

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie Inorganique**

**Par :**

**Mr. Bekkay Mohammed**

**Mr. Lagra Mohamed**

**THEME**

---

# **Modification chimique de la surface de la silice fumée par organoalkoxysilane**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Melle. Batana Fatima Zohra

MCA

Présidente

Mr. Taouti Mohamed Benabdallah Pr

Examineur

Mr. Zoukel Abdelhalim Pr

Promoteur

Mr. Boulerba Djilali

ING rech

Co-promoteur

**Année Universitaire 2021/2022**



## Remerciements :

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Plateau Technique d'analyse Physico-Chimique (**PTAPC**) à Laghouat.

Nous exprimons notre profonde gratitude à nos enseignants Pr. **ZOUKEL Abdelhalim** et **Dr. BOULERBA Djillali** qui nous ont encadré et orientés, et les remercions pour tous leurs conseils et leur aide leur progresser dans nos recherches grâce à leur esprit critique et leur soutien tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous vifs à remerciements vont également aux membres de jury, **Dr. BATANA Fatima Zohra** et **Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah** d'avoir accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions également le chef du département **Dr. HAMDI Ahmed** et tous les enseignants du département Sciences de la Matière pour tout ce qu'ils ont fourni, de près ou de loin, des études ou des conseils.

C'est avec un grand plaisir que je profite de cette occasion pour remercier toute l'équipe de laboratoire **PTAPC - Laghouat** - ; surtout : Mr. **Zine elabidine LAKHDARI**, Mr. **Larbi SENOUCI**.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près où de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces :

*J'ai l'honneur de dédier ce travail*

*A Ma famille*

*A tous mes ami(e) s*

*A tous mes professeurs*

**BEKKAY Mohammed**

## Dédicaces

*J'ai l'honneur de dédier ce travail à mes chers Parents, mes sœurs, mes frères, tous mes vrais ami(e)s et tous mes profs.*

LAGRA Mohamed



# Sommaire :

<b>Remerciements :</b> .....	<b>i</b>
<b>Dédicaces :</b> .....	<b>ii</b>
<b>Sommaire :</b> .....	<b>iv</b>
<b>Liste des abréviations :</b> .....	<b>vi</b>
<b>Liste des figures :</b> .....	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux :</b> .....	<b>viii</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Rappel bibliographique</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1. La silice (dioxyde de silicium) :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Types de silices :</b> .....	<b>5</b>
I.2.1. Les silices naturelles : .....	5
I.2.2. Les silices synthétiques : .....	6
I.2.3. Modes de préparation des silices : .....	7
I.2.3.1. Les silice de précipitation : .....	8
I.2.3.2. Les gels de silice : .....	8
I.2.3.3. Les silices de pyrohydrolyse (silice fumée) : .....	11
I.2.3.4. Autres voies de synthèse : .....	12
<b>I.3. Les organoalcoxysilane :</b> .....	<b>12</b>
I.3.1. Définition d'organoalcoxysilane : .....	12
I.3.2. Réactivité d'un organoalcoxysilane : Hydrolyse et condensation.....	13
<b>I.4. Modification chimique de la surface de la silice fumée par des organoalcoxysilanes : ..</b>	<b>13</b>
I.4.1. Méthodes de la modification chimique de la surface : .....	13
I.4.2. Modification chimique de la surface de la silice fumée par greffage : .....	14
I.4.3. Mécanisme du greffage d'organoalcoxysilane sur une structure silicique.....	14
I.4.3.1. Mécanisme « classique » : .....	14
I.4.3.2. Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes : .....	17

<b>I.5. Méthodes et techniques de caractérisations :</b>	<b>18</b>
I.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF :	18
I.4.2. Analyse thermogravimétrique ATG :	19
<b>CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale</b>	<b>21</b>
<b>II-1. Matériel et méthodes expérimentale :</b>	<b>22</b>
II-1.1. Les produits et matériels utilisées :	22
II.2. Protocole expérimental pour modifier la surface de la silice fumée par greffage de triméthoxysilane :	24
<b>II.2. Méthodes d'analyse :</b>	<b>27</b>
II.2.1. Technique de caractérisation de surface de la silice fumée pure et modifiée	27
II.2.2. Technique d'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier IRTF :	28
II.2.2.1. Spectre IRTF de la silice fumée pure :	28
II.2.2.2. Spectre IRTF de la silice fumée modifiée :	29
II.2.3 Technique d'analyse thermogravimétrique ATG de la silice fumée pure et modifiée :	29
II.2.4 La théorie BET : Calcul de la surface spécifique	32
<b>CHAPITRE III : Résultat et discussion</b>	<b>36</b>
<b>Conclusion générale :</b>	<b>40</b>
<b>Référence :</b>	<b>41</b>
<b>Annexe :</b>	<b>42</b>
<b>Résumé :</b>	<b>44</b>

## Liste des abréviations :

**ATD** : Analyse thermique différentielle

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**BET** : Brunauer –Emmett -Teller

**DSC** : Analyse thermique calorimétrique simple ou différentielle

**Et<sub>2</sub>O** : Diéthylether C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O

**EtOH** : Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

**IRTF** : Infrarouge à transformée de fourrier

## Liste des figures :

Figure I -1. Tétraédrique [SiO <sub>4</sub> ] (à gauche), forme de la silice Quartz (à droite).....	6
Figure I -2. Différentes échelles de taille de la silice.....	8
Figure I -3. Préparation de la silice par un procédé sol/gel .....	10
Figure I -4. Exemple de fonctionnalisation d'un système silicique à structure ordonnée par greffage .....	15
Figure I -5. Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface de la silice.....	15
Figure I -6. Différents modèles d'interactions entre un silane possédant quatre groupements dont trois hydrolysables et un organofonctionnel avec la silice.....	16
Figure I -7. Interactions possibles entre un organosilane et la surface d'une silice.....	16
Figure I -8. Mécanisme de silvlation par ouverture de pont siloxane.....	18
Figure I -9. Appareil IFTR JASCO 4200.....	19
Figure I -10. Photographie d'appareil ATG SETARAM.....	20
Figure I -11 Photographie d'appareil BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	22
Figure II -1. Montage d'expérience en milieu mixte eau/EtOH .....	28
Figure II -2. Separation du phase solide de silice modifiée par centrifugation.....	28
Figure II -3 Lavage de silice modifiée avec l'éthanol et separation à centrifugation .....	29
Figure II -4. La silice modifiée après séchage à l'air pendant une nuit .....	29
Figure II-5. Lavage au Soxhlet 4h dans mélange Et <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 1/1 .....	30
Figure II -6. Silice fumée modifiée (solide).....	30
Figure II -7. Spectre IR de la silice pure .....	28
Figure II -8. Spectre IR de la silice modifiée .....	29
Figure II -9. Diagramme ATG de la silice pure .....	30
Figure II -10. Diagramme ATG de la silice modifiée .....	31
Figure II -11. Courbe BET de la silice pure .....	31
Figure II -12. Courbe BET de la silice modifiée .....	31
Figure III-1 Spectres IRTF de la silice fumée pure et modifiée .....	31

## Liste des tableaux :

Tableau I -1. Principales catégories de silices synthétiques .....	7
Tableau II -1. Schéma de la structure de la surface de la silice fumée et triméthoxysilane.....	25
Tableau II -2. Fiche technique des produits pour la synthèse .....	27
Tableau II -3. Résultat obtenu par la méthode BET de deux échantillons de la silice pur et modifiée .....	33
Tableau III-1. comparaisons entre le spectre de la silice fumée pure et modifiée .....	33
Tableau A-1. Domaines d'application et points forts (ATG) .....	42
Tableau A-2. Domaines d'application et points forts (BET) .....	43

# **Introduction générale**

## Introduction générale :

L'incorporation de charges dans les polymères est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques (opacité, couleur), mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion) ou encore chimiques (propriétés de barrière : anti-feu, anti-corrosion, anti-UV, etc ...).

Cependant, la plupart des pigments et charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Ainsi, l'adjonction de composés inorganiques dans des matrices organiques requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie et parfois préjudiciables aux propriétés finales du matériau. C'est pourquoi depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée. Les agents de modification de surface les plus couramment employés dans l'industrie des composites sont les silanes. Nous appellerons ceux-ci indifféremment greffons, agents de couplage ou organoalcoxysilane. L'hydrolyse de ces derniers conduit à la formation de groupes silanols qui réagissent avec les surfaces minérales de type oxyde, tandis que leur fonctionnalité est choisie en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis de la phase organique. Ainsi, les silanes agissent comme des ponts moléculaires à l'interface entre la matrice polymère et les particules de renfort et confèrent aux matériaux composites des performances accrues (adhésion, renforcement mécanique...) C'est autour de cette problématique posée par la fonctionnalisation de nanocharges minérales que s'est construite cette étude. Avec un marché global estimé en 1999 à 1,7 milliard de dollars et un volume de production annuelle de 1,03 millions de tonnes, la silice est un matériau incontournable dans de nombreux domaines industriels. Elle s'est traditionnellement utilisée dans une large gamme de produits et rentre notamment dans la composition des pneus, des revêtements anti-rayures, des pâtes dentifrices, des médicaments ou encore des composants pour la microélectronique. Elle est également utilisée comme abrasif, mais aussi comme substrat en catalyse ou en chromatographie. La silice est donc le support le plus utilisé pour réaliser de la modification de surface.

Bien qu'il existe de nombreux travaux relatifs au greffage des particules de silice, ceux-ci se placent quasi-exclusivement en milieu purement organique ou en présence d'une faible quantité d'eau. De plus, les mécanismes de réactions, ainsi que la nature du lien formé entre les particules et l'agent de couplage, sont généralement omis. Les propriétés de ces particules fonctionnelles seront directement liées à la nature de l'interface entre les greffons et les particules. C'est dans ce cadre que nous avons orienté notre travail, en focalisant tout particulièrement notre attention sur

le lien organoalcoxysilane – silice. Le principal objectif de ce travail est de faire une modification chimique de la surface de la silice fumée par triméthoxysilane comme un agent de couplage, en phase majoritairement aqueuse. La modification chimique a été travaillée dans un milieu hydro-alcoolique (eau/éthanol), assurant la miscibilité de l'organoalcoxysilane. L'étude du greffage a évolué d'un milieu mixte eau/éthanol (homogène) vers un milieu purement aqueux, beaucoup plus complexe si l'on veut étudier de manière fine la réactivité des organoalcoxysilane. Nous avons donc cherché à mieux comprendre la réactivité des organoalcoxysilane (triméthoxysilane) en solution dans le but de comprendre et d'expliquer les réactions de greffage de ceux-ci sur les particules. L'incorporation de la silice au sein d'une matrice polymère est rendue difficile de par son hydrophilie. Afin de pallier ce problème, nous avons cherché à modifier une silice fumée par triméthoxysilane, qui devraient rendre hydrophobes les particules. Par ailleurs, un silane porteur d'une fonction thiol a également été utilisé. La fonction thiol peut être utile pour réticuler le caoutchouc par la formation de ponts disulfures. Une étude des poudres après modification a été menée, afin de caractériser le greffage des silanes sur les particules. Les techniques d'analyses IR, ATG, BET ont été mises en œuvre pour décrire l'interface greffon – particule. Des techniques ont également permis d'évaluer des silices modifiées [1]. Ce travail s'articule selon trois parties :

**Chapitre I :** Présentera d'une part la description des matériaux utilisés, leurs propriétés relevées dans la littérature et d'autre part la caractérisation de ces produits pour identifier la chimie de surface, les groupements actifs, la morphologie de la silice fumée. Décrira les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce thème. En fin, les différentes techniques utilisées afin de la caractérisation de la silice fumée pure et modifiée. Tel que, l'analyse spectroscopique infrarouge, thermogravimétrie (ATG) et la méthode BET.

**Chapitre II :** Présentera toutes les étapes du travail expérimental afin de modifier la surface de la silice fumée par triméthoxysilane (organoalcoxysilane), les produits utilisés comme un milieu réactionnel mixte (eau / éthanol). Les spectres qui ont été obtenus par les méthodes d'analyse spectroscopique IRTF, thermogravimétrie ATG et méthode BET (mesure de la surface spécifique).

**Chapitre III :** Le troisième chapitre représente la discussion de l'ensemble des résultats obtenus

**Conclusion générale :** Rassemblera les principaux résultats et les perspectives envisagées pour une poursuite potentielle de ce travail.

# **CHAPITRE I :**

## **Rappel bibliographique**

## Introduction :

Le domaine d'application de la modification de la surface de la silice très développé pour le renforcement de polymères. Dans ce cas, le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et par conséquent les interactions avec les polymères et les propriétés physique et chimique. Les silices modifiées étaient utilisées comme phases stationnaires en chromatographie gazeuse et liquide pour la séparation de produits organiques. Les silices fonctionnalisées ont ensuite été développées pour des applications plus écologiques, telles que la séparation sélective d'ions ou de métaux à l'état de traces dans les eaux naturelles. Un domaine d'application évident des silices modifiées est la catalyse. Ce chapitre contient définition de la silice et les deux types (naturelle et synthétique), les organoalcoxysilane et les mécanismes réactionnelles.

### I.1. La silice (dioxyde de silicium) :

Est un ensemble de solides minéraux (Quartz  $\alpha$ ,  $\beta$  ; Tridymite ...) de formule brute  $\text{SiO}_2$ , constitué de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés par les sommets (figure I.1). Elle existe sous deux formes naturelle ou synthétique. Selon la régularité de son assemblage, elle peut être cristalline (quartz, tridymite, cristobalite) ou amorphe (matériaux de base de verres, céramique).

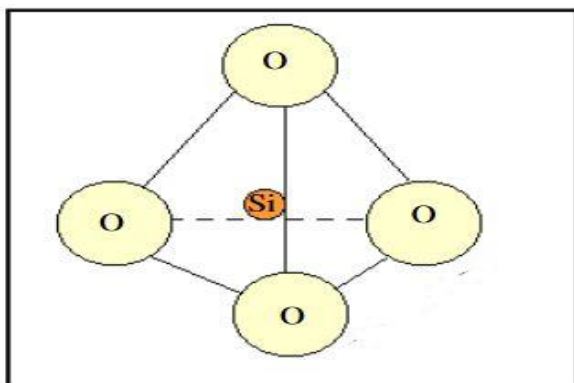
C'est un matériau présent à l'état naturel dans les minéraux (exemple : quartz - sable) et dans les plantes (exemple : Bambou). Elle existe sous différentes formes, caractérisée par sa charpente silicique et ses propriétés chimiques de surface. Cette grande diversité de matériaux siliciques permet de faire un choix sur le solide en fonction de ses propriétés pour une application sélectionnée. Cependant pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique est très souvent amorphe [2].

