauteur de 2 % de reprise en masse à l'équilibre pour le polymère seul). Néanmoins, dans tous les cas, les systèmes composites sont plus hydrofuges que la silice de référence.

Pour la silice hydrophobée à 0.70 greffons/nm<sup>2</sup>, l'ajout de POE à  $\Gamma = \Gamma_{\max} / 2$  n'influe pas sur l'adsorption d'eau. Ce n'est qu'en présence d'un excès de polymère ( $\Gamma \geq \Gamma_{\max}$ ) que les mesures de reprise en masse passent de 3 à 6 % wt. Cependant, quel que soit le taux de recouvrement, les systèmes silice hydrophobée-POE demeurent toujours plus résistants vis-à-vis de l'adsorption d'eau que les systèmes silice hydrophile-POE.



**Figure 16 :** Mesures de reprise en masse à l'équilibre en fonction du taux de recouvrement  $\Gamma$  pour les systèmes silice hydrophile-POE 10<sup>6</sup> g/mol et silice hydrophobée (0.70 greffons/nm<sup>2</sup>)-POE 10<sup>6</sup> g/mol.

## Conclusion

L'adsorption de POE a été utilisée ici comme une autre voie possible d'agglomération des particules et agrégats de silice, afin de gagner en porosité résiduelle après séchage. Nous espérons également apporter une certaine élasticité au réseau composite et limiter l'impact des forces capillaires. Au système silice hydrophile-POE largement étudié, nous avons confronté nos systèmes silice hydrophobée-POE à l'échelle de la nature des interactions et de la résistance au séchage.

Concernant les interactions mises en jeu lors de l'adsorption du polymère à la surface des particules de silice, nous avons confirmé qu'elles étaient basées sur la formation de liaisons hydrogène pour une silice hydrophile et sur la synergie entre liaisons hydrogène et interactions hydrophobes pour une silice hydrophobée. De par les interactions hydrophobes supplémentaires, une floculation par pontage est possible en présence de polymère de masse molaire élevée (systèmes silice hydrophobée-POE  $10^6$  g/mol).

Le séchage des films minces ayant témoigné de l'effondrement important de ces systèmes, une étape de consolidation thermique à pH 9 a été réalisée afin de se rapprocher des conditions de Babayan et al.<sup>8</sup> et d'une agrégation irréversible. Pour la silice hydrophile de référence, le gain de volume poreux obtenu est attribué à l'agrégation irréversible et aux hétérogénéités d'empilement. De façon plus surprenante, une densification systématique de la silice hydrophobée est induite par l'ajout de polymère. Nous avons interprété ces résultats par la lubrification des contacts engendrée par la couche de polymère encore hydratée à 98 °C. Près de la LCST, le POE devient plus hydrophobe ce qui renforce les interactions silice hydrophobées-polymère. Nous supposons que le seuil d'éjection du POE est plus élevé pour les silices modifiées que pour les silices de référence, auquel cas la couche de polymère lubrifiante entre les agrégats est maintenue pour des pressions plus élevées lors du séchage. Il serait intéressant, pour confirmer cette hypothèse, d'évaluer l'énergie d'adsorption du POE à 98 °C sur les silices hydrophiles et hydrophobées.

## Bibliographie

1. Lafuma, F.; Wong, K.; Cabane, B., Bridging of Colloidal Particles through Adsorbed Polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 143, 9-21.
2. Louguet, S.; Kumar, A. C.; Sigaud, G.; Duguet, E.; Lecommandoux, S.; Schatz, C., A physico-chemical investigation of poly(ethylene oxide)-block-poly(L-lysine) copolymer adsorption onto silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 359, 413-422.
3. Trens, P.; Denoyel, R., Conformation of poly(ethylene glycol) polymers at the silica water interface - A microcalorimetric study. *Langmuir* **1993**, 9, 519-522.
4. Killmann, E.; Wild, T.; Gutling, N.; Maier, H., Flocculation of Pyrogenic and Precipitated Silica by Polyethylene Oxides. *Colloids and Surfaces* **1986**, 18, 241-259.
5. Joppien, G. R., Characterization of adsorbed polymers at charged silica-aqueous electrolyte interface. *Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82, 2210-2215.
6. Rubio, J.; Kitchener, J. A., Mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 57, 132-142.
7. Wind, B.; Killmann, E., Adsorption of polyethylene oxide on surface modified silica stability of bare and covered particles in suspension. *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, 903-912.
8. Babayan, D.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Ventelon, L.; Hernandez, J., Formation of Rodlike Silica Aggregates Directed by Adsorbed Thermoresponsive Polymer Chains. *Langmuir* **2010**, 26, 2279-2287.
9. Mathur, S.; Moudgil, B. M., Adsorption mechanism(s) of poly(ethylene oxide) on oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 196, 92-98.
10. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. Third Edition - Elsevier: 2011.
11. Cong, R. J.; Bain, A. D.; Pelton, R., An NMR investigation of the interaction of polyethylene oxide with water-soluble poly(vinyl phenol-co-potassium styrene sulfonate). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2000**, 38, 1276-1284.
12. Grant, L. M.; Ederth, T.; Tiberg, F., Influence of surface hydrophobicity on the layer properties of adsorbed nonionic surfactants. *Langmuir* **2000**, 16, 2285-2291.
13. Ilekci, P., Thèse de doctorat de l'université de Paris VI : "Protection des surfaces avec un polymère adsorbé". **2000**.
14. Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M., Upper and lower critical solution temperatures in poly(ethyleneglycol) solutions. *Polymer* **1976**, 17, 685-689.
15. Bae, Y. C.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M., Cloud-point curves of polymer-solutions from thermo-optic measurements. *Macromolecules* **1991**, 24, 4403-4407.
16. McCormick, C. L., *In stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers*. American Chemical Society, Washington, DC: 2000.
17. Babayan, D., Thèse de doctorat de l'université Paris VI : "Elaboration d'agrégats minéraux nanométriques linéaires à l'aide de polymères thermosensibles". **2005**.
18. Madorsky, S. L.; Straus, S., Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. *Journal of Polymer Science* **1959**, 36, 183-194.
19. Jr. Bailey, F. E.; Koleske, J. V., *Poly (Ethylene Oxide)*. Academic Press, INC. (London) LTD: 1976.
20. Chen, M.; Briscoe, W. H.; Armes, S. P.; Klein, J., Lubrication at Physiological Pressures by Polyzwitterionic Brushes. *Science* **2009**, 323, 1698-1701.
21. Raviv, U.; Klein, J., Fluidity of bound hydration layers. *Science* **2002**, 297, 1540-1543.

22. Briscoe, W. H.; Titmuss, S.; Tiberg, F.; Thomas, R. K.; McGillivray, D. J.; Klein, J., Boundary lubrication under water. *Nature* **2006**, 444, 191-194.
23. Klein, J.; Kumacheva, E.; Mahalu, D.; Perahia, D.; Fetters, L. J., Reduction of frictional forces between solid-surfaces bearing polymer brushes. *Nature* **1994**, 370, 634-636.
24. Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jerome, R.; Klein, J., Lubrication by charged polymers. *Nature* **2003**, 425, 163-165.



# CHAPITRE 6

## INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE

### Introduction

Nous avons cherché, au cours de ce dernier chapitre, à étudier l'efficacité de la réaction d'hydrophobisation ainsi que la résistance au séchage pour une deuxième silice de précipitation. A la dispersion de silice modèle utilisée jusqu'alors, sera ainsi comparée une suspension de silice agrégée. Trois échelles d'organisation peuvent être distinguées dans cette structure agrégée et polydisperse : celle des particules élémentaires, celle des agrégats obtenus par fusion irréversible des particules élémentaires et enfin, celle des agglomérats obtenus par interactions faibles d'agrégats. Les principales caractéristiques des deux silices étudiées, qui se distinguent majoritairement par leurs morphologies, sont rappelées dans le tableau ci-dessous. Des informations complémentaires sur les deux silices étudiées sont rassemblées dans l'Annexe 3. Dans la suite du chapitre, nous qualifierons les deux silices étudiées de « silice dispersée » et de « silice agrégée ».

**Tableau 1** : Caractéristiques des deux silices étudiées.

	<b>Silice agrégée</b>	<b>Silice dispersée</b>
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	160	140
<b>Diamètre moyen</b>	Particules élémentaires de 13 nm Agglomérats de 4 µm	Nanoparticules de 26 nm
<b>Conditionnement</b>	Poudre	Dispersion aqueuse
<b>Méthode de purification</b>	Centrifugation 6000 rpm - 1 h / redispersion (bain à ultrasons 1 h)	Dialyse 12-14 kDa

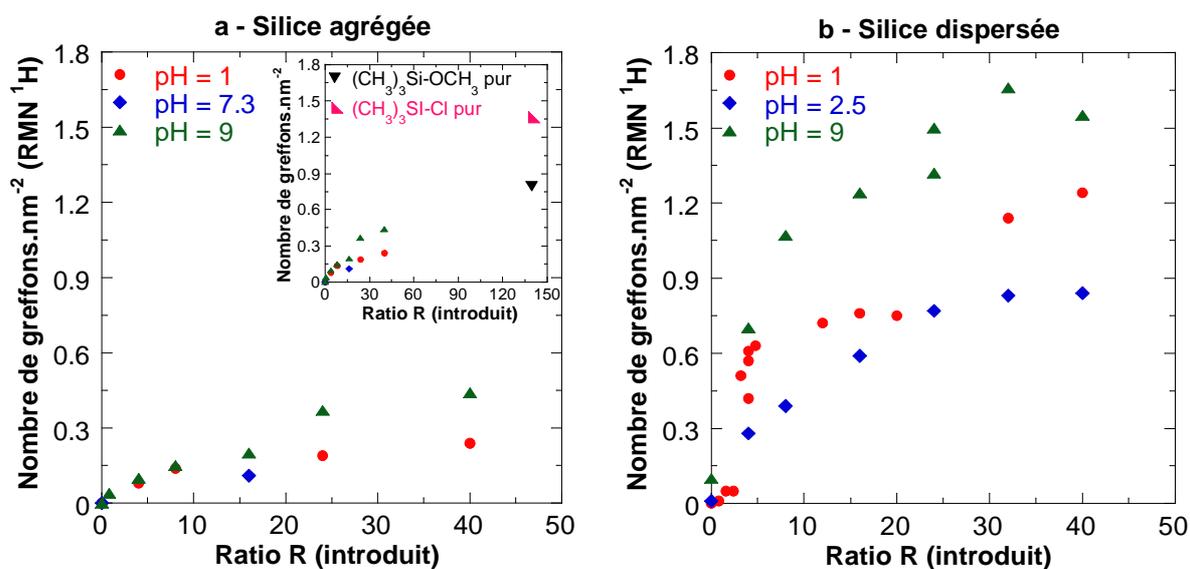
## 1. Réaction d'hydrophobisation

### 1.1. Précurseur monofonctionnel

#### 1.1.1. Densité de greffage

L'hydrophobisation de la silice agrégée par le mono-alkylalcoxysilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OCH}_3$  a été réalisée en milieu hydro-alcoolique  $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$  (7/93). Les conditions sont identiques à celles mentionnées au chapitre 2. L'efficacité de greffage, déterminée par RMN MAS  $^1\text{H}$ , en

fonction du pH initial de la silice et du ratio R introduit, est comparée à celle mesurée pour les silices dispersées qui ont été utilisées jusqu'alors (Figure 1). Une diminution très importante de la densité de greffage est observée pour la silice initialement agrégée, et ceci quel que soit le pH appliqué. La valeur maximale, de 0.45 greffons/nm<sup>2</sup> à pH = 9 et R = 40, est environ 4 fois inférieure à celle trouvée pour la silice dispersée, hydrophobée dans les mêmes conditions. Il se trouve donc que l'auto-condensation du précurseur triméthylmethoxysilane est largement favorisée au détriment de sa condensation avec les silanols de surface, dans le cas de la silice agrégée.



**Figure 1 :** Evolution de l'efficacité de greffage par le triméthylmethoxysilane en fonction du pH initial, dans un milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93), pour une silice agrégée (a) et dispersée (b) initialement. Encadré-(a) : La silice agrégée a été hydrophobée de façon maximale en plongeant directement la poudre dans le triméthylmethoxysilane ou triméthylchlorosilane purs.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence de réactivité :

- La première consisterait à invoquer d'éventuelles disparités de chimie de surface entre les deux silices (nature et densité des silanols en surface, impuretés adsorbées...). Concernant la nature des sites de surface, la littérature ne permet pas d'affirmer réellement qui des silanols isolés<sup>1</sup>, des silanols vicinaux<sup>2</sup> ou des silanols terminaux<sup>3</sup> sont les plus réactifs. La nature du catalyseur<sup>2</sup> ou encore de la température<sup>1, 3</sup> ont été évoquées pour expliquer la réactivité préférentielle de l'un ou l'autre de ces groupements surfaciques. Notons que les deux silices utilisées ici étant plongées dans un milieu fortement aqueux où l'hydratation de la surface peut avoir lieu, il est à exclure la présence de silanols isolés. Pour la densité surfacique des silanols, la décomposition des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si, reportée en Annexe 3, n'a indiqué qu'une fraction de silanols légèrement plus élevée pour la silice agrégée (+ 14 % par rapport à la silice monodisperse et dispersée). Cet écart est faible dans la mesure où toutes deux sont

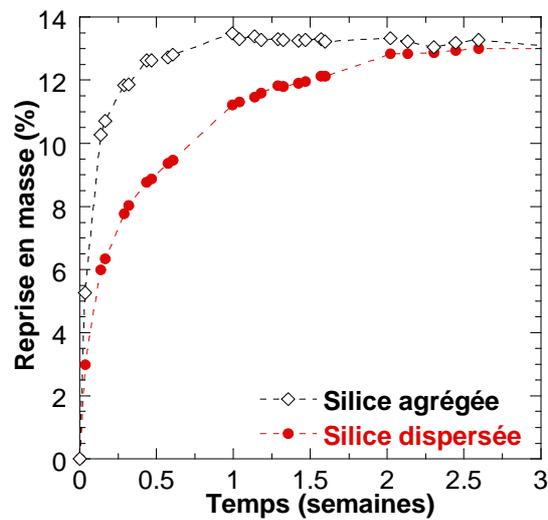
des silices précipitées amorphes, synthétisées en voie aqueuse par un processus en deux étapes de nucléation – croissance. Il est donc à exclure que la différence de densité surfacique puisse induire un tel changement de réactivité vis-à-vis des silanes introduits. Par ailleurs, la densité de greffage maximale obtenue pour des groupements  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , de l'ordre de 2 greffons/nm<sup>2</sup>, a été mesurée dans la littérature pour différents systèmes (sols de silice, verre poreux...). Quant aux impuretés éventuelles, l'étape de lavage avant la réaction d'hydrophobisation, par dialyse ou par des cycles de centrifugation / redispersion, permet de les éliminer.

- Il nous semble plus probable que la différence de réactivité soit plutôt attribuée à la morphologie des deux silices considérées. En effet, nous avons fait l'hypothèse au cours du chapitre 2 que l'état dispersé ou agrégé des particules pouvait expliquer l'évolution de l'efficacité de greffage en fonction du pH de la dispersion : pH 1 (agrégation au cours de l'hydrophobisation conduisant à des problèmes d'accessibilité du précurseur) < pH 9 (maintien de la stabilité colloïdale). En milieu fortement aqueux, les contraintes stériques et diminution de la vitesse de diffusion effective du précurseur dans les zones difficiles d'accès (contacts entre particules) conduisent à une cinétique de greffage plus faible. L'auto-condensation du précurseur est alors facilitée. Au cours de cette étude, la silice agrégée et polydisperse présente déjà une morphologie très complexe où l'accessibilité du précurseur est fortement réduite. Il est donc cohérent que l'efficacité du greffage soit plus faible que pour la silice dispersée et qu'il n'y ait pas de réelle dépendance du pH.

Afin d'évaluer la densité maximale de greffage de la silice agrégée (poudre), celle-ci a été directement plongée dans le précurseur pur. En pratique, 0.5 g de silice sont mélangés à 10 mL de précurseur, pour un ratio R de 140, puis sonifiées pendant 1 heure. La réaction est poursuivie pendant 7 jours sous agitation. Seule l'eau adsorbée en surface de la silice peut conduire à l'hydrolyse du silane monofonctionnel ce qui favorise la réaction de greffage<sup>4</sup>. Les valeurs obtenues pour les deux précurseurs utilisés (triméthylmethoxysilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{OCH}_3$  et triméthylchlorosilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$ ), présentées dans l'encadré de la Figure 1-a, sont respectivement de 0.8 et 1.3 greffons/nm<sup>2</sup>. La meilleure efficacité du chlorosilane pourrait être attribuée à une acidification du milieu lors de son hydrolyse, dans la mesure où un pH acide catalyse mieux la réaction de greffage<sup>5</sup>. Enfin, notons que la densité maximale de greffage pour la silice agrégée (1.3 greffons/nm<sup>2</sup>) est légèrement inférieure à celle obtenue pour la silice dispersée (1.6 greffons/nm<sup>2</sup>).

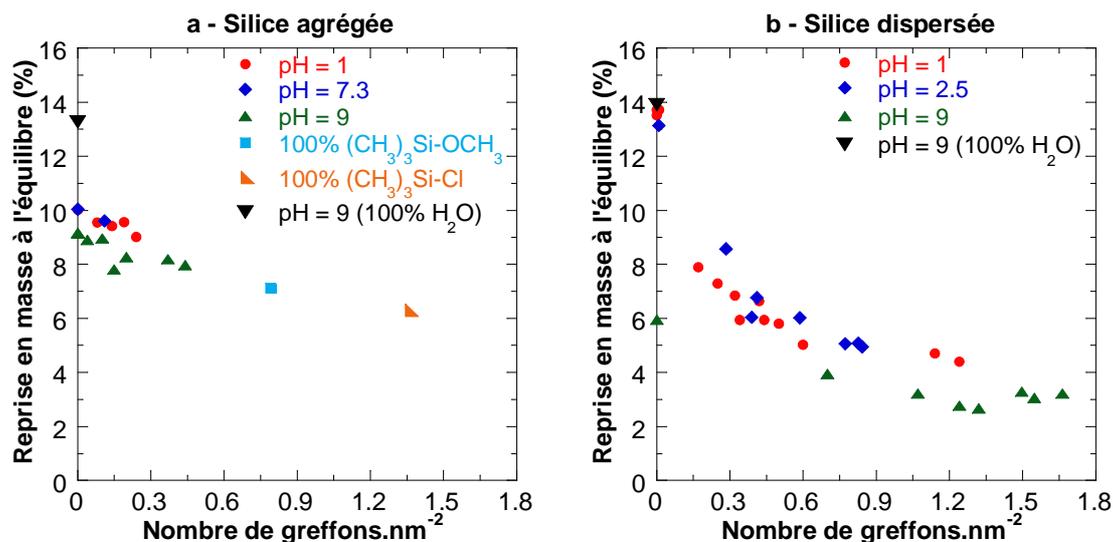
### 1.1.2. Adsorption d'eau

La cinétique d'adsorption d'eau des deux silices étudiées, après séchage à 120 °C pendant 48 h et maintien en enceinte climatique (25 °C et 80 % d'humidité relative), est présentée en Figure 2. Il s'avère que l'équilibre d'adsorption d'eau est atteint plus rapidement dans la structure complexe agrégée (1 semaine) que pour le système dispersé et monodisperse (3 semaines). Cette différence provient de la diffusion d'eau à travers une structure ouverte beaucoup plus rapide que celle à travers un empilement compact de sphères dures. Néanmoins, le pourcentage d'eau à l'équilibre est similaire pour les deux silices hydrophiles (13 %).



