

Étude de la chimisorption de polymères sur des
oxydes de fer et de titane

Chapitre V

Étude de la chimisorption de polymères sur des oxydes de fer et de titane

Nous avons mis au point une procédure impliquant différentes méthodes d'analyse pour révéler le mode de traitement des particules lamellaires d'alumine par deux polymères acryliques et les propriétés qui en résultent. Nous allons appliquer la même démarche à d'autres oxydes métalliques, des oxydes de fer (goëthite, hématite, oxyde de fer noir) et un dioxyde de titane (anatase). Le traitement de surface par ces polymères est-il aussi efficace que pour l'alumine ? Est-il possible d'avoir un traitement " universel " des pigments d'oxydes métalliques par des polymères ? Comme la réactivité de surface dépend fortement des fonctions chimiques des deux protagonistes, c'est un peu la quête du Graal. Nous simplifierons un peu la démarche. Nous avons vu, grâce à la thermogravimétrie, que la spectrométrie infrarouge est une méthode quantitative pour déterminer, la quantité de polymère déposée (chapitre IV.4.3) et la partie résiduelle après lavage (chapitre IV.4.4). Elle prouve aussi que cette dernière est chimisorbée (chapitre IV.4.5). Nous n'utiliserons pas la méthode de thermogravimétrie pour étudier le traitement de ces oxydes pour nous concentrer sur leur analyse infrarouge. Notons la contribution décisive de l'AFM pour étudier la distribution du polymère sur la surface des lamelles d'alumine et ainsi interpréter les résultats d'XPS. L'AFM est très efficace sur des surfaces simples, telles que le plan de base de l'alumine, par contre son utilisation est beaucoup moins efficace dans le cas de particules complexes de forme globalement sphérique. C'est la raison pour laquelle nous ne l'utiliserons pas sur ces oxydes.

Le choix des oxydes est conditionné par leur utilisation en cosmétique. Pour cette raison les oxydes choisis doivent répondre aux normes en vigueur dans ce domaine. Afin d'obtenir une gamme assez large de surfaces, 4 oxydes ont été privilégiés. Un dioxyde de titane de couleur blanche, et trois oxydes de fer : la goëthite un hydroxyde de fer jaune, l'hématite un oxyde de fer rouge comme son nom l'indique, et l'oxyde de fer noir. Ces trois derniers pigments, en plus de nous donner une gamme de couleur assez étendue, nous permettront aussi de pouvoir les comparer entre eux. La différence de nature chimique permettra d'explorer un domaine assez vaste. Contrairement à la surface d'alumine qui est majoritairement le plan de base (0001), la surface de ces différents cristaux sera moins bien définie, comme l'observation au MEB a pu le montrer. Nous avons observé des grains de

géométrie beaucoup plus complexe, variant de bâtonnets (goëthite) figure II.7, à globulaire (hématite, oxyde de fer noir et anatase) figures II.8, II.9 et II.11. Il n'y aura donc plus un plan cristallographique principal qui sera traité mais une très grande variété de plans associée à une rugosité beaucoup plus importante.

V.1 – Effets du traitement de surface sur les propriétés des oxydes de fer et de titane

Les oxydes traités ont des formes très diverses dont les dimensions (épaisseur, diamètre) sont comprises entre 50 et 200 nm, la longueur des particules diffère, environ 1 μm de long pour la goëthite et 6 μm de côté pour les lamelles d'alumine. Ces particules ont également des densités relativement proches : 4,23 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'anatase, 4,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour la goëthite, 5,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'oxyde de fer noir et de 4,9 à 5,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'hématite. Ces densités sont très supérieures à celle de l'eau. La combinaison de ces deux éléments va induire des vitesses de sédimentation a priori comparables si d'une part, les traitements de surface rendent hydrophobes les particules et, si d'autre part il n'y a pas d'agglomérat de particules. Nous avons vu que les différents oxydes sont naturellement hydrophiles du fait du grand nombre de fonctions polaires en surface des particules. Celles-ci sont souvent agglomérées initialement (fig. II.6 à II.11). Le traitement de surface associé à une intense agitation mécanique va-t-il réussir à casser ces agglomérats pour traiter individuellement les particules ou au contraire va-t-il participer à en former de plus gros ? L'observation de la sédimentation devrait nous permettre de répondre à cette question en utilisant l'équation de Stokes (équation IV.1).

V.1.1 – Effet sur la sédimentation

Pour les oxydes de fer et l'anatase (fig. V.1 à V.4), nous avons repris les mêmes conditions de traitement (chapitre IV.1) et d'observation de la sédimentation (chapitre IV.2.1) que pour l'alumine. L'évolution des mélanges a été systématiquement enregistrée au cours du temps. Comme ces traitements subissent des évolutions très différentes en fonction du temps nous avons sélectionné les étapes les plus significatives pour chacun.

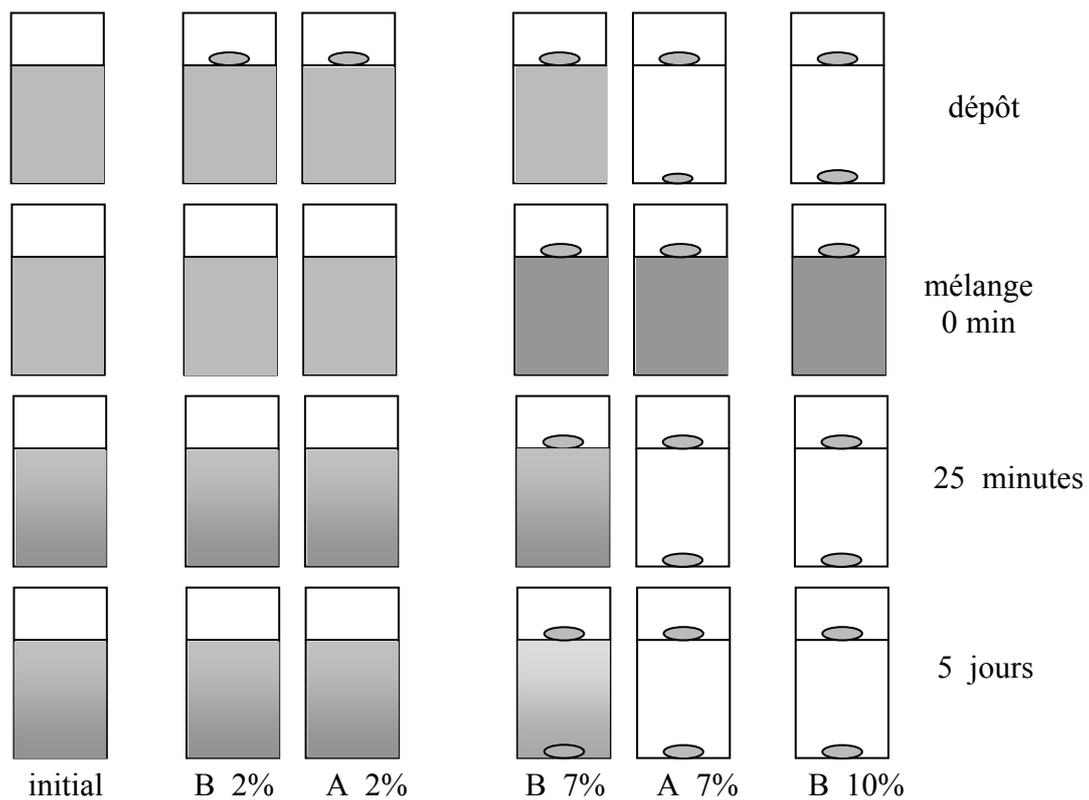


Figure V.1 – Sédimentation de la goëthite dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface

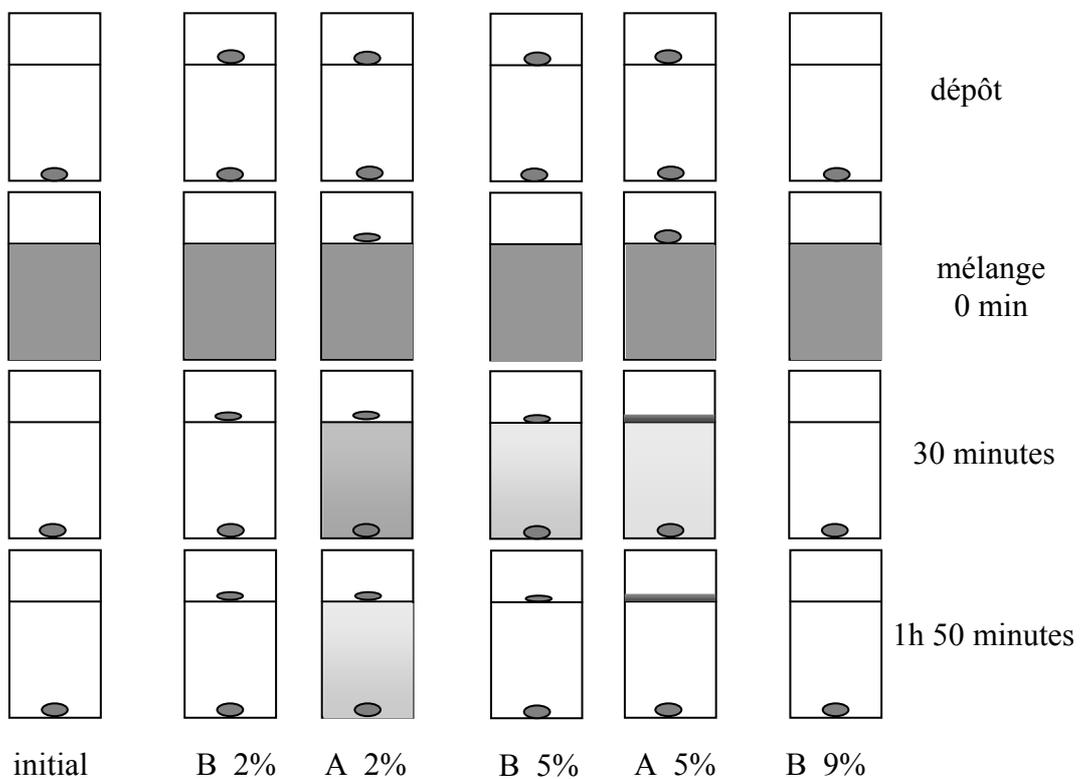


Figure V.2 – Sédimentation de l'hématite dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

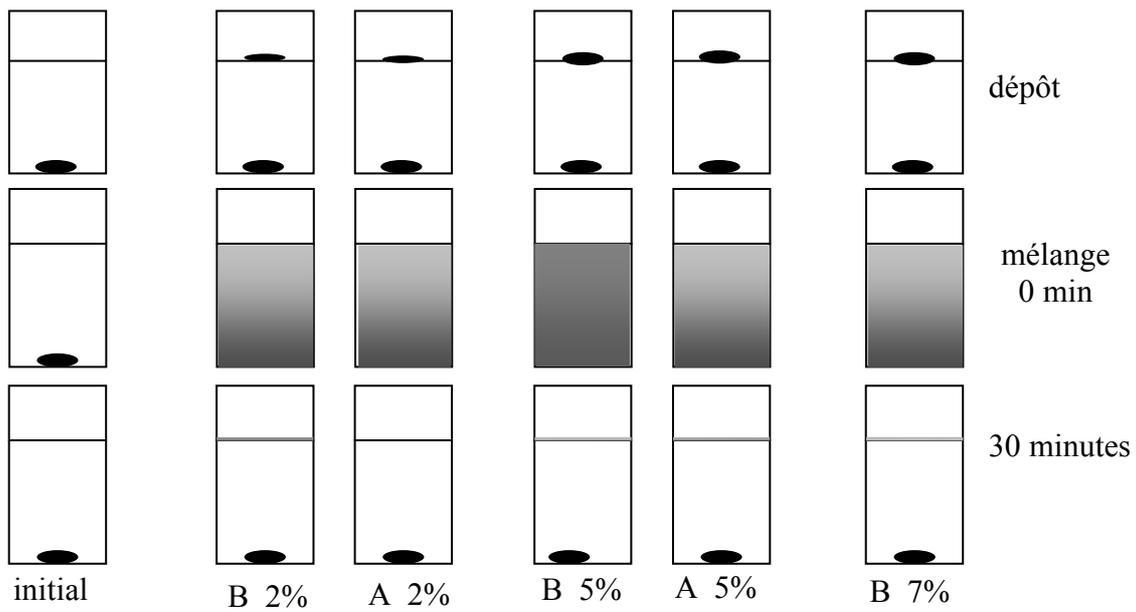


Figure V.3 – Sédimentation de l'oxyde de fer noir dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

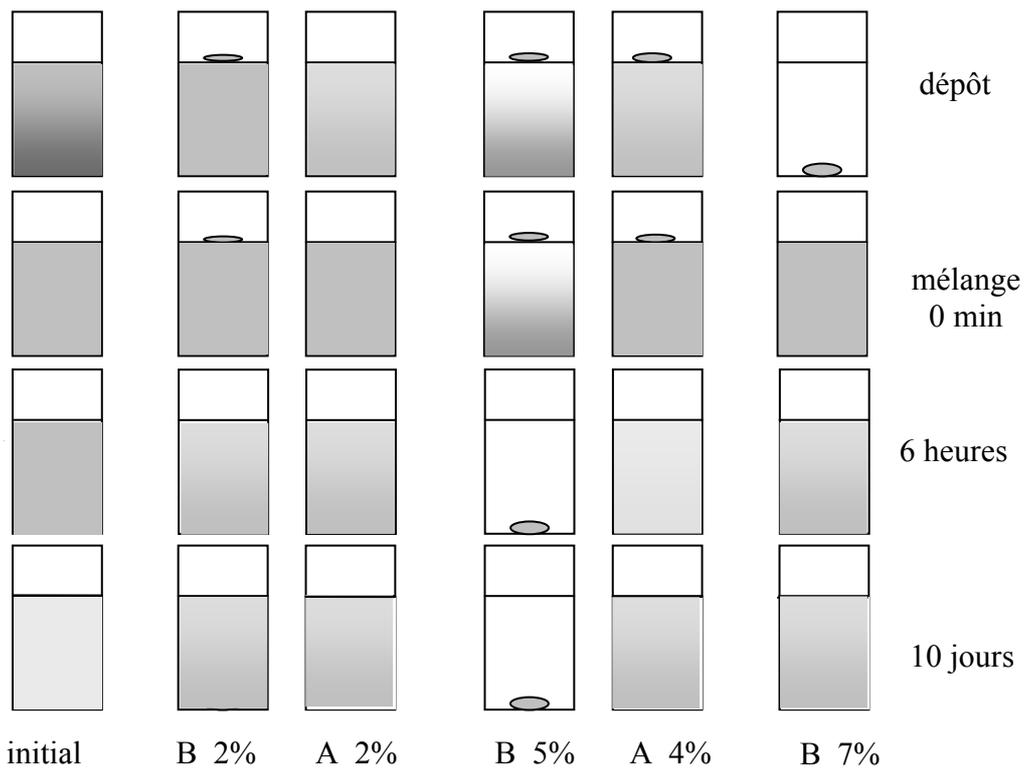


Figure V.4 – Sédimentation de l'anatase dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

Les temps de sédimentation varient selon le pigment, le traitement et la quantité de traitement allant pour les poudres traitées de 25 minutes à 10 jours. Dans la majorité des cas, et plus précisément pour les oxydes de fer, une fraction des pigments reste en surface sous la

forme d'agglomérats ou de film mince. Ceci est principalement observé dans le cas d'oxydes traités et en particulier pour un fort taux de traitement. Ces pigments sont devenus préférentiellement hydrophobes mais avec une faible granulométrie pour que la tension de surface compense l'effet de la gravité. La quantité de poudre présente à la surface de l'eau est plus importante pour les oxydes de fer que pour l'anatase mais ces données sont difficiles à quantifier. La principale différence porte sur la vitesse de sédimentation.

