

## **Analyse des traitements polymère par spectroscopie infrarouge**

### **Introduction**

Nous avons vu, comme dans la bibliographie, que la sédimentation et les mesures d'angle de mouillage révèlent la présence de polymère en surface des poudres après traitement. Mais, nous ne savons pas comment ces polymères ont réagi avec la surface des grains, et quels sont les types de liaison chimique impliqués ? L'ATG nous a permis de répondre à une partie de ces questions, mais il est intéressant de voir si, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous arrivons d'une part à obtenir des résultats comparables, d'autre part à répondre aux questions restées en suspens.

La spectroscopie infrarouge est classiquement utilisée pour analyser les poudres [5, 7, 8, 14, 15, 19, 22-32]. Les atouts de la technique sont nombreux. Rappelons en effet que c'est une méthode a priori quantitative, en absorbance, informant sur les liaisons chimiques présentes dans le matériau. Elle permet de déterminer la quantité relative de polymère présente si une bande d'absorption caractéristique du polymère peut être analysée. Il est théoriquement possible d'observer de nouvelles bandes caractéristiques si des liaisons chimiques sont formées entre le polymère et la surface du pigment [7, 8, 14, 23-27, 31, 32]. Cette méthode présente donc un intérêt certain à condition de démontrer sa faisabilité et sa reproductibilité. Nous présenterons la mise au point de cette méthode sur l'alumine lamellaire et l'appliquerons ensuite aux autres pigments.

### **IV.4.2 – Méthode expérimentale**

Les poudres minérales ont été analysées, en faible concentration dispersée dans une pastille de KBr, en transmission pour caractériser quantitativement les revêtements

organiques. Il est nécessaire que l'intensité des bandes mesurées en absorbance soit inférieure à une densité optique (DO) de 1. Cette contrainte va conditionner la concentration maximale admissible et l'épaisseur de l'échantillon, qui sont deux paramètres variables de l'analyse. Une masse connue de pigment est introduite dans une masse connue de poudre de KBr, dispersée puis compactée dans une presse. Nous avons exploré un domaine de concentration massique allant de 1 % à 6 % soit une concentration volumique comprise entre 0,6 % et 4 %. Les pastilles d'un diamètre de 13 mm et d'épaisseur homogène, comprise entre 27  $\mu\text{m}$  et 85  $\mu\text{m}$ , sont directement placées dans le faisceau pour analyse. Une pastille de KBr pur, de même épaisseur que l'échantillon, sert de référence pour chaque analyse.

La concentration de pigments, l'incorporation des grains dans la poudre de KBr et les conditions de compactage peuvent influencer sur la qualité des spectres infrarouge. Une concentration trop faible donne un signal qui est à peine supérieur au bruit de fond. Le rapport signal/bruit pourrait être augmenté par un accroissement du nombre de scans mais le manque de stabilité de guidage du miroir mobile du spectromètre 510P ne permet pas d'accroître sensiblement la valeur du rapport signal/bruit. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer l'acquisition sur 120 scans. Le pigment et le KBr en poudre sont pesés avec une balance Sartorius BP 221S, précise à 0,1 mg. Ils sont ensuite mélangés avec un mortier et un pilon en agate pendant 15 minutes puis introduits dans le dispositif de pastillage (Spectra-Tech Macro-Micro KBr die kit) d'un diamètre de 13 mm. La poudre est compactée à température ambiante dans une presse Daragon sous une force de 2,5 tonnes, soit 1900 bars dans la pastille pendant plusieurs minutes, puis le disque est extrait de la pastilleuse pour effectuer la mesure infrarouge. Une étude de reproductibilité a été menée en reproduisant le même protocole sur des prélèvements de poudre différents jusqu'à l'enregistrement des spectres infrarouge. L'analyse de l'effet des différents paramètres de préparation de l'échantillon montre que les deux paramètres critiques sont bien entendu la concentration de pigments mais également le temps de compactage.

Le spectre infrarouge de l'alumine, sans traitement de surface, incorporée dans le KBr sert de référence (fig. IV.25). Il n'y a pas d'absorption dans une grande partie du domaine de longueur d'onde observable, notamment les bandes OH n'apparaissent pas entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , contrairement aux spectres de la bibliographie. L'eau est donc très peu présente en surface comme l'avait suggéré l'ATG. Ceci facilitera l'analyse mais ne permettra pas d'utiliser une bande d'absorption de l'alumine pour servir de référence interne. La ligne de base est incurvée, signe d'un indice de réfraction apparent non constant, pouvant résulter de la taille des particules d'alumine dont l'indice est supérieur à celui du KBr.

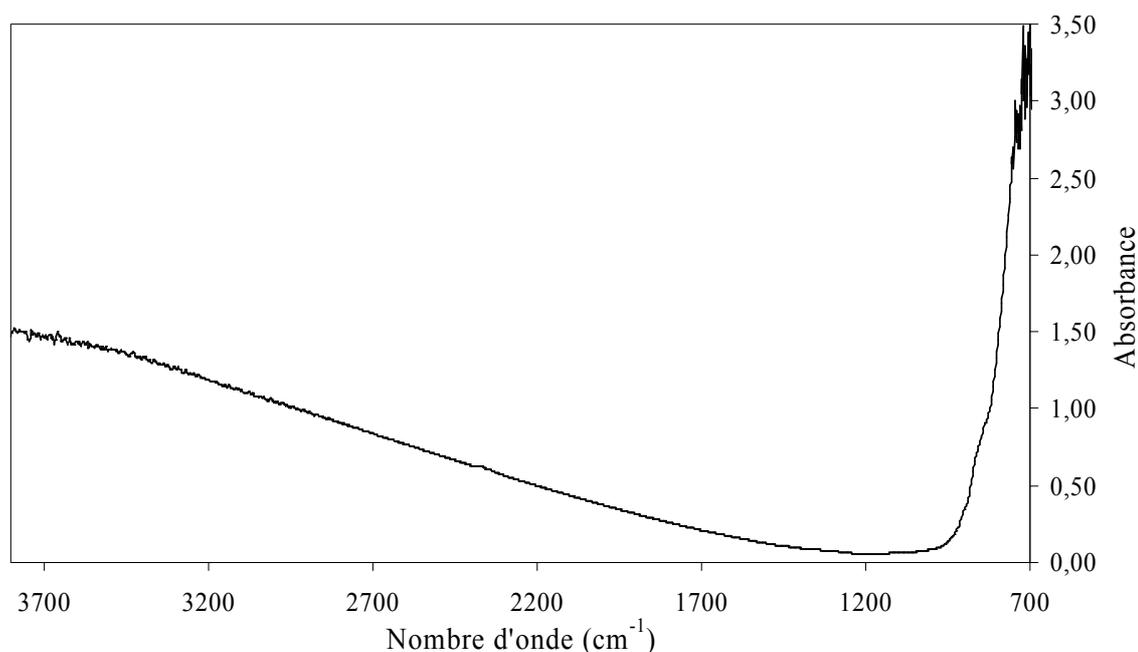


Figure IV.25 – Spectre infrarouge de l'alumine lamellaire.

Pour mettre au point la méthode, nous avons d'abord étudié la plus forte concentration de traitement (10% en poids de polymère B), les résultats ont été vérifiés avec le polymère A. La ligne de base est également incurvée, comme pour l'alumine seule (fig. IV.26). Sur celle-ci se superposent des pics d'absorption caractéristiques du polymère. Parmi l'ensemble des pics, nous avons fixé notre attention sur le pic C=O, caractéristique des fonctions acide et ester, situés entre  $1680\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Ce sont des fonctions caractéristiques des polymères qui potentiellement peuvent être impliquées dans une réaction chimique du polymère sur la surface de l'alumine. Il va falloir séparer ces deux contributions. Par conséquent il faudra approximer la ligne de base par des fonctions quadratiques, à faible et à grand nombre d'onde de part et d'autre du pic d'absorption. Nous avons appliqué une loi de mélange dans le domaine d'existence du pic en tenant compte de la fraction de pic impliquée (fig. IV.27). Il faut appliquer des itérations pour converger vers une solution stable, trois itérations suffisent pour obtenir une convergence à 1 % de la valeur d'absorption du pic, qui est l'intégrale de la densité optique en fonction du nombre d'onde. Cette méthode a priori est plus correcte que d'appliquer une interpolation linéaire. Nous avons programmé cette méthode sur un tableur excel. Trois enregistrements obtenus de la même façon sur trois pastilles préparées dans les mêmes conditions donnent les mêmes spectres d'absorption qui après traitement donnent les mêmes valeurs d'absorption, à 5 % relatif près.

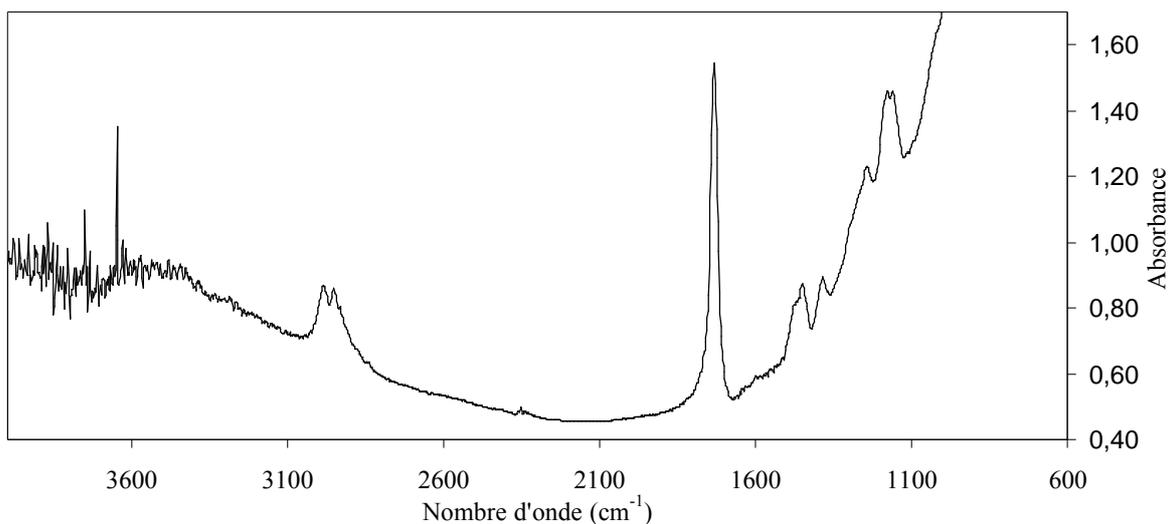


Figure IV.26 – Spectre infrarouge du polymère B (10% en poids) déposé sur l'alumine lamellaire

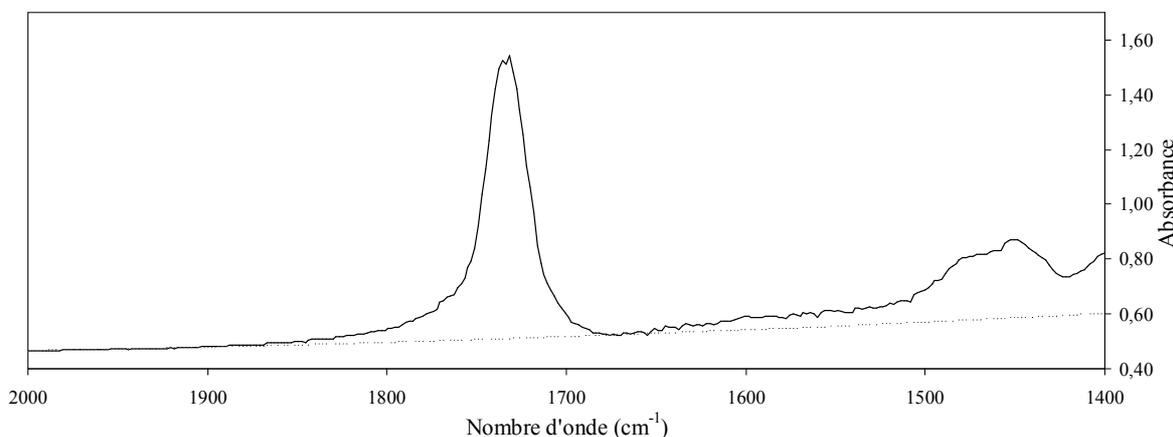


Figure IV.27 – Détermination de la ligne de base pour extraire le pic d'absorption centré sur  $1731\text{ cm}^{-1}$  du polymère B

La ligne de base ainsi redressée permet de localiser plus précisément le pic d'absorption. Ce pic est recalculé à partir de pics élémentaires, à base de lorentzienne (90%) corrigé par une gaussienne (10%), dont les nombres d'ondes sont :  $1632\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $1709\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{ cm}^{-1}$ ,  $1737\text{ cm}^{-1}$ ,  $1755\text{ cm}^{-1}$  (fig. IV.28). L'intensité globale du pic, somme des intégrales des absorbances en fonction du nombre d'onde, permettra, dans un premier temps, de mesurer la quantité de polymère déposée sur les pigments. Puis, nous déterminerons la quantité réellement fixée sur le substrat après lavage dans différents solvants.

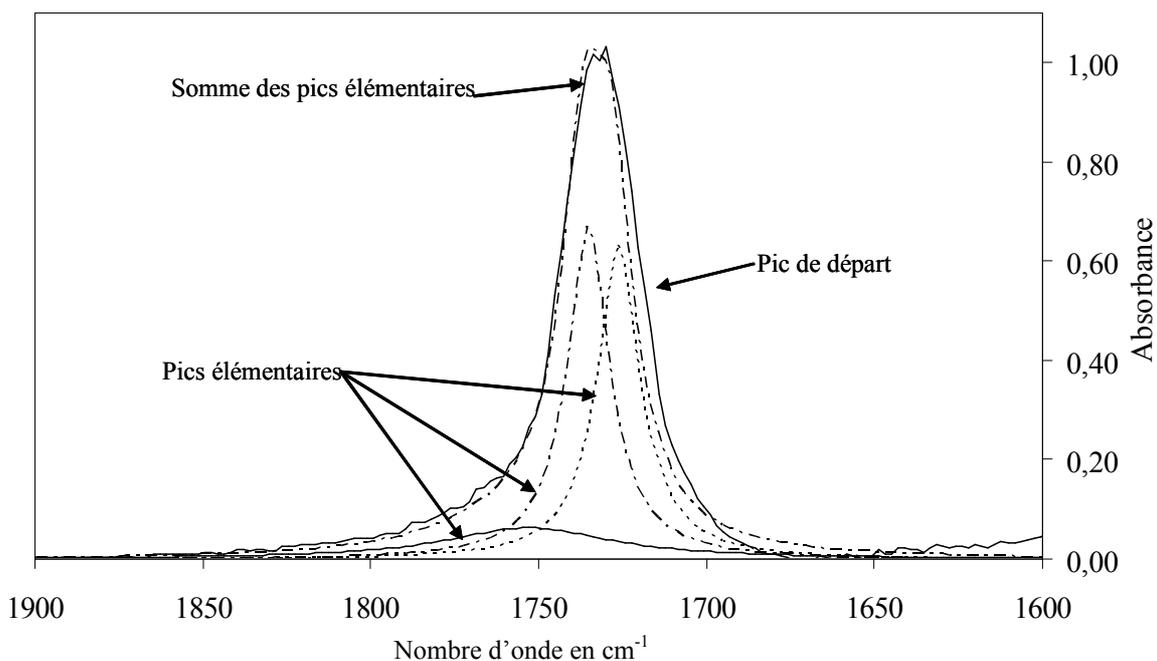


Figure IV.28 – Détermination, par reconstruction à partir des pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O du polymère B déposé sur l'alumine lamellaire

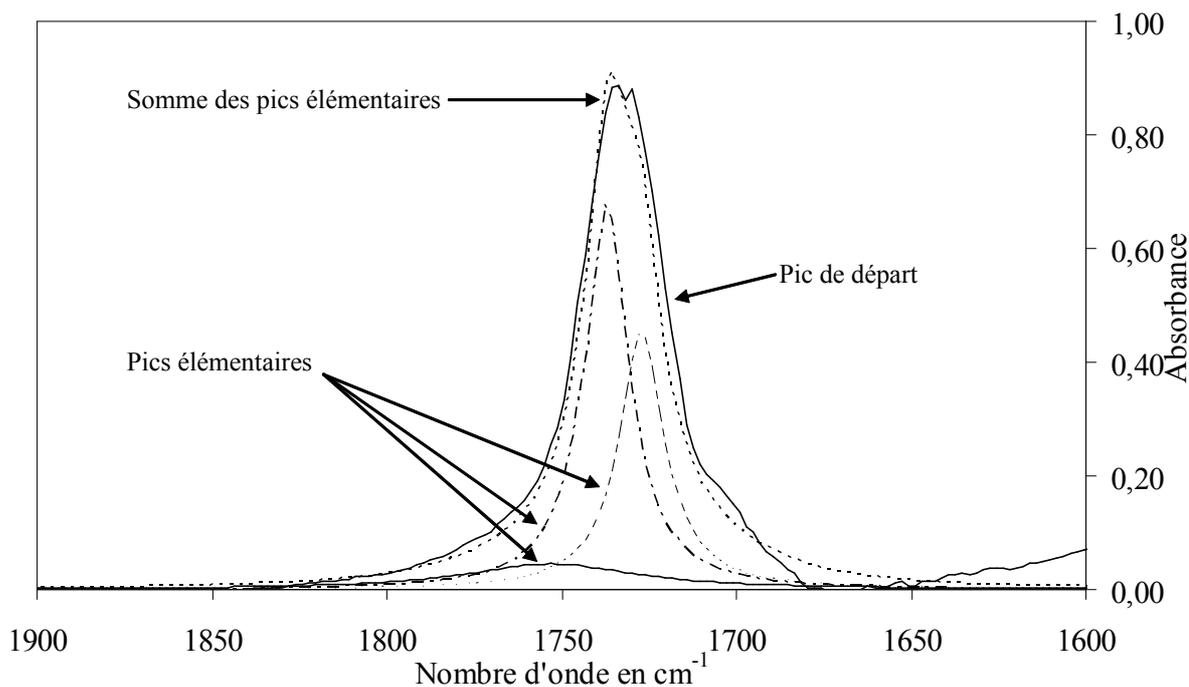


Figure IV.29 – Détermination, par reconstruction à partir de pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O dans le polymère A déposé sur l'alumine lamellaire

Nous obtenons globalement le même spectre pour le polymère A. La reconstruction s'effectue avec les mêmes bandes d'absorption et une pondération des intensités (fig. IV.29). Les deux polymères B et A ne révèlent pas a priori de différences sensibles entre spectres infrarouges.

#### IV.4.3 – Etalonnage de la méthode quantitative par analyse FTIR de l'alumine

Nous avons d'abord étudié le rôle de la masse de la pastille, pour une concentration donnée de pigment traité par le polymère B. Le résultat combine une augmentation de masse, et donc d'épaisseur, de la pastille, mais également de masse du traitement. Une faible épaisseur (27 microns pour une pastille KBr de 100 mg incorporant 10% d'alumine traitée) rend la pastille très fragile et difficile à manipuler. Le spectre d'absorption est très bruité (fig. IV.30).