### I.2. Types de silices :

#### I.2.1. Les silices naturelles :

Les silices naturelles telles que le quartz, la cristobalite ou la tridymite. Les silices cristallines présentent des arrangements différents selon la température et la pression. Le quartz ( $\alpha$  et  $\beta$ ) est la forme cristalline stable en dessous de  $870^\circ\text{C}$ , la tridymite est thermodynamiquement stable entre

870 et 1470 °C et la cristobalite entre 1470 et 1713 °C et d'après Fenner. Au-dessus de cette température du verre de la silice amorphe est obtenu. La diversité de ces silices provient des différentes architectures à base de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  (figure I.1) [2].



**Figure I-1. Tétraédrique  $[\text{SiO}_4]$  (à gauche), forme de la silice Quartz (à droite)**

Les silices amorphes sont constituées par un enchaînement aléatoire des unités tétraédriques  $[\text{SiO}_4]$ . Elles sont présentes sous formes naturelles (silices colloïdales hydratées, d'opales ou de verre de silice) [2].

### **I.2.2. Les silices synthétiques :**

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface.

À l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une surface spécifique de l'ordre de (30 jusqu'à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ceci confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou des interactions physico-chimiques. La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant des facteurs gouvernent la réactivité de la silice et qui peuvent contrôler indépendamment les uns des autres par le choix de la méthode de préparation et les paramètres spécifiques de celle-ci [3].

La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques qui sont limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique. C'est tout à fait le contraire pour les silices amorphes dû à l'arrangement aléatoire des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité. Les silices de synthèses sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- **Voie humide** : Les silices précipitées.
- **Voie thermique** : Les silices thermiques ou de pyrogénéation (silice fumée).

Le tableau 1 présente les différentes catégories de silice de synthèse classées suivant leur mode de préparation. Après avoir rappelé ces différents modes de préparation [3].

**Tableau I.1. Principales catégories de silices synthétiques**

Silice obtenue par voie humide		Silice obtenue par pyrolyse			Solide élaborer par fusion
Gel de silice	Silice de Précipitation	Arc électrique	Pyrohydrolyse	Plasma	Verre de Silice

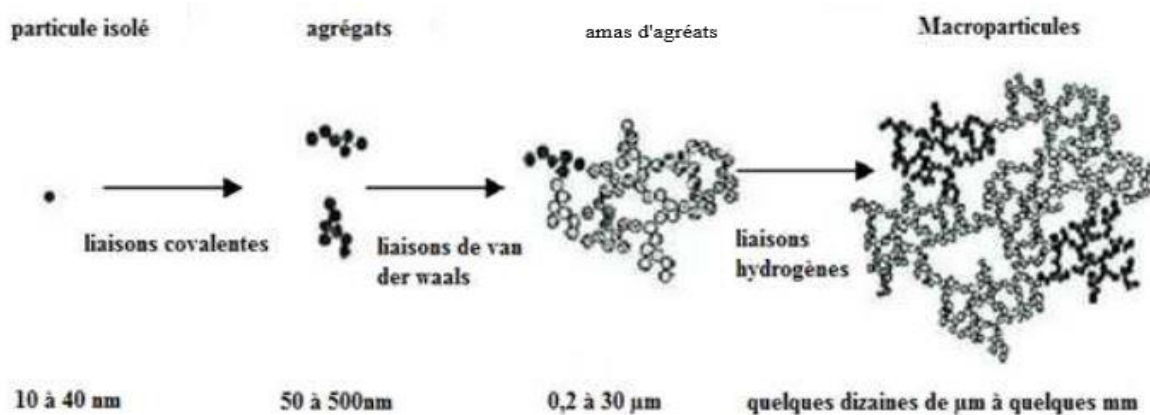
### I.2.3. Modes de préparation des silices :

#### I.2.3.1. Les silices de précipitation :

Les silices de précipitation ont été développées au début des années 1940 comme charge de renforcement blanche pour les caoutchoucs. L'usage de ces silices a constamment augmenté depuis, et 75% de la production est encore destinée au renforcement des caoutchoucs. En général, les silices de précipitation sont peu coûteuses et ont une taille de particules supérieure à 10 µm. Les silices de précipitation sont obtenues par voie humide, c'est-à-dire que les silicates sont traités avec des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, pour produire après précipitation de fines particules de silice hydratées selon la réaction suivante (Eq.I.1).



A l'échelle du nanomètre, cette silice est composée de particules élémentaires dont les dimensions varient entre 5 et 40 nm. Ces particules cohérent et forment des agrégats qui sont des objets indestructibles par broyage ou par dispersion dans une matrice. Leur taille varie entre 50 et 500 nm. Les agrégats à leurs tours s'agglomèrent pour donner des amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 µm (Figure I.2).



**Figure I-2. Différentes échelles de taille de la silice.**

Ce sont les conditions de réaction et de séchage qui déterminent la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface et le degré d'impuretés dans la silice de précipitation. Durant la préparation de ces silices, l'état de gel macroscopique est évité et des particules individuelles sont obtenues. Les silices précipitées sont utilisées principalement pour le renforcement des élastomères tels que ceux employés dans les semelles des chaussures de sport, en remplacement du noir de carbone qui présente l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol.

Elles sont utilisées également dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organoalcoxy silane. des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse [3].

### **I.2.3.2. Les gels de silice :**

Le procédé sol-gel est celui qui est le mieux décrit dans la littérature. Un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures. Le procédé sol-gel fait intervenir deux réactions courantes de la chimie, l'hydrolyse et la condensation pour former un réseau siloxane.

Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme matière première, même si plus récemment l'utilisation d'organoalcoxy silane de formule générale  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (R pouvant être

CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). C'est par l'hydrolyse de ces molécules que l'on obtient des silanols qui peuvent ensuite donner naissance par condensation à des liaisons siloxanes. L'hydrolyse et la condensation ont lieu simultanément dans la solution aqueuse, formant des particules stables de taille colloïdale selon les réactions (Eq.I.2, Eq.I.3 et Eq.I.4).

**Hydrolyse:**



**Condensation:**



On peut ainsi favoriser au choix la croissance des particules ou le pontage des particules pour donner naissance à des chaînes. Dans ce dernier cas on peut, à partir d'un certain point, passer d'un sol à un gel, où l'on a un comportement élastique.

Ce gel est appelé hydrogel dans le cas où le solvant c'est de l'eau, ou alcogel dans le cas où le solvant utilisé est un alcool. La structure de l'hydrogel est contrôlée par la température, le pH du milieu, la nature du solvant, le type d'électrolyte employé et le type de silicate ou alcoxyde.

La famille des silices granulaires comprend principalement les xérogels et les aérogels. Les xérogels (du grec Xêros : sec) sont obtenus par séchage de silices hydrogel (silices imprégnées d'eau), tandis que les aérogels sont formés après chauffage des organogels (silices imprégnées de solvant organique). Les aérogels et xérogels ont été très étudiés au cours de ces dernières années.

En décrivant les applications récentes ou en cours de développement telles que :

- l'isolation phonique, l'optique, l'électronique,
- les membranes filtrantes (particulièrement les xérogels).
- l'encapsulation, le stockage des déchets nucléaires.

La figure I.3 schématise les différentes étapes de procédé sol/gel. Ce procédé conduit, selon le degré d'avancement de l'étape de condensation, aux espèces suivantes : les silices sol, les silices précipitées et les silices hydrogels ou organogels, celles-ci donnant, après évaporation du solvant, les xérogels ou aérogels. Dans les silices précipitées les particules forment des agrégats volumineux et apparaissent en solution comme un précipité. Les silices xérogels et aérogel remplissent la solution entière de telle sorte que le volume du liquide soit entièrement occupé et un gel solide est formé.

Les silices obtenues par procédé sol-gel sont utilisées pour la fabrication de films, de fibres, de poudres de composites ou encore de matériaux poreux. Les applications les plus intéressantes sont celles qui nécessitent la formation d'objets purs et homogènes de porosité contrôlée à faible température [3].

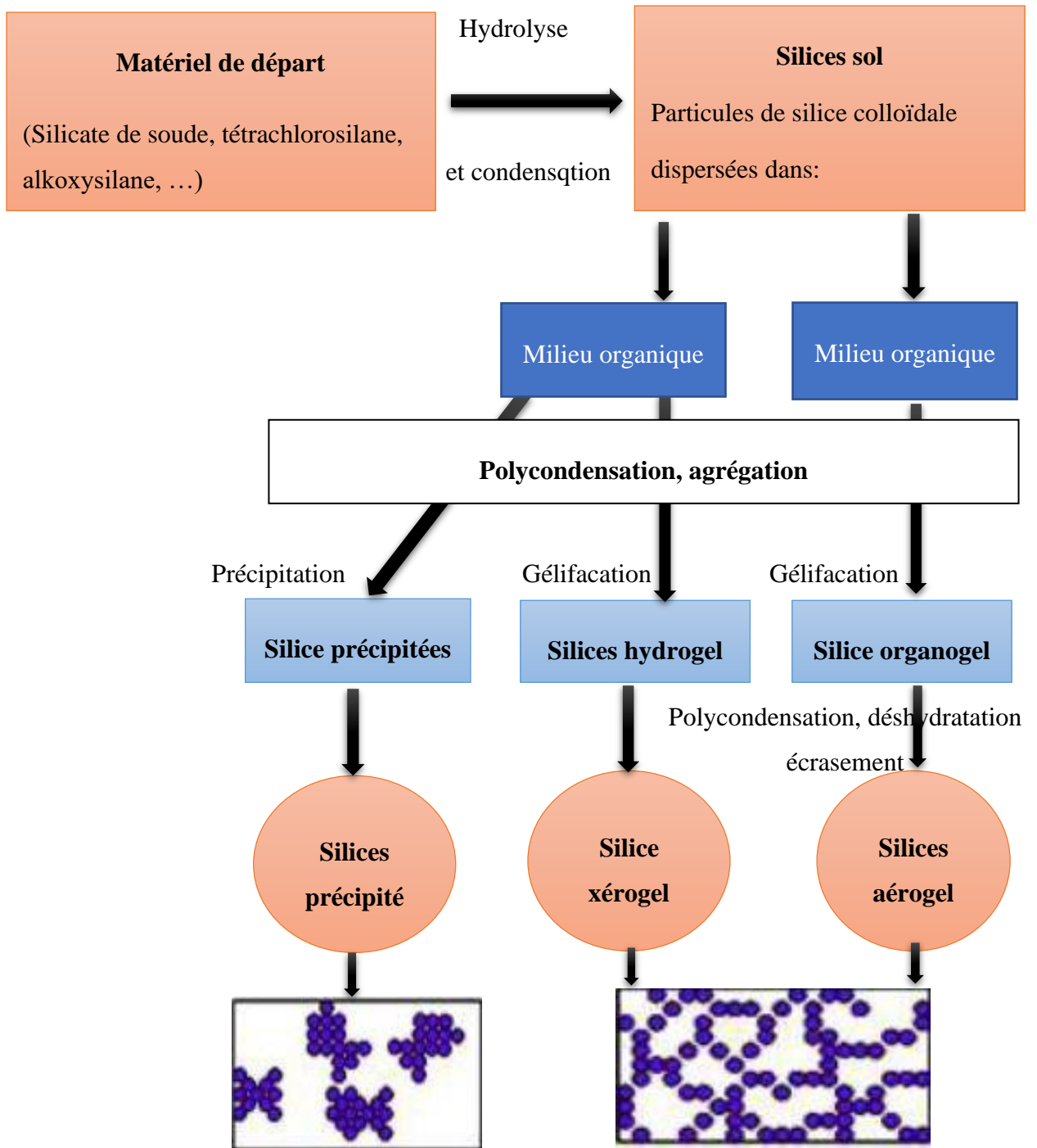
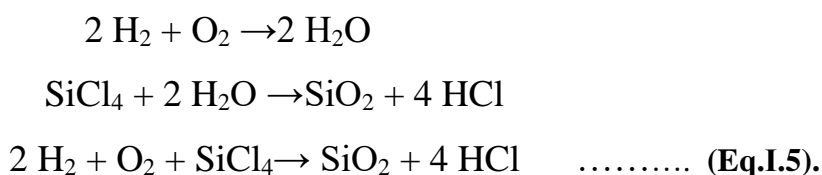


Figure I -3. Préparation de la silice par un procédé sol/gel

### I.2.3.3. Les silices de pyrohydrolyse (silice fumée) :

Les silices de pyrohydrolyse ont été préparées pour la première fois par le chimiste allemand Klopfer en 1941, en essayant de créer une charge de renforcement de couleur blanche pour les caoutchoucs. La silice pyrogène est une poudre amorphe très fine, blanche, inodore, insipide. Les silices de pyrohydrolyse, ou bien les silices fumées (fumed silica) sont préparées par hydrolyse des composés de silicium (ex.  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$  ou  $\text{SiCl}_4$ ) dans un état de vapeur à haute température, dans une flamme d'oxygène et hydrogène entre 1200-1500°C. Les silices pyrogénées commercialisées sous la marque AEROSIL® (Société Degussa), sont synthétisées selon un processus d'hydrolyse de tétrachlorure de silicium (Eq.I.5)



Lors de la réaction chimique, une quantité très importante de chaleur est évacuée dans une zone de refroidissement. Le seul sous-produit formé est l'acide chlorhydrique qui est séparé de la silice en sortie du procédé. Celui-ci peut ensuite être recyclé pour former, par réaction avec le silicium, du tétrachlorure de silicium.

Ce procédé conduit à des silices très pures. Le mélange gazeux étant homogène, les conditions de formation sont les mêmes pour chaque particule. Il en résulte notamment une distribution relativement étroite en diamètre de particules primaires (agrégation et agglomération dans la flamme elle-même). De plus, en faisant varier la concentration des produits réactionnels, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer dans de larges limites la taille des particules, leur répartition, les surfaces spécifiques et l'état de surface des silices.