Ainsi la goëthite traitée à 7 % avec le polymère A et 10% avec le polymère B, sédimentent en moins de 25 minutes ce qui correspond, en tenant compte de la densité de la goëthite, à un diamètre équivalent à 4 μm environ. Par contre, la goëthite initiale, ou ayant reçu un des traitements en plus faible quantité, sédimente après 5 jours, ce qui correspond à un diamètre inférieur à 0,2 μm (fig. V.1). Dans ce dernier cas les grains ne semblent pas agglomérés. Un traitement à forte concentration semble donc provoquer une agglomération des grains de goëthite. De la même manière, il est possible de déduire une taille apparente des grains d'hématite à partir de la vitesse de sédimentation. Elle est très rapide pour l'hématite peu ou non traitée et pour celle fortement traitée (fig. V.2). Nous retrouvons une double population de tailles, l'une de diamètre apparent proche de 4 μm qui sédimente en moins de 30 minutes et l'autre, sédimentant en 8 heures (traitement avec le polymère A à 2%), dont le diamètre est de l'ordre de 1 μm . Par conséquent, les diamètres apparents, déduits de la sédimentation, sont les mêmes pour les plus grosses particules agglomérées. Ceux-ci sont cependant supérieurs à ceux de la goëthite pour les traitements donnant les particules les plus fines (fig. V.2). L'observation MEB montre que les grains élémentaires sont bien plus petits (fig. II.8), ils doivent être agglomérés. La situation est encore plus tranchée avec le fer noir, dont la partie hydrophobe sédimente très vite, moins de 30 minutes, quelle que soit la nature du traitement. Par conséquent la taille de particules doit être la même pour tous les noirs traités, encore une fois le diamètre apparent est de l'ordre de 4 μm . Les poudres d'oxyde de fer noir traitées sédimentent plus lentement que la poudre non traitée qui a sédimenté en moins d'une minute, ce qui correspond à des agglomérats de diamètre supérieur à 20 μm . Le traitement, ou plutôt le mélangeage mécanique, ont certainement détruit les gros agglomérats pour obtenir une taille moyenne d'équilibre, diamètre 4 μm , que nous retrouvons dans les trois oxydes de fer.

L'anatase présente un comportement différent de celui des oxydes de fer. En effet l'oxyde non traité et la majorité des poudres traitées n'ont pas sédimenté après 10 jours, ce qui signifie que la taille des particules doit être inférieure à 60 nm, certainement des grains individualisés (fig. V.4). Seule la poudre traitée avec du polymère B à 5% en poids sédimente en moins de 6 heures, ce qui correspond à un diamètre apparent d'environ 1 μm . Le traitement agit sur le

comportement hydrophile initial des oxydes qui deviennent alors plus hydrophobes. Il régule la taille des pigments d'oxydes de fer traités, en réduisant la taille des gros agglomérats et en regroupant les grains les plus petits. Le mode de préparation semble provoquer des phénomènes antagonistes qui pourraient expliquer la taille d'équilibre à laquelle nous arrivons après ces traitements chimique et mécanique. Un autre mode de traitement des pigments aurait très certainement une action sur la distribution des tailles des particules. L'observation des particules à la surface de l'eau semble indiquer un comportement plus hydrophobe. Est-ce réellement le cas ? Est-il limité aux particules qui surnagent ou s'étend-il également à celles ayant sédimenté ? L'analyse de l'angle de mouillage permettra de répondre à cette question.

V.1.2 – Effet sur la mouillabilité de la surface du pigment

Nous avons repris les mesures d'angles de goutte sur les pions compactés suivant la méthode décrite au chapitre IV.2.2. Les propriétés de surface seront donc moyennées sur l'ensemble des particules en surface des pions, ceci intègre les comportements de l'ensemble des particules, en surface de l'eau ainsi que celles ayant sédimenté. Les formes de goutte ont été enregistrées dès le dépôt et les mesures d'angles ont été réalisées sur des photographies prises durant la première seconde de contact. Nous rappelons que rapidement la goutte s'étale sur le substrat et disparaît par capillarité à l'intérieur du pion compacté. Les essais ont porté sur deux oxydes de fer (gœthite et hématite) et l'oxyde de titane (anatase). Certaines concentrations ont été analysées pour définir les modifications de surface résultant du traitement. En général nous avons retenu le pigment non traité ainsi que traité par une forte concentration de polymère pour définir l'amplitude de variation. Seule a été retenue la mesure d'angle de goutte d'eau car nous avons vu que c'est la condition qui montre les effets les plus importants (chapitre IV.2.2). N'ayant qu'un seul liquide, l'eau, nous avons changé de mode de représentation en portant la valeur du cosinus de l'angle de la goutte en fonction de la concentration (fig. V.5). Nous avons reporté suivant une ligne horizontale la valeur limite prévue si seule la composante dispersive était présente, ce qui signifie qu'alors la composante acido-basique aurait disparu.

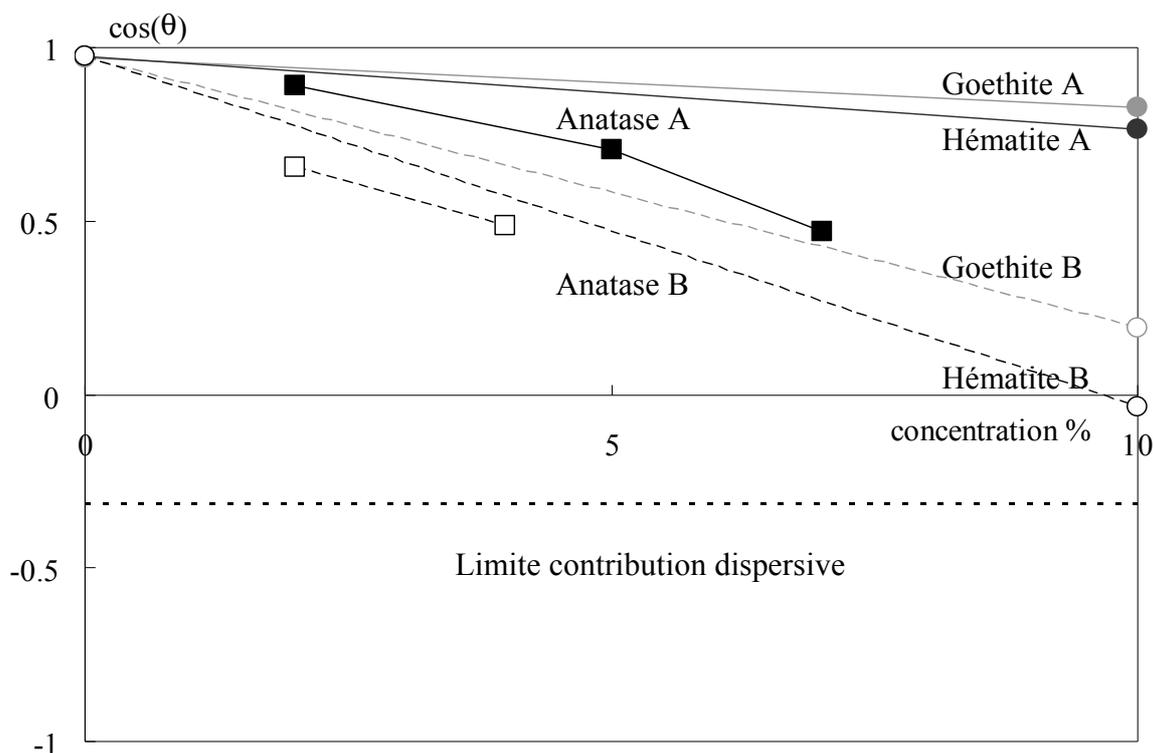


Figure V.5 – Evolution de l'angle de goutte d'eau en fonction de la nature du traitement (polymères A et B) et de sa concentration sur différents oxydes métalliques.

Quel que soit l'oxyde de fer ou de titane étudié, le cosinus de l'angle de mouillage diminue par rapport à l'oxyde initial. Cette variation est beaucoup plus importante avec le traitement par le polymère B qu'avec le polymère A. La différence de comportement entre polymères est beaucoup plus significative que pour l'alumine (fig. IV.7-IV.8). Ainsi les angles de mouillage des oxydes de fer traités avec le polymère A sont très comparables aux résultats obtenus sur l'alumine. Par contre, les mêmes oxydes traités avec le polymère B présentent des angles de mouillage beaucoup plus importants, donc des cosinus de l'angle beaucoup plus faibles, largement au-delà de l'incertitude de mesure. Les oxydes de titane présentent systématiquement, quelle que soit la nature du traitement, des angles de mouillage plus élevés que leurs homologues d'oxydes de fer. Les surfaces ainsi traitées présentent bien une composante acido-basique plus faible. Cette composante peut être déduite de l'écart par rapport à la composante dispersive théorique, représentée par la ligne horizontale sur la figure V.5. Les traitements de l'hématite et, dans une moindre mesure de la goéthite, par le polymère B ne montrent qu'une très faible composante acido-basique. Nous avons montré pour l'alumine que cette composante acido-basique était certainement surévaluée du fait de la porosité résiduelle des poudres compactées. Ce compactage provoquant une diffusion de l'eau accompagnée par une diminution de l'angle de mouillage, donc une augmentation apparente de la composante acido-basique. Il n'y a pas de raison, a priori, que la porosité soit plus faible

avec ces oxydes qu'avec l'alumine. Pour une forte concentration en polymère B, les surfaces d'oxyde de fer sont donc certainement recouvertes par le traitement (plus efficace qu'avec le polymère A) ce qui les rend moins hydrophiles.

V.2 – Analyse infrarouge du traitement d'oxydes de fer et de titane

Nous avons montré sur les alumines traitées, par comparaison des résultats de thermogravimétrie et de spectrométrie infrarouge, que l'infrarouge donne des résultats quantitatifs. Nous avons donc utilisé uniquement l'infrarouge pour analyser la quantité de polymère déposée et résiduelle après lavage. Nous reprendrons l'ensemble de la procédure de préparation des échantillons, de lavage des poudres et d'analyse des spectres, décrite au chapitre IV.4. Cette analyse a pour but d'élargir le domaine expérimental et de définir le rôle de la surface du pigment sur l'adhésion des molécules de polymère.

Il est nécessaire au préalable analyser les poudres d'oxyde seules, non traitées, pour connaître la signature du substrat inorganique (fig. V.6 à V.9). La procédure de préparation des pastilles de KBr (protocole opératoire, masse, et temps de compression) reste la même que celle précédemment appliquée pour l'alumine. Par contre nous avons mené, comme nous l'avions fait dans le cas de l'alumine, une étude sur la concentration de pigment dans la pastille de KBr, ceci afin d'obtenir des spectres exploitables (tableau V.1).

Type de pigment	gœthite	hématite	oxyde de fer noir	anatase	alumine
% massique dans la pastille	1	4	1	2	4

Tableau V.1 – Concentration de pigment dans les pastilles de KBr pour l'infrarouge.

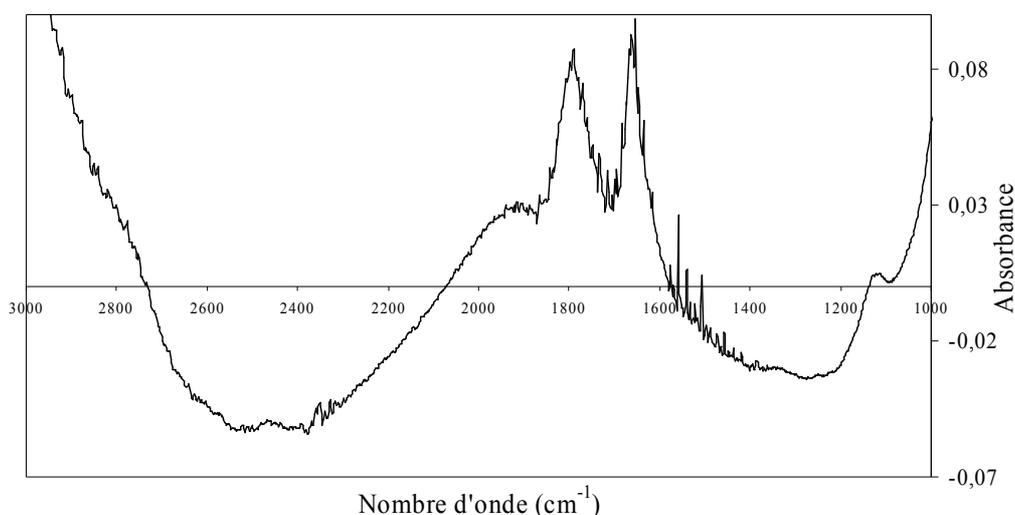


Figure V.6 – Spectre infrarouge de cette poudre à base de gœthite.

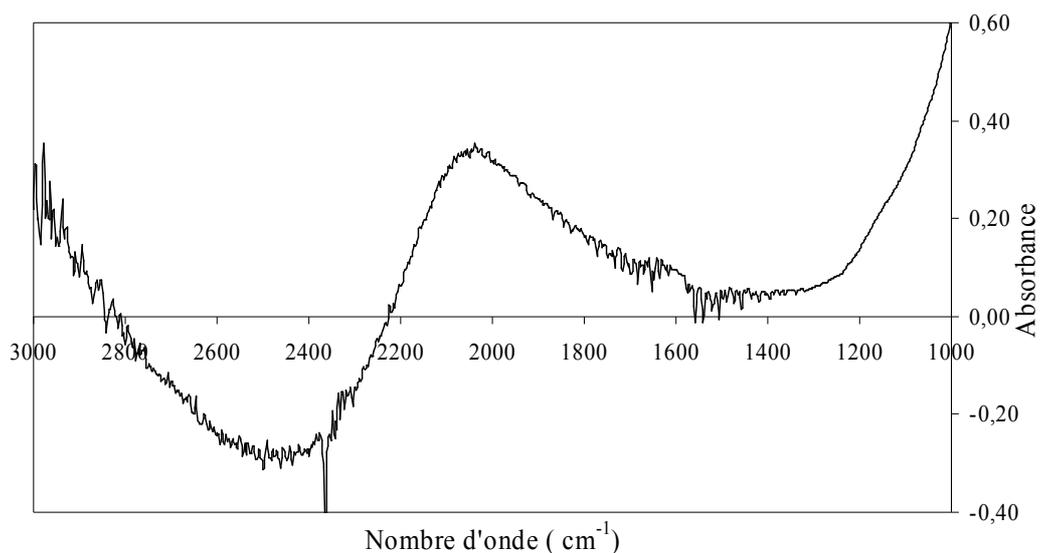


Figure V.7 – Spectre infrarouge de l'hématite seule.