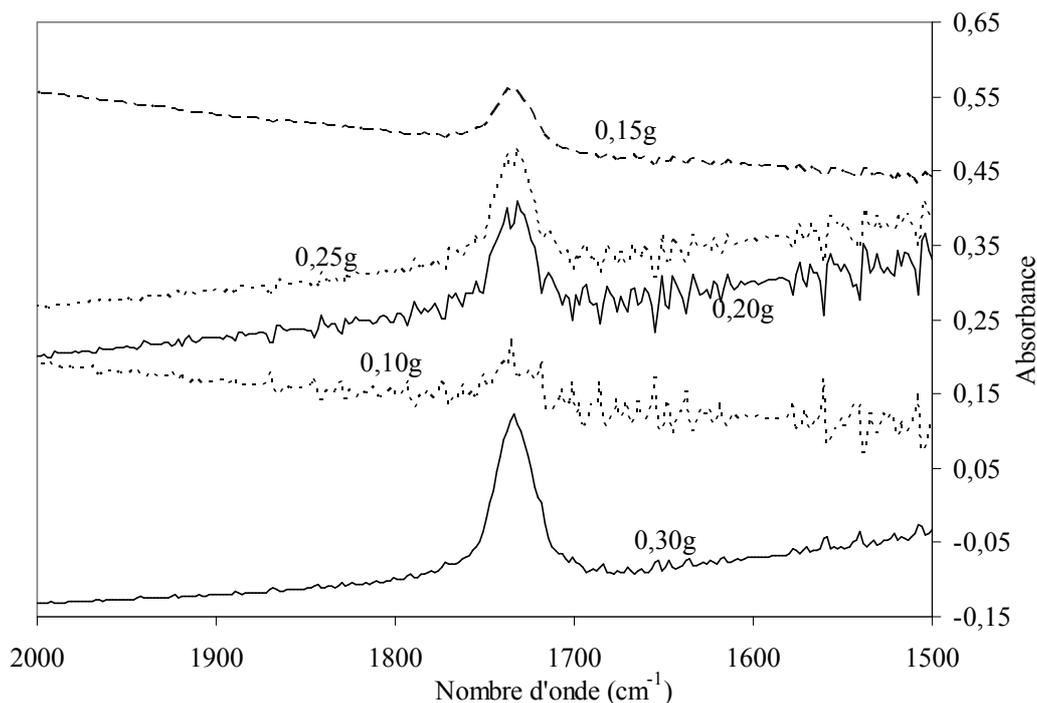
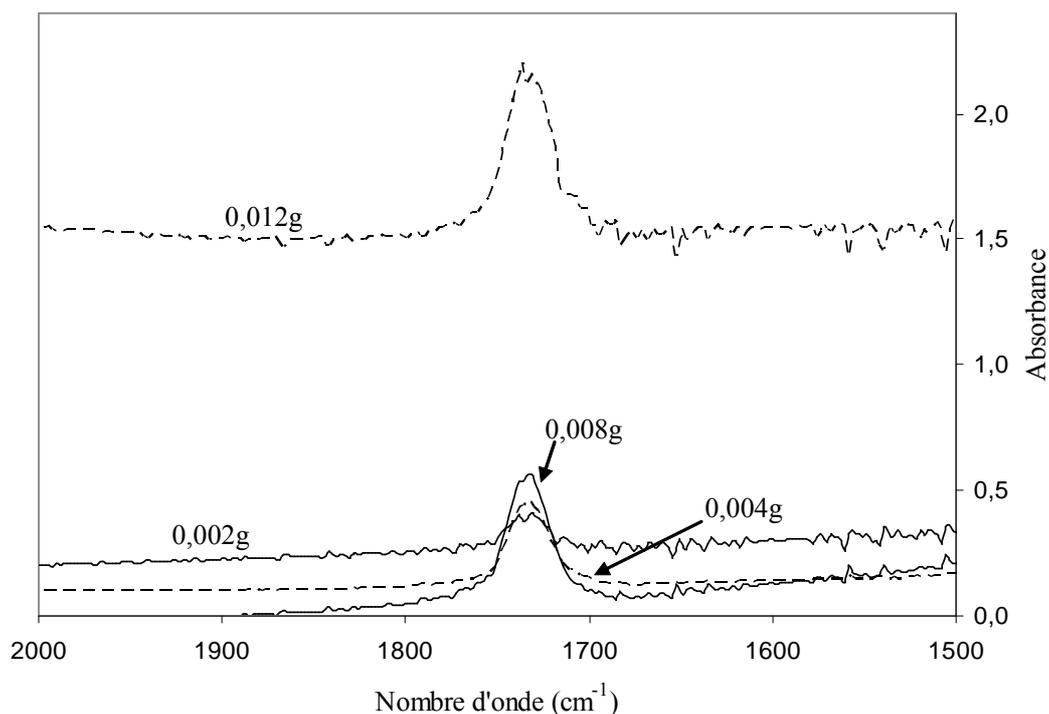


Figure IV.30 – Spectres infrarouge du polymère B (4% poids) déposé sur l'alumine lamellaire dans des pastilles d'épaisseurs différentes

Une forte épaisseur (80 microns pour 300 mg) donne des bandes d'absorption C=O (entre 1700 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) exploitables et non saturées. Une masse de 200 mg a été retenue pour l'ensemble des expériences ultérieures. Pour une même masse de pastille KBr nous avons fait varier la concentration de pigments dans la gamme comprise entre 1 % et 6 % en poids d'alumine traitée, pour un traitement avec 10% en poids de polymère. Un faible taux d'alumine donne également des bandes C=O peu intenses et par conséquent un faible rapport signal/bruit, ce qui nous a fait retenir une concentration de 4 % en poids de pigments (fig. IV.31). Le compactage a été appliqué avec des durées de 2 minutes en 2 minutes jusqu'à 8 minutes. Nous n'avons pas constaté d'effet sur la qualité du pic d'absorption infrarouge et nous avons retenu une durée de 4 minutes de compactage. Par conséquent, l'ensemble des pastilles à matrice KBr de masse 200 mg avec une concentration de 4% de pigments ont été compactées pendant 4 minutes sous 1900 bars.



*Figure IV.31 – Influence de la concentration de pigments traités (4% poids) sur le spectre infrarouge du polymère B.*

Des essais de reproductibilité ont été réalisés ; ils avaient pour but d'analyser l'effet du prélèvement et de la préparation des pastilles sur le spectre infrarouge, et plus particulièrement sur l'intensité du pic C=O. Contrairement à ce que nous pouvions craindre, nous n'avons pas observé de sensibilité du résultat vis-à-vis du prélèvement de l'échantillon au sein de la poudre traitée (fig. IV.32). Par conséquent, bien que la méthode de traitement puisse paraître simple, elle est efficace car elle donne un traitement apparemment homogène au sein de l'ensemble de la poudre traitée. Cette expérience renouvelée plusieurs fois a abouti au même résultat. Nous pouvons conclure à une bonne homogénéité du traitement au sein de l'échantillon, par contre nous ne savons pas encore si tout le polymère a bien été déposé sur les grains de poudre d'alumine. Les spectres d'absorption ont été enregistrés pour différentes concentrations de dépôt de polymères sur les pigments. Nous avons effectué un étalonnage avec une gamme de concentration comprise entre 1% et 10% en poids (fig. IV.33).

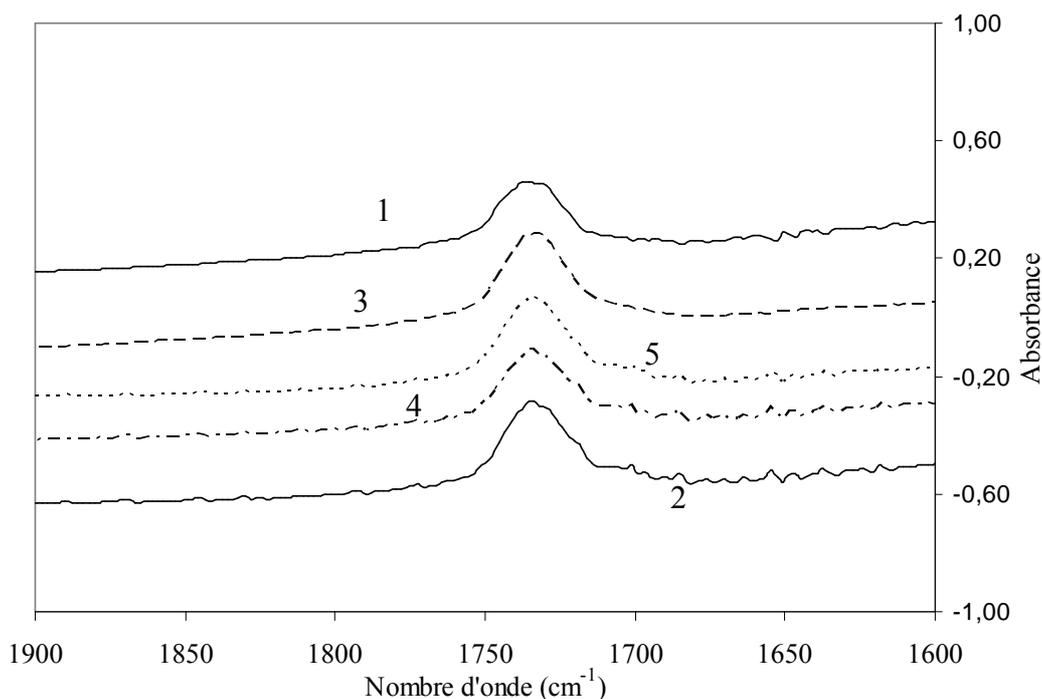


Figure IV.32 – Essais de reproductibilité sur de pigments traités (10% poids).

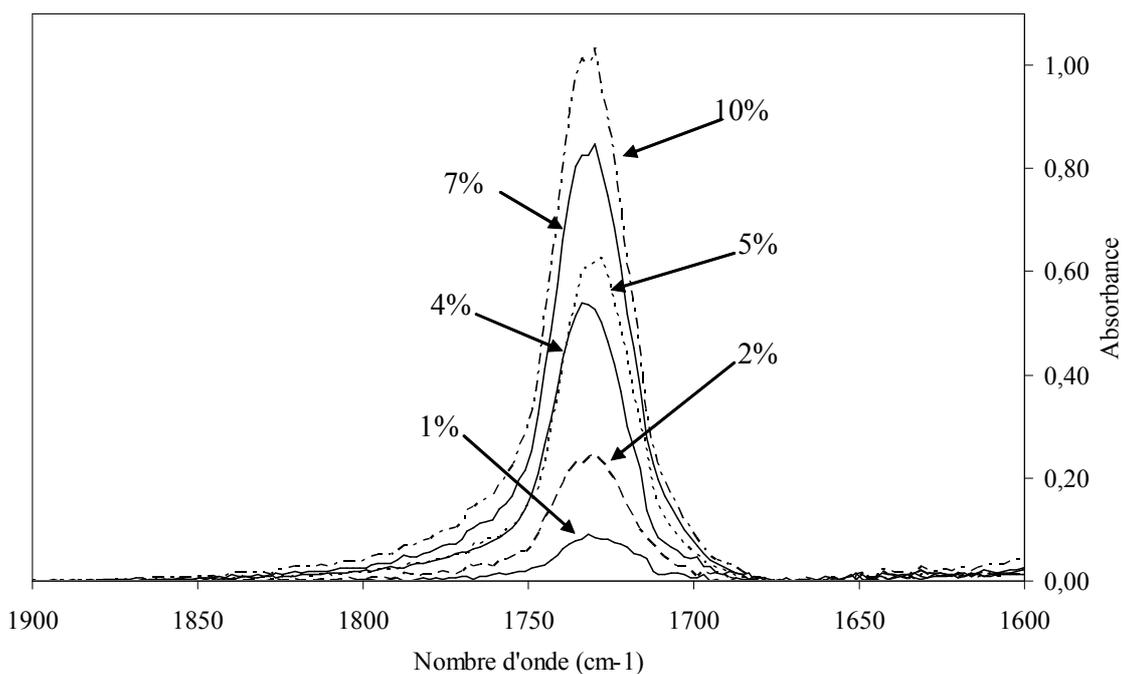


Figure IV.33 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur  $1731\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la quantité de polymère B déposée sur la poudre d'alumine.

L'intensité intégrée du pic varie linéairement avec la concentration jusqu'à une concentration de 7 % en poids de polymère B, au-delà l'aire augmente moins vite que la concentration (fig. IV.34). Ce type de comportement est classique en absorption infrarouge et correspond ici à la limite de densité optique  $D.O. = 1$  comme limite de linéarité de la méthode. Il s'agit d'une limite liée à l'instrumentation plus qu'à une fixation incomplète du polymère sur le pigment.

Nous montrons également que le polymère est bien déposé quantitativement sur le pigment. Nous avons trouvé exactement le même comportement avec le polymère A, avec cependant une dispersion plus importante (fig. IV.35-IV.36). Il ne semble pas y avoir de différence significative du mode de dépôt alors que ces deux polymères présentent des viscosités très différentes.

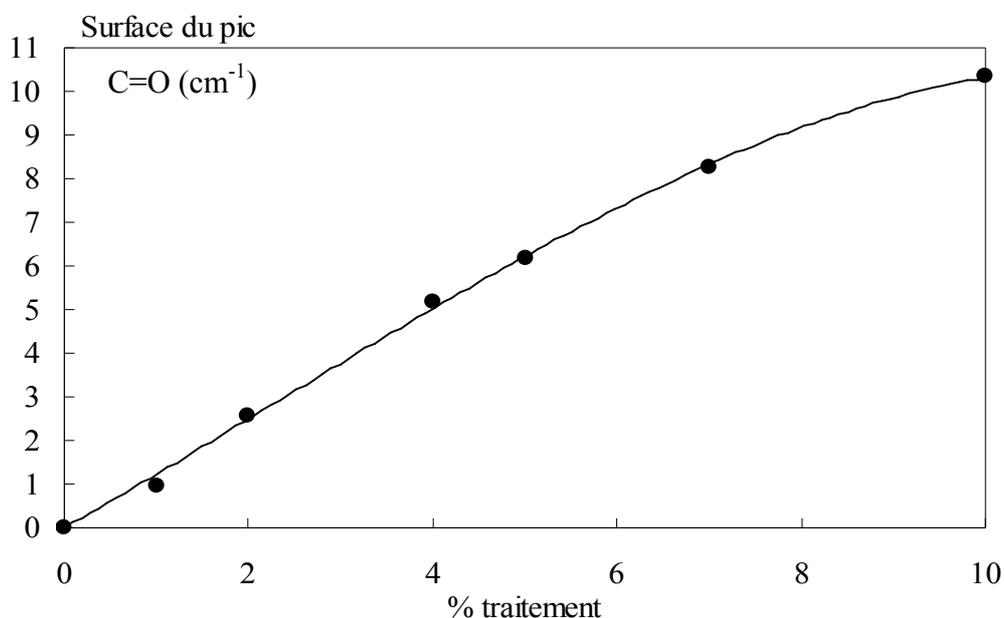


Figure IV.34 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur  $1731\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la quantité de polymère B déposée sur la poudre d'alumine.

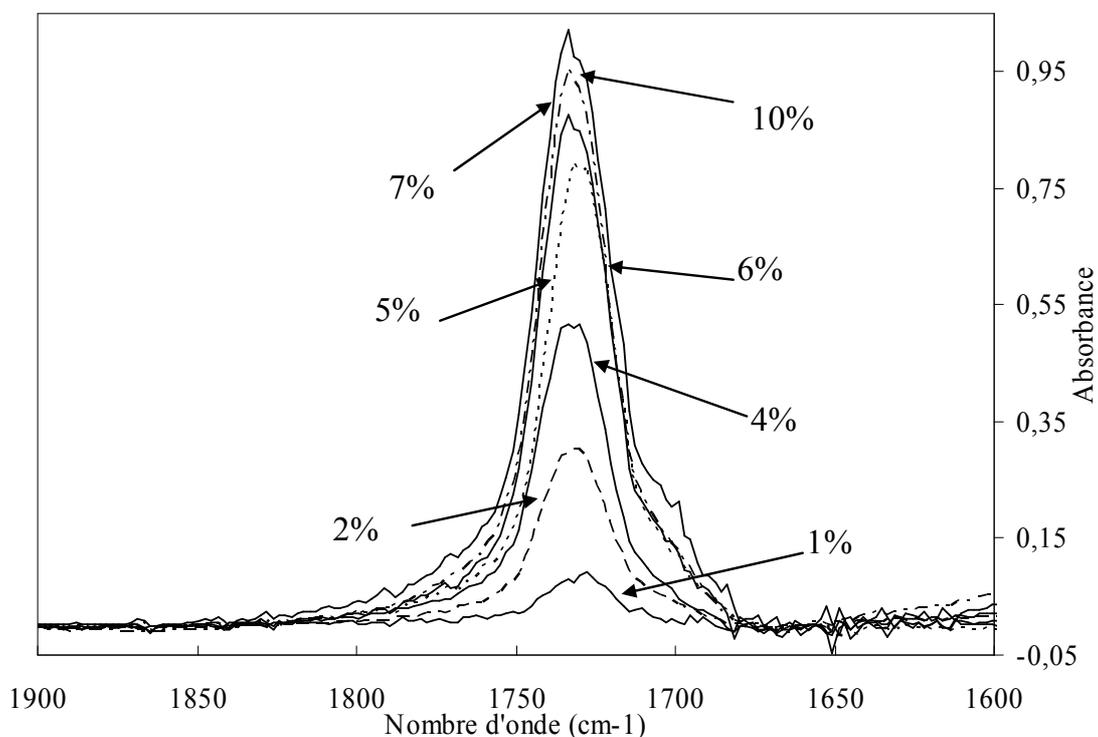


Figure IV.35 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur  $1731\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la quantité de polymère A déposée sur la poudre d'alumine.

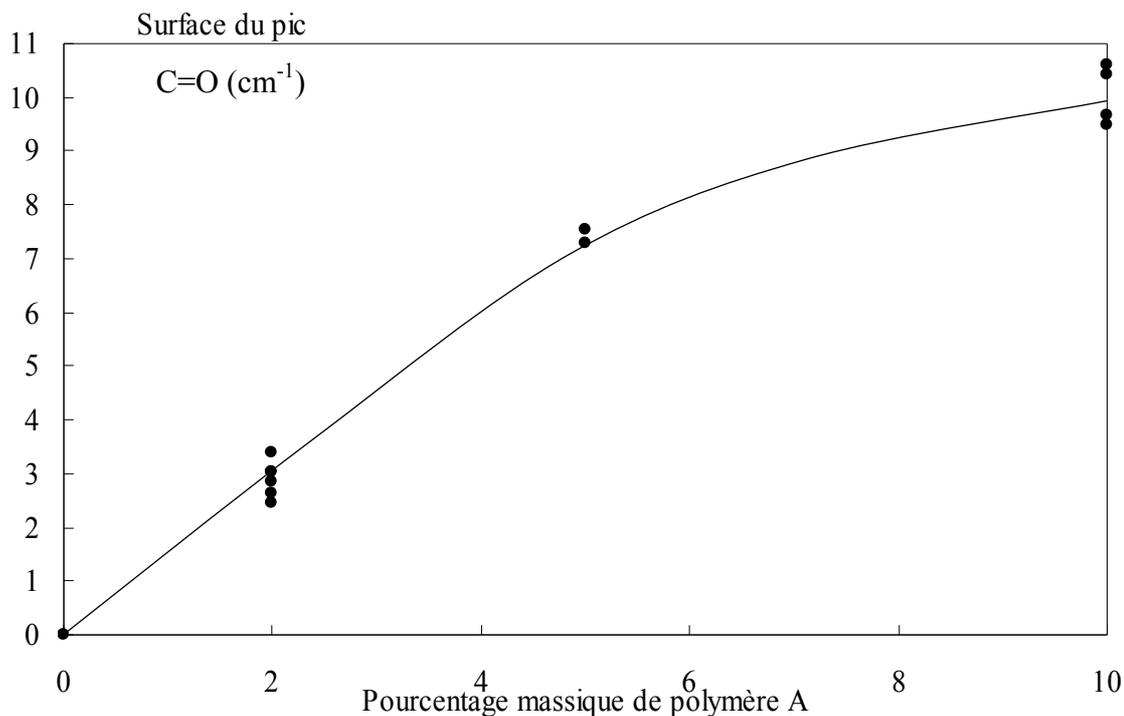


Figure IV.36 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur  $1731\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la quantité de polymère A déposée sur la poudre d'alumine.