En 1958, une nouvelle silice pyrogénée du nom de CAB-O-SIL® est apparue sur le marché. Sa synthèse, mise au point par la société Cabot, est fondée sur le procédé AEROSIL®. La taille, la surface spécifique et l'état de surface des particules peuvent être modulés en variant la concentration en  $\text{SiCl}_4$ , la température de la flamme et la durée d'exposition dans celle-ci. Ces différentes préparations fournissent un vaste choix de silices qui possèdent des propriétés très particulières et spécifiques. Du fait que leurs caractéristiques intrinsèques peuvent être modulées en fonction de la méthode de préparation, leurs applications sont nombreuses et variées. Elles peuvent être utilisées comme :

- Charges pour le renforcement des polymères,
- Agent thixotrope utilisé pour augmenter la viscosité de systèmes liquides
- Matériaux de base pour la préparation des phases stationnaires en chromatographie,
- Matériau d'isolement et substrats filtrants, supports de catalyseurs, gels optiques....

L'intérêt de ce type de procédé est de fournir une gamme de silices disposant des surfaces spécifiques peuvent atteindre jusqu'à 400 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec une matrice. En effet, la concentration en tétrachlorure de silicium, la température de fusion, le temps de passage des germes de SiO<sub>2</sub> déterminent ses caractéristiques (la taille des particules élémentaires, la surface spécifique et les agglomérations secondaires).

En outre, les silices pyrogènes présentent une bonne dispersion dans les matrices silicones mais restent difficiles à manipuler lors du mélangeage avec le caoutchouc naturel ou synthétique car elles sont très volatiles. Par ailleurs, leur prix de revient reste relativement élevé (4,5 dollars par kilo en moyenne) [3].

#### **I.2.3.4. Autres voies de synthèse :**

Des silices de pyrolyse peuvent être également synthétisées par un procédé à l'arc électrique, par réduction du quartz à 2000 °C en présence de coke : le monoxyde de silicium ainsi créé est ensuite oxydé par l'air, pour former de la silice. Ce procédé est très peu employé en raison de son coût élevé et des propriétés moins intéressantes de cette silice en comparaison avec la silice de pyrohydrolyse. Enfin, la projection plasma est une technique également très peu employée [1].

### **I.3. Les organoalcoxysilane :**

#### **I.3.1. Définition d'organoalcoxysilane :**

Un organoalcoxysilane est un composé organo fonctionnel de formule brute générale R<sub>n</sub> SiX

(4- n) (n = 1, 2, 3) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate R'CO<sub>2</sub>), et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organoalcoxysilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule [4]. Lors des travaux qui serait exposé l'organoalcoxysilane utilise triméthoxysilane.

### **I.3.2. Réactivité d'un organoalcoxysilane : Hydrolyse et condensation**

La réactivité des organoalcoxysilane a été largement étudiée, lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction pouvant avoir lieu est l'hydrolyse des groupements alcoxy en silanols. Dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser sur lui-même en formant des oligomères : on parle alors d'homo condensation ou bien ils peuvent se condenser sur une surface d'oxyde afin d'en modifier les propriétés on parle alors de greffage. Dans le cas des silanes polyfonctionnels, l'obtention d'un réseau tridimensionnel sera fonction des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation [4].

### **I.4. Modification chimique de la surface de la silice fumée par des organoalcoxysilane :**

Les matériaux siliciques, qu'ils soient amorphes ou mésostructurés, présentent une réactivité plus ou moins importante selon la densité des silanols réactifs présents à la surface. Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la charpente silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet donc d'obtenir des hybrides inorganiques-organiques possédant une certaine stabilité, rigidité, porosité, et une réactivité spécifique à des applications recherchées [2].

#### **I.4.1. Méthodes de la modification chimique de la surface :**

Il existe différentes méthodes pour modifier la surface de la silice par une fonction organique:

- Encapsulation de la molécule choisie lors de la formation du réseau silicique en utilisant le procédé sol-gel. (pendant la synthèse)
- Imprégnation du matériau silicique par des molécules organiques. (post synthèse)
- Réaction de condensation entre un alcoxysilane et un organoalcoxysilane lors de la synthèse du matériau avec le procédé sol-gel. (pendant la synthèse).
- Greffage post-synthèse d'organoalcoxysilane ou de molécules organiques sur la surface des silices (intervention de la réactivité des fonctions silanols de surface). (post-synthèse)

Dans les deux premiers cas, les molécules organiques interagissent faiblement avec les squelettes inorganiques, via des liaisons hydrogène ou avec des interactions des micelles de tensioactifs avec la structure silicique. On parle alors d'hybrides de classe I. Ces matériaux par leurs faibles interactions peuvent facilement perdre leurs groupements organiques fonctionnels. Concernant les

deux autres méthodes, on parle d'hybrides de classe II, en effet, via la formation de liaisons covalentes on obtient une fixation des molécules organiques beaucoup plus forte.

Par la suite, on se limitera à ce dernier mode de modification chimique et plus particulièrement à la fonctionnalisation de particules avec un organoalcoxysilane. De nombreux résultats ici font référence à la fonctionnalisation de silices mésoporeuses amorphes et organisées (matériaux possédant une distribution périodique de pores homogènes en taille (2 à 10 nm) et des structures variables (sphériques, cubiques ou cylindriques) avec une surface spécifique élevée

(> 1000 m<sup>2</sup>/g)). Ces diverses données sont le plus souvent transposables ou similaires à celles obtenues lors de la modification de particules ou de silice amorphe [5].

#### **I.4.2. Modification chimique de la surface de la silice fumée par greffage :**

Il existe différentes méthodes pour modifier chimiquement la surface de la silice par une fonction organique [1]. Les principales sont :

- la réaction entre un organoalcoxysilane ou une molécule organique et les fonctions de surface de silice.
- la chloration d'une surface de silice, suivie de la modification de la liaison Si-Cl par un réactif fonctionnel approprié.

Par la suite, nous limiterons notre discussion à la première méthode et plus particulièrement à la fonctionnalisation de particules par un organoalcoxysilane. Cependant, de nombreux résultats reportés ici font référence à la fonctionnalisation des silices mésoporeuses (matériaux minéraux qui possèdent une distribution périodique de pores homogènes en taille (2 à 10 nm) et de formes variables (sphériques ou cylindriques) ; leur surface spécifique est élevée et peut dépasser 1000 m<sup>2</sup>/g). En effet, ceux-ci sont, le plus souvent, similaires ou transposables à ceux obtenus lors de la modification de particules [1].

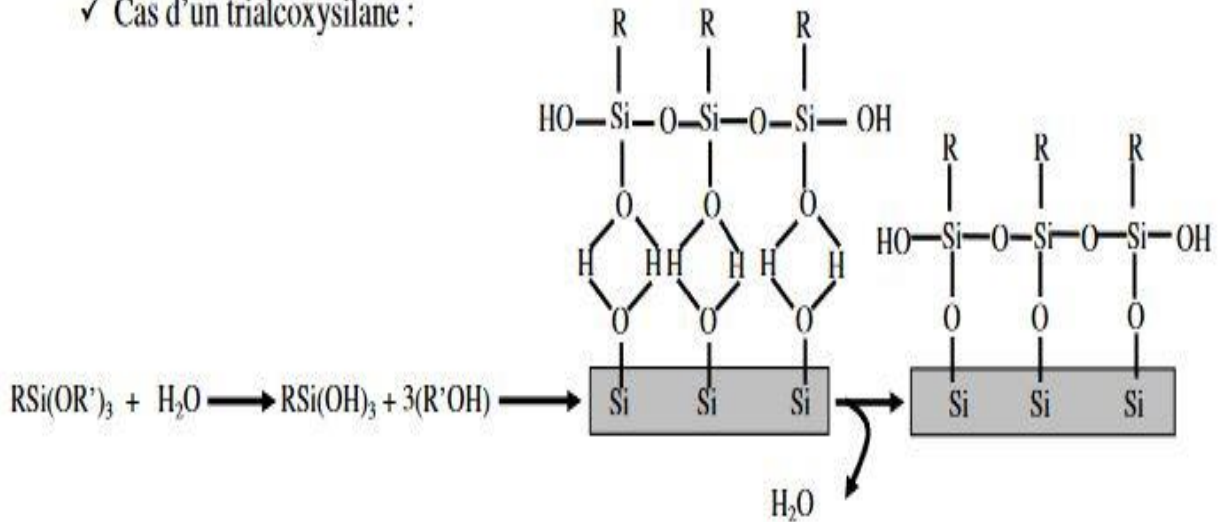
#### **I.4.3. Mécanisme du greffage d'organoalcoxysilane sur une structure silicique :**

##### **I.4.3.1. Mécanisme « classique » :**

Le mécanisme consiste à l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane (figure I.5). Celui-ci peut ensuite se condenser sur lui-même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice.

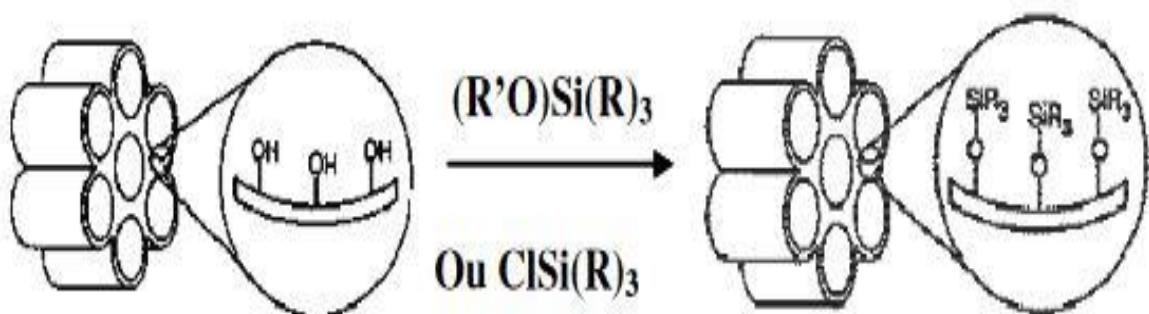
Cas d'un trialkoxysilane : Le schéma présenté sur la figure I.5 est un mécanisme idéalisé et non représentatif de la complexité des réactions possibles. En effet, dans le cas des organoalkoxysilane multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi peuvent être et sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu.

✓ Cas d'un trialkoxysilane :



**Figure I-5. Exemple de fonctionnalisation d'un système silicique à structure ordonnée par greffage**

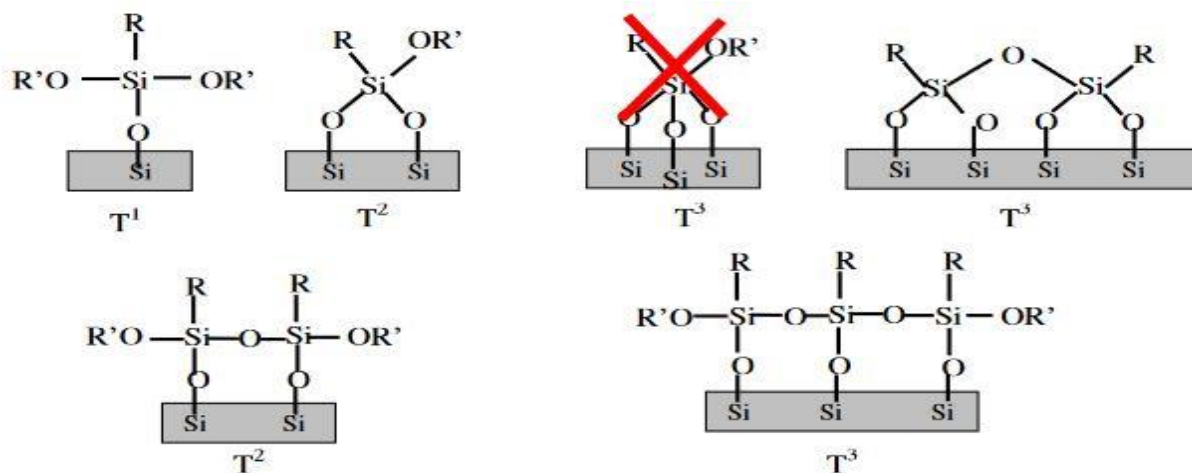
Ces groupements hydroxyles sont à nouveau susceptibles alors d'induire des condensations diverses. Les silanes polyfonctionnels se greffent non seulement à la surface de la silice, mais peuvent aussi réticuler entre eux. On parle alors de polymérisation « horizontale » par rapport à la surface de la silice pour un recouvrement idéal (figure I.6).



**Figure I -6. Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface de la silice**

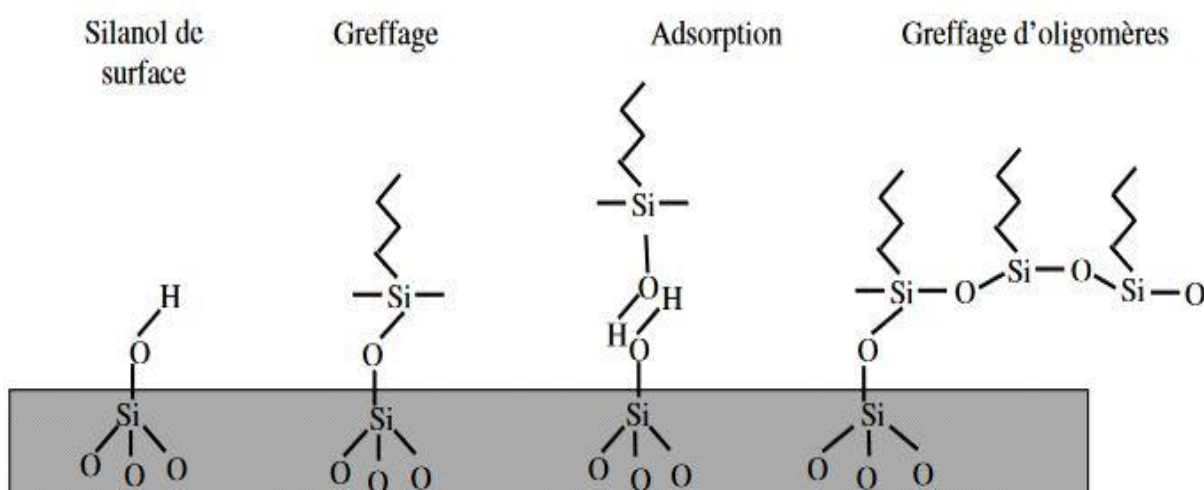
Mais ils peuvent aussi conduire à des structures totalement anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface ; on parle alors de polymérisation « verticale ». Ce type de structures peut être limité par le choix des conditions expérimentales. Généralement c'est un greffage linéaire (figure I.7) qui semble avoir lieu, formant ainsi une monocouche de silane en surface de la silice. Ceci a été observé par l'équipe de Maciel Il est nécessaire de rappeler ici que ces deux études ont été réalisées en solvant anhydre, l'hydrolyse du silane ne s'effectuant qu'au voisinage de la surface de la silice grâce à l'eau d'hydratation de celle-ci.