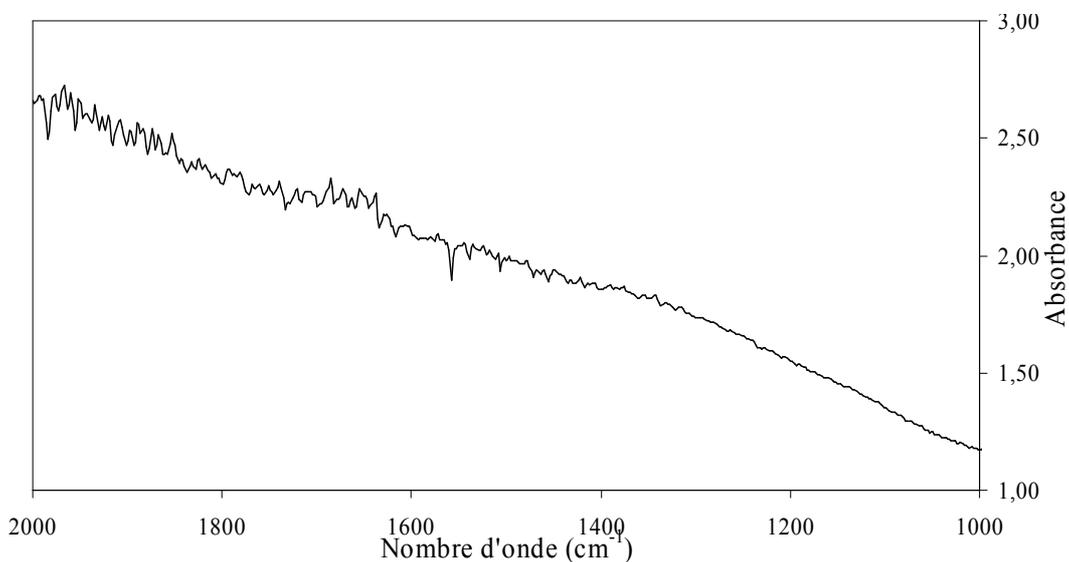


Figure V.8 – Spectre infrarouge de « l'oxyde de fer noir » entre 1000 et 2000 cm^{-1}

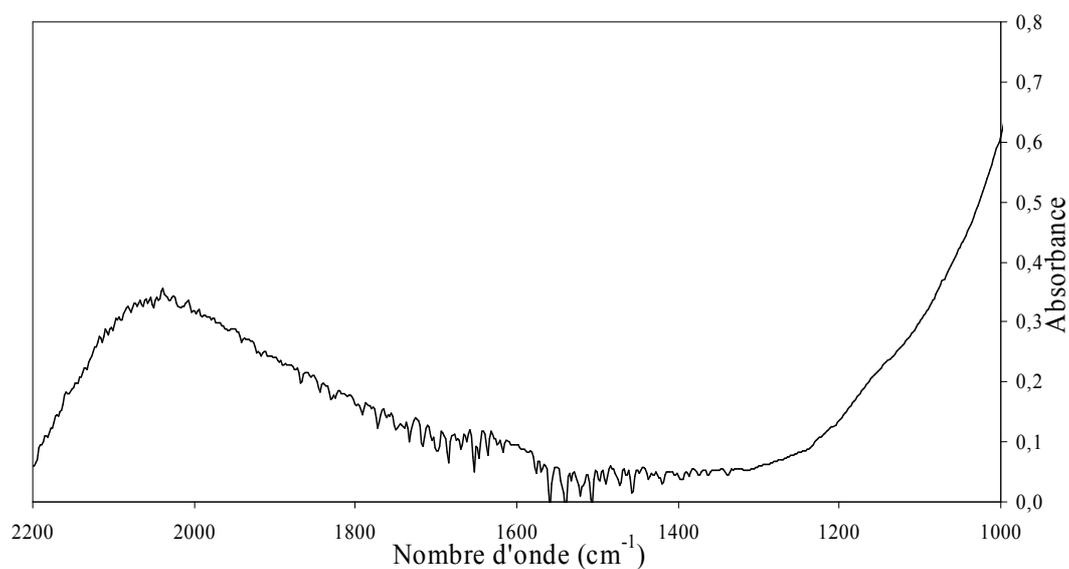


Figure V.9 – Spectre infrarouge de l'oxyde de titane initial entre 1000 et 2200 cm^{-1} .

Seule ces poudres à base de goëthite présentent des bandes d'absorption dans le domaine spectral d'analyse des bandes C=O des polymères (1500-1900 cm^{-1}). Par conséquent, le traitement des données sur ce pigment fera intervenir une reconstruction des pics appartenant au substrat à base de goëthite et aux polymères, pour isoler la contribution du polymère seul (fig. V.10). Nous appliquerons aux autres pigments la même analyse que pour l'alumine.

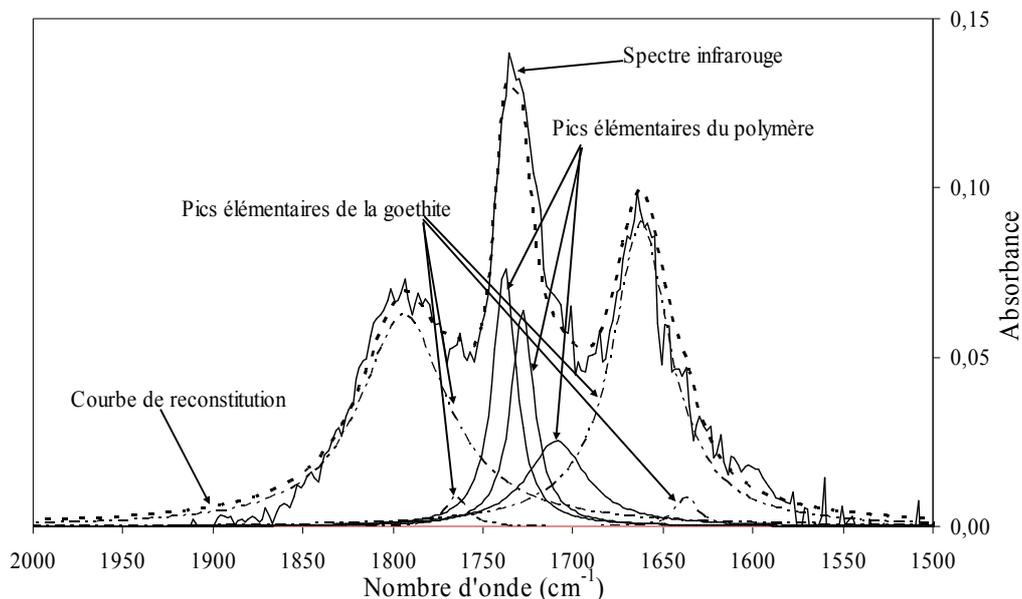


Figure V.10 – Exemple de détermination, par reconstitution à partir des pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O dans la goëthite traitée à 5% en polymère A.

Dans le cas de la goëthite, le pigment traité présente des bandes caractéristiques du polymère auquel se superpose le spectre du pigment (fig. V.11 à V.14). Par contre, les spectres des trois autres pigments sont très similaires à ceux déjà observés dans le cas de l'alumine traitée (fig. IV.36). Le redressement de la ligne de base et reconstruction les pics avec les bandes d'absorption élémentaires ont déjà été décrits au chapitre IV.4.2.

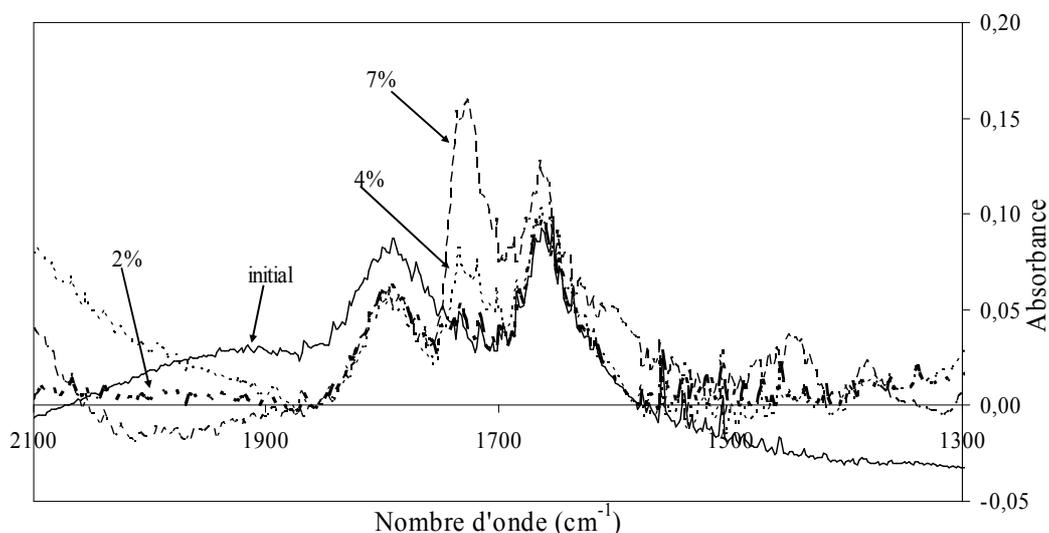


Figure V.11 – Spectre infrarouge des poudres de goëthite initiale et traitées par le polymère B

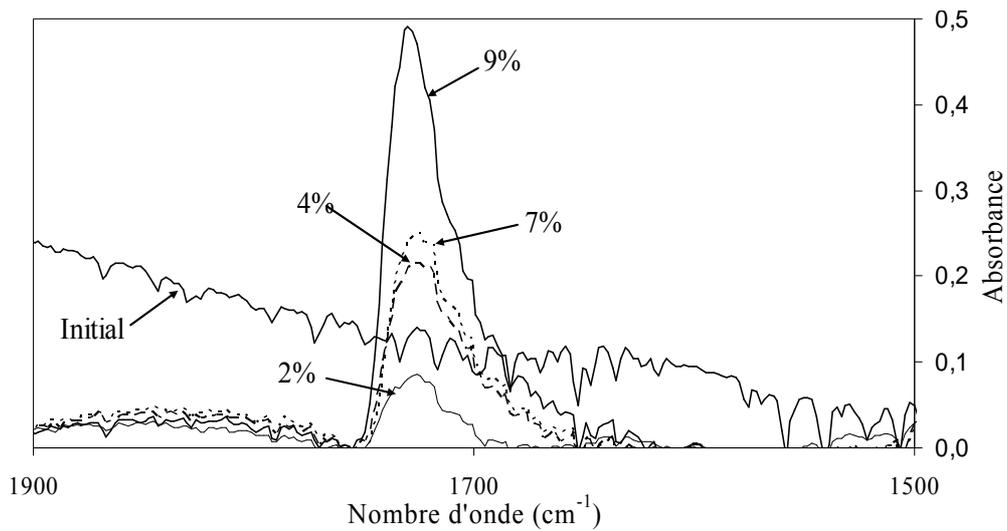


Figure V.12 – Spectres infrarouges de l'hématite initiale et traitée par le polymère B

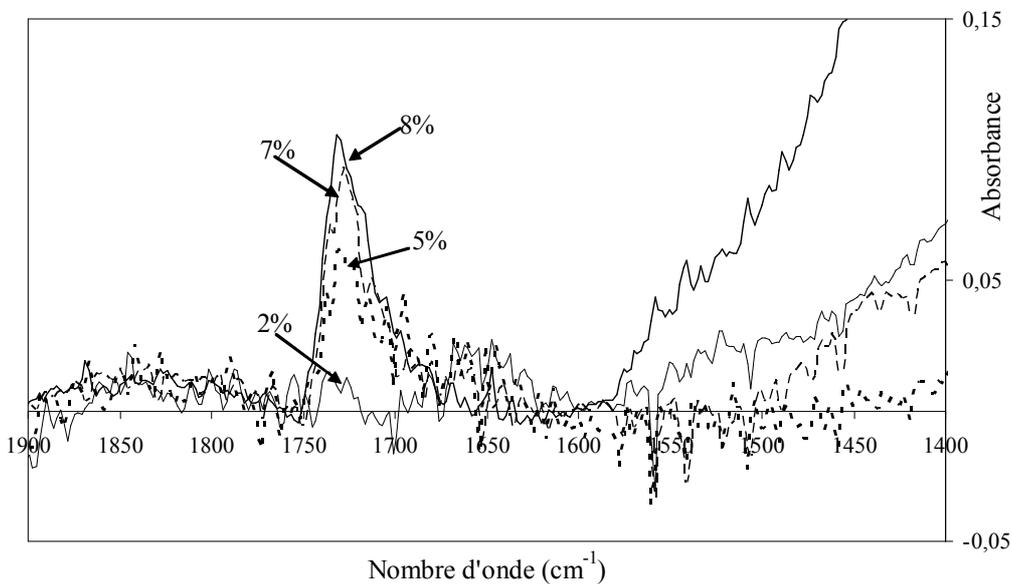


Figure V.13 – Spectres infrarouges de l'oxyde de fer noir traité par le polymère B.

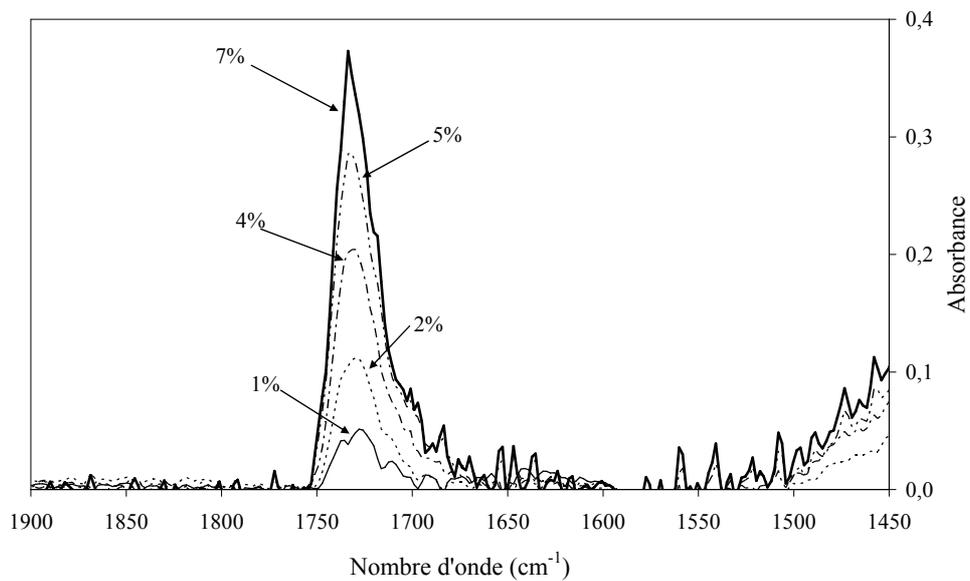


Figure V.14 – Spectres infrarouges de l'oxyde de titane traité par le polymère B

Nous en avons déduit, pour chacun des oxydes, des courbes d'étalonnage de l'intensité du pic en fonction de la concentration (fig. V.15 à V.18). Dans le cas du traitement de la goëthite le spectre calculé de ce pigment seul est déduit du spectre global reconstruit pour ne laisser que le pic du polymère.