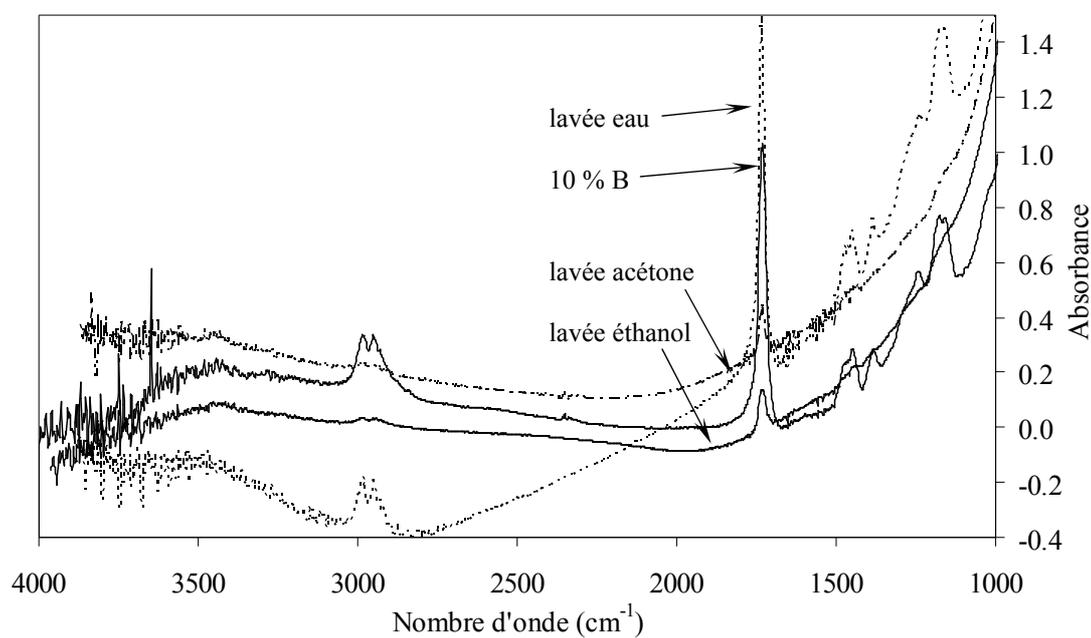
#### IV.4.4 – Méthode de mesure du relargage du polymère à partir de l'alumine par des solvants.

Nous connaissons la quantité de polymère déposée sur la poudre lamellaire d'alumine mais nous ne savons pas si celui-ci est réellement fixé, chimisorbé, sur la surface d'alumine. Pour répondre, au moins partiellement à cette question, nous avons réalisé des essais de relargage. Ces essais consistent à soumettre la poudre à une agitation mécanique dans une grande quantité de solvant du polymère et à déterminer la quantité résiduelle de traitement présente sur la poudre d'alumine. La méthode de mesure est bien évidemment la spectrométrie infrarouge à la suite d'une préparation identique des pastilles, mais après relargage. Le choix du solvant constitue le principal risque potentiel de la méthode. Si le solvant est suffisamment efficace et qu'il n'y a que peu de chimisorption alors nous devons enregistrer une forte diminution de traitement après relargage. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu différents solvants pour effectuer cette désorption : eau, acétone, éthanol, dichlorométhane et hexane. Les solvants sont ici classés par polarité décroissante jusqu'à l'hexane, de polarité nulle (tableau IV.4).

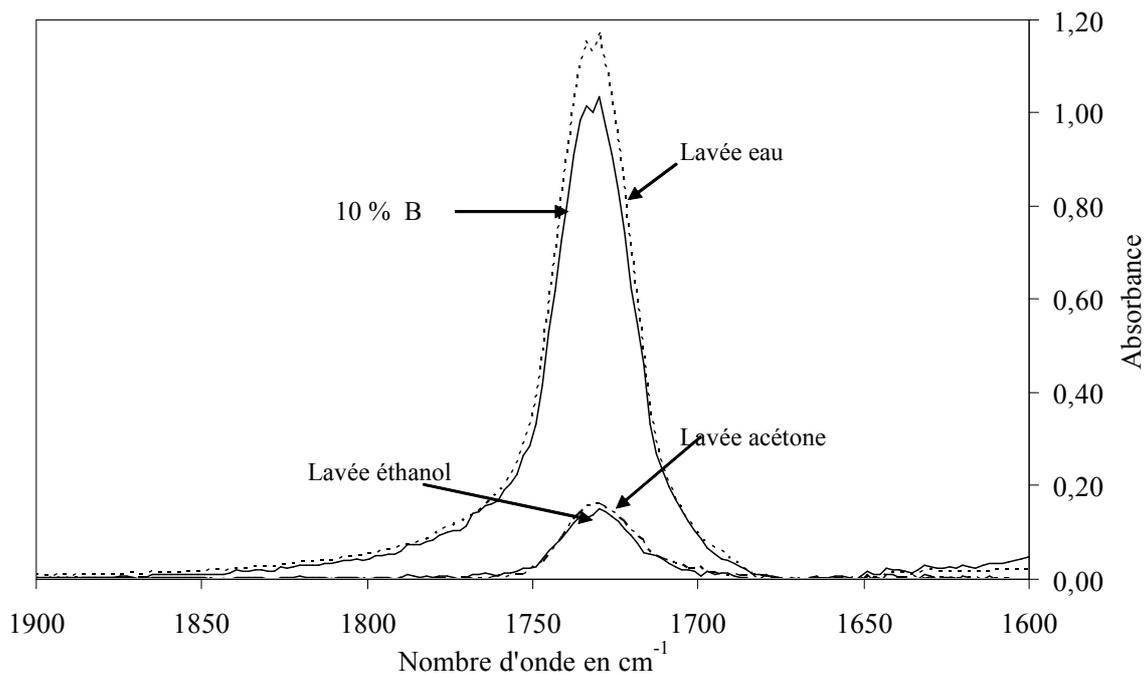
	hexane	dichlorométhane	acétone	éthanol	eau
constante diélectrique	1,88	8,93	20,7	24,5	78,4
Moment dipolaire	0	1,55	2,86	1,74	1,80

Tableau IV.4 – Moments dipolaire et constante diélectrique des solvants utilisés.

Un prélèvement de 2 grammes de poudre traitée est introduit dans un bécher puis dispersé dans 50 g de solvant. Il est agité avec un barreau magnétique pendant 30 minutes à température ambiante. La poudre est ensuite séparée du solvant par filtration sur un buchner. La poudre ainsi recueillie est séchée à 75°C pendant 3 heures dans une étuve ventilée. Cette méthode est appliquée aux poudres d'alumine traitées ainsi qu'aux autres poudres d'oxyde de fer et de titane. Enfin un prélèvement est pastillé pour enregistrer les spectres infrarouges. Les masses du prélèvement et de KBr sont identiques à celles retenues pour les spectres de référence obtenus avant essai de relargage. La quantité de polymère dépend fortement du type de lavage, sans modification notable de la bande OH (fig. IV.37a). L'intensité des spectres d'absorption de la bande C=O évolue fortement, comme l'intensité du spectre global du polymère B, en fonction de la nature du solvant utilisé (fig. IV.37b).



a



b

Figure IV.37 – Evolution de la fraction résiduelle sur la poudre d'alumine après lavage avec différents solvants pour plusieurs concentrations initiales de traitement avec le polymère B : a, spectre complet ; b, bande C=O.

Les lavages par l'acétone, l'éthanol ou le dichlorométhane diminuent fortement les pics d'absorption alors que ces pics ne semblent pas modifiés lorsque la poudre est lavée à l'eau ou à l'hexane. Pour traiter les données quantitativement, nous avons appliqué la méthode de reconstruction des pics. La forme des pics des pigments, ayant subi ces relargages, est quasiment identique à celle obtenus avant tentative de dissolution. Nous avons alors pu reporter l'évolution de la surface du pic C=O, après lavage, en fonction de la concentration en poids initialement présente sur les pigments d'alumine (fig. IV.38). Connaissant la courbe d'étalonnage (fig. IV.38) nous avons converti l'intensité résiduelle du pic C=O en une concentration résiduelle de polymère (fig. IV.39). Le pourcentage résiduel est très faible ~1 % et augmente peu avec la quantité de traitement B appliquée. Seule une faible partie est potentiellement fixée sur la surface.

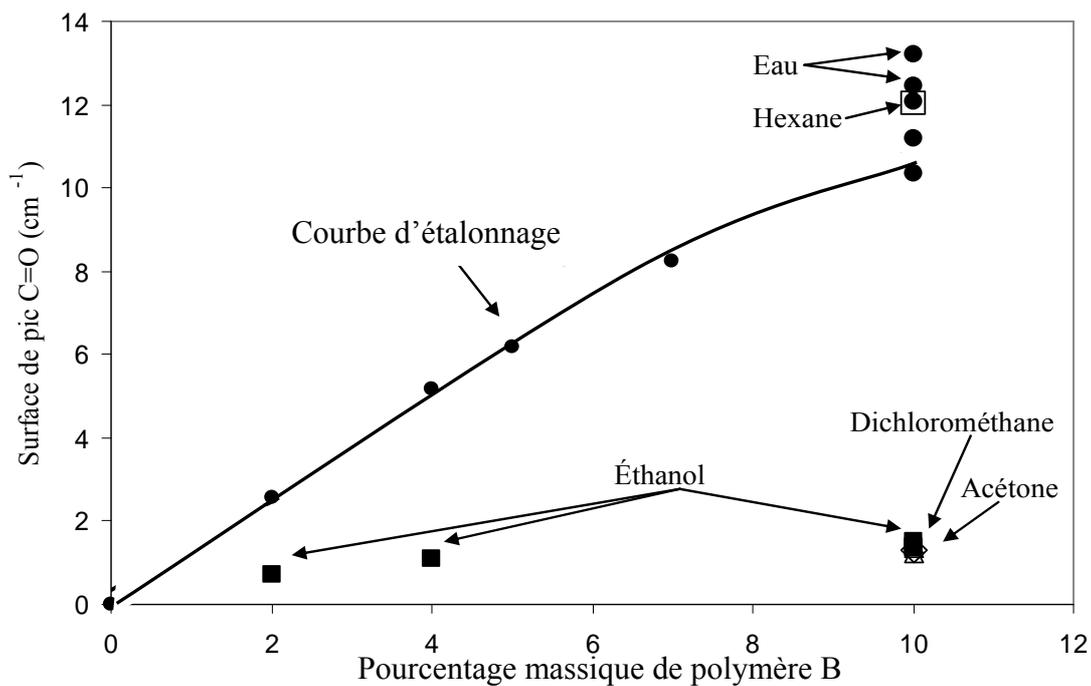


Figure IV.38 – Influence de la nature du bain de lavage sur l'intensité du pic C=O en fonction de la concentration massique de polymère B initialement présente.

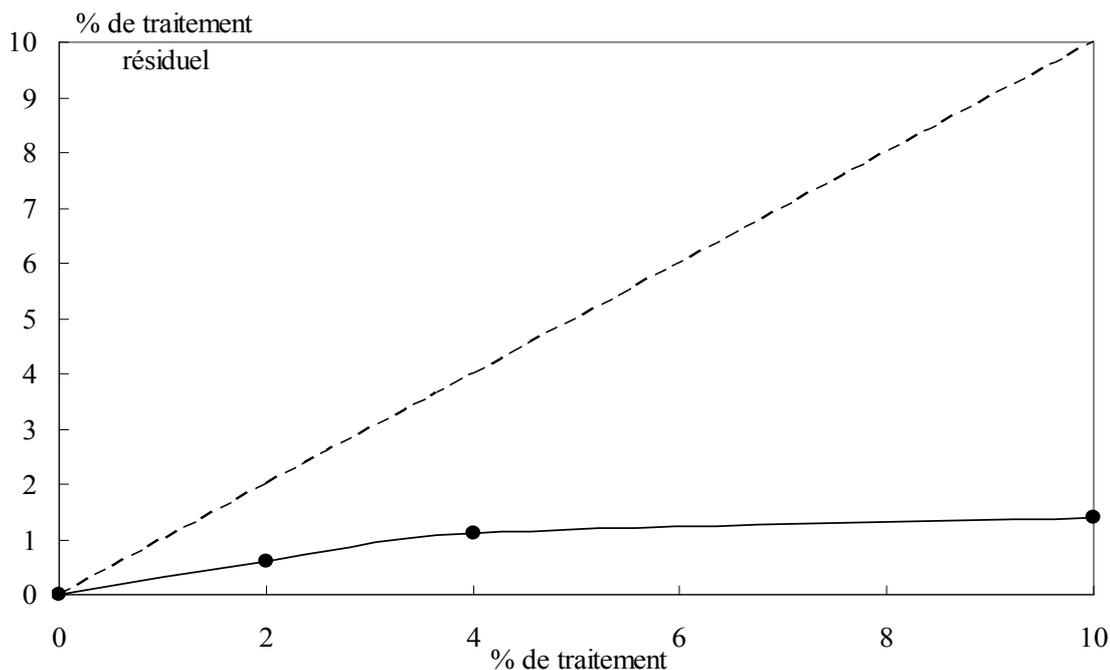


Figure IV.39 – Pourcentage résiduel de polymère B après lavage dans l'éthanol de la poudre d'alumine traitée.

Nous avons effectué la même étude de relavage à partir du polymère A, ayant traité la même alumine, avec différents solvants (fig. IV.40). La concentration résiduelle a été également déduite de la courbe d'étalonnage de la figure IV.41 (fig. IV.42).

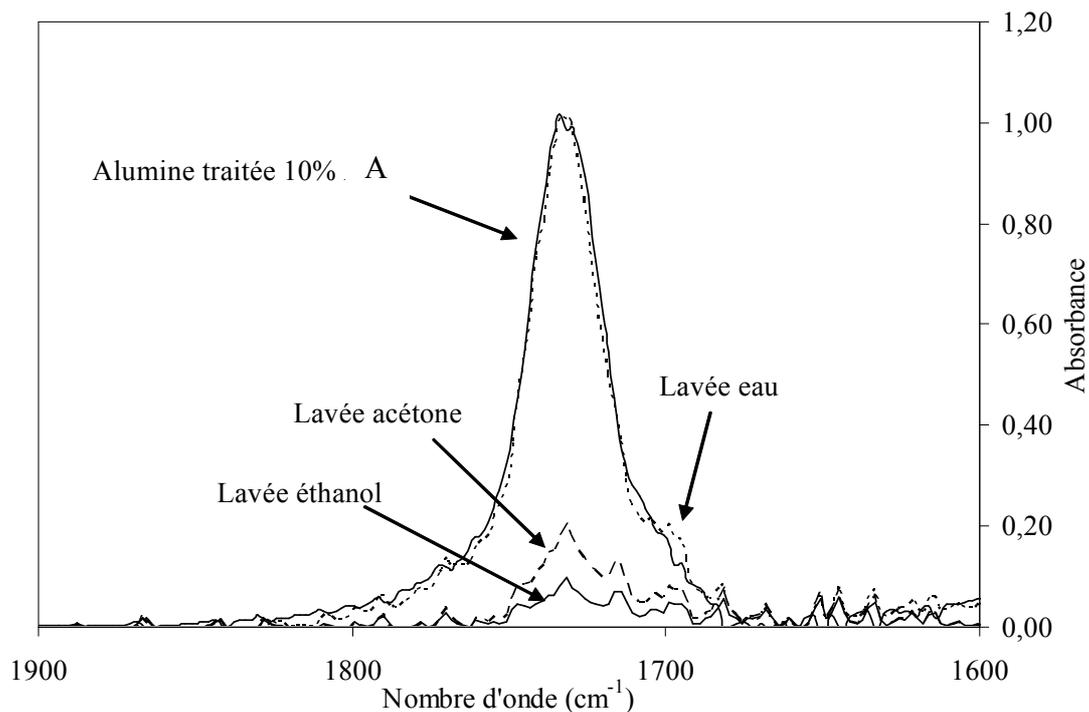


Figure IV.40 – Evolution de la fraction résiduelle sur la poudre d'alumine après lavage avec différents solvants pour 10% de traitement avec le polymère A.

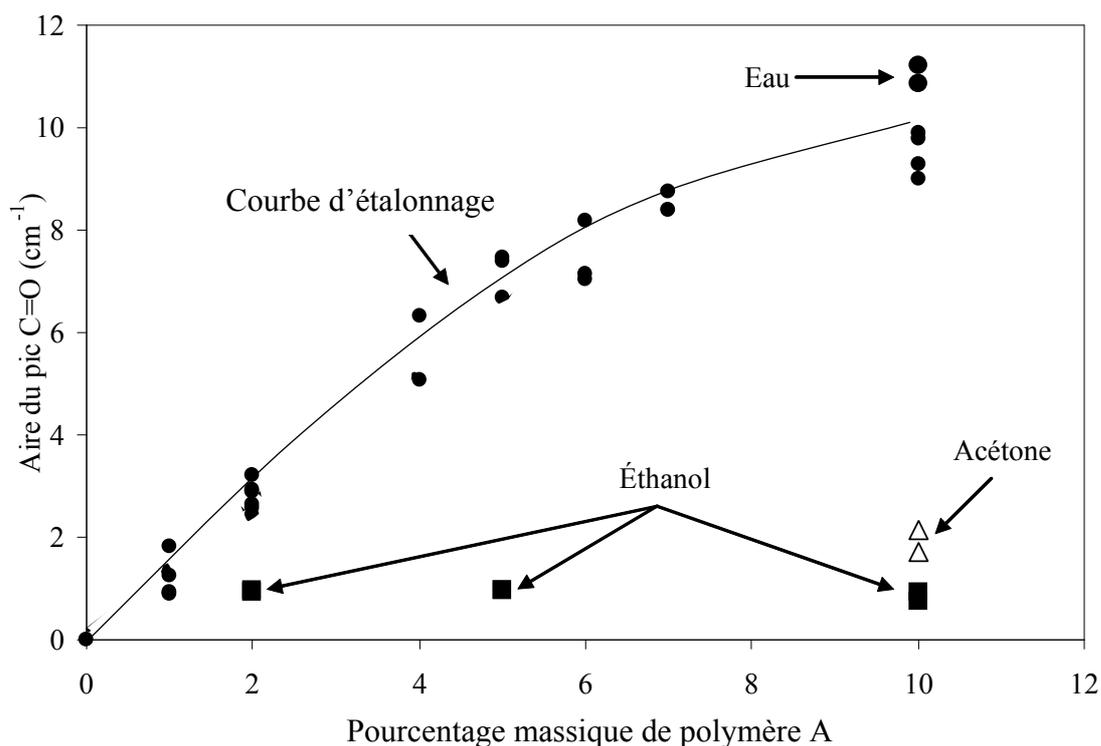


Figure IV.41 – Influence de la nature du bain de lavage sur l'intensité du pic C=O en fonction de la concentration massique de polymère A initialement présente.