**Figure 2 :** Cinétique de reprise en masse pour une silice agrégée ou dispersée.

Quant au caractère hydrofuge, les mesures de reprise en masse sont reportées en Figure 3-a et b. En l'absence de précurseur tout d'abord, nous pouvons noter que le milieu hydro-alcoolique H<sub>2</sub>O / EtOH (7/93) assure une diminution de la reprise en masse à l'équilibre de 13 à 10 %, et ceci quel que soit le pH initial de la suspension de silice agrégée. L'adsorption et/ou condensation d'éthanol<sup>6, 7</sup> à la surface des particules assure une hydrophobisation partielle. En présence de silane monofonctionnel, l'augmentation de la densité de greffage s'accompagne d'une inhibition progressive de l'adsorption d'eau à la surface des silices agrégées et modifiées. Ainsi, la reprise en masse à l'équilibre diminue de façon continue jusqu'à une valeur d'environ 6 % pour la densité maximale de greffage obtenue (1.3 greffons/nm<sup>2</sup>). Par comparaison, la silice dispersée et monodisperse présente une décroissance plus rapide de la proportion d'eau adsorbée. La protection est par ailleurs plus efficace dans la mesure où, à même densité de greffage mesurée, la reprise en masse à l'équilibre est toujours inférieure pour la silice dispersée.



**Figure 3 :** Evolution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction de la densité de greffage pour une silice agrégée (a) ou dispersée (b) initialement.

### 1.1.3. Greffage en phase vapeur

Afin de s'affranchir de tout solvant pouvant s'adsorber à la surface des particules et limiter éventuellement l'accès au précurseur réactif, des tests d'hydrophobisation ont été réalisés en phase vapeur. L'hexamethyldisilazane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$  est pour cela très souvent employé. Ce composé volatil permet d'atteindre des densités de greffage, en phase vapeur, de l'ordre de 2 greffons/nm<sup>2</sup> et des cinétiques de réaction rapides catalysées par la fonction ammoniacale<sup>8</sup>.

Expérimentalement, 1.5 g d'hexamethyldisilazane sont placés au fond d'un réacteur en téflon. Une membrane poreuse est positionnée au-dessus afin de déposer 1 g de poudre de silice agrégée à traiter. Le réacteur est fermé hermétiquement et placé en étuve à 80 °C, pour vaporiser le précurseur, pendant 4 h. Après réaction, la silice est lavée à l'éthanol par trois cycles de centrifugation / redispersion afin d'y éliminer l'excédent de réactif et les différents sels. La silice est finalement séchée à 120 °C pendant 48 h.

Des mesures de reprise en masse en enceinte climatique ont permis d'évaluer à 8% l'adsorption d'eau sur ces silices agrégées et traitées en phase vapeur. Ainsi, quel que soit le procédé d'hydrophobisation par des précurseurs monofonctionnels employé, la silice agrégée utilisée ici présente toujours une affinité pour l'eau nettement supérieure à celle de la silice dispersée modèle.

## 1.2. Précurseurs multifonctionnels

### 1.2.1. Densité de greffage

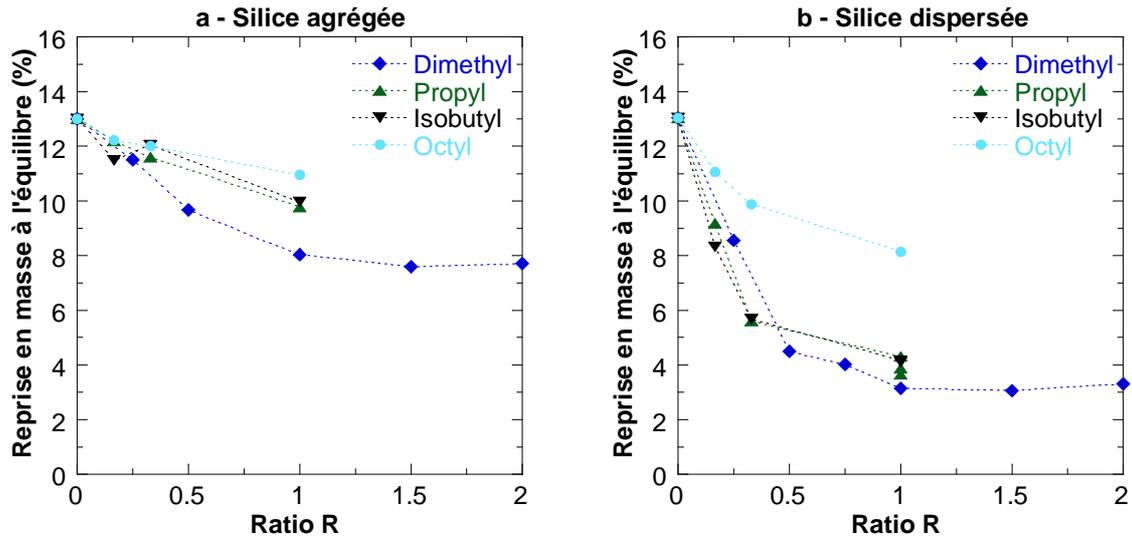
L'hydrophobisation de la silice agrégée en milieu purement aqueux a été réalisée par des alkylalcoxysilanes multifonctionnels dans des conditions identiques à celles mentionnées dans le chapitre 3. Pour les silices initialement agrégées, l'erreur effectuée sur la densité de greffage déterminée par ATG s'est révélée plus importante et nous n'avons donc pu évaluer l'efficacité de la réaction que pour des valeurs de ratios R élevées (Tableau 2). Il s'avère que pour ces échantillons, les valeurs mesurées sont similaires à celles de la silice dispersée traitée dans les mêmes conditions. Ainsi, en présence de précurseurs multifonctionnels et pour des ratios R élevés (polymérisation importante), l'influence de la morphologie de la silice a un impact plus faible. Tandis que les problèmes d'encombrement stérique et d'accessibilité inhérents à une structure agrégée inhibaient la réaction de greffage pour les précurseurs monofonctionnels, l'utilisation d'alcoxysilanes multifonctionnels permet de combler le manque de réactivité de la surface de la silice par une polymérisation verticale.

**Tableau 2 :** Comparaison des densités de greffage (greffons/nm<sup>2</sup>) obtenues par ATG pour les deux silices étudiées et trois couples précurseur/R.

	Silice agrégée	Silice dispersée
<b>Octyl R = 1</b>	1.27	1.39
<b>Isobutyl R = 1</b>	1.46	1.36
<b>Dimethyl R = 2</b>	4.68	4.94

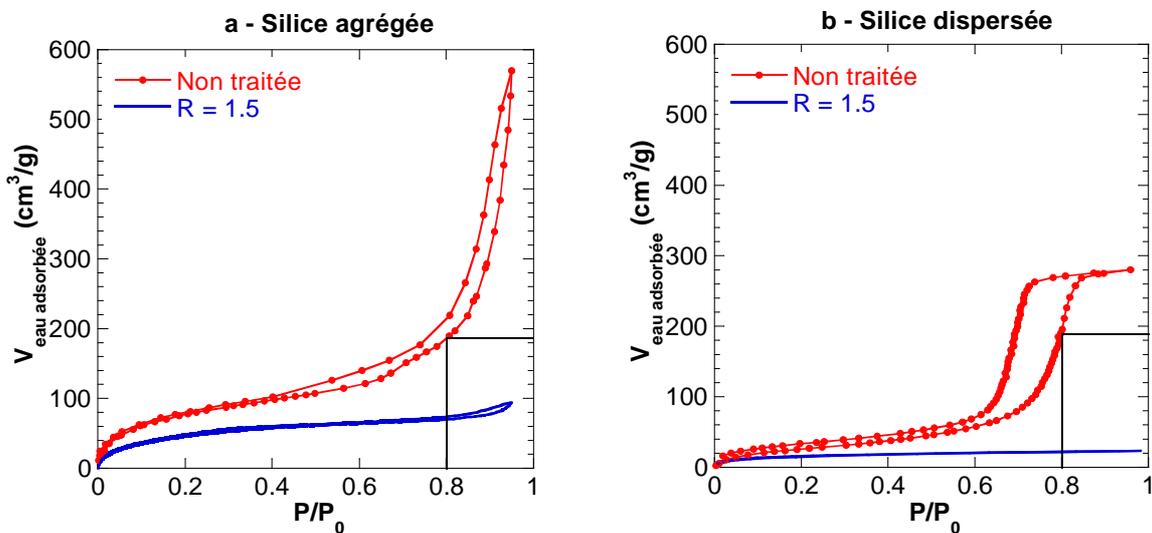
### 1.2.2. Adsorption d'eau

La nature de la silice influence néanmoins le caractère hydrofuge des poudres séchées. En effet, quel que soit le précurseur multifonctionnel utilisé, la diminution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction du ratio R est plus lente pour la silice agrégée que la silice initialement dispersée. La valeur du plateau, atteinte dans les deux cas dès R = 1 pour le dimethyldiméthoxysilane, est de 8 % pour la silice agrégée en comparaison des 3 % obtenus pour la silice modèle utilisée jusqu'alors (Figure 4–a et b). Ainsi, malgré un meilleur greffage en présence de précurseurs multifonctionnels, la résistance à l'adsorption d'eau, elle, demeure toujours moins conséquente pour la silice initialement agrégée.



**Figure 4 :** Evolution de la reprise en masse à l'équilibre en fonction du ratio R introduit pour une silice agrégée (a) ou dispersée (b) initialement.

La comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des deux silices étudiées, est présentée en Figure 5.



**Figure 5 :** Isothermes d'adsorption d'eau de silices hydrophobées par le dimethyldiméthoxysilane à un ratio R = 1.5 ou non. (a) Silice agrégée. (b) Silice dispersée.

- Avant hydrophobisation, les silices présentent toutes les deux une forte condensation capillaire aux pressions relatives de vapeur d'eau,  $p/p_0$ , élevées. La structure ouverte de la silice agrégée présente un isotherme de type II, caractéristique de solides non poreux ou macroporeux, où la couche d'eau adsorbée s'épaissit progressivement. Dans le cas de la silice

monodisperse séchée où le réseau final est proche d'un empilement aléatoire de sphères dures ( $\Phi_v \approx 0.64$ ), l'adsorption sature vers  $p/p_0 = 0.9$ . La saturation de l'isotherme est due à la présence de mésopores qui sont entièrement remplis d'eau à cette humidité relative (isotherme de type IV)<sup>9</sup>. Notons qu'à une humidité relative de 80 % ( $p/p_0 = 0.8$ ), le volume d'eau adsorbé par gramme de silice est identique pour les deux silices. Ceci explique les valeurs similaires de reprise en masse (13 %) obtenues en enceinte climatique à 80 % d'humidité relative pour ces deux systèmes.

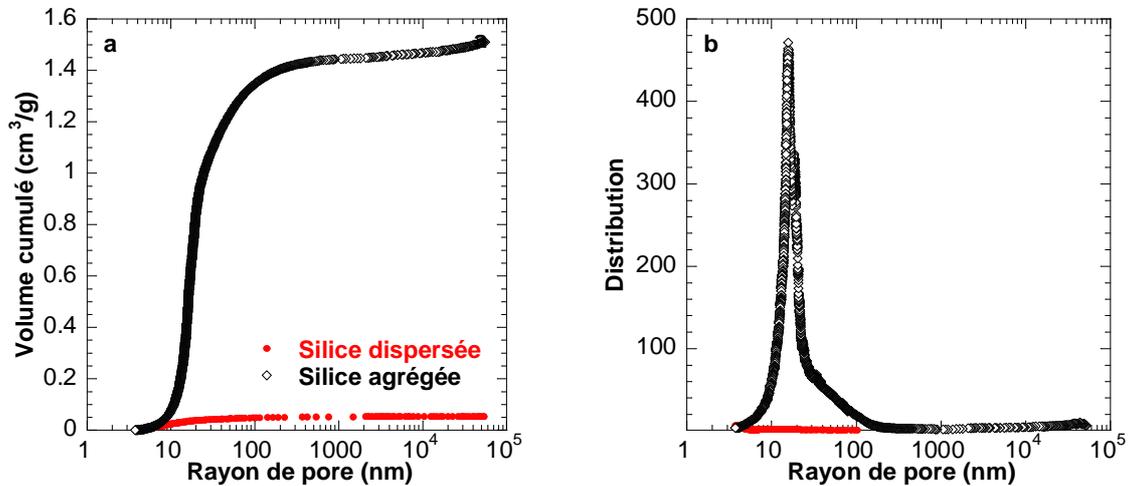
Quant aux pressions relatives faibles,  $p/p_0 < 0.2$ , elles caractérisent l'affinité entre le solide et l'adsorbat<sup>9</sup>. Il s'avère que l'adsorption d'eau est facilitée sur la silice utilisée dans ce chapitre par rapport à la silice modèle dont nous nous étions servis jusqu'alors. Ainsi, bien que toutes deux soient des silices de précipitation et qu'elles possèdent une densité de groupements silanols proche, l'hydrophilie de la surface est différente. Ceci pourrait résulter d'une différence de distribution des groupements silanols entre les deux silices de l'étude<sup>10</sup>.

- Après hydrophobisation par le dimethyldiméthoxysilane, à ratio  $R = 1.5$ , la condensation capillaire est inhibée dans les deux cas. Néanmoins, le volume d'eau adsorbé cumulé est plus faible pour la silice dispersée de par une contribution moindre des sites de haute énergie ( $p/p_0 < 0.2$ ). Les silanols résiduels, dont la distribution surfacique doit différer entre les deux silices, sont responsables de l'écart de volume d'eau adsorbé après hydrophobisation. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de reprises en eau (Figure 3 et Figure 4) où les valeurs au plateau étaient de 6 % pour la silice agrégée hydrophobée et de 3 % pour la silice modèle hydrophobée.

### 1.2.3. Porosité résiduelle après séchage

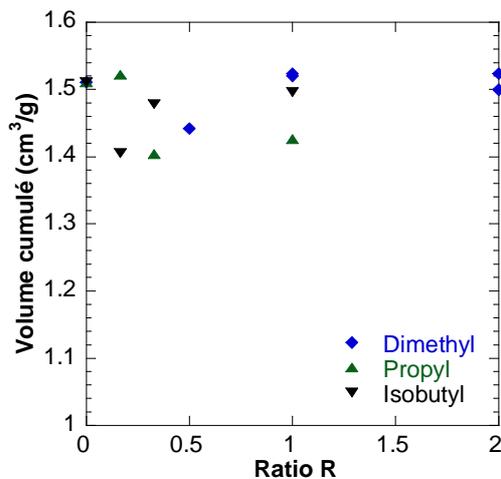
La morphologie des silices influence grandement la porosité résiduelle après séchage à 90 °C des suspensions ( $\Phi_v$  initiale = 0.05). En effet, comme le montre la Figure 6, le volume poreux cumulé final est de l'ordre de 0.05 cm<sup>3</sup>/g pour la silice dispersée et monodisperse, contre 1.5 cm<sup>3</sup>/g pour une silice initialement agrégée. Ces volumes poreux correspondent à des fractions volumiques de  $\Phi_{v\text{-final}} = 0.65$  (densité maximale d'un empilement aléatoire de sphères dures) à  $\Phi_{v\text{-final}} = 0.21$  respectivement. Pour la silice agrégée, le maintien d'une porosité entre 10 et 100 nm traduit l'effondrement des vides inter-agrégats au cours du séchage mais la conservation des vides intra-agrégats. Au cours des chapitres précédents, un volume poreux supérieur à 1 cm<sup>3</sup>/g n'avait pu être obtenu que pour les systèmes fortement consolidés où les particules étaient partiellement fusionnées, empêchant ainsi leur réarrangement les unes par rapport aux autres. Ici, le mécanisme est similaire dans la mesure où, pour la silice agrégée, une couche de silicate est déposée entre les particules élémentaires au cours de la synthèse.

Dans l'optique d'une élaboration de matériaux poreux à base de particules de silice, la silice agrégée et naturellement consolidée se trouve donc être beaucoup plus avantageuse que les silices monodisperses modèles utilisées jusqu'alors.



**Figure 6 :** Influence de la morphologie des silices sur la porosité résiduelle après séchage à 90 °C. (a) Volume poreux cumulé. (b) Distribution de rayons de pores.

Au cours du chapitre 3, nous avons pu mettre en évidence l'augmentation progressive du volume poreux cumulé en fonction de la densité de greffage pour la silice dispersée modèle. Pour la silice agrégée, en revanche, l'hydrophobisation ne présente aucun effet notable sur la porosité résiduelle après séchage (Figure 7). L'effondrement des agglomérats est similaire. Ainsi, bien que le caractère hydrofuge des poudres sèches ait été confirmé par les mesures d'adsorption d'eau, la résistance vis-à-vis des pressions capillaires n'est pas améliorée.



