

Synthèse de particules hybrides et granulation

Introduction

Le greffage de polymères sur des nanoparticules inorganiques est l'une des méthodes les plus efficaces et polyvalentes pour la modification de surface. La stabilité des nanoparticules dispersées par le polymère peut être améliorée en augmentant l'affinité de la surface pour les substances organiques [123]. Il existe deux méthodes de greffage de surface : l'une consiste à ce que les polymères fonctionnalisés soient greffés à la surface des particules inorganiques, l'autre que le polymère soit greffé directement sur la surface des particules inorganiques [124,125]. En ce qui concerne le premier procédé (grafting to), des nanoparticules d'oxyde de métal pourvus de groupes hydroxyles réactifs à leurs surfaces sont greffés par des polymères avec lesquels ils ont des fonctions réactives (isocyanate, silane alcoxy, etc) [126,127]. Quant à la seconde méthode (grafting from), la polymérisation de monomères de vinyle peut être initiée par l'introduction des groupes réactifs tels que des groupes azoïques [128], des groupes peroxyester [129] sur la surface de particules inorganiques. En outre, les doubles liaisons introduites à la surface des particules

inorganiques peuvent aussi copolymériser avec d'autres monomères vinyliques [130-132]. L'introduction des groupes initiateurs sur la surface des particules inorganiques nécessite habituellement une synthèse en plusieurs étapes, tandis que l'introduction des doubles liaisons peut être réalisée en une seule étape de synthèse en utilisant un agent de couplage au silane contenant des liaisons doubles capables de modifier la surface des particules inorganiques.

A cet effet, les agents de couplage de silane sont souvent utilisés car ils peuvent former des liaisons chimiques stables avec des matériaux inorganiques et organiques. Dans ce chapitre, le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) est utilisé pour la modification de surface des nanoparticules de boehmite (AlOOH). Les études effectuées dans le Chapitre II sur l'APS ont permis de déterminer les paramètres clés pour permettre les meilleures dispersions des particules greffées résultantes. Le choix du MPS pour ce chapitre est essentiellement motivé par son affinité avec les monomères vinyliques et sa capacité à copolymériser facilement avec ceux-ci. Contrairement à l'APS, il n'est pas nécessaire d'ajouter des solvants agressifs et polluants tel que le toluène. La copolymérisation est simple et constitue un enrobage donc plus facile à caractériser qu'un greffage.

En effet, le groupe vinyle à l'extrémité du MPS offre une possibilité de fixation pour le polystyrène (ou latex). Le MPS constitue un «pont moléculaire» pour créer des liaisons stables et résistantes à l'attaque chimique, des liens forts entre deux surfaces faiblement liés au départ: le polystyrène et les nanoparticules de boehmite.

III.1. Synthèse de la particule hybride Boehmite-MPS-Latex

Le processus se décompose en 2 étapes : le greffage de l'organosilane MPS puis l'enrobage par le styrène par copolymérisation.

III.1.1. Fonctionnalisation: greffage de MPS

Le procédé utilisé pour les parties hydrolyse et greffage du MPS (fig.3.1.1.1) découle de toutes les études réalisées dans le Chapitre 2. Ainsi, les paramètres utilisés (quantité d'eau, d'éthanol, de MPS, de boehmite, d'acide, température, pH, condition d'hydrolyse etc...) dans

la partie suivante, proviennent directement des expériences ayant obtenu les meilleurs résultats pour le greffage.

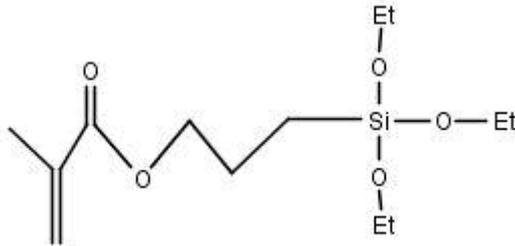


Figure 3.1.1.1 Molécule de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane

Le MPS utilisé pour le greffage provient d'ABCRC GmbH & Co KG et est conservé à 277 K.