Le pourcentage résiduel de traitement A est également de l'ordre de 1% et n'évolue que très peu en fonction de la quantité initiale appliquée (fig. IV.42).

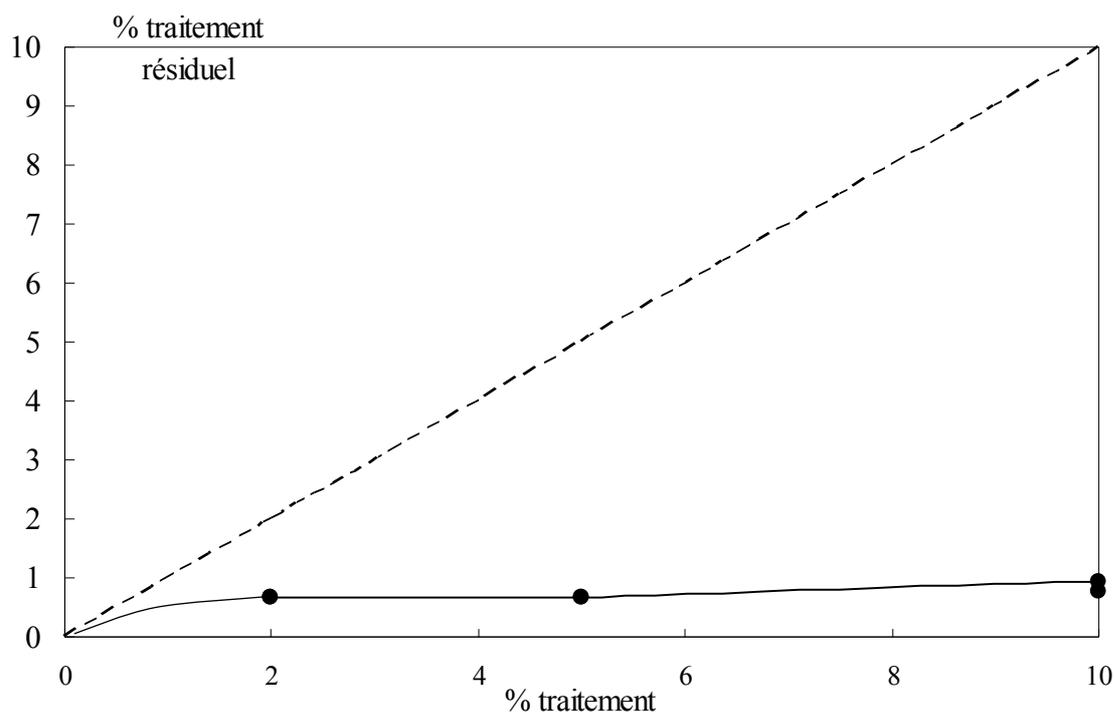


Figure IV.42 – Pourcentage résiduel de polymère A après lavage dans l'éthanol de la poudre d'alumine traitée.

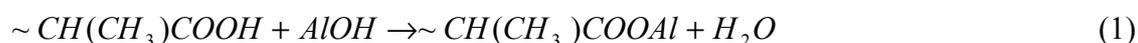
Pour les deux polymères, après lavage dans l'eau et l'hexane, nous observons un pic égal à celui du pigment avant lavage avec des valeurs dispersées d'environ 10% de la valeur initiale mais avec des valeurs statistiquement supérieures à la valeur initiale (fig.IV.38-IV.41). Ceci peut provenir de l'incertitude de mesure ou d'un problème de préparation, mais il n'y a pas de diminution significative de traitement polymère dans ces conditions de lavage. Avec les autres solvants, nous observons la même tendance générale au relargage partiel pour les deux polymères. Les quantités résiduelles après relargage sont très similaires, environ 1% en poids (fig. IV.39-IV.42). Quelques différences peuvent alors être observées entre les deux polymères. Lorsque la concentration initiale de traitement augmente, la partie résiduelle de B croît de 0,4 à 0,8% alors qu'elle semble constante pour le A (0,4%). Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus en ATG. Les pourcentages massiques sont systématiquement plus élevés par analyse infrarouge que par les mesures de thermogravimétrie, l'écart est d'environ 20%. Par contre les évolutions de la masse résiduelle en fonction de la masse de polymère déposée est la même. Nous pouvons constater que la différence de comportement entre les deux polymères observée en ATG (tableau IV.3) se confirme. La masse mesurée dépend de la méthode d'analyse et surtout de l'étalonnage appliqué. Nous notons une plus grande efficacité de l'éthanol que de l'acétone pour extraire le polymère A de la surface d'alumine (fig. IV.41) alors que le comportement semble indifférencié dans le cas du B (fig. IV.38).

Par conséquent, dans ces conditions de traitement par des solvants il semble qu'une forte partie du polymère soit relativement labile, dissoute par l'éthanol par exemple, alors que la partie résiduelle est assez fortement adsorbée sur la surface, sans qu'il soit possible de dire à ce stade qu'elle est chimisorbée. Les solvants se répartissent en deux catégories : les solvants inactifs (eau, hexane) et ceux à forte dissolution du traitement polymère (éthanol, acétone, dichlorométhane).

Nous avons tenté de déterminer la cinétique de relargage en réduisant le temps de lavage jusqu'à 5 minutes. Mais dès ce temps minimum, nous atteignons le niveau résiduel de traitement en polymère B sur la poudre d'alumine. Le relargage se produit donc rapidement et les résultats sont reproductibles. Par conséquent cette étude infrarouge de l'alumine traitée a permis de mettre en place le protocole expérimental et de confirmer la quantité de traitement polymère semblant être fixée sur le pigment que nous avons obtenue par analyse thermogravimétrique. La partie résiduelle est sensiblement la même pour les deux polymères avec quelques nuances révélées par les différents solvants.

#### IV.4.5 Analyse des spectres infrarouges par mécanique quantique

Nous avons montré qu'une partie du polymère reste fixée sur les cristaux d'alumine après lavage en particulier par l'éthanol. A ce stade aucune preuve directe ne permet de savoir si ces polymères sont chimisorbés sur la surface. La spectrométrie infrarouge permettra probablement de révéler la présence de ces liaisons chimiques, à condition qu'elles existent, qu'elles soient suffisamment nombreuses pour être détectées et que l'on sache dans quel domaine spectral elles doivent apparaître. Ces liaisons doivent impliquer les fonctions acide qui sont beaucoup plus réactives avec les fonctions hydroxyle de la surface d'alumine que les fonctions ester. La réaction de la fonction acide que nous avons retenue est :



Par conséquent, le spectre infrarouge d'un groupement méthacrylate d'aluminium doit être recherché pour détecter les liaisons possibles avec la surface d'alumine. La bibliographie rapporte que la liaison COOAl fait apparaître des bandes infrarouges à  $1610\text{cm}^{-1}$  (COO-as) et à  $1472\text{ cm}^{-1}$  (COO-s) [24]. Nous avons voulu vérifier que ces bandes d'absorption correspondaient bien à une chimisorption avec la surface d'alumine. Nous avons calculé le spectre infrarouge du complexe correspondant à l'équation (1) et de la molécule à l'état initial.

Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel semi-empirique Mopac interfacé avec le logiciel CAChe. La modélisation comporte trois étapes principales : la création d'une molécule, la recherche de sa conformation d'équilibre et le calcul du spectre infrarouge. La molécule a été créée avec le module de construction de CAChe. Elle est de taille réduite pour effectuer les simulations dans un délai raisonnable. Elle comporte un enchaînement des trois monomères reconnus : acide méthacrylique, méthacrylate de méthyle et acrylate d'éthyle, sans tenir compte de leur proportion ni enchaînement. La conformation d'équilibre de cette molécule initiale, avant chimisorption, est calculée dans un premier temps avec un modèle de mécanique moléculaire (MM3) puis affiné avec Mopac en utilisant la fonctionnelle semi-empirique PM5. A partir de cet état stable le spectre infrarouge de la molécule avant réaction est d'abord calculé en réutilisant la fonctionnelle PM5, ce qui permet de calculer l'énergie et donc le nombre d'onde des transitions actives ainsi que l'intensité de ces bandes (fig. IV.43).

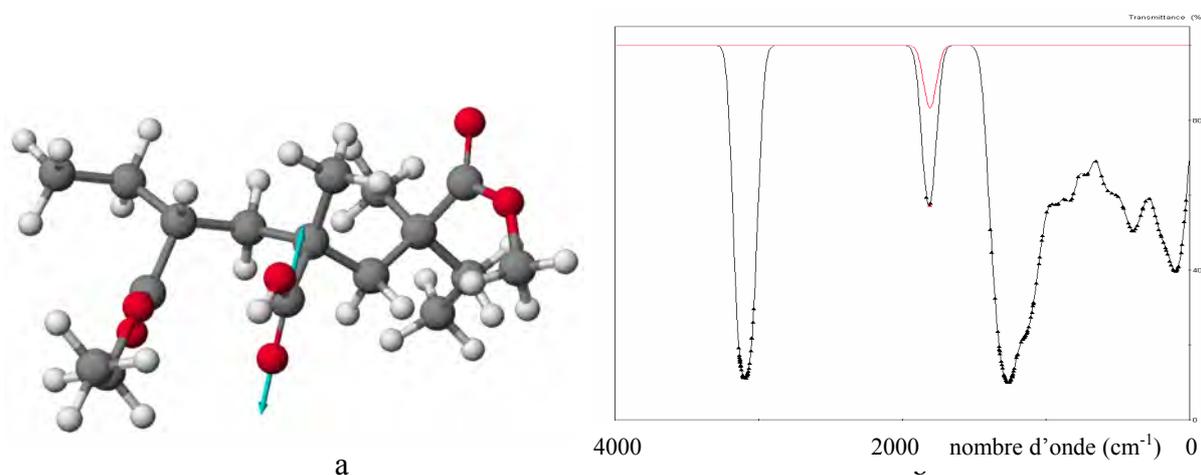


Figure IV.43– Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule comportant les trois monomères avec moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide méthacrylique ( $1806\text{ cm}^{-1}$ ).

Les bandes d'absorption sont bien décrites, mais la position en nombre d'onde est légèrement décalée. Ainsi, la bande C=O du groupement acide est prévue à  $1806\text{ cm}^{-1}$  alors qu'elle apparaît à  $1733\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à 4% d'erreur sur le calcul de l'énergie de liaison imputable aux approximations appliquées dans la fonctionnelle PM5, bien que celle-ci soit la plus performante actuellement. Il est connu que les bandes prévues sont généralement décalées par rapport aux valeurs expérimentales. Pour révéler de nouvelles liaisons chimiques, ce qui nous intéresse ce sont les nouvelles bandes d'absorption ou leur décalage par rapport aux bandes initiales et leur variation en fonction de la modification chimique. Nous avons donc repris la simulation à partir de la forme stable de la molécule, puis remplacé le proton par un atome d'aluminium, recherché la nouvelle conformation stable et calculé le spectre infrarouge. Le choix de représenter la surface par un seul atome peut être surprenant a

priori. Mais c'est une approximation courante en modélisation des spectres infrarouge par mécanique quantique qui se justifie par l'importance, d'une part, de l'énergie de liaison diatomique et, d'autre part, par la masse des atomes formant cet oscillateur (fig. IV.44).

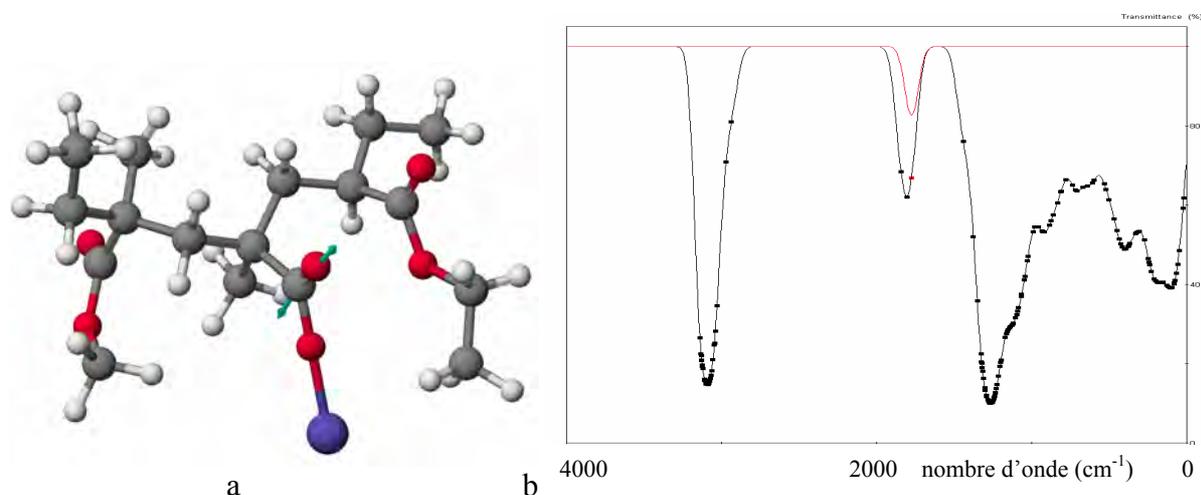


Figure IV.44 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide ayant réagi ( $1774\text{ cm}^{-1}$ ).

Les bandes caractéristiques de la liaison COO-Al sont situées à très faible nombre d'onde ( $\nu < 100\text{ cm}^{-1}$ ), en dehors du domaine spectral exploré. Deux bandes caractéristiques de la liaison C=O apparaissent à  $1774\text{ cm}^{-1}$  (COO-s) (fig. IV.44) et à  $1441\text{ cm}^{-1}$  (COO-as) (fig. IV.45). Elles ne sont pas individualisées, et sont présentes sous la forme d'épaulement. Nous privilégierons la bande à  $1774\text{ cm}^{-1}$  qui était située à  $1806\text{ cm}^{-1}$  dans l'acide. Ce déplacement est quantitative et significative des variations devant se produire dans l'expérience.

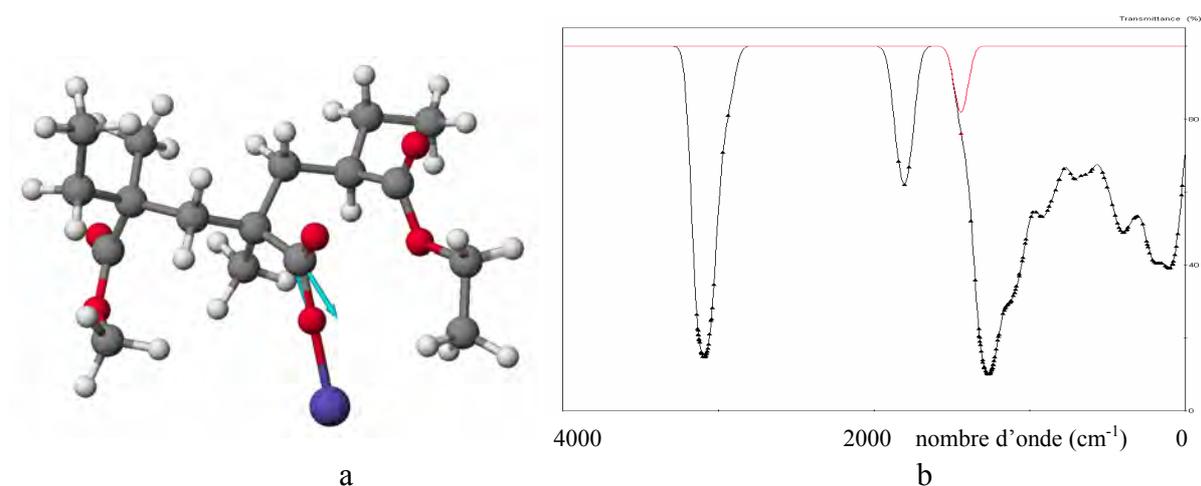


Figure IV.45 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide ayant réagi ( $1441\text{ cm}^{-1}$ ).

Le choix de cette structure se justifie si les différents monomères sont distribués alternativement. Alors, les groupements acides peuvent être suffisamment éloignés pour ne pas interagir. Par contre, si des séquences de longueurs conséquentes de chaque monomère sont constituées, alors des groupements acides peuvent être contigus, réagir individuellement avec un atome d'aluminium et interagir entre eux pour former des ligands. Nous avons alors une forme particulière de bidentates entre un atome d'oxygène et deux atomes de métal. Nous avons exploré cette possibilité en créant de la même manière une séquence comprenant trois acides successifs. Nous avons, dans un cas, fait réagir deux groupements acides avec deux atomes d'aluminium et, dans l'autre cas, fait réagir les trois groupements acides avec trois atomes d'aluminium. La procédure globale est la même pour aboutir aux conformations d'équilibre et aux spectres infrarouges (fig. IV. 46-IV.47).

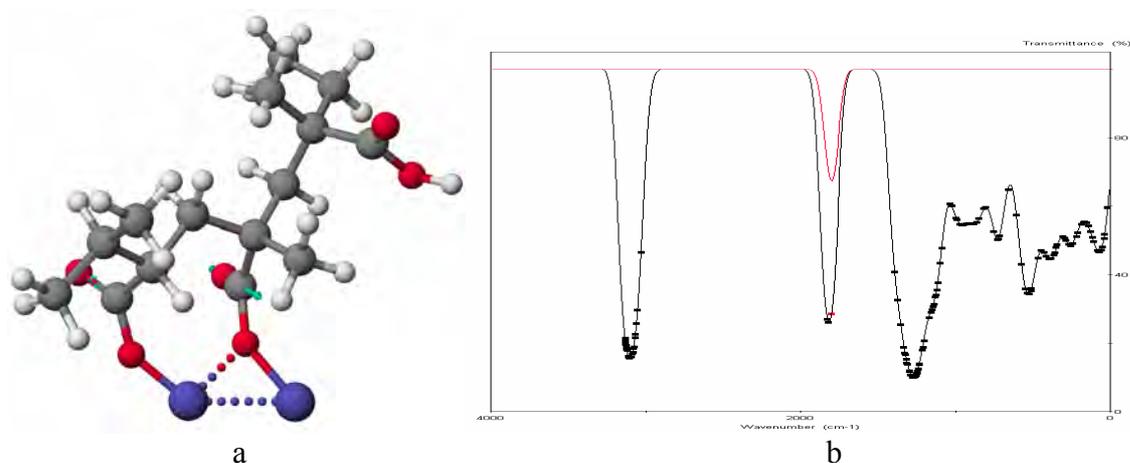


Figure IV.46 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule doublement chimisorbé sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O des acides ayant réagi ( $1801\text{ cm}^{-1}$ ).