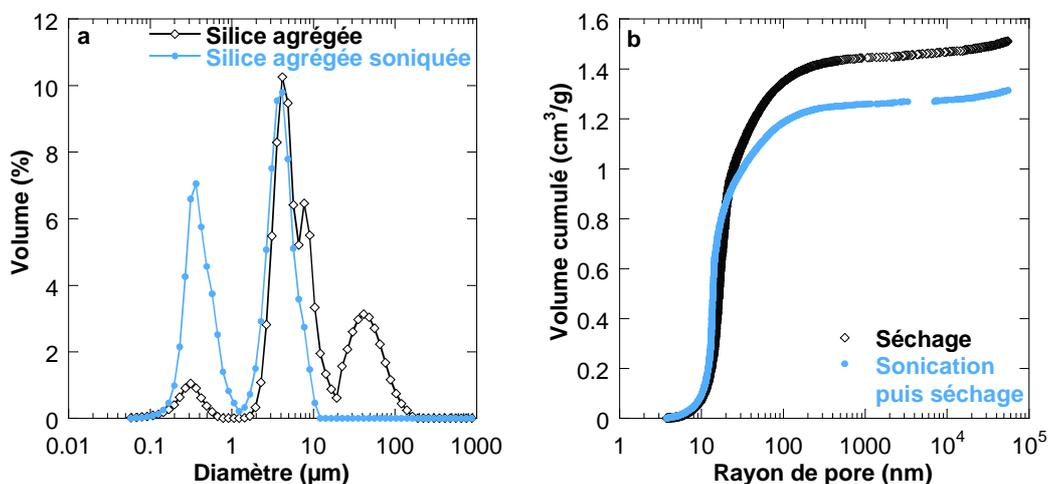
**Figure 7 :** Evolution du volume poreux cumulé final en fonction du ratio R introduit et de la nature du précurseur, pour la silice initialement agrégée.

## 2. Autres paramètres

### 2.1. Influence de la sonication

L'influence de la sonication des agglomérats présents dans la silice précipitée utilisée ici a été évaluée en termes de taille des objets en suspension (Figure 8-a) et de porosité résiduelle après séchage (Figure 8-b). La poudre de silice, mise en suspension dans l'eau par simple agitation mécanique, présente trois populations de diamètres moyens 300 nm, 4  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  correspondant respectivement aux agrégats irréversibles, agglomérats et floccs mal dispersés. La fraction volumique d'agglomérats est la plus importante dans ce cas. Après sonication, un décalage vers les petits objets est observé dans la mesure où la proportion d'agrégats augmente fortement et où les agglomérats restants sont mieux dispersés (absence de floccs). La rupture des liaisons faibles inter-agrégats, engendrée sous ultrasons, n'est que partielle.

Après séchage de ces deux systèmes, les mesures de porosimétrie au mercure reflètent une densification plus importante lorsque qu'une étape de sonication est réalisée préalablement. De par la désagglomération partielle de la suspension, le réarrangement des objets est facilité sous contrainte. Il est donc plus judicieux de maintenir dans la suspension des structures très ouvertes et polydisperses.

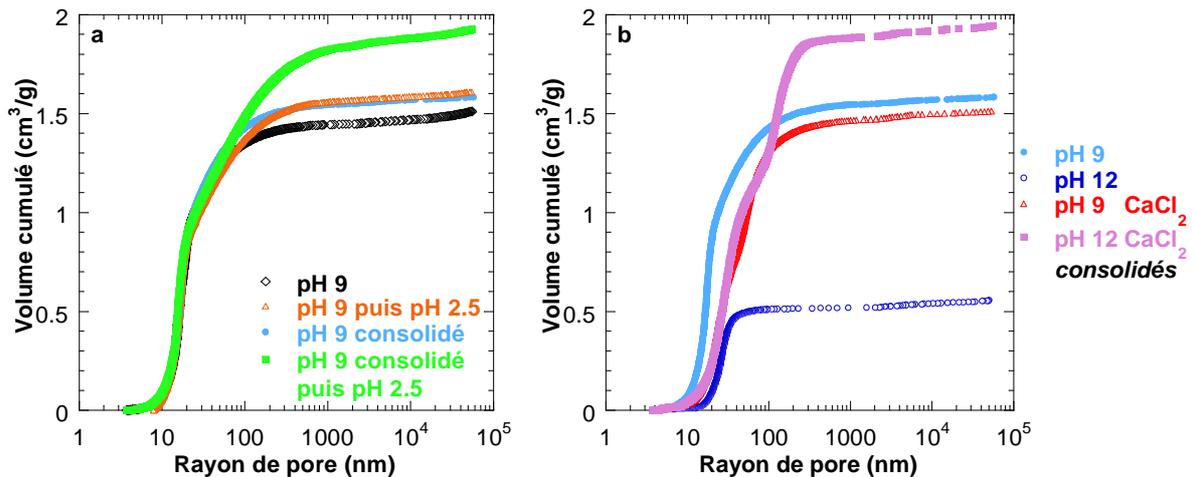


**Figure 8 :** (a) Influence de la sonication sur la distribution granulométrique de la silice précipitée utilisée. (b) Impact sur la porosité résiduelle après séchage. Paramètres de sonication : 400 W – 20 kHz pendant 2 min.

### 2.2. Influence de la consolidation thermique, du pH et de la force ionique

Au cours du chapitre 4, nous avons étudié l'influence de la consolidation thermique (96h à 98  $^{\circ}\text{C}$ ), du pH, de la force ionique ainsi que de la nature des ions ajoutés sur la

résistance au séchage de silices dispersées modèles, hydrophiles ou hydrophobées. Pour rappel, en l'absence de chlorure de calcium, seule la consolidation à pH 12 permettait une reprécipitation des silicates efficace au niveau des contacts entre particules. Des volumes poreux de l'ordre de  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$  pouvaient ainsi être atteints. L'ajout de chlorure de calcium, quant à lui, conduisait à une porosité de l'ordre de  $2.5 - 3 \text{ cm}^3/\text{g}$  après consolidation thermique dès pH 9. Afin d'étudier la transposabilité ou non de ces protocoles, des échantillons ont été préparés avec la silice précipitée agrégée dans les mêmes conditions.



**Figure 9 :** (a) Influence de la consolidation thermique (96 h à 98 °C) et/ou de l'abaissement du pH sur la porosité après séchage des suspensions à 90 °C. (b) Influence du pH et de l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 1.9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) sur la porosité résiduelle après séchage, pour des suspensions consolidées (96 h à 98 °C).

La suspension de silice, non soniquée et à pH = 9, présente une porosité résiduelle de l'ordre de  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . L'influence de la consolidation thermique et/ou de l'abaissement du pH au niveau du point isoélectrique de la silice est présentée en Figure 9-a. Diminuer le pH à 2.5 avant séchage, dans le but de réduire la charge de surface des particules et l'épaisseur de la couche de contre-ions hydratée, assure une faible augmentation du volume poreux final ( $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Il en est de même avec une consolidation thermique à pH = 9, où le mécanisme de dissolution-reprécipitation est cette fois responsable du gain. Combiner les deux effets, à savoir effectuer un renfort des contacts entre particules (① consolidation thermique à pH = 9) et écranter les répulsions entre objets (② diminution du pH), permet d'obtenir une structure poreuse de volume  $1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Notons finalement que la reprécipitation de silicates au niveau des contacts entre particules reste faible dans la mesure où la distribution de rayon de pores, pour  $r < 20 \text{ nm}$ , est identique pour les quatre situations décrites.

La consolidation thermique à pH 12 s'accompagne, de façon reproductible, d'une densification très forte lors du séchage de la suspension. La Figure 9-b permet de constater que le volume poreux passe de  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  (pH 9) à  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$  (pH 12). Le décalage de la taille

des pores vers les valeurs élevées traduit la forte re-précipitation des silicates au niveau des contacts entre particules et le « lissage » de la structure à l'échelle de la particule élémentaire. La densification du réseau à pH 12 reflète la trop forte amplitude du mécanisme de dissolution-re-précipitation dans ces conditions, conduisant, non pas au renfort désiré de la structure ouverte des agglomérats, mais à l'obstruction de la porosité que l'on souhaitait conserver. Par comparaison avec la silice modèle utilisée dans les chapitres précédents où ces conditions expérimentales étaient optimales, la différence pourrait venir du diamètre moyen des particules élémentaires (26 nm pour la silice modèle contre 13 nm pour la silice précipitée). La solubilité de la silice augmente en effet pour des particules possédant une courbure élevée à savoir des particules de petite taille<sup>11</sup>. Une optimisation du pH ainsi que de la durée du traitement thermique serait donc envisageable pour la silice précipitée où la vitesse de dissolution est plus élevée. Quant à l'ajout de chlorure de calcium pour renforcer les structures ouvertes par dépôt de silicates de calcium hydratés, une augmentation significative du volume poreux final (1.9 cm<sup>3</sup>/g) est observée à pH 12. Les gradients de pH dans la suspension et l'hétérogénéité des dépôts de silicates de calcium formés sont probablement responsables du gain observé.

### ***2.3. Interactions silice - POE***

Pour finir, la floculation par pontage de la silice précipitée en présence de POE de masse molaire 10<sup>6</sup> g/mol a été réalisée dans les mêmes conditions que celles du chapitre 5. L'influence du pH ainsi que de la force ionique a été étudiée également. Le gain de volume poreux maximal, de 1.5 cm<sup>3</sup>/g à 1.9 cm<sup>3</sup>/g a été obtenu à pH 2.5 lorsque les interactions de type liaisons hydrogène sont favorisées et que les répulsions électrostatiques sont écrantées<sup>12</sup>.

## **Conclusion**

Nous avons cherché, au cours de ce chapitre, à transposer les différents résultats obtenus pour une silice modèle, dispersée et monodisperse, à une silice de précipitation dont l'architecture agrégée est beaucoup plus complexe.

Concernant l'hydrophobisation tout d'abord, nous avons pu constater une forte diminution de l'efficacité de greffage par des précurseurs monofonctionnels, dus aux problèmes d'accessibilité et de diffusion du silane au sein d'une structure agrégée. Bien que l'utilisation de précurseurs multifonctionnels permette de s'affranchir de la géométrie de surface, l'adsorption d'eau demeure toujours plus importante que pour le système modèle. Nous expliquons cette différence de résistance à l'eau par la nature de la surface, notamment la distribution des groupements silanols qui est propre à chaque silice. L'hydrophobisation ne

permettant pas de protéger efficacement tous les silanols, l'affinité pour l'eau sera fonction de l'état de surface initial des silices considérées. Il en résulte une reprise en masse, à 25 °C et 80 % d'humidité relative, de 6 % pour la silice agrégée et de 3 % pour la silice modèle après hydrophobisation.

Concernant la porosité résiduelle après séchage, l'intérêt premier d'une silice de précipitation agrégée et consolidée est la présence intrinsèque de vides intra-agrégats incompressibles qui conduisent à un volume poreux de l'ordre de 1.5 cm<sup>3</sup>/g. Cette porosité est déjà nettement supérieure à celle obtenue par l'empilement compact des silices modèles utilisées précédemment. L'influence de l'hydrophobisation, du pH, de la consolidation thermique ou de l'adsorption de POE a été étudiée. Étonnamment, il s'avère que le gain de porosité demeure assez faible et que le maximum de 1.9 cm<sup>3</sup>/g reste très inférieur aux valeurs mesurées dans le cas de la silice modèle (3 à 4 cm<sup>3</sup>/g). La différence de diamètre moyen des particules élémentaires pour les deux silices considérées peut expliquer les fortes disparités de porosité après consolidation thermique à pH 12. Néanmoins, pour les autres conditions expérimentales, le manque de gain doit plutôt être attribué au procédé de fabrication des poudres de silice précipitée commerciales. En effet, le protocole de synthèse ainsi que les étapes de filtration, séchage et broyage imposent déjà la structure des agrégats et de leur empilement. Il semble donc compromis de pouvoir gagner du volume poreux en modifiant les interactions entre ces objets de structure figée. Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus pour des suspensions qui n'ont pas été soumises aux étapes de filtration et séchage (slurry).

## Bibliographie

1. Vandervoort, P.; Gillisdamers, I.; Vrancken, K. C.; Vansant, E. F., Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl-groups on the surface of silica-gel. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991**, 87, 3899-3905.
2. Feher, F. J.; Newman, D. A., Enhanced silylation reactivity of a model for silica surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 1931-1936.
3. Kawai, T.; Tsutsumi, K., Reactivity of silanol groups on zeolite surfaces. *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, 992-998.
4. McGovern, M. E.; Kallury, K. M. R.; Thompson, M., Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir* **1994**, 10, 3607-3614.
5. de Monredon-Senani, S., Thèse de doctorat de l'Université Paris VI : "Interaction Organosilanes / Silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux.". **2004**.
6. An, D. M.; Wang, Z. C.; Zhao, X.; Liu, Y.; Guo, Y. P.; Ren, S. X., A new route to synthesis of surface hydrophobic silica with long-chain alcohols in water phase. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 369, 218-222.
7. Dion, M.; Rapp, M.; Rorrer, N.; Shin, D. H.; Martin, S. M.; Ducker, W. A., The formation of hydrophobic films on silica with alcohols. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 362, 65-70.
8. Paquien, J. N., Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon : "Étude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/silice". **2003**.
9. Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Sciences de l'ingénieur* P1050.
10. Yazaydin, A. O.; Thompson, R. W., Molecular simulation of water adsorption in silicalite: Effect of silanol groups and different cations. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 123, 169-176.
11. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley: 1979.
12. Lintingre, E., Rapport de stage : "Agrégation contrôlée de particules minérales en vue de l'élaboration de matériaux nanoporeux". **2010**.

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié, au cours de ce travail, la possibilité d'élaborer des matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silice en milieu aqueux. Après séchage, les caractéristiques recherchées du matériau final sont une importante porosité, une taille de pores submicronique ainsi qu'une bonne résistance à l'adsorption d'eau. Pour ce faire, l'hydrophobisation des particules de silice a été choisie comme voie de déstabilisation afin d'apporter un caractère hydrofuge simultanément au système. L'élaboration de matériaux poreux en voie liquide pose également le problème du séchage et des forces capillaires susceptibles d'effondrer la structure. L'hydrophobisation de gels de silice étant connue pour limiter voire inhiber l'effondrement<sup>1</sup>, nous nous sommes demandé s'il en était de même pour le séchage de suspensions aqueuses d'agrégats de silice hydrophobée. Notre démarche expérimentale a consisté en l'étude des structures agrégées formées en suspension, de leur effondrement au cours du séchage, de la porosité résiduelle à l'état sec et des propriétés hydrofuges finales. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la porosimétrie au mercure ont permis de caractériser la structure des différents systèmes tandis que des mesures d'adsorption d'eau ont permis d'en évaluer le caractère hydrofuge.

Dans un premier temps, l'hydrophobisation des particules de silice par le triméthylméthoxysilane, en milieu hydro-alcoolique puis purement aqueux, a été conduite afin de relier précisément la densité de greffage et les mesures d'adsorption d'eau. Les précurseurs monofonctionnels assurent en effet une réaction de greffage modèle dans la mesure où leur condensation ne peut avoir lieu qu'avec les groupements silanols en surface des particules (produit d'auto-condensation non réactif). L'efficacité du greffage, évaluée par RMN MAS <sup>1</sup>H de façon simple et reproductible, est fortement dépendante du pH de la dispersion et de la proportion d'eau dans le milieu. Nous avons interprété l'influence du pH sur l'efficacité du greffage et sur la stabilité colloïdale par une accessibilité réduite des greffons dans les structures fortement agrégées. La densité maximale de greffage, de l'ordre de 1.6 greffons/nm<sup>2</sup> est cohérente avec les données de la littérature<sup>2</sup>. Néanmoins, le rendement du greffage dans ces milieux fortement aqueux demeure très faible (1-2 %). Concernant l'adsorption d'eau, nous avons mis en évidence l'inhibition de la condensation capillaire dès 1 greffon/nm<sup>2</sup>. Le pourcentage de reprise en eau, à 25 °C et 80 % d'humidité relative, est alors de 3-4 % wt.

L'utilisation de précurseurs multifonctionnels a permis d'atteindre des rendements de greffage nettement plus élevés. En milieu purement aqueux, la condensation au niveau des

silanols de surface s'accompagne irrémédiablement d'une polycondensation verticale susceptible de ponter de façon covalente les particules. Néanmoins, grâce au protocole de greffage mis en place, la condensation en surface des particules est favorisée jusqu'à ce que, pour des contraintes stériques, l'excédent de précurseur induise cette polycondensation verticale incontrôlée. Il s'ensuit une agrégation progressive avec la densité de greffage, caractérisée par SAXS et Cryo-MET. Le suivi cinétique du séchage de ces suspensions a montré comment la modification des forces d'interaction pouvait impacter la nature de l'empilement des particules sous contrainte. Partant d'une silice hydrophile où les interactions électrostatiques répulsives ordonnent les particules jusqu'à conduire à un empilement proche de l'empilement aléatoire de sphères dures, l'hydrophobisation induit une agrégation beaucoup plus précoce et une distribution des positions des particules plus désordonnée. Aux fortes densités de greffage, les agrégats fractals ne s'effondrent qu'au cours de l'entrée d'air dans le réseau poreux. L'effondrement se poursuit jusqu'à ce que la formation d'un squelette fractal suffisamment résistant puisse supporter les pressions supérieures. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux précédents de Madeline et al.<sup>3</sup> ou Parneix et al.<sup>4</sup> par exemple. Les défauts d'empilement et vides résiduels maintenus par cette charpente rigide sont à l'origine de la porosité résiduelle mesurée par porosimétrie au mercure. Le volume poreux final passe alors de 0.05 cm<sup>3</sup>/g pour la dispersion de silice hydrophile à 0.8 cm<sup>3</sup>/g environ pour la suspension de silice fortement hydrophobée. Concernant le caractère hydrofuge, les mesures d'adsorption d'eau sont en très bon accord avec celles obtenues lors de l'hydrophobisation modèle par le triméthylméthoxysilane. Ceci traduit la protection efficace de la surface des particules malgré l'inhomogénéité du greffage associée aux précurseurs multifonctionnels.