III.1.1.1. Hydrolyse du MPS

La première étape du procédé est l'activation du MPS par hydrolyse de type 2 (fig.3.1.1.1.1). L'hydrolyse a pour conséquence la transformation de tous les groupes ethoxy (OEt) sous la forme d'alcool permettant la formation des unités hydroxyles appelées silanols (SiOH).

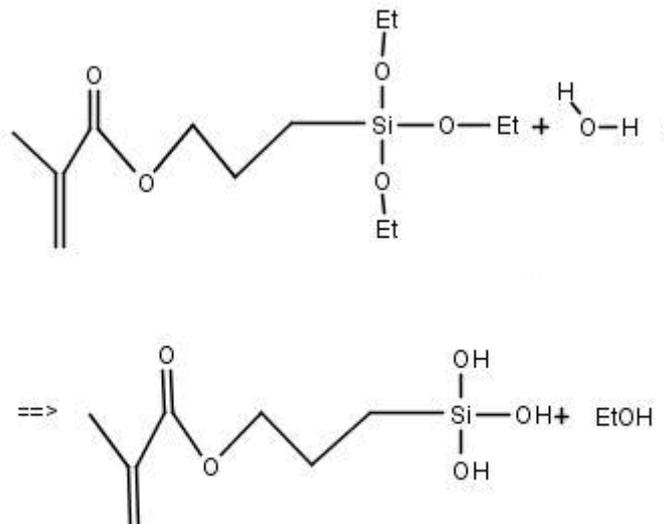


Figure 3.1.1.1.1 Hydrolyse du MPS

Dans les paragraphes suivants, le terme "silanol" est utilisé comme une description simplifiée des silanetriols $-\text{Si}(\text{OH})_3$

Les silanols ont été produits par le procédé suivant. Le MPS est hydrolysé dans 30 mL d'un mélange d'éthanol absolu et d'eau 5:1 (vol: vol). La nécessité de ce mélange eau-éthanol est un point crucial. En effet, une trop grande quantité d'eau peut favoriser une condensation du silanol avec lui-même plutôt qu'une hydrolyse seule. Cette réaction est peu stable et les molécules se condensent rapidement conduisant à des réseaux de Si-O-Si non coordonnés. L'autre paramètre important qui influe sur la vitesse de réaction est le pH du milieu d'hydrolyse. A pH très bas, le MPS s'hydrolyse très rapidement. Les silanols formés sont relativement stables et, avec le temps, se forment des réseaux coordonnés en engageant des rapprochements par des liaisons hydrogène. A pH neutre, l'hydrolyse du MPS est très lente et les silanols sont instables et se condensent. Ainsi, dans les deux cas, la transition des silanes vers des réseaux de Si-O-Si est lente. A un pH supérieur à 8, le MPS est très réactif et les silanols sont formés très rapidement. L'accumulation de réseaux de Si-O-Si à ces pH ne peut pas être contrôlée et est très rapide [133,134] (cf. Chapitre 2). Pour éviter la formation de liaisons Si-O-Si au cours de l'hydrolyse, un millilitre d'acide chlorhydrique concentré a été ajouté dans le milieu afin de le fixer à un pH bas (inférieur à 3). L'hydrolyse est maintenue pendant 1 h à 25°C. Les silanols (Si-OH), intermédiaires résultants, vont alors réagir avec les groupes OH actifs de la surface inorganique, par la constitution stable de (Si-O⁻), formant des liaisons avec la surface du solide [135].

III.1.1.2. Greffage du MPS à la surface des nanoparticules de boehmite

Le processus de greffage d'organosilanes repose sur la réaction avec les groupes hydroxyles de surface pour produire une liaison covalente et une couche stable à la surface du substrat [136-138]. Ils sont, par conséquent, plus efficaces sur des substrats à forte concentration de groupes hydroxyles réactifs avec une quantité suffisante d'eau de surface résiduelle. La silice, les silicates (y compris le verre), les oxydes et les hydroxydes sont les plus réactifs.