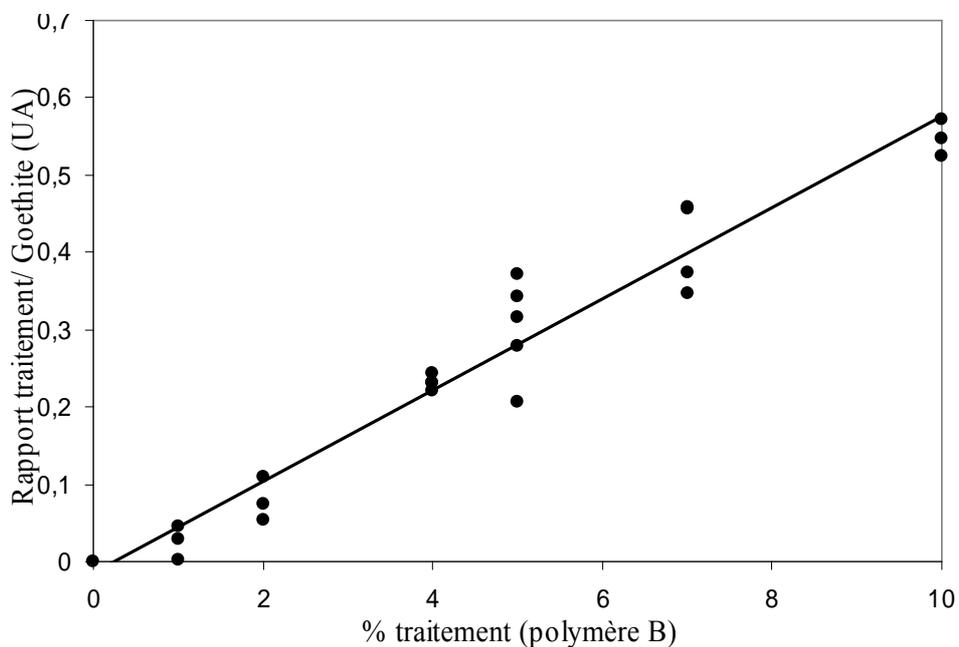


Figure V.15 – Droite d'étalonnage IR obtenue pour la goëthite traitée par le polymère B

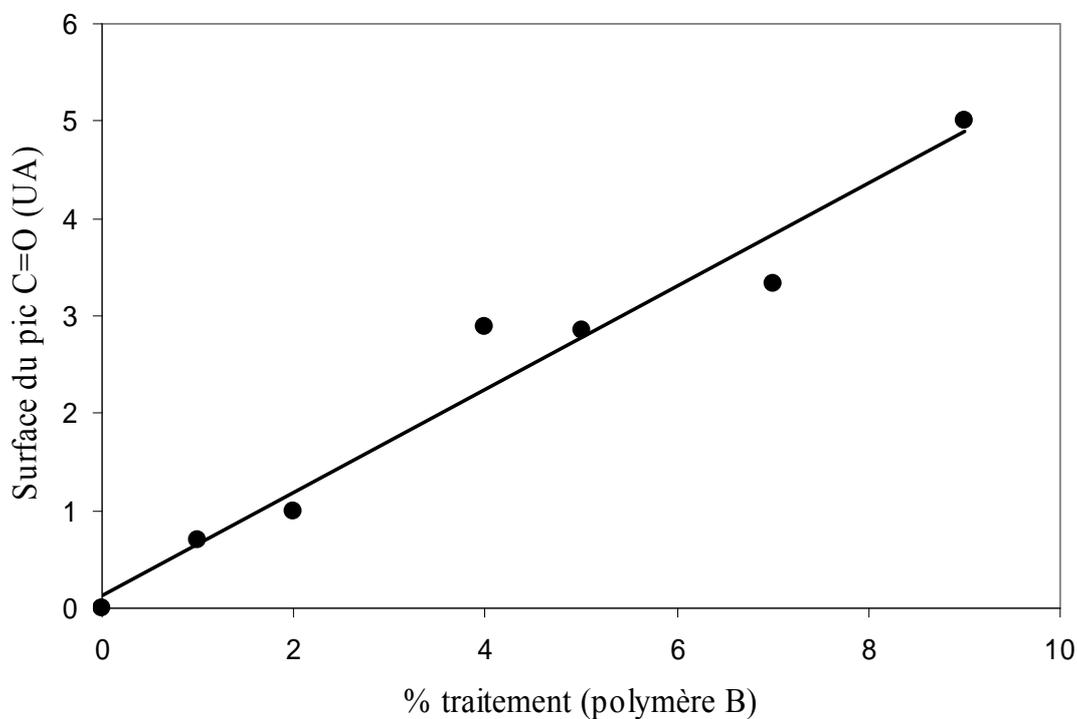


Figure V.16 – Droite d'étalonnage infrarouge pour l'hématite traitée par le polymère B

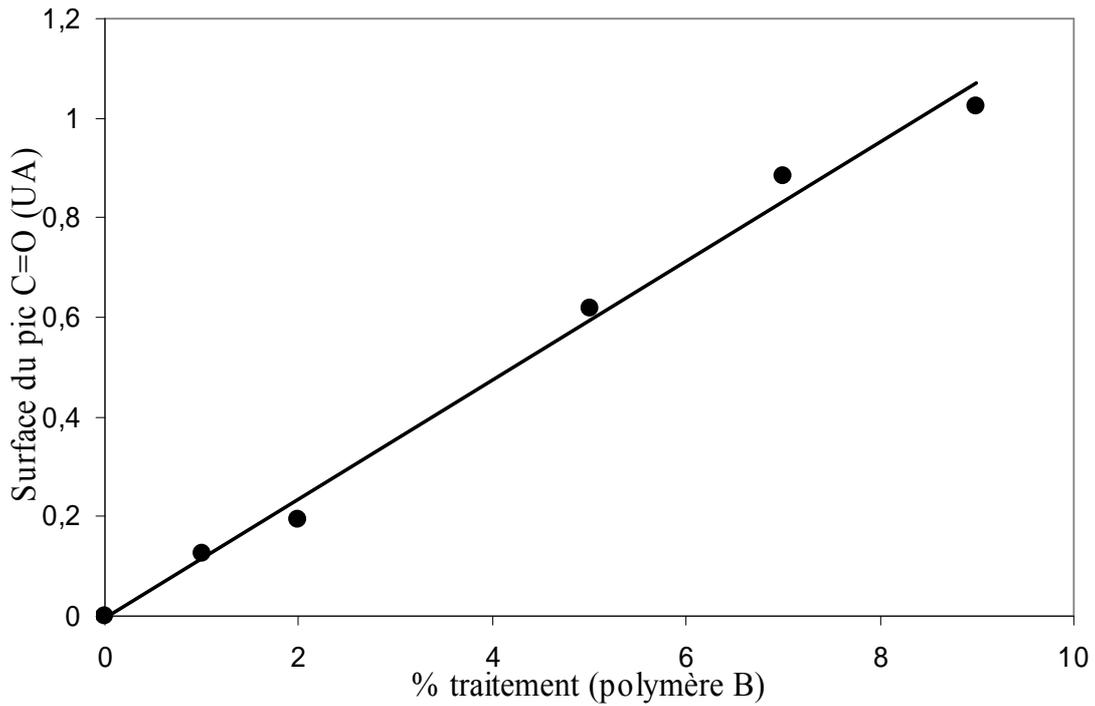


Figure V. 17 – Droite d'étalonnage infrarouge obtenue pour l'oxyde de fer noir traité par le polymère B

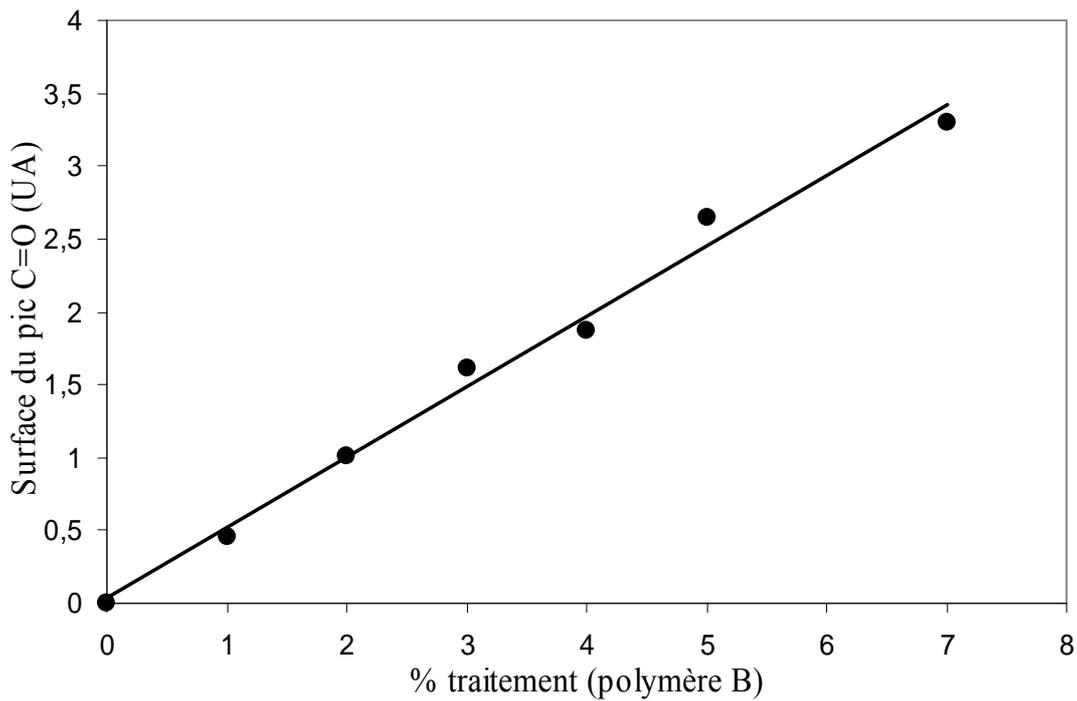


Figure V.18 – Droite d'étalonnage infrarouge de l'oxyde de titane traité par le polymère B

Nous retrouvons une évolution quasi-linéaire de l'intensité des bandes C=O en fonction de la concentration de polymère. Donc la méthode est directement applicable et ce malgré la superposition du pic C=O et de ceux de la goëthite. Nous avons également appliqué cette analyse aux traitements par du polymère A avec des résultats équivalents (fig. V.19 à V.22).

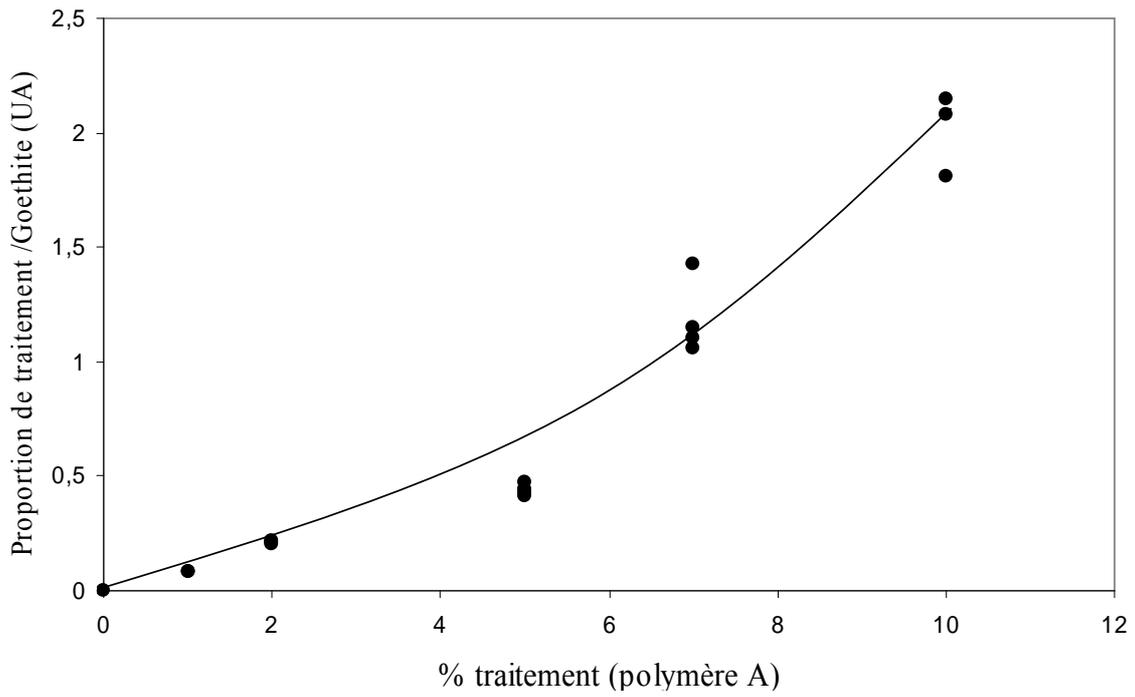


Figure V.19 – Courbe d'étalonnage infrarouge de la g ethite trait e par le polymère A

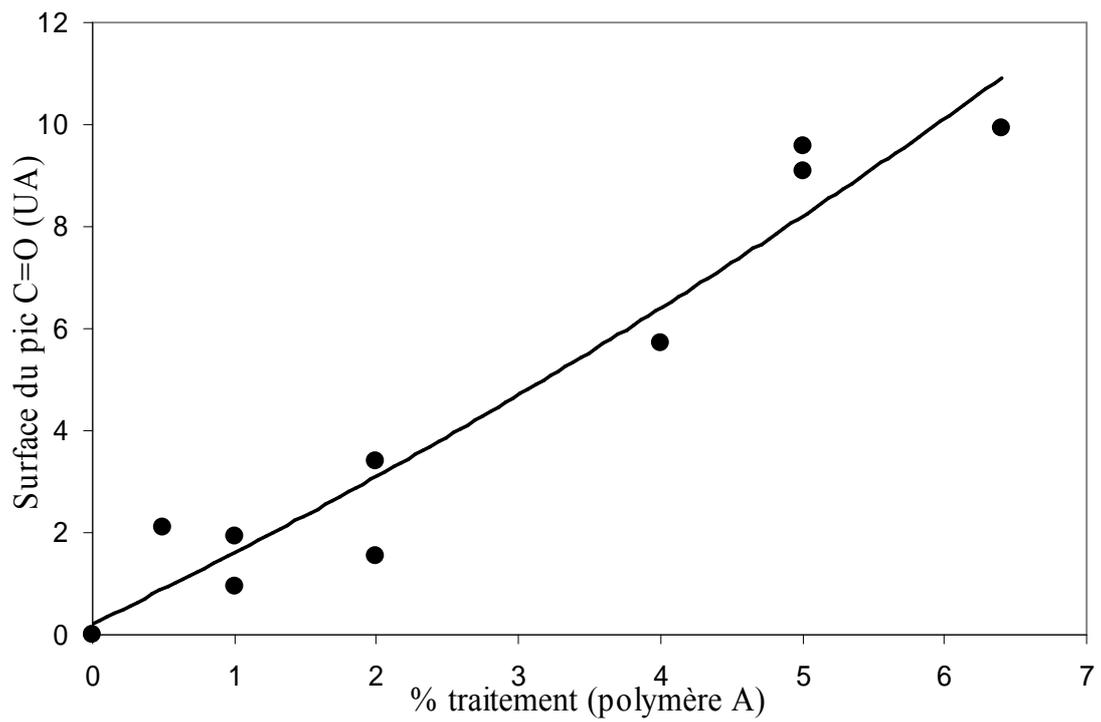


Figure V.20 – Courbe d'étalonnage infrarouge pour l'hématite trait e par le polymère A.

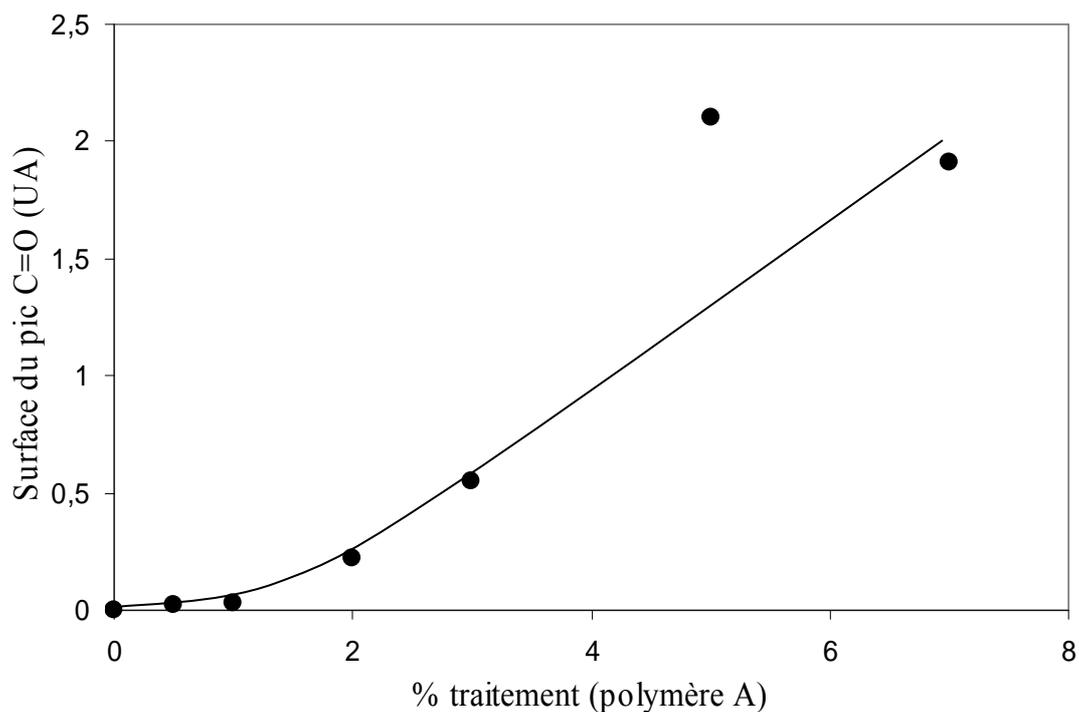


Figure V.21 – Courbe d'étalonnage infrarouge pour l'oxyde de fer noir traitée par le polymère A.