Le mode de synthèse choisi permet ici de contrôler la formation de la monocouche de silane à la surface de la silice. Le mode d'ancrage des réactifs di- ou trifonctionnels est aussi un sujet de discussion. La condensation de trois silanols d'un même silane n'est plausible que lors de la fonctionnalisation à l'intérieur des pores de silices mésoporeuses, en raison de la proximité des silanols adjacents (5 Å). De façon plus générale dans le cas d'un triorganoalkoxysilane, seules une ou deux fonctions alkoxy au maximum peuvent se lier avec les silanols sur des particules ou des surfaces planes (Wafers). Pour des raisons stériques, et compte tenu du nombre limité de silanols de surface, la réaction avec un troisième silanol est impossible. (Figure I.7) En ce qui concerne les interactions possibles entre les silanes à la surface, la distribution des silanols sur la surface est hétérogène et la probabilité d'avoir trois ≡Si-OH suffisamment proches est vraiment très faible. Ceci est confirmé par RMN du silicium-29 sur des systèmes pour lesquels les espèces T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> sont majoritaires à faible taux de recouvrement, alors que les espèces T<sup>3</sup> apparaissent uniquement pour des recouvrements plus importants. En effet, l'augmentation de la densité de silanes à la surface implique une diminution de la distance entre deux silanes adjacents ce qui augmente la probabilité d'une condensation entre voisins. Il existe donc au moins une liaison entre deux silanes adjacents (les notations T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> sont présentées sur la Figure I.7 [3].



**Figure I -7. Différents modèles d'interactions entre un silane possédant quatre groupements dont trois hydrolysables et un organofonctionnel avec la silice.**

Contrairement à l'adsorption, le greffage permet de former des liaisons covalentes entre la charpente inorganique et les molécules organiques afin d'éviter leur relargage. Le schéma présenté sur (la figure I .8) montre que la formation de liaisons covalentes entre un silane et une silice n'est pas un processus immédiat. Il peut donc coexister, à la surface de la silice, des espèces organosilanes chimisorbées et des espèces physisorbées, comme illustré sur la figure I .8 néanmoins, lors de la réaction avec des silanes multifonctionnels, un grand nombre d'interconnexions entre molécules est possible. Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les molécules peuvent s'adsorber, se condenser et interagir avec la surface. Les silanols de surface de diverses façon (greffage ,adsorption ou greffage d'oligomère [1].



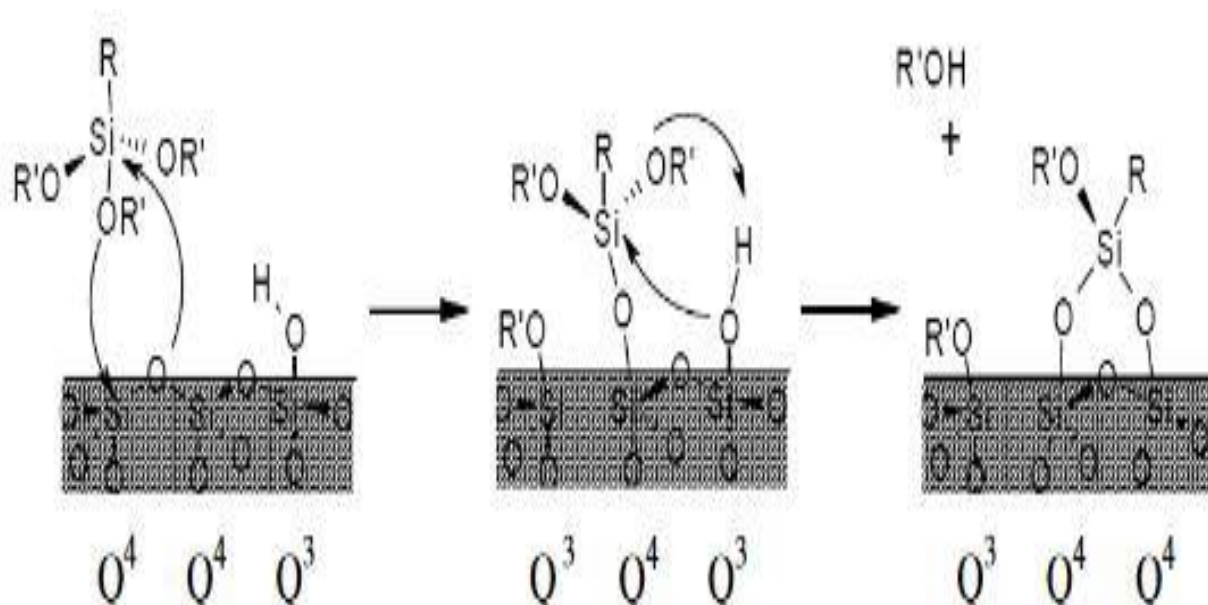
**Figure I -8. Interactions possibles entre un organoalcoxysilane et la surface d'une silice**

#### I.4.3.2. Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes :

Le mécanisme classique fait intervenir de l'eau qui peut provenir du solvant ou de la couche d'hydratation de la silice. Lorsque la fonctionnalisation est réalisée en milieu exclusivement organique et anhydre sur une surface parfaitement déshydratée, l'absence d'eau empêche l'hydrolyse du silane. La réaction doit alors se produire directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organoalcoxysilane. En phase gazeuse, il a été mis en évidence la réaction exclusive du silane sur les ponts siloxanes selon le mécanisme décrit sur la figure I.9. Dans la première étape, l'ouverture de ponts siloxanes a lieu selon une attaque nucléophile concertée d'un atome d'oxygène du pont siloxane et d'un oxygène du groupe alkoxy du silane. Selon ce mécanisme concerté, le rapport  $Q_3/Q_4$  n'est pas modifié, ce qui implique alors,

qu'il y ait condensation d'un second alkoxy sur un silanol voisin. C'est le mécanisme qui semble avoir lieu en milieu apolaire et anhydre, Selon le mode opératoire utilisé pour le greffage il semble

alors que ce mécanisme soit prépondérant par rapport à un mécanisme classique localisé en cas de présence de traces d'eau [1].



**Figure I -9. Mécanisme de silylation par ouverture de pont siloxane**

## **I.5. Méthodes et techniques de caractérisations :**

### **I.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF :**

Vue la limitation de la technique des diffractions des rayons X au niveau de la détection des hydroxyles structuraux et des molécules d'eau absorbées par la silice et l'alcoxysilane après la modification de la surface, on a recours à la spectrométrie IR comme technique d'analyse minéralogique. L'étude par Infrarouge à transformée de Fourier permet donc de définir les différents types de liaisons d'un échantillon. La spectroscopie infrarouge se base sur le phénomène l'absorption du rayonnement infrarouge qui traverse le matériau à étudier.

Chaque molécule ou groupement constitutif du matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à ses énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux siliciques sont principalement composés des éléments silicium, oxygéné et d'un cation alcalin. La présence de ces trois éléments va favoriser un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-H, Si-O, O-Si-O), possédant chacune différents modes

vibrationnels. Le spectromètre utilisé est de type " IFTR JASCO 4200" au niveau de laboratoire de la recherche université Amar Tlidji-Laghouat. ( Figure I.10 ) [6].

Les échantillons ont été finement broyés, mélangés à 95% en masse de KBr puis pressés afin d'obtenir des pastilles transparentes dans l'infra Rouge. Il est à noter que KBr ne présente pas de bandes d'absorption dans le domaine exploité entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [7].



**Figure I -10. Photographie d'appareil IFTR JASCO 4200**

#### **I.4.2. Analyse thermogravimétrique ATG :**

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température. L'utilisation de différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des constituants. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde [9]. LABSYS evo est une plateforme d'analyse thermique robuste, ergonomique et très performante. Une gamme complète d'analyseurs thermiques (ATG, ATD et DSC) disposant de deux plages de température distinctes, sélectionnées et optimisées pour différents types d'applications (Figure I -11 ).

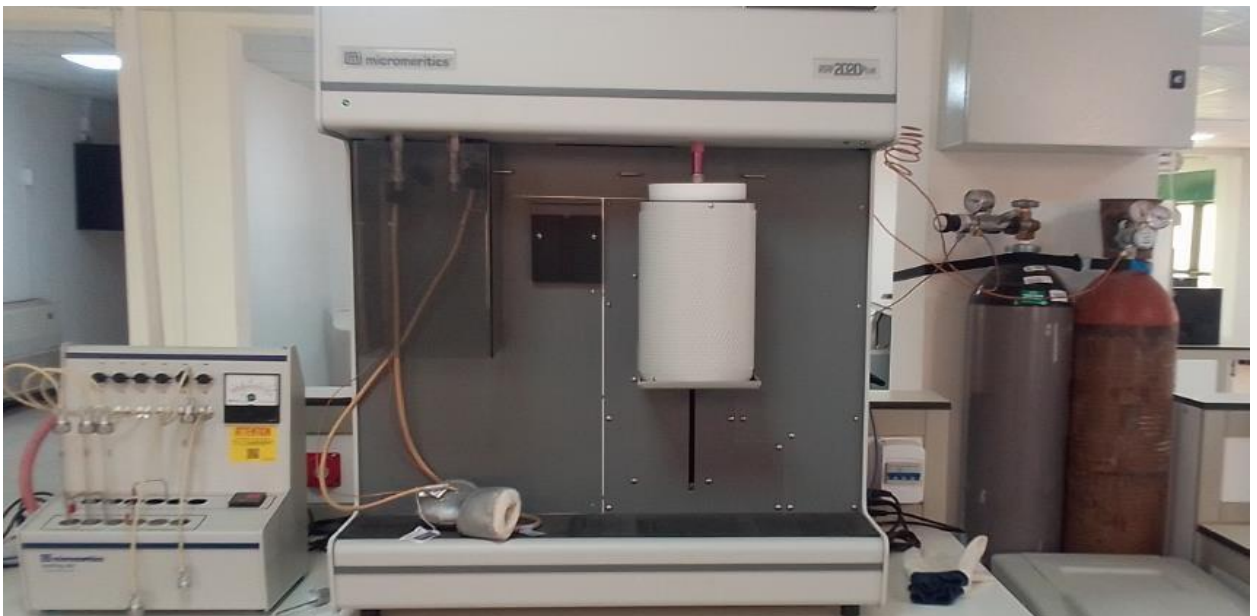


**Figure I -11. Photographie d'appareil ATG SETARAM**

### I.5.3. Méthode (BET) Brunauer Emmett et Teller :

La théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir (Langmuir, 1918) pour les adsorptions multicouches. Cette nouvelle méthode repose sur plusieurs hypothèses

- L'adsorption est physique et donc régie par les forces de van der Waals.
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la Pression de vapeur saturante.
- La physisorption de la première couche est régie selon modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées forment une couche qui constitue alors des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- L'énergie d'adsorption des couches, au-delà de la première, est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz [7].



**Figure I.12:** BET Brunauer-Emmett-Teller

# **CHAPITRE II :**

## **Méthodologie expérimentale**

**Introduction :**

Ce travail a été réalisé au sein du Plateau Technique d'analyse Physico-Chimique (PTAPC) à Laghouat, dont l'objectif principal est de présenter, d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part la modification chimique de la surface de la silice fumée par triméthoxysilane et méthode d'analyse.

**II-1. Matériel et méthodes expérimentale :**

**II-1.1. Les produits et matériels utilisés :**

**Les Produits :**

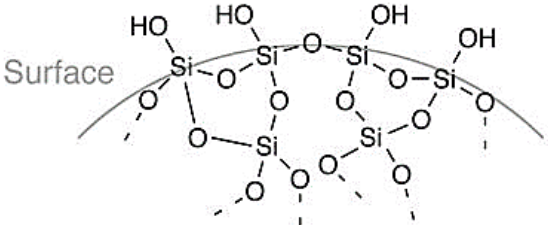
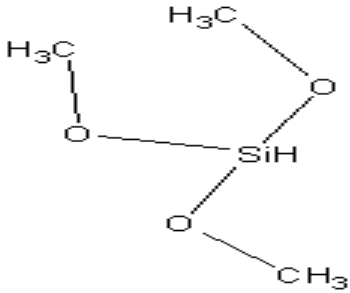
- La silice  $\text{SiO}_2$  (dioxyde de silicium) :

On a mesuré une masse de 2g de la silice fumée pure par une balance électronique et on l'a mise dans un bécher d'un volume de 100 mL.

- Organoalcoxysilane (agent de couplage) :

On a utilisé le triméthoxysilane de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Si}$  afin de modifier la surface de la silice fumée par greffage.

**Tableau II - 1 Schéma de la structure de la silice fumée pure et triméthoxysilane**

La silice fumée	Agent de couplage (triméthoxysilane)
	

- Milieu réactionnel mixte (hydro-alcoolique) : Eau  $\text{H}_2\text{O}$  / Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

On a mesuré le volume de 40 mL d'eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$  avec celui de l'éthanol  $\text{EtOH}$ . Ce mélange est ajouté à la silice fumée comme un milieu réactionnel.

- Un mélange de diéther  $\text{Et}_2\text{O}$  et dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  V/V= 1/1.