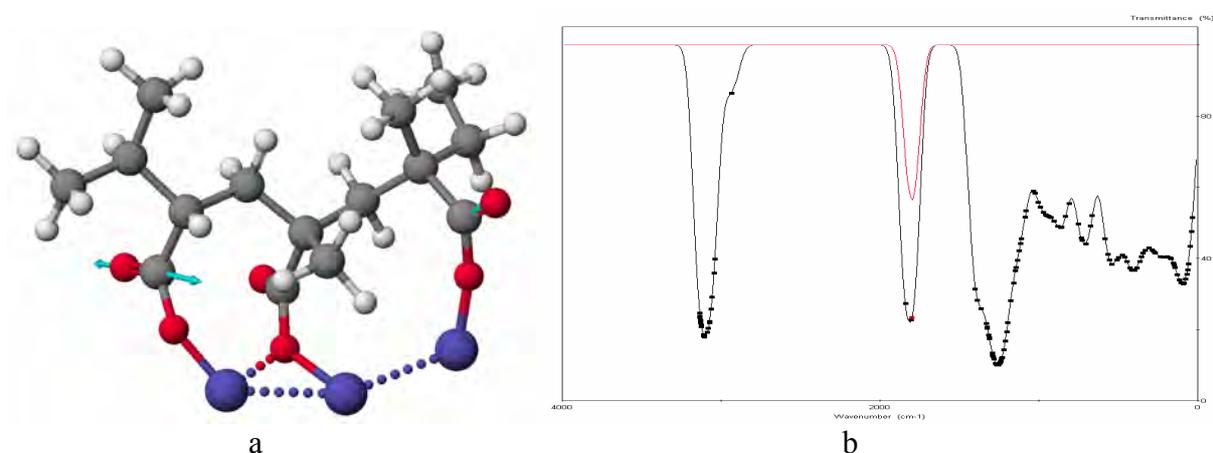
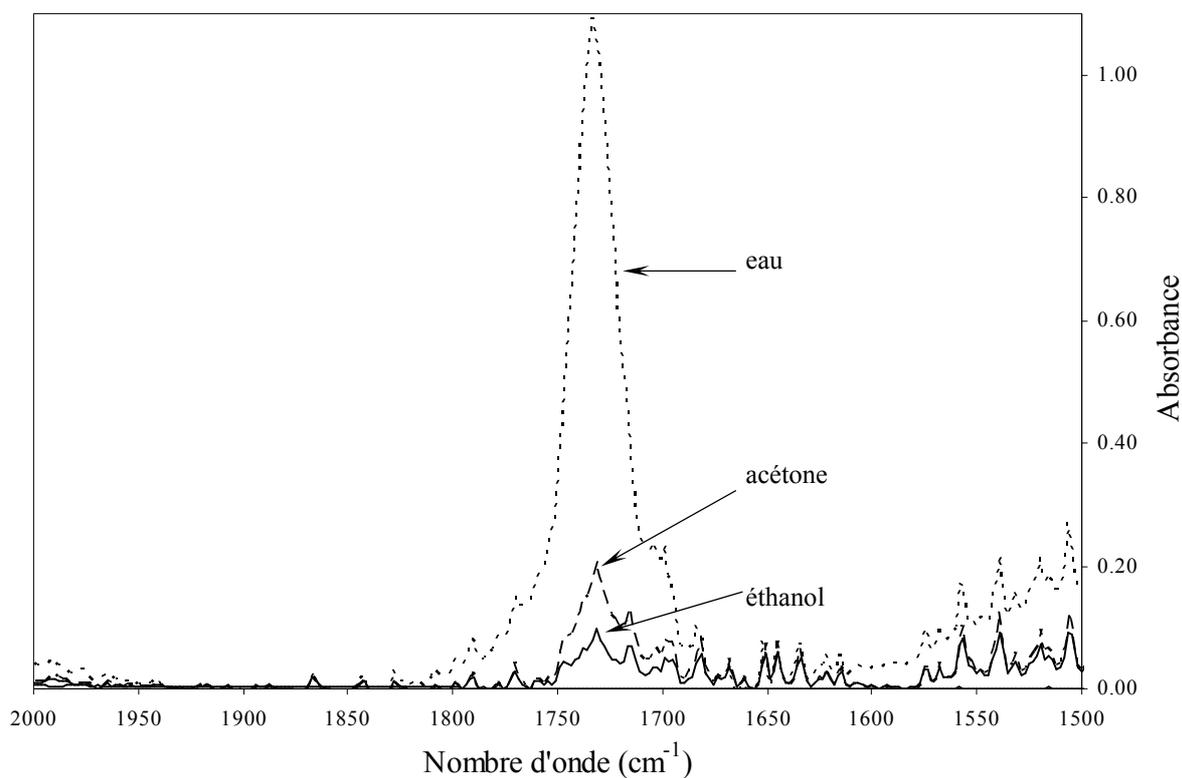


Figure IV.47 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule triplement chimisorbé sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O des acides ayant réagi ( $1802\text{ cm}^{-1}$ ).

Sur les figures IV.46 et IV.47 sont représentés en pointillés les ligands formés avec les paires libres de l'aluminium et de l'oxygène. Ce sont des structures bidentates alors que lorsqu'un acide seul réagit c'est une structure monodenate. Ces interactions modifient les nombres d'onde des bandes d'absorption qui de  $1774\text{ cm}^{-1}$  (1 liaison) passe à  $1801\text{ cm}^{-1}$  (2 liaisons) et à  $1802\text{ cm}^{-1}$  (3 liaisons). Ces dernières valeurs restent proches du nombre d'onde de l'acide ( $1806\text{ cm}^{-1}$ ). Par conséquent une analyse du spectre infrarouge ne permettra de révéler une chimisorption que dans le cas d'une liaison avec un seul groupement acide.

Ce sont les pigments lavés à l'éthanol ou à l'acétone, après traitement à 10% avec les polymères A et B, qui sont analysés en priorité car la fraction de molécules potentiellement chimisorbées y est la plus grande. Suivant cette hypothèse, nous rechercherons une bande d'absorption vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $1733 - (1806 - 1774)$ ). Sur une zone restreinte au pic d'absorption C=O, nous avons également reporté le spectre de l'alumine non traitée à la même échelle mais décalée de 0,1 unité pour visualiser la réponse de l'alumine seule, enregistrée dans les mêmes conditions (fig. IV.48-IV.49).



a

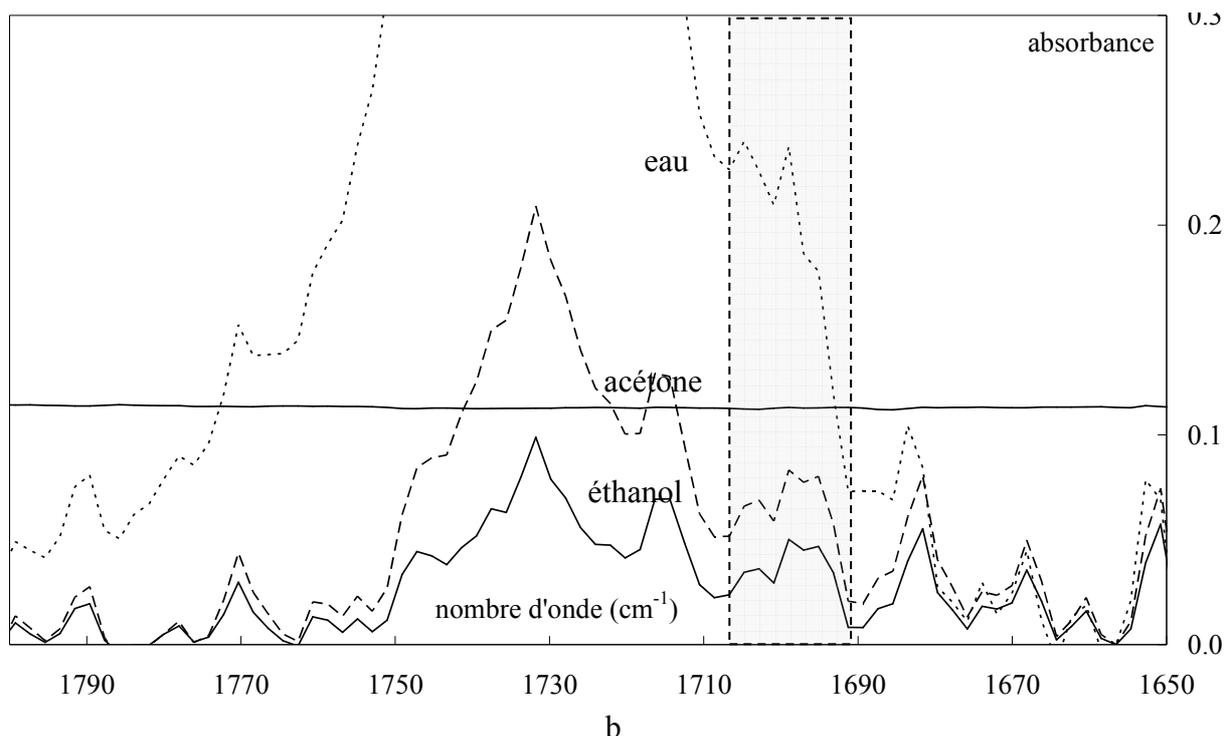


Figure IV.48 – Spectres infrarouge du pic C=O d'alumine traitée avec le polymère A après lavage avec différents solvants ; a, pics C=O complets ; b, bande de liaison chimique OAl.

Dans le traitement avec le polymère A un pic d'absorption apparaît, centré à 1699  $\text{cm}^{-1}$ , quelle que soit l'efficacité du lavage sur le même échantillon traité (fig. IV.48). Nous n'observons pas la présence de cette bande d'absorption pour l'alumine traitée avec le polymère B (fig. IV.49).

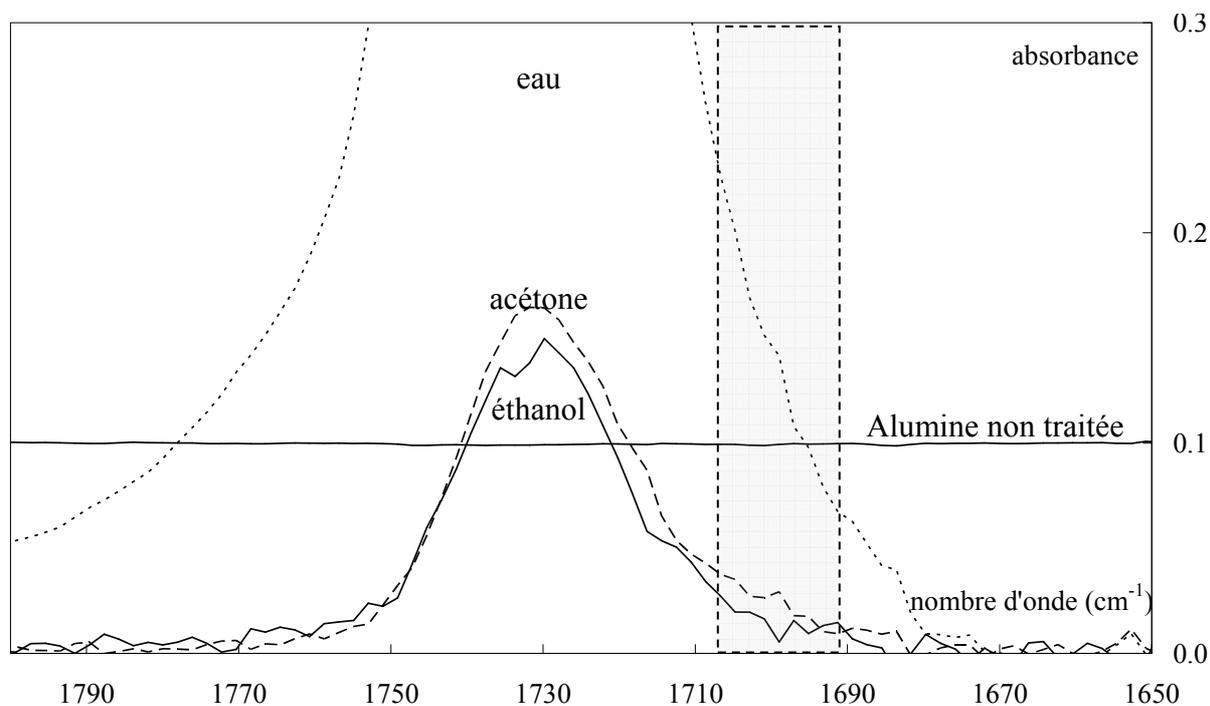


Figure IV.49 – Spectre infrarouge du pic C=O d'alumine traitée avec le polymère B après lavage avec différents solvants.

Il y aurait donc une différence importante entre les deux polymères. Si notre hypothèse issue des modélisations quantiques est correcte il semblerait que dans le polymère A les groupements acide soient individualisés alors que des séquences plus longues sont présentes dans le polymère B. C'est une hypothèse que nous ne pouvons vérifier du fait que les différentes méthodes analytiques présentées dans le chapitre III n'ont pu révéler les groupements acide et encore moins donner leur distribution dans la chaîne polymère. C'est la première fois que nous observons une différence significative entre les deux polymères qui puisse être expliquée par les détails de leur structure chimique. Nous ne pourrions analyser la chimisorption du polymère B puisque aucun décalage significatif de bande n'est détecté. Ce fait peut être expliqué par la formation d'interactions bidentate dans ce polymère. Par conséquent nous n'analyserons plus en détail que le traitement par le polymère A.

L'intensité de cette bande d'absorption, dans le traitement par le polymère A, est la même quel que soit le lavage. Ceci est cohérent avec une chimisorption car elle ne dépend pas de la quantité de polymère analysée mais du nombre de liaisons formées. Cette intensité est la même à la suite de lavages inefficaces, tels que avec l'eau, ou efficaces, tels que avec l'acétone et l'éthanol (fig. IV.48). Ce pic est suffisamment individualisé pour pouvoir mesurer son intensité. Il représente une intensité de la bande C=O égale à  $0,09 \text{ cm}^{-1}$ . Cette intensité est 10 fois plus faible que le pic C=O total mesuré après lavage à l'éthanol (fig. IV.42), ce qui donne, d'après la courbe d'étalonnage (fig. IV.41), un taux de  $0,07 \% \pm 0,005 \%$ .

Il s'agit maintenant de définir la fraction de fonctions acide impliquée dans la chimisorption. Mais nous ne connaissons pas précisément la fraction de groupements acide initialement présents dans le polymère avant réaction. Nous pouvons cependant estimer un domaine probable de concentration de groupements acide parmi les groupements acide et ester. Ce taux n'est certainement pas inférieur à 10 % ni supérieur à 50 % des fonctions. Si toutes les molécules détectées après lavage à l'éthanol, du traitement à 10% de polymère A, sont chimisorbées, alors nous pouvons conclure que la fraction de groupements acide ayant réagi est comprise entre 20 % et 100 % ( $0,07/\{0,76 \times 0,5\}$  et  $0,07/\{0,76 \times 0,1\}$ ). Par conséquent, une grande partie des fonctions acide doivent être impliquées dans la chimisorption, avec l'hypothèse d'une réaction chimique de fonctions acide à la surface de l'alumine détectée par le pic d'absorption à  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci doit avoir des conséquences sur la conformation moléculaire des chaînes à la surface des pigments d'alumine.

## IV.5 – Étude par XPS de la chimisorption de polymères sur l'alumine lamellaire

### IV.5.1 – Calcul d'une épaisseur théorique

Nous avons vérifié par thermogravimétrie (chapitre IV.3) et par spectrométrie infrarouge (chapitre IV.4) que le traitement est complet sur la poudre. A partir de la quantité de polymère employée pour traiter la poudre, et de l'aire spécifique de celle-ci, il est possible de calculer l'épaisseur moyenne de la couche de polymère présente à la surface des grains, en considérant qu'elle est homogène. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.5 :

% de polymère	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1%	2%	4%	7%	10%
<b>alumine lamellaire</b>	<b>1-4</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>17</b>	<b>25</b>
gœthite	13-16	0,7	1,3	2,5	4,4	6,3
hématite	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9
« oxyde de fer noir »	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9
anatase	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9

*Tableau IV.5 – Épaisseurs théoriques moyennes (en nanomètres) de polymère calculées dans le cas d'un traitement uniforme et homogène.*

Les épaisseurs moyennes varient de 0,9 à 25 nm, par conséquent ces épaisseurs sont tout à fait compatibles avec la technique XPS qui permet d'analyser des épaisseurs de 5 à 10 nm. Il est donc a priori possible d'analyser les premières couches du traitement ainsi que la surface d'oxyde puis, en augmentant la concentration, les couches les plus externes déposées. Nous avons en effet vu, par spectroscopie infrarouge, que le lavage des poudres avec l'éthanol ou l'acétone ne permet de conserver qu'une faible quantité de polymère chimisorbé, le reste du polymère est dissout à nouveau dans le solvant. Nous allons utiliser l'XPS pour tenter de révéler cette chimisorption sachant que cette méthode est quantitative pour des analyses de surface continue mais pratiquement pas employée pour l'analyse de poudres.

### IV.5.2 – Analyse d'une poudre par XPS

Les poudres ont été analysées avec un spectromètre XPS Riber Mac II, dont les caractéristiques sont décrites en annexe. Le traitement quantitatif des spectres est réalisé avec le logiciel SpectrumNT. Un tel appareil est conçu pour l'analyse de surfaces planes homogènes de matériaux massifs, disposées sur un porte-échantillon horizontal, sur lesquels peuvent être mesurées quantitativement les concentrations atomiques des éléments, voire leur liaisons chimiques. La zone analysée a une aire d'environ 1 cm<sup>2</sup>. Comment adapter un tel

système à l'analyse d'une poudre ? Nous avons d'abord, comme le suggéraient certains auteurs, disposé un ruban carboné adhésif double face sur le porte-échantillon, et déposé la poudre dessus (fig. IV.50). Cependant, bien que la présence du ruban ne perturbe pas les très basses pressions (ultra-vide) nécessaires aux analyses, elle augmente considérablement la teneur en carbone mesurée.



Figure IV.50 – Vues schématiques du porte échantillon de l'XPS avec le ruban adhésif et la poudre. A gauche, vue de profil. A droite, vue de dessus.

Nous avons alors fabriqué de petites coupelles en acier inoxydable propres à recueillir la poudre à analyser. Leurs dimensions étaient telles qu'elles recouvraient complètement le ruban adhésif double face qui les fixaient au porte échantillon (fig. IV.51). Avec ces coupelles, nous avons obtenu des résultats très reproductibles et sans pollution carbonée due au ruban adhésif double face.

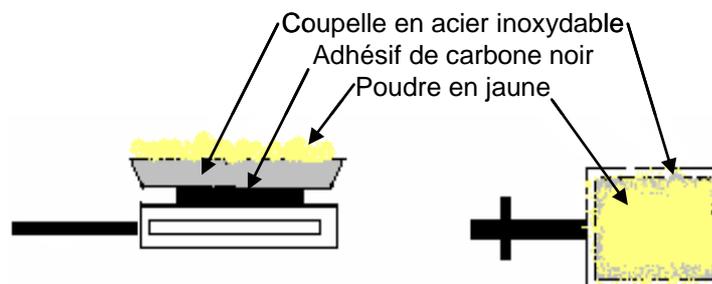


Figure IV.51 – Schéma du porte échantillon pour l'ensemble des analyses

La coupelle est nettoyée à l'éthanol et séchée durant dix secondes à l'air comprimé, puis elle est fixée au porte-échantillon. Le pigment est déposé puis le porte-échantillon est introduit dans la chambre de préparation. L'ensemble dégaze sous un vide de  $10^{-7}$  bars, puis est introduit dans la chambre d'analyse sous  $10^{-10}$  bars et l'échantillon est analysé après retour à la pression à  $10^{-10}$  bars. Les spectres sont exploités pour obtenir des données quantitatives.