Au vu de l'effondrement encore trop important lors de l'entrée d'air dans le réseau poreux, une étape supplémentaire d'agglomération des pré-agrégats hydrophobes formés a été réalisée. L'hydrophobisation des silices conduit à une modification de la réponse des suspensions aux variations de pH, force ionique et valence des ions. Par exemple, tandis que l'augmentation de la force ionique induit pour les silices hydrophiles un comportement de sphères dures (de type Percus-Yevick), les silices hydrophobées donnent des structures agrégées de taille supérieures à 600 nm. Cependant, dans tous les cas obtenus, la porosité après séchage reste de l'ordre de 1 cm<sup>3</sup>/g. Dès lors, un traitement thermique a été effectué à différents pH afin d'accélérer la dissolution de la silice et la re-précipitation des silicates au niveau des contacts entre particules. A pH 9, l'étude de la résistance au séchage des agrégats consolidés n'a montré qu'un renfort partiel dans la mesure où le maintien notable de la surface des pores (SAXS) ne se retranscrivait pas efficacement sur le volume poreux mesuré par intrusion au mercure. Nous avons attribué cette différence au fait que la présence de renforts au niveau de certains contacts entre particules permettait de bloquer la rotation des silices les unes sur les autres, conservant ainsi la nature fractale de l'interface silice-médium

(eau → air) mais ne pouvant empêcher l'effondrement des pores au niveau des zones moins renforcées qui cèdent sous les pressions capillaires appliquées (pour rappel voir Figure 11 du chapitre 4). A pH 12 en revanche, le mécanisme de dissolution-reprécipitation est suffisant pour atteindre des volumes poreux de l'ordre de  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dans le cas de l'ajout de  $\text{CaCl}_2$ , l'efficacité de la consolidation thermique observée dès pH 9 est attribuée aux gradients locaux de pH qui favorisent la formation de silicates de calcium renforçant la structure, mêmes si ces derniers n'ont pas pu être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques. Des expériences complémentaires, dans des conditions plus homogènes où les gradients de pH sont minimisés, seraient nécessaires pour quantifier le rôle des oxydes formés sur la résistance au séchage. Enfin, en ce qui concerne le caractère hydrofuge des matériaux séchés, laver l'excédent de sels permet d'abaisser significativement la proportion d'eau adsorbée.

Dans une optique similaire d'agglomération-consolidation thermique des silices hydrophobées, le poly(oxyde d'éthylène) POE a été étudié. Le système en présence de silice hydrophile ayant été largement étudié par Babayan et al.<sup>5</sup>, nous avons cherché à comprendre l'influence de la chimie de surface des particules sur la nature des interactions silice-POE et sur la résistance au séchage. Il s'avère que l'hydrophobisation partielle des particules et le caractère amphiphile de la surface favorise l'interaction silice-POE. En effet, elle a lieu dans ce cas, à la fois par le biais de liaisons hydrogène et par le biais d'interactions hydrophobes. La consolidation thermique à pH 9, quant à elle, s'accompagne systématiquement d'une densification des systèmes silices hydrophobées-POE tandis que les défauts d'empilements sont plus importants pour les systèmes silice hydrophile-POE. Nous avons interprété cette différence par la lubrification accrue des contacts entre particules hydrophobées par le polymère encore partiellement hydraté dans des conditions proches des conditions  $\theta$ . Nous basons cette interprétation sur l'adsorption plus forte du polymère à la surface des silices hydrophobées, augmentant par la même occasion le seuil d'éjection du polymère au niveau des zones confinées entre deux particules. Des mesures d'énergie d'adsorption à  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  et de pressions d'éjection permettraient de confirmer cette hypothèse.

Enfin, au cours du dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons cherché à transposer les différents résultats obtenus sur une dispersion de silice modèle à une silice agrégée et polydisperse. La détermination de l'efficacité de la réaction de greffage par des précurseurs monofonctionnels et multifonctionnels a permis de mettre en avant les problèmes d'accessibilité des greffons dans des architectures complexes. Dans ces structures agrégées où la portée des différentes interactions est faible devant la taille des objets et où la majorité de la porosité est déjà imposée par le protocole de synthèse (fusion des particules, empilement des agrégats lors de la filtration et du premier séchage), le gain de volume poreux associé aux différentes voies de structuration testées demeure faible.

En résumé, grâce à ces nombreuses voies d'agrégation et de consolidation testées, nous avons pu mettre en avant l'importance de la nature des contacts entre particules sur les réarrangements opérés au cours du séchage. En particulier, la forte couche d'hydratation associée à l'ajout de sel monovalent ou de POE assure une lubrification des contacts et un empilement facilité des particules de silice. Ces systèmes présentent un effondrement de la surface totale ainsi que du volume des pores au cours du séchage. Faciliter la coagulation en augmentant la valence des ions introduits ou en ajoutant des précurseurs hydrophobes multifonctionnels capables de connecter les particules s'accompagne d'un blocage plus important de la structure. Il s'avère alors très facile, par renfort partiel de certains points de contact, de conserver l'interface fractale entre le réseau de silice et le médium environnant (eau → air). Le maintien de la surface des pores peut être observé par SAXS. Néanmoins, le volume des pores ne sera conservé efficacement qu'en induisant une fusion conséquente des particules, auquel cas les particules élémentaires au sein des agrégats ne peuvent se réarranger durant le séchage.

Parmi les multiples voies d'agrégation des particules de silice, l'hydrophobisation en milieu aqueux s'avère intéressante. Il est possible en effet de moduler la portée des interactions répulsives et attractives ou même d'induire un pontage covalent entre les particules lors de l'ajout de précurseurs multifonctionnels en excès. Une fois séché, le réseau de silice hydrophobé présente en plus une diminution de l'adsorption d'eau à sa surface jusqu'à l'inhibition de la condensation capillaire au-delà de 1 greffon/nm<sup>2</sup>. Néanmoins, concernant la résistance au séchage, nos résultats semblent indiquer que la diminution de l'effondrement est liée davantage aux structures formées en suspension et aux hétérogénéités d'empilement résultantes qu'à une éventuelle inhibition des forces capillaires associée à l'augmentation de l'angle de contact entre le réseau de silice et l'eau. L'étape de consolidation reste nécessaire.

L'échantillon hydrophobé à 3 greffons/nm<sup>2</sup> puis consolidé à pH 12 permet de répondre le mieux aux objectifs annoncés de la thèse.

Les perspectives de ce travail pourraient s'orienter vers :

- la modulation supplémentaire des forces au contact afin d'étendre les gammes de porosité résiduelle après séchage. Il serait intéressant par exemple de faire varier la nature chimique des greffons, ou bien de faire varier la nature des ions monovalents introduits, afin de voir si la résistance des structures est bien liée à l'intensité des forces d'hydratation. En combinant à nouveau la diffusion des rayons X aux petits angles et des mesures de porosité à l'état sec, nous pourrions établir de façon plus précise l'influence de la lubrification des contacts sur les variations relatives de la surface et du volume des pores.

- l'influence de la taille des nanoparticules puisque des études antérieures ont montré que la résistance des agrégats était d'autant plus importante que les particules élémentaires étaient petites<sup>3,6</sup>. Nous pourrions également considérer des particules sphériques du diamètre proche de celui des agrégats de la silice commerciale utilisée au cours du chapitre 6 afin de comparer leur empilement.
- l'influence des paramètres de séchage, comme la géométrie des moules utilisés, la température ou l'humidité relative, afin de modifier la vitesse d'évaporation du solvant à travers la matrice poreuse. Nous avons vu au cours du chapitre 3 qu'une vitesse lente de séchage induisait une densification plus importante du réseau silicique. N'ayant travaillé jusqu'alors que sur des petits volumes (15 mL), il conviendrait de se demander comment des échantillons de plus grandes dimensions, qui sèchent plus lentement, s'effondrent. Par ailleurs, l'apparition de fractures au cours du séchage est liée au temps laissé au matériau pour relaxer les contraintes. Il serait donc intéressant de coupler les mesures de porosimétrie au mercure aux propriétés mécaniques des systèmes secs.
- le blocage de l'effondrement par l'ajout de particules anisotropes telles que des plaquettes d'argile ou des fibres de verre. Ces dernières devraient pouvoir jouer le rôle de charpente au sein de la matrice poreuse. Néanmoins, un compromis entre la résistance offerte (effondrement moindre) et l'occupation des vides résiduels (porosité bouchée partiellement) est à prévoir.

## Bibliographie

1. Hwang, S. W.; Kim, T. Y.; Hyun, S. H., Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130, 295-302.
2. Takei, T.; Yamazaki, A.; Watanabe, T.; Chikazawa, M., Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 188, 409-414.
3. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Bourgerette, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir* **2007**, 23, 1645-1658.
4. Parneix, C., Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté : "Agrégats colloïdaux destinés au renforcement des élastomères". **2006**.
5. Babayan, D.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Ventelon, L.; Hernandez, J., Formation of Rodlike Silica Aggregates Directed by Adsorbed Thermoresponsive Polymer Chains. *Langmuir* **2010**, 26, 2279-2287.
6. Miller, K. T.; Melant, R. M.; Zukoski, C. F., Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: Pressure filtration, centrifugation, and osmotic consolidation. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, 79, 2545-2556.

# ANNEXE 1

## DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Les techniques de diffusion du rayonnement (lumière, rayons X, neutrons) sont particulièrement adaptées à l'étude des systèmes colloïdaux. Le faisceau incident, diffusé au travers de l'échantillon de par les hétérogénéités dans le milieu, donnera ainsi accès à la forme et/ou à l'organisation des particules dans le médium considéré (solvants pour les études en solution, air pour l'état solide). Parmi ces techniques, la diffusion aux petits angles permet de sonder les propriétés structurales de la matière dans la gamme [1 nm - 1  $\mu$ m] environ. Les systèmes agrégés que nous avons étudiés au cours de ce travail pourront donc être décrits à l'échelle de la particule élémentaire mais aussi à l'échelle supérieure (agrégat). La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering, SAXS, en anglais) et la diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering, SANS, en anglais) sont ainsi couramment employées pour étudier la structure de systèmes agrégés. Nous nous sommes exclusivement servis de la première technique (SAXS). Les mesures ont été faites sur la ligne ID02 au synchrotron de l'ESRF (Grenoble) et sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL (CEA Saclay).

### 1. Principe de la mesure<sup>1,2</sup>

Le schéma de principe de la diffusion aux petits angles est représenté en Figure 1. Le faisceau incident, onde plane de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  ( $\|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda$ ), est diffusé selon un angle  $\theta$  par l'échantillon. Le vecteur d'onde du faisceau diffusé est noté  $\vec{k}_d$  ( $\|\vec{k}_d\| = \|\vec{k}_0\|$ ). Le vecteur de diffusion est défini comme  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$  et son module vaut :

$$\|\vec{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{eq.1})$$

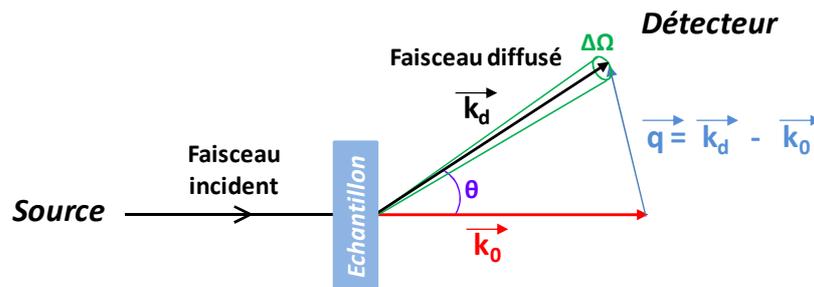


Figure 1 : Schéma de principe de la diffusion aux petits angles.

L'intensité diffusée par l'échantillon, en échelle absolue, vaut :

$$I_{abs}(q) = \frac{1}{h} \times I_{exp}(q) = \frac{1}{h} \times \frac{C_d(q)}{C_0 T \Delta \Omega} \quad (\text{eq.2})$$

où :

$I_{abs}$  est l'intensité diffusée absolue ( $\text{cm}^{-1}$ ) et  $I_{exp}$  l'intensité mesurée ;

$C_0$  et  $C_d$ , le nombre de photons incidents et diffusés respectivement (nombre de coups/s) ;

$T$ , la transmission de l'échantillon ;

$h$ , l'épaisseur de l'échantillon (cm) et

$\Omega$  est l'angle solide, traduisant la surface de projection des photons.

Remarque : Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est inconnue, il n'est possible d'accéder qu'à l'intensité mesurée  $I_{exp}$ .

Dans le cas d'une dispersion de particules, de densité électronique  $\rho_p$ , dans un medium, de densité électronique  $\rho_s$ , l'intensité diffusée se décompose en général en deux fonctions indépendantes  $P(q)$  et  $S(q)$  telles que :

$$I_{abs}(q) = N_p \Delta \rho^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad (\text{eq.3})$$

où :

$N_p$  est la densité numérique en particules de volume individuel  $V_p$  ;

$\Delta \rho^2$ , le contraste de densité électronique :  $\Delta \rho^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$  ;

$P(q)$ , appelé facteur de forme, décrit la forme des particules (géométrie, taille, polydispersité) ;

$S(q)$ , appelé facteur de structure, traduit les corrélations entre les positions des particules dans l'échantillon. Il est relié à la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  des distances interparticulaires  $r$  par l'expression :

$$S(q) = 1 + 4\pi N_p \int_0^{+\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq.4})$$

Le facteur de structure vérifie la condition  $\lim_{q \rightarrow +\infty} S(q) = 1$ , quel que soit le système considéré. Mais en l'absence d'interaction entre particules ou en régime infiniment dilué,  $g(r) = 1$  et donc  $S(q) = 1$  sur toute la gamme de vecteur de diffusion  $q$ .

Enfin, en faisant intervenir la fraction volumique  $\Phi_v$  des particules, on obtient :

$$I_{abs}(q) = \phi_v \Delta \rho^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad (\text{eq.5})$$

Après acquisition du spectre de l'échantillon, le signal d'un témoin enregistré dans les mêmes conditions doit être soustrait. Cette correction consiste à éliminer la contribution du solvant et de la cellule de mesure afin de ne tenir compte que de la diffusion du système colloïdal.

## 2. Analyse des spectres<sup>1,2</sup>

### 2.1. Régime de Guinier ( $q \rightarrow 0$ )

Aux faibles valeurs de  $q$ , le régime de Guinier permet de remonter au rayon de giration  $R_g$  des particules. L'intensité diffusée peut en effet s'écrire sous la forme :

$$I_{abs}(q)_{q \rightarrow 0} \approx I_{abs}(0) \cdot \exp\left(-q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \text{ pour } qR_g \ll 1 \quad (\text{eq.6})$$

Il suffit alors de tracer la courbe  $\ln(I(q)) = f(q^2)$  dans cette gamme de vecteur de diffusion pour remonter à  $R_g$ . Dans le cas particulier de particules sphériques, de rayon  $R$ , on a :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (\text{eq.7})$$

### 2.2. Limite de Porod ( $q \rightarrow +\infty$ )

Aux grandes valeurs de  $q$ , les techniques de diffusion aux petits angles sont sensibles à la quantité de surface totale  $A$  dans l'échantillon de volume  $V$ . Pour un système biphasique, les courbes d'intensité obéissent en effet à la limite de Porod :

$$P_{lim-exp} = \lim_{q \rightarrow +\infty} q^4 I_{exp}(q) = \lim_{q \rightarrow +\infty} q^4 [h I_{abs}(q)] = 2\pi h \Delta \rho^2 \frac{A}{V} \quad (\text{eq.8})$$

Dans le cas d'une dispersion homogène de particules d'aire  $A_p$ , de volume  $V_p$  et de fraction volumique  $\Phi_v$ , la limite de Porod s'écrit:

$$P_{lim-exp} = 2\pi h \Phi_v \Delta \rho^2 \frac{A_p}{V_p} \quad (\text{eq.9})$$

On remarque que la limite de Porod varie comme le produit  $h\Phi_v$ , et donc comme la quantité de particules dans la zone sondée.

Il est à noter que la loi de Porod, prédisant une décroissance de l'intensité en  $q^{-4}$ , est valable pour tout système où la surface séparant les deux phases est bien définie (dispersions colloïdales, empilement dense de particules...). Dans le cas où la surface des objets est fractale, par contre, l'intensité diffusée suit une loi en  $q^{-6+df}$  aux grands  $q$ ,  $2 < df < 3$  étant la dimension fractale de l'interface.

### 2.3. Invariant

L'invariant,  $Q_{abs}$ , est défini comme l'intégrale de l'intensité diffusée absolue. Pour un système biphasique de fraction volumique  $\Phi_v$  en particules :

$$Q_{exp} = h Q_{abs} = h \int_0^{+\infty} I_{abs}(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Delta \rho^2 h \Phi_v (1 - \Phi_v) \quad (\text{eq.10})$$

## 2.4. Détermination expérimentale des facteurs de forme et de structure

En milieu infiniment dilué, les corrélations entre particules sont nulles et  $S(q) = 1$  sur toute la gamme de vecteur de diffusion. On en déduit, d'après l'équation 5, que l'intensité diffusée devient proportionnelle à  $P(q)$ . C'est donc en diluant suffisamment l'échantillon que le facteur de forme des particules est accessible expérimentalement.

$$\text{On a donc : } I_{exp.dilué}(q) = h_{dilué} \Phi_{v.dilué} \Delta\rho^2 V_p P(q) \quad (\text{eq.11})$$

Rappelons que selon l'équation 5:

$$I_{exp}(q) = h \Phi_v \Delta\rho^2 V_p P(q) S(q)$$

Par combinaison avec l'expression de la limite de Porod (eq.9), le facteur de structure  $S(q)$  peut s'exprimer uniquement en fonction de paramètres déterminés expérimentalement :

$$S(q) = \frac{I_{exp}(q)}{I_{exp.dilué}(q)} \times \frac{P_{lim-exp.dilué}}{P_{lim-exp}} \quad (\text{eq.12})$$

## 2.5. Particules sphériques : Facteur de forme

Dans le cas de particules sphériques de rayon  $R$ , le facteur de forme s'écrit :

$$P(q) = \left[ 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (\text{eq.13})$$

En réalité, les particules ne sont pas parfaitement monodisperses. Leur polydispersité est souvent prise en compte par la distribution de Schultz,  $f(R)$  :

$$f(R) = (Z + 1)^{Z+1} \left( \frac{R}{R_{moy}} \right)^Z \frac{\exp\left(-\frac{R}{R_{moy}}\right)}{R_{moy} \Gamma(Z+1)} \quad (\text{eq.14})$$

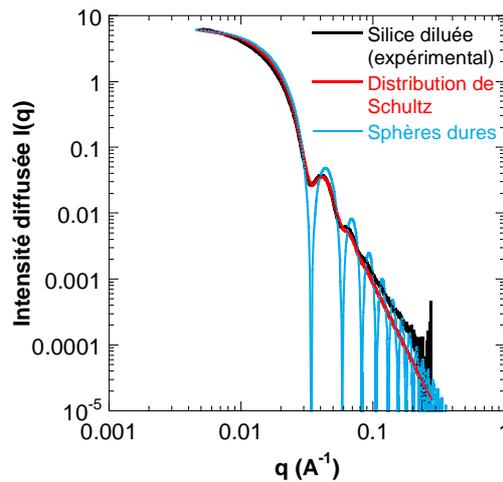
où :

$R_{moy}$  est le rayon moyen des particules ;

$Z = \frac{1-s^2}{s^2}$  avec  $s = \frac{\sigma}{R_{moy}}$  la polydispersité de la distribution ( $\sigma$  : écart-type) ;

$\Gamma$  est la fonction gamma.