On a mesuré le volume de 40 mL de diéther  $\text{Et}_2\text{O}$  avec celui de dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Matériels :**

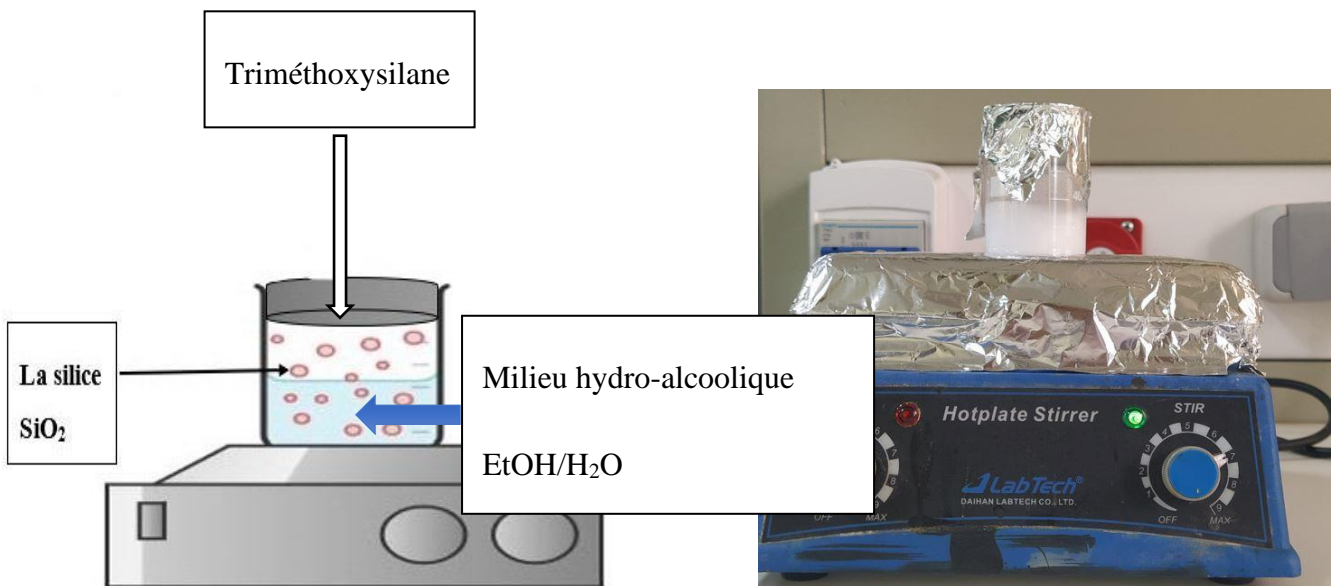
- Bécher
- Appareil centrifugation 10000 tr / mn
- Balance électronique
- Extrateur soxhlet
- Micropipette
- Agitateur magnétique

**Tableau II - 2 fiche technique des produits pour la synthèse**

Les propriétés Les produits	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densité À 25 $^{\circ}\text{C}$	Pureté (%)
La silice $\text{SiO}_2$	60.08	2230	2.2 – 2.6	99.5
Triméthoxysilane	122.20	81	0.96	95
Diéther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	84.93	39.5 – 40.5	1.324 – 1.326	99.8
Dichlorométhane $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	74.12	34 – 35	5	99.5
Ethanol $\text{EtOH}$	46.07	78.4	0.789	99.9
Eau	18.06	100	1	/

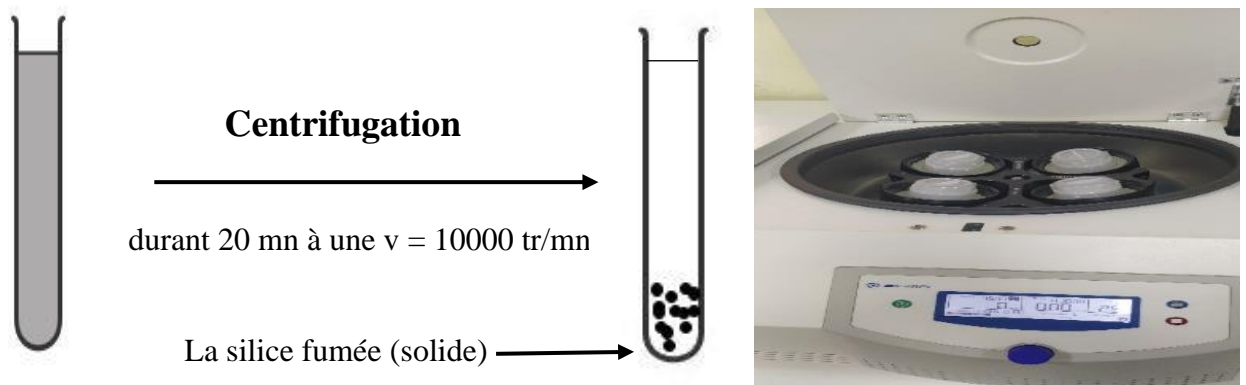
## II.2. Protocole expérimental pour modifier la surface de la silice fumée par greffage de triméthoxysilane :

**Étape 01 :** Le bécher contenant 2g de la silice fumée pure. D'abord, on ajoute un mélange de l'eau/éthanol avec  $\text{pH} = 9$ , puis on ajoute trois gouttes de triméthoxysilane  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{Si}$  sa concentration est 7.43 g/mol. De plus, on laisse ceci pendant 02 heures sous agitation magnétique et à une température ambiante. De manière que le bécher soit fermé (figure. II.1).



**Figure II -1. Montage d'expérience**

**Étape 02 :** Après la première étape, on a obtenu un gel qui sera séparé par Centrifugation à une vitesse de 10000 tr/mn durant 20 minutes afin de récupérer la silice fumée modifiée (figure II -2).



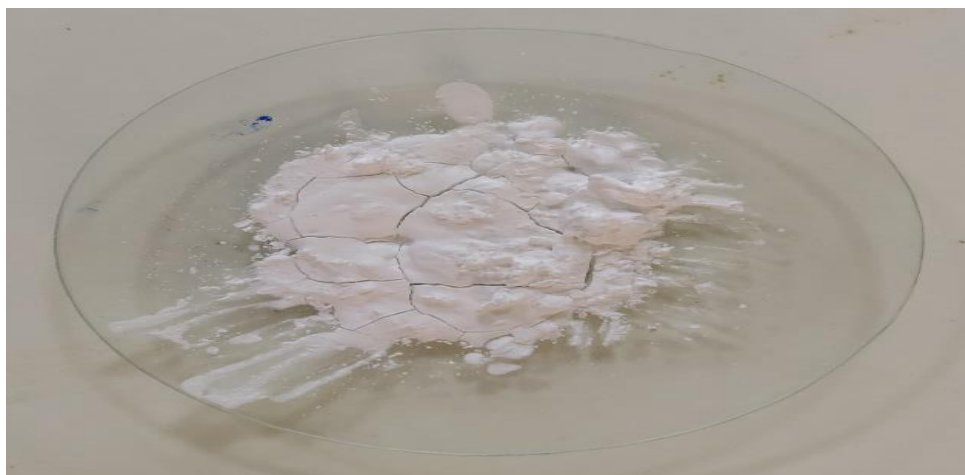
**Figure II -2. Séparation de la phase solide de la silice modifiée par centrifugation**

**Étape 03 :** La silice fumée récupérée dans la deuxième étape se lave avec l'éthanol EtOH et se sépare par centrifugation à une vitesse de 10000 tr/mn. Cette opération devra se refaire trois fois durant 20 minutes à une température ambiante. Cela a pour but d'éliminer triméthoxysilane qui ne se liait pas avec la surface de la silice fumée (fig. II .3)



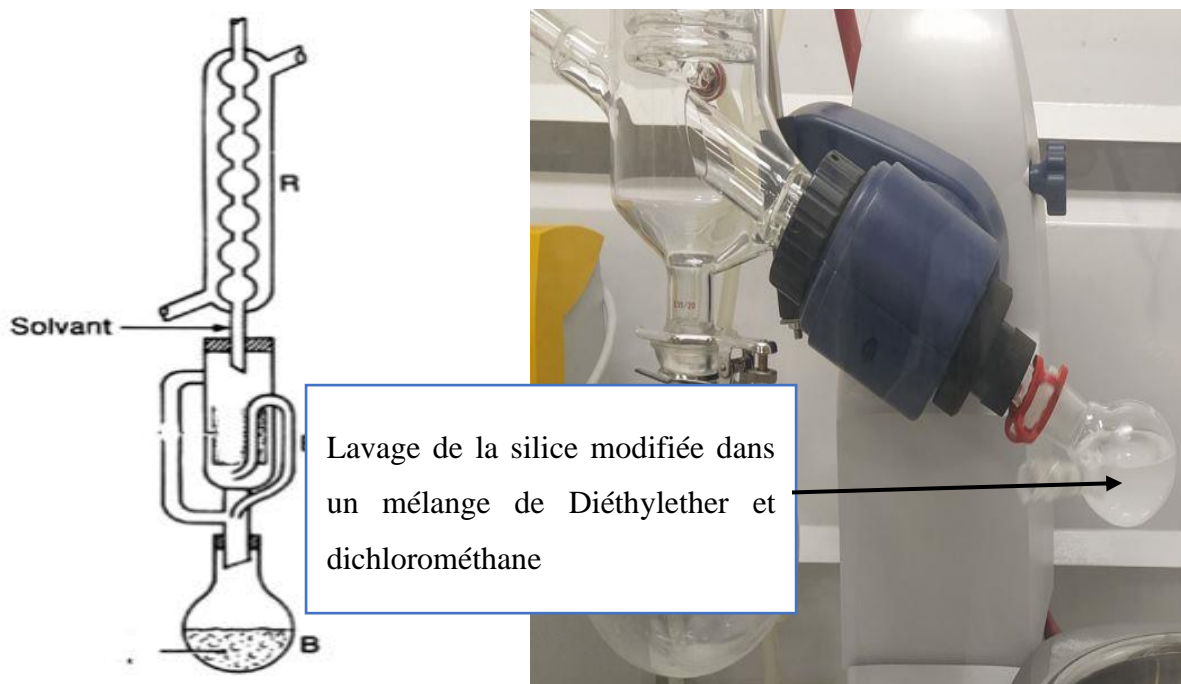
**Figure II .3 lavages de silice modifiée avec l'éthanol et séparation à 10000 tr/mn**

**Étape 04 :** Après le lavage de l'étape 03 de la silice fumée modifiée. On passe alors, au séchage à l'air durant une nuit à une température ambiante. (Figure II .4)



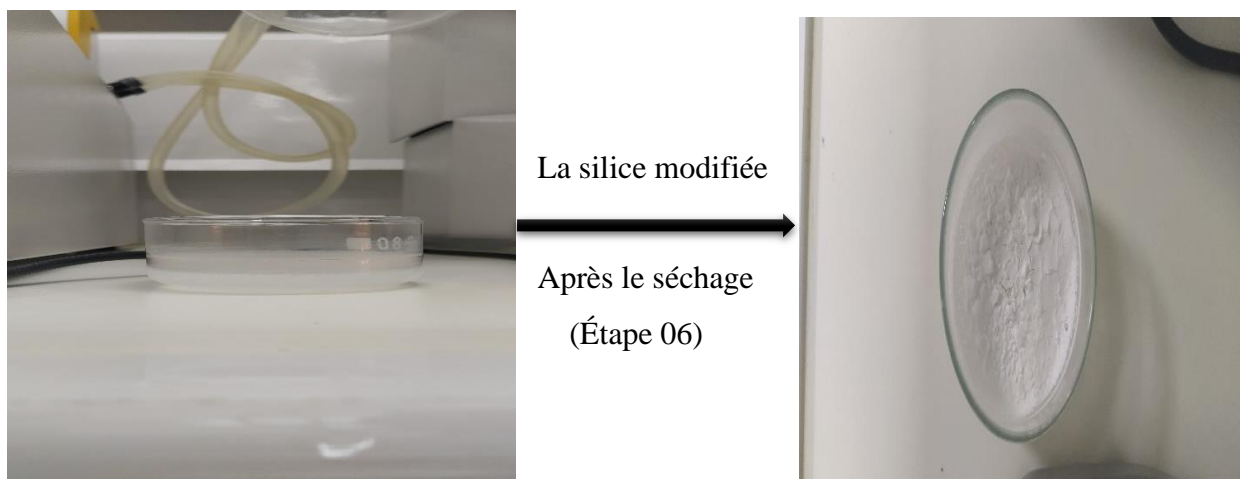
**Figure II .4 la silice modifiée après séchage pendant une nuit à l'air**

**Étape 05 :** Après le séchage à l'air durant une nuit, la silice fumée modifiée est ainsi lavée au soxhlet pendant 04 heures avec un mélange de diéthylother  $\text{Et}_2\text{O}$  et dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , les volumes des deux sont identiques (50 mL pour chaqu'un). (Figure II -5).



**Figure II -5. Lavage au soxhlet pendant 04 h de la silice modifiée**

**Étape 06 :** Après le lavage de la silice fumée modifiée au soxhlet (étape 05). On va faire son séchage dans un étuve sous pression diminuée et à une température ambiante. En fin, on va faire des analyses : infrarouge à transformée de fourrier IRTF, analyse thermogravimétrique ATG et méthode BET afin de caractériser la silice fumée modifiée obtenue lors de la synthèse [1].



**Figure II -6. Silice fumée modifiée (solide) après la synthèse**

## II.2. Méthodes d'analyse :

### II.2.1. Technique de caractérisation de surface de la silice fumée pure et modifiée :

Le recouvrement de surface peut être caractérisé de façon quantitative, mais aussi structurale (taux de condensation et répartition spatiale des greffons). Pour cela, il existe une large variété de techniques spectroscopiques et thermique. L'analyse de la partie organique de ces hybrides peut être réalisée par thermogravimétrie ou par l'analyse élémentaire. Ces résultats ne suffisent pas toujours pour obtenir une mesure précise. Hormis l'aspect quantitatif, même si les techniques chimiques ne fournissent pas d'indications directes sur la nature de l'interface silane-silice. la résistance de la liaison formée peut être évaluée par immersion de la silice modifiée dans différents solvants organiques, acide, base ou eau à haute température pendant plusieurs heures. La présence des greffons sur le solide ou son relargage dans le surnageant est ensuite détecté et/ou dosé par différentes techniques spectroscopiques telles que l'UV, l'IR ou la RMN. La description structurale de la couche greffée se fait généralement en utilisant les spectroscopies RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  et est souvent utilisée afin de prouver le greffage. Suivant, le mécanisme de greffage, il y a changement des caractéristiques  $Q_n$ . (où  $n= 2$  ou  $3$  selon le silanol de surface intervenant) du silane du réseau silicique décrit. La RMN du  $^{13}\text{C}$  apporte aussi des données complémentaires sur les déplacements chimiques des carbones présents sur l'organoalcoxysilane greffé et le nouvel environnement. La seconde technique la plus utilisée pour caractériser la structure du recouvrement est l'infrarouge. La plupart des auteurs s'appuient uniquement sur la diminution de la bande caractéristique des silanols libres ( $3740\text{ cm}^{-1}$ ) pour affirmer qu'il y a formation d'un lien covalent. Pourtant, la diminution de cette bande peut aussi bien être due au greffage qu'à l'adsorption du silane. Le signal des silanols liés ( $3550\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ ) diminue aussi, accompagné d'une augmentation des bandes caractéristiques du silane. Le rapport d'intensité de ces dernières avec celle des ponts siloxanes peut être utilisé pour quantifier la concentration en silane sur la surface. De même que la RMN, la spectroscopie infrarouge ne permet d'être quantitatif que pour des taux de greffage relativement importants.

D'autres techniques comme celles des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote apportent des informations indirectes sur la présence ou non des organoalcoxysilane à la surface des particules de silice [2].