### IV.5.3 – Analyse quantitative d'une poudre par XPS

#### IV.5.3.1 – Influence de la microtopographie de la surface

La bibliographie montre des résultats quantitatifs sur des poudres[5, 7-9, 14, 15, 19, 22-32]. Dans un premier temps nous avons comparé les spectres de la même alumine lamellaire,

déposés dans la coupelle sous forme pulvérulente et après l'avoir compactée, pour obtenir une surface plus plane (Fig. IV.52).

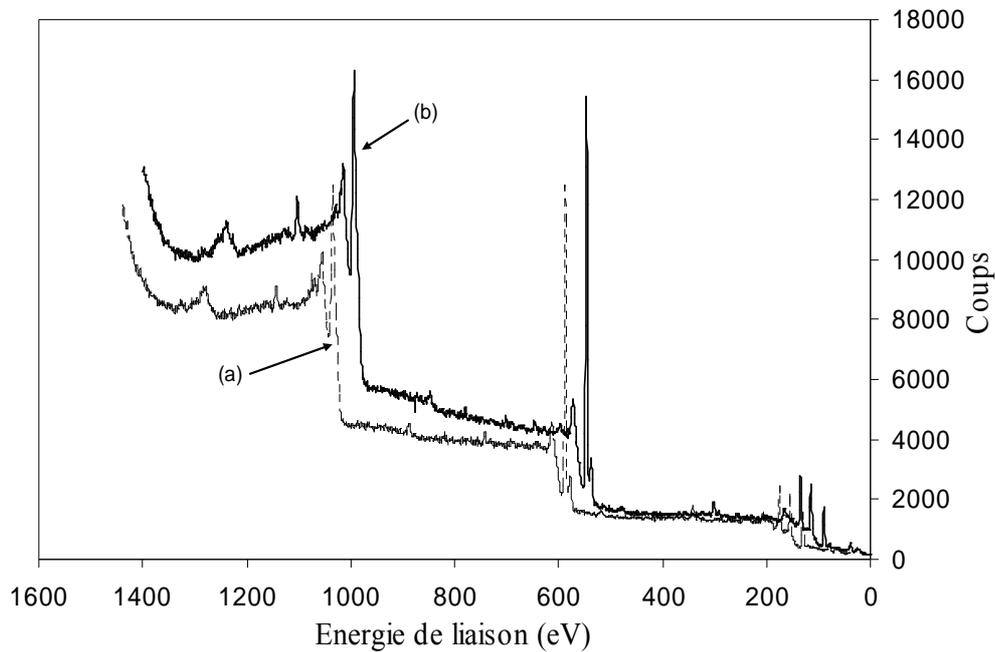


Figure IV.52 – Spectres XPS de l'alumine lamellaire pulvérulente (a) et compactée (b)

Les spectres représentent l'intensité des photoélectrons recueillis en fonction de leur énergie. Ils sont constitués d'un fond continu qui varie brusquement par paliers auxquels se superposent des pics d'émissions caractéristiques des éléments présents dans un volume superficiel d'épaisseur comprise entre 5 et 10 nm. Sur la figure IV.53 le spectre de l'alumine lamellaire pulvérulente a été volontairement décalé de 40 eV afin que l'on puisse plus facilement observer ce graphique. Ces spectres ne sont quasiment pas différenciables, pour donner un avis plus motivé il faut traiter chacun des pics individuellement.

L'intensité d'un pic d'énergie  $E$  correspond au nombre de photoélectrons émis avec l'énergie  $E$  dans les premières couches atomiques, auquel s'ajoute les électrons d'énergie supérieure ayant perdu une partie de leur énergie par collision inélastique, ces derniers correspondent au fond continu. Comme on peut l'observer sur la figure IV.54, représentant un pic typique du carbone mesuré sur l'alumine lamellaire traitée, la ligne de base est extrêmement perturbée de chaque côté du pic principal. Des raies satellites dues aux raies  $K\alpha_3$ ,  $K\alpha_4$  et  $K\beta$  de la source X aluminium utilisée sans monochromateur sont également présentes. Plusieurs méthodes sont possibles pour soustraire d'un pic le fond continu. Elles comportent deux étapes. La première étape consiste en la suppression des satellites. Il nous est possible, à l'aide d'un logiciel (ici SpectrumNT), de supprimer la contribution des raies  $K\alpha_3$ ,

$K\alpha_4$  et  $K\beta$ . Dans la deuxième étape, il faut soustraire le fond continu. L'interpolation linéaire est la plus utilisée, mais dans notre cas, nous utiliserons la méthode proposée par Shirley (1972) car l'utilisation de la méthode linéaire n'est pas applicable au pic du fer (fig. IV.53). Cette méthode considère que le fond continu est proportionnel à la portion de surface du pic située au dessus de ce fond et ayant une énergie supérieure à l'énergie considérée. La comparaison des différents pics obtenus avec les mêmes poudres pulvérulentes et compactées ne donne pas de différence significative d'intensité des bandes analysées.

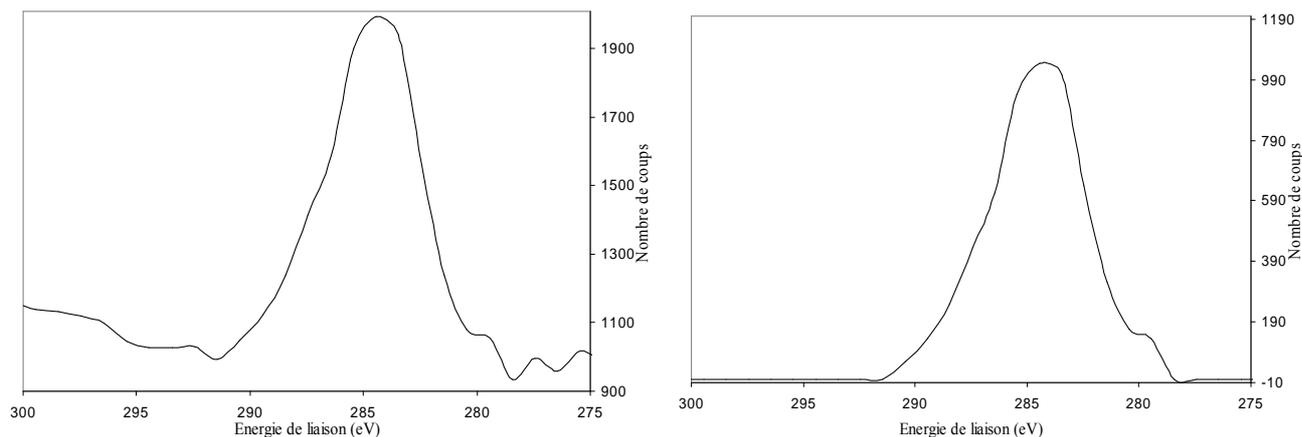


Figure IV.53 – XPS. Soustraction du fond continu sur le pic du carbone : a, avant soustraction ; b, après soustraction (alumine lamellaire traitée avec 10% de polymère B).

La forme des particules composant la poudre joue-t-elle un rôle ? Nous disposons d'une alumine en poudre dont la forme des particules est radicalement différente de celle de l'alumine lamellaire (figure IV.54).

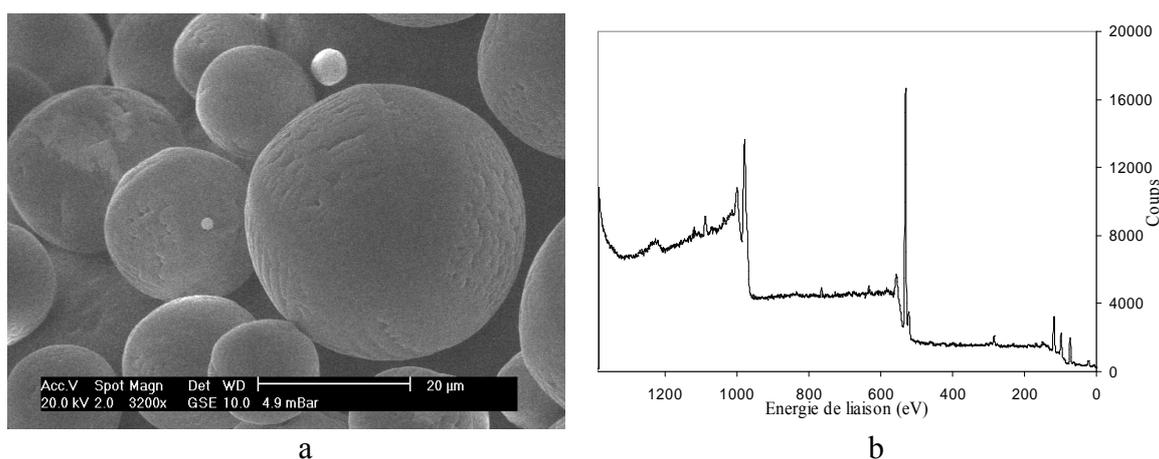


Figure IV.54 – Alumine sphérique : a, image MEB ; b, spectre XPS.

La comparaison des spectres obtenus sur ces deux aluminés (figures IV.52 et IV.54) montre qu'ils ne diffèrent pas significativement. On peut donc en conclure que la géométrie des particules à l'échelle microscopique influe peu sur l'intensité des spectres XPS.

#### IV.5.3.2 – Calcul des concentrations atomiques

Nous utilisons pour les calculs les pics C1s du carbone, O1s de l'oxygène et Al2p de l'aluminium. Les spectres des poudres ont une faible intensité ce qui augmente l'incertitude sur les valeurs pour une analyse quantitative. Une fois les aires sous les pics déterminées, nous calculons les concentrations superficielles en utilisant les facteurs de sensibilité recalculés pour notre appareillage, que nous rappelons dans le tableau IV 5.

orbitale atomique	C 1s	O 1s	Al 2p	Mg 1s	Ti 2p	Fe 2p
sensibilité XPS (FS)	258	700	147	1818	1935	3670

Tableau IV.6 – Facteurs de sensibilité utilisés pour nos calculs de concentrations superficielles [74]

Où  $FS = X \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T(E)$  avec  $T(E) = k E_{cin}^{-0,44}$ ,  $\sigma$  est la section efficace de photo-ionisation,  $\lambda$  le libre parcours moyen et  $T(E)$  est une fonction transmission de l'appareillage déterminée expérimentalement. L'exploitation de la forme des pics du carbone pour analyser les liaisons chimiques, et ainsi évaluer les proportions des liaisons carbone – oxygène et carbone - carbone n'est guère possible ici du fait de la faiblesse du signal enregistré. En conclusion, on peut dire que cette étude va se faire aux limites des performances de notre appareillage XPS.

#### IV.5.4 – Chimisorption du polymère B sur l'alumine lamellaire

Nous avons repris les poudres d'alumine lamellaire traitées avec des quantités croissantes de polymère B. Les concentrations sont 1%, 2%, 5%, 7% et 10% en poids (fig. IV.55) et nous avons comparé la poudre initiale avec celle traitée à 10% en poids (fig. IV.56).

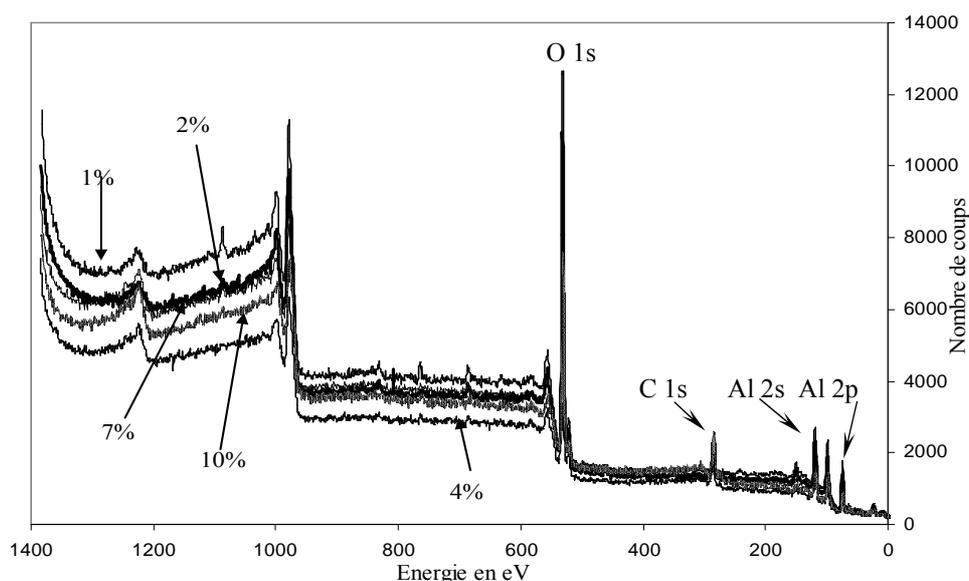


Figure IV.55 – XPS. Spectres obtenus sur l'alumine lamellaire traitée à concentrations croissantes par le polymère B.

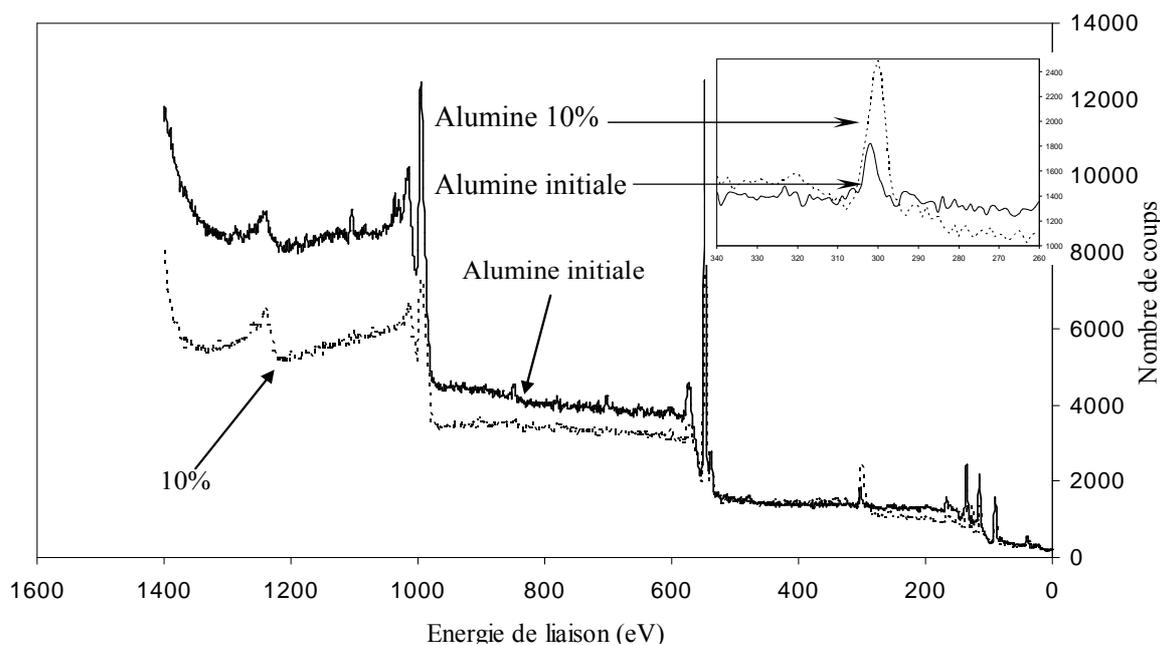


Figure IV.56 – XPS. Comparaison des spectres obtenus sur l'alumine lamellaire non traitée et traitée à 10% avec le polymère B.

Le pic du carbone a été amplifié à partir des spectres ayant permis d'établir la figure IV.55 (fig. IV.57).

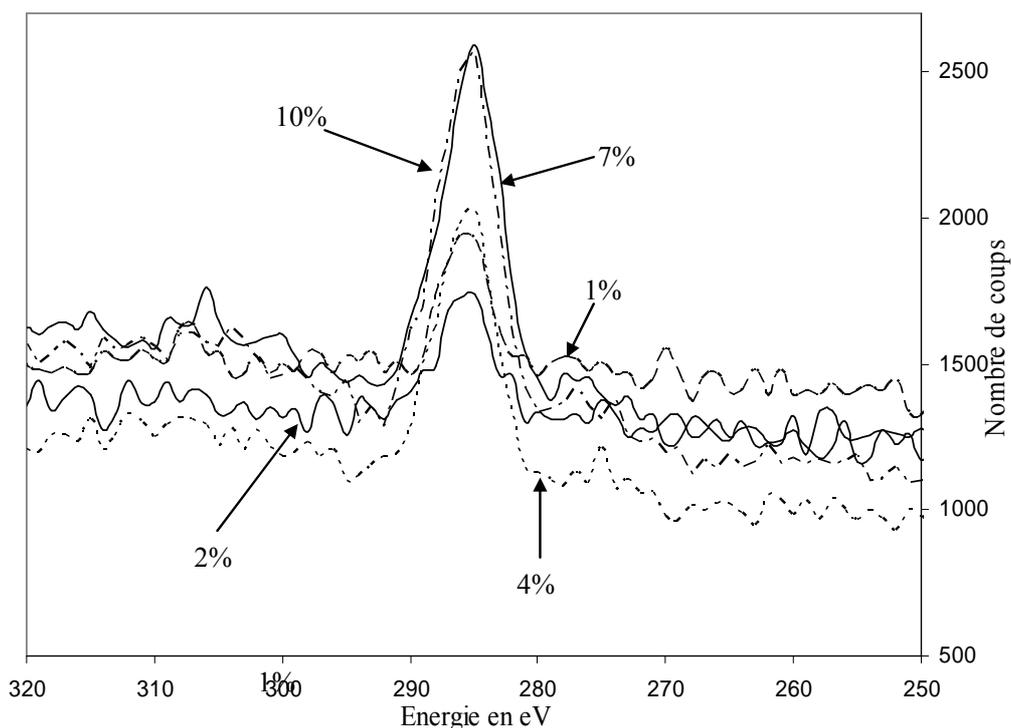


Figure IV.57 – XPS. Evolution du pic du carbone de l'alumine lamellaire traitée à différentes concentrations de polymère B.

Le pic du carbone augmente avec le pourcentage de traitement. Ceci est perceptible sur la figure IV.55, plus clairement visible sur la figure IV.56, quand on compare la poudre initiale avec le traitement dont la concentration est la plus élevée. Cette évolution devient évidente sur

la figure IV.57. L'épaulement n'est pas clairement défini, ce qui couplé à la mauvaise résolution, n'a pas permis de reconstruire les courbes et ainsi de séparer les contributions CO de CC. Dans le même temps, les pics de l'aluminium et de l'oxygène diminuent (fig. IV.56).