L'intensité diffusée de la silice Ludox TM50, en milieu très dilué, est reportée en Figure 2. Un très bon ajustement est obtenu par la distribution de Schultz pour un rayon moyen de 13.2 nm et une polydispersité  $s$  de 0.11. Par comparaison avec le modèle de sphères monodisperses, on réalise que la polydispersité de l'échantillon se manifeste par une atténuation des oscillations à grands  $q$ .



**Figure 2 :** Intensité diffusée de la silice en régime très dilué ( $\Phi_v = 0.005$ ) et sa modélisation par un système de sphères monodisperses ou polydisperses (distribution de Schultz :  $R_{\text{moy}} = 13.2$  nm ;  $s = \sigma/R_{\text{moy}} = 0.11$ ).

## 2.6. Interactions des particules : Facteurs de structure

### 2.6.1. Corrélations répulsives

La fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , pour les corrélations de nature répulsive, oscille autour de zéro aux grandes distances interparticulaires  $r$  du fait du caractère pseudo-périodique des fluctuations de densité électronique. Il en résulte une compensation de l'intégrale de l'équation 4 aux faibles valeurs de  $q$  et donc une dépression de  $S(q)$ . L'amplitude de cette dépression souligne la force des corrélations entre les positions des particules<sup>3</sup>. Nous présentons ci-dessous deux exemples (sphères chargées et sphères dures) où les corrélations sont de nature répulsive.

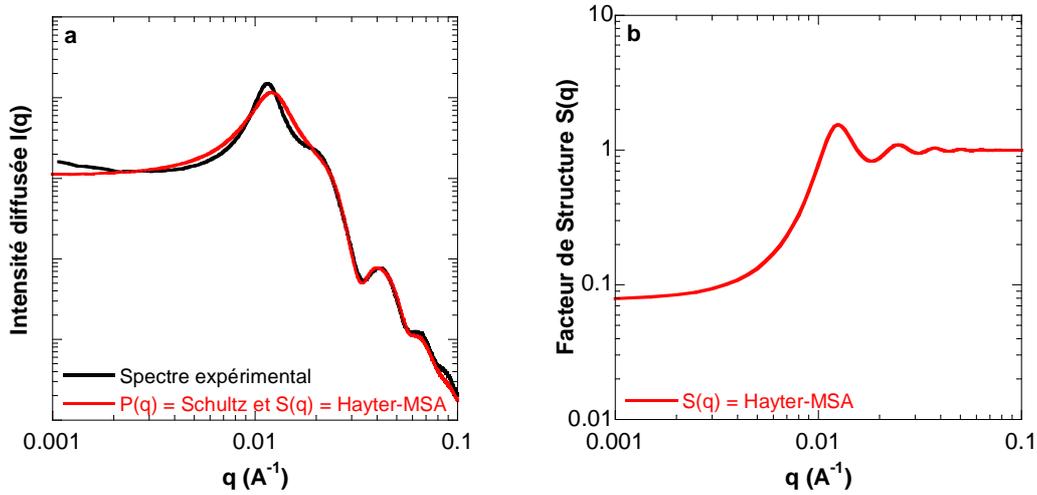
#### a. Sphères chargées : Modèle Hayter-MSA

Le modèle Hayter – MSA (Mean Spherical Approximation)<sup>4</sup>, prend en compte les interactions répulsives entre particules chargées. Il s'avère donc bien adapté aux dispersions de silice à pH9 (forte densité de charge surfacique) et à faible force ionique (longueur de Debye élevée). En pratique, le logiciel SASView<sup>5</sup> a été utilisé pour ajuster le modèle Hayter-MSA à nos courbes expérimentales.

Nous présentons en Figure 3-a l'exemple de l'intensité diffusée d'une dispersion de silice à pH9 et 10 % massique ( $\Phi_v = 0.045$ ). Pour l'ajustement, un modèle de sphères avec une distribution de Schultz est considéré comme facteur de forme. Les différents paramètres du modèle Hayter-MSA, pour le facteur de structure (Figure 3-b), sont reportés dans la légende. Il est à noter que la charge par particule correspond à la charge structurale. Nous avons vu, au cours du chapitre 1 qu'elle était de l'ordre de 0.5 à 1 charge par nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à des

valeurs de 1000 à 2000 pour une particule de rayon 13.2 nm. Nous avons choisi une valeur intermédiaire pour le modèle (1500). La concentration en sels (sels monovalents uniquement) permet de régler la portée des interactions électrostatiques. La valeur de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  est proche de celle évaluée expérimentalement ( $10^{-3} \text{ M}$ ).

Le modèle Hayter-MSA permet de retranscrire l'allure de la courbe. En particulier, le pic de corrélation situé vers  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristique d'un système répulsif concentré, est bien modélisé. La position de ce pic est reliée à la distance interparticulaire moyenne. Aux vecteurs de diffusion inférieurs, le facteur de structure présente une dépression dont l'amplitude est d'autant plus forte que les corrélations entre les positions des particules sont élevées.



**Figure 3 :** (a) Intensité diffusée d'une dispersion de silice, dialysée puis de pH réajusté à pH9, à fraction volumique  $\Phi_v = 0.045$ . Courbe ajustée par un modèle de sphères avec une distribution de Schultz comme facteur de forme ( $R_{\text{moy}} = 13.2 \text{ nm}$  ;  $\sigma/R_{\text{moy}} = 0.11$ ) et par le modèle Hayter-MSA comme facteur de structure (Nombre de charges par particule = 1500 ; Concentration en sels =  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $\Phi_v = 0.045$  ;  $\epsilon_r = 78.5$  et  $T = 298.15 \text{ K}$ ). (b) Facteur de structure par le modèle Hayter-MSA.

### ***b. Sphères dures : Modèle de Percus-Yevick***

Le modèle de Percus-Yevick, quant à lui, décrit l'organisation d'une dispersion de sphères dures, sans interactions entre elles, et donc distribuées de manière aléatoire dans le liquide. Il correspond en réalité au modèle Hayter-MSA pour des sphères de charge nulles. Pour des sphères dures de diamètre  $D$ , séparées d'une distance centre à centre  $d$ , le potentiel d'interaction peut s'écrire comme suit :

$$V(d) = +\infty \text{ pour } d < D \quad (\text{eq.15})$$

$$V(d) = 0 \text{ pour } d \geq D$$

La nature répulsive des interactions est donc liée à l'incompressibilité des sphères dures.

Le facteur de structure peut être calculé de façon exacte<sup>6,7</sup> :

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\phi_v C(qD)} \quad (\text{eq.16})$$

où  $C(qD) = C_0(qD) + C_1(qD) - C_2(qD)$  et  $D$ , le diamètre des particules

$$C_0(qD) = \frac{(1+2\Phi_v)^2 \sin(qD) - qD \cos(qD)}{(1-\Phi_v)^4 (qD)^3}$$

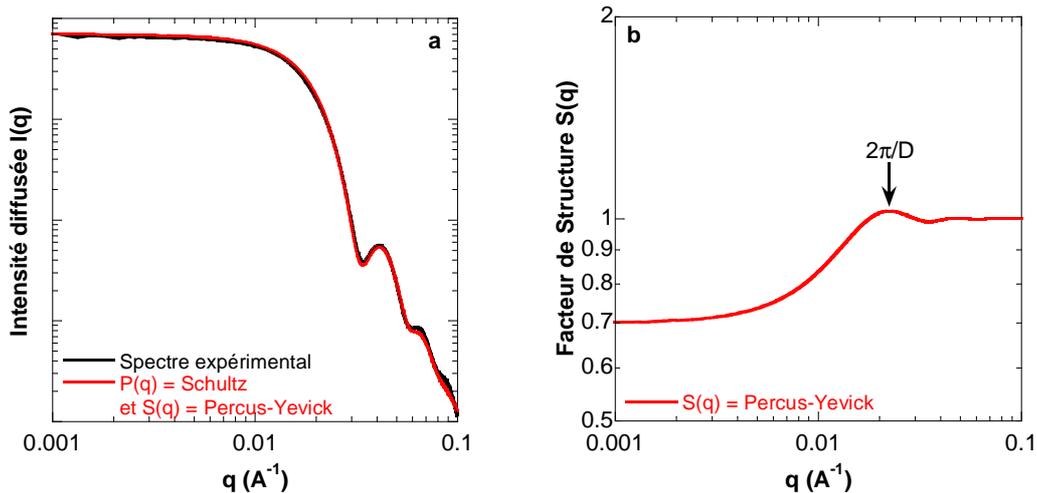
$$C_1(qD) = 6\Phi_v \frac{(1+0.5\Phi_v)^2 (qD)^2 \cos(qD) - 2qD \sin(qD) - 2 \cos(qD) + 2}{(1-\Phi_v)^4 (qD)^4}$$

$$C_2(qD) = \frac{\Phi_v(1+2\Phi_v)^2 (qD)^4 \cos(qD) - 4(qD)^3 \sin(qD) - 12(qD)^2 \cos(qD) + 24qD \sin(qD) + 24 \cos(qD) - 24}{2(1-\Phi_v)^4 (qD)^6}$$

Le modèle de Percus-Yevick peut être appliqué aux dispersions de silice fortement concentrées en sels monovalents. Les répulsions électrostatiques se trouvent en effet écrantées et les particules se comportent comme des sphères dures non chargées.

Nous présentons en Figure 4-a l'exemple de l'intensité diffusée d'une dispersion de silice à pH3, force ionique élevée et une fraction volumique  $\Phi_v = 0.045$ . Un modèle de sphères avec une distribution de Schultz est à nouveau considéré pour le facteur de forme des silices et le modèle de Percus-Yevick est utilisé pour le facteur de structure (représenté en Figure 4-b). Le très bon ajustement des courbes traduit bien le comportement de sphères dures de particules de silice peu chargées (pH proche du point isoélectrique) en présence de sels. Les positions des particules sont très peu corrélées à cette fraction volumique ce qui se manifeste, sur le facteur de structure  $S(q)$ , par la très faible amplitude de la dépression.

Dans le modèle Percus-Yevick, le facteur de structure présente un pic à  $q = 2\pi/D$ . L'amplitude de ce pic est une mesure de l'organisation de la sphère de coordination d'une particule (nombre de particules voisines). Un pic prononcé traduira la présence de 8 à 12 voisins tandis qu'un pic peu marqué soulignera la présence de seulement 3 à 4 voisins<sup>8</sup>.



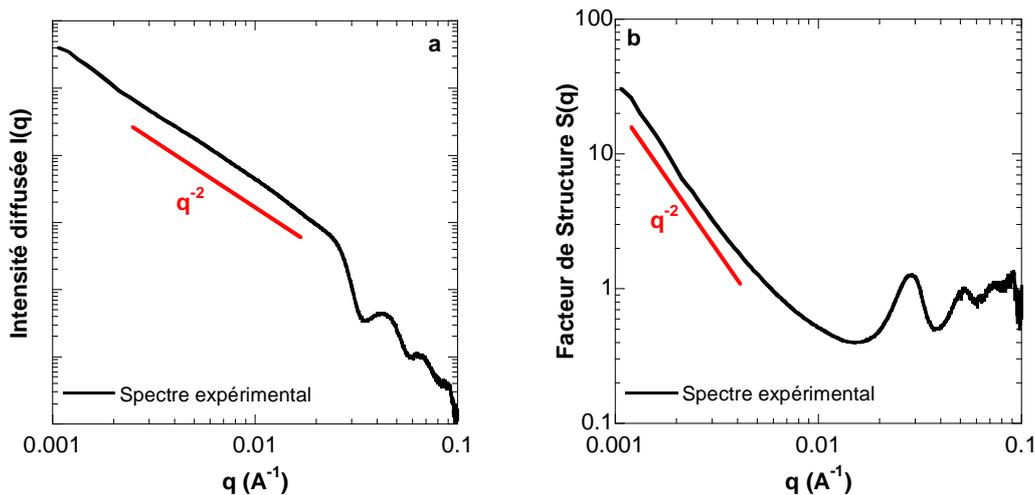
**Figure 4 :** (a) Intensité diffusée d'une dispersion de silice, à pH 3,  $I_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-2}$  M et à fraction volumique  $\Phi_v = 0.045$ . Courbe ajustée par un modèle de sphères avec une distribution de Schultz comme facteur de forme ( $R_{\text{moy}} = 13.2$  nm ;  $\sigma/R_{\text{moy}} = 0.11$ ) et par le modèle Percus-Yevick comme facteur de structure (b).

### 2.6.2. Corrélations attractives

La fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , pour les corrélations de nature attractive, garde une queue positive aux grandes distances interparticulaires  $r$ . La valeur de l'intégrale de l'équation 4 aux faibles valeurs de  $q$  est maximale ce qui se traduit par une augmentation de  $S(q)$ . Dans le cas de structures auto-similaires,  $S(q)$  suit une loi de puissance  $q^{-d_f}$  aux faibles valeurs de  $q$ ,  $d_f$  étant la dimension fractale des objets. Il en sera de même pour l'intensité diffusée de particules sphériques agrégées.

Il est à noter que la densité des structures fractales diminue avec la taille des objets selon la relation<sup>9</sup> : densité  $\propto$  taille  $^{d_f-3}$ .

Nous présentons en Figure 5 l'exemple de l'intensité diffusée et du facteur de structure d'une dispersion de silice fortement hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane. L'ajustement des courbes aux faibles valeurs de  $q$  par une loi puissance renseigne sur la dimension fractale  $d_f$  des agrégats en suspension.



**Figure 5 :** (a) Intensité diffusée et (b) facteur de structure d'une suspension de silice hydrophobée par le diméthoxydiméthylsilane à 3.05 greffons/nm<sup>2</sup>, pH9 et à fraction volumique  $\Phi_v = 0.045$ . La loi de puissance aux faibles valeurs de  $q$  renseigne sur la dimension fractale des agrégats.

## 2.7. Détermination de la fraction volumique

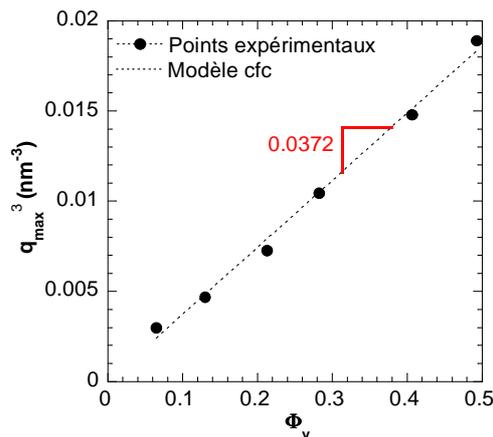
### 2.7.1. Par la position du pic de structure

Dans le cas de systèmes concentrés répulsifs, la position du pic de corrélation est directement liée à la distance  $d_{abc}$  entre les plans cristallographiques les plus denses [a,b,c] :  $q_{max} = \frac{2\pi}{d_{abc}}$ . Dans l'hypothèse d'un réseau cubique faces centrées, de paramètre de maille  $l$ , les plans [1,1,1] sont les plus denses et distants d'une distance  $d_{111} = l/\sqrt{3}$ . Lorsque la fraction

volumique en solide est maximale ( $\Phi_v=0.74$ ), ce paramètre de maille vaut  $l=2\sqrt{2}\cdot R_p$  où  $R_p$  est le rayon de la particule. Goodwin et al.<sup>10</sup> ont considéré le cas de suspensions colloïdales à faibles fractions volumiques dont l'arrangement des particules est de type cfc (système répulsif de sphères monodisperses). Il s'avère alors que la distance entre les plans les plus denses est égale à  $d_{111} = \left(\frac{16\pi}{3\Phi_v}\right)^{1/3} \frac{R_p}{\sqrt{3}}$  et que la fraction volumique  $\Phi_v$  peut être aisément déduite par la position du pic de structure :

$$q_{max}^3 = \left(\frac{2\pi}{d_{111}}\right)^3 = \frac{36\pi^2\sqrt{3}}{(2R_p)^3} \Phi_v \quad (\text{eq.17})$$

La calibration entre ces deux grandeurs a été réalisée sur des échantillons équilibrés à différentes fractions volumiques par pression osmotique. Pour cela, la dispersion commerciale (sans purification préalable) est placée dans une membrane de dialyse 12-14 kDa. Celle-ci est plongée dans une solution aqueuse à 5mM en NaCl de PEG 35000 g/mol (polymère stresser), de masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane de dialyse. La solution extérieure de polymère est changée régulièrement pendant 10 jours afin d'éliminer les ions en excès de la suspension commerciale de silice et d'atteindre l'état d'équilibre. Des concentrations comprises entre 0.5 et 12 wt % en polymère ont ainsi permis d'atteindre une large gamme de fractions volumiques en particules (0.1 – 0.5). Celles-ci sont déterminées *a posteriori* par des mesures d'extrait sec. La relation linéaire obtenue entre  $q_{max}^3$  et  $\Phi_p$  est en accord avec un réseau de type cfc (Figure 6). La pente de la droite permet d'estimer à 12.7 nm le rayon de la silice utilisée, valeur proche de celle obtenue par modélisation du facteur de forme (un rayon de 13.2 nm était obtenu avec une distribution de Schultz).



**Figure 6 :** Courbe de calibration reliant la position du pic de structure à la fraction volumique en particules (● points expérimentaux obtenus par compression osmotique, --- Modèle attendu pour un réseau de type cfc avec une valeur de rayon de 12.7 nm).