Dans notre travail nous avons choisis trois méthodes différentes : analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier IRTF de la silice fumée pure et modifiée afin de déterminer

les liaisons, la méthode BET afin de déterminer la surface spécifique et la taille des particules et analyse thermique ATG.

## II.2.2. Technique d'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier IRTF :

Les particules de silice peuvent être considérées comme des polymères d'acide silicique, constitués de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  interconnectés. Les groupements chimiques présents sur la surface de la silice jouent un rôle important dans les interactions de la silice avec d'autres composés qui sont essentiellement les groupements silanols ( $\text{Si-OH}$ ) et les groupements siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ).

Afin de caractériser notre silice, nous avons opté à la spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier pour identifier les groupements chimiques existant sur la surface de la silice fumée pure et modifiée [8].

### II.2.2.1. Spectre IRTF de la silice fumée pure :

Les bandes d'absorption situées aux  $3426,62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1634,47 \text{ cm}^{-1}$  et  $1103,57 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux groupements silanes  $\text{Si-OH}$ , groupement  $\text{OH}$  de l'eau physioabsorbé et la déformation symétrique de liaison siloxane  $\text{Si-O-Si}$ . La bande d'absorption environ de

$801,62 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation de la liaison  $\text{Si-O}$  dans le groupement  $\text{Si-OH}$  des silanols. Le pic situé à  $469,48 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation de liaison  $\text{Si-O-Si}$  [9].

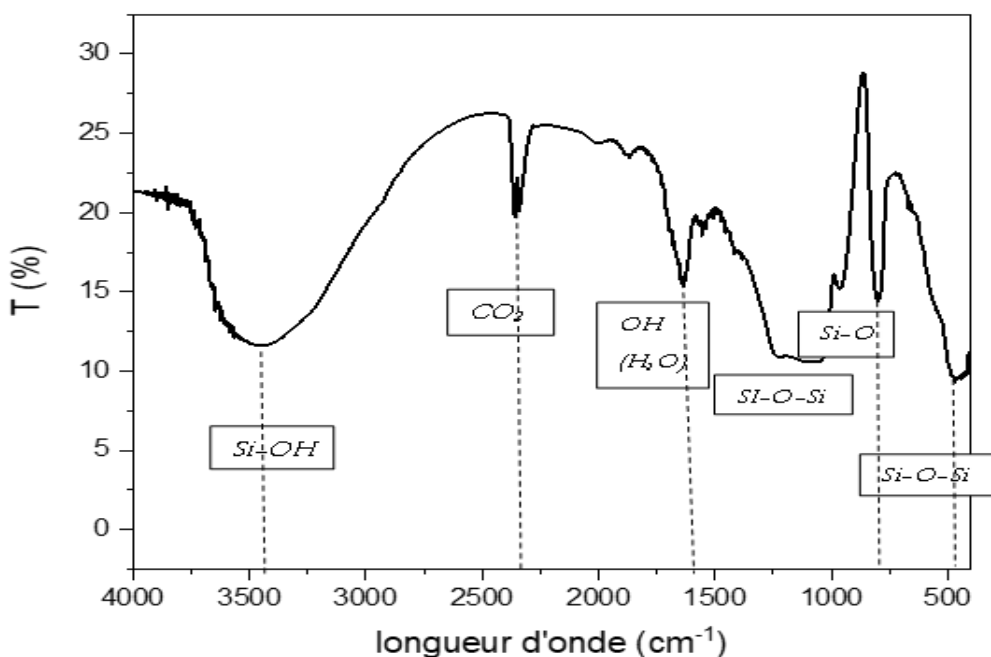


Figure II -7. Spectre IRTF de la silice fumée pure

### II.2.2.2. Spectre IRTF de la silice fumée modifiée :

Le même résultat obtenu dans le spectre de la silice fumée pure. En revanche, la présence du pic situé à  $2249\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation de la liaison Si-H [10] qui on se trouve sur triméthoxysilane (l'agent de couplage) [9].

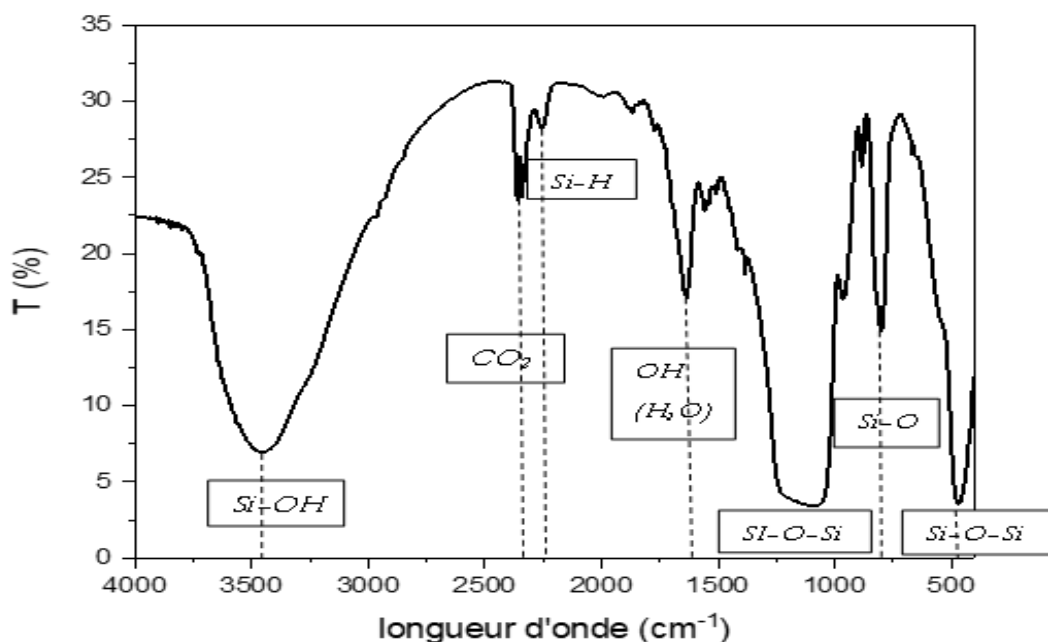


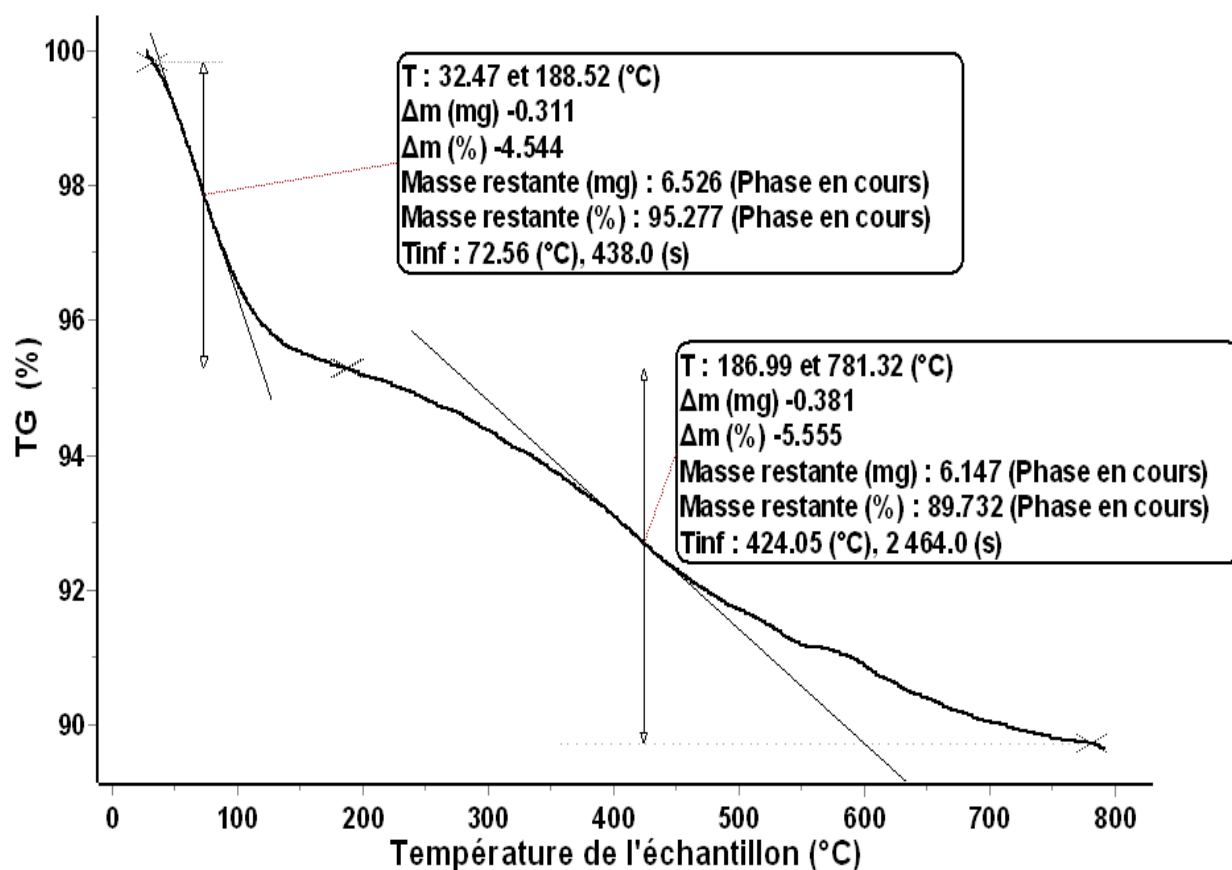
Figure II -8. Spectre IRTF de la silice modifiée

### II.2.3 Technique d'analyse thermogravimétrique ATG de la silice fumée pure et modifiée :

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température. L'utilisation de différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des constituants. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Nous avons fait une analyse thermogravimétrique ATG pour deux échantillons de la silice fumée pure et la silice fumée modifiée [11].

## ➤ Expérimentation : Silice pure

Masse initiale : 6.85 (mg), Nature de gaz est  $N_2$  débit = 40 ml/mi



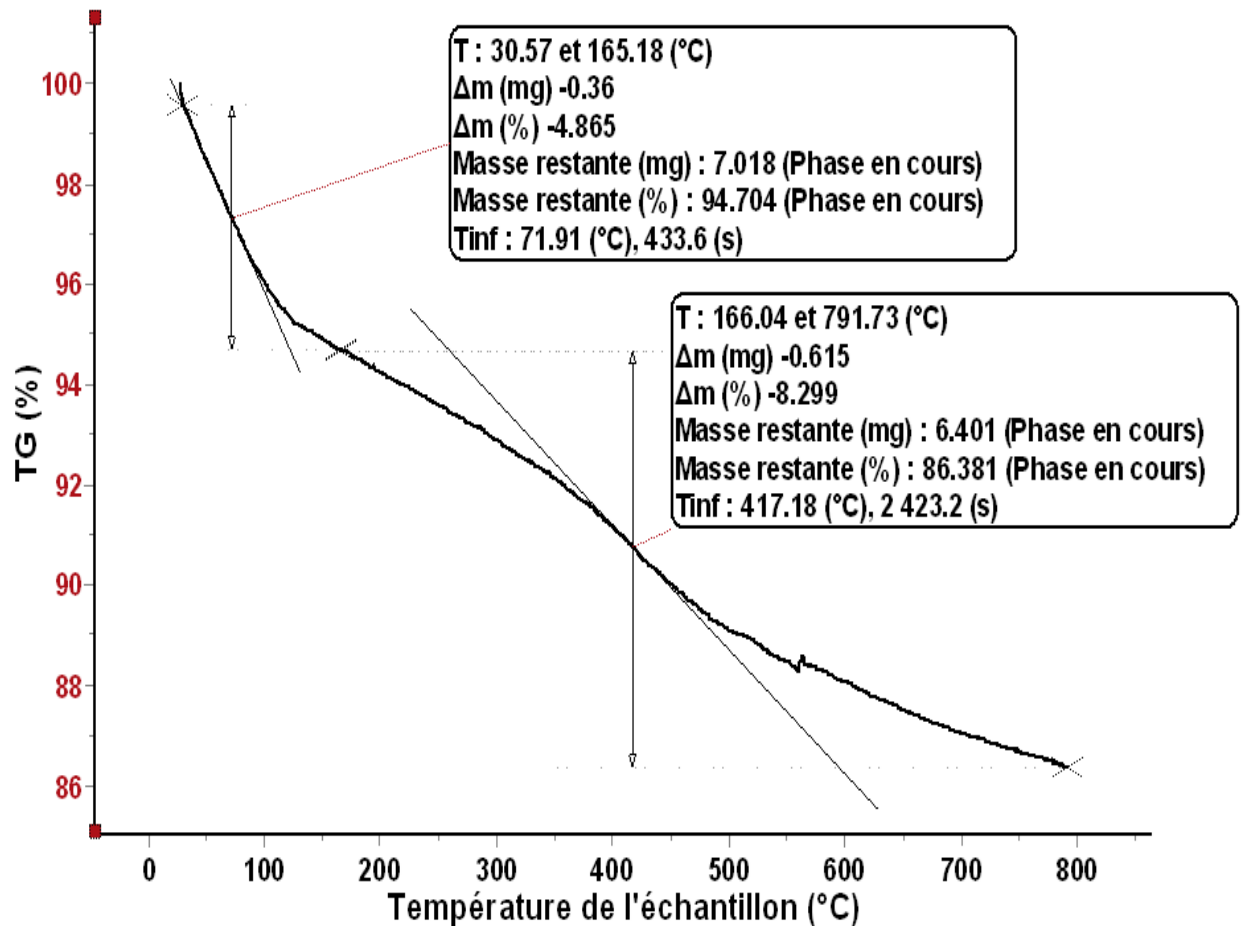
**Figure II -9. Diagramme ATG de la silice pure**

Le thermogramme de la silice fumée pure présent dans notre cas deux pertes de masse :

Le premier pic à 100 °C couplée à une perte de masse 0.311 mg ( $\Delta m\% = 4.544$ ) représente l'évaporation de l'eau déshydratation (Eq II.1). À une température environ de 424 °C couplée à une perte de masse 0.381 mg ( $\Delta m\% = 5.555$ ) une réaction thermo-décomposition correspond avec déshydroxylations (Eq II.2).