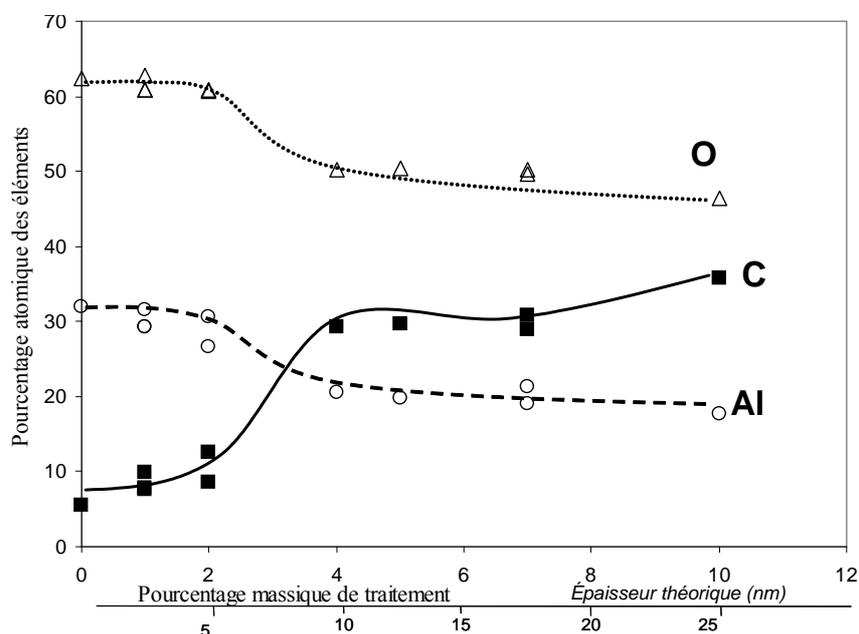


Figure IV.58 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec des concentrations croissantes de polymère B. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère

Ces pics sont analysés quantitativement pour en déduire l'évolution des concentrations superficielles (fig. IV.58). Chaque point représente la moyenne de quatre mesures effectuées sur un même échantillon. Aucune barre d'incertitude n'a été tracée, car nous ne sommes capables ni de la calculer, ni même de l'évaluer.

Loin de varier linéairement avec la concentration en polymère, les concentrations superficielles en aluminium, oxygène et carbone subissent une variation brusque pour des valeurs comprises entre 2 et 4% de polymère. Les concentrations de carbone, d'une part et d'oxygène et d'aluminium, d'autre part, évoluent en sens inverse pour atteindre un palier à 30% pour le carbone, sans disparaître pour l'aluminium alors que l'épaisseur moyenne peut atteindre 25 nm (tableau IV.6) avec une profondeur d'analyse comprise entre 5 et 10 nm. Cette évolution semble correspondre à une isotherme d'adsorption, tel que cela a été décrit dans la bibliographie [2, 3].

A faible concentration, la concentration relative O/Al est proche de la stoechiométrie de l'alumine ce qui signifie qu'il est possible d'effectuer des analyses quantitatives. A forte concentration, la concentration relative O/C est supérieure à 0,5 alors qu'elle doit être comprise entre 0,4 et 0,5 dans les polymères étudiés (tableau III.1). Ce comportement est paradoxal pour une isotherme d'adsorption car le palier devrait correspondre à la couverture

totale de la surface et l'aluminium ne devrait pratiquement plus être visible. Se retrouve t'il pour les traitements avec le polymère A ?

#### IV.5.5 – Chimisorption du polymère A sur l'alumine lamellaire

Afin de nous concentrer sur les évolutions des concentrations atomiques des éléments caractéristiques (fig. IV.59), nous ne présenterons pas les spectres issus des analyses, car ils sont pratiquement superposables à ceux obtenus avec le polymère B. Nous retrouvons la même évolution avec une brusque variation de concentration entre 2 et 4% de polymère. Quant aux concentrations superficielles, elles sont évidemment les mêmes pour 0%, et atteignent les mêmes valeurs pour 10% de polymère. Par contre, l'évolution est un peu différente entre 4 et 6%. Pour être absolument sûr de ces résultats, les traitements ont été renouvelés, doublant et même triplant les fabrications d'échantillons à plusieurs mois d'intervalle. L'ensemble des résultats montre, malgré les conditions opératoires, une bonne reproductibilité. Les deux anomalies précédemment reportées, détection de l'aluminium avec une forte quantité de traitement et une forte concentration relative O/C, sont quasiment identiques à celles du traitement avec le polymère B et nous retrouvons une évolution sous forme d'isotherme d'adsorption.

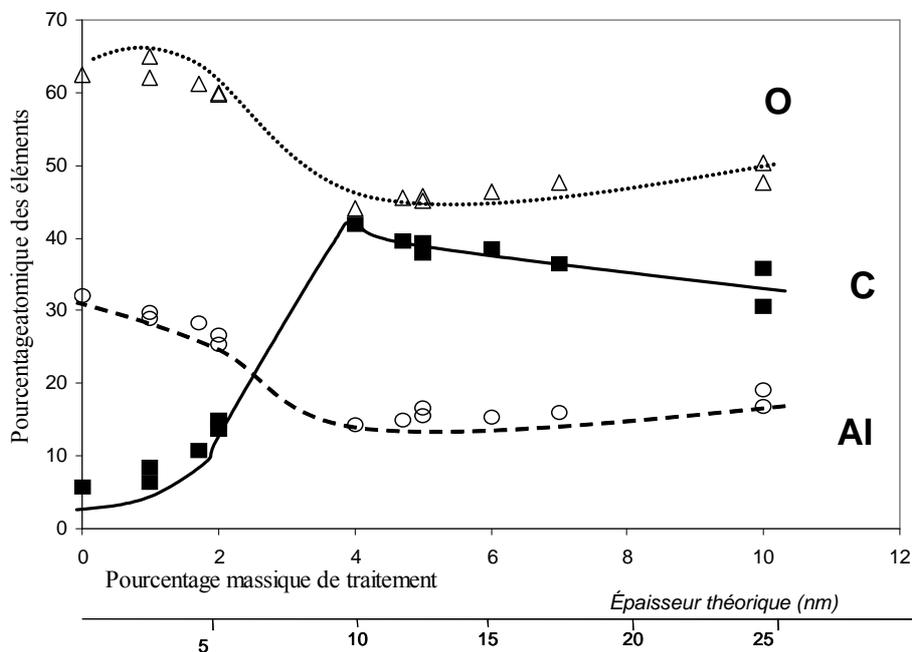


Figure IV.59 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec des concentrations croissantes de polymère A. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère.

#### IV.5.6 – Discussion

Ces résultats sont traités dans la bibliographie sous la forme d'isothermes d'adsorption que nous avons tracé sous la forme d'une courbe moyenne (fig. IV.60). Pour lui donner sa forme classique, il suffirait de choisir en abscisse une échelle logarithmique en transformant arbitrairement le 0% en  $10^{-2}\%$  (fig. IV.61).

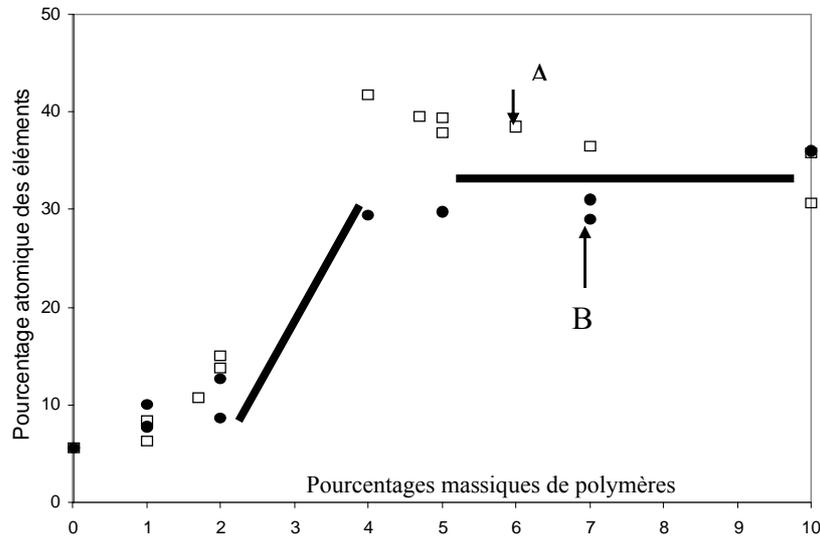


Figure IV.60 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec les polymères B et A. Évolution de la concentration superficielle en carbone avec la quantité de polymères.

En ordonnée, nous avons les concentrations superficielles de l'adsorbant, en pourcentage atomique. En abscisse, un paramètre qui représente la concentration du milieu en composé adsorbable, proportionnel au potentiel chimique du polymère dans son milieu d'action. Ces paramètres sont bien ceux qui conviennent pour tracer une isotherme d'adsorption. Et la forme en S de la courbe obtenue est conforme aux modèles classiques. Mais avons-nous réellement tracé une isotherme d'adsorption ?

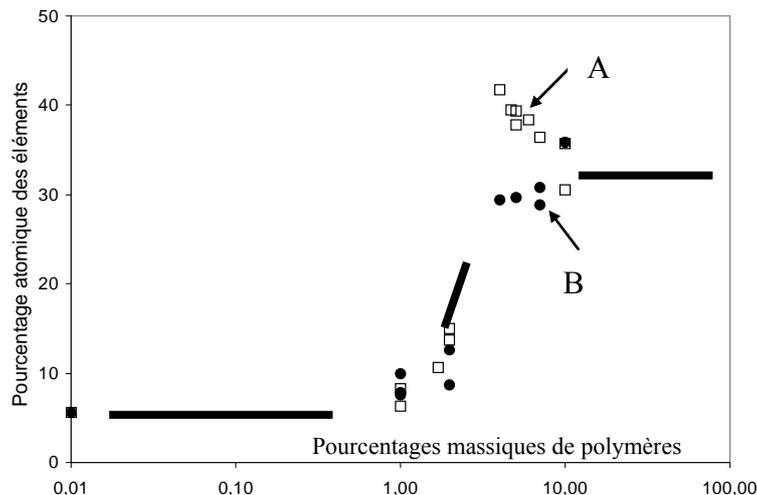


Figure IV.61 – Mêmes données que dans la figure précédente, mais représentées avec une échelle logarithmique pour les abscisses.

Retrouver ici une isotherme de Gibbs est à la fois normal et étonnant. Normal, car il s'agit d'adsorption, au moins pour le premier stade de la réaction. Étonnant, au vu de la rusticité des moyens mis en œuvre pour réaliser la chimisorption ou le greffage des polymères sur la face (0001) de l'alumine. Cependant ces moyens sont efficaces (chapitres IV.3 et IV.4). Étonnant aussi contenu de l'incertitude sur la température à laquelle se fait réellement la réaction. Il est donc probable que les opérations ont été faites de manière suffisamment reproductible et correspondent à une température moyenne, inconnue. Si c'est bien une isotherme d'adsorption, le palier de concentration en carbone qui apparaît à partir de 4% devrait correspondre à la saturation de la surface d'alumine par le polymère pour cause d'encombrement stérique. Dans la gamme des concentrations en polymère explorées, on n'observerait pas d'épaississement de la couche carbonée.

#### IV.5.7 – Action d'un solvant

Nous avons repris les pigments traités à 10% en poids de polymère B et lavés à l'éthanol, lavage qui a laissé moins de 2 % de polymère sur les pigments d'alumine (fig. IV.38). Les résultats sont consignés dans le tableau IV.7. On constate que ce lavage ayant retiré la majeure partie du traitement de la surface d'alumine n'a pas d'influence sur la concentration superficielle en carbone déterminée par XPS.

B	traité	lavé éthanol
carbone	33	30
aluminium	22	23
oxygène	45	47

*Tableau IV.7 – Effet de l'éthanol sur la composition superficielle d'une alumine lamellaire traitée avec 10% de polymère B.*

Nous savons que la méthode XPS est quantitative et qu'elle n'est que peu affectée par la nature pulvérulente du support alumine, mais paradoxalement l'expérience nous montre que les pourcentages atomiques des éléments ne sont pas proportionnels à la quantité de polymère résiduel et que l'aluminium présent dans le substrat est toujours visible. Ces éléments semblent remettre en cause l'hypothèse de traitement homogène de la surface des pigments. Si nous admettons cette hypothèse, nous ne savons pas si le traitement est hétérogène au sein de chacun des pigments ou si cette hétérogénéité s'établit entre les différents pigments, certains étant traités et d'autres pratiquement pas voire pas du tout. Cette hypothèse forte n'a pu être vérifiée à la suite des analyses de thermogravimétrie et d'infrarouge car ce sont des

méthodes quantitatives globales. Pour répondre à cette question il faut donc se tourner vers une méthode d'analyse locale et de préférence d'observation morphologique. Du fait de la faible taille et de l'épaisseur des lamelles, la microscopie à force atomique (AFM) est une méthode toute à fait appropriée, directement applicable grâce aux structures lamellaires planes. C'est la raison pour laquelle nous l'appliquerons exclusivement à l'alumine lamellaire et pas aux autres cristaux d'oxydes de fer et de titane.

#### IV.6 – Observations par AFM

Les observations AFM ont été réalisées sur un microscope Agilent Pico+ avec une tête permettant d'effectuer des analyses sur une zone pouvant atteindre  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  avec une amplitude maximum de  $7\ \mu\text{m}$  en z. Les images ont été enregistrées et analysées en modes hauteur, amplitude et phase. Nous ne présenterons que des images en amplitude et en phase. Chacun des échantillons a été déposé à sec sur un *wafer* de silicium et, des particules assez bien individualisées ont été recherchées pour y concentrer les observations. Ce choix est conditionné par la forte probabilité de mise à plat des lamelles sur le wafer permettant de rechercher des détails caractéristiques du dépôt de polymère. Nous avons observé les différents stades de traitement déjà évoqués précédemment dans ce chapitre : avant et après traitement avec les deux polymères et après lavage à l'éthanol (fig. IV.62-IV.68).

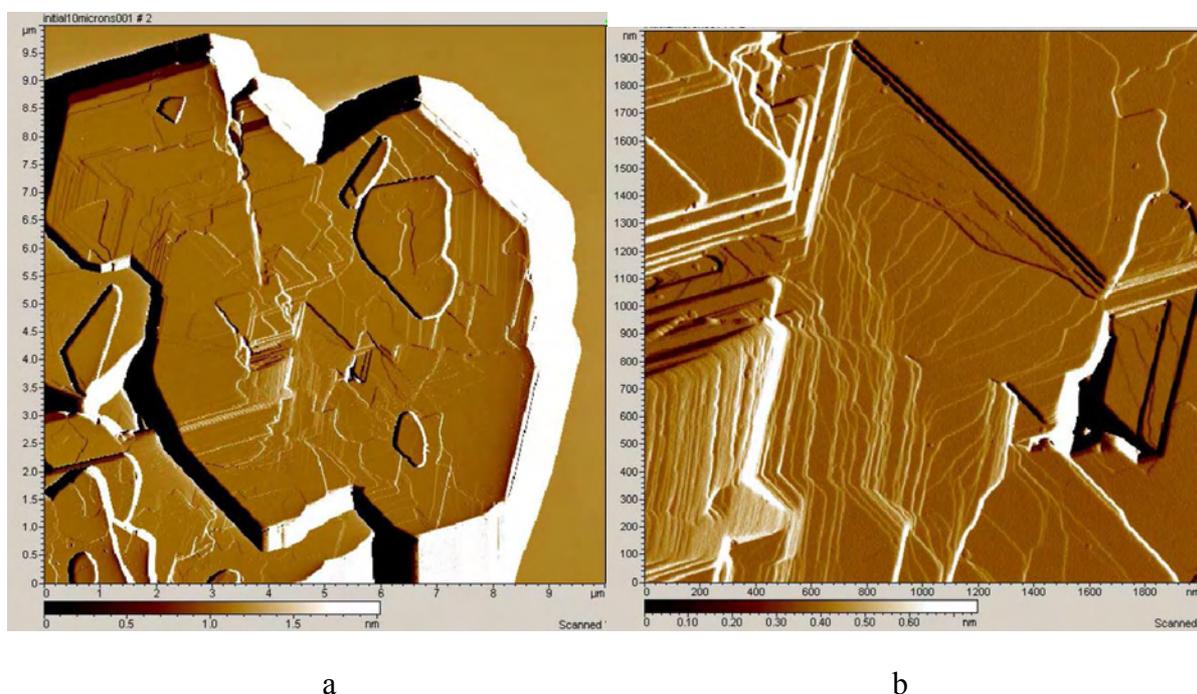
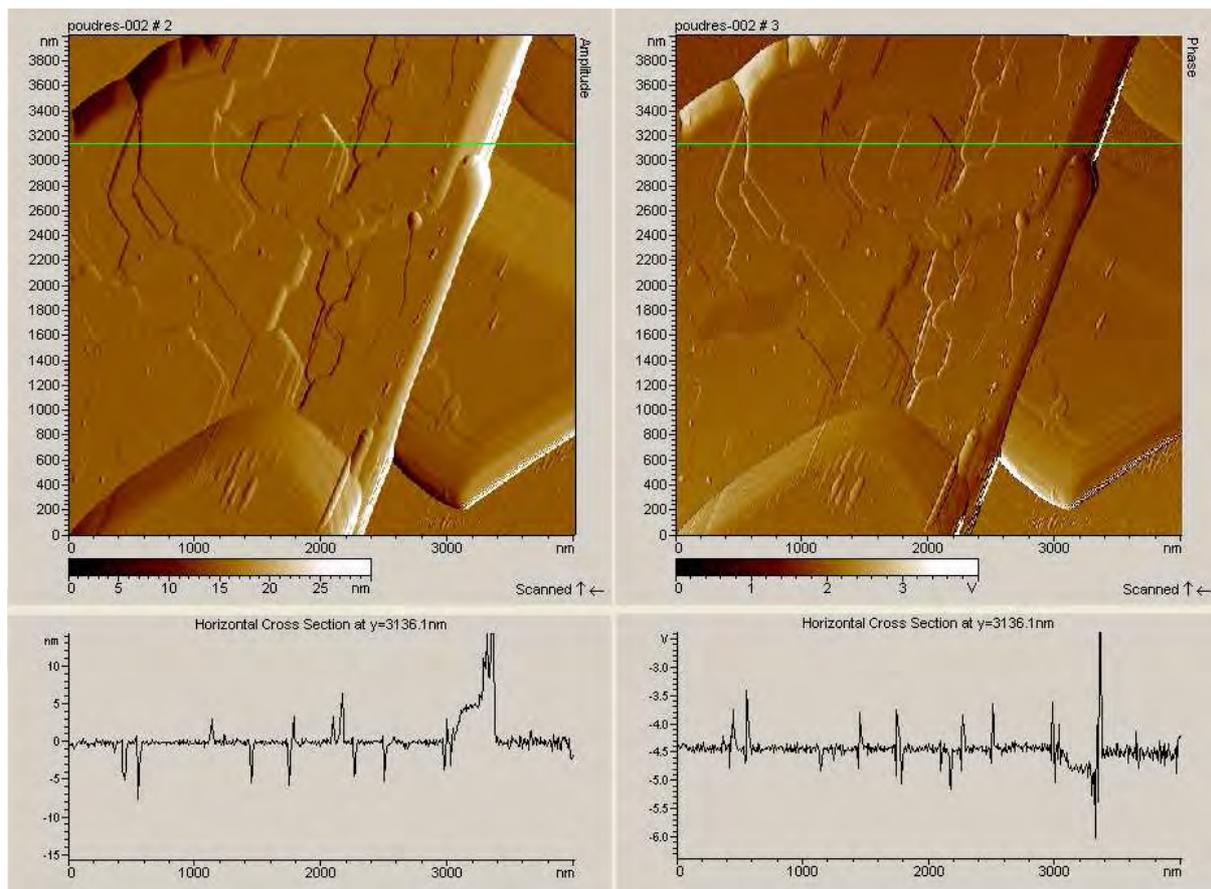


Figure IV.62– Alumine initiale observée par AFM en modes amplitude à deux grossissements  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  (a) et  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  (b)



a

b

Figure IV.63 – Alumine initiale observée par AFM en modes amplitude (a) et phase (b) avec relevé de profil suivant la ligne horizontale ( $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ )

Deux particules sont superposées présentant un contour polygonal ainsi que des marches sur le plan (0001). Ces marches atomiques donnent une très faible rugosité de surface. Ce phénomène est général au sein de toutes les lamelles observées dans cette poudre d'alumine.