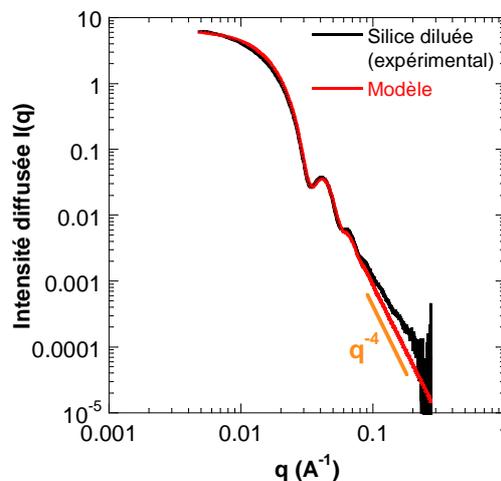
### 2.7.2. Par l'invariant et la limite de Porod :

Lorsque le système considéré s'éloigne du réseau de type cfc idéal et que l'on perd le pic de structure correspondant, la fraction volumique en particules  $\Phi_v$  ne peut plus être déterminée par la courbe de calibration ci-dessous. Dans ce cas, il est possible de considérer le couple invariant et limite de Porod. En effet d'après les équations 9 et 10 et l'hypothèse de particules sphériques ( $A_p = 4\pi(R^*)^2$  et  $V_p = \frac{4}{3}\pi(R^*)^3$ ), on a :

$$\Phi_v = 1 - \frac{3Q_{\text{exp}}}{\pi R^* P_{\text{lim-exp}}} \quad (\text{eq.18})$$

Le rayon des particules de silice  $R^*$  à prendre en compte ici doit nécessairement être obtenu par la même relation. Pour cela, le calcul de l'invariant et de la limite de Porod est effectué sur la silice en régime très dilué, à fraction volumique connue ( $\Phi_v = 0.005$ ), ce qui permet d'estimer le rayon à 8.94 nm. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue lors de la modélisation du facteur de forme par un système de sphères dures polydisperses ( $R = 13.2$  nm). La différence vient de la déviation observée aux grands  $q$  du spectre expérimental par rapport au modèle ( $q^{-4}$ ) qui engendre un écart faible sur l'invariant mais conséquent sur la limite de Porod (Figure 7). L'origine de cette déviation peut être attribuée aux erreurs de soustraction du blanc ainsi qu'à toute rugosité de surface des particules de silice sondée à cette échelle. En effet, bien qu'en principe non-poreuses, les particules de silice précipitées peuvent présenter un gel de silice à leur surface ce qui leur confère une certaine rugosité<sup>11-13</sup>. La détermination de l'aire des particules de silice par la limite de Porod est donc supérieure à celle obtenue dans le cas classique de sphères dures ce qui se traduit par une sous-estimation du diamètre.

**Inconvénient** : Dans le cas de systèmes fortement agrégés où l'intensité diffusée suit une loi de puissance  $q^{-d_f}$  ( $d_f$  étant la dimension fractale des objets), l'invariant est tronqué et la fraction volumique surestimée.



**Figure 7** : Intensité diffusée de la silice non modifiée en régime très dilué ( $\Phi_v = 0.005$ ) et sa modélisation par un système de sphères dures polydisperses (Distribution de Schultz).

### 3. Procédure expérimentale

Les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été faites sur la ligne ID02 au synchrotron de l'ESRF (Grenoble) et sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL (CEA Saclay). Le suivi cinétique de séchage de films minces a été réalisé exclusivement à l'ESRF, en plaçant le détecteur à 2 m de l'échantillon. A cette distance, la gamme de vecteur de diffusion allait de  $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2.7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Les autres expériences ont été menées sur les deux lignes en étendant la gamme de vecteur de diffusion (de  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2.7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ). Pour cela, deux spectres ont été réalisés par échantillon, à des distances détecteur-échantillon de 2 et 8 m, et un raccordement des deux courbes a été effectué. L'acquisition des spectres a été réalisée à température et humidité relative ambiantes.

- Dispersion de silice diluée : La détermination du facteur de forme, on l'a vu, est effectuée expérimentalement sur un échantillon très dilué ( $S(q) = 1$ ). Les mesures ont été faites dans un capillaire fixe en quartz de 2 mm d'épaisseur, sur la dispersion diluée à  $\Phi_v = 0.005$  et sur l'eau pure. La soustraction du blanc (capillaire rempli d'eau) est ainsi de bonne qualité.
- Echantillons très peu visqueux : Les échantillons plus concentrés en silice mais encore très peu visqueux ont été introduits dans des capillaires à usage unique de 1.5 mm d'épaisseur (WJM-Glas, Glas-Technik & Konstruktion). Un capillaire rempli du solvant utilisé (eau ou milieu hydro-alcoolique) fait office de blanc.
- Echantillons peu visqueux à secs : Chaque ligne de SAXS dispose de ses propres cellules de mesure. A SOLEIL, le porte-échantillons de 10 places permet d'enserrer 1 mm de produit entre deux films Kapton. L'entretoise de 1 mm est en téflon et l'ensemble est scellé dans une armature métallique afin d'empêcher le séchage. A l'ESRF, des cellules individuelles sont utilisées. 1 à 2 mm de produit suivant l'espaceur sont introduits entre deux fenêtres de mica. A nouveau, le tout est scellé afin d'empêcher le séchage. Le Kapton et le mica sont assez transparents aux rayons X. Aux spectres expérimentaux seront soustraits ceux d'une cellule vide (dans le cas d'échantillons secs) ou d'une cellule remplie d'eau (dispersions / suspensions / gels).
- Films minces: Le signal de la lame de mica est systématiquement enregistré avant d'effectuer le dip-coating puis soustrait aux spectres des films de silice.

## Bibliographie

1. Glatter, O.; Kratky, O., Small Angle X-Ray Scattering. *Academic Press : New York* **1982**.
2. Feigin, L. A.; Svergun, D. I., Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. *Plenum Press: New York and London* **1987**.
3. Madeline, J. B.; Meireles, M.; Bourgerette, C.; Botet, R.; Schweins, R.; Cabane, B., Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir* **2007**, 23, 1645-1658.
4. Hansen, J. P.; Hayter, J. B., A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions. *Molecular Physics* **1982**, 46, 651-656.
5. <http://www.sasview.org/>.
6. Hansen, J. P.; MacDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*; . Academic Press: New York: 1986.
7. Wertheim, M. S., Analytic solution of the Percus-Yevick equation. *Journal of Mathematical Physics* **1964**, 5, 643-651.
8. Li, J. Q.; Cabane, B.; Sztucki, M.; Gummel, J.; Goehring, L., Drying Dip-Coated Colloidal Films. *Langmuir* **2012**, 28, 200-208.
9. Gregory, J., The density of particle aggregates. *Water Science and Technology* **1997**, 36, 1-13.
10. Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Parentich, A., Optical examination of structured colloidal dispersions. *Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 1580-1586.
11. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley: 1979.
12. Yates, D. E.; Healy, T. W., Structure of silica-electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 55, 9-19.
13. Perram, J. W., Structure of double-layer at oxide-water interface. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1973**, 69, 993-1003.

# ANNEXE 2

## AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1. Diffusion dynamique de la lumière

Le rayon hydrodynamique des particules de silice a été évalué sur un appareil Zetasizer Nano Series de Malvern par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La fonction d'auto-corrélation est modélisée selon la méthode des cumulants.

Les dispersions ont été diluées à 1 % wt et filtrées à 0.45  $\mu\text{m}$ .

### 2. Granulométrie laser

La taille moyenne des systèmes agrégés a été mesurée par granulométrie laser en voie liquide sur un appareil Mastersizer de Malvern. Quelques gouttes de suspension concentrée à 10 % wt sont introduites dans la cellule de mesure remplie d'eau MilliQ et agitée à 1700 rpm.

### 3. Potentiel zêta

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano Series de Malvern par électrophorèse laser Doppler. Le champ électrique  $\vec{E}$ , appliqué à une dispersion de silice, entraîne les particules parallèlement au champ à la vitesse  $\vec{v}$ . La mobilité électrophorétique  $\mu_p$  est définie comme suit :

$$\vec{v} = \mu_p \vec{E} \quad (\text{eq.1})$$

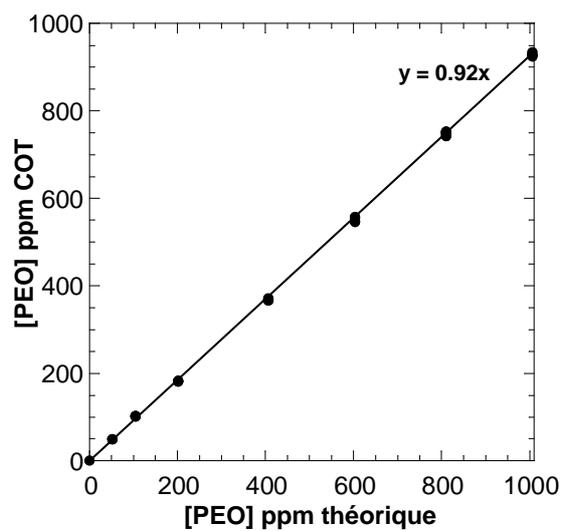
Les dispersions de silice ont été diluées à 1 % wt.

### 4. Analyseur de carbone (COT)

Le tracé des isothermes d'adsorption a été réalisé par adsorption du polymère à la surface des particules de silice, centrifugation et quantification des chaînes macromoléculaires dans le surnageant (non adsorbées). L'appareil TOC-V CSH de la société Shimadzu nous a permis de mesurer la concentration en carbone dans ces échantillons. Brièvement, 20 à 50  $\mu\text{L}$  de solution sont injectés dans une colonne remplie de catalyseur de platine à 650  $^{\circ}\text{C}$ . Le  $\text{CO}_2$  formé est détecté par un spectromètre Infra Rouge Non Dispersif (NDIR). Le détecteur est calibré au préalable par des solutions standards d'hydrogénophthalate de potassium dans la gamme [0 – 1000 ppm] pour assurer des mesures quantitatives. L'appareil étant sensible à toute source de carbone, les échantillons sont usuellement dégazés afin d'éliminer le  $\text{CO}_2$

naturellement dissous. Néanmoins, au vue du caractère amphiphile de certains polymères testés, le dégazage est source d'erreur au niveau du volume injecté (stabilisation des bulles par les polymères). Nous avons donc réalisé les mesures sans dégazage préalable mais en soustrayant le signal mesuré pour l'eau pure correspondant à la quantité de CO<sub>2</sub> dissous (de l'ordre du ppm).

La concentration en polymère est déduite de la courbe d'étalonnage tracée au préalable (voir l'exemple en Figure 1).



**Figure 1** : Courbe d'étalonnage du COT pour le POE 10<sup>6</sup> g/mol.

## 5. Titration Calorimétrique Isotherme (ITC)

Les mesures d'ITC ont été conduites au Laboratoire de Chimie des Polymères (IVRY SUR SEINE – Contact : Gaëlle PEMBOUONG).

## 6. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie d'intrusion au mercure permet de déterminer le volume poreux ainsi que la distribution de taille de pores d'un solide. Le principe consiste à faire pénétrer le mercure, liquide non mouillant, dans la porosité du matériau par application d'une pression croissante. Dans l'hypothèse de pores cylindriques infinis, la pression P est reliée au rayon R des pores par l'équation de Washburn :

$$P = -\frac{2\gamma\cos\theta}{R} \quad (\text{eq.2})$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle du mercure ( $\gamma = 0.48$  N/m) et  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et le matériau (fixé à  $\theta = 140^\circ$ ). A chaque incrément de pression, le volume de mercure introduit dans l'échantillon est mesuré ce qui permet de remonter à la fraction de

pores de rayon  $R$ . Bien entendu, les mesures reposent sur l'hypothèse d'un matériau incompressible dans la gamme de pression considérée.

Les mesures ont été réalisées à Saint-Gobain Recherche (SGR, Aubervilliers) sur des appareils Thermo Scientific Pascal 140 et 240. La gamme de pression, de 0.01 MPa à 200 MPa permet de sonder la porosité entre 50  $\mu\text{m}$  et 3.7 nm de rayon environ. Suivant la fraction volumique en solide des échantillons, entre 50 mg et 300 mg sont introduits dans la cellule de mesure. Afin de limiter l'adsorption d'eau et les erreurs de pesées engendrées, les poudres et monolithes sont maintenus au préalable à 105 °C et sortis de l'étuve au moment de la mesure.

## 7. Microscopie

### ***7.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG)***

La morphologie des particules de silice Ludox TM50 a été évaluée par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG). Les observations ont été faites sur un microscope Hitachi SU-70 à 10 kV au Service de Microscopie Electronique à Balayage de l'Institut des Matériaux de Paris Centre (Jussieu, PARIS – Contact : David MONTERO). En pratique, une dispersion de silice à 1 % massique est déposée par spin-coating sur un wafer de silicium rendu hydrophile (traitement plasma). Aucune métallisation de l'échantillon n'a été nécessaire.

### ***7.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET et Cryo-MET)***

Les observations par microscopie électronique à transmission ont été réalisées à l'aide d'un microscope à canon de champ d'électrons JEOL 2010 FX opérant avec une tension d'accélération de 200 kV à l'ESPCI (PARIS – Contact : Xiangzhen XU). La dispersion de silice, généralement diluée à 1 % massique, est déposée sur une grille de cuivre ultrafine (épaisseur 3 nm, maille 400 mesh) recouverte de Formvar / carbone. La grille est séchée à l'air. Pour étudier la consolidation des particules dans le cas des matériaux séchés, environ 0.1 g d'échantillon a été broyé puis redispersé dans de l'eau MilliQ sous ultrasons (bain US pendant 30 min). Après quelques minutes de repos, 10  $\mu\text{L}$  de surnageant sont déposés sur la grille de cuivre.

L'étape de séchage en microscopie électronique à transmission induit une agrégation incontrôlée des particules (sous l'effet des forces capillaires en jeu). Pour s'en affranchir, des observations Cryo-MET ont également été réalisées sur des dispersions de silice plus ou moins hydrophobées. Après dépôt de 5  $\mu\text{L}$  de dispersion aqueuse, la grille MET est plongée rapidement dans de l'éthane liquide, refroidi par de l'azote liquide. La trempe en température permet de vitrifier l'eau et de figer les particules dans un état proche de celui qu'elles adoptent en solution. Les observations ont été effectuées à basse température (98 K) à l'aide d'un microscope JEOL 2100 HC (Haut Contraste) opérant avec une tension d'accélération de

200 kV au Service de Microscopie Electronique de l'Institut de Biologie Intégrative (Jussieu, PARIS – Contact : Ghislaine FREBOURG).

## 8. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

### 8.1. RMN liquide $^1\text{H}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil Bruker 400 MHz dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) pour les poly(acide acrylique) greffés. Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport au TMS (tétramethylsilane).

### 8.2. RMN du solide (MAS)

Les spectres RMN MAS ont été enregistrés sur un appareil Bruker 500 MHz.

- Pour les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$ , la silice finement broyée est tassée dans un rotor de 2.5 mm de diamètre. L'acquisition est menée à une vitesse de rotation de 29 kHz et les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à l'adamantane.

Temps de recyclage (D1) = 200 s, durée de l'impulsion (P1) = 1.80  $\mu\text{s}$ , nombre de scans (NS) = 1.

- Pour les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  et RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$ , la silice finement broyée est tassée dans un rotor de 5 mm de diamètre. L'acquisition est menée à une vitesse de rotation de 8 kHz et les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à l'espèce  $\text{Q}^8\text{M}^8$ .

RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  :

Temps de recyclage (D1) = 50 s, durée de l'impulsion (P1) = 4.10  $\mu\text{s}$ , nombre de scans (NS) = 1000.

RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$  :

Temps de recyclage (D1) = 200 s, durée de l'impulsion (P1) = 12  $\mu\text{s}$ , nombre de scans (NS) = 200, temps de contact (P15) = 5 ms.

## 9. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée à partir d'un analyseur SDT 2960 de TA Instruments. Sous flux d'air, les silices séchées (20 à 30 mg) sont soumises à une isotherme à 110 °C pendant 20 min afin d'éliminer l'eau adsorbée puis à une rampe de température de 10 °C/min jusqu'à 1150 °C.

## 10. Isotherme d'adsorption d'eau

Les isothermes d'adsorption d'eau ont été effectués par le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (Université de Lorraine, NANCY –

Contact : Cédric CARTERET) à l'aide d'un appareil de volumétrie d'adsorption d'eau. L'échantillon est initialement séché sous vide à 35 °C pendant 15 heures afin de désorber l'eau à la surface des particules de silice.

## **11. Spectroscopie proche infrarouge**

Les spectres proche infrarouge des poudres de silice ont été enregistrés sur un spectromètre FT-NIR MPA Bruker à température et humidité relative ambiante. La poudre est directement étalée sur la sphère d'intégration avant acquisition des données (mesure en réflexion diffuse).

## **12. Profilomètre optique interférométrique**

Le profilomètre optique Microsurf 3D de FOGALE Nanotech a été utilisé afin d'estimer l'épaisseur des couches minces de silice déposées par dip-coating. Pour cela, nous avons mesuré la hauteur de marche entre la couche de silice et le substrat nu (dépôt éliminé à l'aide d'un scalpel).



# ANNEXE 3

## SILICES DE L'ETUDE

### 1. Silice modèle : Ludox<sup>®</sup> TM50

#### 1.1. Données fournisseurs et préparation des dispersions

La silice Ludox<sup>®</sup> TM50 est la dispersion colloïdale modèle utilisée au cours de l'étude. Silice de précipitation, elle est synthétisée par neutralisation d'une solution de silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> avec l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Elle est considérée comme non poreuse. Les données fournisseurs pour le lot acheté sont mentionnées dans le Tableau 1. La stabilité colloïdale de la dispersion est assurée par le pH élevé du milieu.

**Tableau 1** : Données fournisseurs pour la Ludox<sup>®</sup> TM50.

<b>pH</b>	8.9
<b>Silice (% massique)</b>	49.9
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% massique)</b>	0.126
<b>Ratio SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O</b>	218
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	140
<b>Biocide (ppm)</b>	~ 500

Au vue de l'importante force ionique, la dispersion a été systématiquement dialysée contre de l'eau MilliQ avant toute utilisation (Membrane de dialyse de seuil de coupure 12-14 kDa). La purification, suivie par conductimétrie, a été arrêtée lorsque l'eau de dialyse présentait une conductivité inférieure à 15 µS/cm. La concentration finale en silice était alors de l'ordre de 20 % wt.