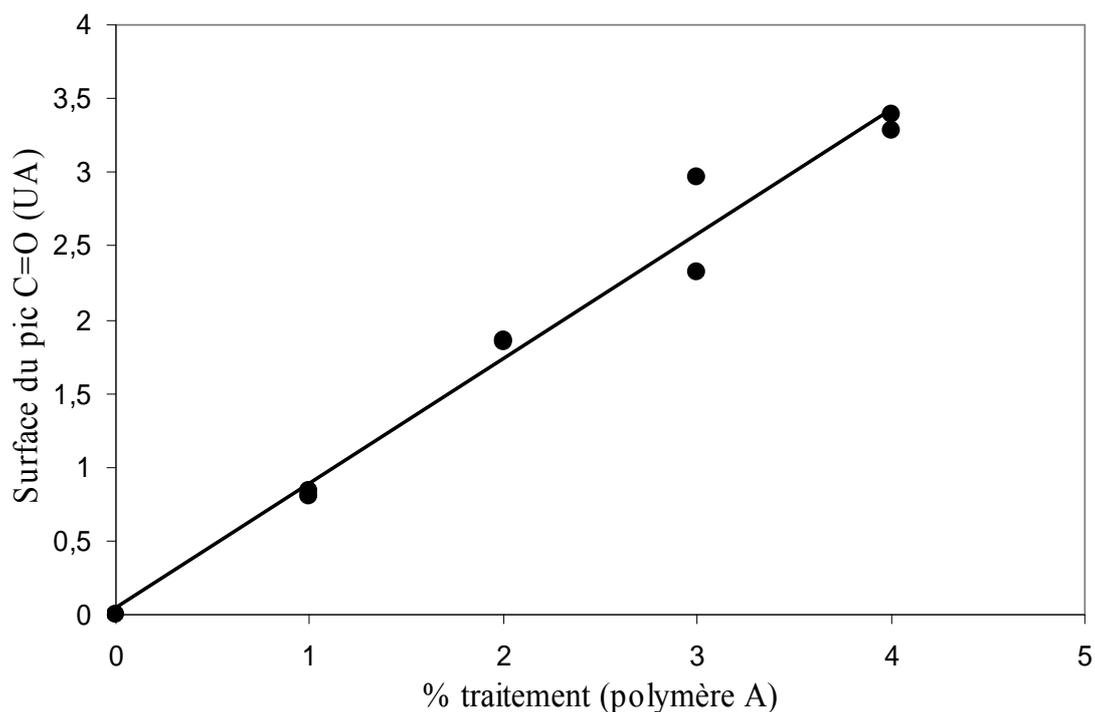


Figure V.22 – Droite d'étalonnage infrarouge de l'anatase traitée par le polymère A.

Les courbes d'étalonnage sont très proches de celles obtenues avec le polymère B. Elles présentent deux courbures anormales dans les variations de l'intensité en fonction de la concentration du traitement, pour la goëthite et l'oxyde de fer noir. Ces courbes sont anormales car nous devrions obtenir une évolution linéaire avec un effet de saturation de

l'intensité. Nous retiendrons cependant ces données pour la suite de l'analyse. Cet effet peut provenir d'un artefact durant le traitement du pic. Ceci est vraisemblable pour la goëthite du fait de la faible intensité du pic C=O, à faible concentration, qui se superpose aux bandes intenses de la goëthite. Par contre pour l'oxyde de fer noir, il semble que ce soit plutôt un défaut de traitement des pigments à faible concentration nominale. Malgré ces deux singularités nous appliquerons le protocole décrit pour l'analyse de l'alumine à cet ensemble d'oxydes de fer et de titane.

Nous avons appliqué la méthode du relargage dans différents solvants, à ces différentes poudres traitées. Nous ne présenterons, pour mémoire, que les spectres pour l'hématite traitée par le polymère A et lavée à l'éthanol (fig. V.23).

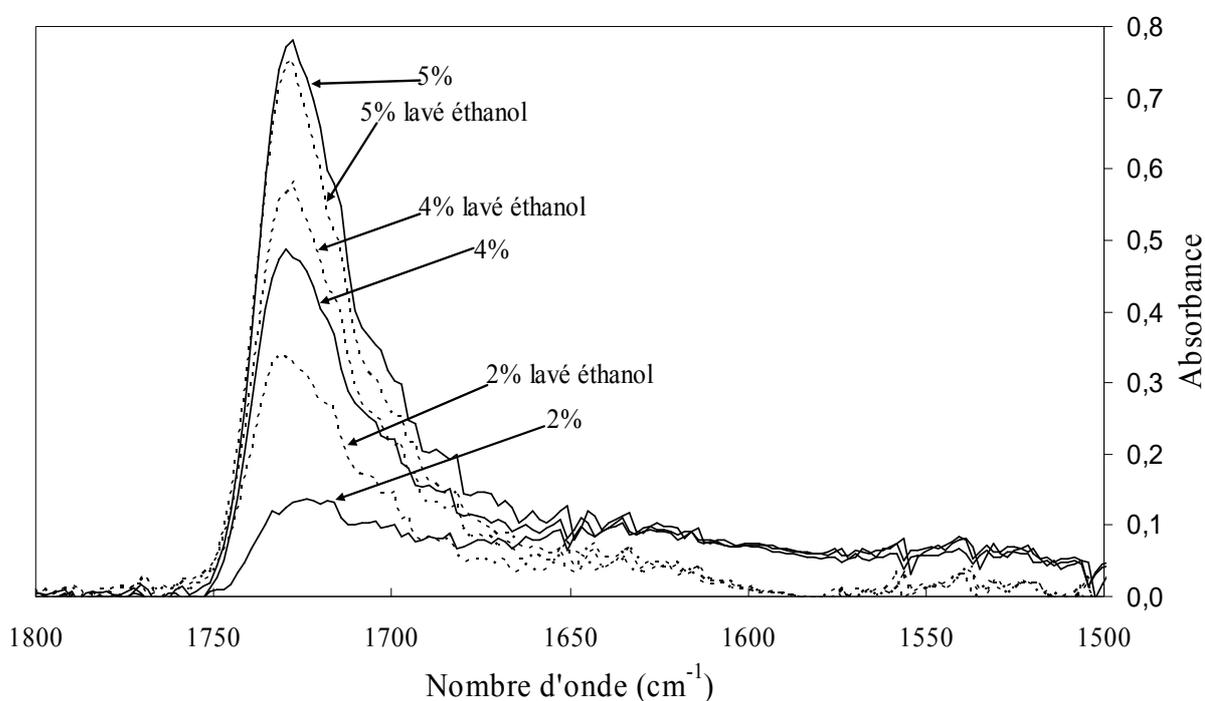


Figure V.23 – Spectres infrarouges de l'hématite traitée par le polymère A et lavée à l'éthanol.

Il apparaît très clairement que le polymère reste majoritairement après lavage dans un solvant qui était efficace après traitement de l'alumine. Nous avons reporté systématiquement l'évolution de l'intensité résiduelle du pic C=O, après lavage, en fonction de la concentration initiale de traitement, ainsi que la courbe de référence avant lavage (fig. V.24 à V.31).

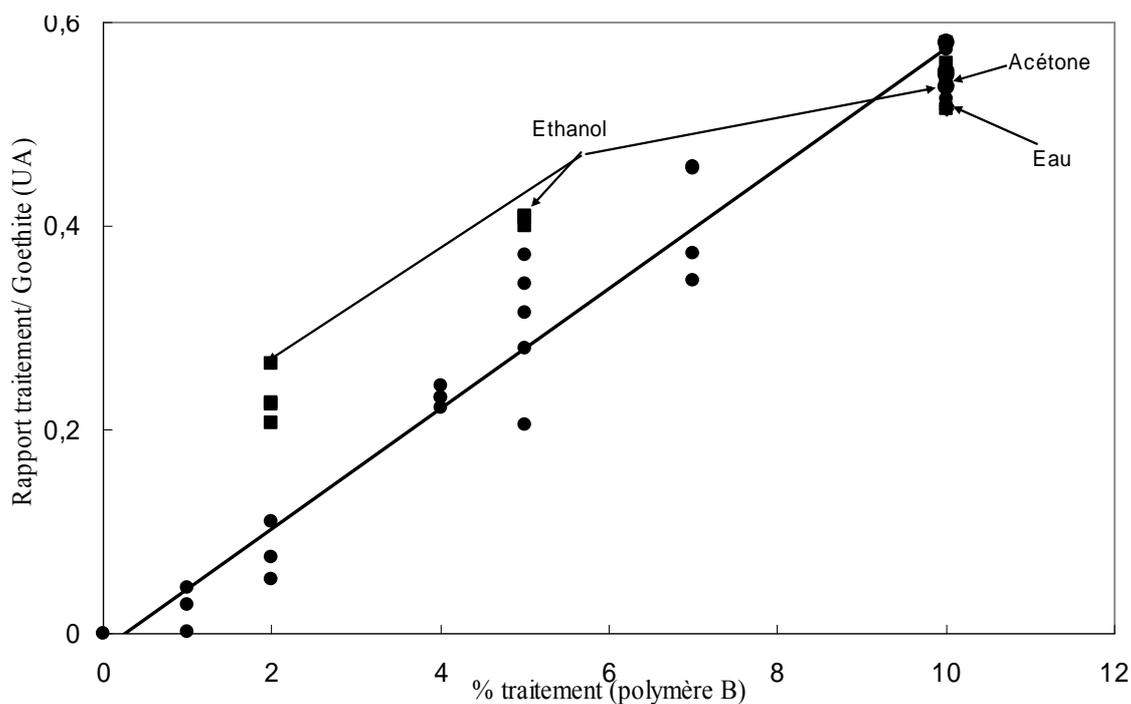


Figure V.24 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants, de la goëthite traitée

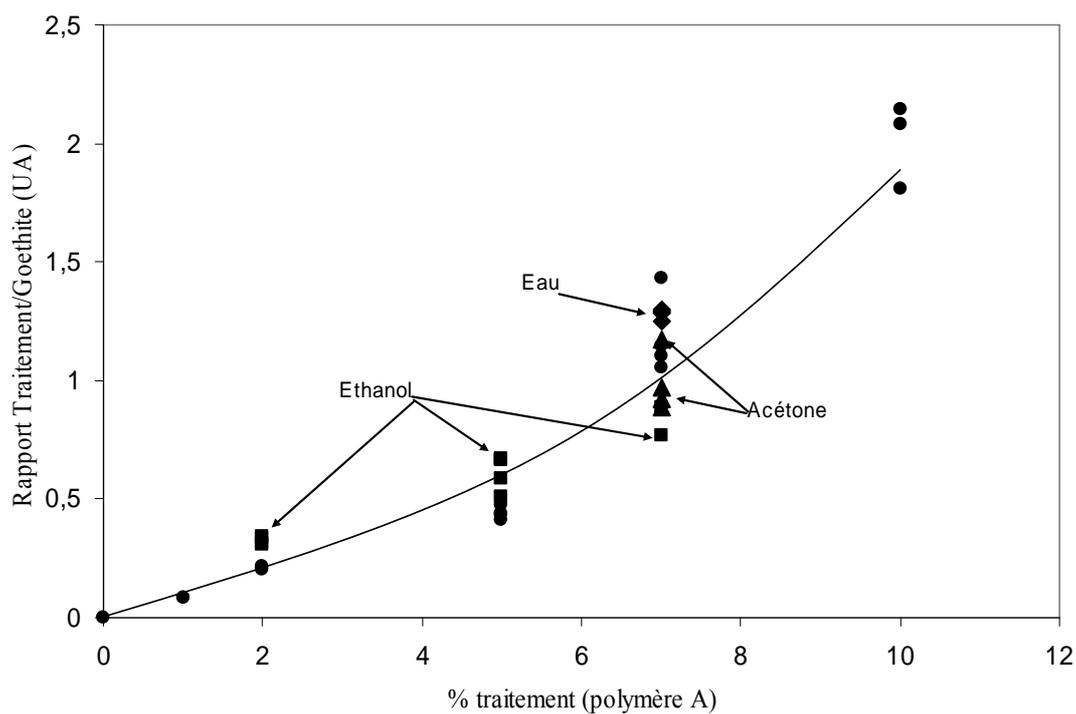


Figure V.25 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de la goëthite traitée.

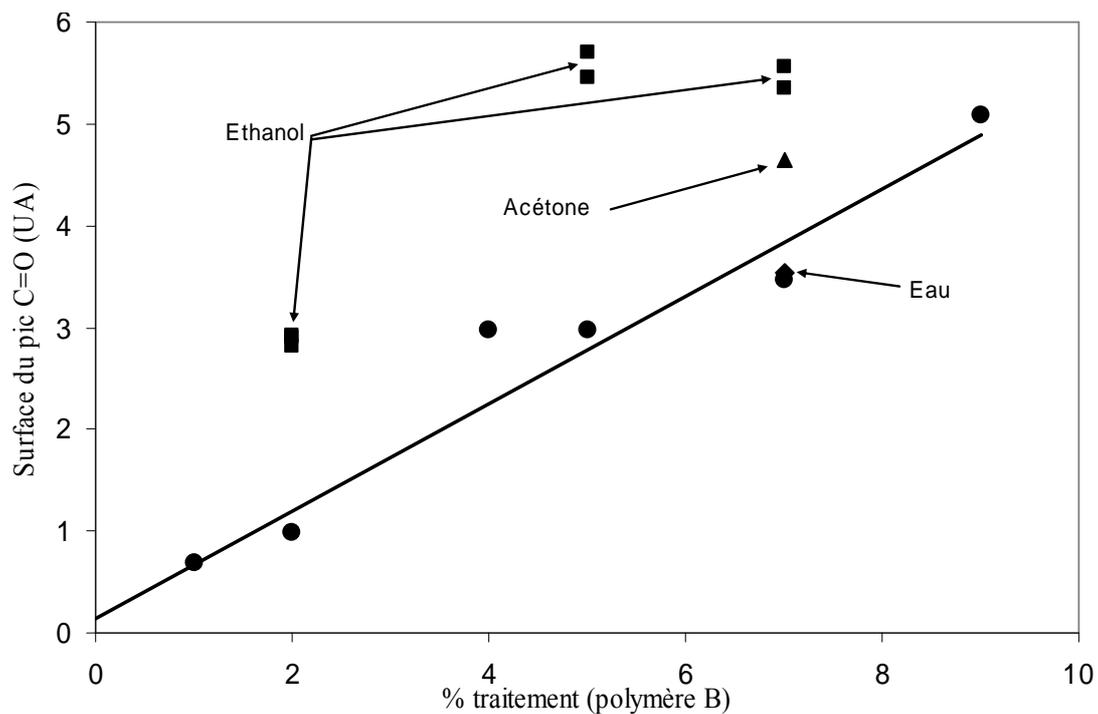


Figure V.26 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants de l'hématite traitée.