➤ **Expérimentation : Silice après synthèse (modifiée)**

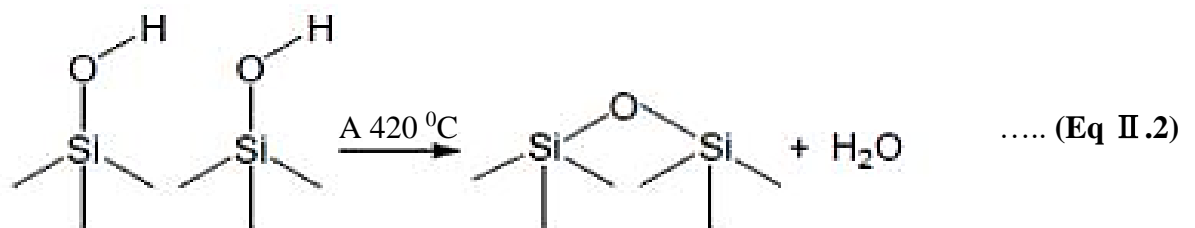
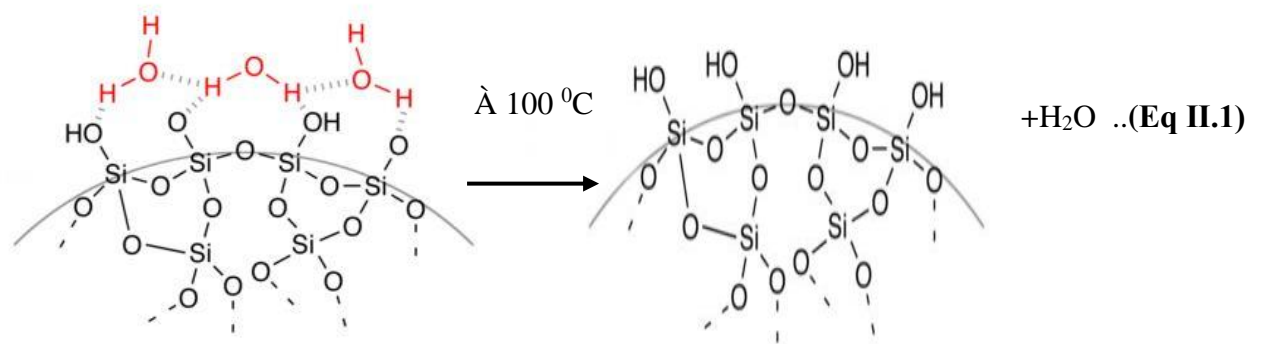
Masse initiale : **7.41** (mg) ; Nature de gaz est  $N_2$  débit 40 ml/min



**Figure II -10. Diagramme ATG de la silice modifiée**

Le thermogramme de la silice fumée pure contient dans notre cas deux pertes de masse :

Le premier pic à 71.91 °C couplée à une perte de masse 0.36 mg ( $\Delta m \% = 4.865$ ) représente l'évaporation de l'eau ou une réaction de déshydratation (Eq II.1). À une température de 417.18 °C couplée à une perte de masse 0.381 mg ( $\Delta m \% = 8.299$ ) Réaction thermo-décomposition correspond avec déshydroxylations (Eq II.2) [11].



## II.2.4 La théorie BET : Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique c'est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite, Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Une large surface de la charge entraîne une grande surface de contact entre la matrice et la charge, et par conséquent une amélioration de la quasi-totalité des propriétés, elle varie de quelques m<sup>2</sup>/g pour les charges minérales naturelles (sous forme cristalline) comme les silices naturelles, de quelques m<sup>2</sup>/g à 150m<sup>2</sup>/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400 m<sup>2</sup>/g pour certaines silices de synthèses (sous forme amorphe) par exemple la silice fumée.

➤ Isotherme BET de la Silice fumée pure :

—+— Silice pure : Méthode (les oxides) : Adsorption

—○— Silice pure : Méthode (les oxides) : Désorption

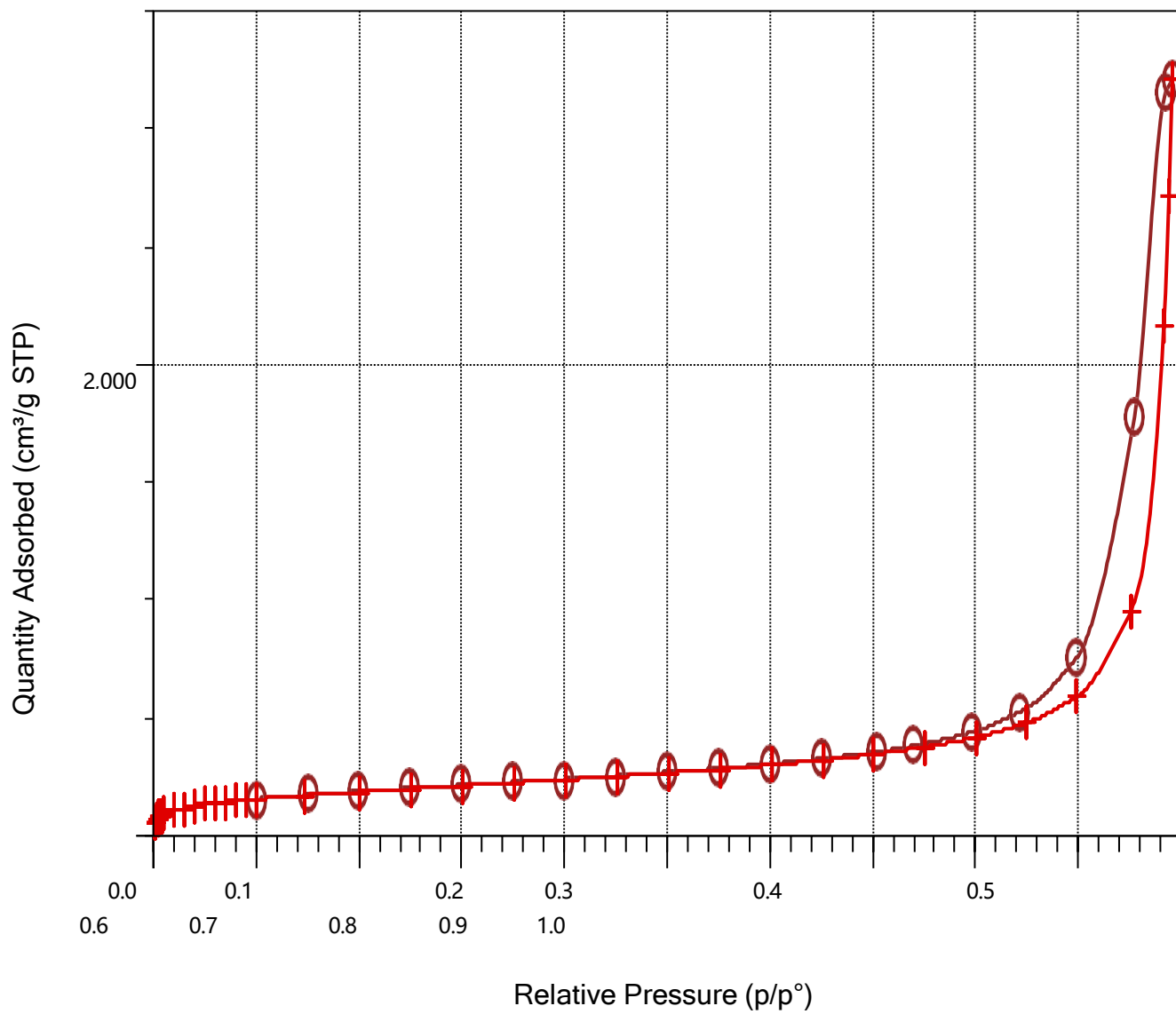
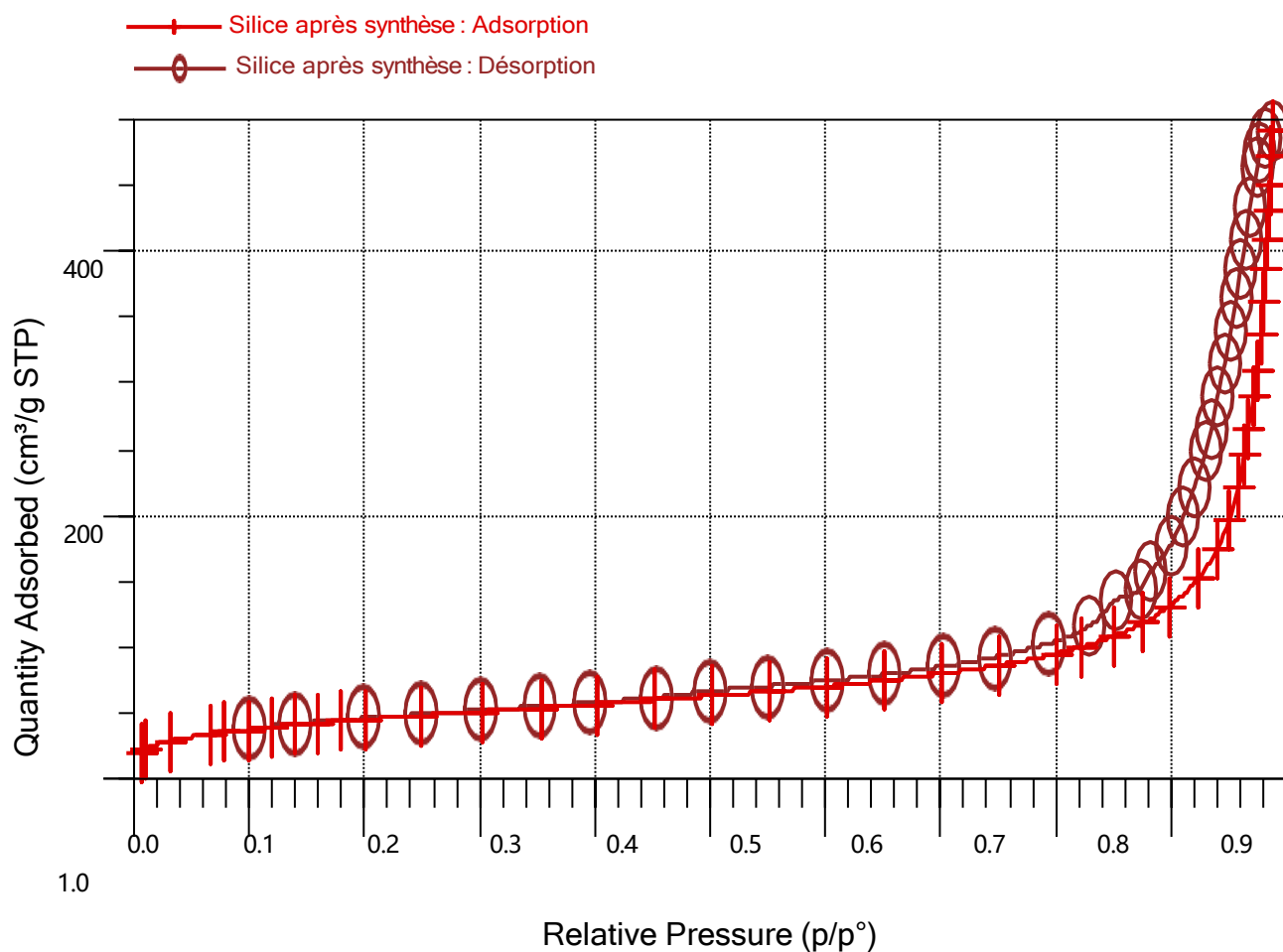


Figure II -11. Courbe BET de la silice pure

➤ **Isotherme BET de la silice modifiée (après synthèse) :**



**Figure II -12. Courbe BET de la silice après synthèse (modifiée)**

**Tableau II - 3. Résultat obtenu par la méthode BET de deux échantillons de la silice pur et modifiée**

	Surface spécifique	Taille de particule
Silice fumée pure	679.5556 m <sup>2</sup> /g	8.8293 nm
Silice fumée modifiée	163.1801 m <sup>2</sup> /g	36.7692 nm

# **CHAPITRE III :**

## **Résultat et discussion**

## III.1. Résultat et discussion :

## ➤ Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier IRTF :

On a observé un pic à  $2449\text{ cm}^{-1}$  correspond avec la liaison Si-H dans le spectre IRTF de la silice fumée modifiée. En revanche, on n'a pas observé ce pic dans le spectre IRTF de la silice fumée pure.

L'absence des bandes situées entre  $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements  $-\text{CH}_3$  et au voisinage de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison  $-\text{CH}_3$  de l'agent de couplage (Figure III.1).