#### 1.2. Rayon moyen des particules

##### 1.2.1. Techniques de diffusion

Le rayon hydrodynamique R<sub>h</sub> a été évalué par DLS :

$$R_h = 17,2 \text{ nm} \quad \text{PDI} = 0.14$$

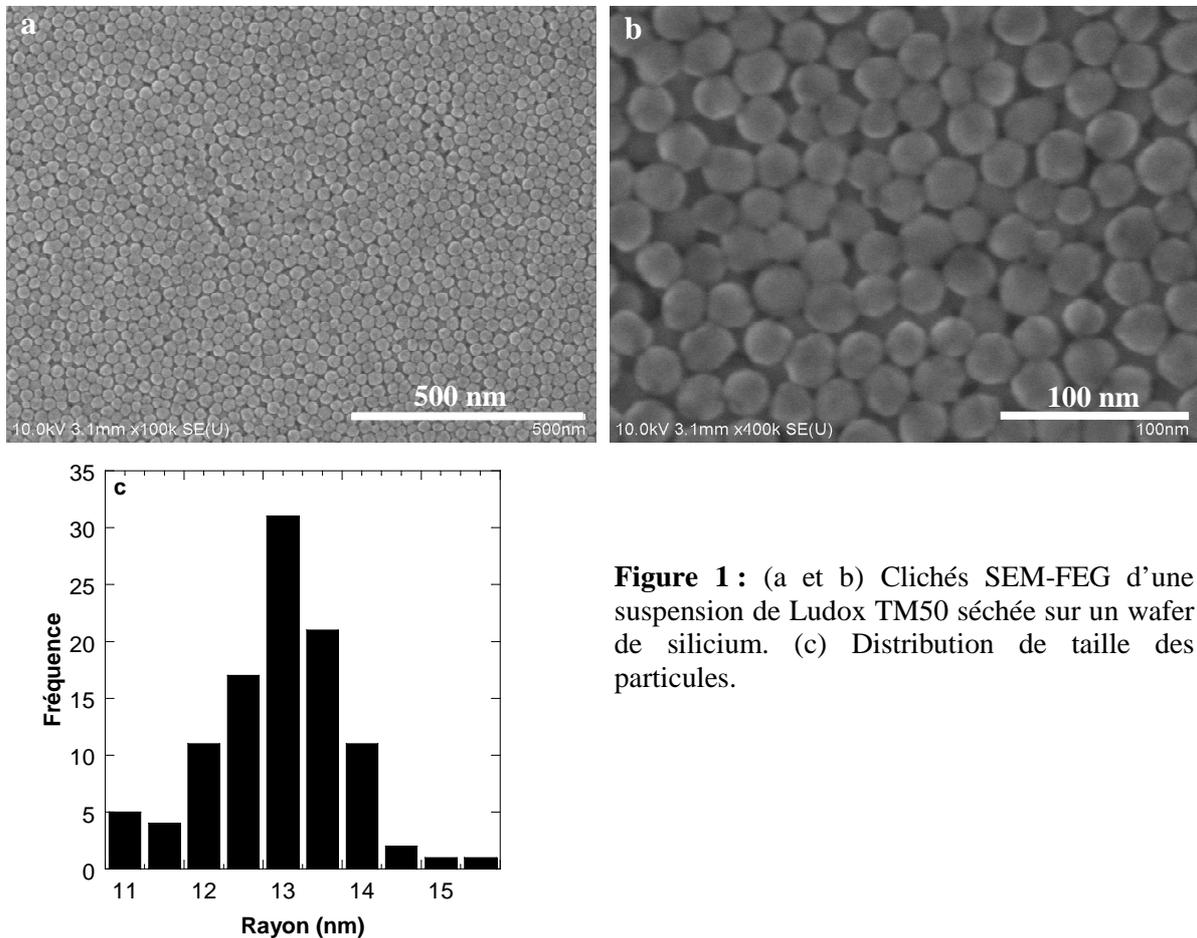
En SAXS, le rayon R<sub>moy</sub> des particules a été estimé par modélisation de l'intensité diffusée d'une dispersion diluée par une distribution de Schultz (voir Annexe 1):

$$R_{\text{moy}} = 13,2 \text{ nm} \quad \sigma/R_{\text{moy}} = 0.11$$

Le rayon hydrodynamique, qui prend en compte la couche d'hydratation des particules, est naturellement plus élevé que le rayon déterminé par SAXS où seule la différence de densité électronique entre les sphères dures de silice et le solvant intervient.

### 1.2.2. Microscopie

Les clichés SEM-FEG témoignent d'un empilement compact des particules dans le film mince déposé. La distribution de taille des particules traduit la faible polydispersité de la dispersion commerciale et un rayon des Ludox<sup>®</sup> TM50 centré autour de 13 nm. Il est à noter que les particules ne sont pas parfaitement sphériques, mais présentent une surface légèrement facettée. Cette non-sphéricité a été souvent observée pour les particules de silice de faible rayon (< 50 nm environ) obtenues par germination-croissance<sup>1,2</sup>.



**Figure 1 :** (a et b) Clichés SEM-FEG d'une suspension de Ludox TM50 séchée sur un wafer de silicium. (c) Distribution de taille des particules.

Un très bon accord est trouvé entre le rayon des particules déterminé par SAXS et par microscopie. En considérant les Ludox<sup>®</sup> TM50 comme des particules de silice parfaitement sphériques et non poreuses, la surface spécifique  $S_{calculée}$  vaut :

$$S_{calculée} = \frac{3}{\rho_{SiO_2} R} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g} \quad (\text{eq.1})$$

où  $\rho_{SiO_2}$  est la densité de la silice (2.2 à 2.3) et R le rayon des particules (13,2 nm).

La valeur de la surface spécifique calculée selon l'équation 1 est largement inférieure à celle mesurée expérimentalement par le fournisseur (Tableau 1). Les différences pourraient être attribuées à la non-sphéricité des particules ainsi qu'à une éventuelle rugosité (gel de silice en surface).

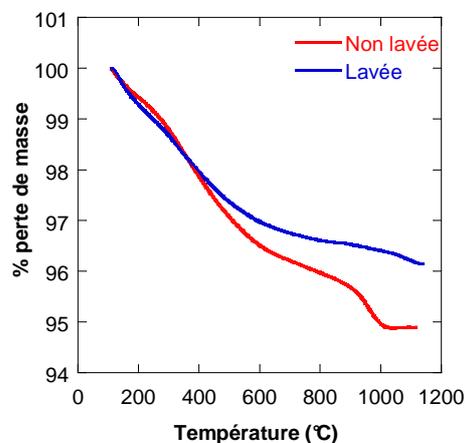
**Nous considérerons au cours de cette étude un rayon moyen des particules de 13,2 nm et une surface spécifique de 140 m<sup>2</sup>/g.**

## 2. Silice agrégée

### 2.1. Préparation des suspensions

La deuxième silice de précipitation, utilisée au cours du chapitre 6, est elle aussi synthétisée par neutralisation d'une solution de silicate de sodium  $Na_2SiO_3$  avec l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Elle possède la structure à trois niveaux « particules élémentaires-agrégats-agglomérats » obtenue à bas pH et forte force ionique. Après filtration et séchage, l'étape de micronisation permet de réduire la taille des agglomérats jusqu'à 4  $\mu m$  environ. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche pulvérulente.

La quantité résiduelle de sels étant importante, la silice a été purifiée par des cycles de centrifugation et redispersion dans de l'eau MilliQ jusqu'à ce que la conductivité du surnageant soit inférieure à 100  $\mu S/cm$ . La suspension à 10 % wt est centrifugée pendant 1 heure à 6000 rpm puis redispersée dans un bain à ultrasons. L'analyse thermogravimétrique, reportée en Figure 2, témoigne d'une perte de masse importante vers 900 °C pour la silice non lavée, corrélée avec la décomposition du sulfate de sodium<sup>3, 4</sup>. Pour la silice lavée, en revanche, la perte de masse est continue sur toute la gamme de température et correspond simplement à la condensation progressive des silanols de surface.



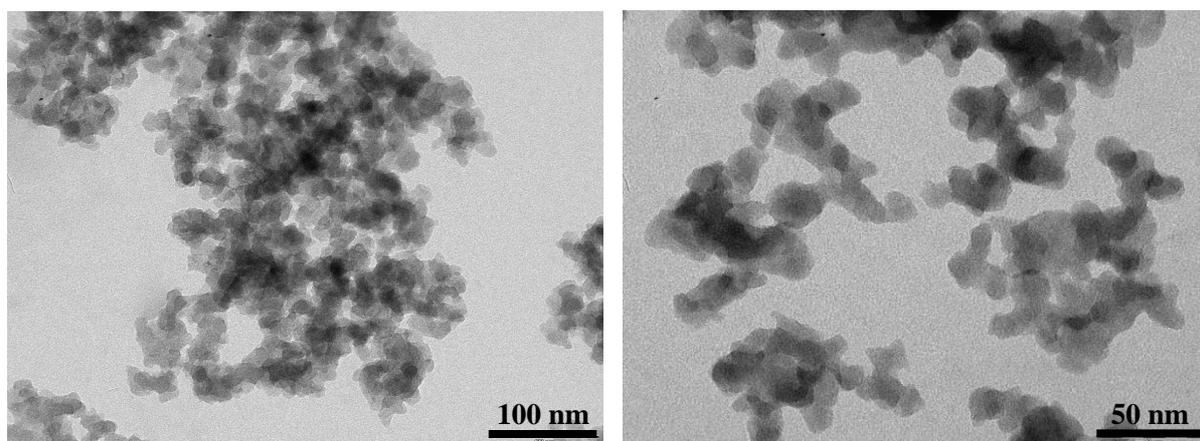
**Figure 2 :** Courbes ATG de la silice agrégée, lavée ou non.

## 2.2. Taille

La distribution granulométrique de la silice soniquée, reportée dans le chapitre 6 (Figure 8-a), nous avait indiqué la présence d'agrégats et d'agglomérats en suspension de diamètres moyens 300 nm et 4  $\mu\text{m}$  respectivement.

Les clichés MET de la Figure 3 permettent de mettre en évidence la fusion des particules élémentaires et donc le caractère irréversible des agrégats. Nous avons estimé le diamètre moyen des particules élémentaires à 13 nm.

**La surface spécifique, quant à elle, est d'environ 160 m<sup>2</sup>/g.**

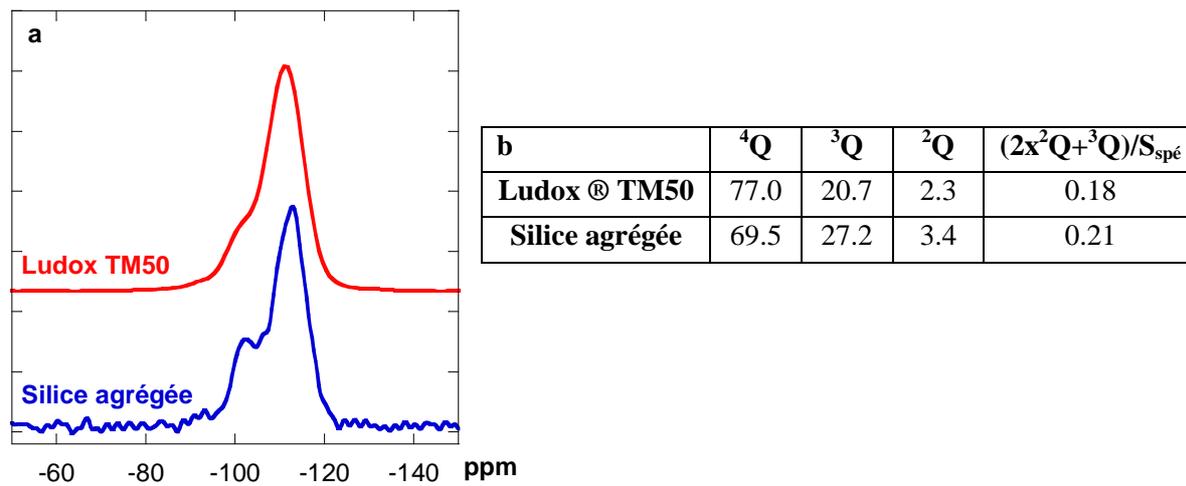


**Figure 3 :** Clichés MET de la silice agrégée.

## 3. Chimie de surface

Les spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si de la silice Ludox® TM50 et silice agrégée sont reportés en Figure 4-a. Leur décomposition en trois gaussiennes centrées vers -110 ppm (<sup>4</sup>Q), -100 ppm (<sup>3</sup>Q) et -90 ppm (<sup>2</sup>Q), réalisée grâce au logiciel dmfit<sup>5</sup>, est résumée ci-dessous. Le ratio des groupements hydroxyyles  $2x^2\text{Q}+^3\text{Q}$  normalisé par la surface spécifique des particules est légèrement plus élevé pour la silice agrégée (+14 %). Aussi, bien qu'il soit délicat de calculer une densité surfacique de groupements silanols par cette technique (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.3), les résultats obtenus semblent indiquer une hydroxylation un peu plus importante pour la silice utilisée au cours du chapitre 6. Les différences demeurent néanmoins assez faibles ce qui était attendu dans la mesure où les deux silices sont des silices de précipitation.

En revanche, aucune information concernant la distribution des silanols en surface n'est mentionnée.



**Figure 4 :** (a) Spectres RMN MAS  ${}^{29}\text{Si}$  pour les deux silices de l'étude. (b) Proportion des atomes de silice  ${}^4\text{Q}$ ,  ${}^3\text{Q}$ ,  ${}^2\text{Q}$  ainsi que le ratio des groupements hydroxyles normalisé par la surface spécifique des deux silices de l'étude.

## Bibliographie

1. Ilekci, P., Thèse de doctorat de l'université de Paris VI : "Protection des surfaces avec un polymère adsorbé". **2000**.
2. Fouilloux, S., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie : "Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation". **2011**.
3. Ebert, W. L.; Rosine, S. D.; Bakel, A. J., Gas evolution during vitrification of sodium sulfate and silica. **1997**.
4. Stern, K. H.; Weise, E. L., High temperature properties and decomposition of inorganic salts. Part 1. Sulfates. *NSRDS-NBS 7* **1966**.
5. <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/default.aspx>.

# ANNEXE 4

## INTERACTIONS SILICE-POLYMERE

Au cours du chapitre 5, nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'hydrophobisation préalable des particules de silice sur la nature des interactions silice-POE. Nous nous sommes également intéressés pendant ce travail à deux autres polymères, de la famille des polyélectrolytes cette fois, et à l'impact de la modification chimique de surface des particules de silice sur l'adsorption des chaînes polymères.

### 1. Silice – PAA greffé

Le poly(acide acrylique) (noté PAA) est un polyélectrolyte faible dont l'adsorption sur une surface est dépendante du pH du milieu. En deçà de son pKa ( $pK_a \approx 4.5^1$ ), les chaînes polymères sont neutres et s'adsorbent majoritairement par le biais de liaisons hydrogène (acide carboxylique accepteur et donneur de protons). Les chaînes se déprotonent avec l'augmentation du pH ce qui assure cette fois une interaction électrostatique si la surface est chargée positivement. En présence d'oxydes tels que  $SiO_2^2$ ,  $TiO_2^3$  ou encore  $Fe_2O_3^1$ , l'adsorption du PAA est d'autant plus importante que le pH est faible et donc que la proportion d'hydroxyles de surface  $-OH$  ou doublement protonés  $-OH_2^+$  est grande. Enfin, la conformation du polymère influe également sur la quantité adsorbée. Elle est maximale pour des PAA de masses molaires élevées qui adoptent une conformation de boucles et trains lorsqu'ils sont adsorbés sur une surface.

Nous avons considéré ici un PAA greffé par de courtes chaînes hydrophiles (POE) ou hydrophobes (groupement alkyle en  $C_{10}$ ) afin d'étudier l'impact de la nature des greffons sur l'adsorption du polymère à la surface de silice hydrophile ou hydrophobée.

#### 1.1. Greffage du PAA - Protocole

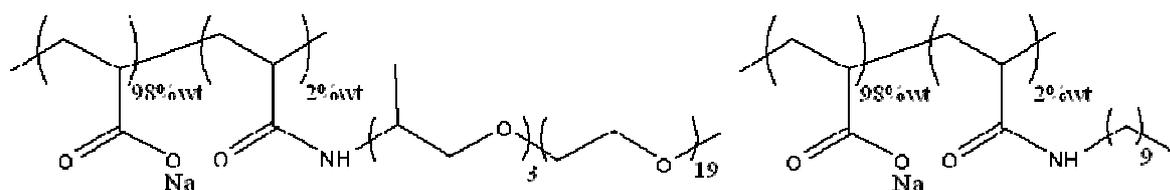
La synthèse est effectuée par couplage peptique entre la fonction acide carboxylique du PAA et une amine ( $NH_2$ -POE ou  $NH_2$ - $C_{10}H_{23}$ ). Seront notés par la suite PAA-g-POE et PAA-g- $C_{10}$  les polymères greffés par de courtes chaînes POE et groupements alkyle  $-C_{10}H_{23}$ . Nous avons choisi de préparer des polymères greffés à 2 % en masse.

PAA-g-POE : 5 g de PAA de masse molaire  $M = 50\ 000$  g/mol sont dissous dans 120 mL de N-méthyl pyrrolidone, NMP, à 60 °C pendant une nuit. 0.42 g de dicyclohexylcarbodiimide et 1.39 g de Jeffamine 1000 ( $NH_2$ -POE), préalablement dissous

dans 10 mL de NMP, sont ajoutés. Le mélange est laissé à agiter pendant une nuit à 70 °C puis refroidi dans un bain d'eau glacée. Après filtration, 25 mL de solution de soude concentrée à raison de 2 équivalents par fonction acide carboxylique du squelette de PAA sont ajoutés goutte à goutte au filtrat. Le polymère déprotoné précipite. Le solide est lavé sur fritté par du méthanol puis séché sous vide pendant une nuit.

PAA-g-C<sub>10</sub> : Le protocole est identique mais cette fois 0.22 g de NH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>, préalablement dissous dans la NMP sont ajoutés.

Le pourcentage de greffage, déterminé par <sup>1</sup>H RMN dans le D<sub>2</sub>O est de l'ordre de 2% en masse dans les deux cas. La réaction de greffage est quantitative.



**Figure 1 :** Formules du PAA-g-POE (à gauche) et du PAA-g-C<sub>10</sub> (à droite). Les polymères après synthèse sont sous forme basique.