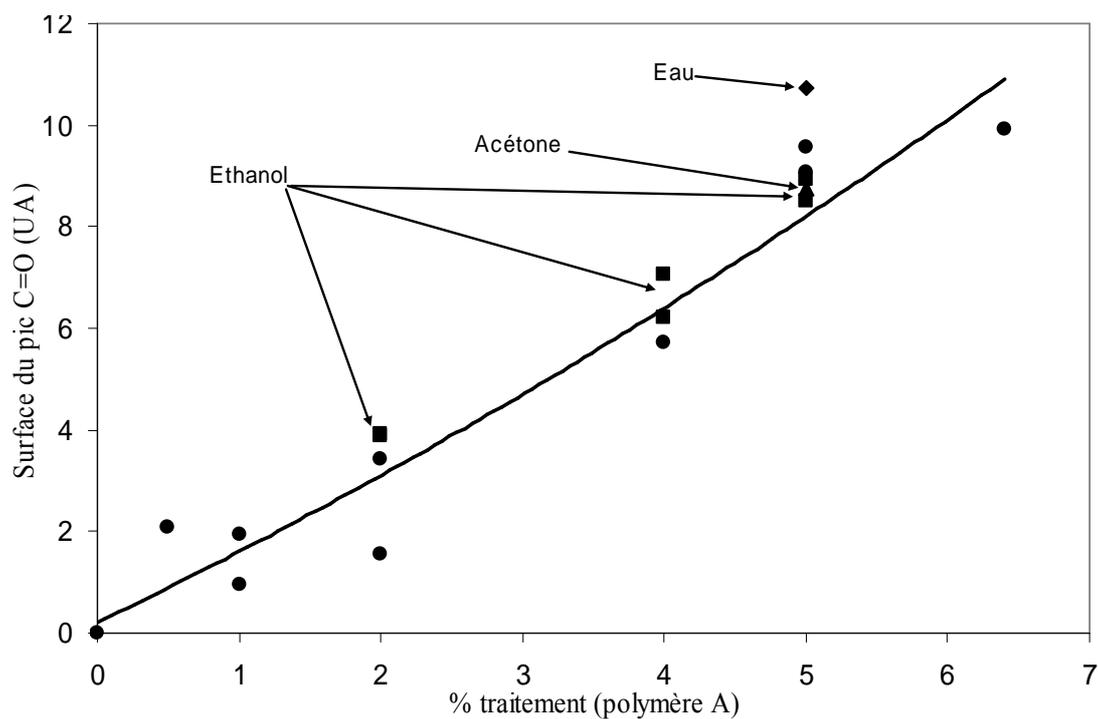


Figure V.27 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'hématite traitée.

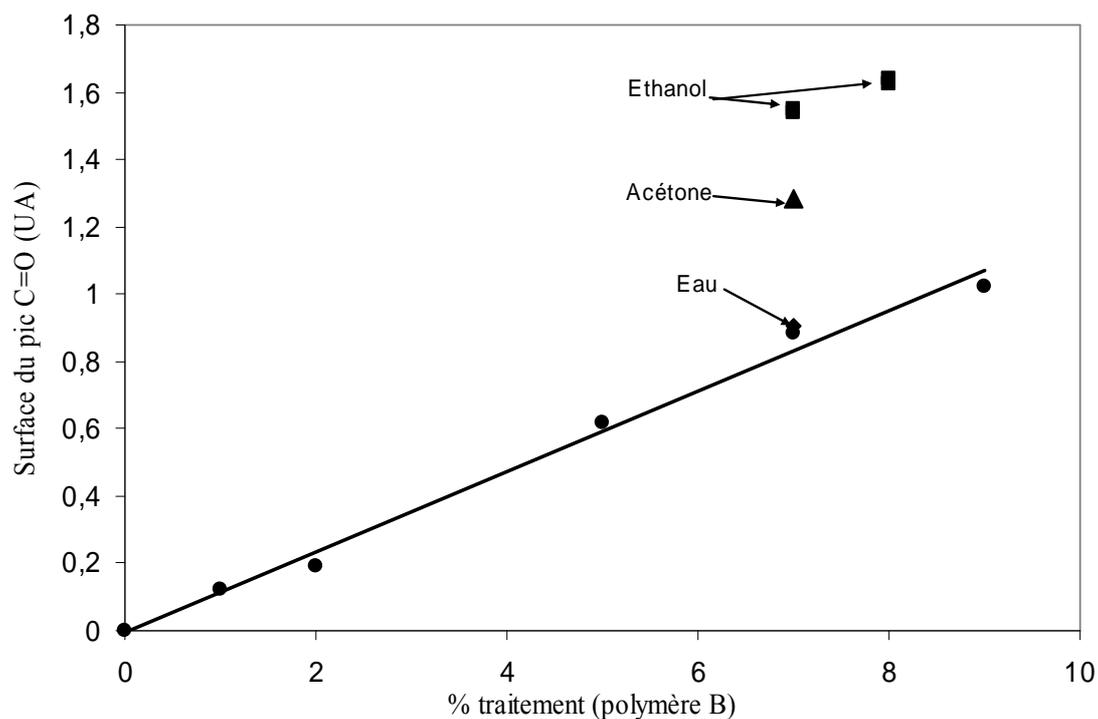


Figure V.28 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants de l'oxyde de fer noir traité.

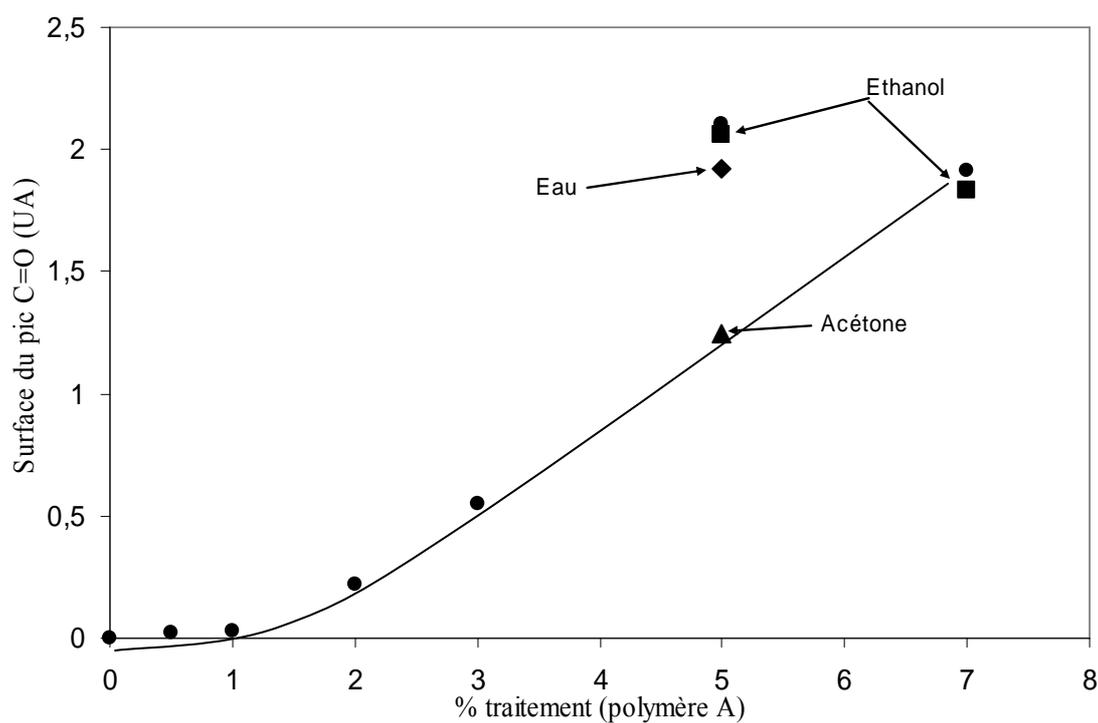


Figure V.29 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'oxyde de fer noir traité.

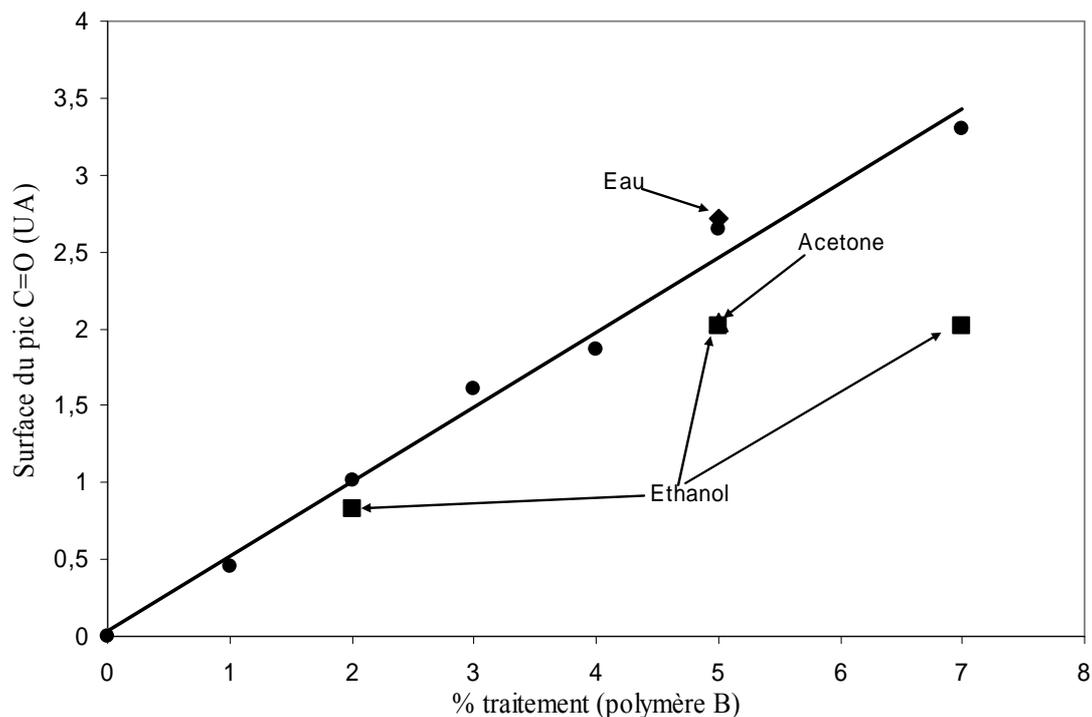


Figure V.30 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage par trois solvants de l'anatase traitée.

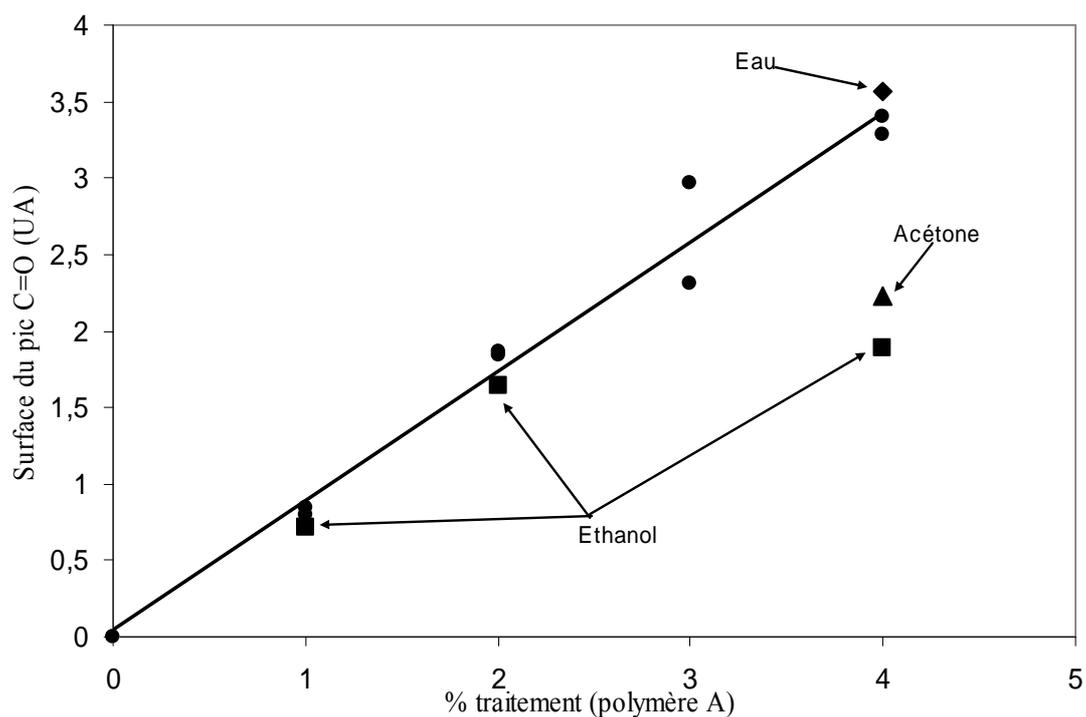


Figure V.31 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'anatase traitée

Nous observons que la plupart des intensités des pics après lavage sont supérieures à celles obtenues avant lavage. Ceci n'est pas envisageable, car il ne peut y avoir d'apport de traitement au cours du lavage, les deux seules éventualités raisonnables sont un maintien du traitement ou son relargage partiel, ou total, à partir des pigments. C'est la preuve tangible

d'un artefact de mesure infrarouge. Nous avons appliqué le même protocole expérimental de préparation des pastilles que pour les poudres avant lavage, cependant les valeurs des intensités sont supérieures aux valeurs initiales de référence. Par conséquent, le traitement a dû évoluer au cours du lavage, sans perte de masse, ce que nous interprétons comme résultant d'un meilleur contact entre les pigments traités et la matrice KBr. Ceci reste à l'état d'hypothèse car nous n'avons pas poursuivi l'investigation de ce phénomène. Le point le plus important est que tous les pigments d'oxyde de fer ne relarguent pas le traitement polymère.

Les pigments d'anatase (TiO_2) ont un comportement intermédiaire entre celui de l'alumine et celui des oxydes de fer (fig. V.30-V.31). En effet, un lavage à l'eau est inefficace pour tous les pigments, que ce soit l'alumine, l'oxyde de titane ou l'oxyde de fer. Par contre, dans le cas du dioxyde de titane, l'acétone et encore plus l'éthanol relarguent une partie des polymères, toutefois en quantité moins importante que dans le cas de l'alumine. De plus, cette fraction relarguée est plus importante pour le polymère A que pour le polymère B (fig. V.31). Ce dernier, plus résistant au lavage, est donc plus fortement lié.

V.3 – Modélisation quantique des spectres infrarouge des polymères chimisorbés

Comme nous venons de le voir, la spectrométrie infrarouge permet de caractériser la quantité de traitement organique présent en surface des grains de pigments. Des solvants sont efficaces pour éliminer une partie du traitement de surface pour l'alumine, dans une moindre mesure pour l'anatase mais ceux-ci sont particulièrement inefficaces pour les traitements fixés sur les oxydes de fer. Nous connaissons les quantités résiduelles de traitement présentes sur les pigments après relargage. La tenue du traitement évolue en premier lieu avec la nature de la surface du pigment, la nature du solvant et également mais, dans une moindre mesure, la nature du polymère ; le polymère A semble moins bien fixé que le B. Nous ne savons pas si le polymère est chimisorbé, c'est-à-dire forme une liaison covalente avec la surface du pigment. Nous avons retenu la modélisation quantique pour tenter de répondre à cette question.

Nous avons vu dans le chapitre IV.4.5 que la modélisation par mécanique quantique des spectres infrarouge peut faire apparaître de nouvelles bandes dues à la chimisorption. Elle permet de cibler la recherche de bandes d'absorption dans l'ensemble d'un spectre pour rechercher la présence de bandes caractéristiques de la chimisorption. Cette aide couplée à l'efficacité du lavage des poudres d'alumine a permis de révéler une bande caractéristique à 1700 cm^{-1} que nous avons attribuée à la liaison AlCOO . Le lavage, avec les différents solvants, des oxydes de fer et dans une moindre mesure de l'oxyde de titane (anatase) a permis de relarguer une quantité de molécules faiblement liées bien moins importante que

pour l'alumine. Par conséquent, il sera plus difficile de mettre en évidence une liaison entre le métal des oxydes et la fonction acide. Pour nous aider dans cette recherche nous calculerons une nouvelle fois les conformations d'équilibre et le spectre infrarouge associé pour différents types de liaison. Ces liaisons, si elles existent, doivent être plus nombreuses ou plus fortes.