D'autres particules planaires présentent une multitude de marches atomiques dont un exemple extrême est présenté sur la figure IV.62. Ces particules ont été traitées avec le polymère B à différents taux. Nous avons représenté les résultats pour deux concentrations : 4 % de polymère B (fig. IV.64) et 10 % de polymère B (fig. IV.65).

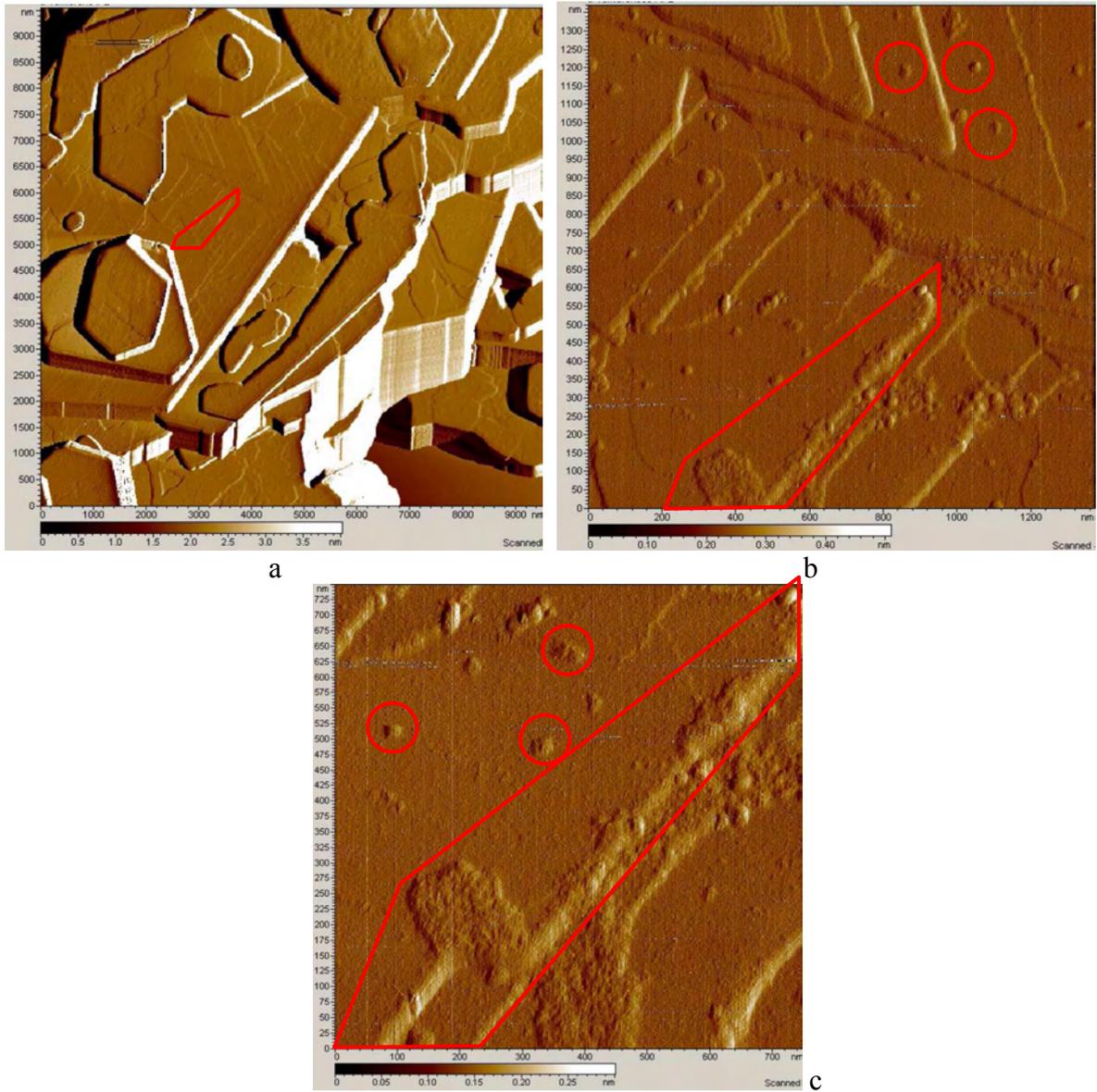
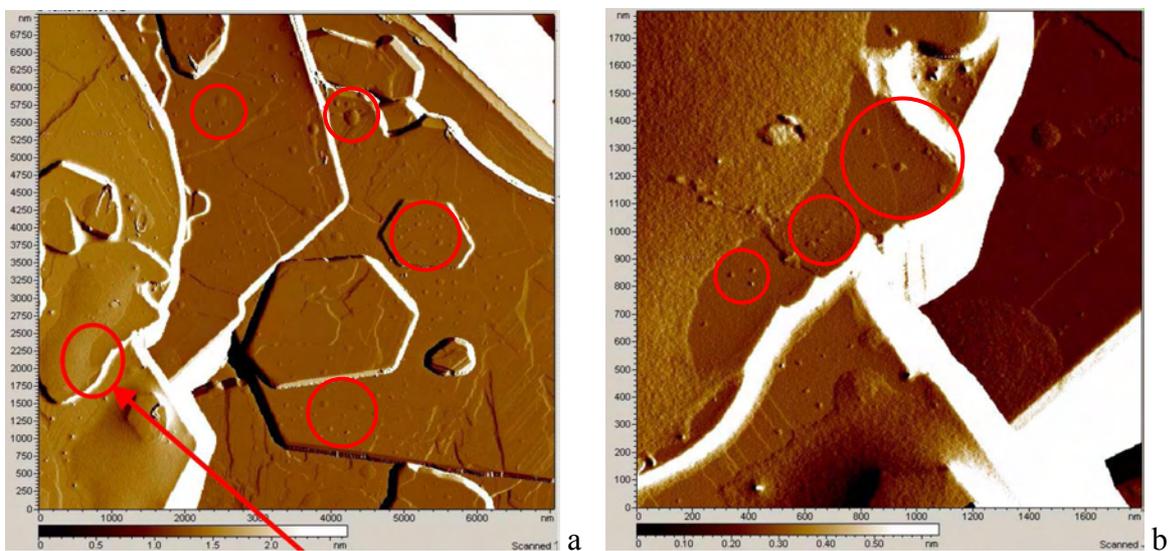


Figure IV.64 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités avec le polymère B à 4% à différents grandissements



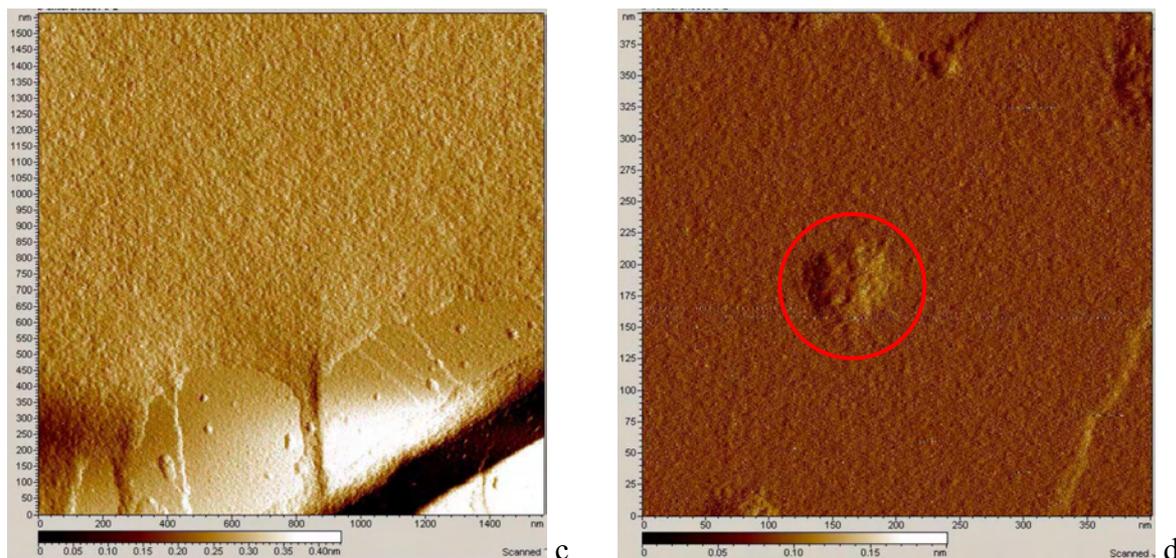


Figure IV.65 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 10 % avec le polymère B à différents grossissements

La structure globalement planaire des lamelles ainsi que les marches sont encore généralement visibles. Le dépôt n'est pas uniformément réparti à la surface des grains. Le dépôt varie suivant les grains analysés (fig. IV.64-IV.65). Cette observation semble originale et nous le verrons, aura un rôle décisif dans la compréhension du comportement des polymères en surface. Le traitement à 4 % est distribué sous deux formes : des îlots de diamètre proche de 20 nm et de hauteur de l'ordre du nanomètre, sont distribués apparemment aléatoirement sur la surface (fig. IV.64a,b,c) et d'autres sont alignés le long de marches atomiques (fig. IV.65b,c). Les marches semblent décorées par le polymère, ce qui peut s'interpréter par un mécanisme de dépôt du polymère, suivi d'une migration vers ce site, minimisant l'énergie du système. La probabilité de dépôt direct est en effet très faible et le mécanisme proposé implique une réorganisation du polymère après le dépôt proprement dit.

Un dépôt de polymère B avec une concentration de 10% s'effectue également sous la forme d'îlots de diamètre environ 20-30 nm, mais avec des agglomérats de taille beaucoup plus importante (fig. IV.64a). L'épaisseur de ces agglomérats dépassant plusieurs nanomètres est telle que le polymère masque totalement les marches d'alumine alors que leur dénivelé dépasse 2 nanomètres (fig. IV.64b,c). Dans les zones apparemment non recouvertes de polymère, les marches sont presque aussi bien définies que sur l'alumine non traitée. Une observation plus détaillée des plans cristallins montre une granulation plus importante que sur l'alumine non traitée. Il semble qu'un dépôt organique de très faible épaisseur soit présent en surface de l'alumine traitée, que nous associons à la présence du dérivé benzénique. Son épaisseur, de l'ordre de 0,1 nm, est très inférieure à celle détectée sous forme d'îlots ou

d'agglomérats. Le traitement avec le polymère A sous différentes concentrations montre le même comportement (fig. IV.66-IV.67).

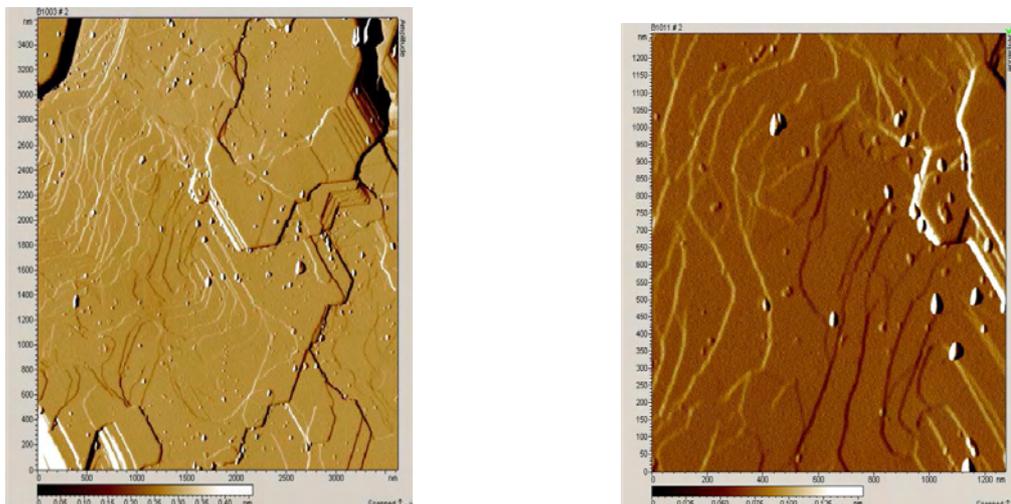


Figure IV.66 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 2 % avec le polymère A à deux grandissements.

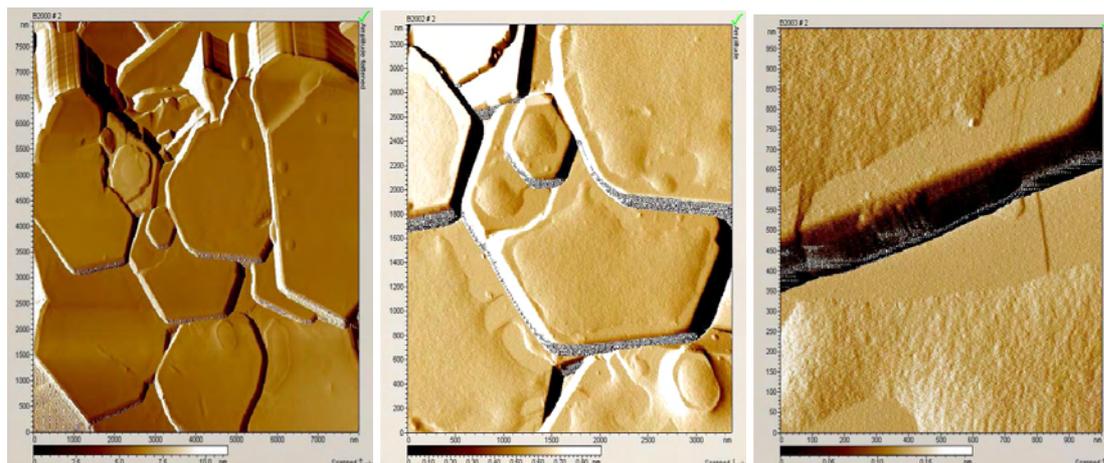


Figure IV.67 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 7 % avec le polymère A à différents grandissements.

Nous retrouvons les mêmes tendances générales que pour le polymère B. Le dépôt du polymère à la surface de l'alumine s'effectue de manière hétérogène, comportant des îlots. Le taux de recouvrement dépend bien entendu de la quantité de polymère introduite (fig. IV.66-IV.67). Le polymère est déposé en très faible épaisseur mais toujours de manière hétérogène. Nous n'avons pratiquement pas observé de grains d'alumine intégralement recouverts par du polymère. La granulation peut être due au dépôt sous forme d'une couche monomoléculaire des molécules aromatiques qui ont été détectées par RMN (chapitre III.2.2) et qui se déposent à plat sur les plans atomiques de l'alumine.

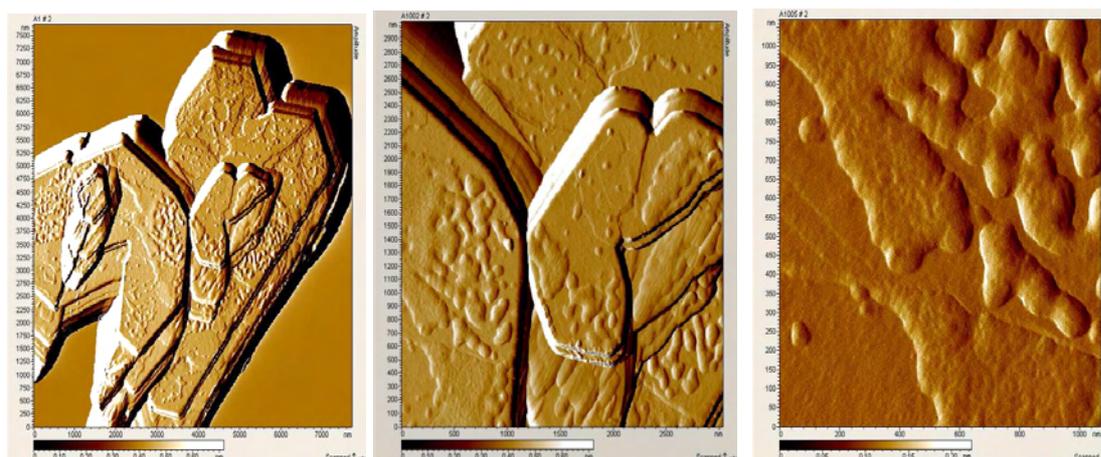


Figure IV.68 – Observations par AFM à différents grossissements de surfaces de grains d'alumine traités à 10 % avec le polymère B puis lavés à l'éthanol.

Des grains ayant été préalablement lavés à l'éthanol ont été analysés (fig. IV.68). Bien entendu nous retrouvons l'organisation sous la forme, d'une part, d'îlots isolés et, d'autre part, d'îlots assez grands mais cette fois ci fragmentés, alors que nous ne l'avons pas observé sur les échantillons avant lavage (fig. IV.65). Il semble donc que ce soient les plus gros agglomérats qui sont partiellement dissous lors du lavage. Ce qui est cohérent avec un manque de réactivité des segments polymère éloignés de la surface par les couches sous-jacentes. Par contre les îlots de faible taille restent apparemment aussi nombreux qu'avant lavage. Les analyses AFM sont très locales et n'ont pas de vertu statistique, seul un très faible nombre de particules a été analysé. Les observations sont cohérentes pour les deux polymères et les différents taux de traitement. Ces observations permettent d'expliquer pourquoi le substrat d'alumine est toujours visible par XPS, même à fort taux de dépôt de polymère.

#### IV.7 – Conclusion

Une grande diversité de méthodes a été appliquée pour étudier le dépôt et la réactivité des deux polymères acryliques sur la surface d'alumine lamellaire. Certaines méthodes, la thermogravimétrie et la spectroscopie infrarouge, sont quantitatives à une échelle globale, elles ont servi à déterminer les quantités de polymère déposées et réellement chimisorbées à la surface. Les propriétés physico-chimiques de surface, sédimentation et énergie de surface, sont modifiées mais dans une moindre mesure que celle attendue. La spectrométrie infrarouge, couplée à des modélisations par mécanique quantique, semble avoir révélé directement une chimisorption, ce qui a permis de quantifier le nombre de fonctions chimiques acide impliquées, bien que la fraction moléculaire reste malheureusement une des grandes inconnues de la caractérisation des polymères. En se basant essentiellement sur les

nouvelles observations par AFM, qui sont ici décisives, tous les résultats convergent pour indiquer un traitement partiel de la surface d'alumine mais également une hétérogénéité de traitement de la surface de chaque grain d'alumine plus qu'une hétérogénéité de traitement entre les grains. Ceci explique pourquoi nous observons toujours de l'aluminium par XPS car une partie de la surface est toujours suffisamment dégagée pour détecter le signal du substrat. La surface dégagée par le lavage est infime ce qui peut expliquer qu'aucune évolution de composition n'ait été détectée par XPS. Il est donc illusoire de mesurer un taux de traitement par XPS. La méthode semble quantitative mais nécessite de faire l'hypothèse d'un traitement progressif de la surface par des couches mono-moléculaires. Cette hypothèse n'est pas vérifiée comme le prouvent les observations par AFM.

Nous allons reprendre ce type d'analyse pour l'appliquer à d'autres surfaces d'oxydes, de fer et de titane. Il s'agit de déterminer si leur traitement est également possible, si ce traitement est quantitatif et correspond à une chimisorption. La chimisorption étant très spécifique des couples polymère/surface des oxydes nous discuterons des possibilités d'appliquer un traitement universel qui permettrait de modifier la surface d'un grand nombre de pigments oxyde pour leur conférer les mêmes propriétés physico-chimiques.