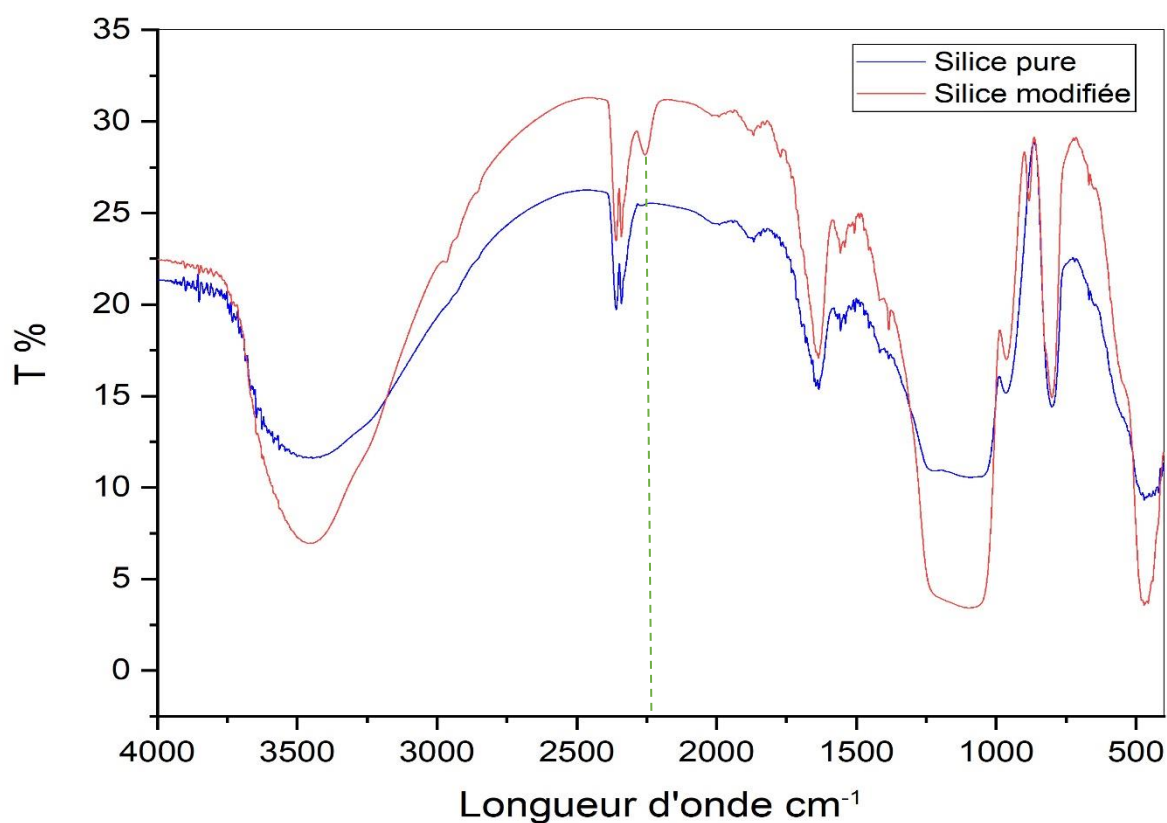


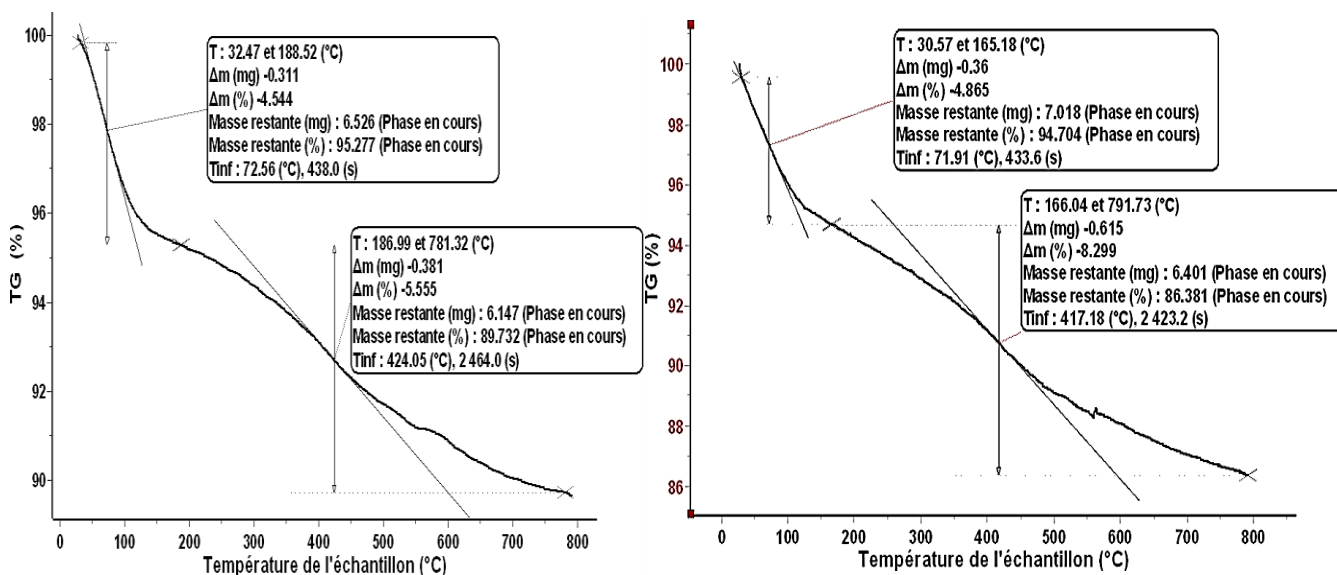
Figure III.1. Spectres de la silice fumée pure et modifiée

**Tableau III.1 comparaisons entre le spectre de la silice fumée pure et modifiée**

Silice fumée pure	Silice fumée modifiée	Liaison correspond
Bande large environ de 3426 cm <sup>-1</sup>	Bande large environ 3426 cm <sup>-1</sup>	OH
Double pic faible environ de 2300 cm <sup>-1</sup>	Double pic faible environ 2300 cm <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub>
<b>Rien de pic ou une bande</b>	<b>Une bande fine et faible À 2449 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Si-H</b>
Un pic environ 1637 cm <sup>-1</sup>	Un pic environ 1637 cm	OH (H <sub>2</sub> O)
Une bande large 1103.57 cm <sup>-1</sup>	Une bande large 1103.57 cm	Si-O-Si
Une bande fine et Moyenne À 801.62 cm <sup>-1</sup>	Une bande fine et Moyenne à 801.62 cm	Si-O
Une bande à 469.48 cm <sup>-1</sup>	Une bande à 469.48 cm	Si-O-Si

➤ **Analyse thermogravimétrique ATG :**

La première réaction thermo-décomposition de la silice fumée pure et modifiée correspond au déshydratation et elles ont la même perte de masse environ de 4 %. D'allieur, la deuxième réaction thermo-décomposition on a observé une différence dans la perte de masse entre la silice fumée pure et modifiée 5.55 % et 8.30 % respectivement (Figure III.2).



**Figure III.2. Diagrammes ATG de la silice fumée pure (à gauche) et modifiée (à droite)**

Cette observation conduit à dire qu'il existe autre molécule avec la silice fumée modifiée a dégagée à une température  $T= 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

➤ **Méthode BET : calcul de la surface spécifique et la taille de la particule**

D'après les résultats obtenus, on a observé que la taille de la particule de la silice fumée pure après la synthèse est augmentée 36.77 nm par rapport la silice fumée pure 8.82 nm, en revanche la surface spécifique a diminué.

# Conclusion générale

## Conclusion générale :

L'objectif principale de ce mémoire était la modification chimique de la surface de la silice fumée  $\text{SiO}_2$  par triméthoxysilane (organoalcoxysilane) de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{Si}$  en milieu hydroalcoolique mixte eau/éthanol. Le type de silice utilisée (fumée) est caractérisé par sa surface spécifique et son taux de silanols de surface et le pont siloxane qui déterminent le nombre de sites potentiels de greffage, le choix de triméthoxysilane conditionne par sa fonctionnalité.

**La première partie** contient un rappel bibliographique sur la silice : types de la silice, la synthèse de la silice fumée, les méthodes de la modification chimique et les techniques de caractérisation.

**La deuxième partie** contient le protocole expérimental, les méthodes de caractérisation (IRTF, ATG et BET).

**La troisième partie** contient les résultats et discussions. Les conclusions suivantes ont été tirées :

### ❖ Caractérisation par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) :

- L'apparence du pic à  $2249 \text{ cm}^{-1}$  correspond avec la liaison Si-H qui on se trouve dans l'agent de couplage.
- L'apparition de bande d'absorption au voisinage de  $3500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement Si-OH dans la silice fumée pure et modifiée.

### ❖ Caractérisation par ATG :

- Une différence dans la perte de masse à une température  $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$  entre la silice fumée pure et modifiée attribuée à la modification chimique de la surface de la silice fumée par greffage.

### ❖ Caractérisation par méthode (BET) :

- La surface spécifique :
  - la silice fumée pure :  $679.5556 \text{ m}^2/\text{g}$
  - la silice fumée modifiée :  $163.1801 \text{ m}^2/\text{g}$
- La taille des particules :
  - la silice fumée pure :  $8.8293 \text{ nm}$
  - la silice fumée modifiée :  $36.7692 \text{ nm}$

Ces trois résultats indiquent une modification chimique de la surface de la silice fumée par greffage.

En perspective et pour finaliser : le choix du solvant, la température de réaction et le temps de réaction sont des paramètres aussi qui peuvent influencer sur le taux du greffage. Le contrôle du greffage d'organoalcoxysilane généralement sur la silice fumée nécessite donc d'optimiser ces différents paramètres afin de maîtriser au mieux les réactions de greffage.

## Référence :

- [1] Sophie de Monredon, « Interaction Organosilanes / Silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie, France, 2004.
- [2] Tzanis Lydie, « Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II): vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines », thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2018.
- [3] Lasmi Sofiane, « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice », theme de majister, Université de Setif-1, Algérie, 2014.
- [4] El Hadji Babacar, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose », thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 2008.
- [5] Susan Sananes, « Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO<sub>2</sub> supercritique: effets du confinement et comportement en solution aqueuse », thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, 2019.
- [6] Ahmad HAMADEH, « Etude des interactions silice - silane par spectroscopie IR et modélisation multivariée », thèse de doctorat, Université Caen Normandie, France, 2019.
- [7] Azza Boudjmel, « Comportement des nanoparticules de silice dans des solvants apolaires », theme de master, Université Amar Tlidji Laghouat, Algérie, 2021.
- [8] F. FARCAS, Ph. TOUZÉ (6), « Infrared Fourier Transform (IRFT) spectrometry ».
- [9] P. O. Kuzema, A. V. Korobeinyk, Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, et V. A. Tertykh, « Spectroscopic study on peculiarities of fumed silica hydridesilylation with triethoxysilane under fluidized bed conditions », n° 4, 2021.
- [10] V. M. Gunko, « Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silica », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 17, 2007.
- [11] I. S. Protsak, P. O. Kuzema, V. A. Tertykh, Y. M. Bolbukh, et R. B. Kozakevich, « Thermogravimetric analysis of silicas chemically modified with products of deoligomerization of polydimethylsiloxane », n° 2, p. 547-557, août 2015.

## Annexe :

**Tableau A.1 : Domaines d'application et points forts (ATG)**

Caractéristiques techniques :	Domaine d'application
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plage de température: Ambiante jusqu'à 1600 °C pour des mesures exigeantes à haute température et impliquant principalement (mais pas seulement) des matériaux inorganiques tels que des céramiques ou des métaux.</li> <li>- Une balance à échantillon est utilisée en analyse thermique, pour excellent stabilité, reproductibilité et d'exactitude de mesure.</li> <li>- Des cannes de mesure ATG, ATD, DSC.</li> <li>- Atmosphères compatibles : Azote, Hélium, Argon, Oxygène ou air.</li> <li>- Exactitude de la température en isotherme : +/- 1 °C.</li> <li>- Vitesse de balayage de température programmable (chauffe et refroidissement) : 0.01 to 100 °C.min<sup>-1</sup>.</li> <li>- Capacité maximum de la balance : 20 g.</li> <li>- Plage de pesée : +/- 200 mg.</li> <li>- Exactitude de pesée : +/- 0.01 %.</li> <li>- Résolution TG : 0.2 µg ; 0.02 µg.</li> <li>- Canne DSC</li> <li>- Résolution : 0.4 µW / 10 µW en fonction du capteur.</li> <li>- Canne 3D Cp</li> <li>- Exactitude Cp: &lt;2%.</li> <li>- Analyse des Gaz Émis : Couplage MS, FTIR, GC/MS.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Des polymères et plastiques (caractérisation, contrôle qualité) et</li> <li>- Des composés organiques et pharmaceutiques (polymorphisme, pureté stabilité thermique),</li> <li>- Des substances inorganiques (déshydratation, transition, décomposition) des métaux (transition)...</li> <li>- Des matériaux bruts ou transformés.</li> </ul>

**Tableau A. 2 : Domaines d'application et points forts (BET)**

Caractéristiques techniques	Domaines d'application
<p>Mesure de la pression</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Plage de 0 à 950 mm Hg</li> <li>- Résolution Jusqu'à <math>1 \times 10^{-7}</math> torr (transducteur 0,1 mm Hg)</li> <li>- Précision &gt; 0,15% de la lecture Système degaz</li> <li>- Plage de température ambiante à 450 °C, incréments de 1 °C Capacité du système</li> <li>- Préparation des échantillons 1 analyse, 2 ports de dégazage Système cryogène</li> <li>- Capacité 3 litres Dewar, qui fournit jusqu'à 72 heures d'analyse sans surveillance</li> <li>- Temps d'analyse Temps illimité avec remplissage pendant l'analyse-Température de zone froid stable</li> <li>- Environnement Veste isotherme pour le contrôle des espaces froids</li> </ul>	<p>Produits pharmaceutiques, Céramique            Adsorbants, Charbons actifs, Noir de carbone, Piles à combustible, Catalyseurs.            Peintures et revêtements, Propulseur de projectile, Implants médicaux, Électronique, Cosmétiques            Aérospatiale, Géoscience, Nanotubes, Adhésifs, Alliages, Abrasifs, Carbonates, Ciments, Argiles, Détergents, Les fibres, Films,            Les engrais, Filtres, Verre, Additifs alimentaires, Graphite, Minéraux, Papier.            Composés de polissage, Polymères, Résines, Sols et sédiments.</p>

## Résumé :

### ملخص:

الهدف من هذا العمل هو إجراء تغيير كيميائي لسطح ثنائي أوكسيد السليسيوم  $\text{SiO}_2$  باستعمال مركب ألكوسيسيلان عضوي هو ثلاثي- ميثلكسيسيلان ذو الصيغة الكيميائية المجملة  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Si}$  في وسط تفاعل مائي- كحولي يحتوي نفس الحجم من الماء المقطر  $\text{H}_2\text{O}$  وكحول الايثانول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ، من خلال تشكل رابطة تكافؤية بين سطح ثنائي أوكسيد السليسيوم والمركب المذكور سابقا، بعد عملية الفصل بالطرد المركزي للسليس وفق ما يوضحه البروتوكول التجريبي، يتم إجراء عمليات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء IRTF لعينتين من السليس قبل وبعد التجربة ثم يليها تحليل حراري- كتلي ATG لتعيين تفاعلات التفكك الحراري في مجال محدد بين 20 إلى 800 درجة مئوية ثم يليها قياس السطح النوعي وحجم جسيم المركب باعتماد إحدى طرائق التحليل BET وأخيرا يتم قراءة وتحليل النتائج المتحصل عليها.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est de faire une modification chimique de la surface de la silice fumée d'après son caractères de sa surface par triméthoxysilane (organoalcoxysilane) de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Si}$  dans un milieu réactionnel hydroalcoolique (eau/éthanol) afin de former des liaisons covalentes entre la surface de la silice fumée et le triméthoxysilane par greffage, en fin, on va faire des analyses suivantes : spectroscopique **IRTF**, thermogravimétrique **ATG** et méthode **BET** afin de caractériser la silice fumée obtenu après synthèse.

## Abstract:

The objective of this work is to make a chemical modification of the surface of fumed silica according to its characteristics of this surface by organ-alkoxysilane triméthoxysilane of formula  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Si}$  in a hydro-alcoholic reaction medium (water/ethanol) in order to form covalent bond between the surface of the fumed silica and the coupling agent, After when we are finished the experience protocol, we done the tests of infrared **TFIR** analysis spectroscopic, **ATG** analysis thermogravimetric and another analysis of method **BET** in order to characterize the resolved material (modified silica).