Nous avons simulé toujours avec l'hamiltonien semi-empirique PM5 dans le logiciel Mopac les conformations et spectres des différentes molécules. A l'état initial, on retient une molécule comportant un acide lié aux deux esters (fig. IV.44) et une molécule constituée de trois acides méthacryliques (fig. IV.47). Ces molécules sont chimisorbées par les groupements acides, avec une liaison pour la première molécule et deux ou trois liaisons pour la deuxième molécule. Les atomes métalliques sont bien entendu le fer (fig. V.32 à V.36) et le titane (fig. V.37 à V.41).

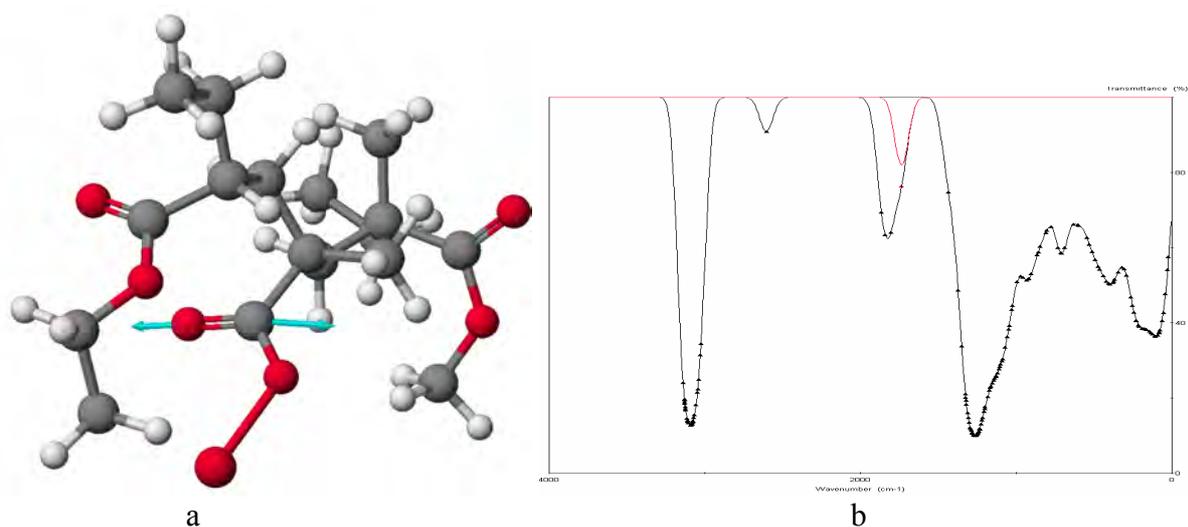


Figure V.32 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par un seul acide sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O de l'acide ayant réagi (1736 cm^{-1}).

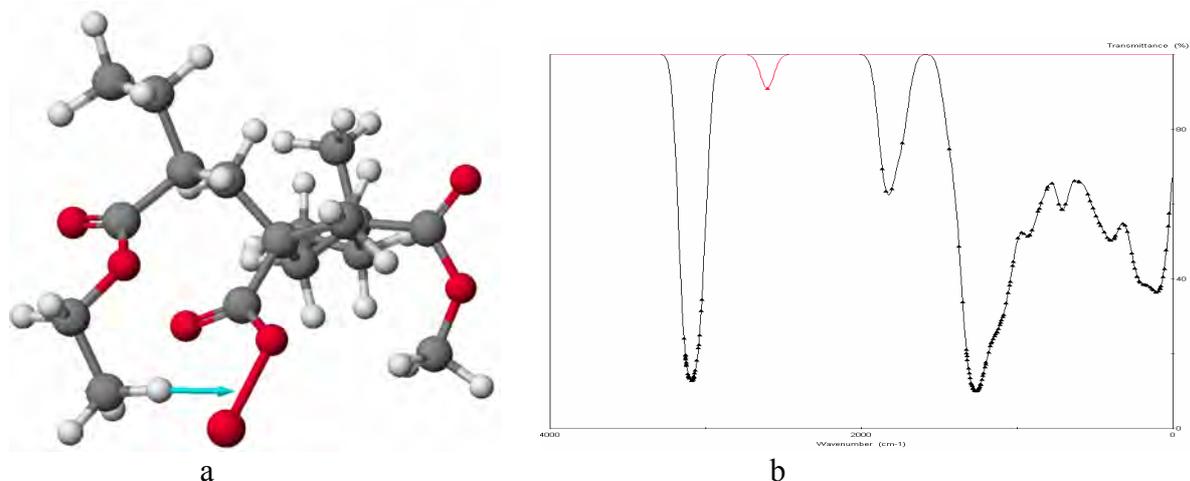


Figure V.33 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par un seul acide sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (2604 cm^{-1}).

Le modèle prévoit, comme dans le cas de l'aluminium, un élargissement de la bande C=O vers les faibles nombres d'onde mais pas de bande caractéristique distincte de la liaison chimique autre que celle là dans le domaine spectral accessible au spectromètre infrarouge (400- 4000 cm^{-1}). Le modèle prévoit une forte interaction d'un hydrogène du groupement éthyle avec le fer qui fait apparaître une bande, à 2604 cm^{-1} , distincte du massif de bandes CH (fig. V.33). Cette interaction est peut être possible mais nous risquons ici d'atteindre les limites du modèle adopté. En effet nous avons résumé la surface à une représentation par des atomes individualisés, ce qui est autorisé pour décrire des liaisons chimiques, mais beaucoup plus discutable dans le cas d'interaction, surtout à proximité d'une surface. Nous envisagerons, malgré cette réserve, cette possibilité pour analyser les spectres d'absorption expérimentaux.

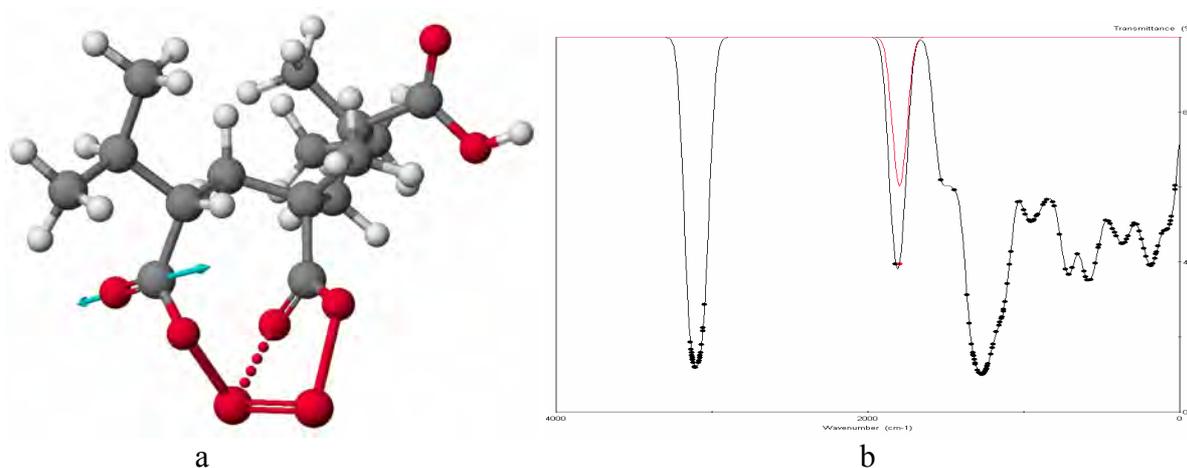


Figure V.34 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par deux fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1796 cm^{-1}).

La réaction de deux fonctions acides contiguës sur deux atomes de fer fait apparaître, comme dans le cas de l'aluminium, des ligands avec une liaison entre les deux atomes de fer. Cette liaison ne peut exister sous cette forme à la surface des oxydes de fer. Cependant il apparaît encore que la chimisorption ne devrait produire qu'un faible décalage d'énergie par rapport aux fonctions acide et donc une faible variation du nombre d'onde associé (fig. V.34).

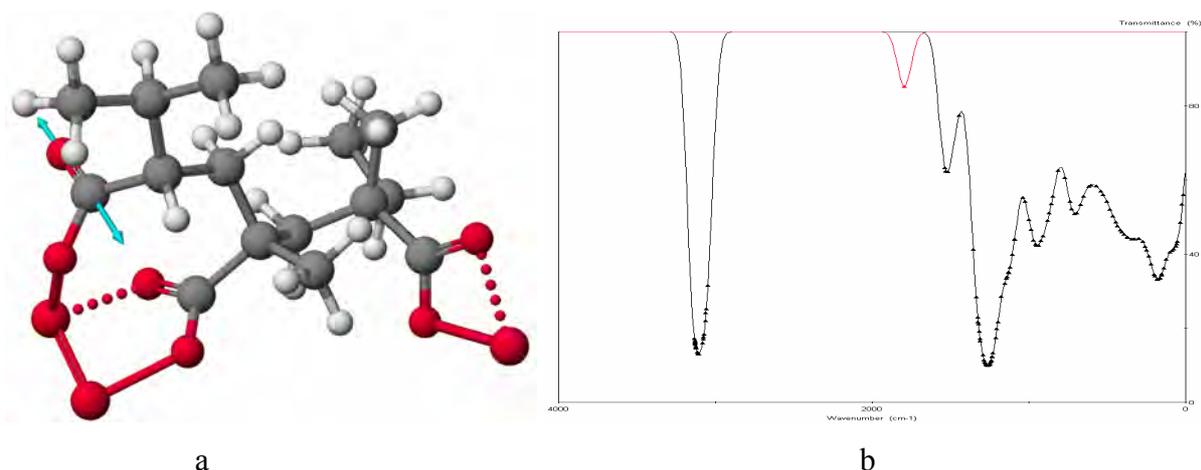


Figure V.35 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par trois fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1795 cm^{-1}).

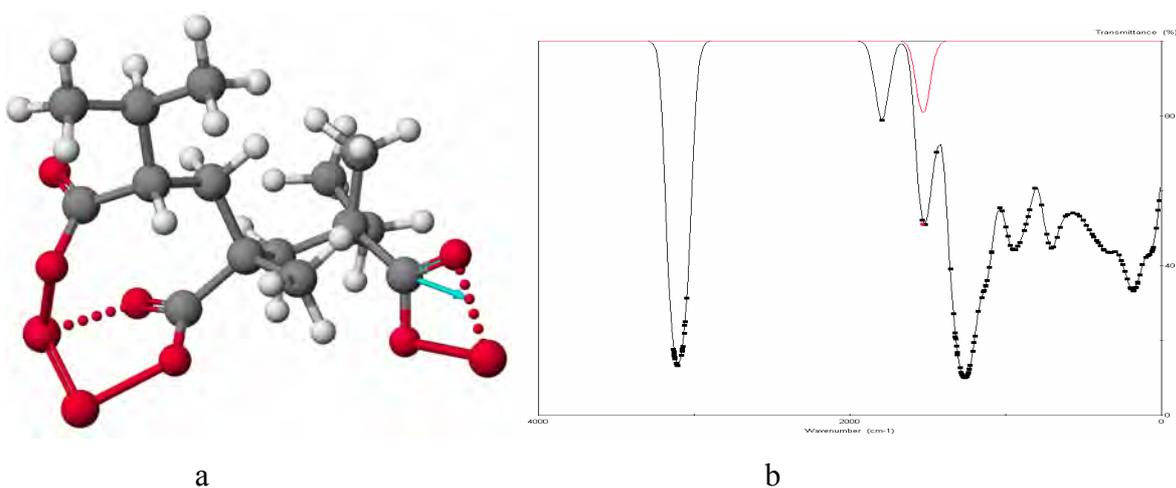


Figure V.36 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par trois fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1536 cm^{-1}).

La réaction des trois fonctions acide avec un atome de fer chacun fait apparaître un comportement nouveau dans lequel nous trouvons, pour les deux fonctions liées par une chélation de pontage, un pic d'absorption peu perturbé par rapport à la fonction acide initiale (fig. V.35). Par contre la liaison solitaire, présente une structure classique bidentate de chélation, absorbe à plus faible nombre d'onde (fig. V.36). Le décalage de nombre d'onde est environ de 230 cm^{-1} .

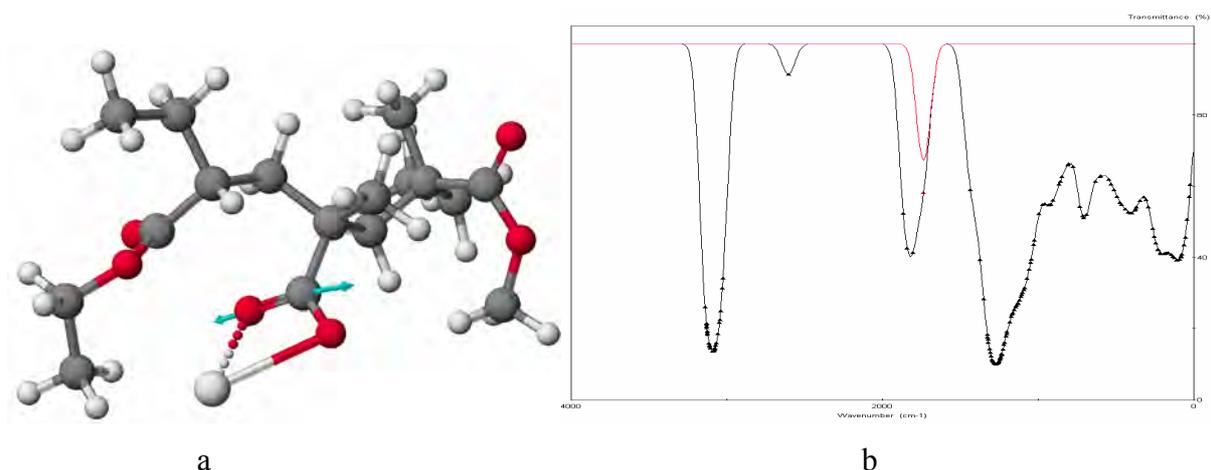


Figure V.37 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par l'acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1736 cm^{-1}).

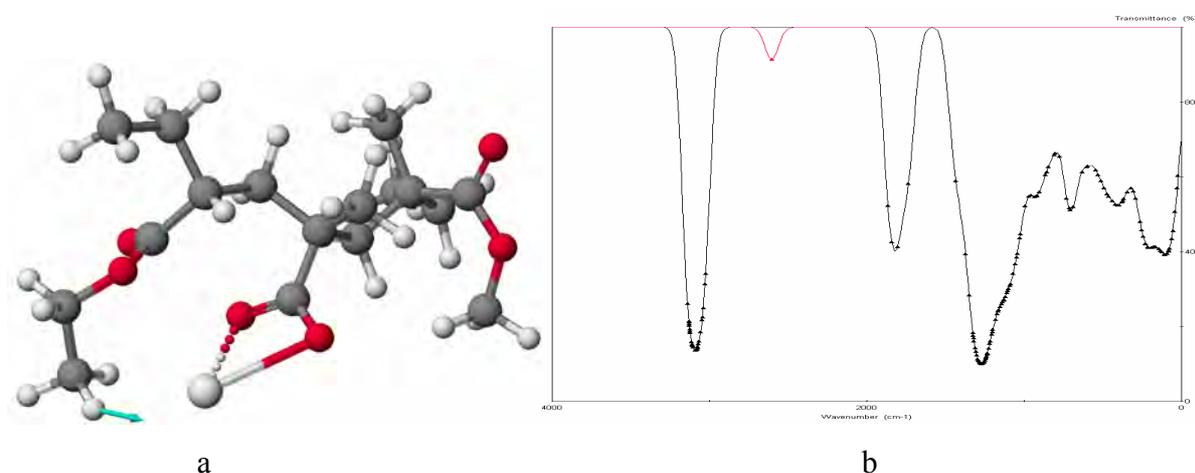


Figure V.38 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par l'acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (2600 cm^{-1}).