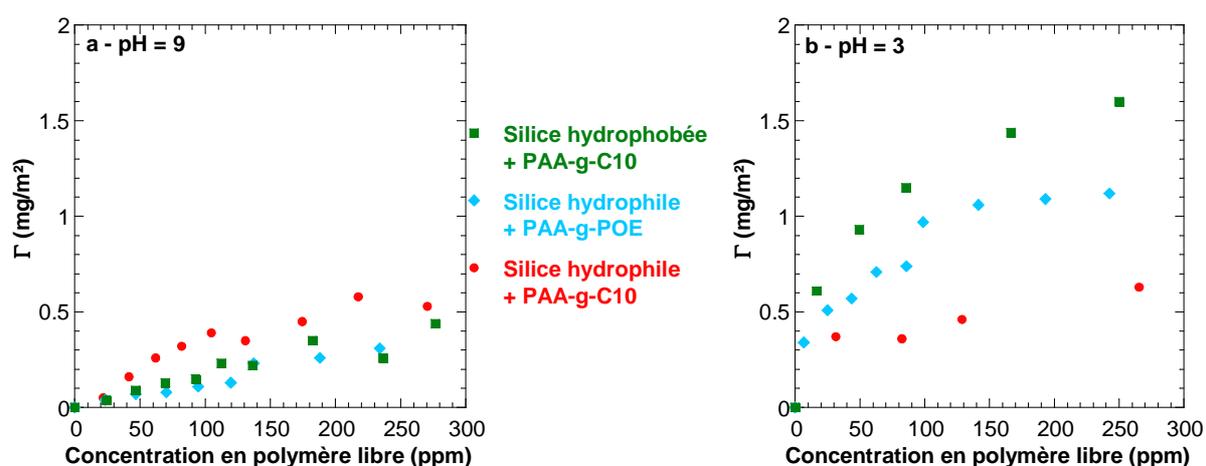
## 1.2. Isothermes d'adsorption

Le tracé des isothermes d'adsorption a été effectué selon le même protocole que celui utilisé dans le chapitre 5. Là encore la dispersion de silice est ajoutée à la solution de polymère afin de mieux contrôler l'agrégation du système. Deux pH et trois couples silice / PAA greffé ont été étudiés (Figure 2).

A pH = 9, la pente à l'origine des isothermes ainsi que la valeur à saturation  $\Gamma_{\max}$  sont faibles ce qui traduit le manque d'interaction entre la silice et le PAA greffé, tous deux fortement déprotonés. Par ailleurs, la taille des greffons<sup>4</sup> étant inférieure à la portée des interactions électrostatiques ( $\lambda_D \approx 10$  nm), leur nature hydrophile (POE) ou hydrophobe (C<sub>10</sub>) n'impacte pas significativement l'adsorption du polymère. Les répulsions électrostatiques prédominent dans ce cas et l'adsorption est faible.

A pH = 3, près du point isoélectrique de la silice et en dessous du pKa du PAA, l'interaction entre les deux composés est plus forte. Elle se caractérise par une pente à l'origine des isothermes abrupte ainsi que par une valeur à saturation  $\Gamma_{\max}$  plus élevée. De plus, à ce pH, la densité surfacique de charges de la silice est faible et les répulsions électrostatiques sont écrantées par l'augmentation de force ionique liée à l'abaissement du pH par ajout de HCl. La nature des greffons ainsi que la chimie de surface des particules de silice prédominent donc cette fois ci. Pour le système silice hydrophile / PAA-g-C<sub>10</sub>, l'adsorption est principalement gouvernée par la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions acide

carboxylique et groupements silanols SiOH de surface. La valeur à saturation  $\Gamma_{\max}$  n'est que légèrement supérieure au système à pH = 9. Pour le système silice hydrophile / PAA-g-POE, en revanche, la quantité adsorbée de polymère augmente fortement jusqu'à  $\Gamma_{\max} = 1.1 \text{ mg/m}^2$  ce qui s'explique par la formation de liaisons hydrogène supplémentaires entre le greffon POE et les silanols de surface. L'adsorption est la plus élevée dans le système silice hydrophobée / PAA-g-C<sub>10</sub> où, en plus des liaisons hydrogène entre les fonctions acide carboxylique et groupements silanols résiduels, des interactions hydrophobes se manifestent entre les chaînes alkyles du polymère et celles à la surface des particules de silice.

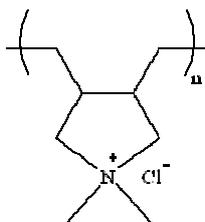


**Figure 2 :** Isothermes d'adsorption (a) à pH = 9 et (b) pH = 3 des PAA greffés sur des particules de silice hydrophile et hydrophobée par le dimethoxydimethylsilane à une densité de greffage de 0.70.

La nature des interactions entre la silice et le PAA peut ainsi être modulée, à la fois par la modification chimique de la surface des particules et par le greffage partiel du polymère. Néanmoins, cette spécificité des interactions ne se manifeste qu'à pH 3 où le polymère est totalement neutralisé.

## 2. Silice – PDADMAC

Considérons à présent le cas du poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (noté PDADMAC), polyélectrolyte fort chargé positivement quel que soit le pH du milieu. L'adsorption à la surface de particules de silice est dans ce cas de nature purement électrostatique et donc favorisée aux pH basiques. Il s'agit de l'un des polymères les plus étudiés dans le retraitement de l'eau de part sa forte capacité de floculation<sup>5</sup>.



**Figure 3 :** Formule du PDADMAC.

Le PDADMAC utilisé ici est un polymère commercial de masse molaire moyenne  $M = 240\,000$  g/mol. L'adsorption a été effectuée à  $\text{pH} = 9$ , où la silice est fortement chargée, par ajout de la dispersion de silice dans des solutions de PDADMAC à différentes concentrations. Pour cela, le ratio  $R$  défini comme le nombre de charges positives de PDADMAC sur le nombre total de fonctions réactives en surface des particules de silice ( $5$  par  $\text{nm}^2$ ) a été varié entre  $0$  et  $1000$ .

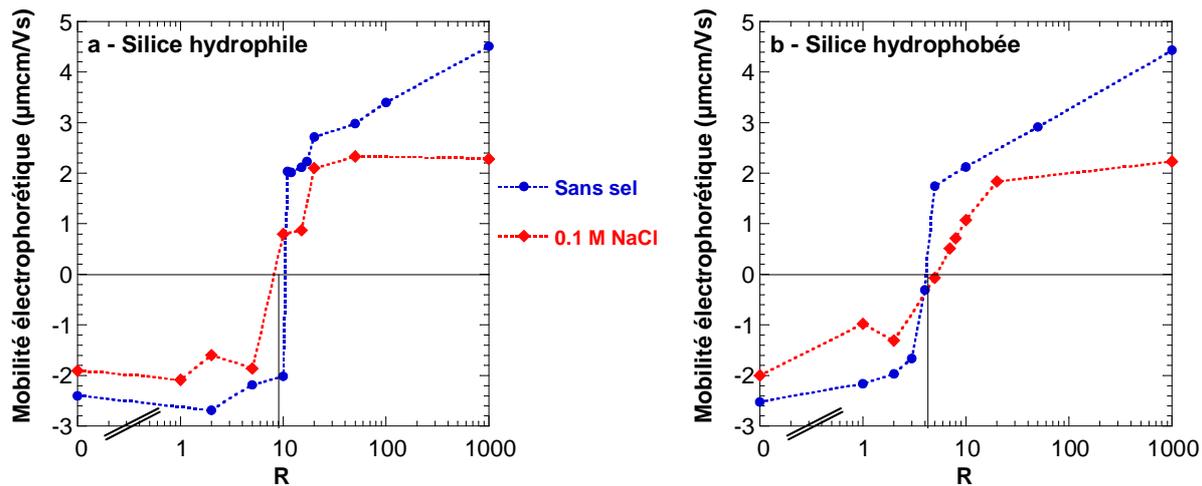
Silice hydrophile : L'évolution de la mobilité électrophorétique du système silice hydrophile-PDADMAC, en fonction du ratio  $R$ , est présentée en Figure 4-a. En l'absence de sel ajouté, la mobilité électrophorétique est négative et varie peu entre  $R = 0$  et  $R = 10$ . La quantité de PDADMAC adsorbée est faible et la silice reste chargée négativement. Le point de charge nulle, atteint pour  $R = 10$ , correspond à une compensation globale des charges négatives de la silice par les charges positives du polyélectrolyte cationique. S'ensuit alors une inversion de charge du système et une augmentation graduelle de la mobilité électrophorétique due à l'excès de polymère chargé positivement. L'écrantage des charges en présence de sel ( $0.1$  M en NaCl) a pour conséquences une diminution de la mobilité électrophorétique de la silice hydrophile seule ainsi que l'obtention d'un plateau aux forts ratios  $R$ , au-delà du point de charge nulle. En effet, l'excès de polymère est cette fois neutralisé et ne participe plus à la mobilité électrophorétique du système. L'inversion de charge n'est pas fonction de la force ionique du milieu. Toutes ces données sont en bon accord avec les travaux de Bauer et Killmann<sup>6,7</sup>. Ces derniers ont par ailleurs montré que l'inversion de charge était proche de l'optimum de floculation.

Des tests de floculation, en milieu plus concentré ( $5$  % wt en silice) ont été conduits en parallèle. Après mélange du système puis sédimentation des agrégats pendant une semaine, la turbidité du surnageant est évaluée par absorbance UV (Figure 5). Il s'avère que l'absorbance augmente progressivement jusqu'à  $R = 5$ , est minimale à  $R = 10$  puis augmente à nouveau légèrement aux ratios supérieurs. Ceci traduit bien une agrégation progressive de la silice jusqu'à l'optimum de floculation ( $R = 10$ ) où le surnageant est exempt de particules. Optimum de floculation et inversion de charge ont lieu au même ratio  $R$ . L'augmentation de turbidité du surnageant pour des ratios supérieurs traduit quant à elle la redispersion partielle

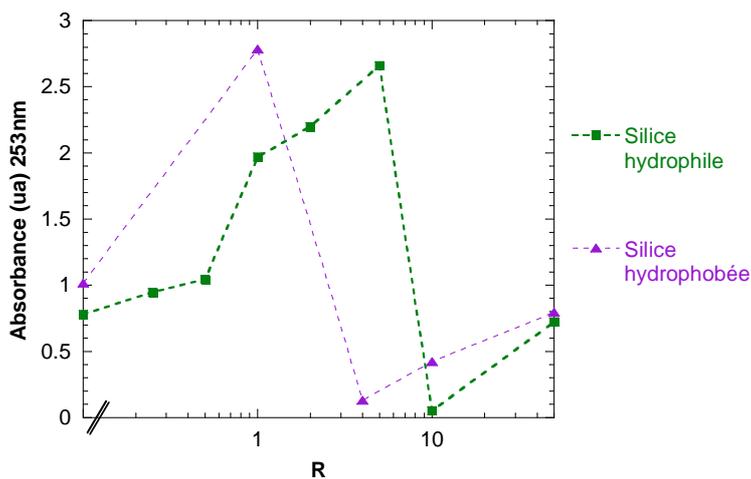
des particules de silice. Cette redispersion est possible pour les échantillons de mobilité électrophorétique fortement positive où la couche de polymère stabilise les particules. La stabilisation est de nature électrostatique à faible force ionique (couche de polymère chargée positivement dont les chaînes sont adsorbées à plat à la surface des particules). Elle est en revanche de nature stérique à force ionique élevée lorsque les charges sont écrantées et que les chaînes de masses molaires élevées adoptent une conformation de boucles et trains à la surface de la silice.

Silice hydrophobée : Dans le cas du système silice hydrophobée à une densité de greffage de 0.70 – PDADMAC, l'évolution de la mobilité électrophorétique est similaire au cas purement hydrophile, que l'on ait écranté les charges par ajout de sel ou non (Figure 4-b). La seule différence se situe au niveau de la position du point de charge nulle qui a lieu pour un ratio  $R = 4$  et non plus  $R = 10$  (silice hydrophile). L'optimum de floculation est également décalé vers les plus faibles ratios (Figure 5).

Deux hypothèses peuvent être raisonnablement formulées afin d'expliquer le décalage de la transition. (1) La densité surfacique de groupements silanolates  $-SiO^-$  diminue avec la réaction d'hydrophobisation puisque ce sont les sites réactifs où la condensation des alkylsilanes est opérée. Il s'ensuit alors que la compensation de charges de ces groupements silanolates  $-SiO^-$  par les fonctions ammonium quaternaire du PDADMAC est prématurée pour les silices hydrophobées. Cependant, le pH des dispersions est à chaque fois réajusté à 9, ce qui permet de rééquilibrer le ratio  $SiOH/SiO^-$ , et la mobilité électrophorétique des silices seules (sans polymère) n'est pas impactée significativement par la chimie de surface des particules de silice ( $\mu \approx 2.5 \mu\text{mcm/Vs}$  dans les deux cas). La différence de densité de charges étant non détectable, il nous semble peu probable qu'elle soit à elle seule responsable d'un décalage aussi marqué dans l'apparition du point de charge nulle et optimum de floculation. (2) L'affinité entre la silice hydrophobée et le PDADMAC est meilleure que celle entre la silice purement hydrophile et le PDADMAC. Bien que les interactions électrostatiques soient fortes, il est également envisageable que le polymère, de par son squelette carboné, puisse interagir par le biais d'interactions hydrophobes supplémentaires<sup>8,9</sup> et ainsi favoriser l'adsorption à la surface des particules de silice modifiées.



**Figure 4 :** Mobilités électrophorétiques de dispersions de silice à 0.05 % wt, en fonction de la quantité de PDADMAC ajoutée, pour des systèmes tamponnés en sel (0.1 M NaCl) ou non. (a) Silice hydrophile. (b) Silice hydrophobée à 0.70 greffons par  $\text{nm}^2$ .



**Figure 5 :** Absorbance à 253 nm du surnageant des suspensions silice-PDADMAC, à 5 % wt et sans sel ajouté, après sédimentation pendant 1 semaine. (a) Silice hydrophile. (b) Silice hydrophobée à 0.70 greffons par  $\text{nm}^2$ .

## Bibliographie

1. Gebhardt, J. E.; Fuerstenau, D. W., Adsorption of polyacrylic acid at oxide water interfaces. *Colloids and Surfaces* **1983**, 7, 221-231.
2. Wisniewska, M., Temperature effect on adsorption properties of silica-polyacrylic acid interface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, 101, 753-760.
3. Liufu, S. C.; Mao, H. N.; Li, Y. P., Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 281, 155-163.
4. Devanand, K.; Selser, J. C., Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **1991**, 24, 5943-5947.
5. Bolto, B.; Gregory, J., Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.* **2007**, 41, 2301-2324.
6. Bauer, D.; Killmann, E.; Jaeger, W., Flocculation and stabilization of colloidal silica by the adsorption of poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchloride (PDADMAC) and of copolymers of DADMAC with N-methyl-N-vinyl acetamide (NMVA). *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 698-708.
7. Bauer, D.; Buchhammer, H.; Fuchs, A.; Jaeger, W.; Killmann, E.; Lunkwitz, K.; Rehm, R.; Schwarz, S., Stability of colloidal silica, sikron and polystyrene latex influenced by the adsorption of polycations of different charge density. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, 156, 291-305.
8. Kohler, K.; Mohwald, H.; Sukhorukov, G. B., Thermal behavior of polyelectrolyte multilayer microcapsules: 2. Insight into molecular mechanisms for the PDADMAC/PSS system. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24002-24010.
9. Ouyang, W.; Muller, M., Monomodal polyelectrolyte complex nanoparticles of PDADMAC/poly(styrenesulfonate): Preparation and protein interaction. *Macromolecular Bioscience* **2006**, 6, 929-941.

## Résumé

Nous présentons la synthèse de matériaux poreux par agrégation et consolidation de nanoparticules de silice en milieu aqueux, suivies d'une étape de séchage au cours de laquelle le réseau silicique est soumis aux forces capillaires. L'effondrement des structures formées, évalué par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par porosimétrie au mercure, nous a permis de caractériser la résistance du réseau poreux face aux pressions exercées durant le séchage. Dans un premier temps, l'agrégation a été déclenchée en milieu aqueux par hydrophobisation des particules de silice à l'aide d'alkylalcoxysilanes. Il en résulte, avec l'augmentation de la densité de greffage, le passage d'un système dispersé où la densité après séchage est maximale à un assemblage de structures fractales dont les défauts d'empilements laissent place à une porosité croissante. Dans un second temps, l'agglomération des pré-agrégats hydrophobes, par modification du pH et de la force ionique ou par ajout de flocculants (cations  $\text{Ca}^{2+}$ , poly(oxyde d'éthylène)) a été envisagée afin de former des structures de plus faible dimension fractale en suspension. Il est montré que la nature des contacts entre les particules élémentaires influence les réarrangements sous contrainte et donc la porosité résiduelle. Par ailleurs, une étape supplémentaire de consolidation, à pH basique et température élevée, a été mise en œuvre afin de fusionner les particules entre elles de façon irréversible par un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Le but poursuivi est de bloquer efficacement l'effondrement. Enfin, l'hydrophobisation des silices, choisie comme voie de déstabilisation des particules en milieu aqueux, permet également d'apporter un caractère hydrofuge aux matériaux séchés. De fait, nous avons constaté une inhibition de la condensation capillaire dès 1 greffon par  $\text{nm}^2$  pour les différents précurseurs envisagés.

**Mots-clés :** nanoparticules, silice, agrégation, consolidation, hydrophobisation, adsorption, greffage, polymère, séchage, porosité, hydrofugation, diffusion du rayonnement.

## Abstract

Porous materials were synthesized by aggregation and consolidation of silica nanoparticles in water, followed by a drying step in which the silicic network experiences capillary forces. The collapse of the obtained structures, measured by small-angle X-ray scattering (SAXS) and mercury porosimetry, provides a characterization of the porous network's resistance towards applied pressure during drying. First, the aggregation process was triggered by the silica nanoparticles's hydrophobization in pure water with alkylalkoxysilanes. Increasing the grafting density allowed going from a dispersed system with a random close packing, to fractal structures whose packing defects are responsible for the remaining porosity. Second, an agglomeration of the pre-formed hydrophobic aggregates, performed by change of pH and ionic strength or by flocculant addition (cations  $\text{Ca}^{2+}$ , poly(ethylene oxide)), was considered in order to create lower fractal dimension structures. It is shown that the nature of the bonds between the elementary silica particles affects the rearrangements under compression and, consequently, the remaining porosity. It appeared thus essential to include a further consolidation step at basic pH and high temperature, during which the particles are irreversibly fused by a dissolution-reprecipitation mechanism, in order to prevent the collapse under capillary forces during drying. Finally, the silica hydrophobization, initially performed to induce the aggregation in water, provided additional and beneficial damp-proof properties once the materials were dried. The inhibition of capillary condensation started at a grafting density of 1 grafter per  $\text{nm}^2$  for all the considered precursors.

**Keywords :** nanoparticles, silica, aggregation, consolidation, hydrophobization, adsorption, grafting, polymer, drying, porosity, damp-proof materials, scattering.