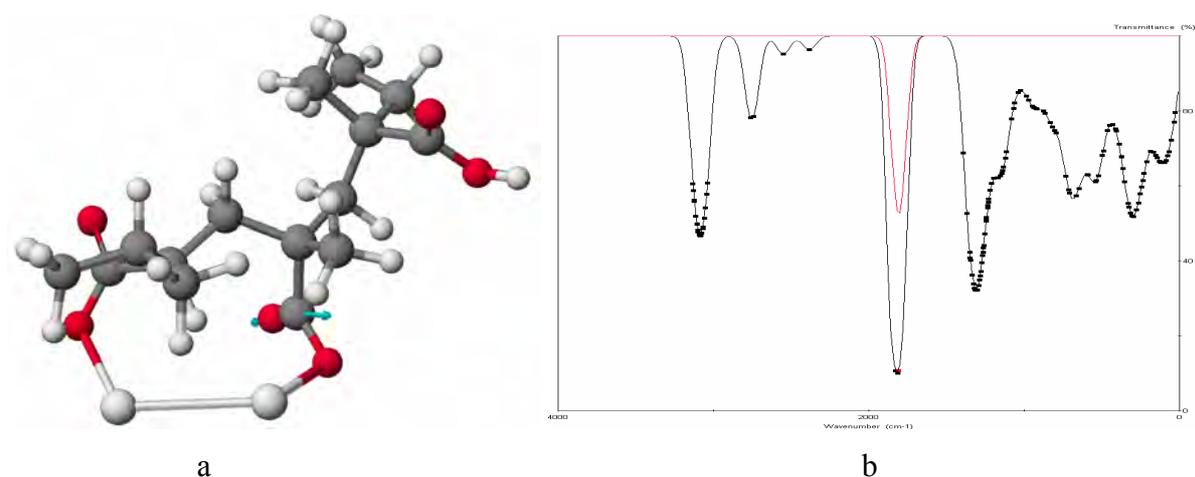


Figure V.39 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par deux fonctions acides sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1832 cm^{-1}).

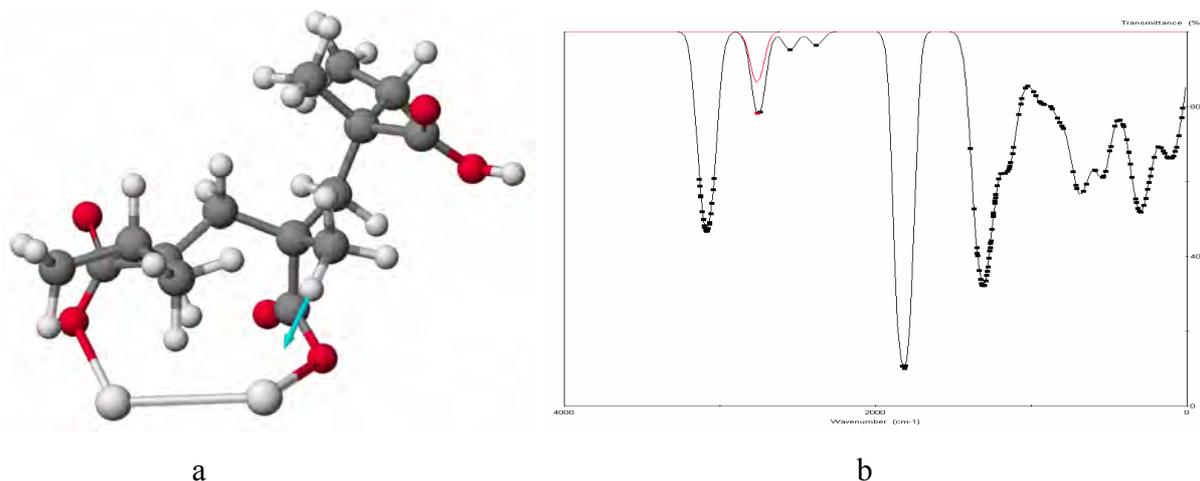


Figure V.40 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par deux fonctions acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (1832 cm^{-1}).

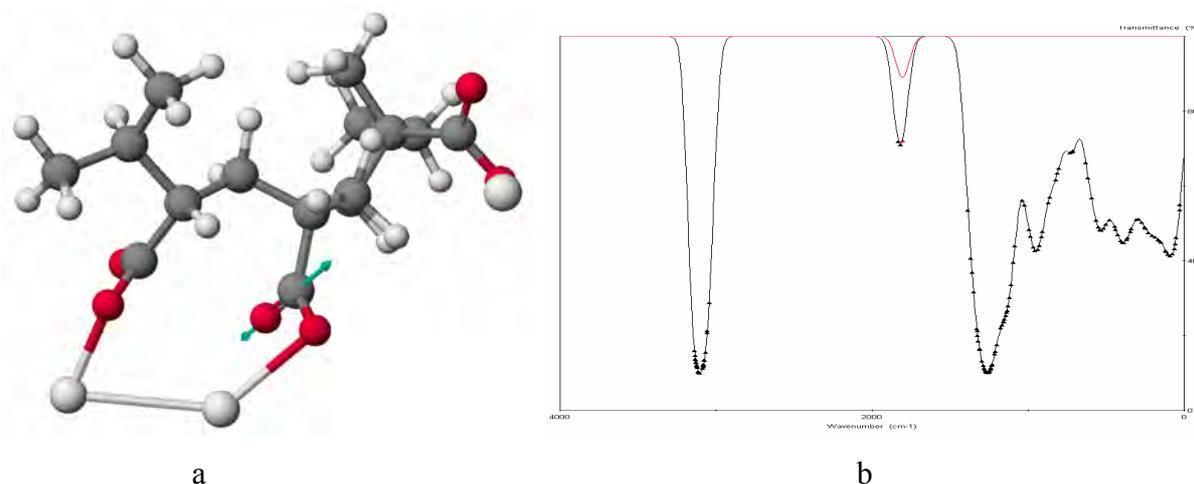


Figure V.41 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par trois fonctions acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1805 cm^{-1}).

Nous retrouvons les mêmes résultats que dans les simulations de la réaction des fonctions acide avec le fer avec cependant quelques nuances. Les bandes d'absorption CH vers 2600 cm^{-1} sont suspectes tel que nous en n'avons discuté précédemment et il n'y a pas de bande caractéristique à l'acétate de titane individualisé (fig. V.41) alors qu'elle apparaissait avec l'acétate de fer (fig. V.36).

Comme les polymères sont beaucoup moins relargués sur ces oxydes de fer et de titane, par rapport à l'alumine, les bandes spécifiques de liaisons chimiques devraient être plus nombreuses et plus visibles. Cependant, comme il n'y a pas d'évolution significative des spectres infrarouge entre le traitement et le lavage, il est difficile d'attribuer une bande spécifique à ces éventuelles liaisons chimiques. Cette recherche est illusoire sur la goethite du fait de la superposition des spectres de la goethite et des polymères (fig. V.10) et l'hématite,

du fait du faible rapport signal/bruit. L'oxyde de fer noir fait apparaître une bande large centrée sur 1650 cm^{-1} (fig. V.13) qui n'était pas présente sur le polymère seul et semble compatible avec une chélation bidentate de chélation prédite par le modèle quantique (fig. V.36). L'intensité de cette nouvelle bande croît avec la concentration de traitement. Mais encore une fois, comme il n'y a pas de relargage du polymère nous ne pouvons suivre son évolution du fait du lavage, ce qui avait été possible sur l'alumine (fig. IV.48). Le signal très bruité ne permet pas de déterminer quantitativement le nombre de liaisons formées. Dans le cas de l'anatase il ne semble pas qu'une liaison spécifique soit réellement détectée.

V.4 – Étude par XPS des polymères sur les oxydes de fer et de titane

Nous avons vu au chapitre IV.5 que l'XPS détectait le traitement mais également le substrat d'alumine, ce qui a été interprété par un traitement hétérogène du substrat. Ce point a été clairement mis en évidence par les analyses AFM. Comme la géométrie de ces pigments est mal adaptée à l'observation par AFM du recouvrement des particules, nous nous concentrerons sur l'étude du traitement par analyse XPS. Les principales conclusions obtenues sur l'alumine seront alors transposées sur les autres oxydes. Reprenons la procédure décrite au chapitre IV.5 et traitons les différents oxydes avec des quantités croissantes de polymères, la gamme des concentrations restant la même : 0, 2, 5, 7 et 10% en masse (fig. V.42-V.45).

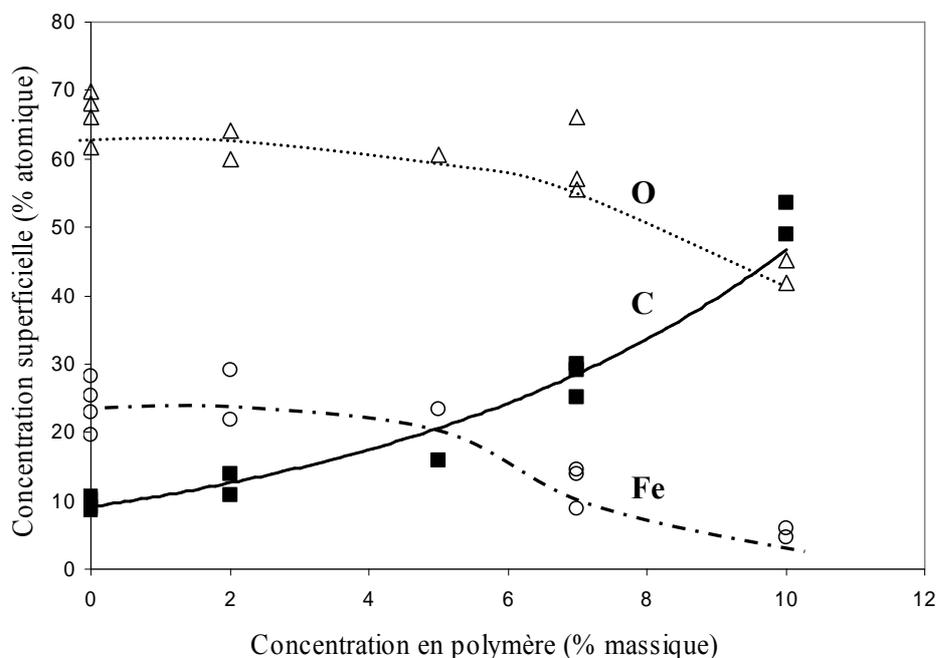


Figure V.42 – XPS. Gaëthite traitée avec des concentrations croissantes de polymère A. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère employée

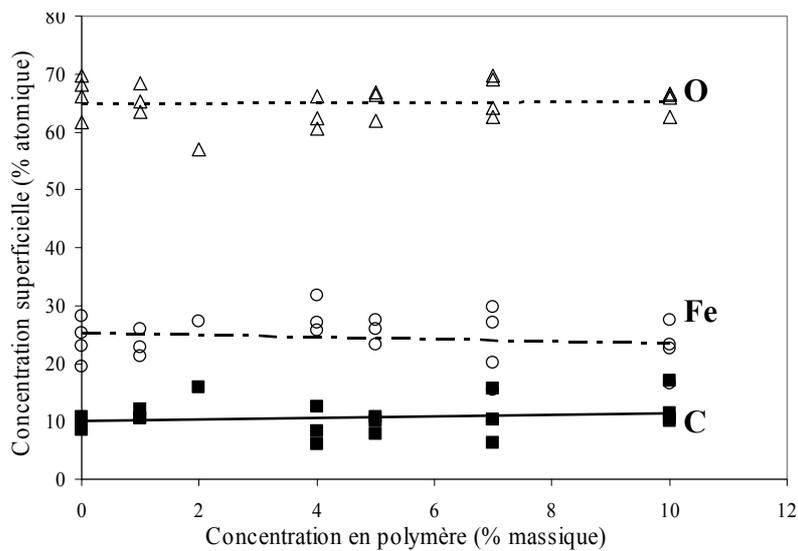


Figure V.43 – XPS. Goëthite traitée avec des concentrations croissantes de polymère B

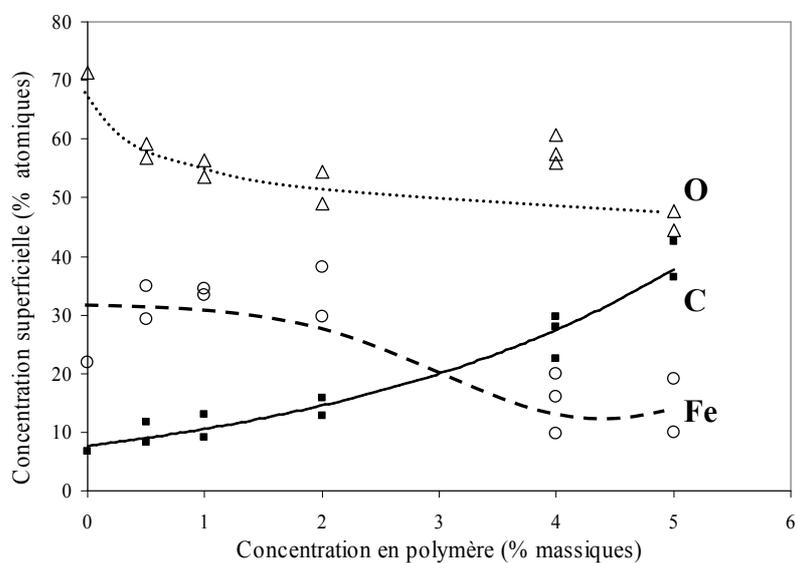


Figure V.44 – XPS. Hématite traitée avec des concentrations croissantes de polymère A

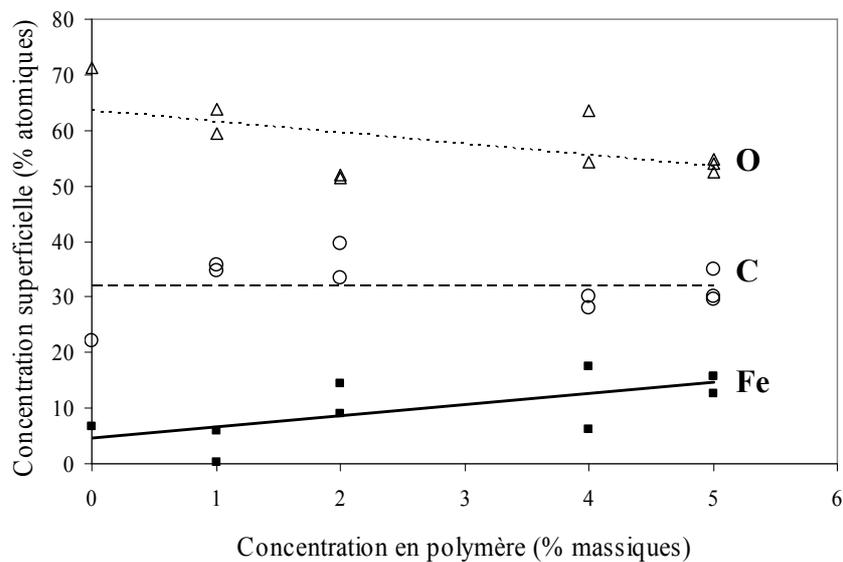


Figure V.45 – XPS. Hématite traitée avec des concentrations croissantes de polymère B