La fixation du silanol sur la surface se déroule généralement par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène avec les groupes -OH de surface. Des silanes à liaison hydrogène sont encore mobiles sur la surface du substrat (la liaison hydrogène est considérée comme

réversible) jusqu'à ce qu'une molécule d'eau soit séparée et éliminée pour former une liaison covalente [silane-O-surface] avec la surface du substrat (fig. 3.1.1.2.1). En théorie, le MPS et les oligomères forment une monocouche à la surface du substrat. Certains des silanetriols peuvent former des oligomères avant la fin de la réaction avec la surface du substrat. La formation d'oligomères est généralement bénéfique pour les performances du silane sur la surface du substrat [139].

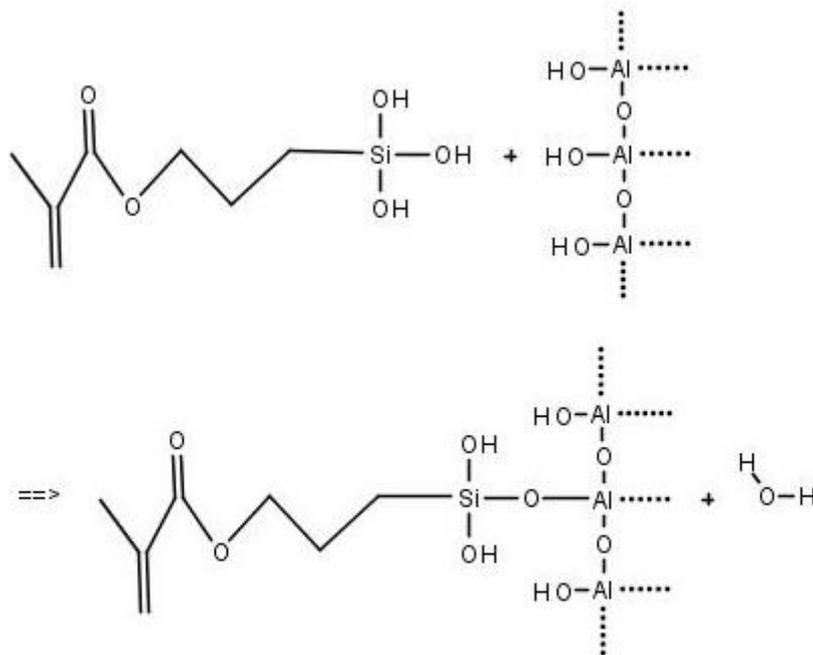


Figure 3.1.1.2.1 Réaction de greffage du MPS hydrolysé à la surface de la boehmite

Après l'hydrolyse, les nanoparticules de boehmite ont été placées dans 50 mL d'eau et désagglomérées par traitement aux ultrasons pendant 40 secondes. 60 mL d'éthanol absolu sont ajoutés à la suspension de nanoparticules puis dans la solution d'hydrolyse de MPS. 4 mL d'acide chlorhydrique sont ajoutés pour maintenir un pH bas (pH 3). La suspension est agitée et maintenue à 60°C pendant 30 minutes. Enfin, les nanoparticules sont lavées par

centrifugation répétée à trois reprises avec de l'éthanol absolu pour éliminer les oligomères, et deux fois avec de l'eau pour éliminer les ions résiduels et récupérées dans 150 ml d'eau.

III.1.1.3 Etude du greffage par le MPS

Pour cette étude, cinq échantillons sont préparés avec des paramètres de température (60°C) de temps de greffage (30 min) de condition d'hydrolyse (H_2) et milieu (acide) fixés (correspondant aux meilleurs paramètres étudiés lors du chapitre précédent). Seule la quantité de MPS varie. Pour simplifier et en reprenant la notation du chapitre précédent, les échantillons seront notés : MPS-XX ($\text{Y}\% \text{H}_2 \text{T}_{30 \text{ min}}^{60^{\circ}\text{C}} \text{Ac}$). Les quantités utilisées pour les échantillons MPS-01 à -05 respectivement de 5%, 7%, 9%, 12% et 15% masse.

La figure 3.1.1.3.1 montre une stabilisation de la diminution de taille entre 140 et 145 nm à partir de 7% masse. Après 12%, une légère augmentation de la taille est constatée.

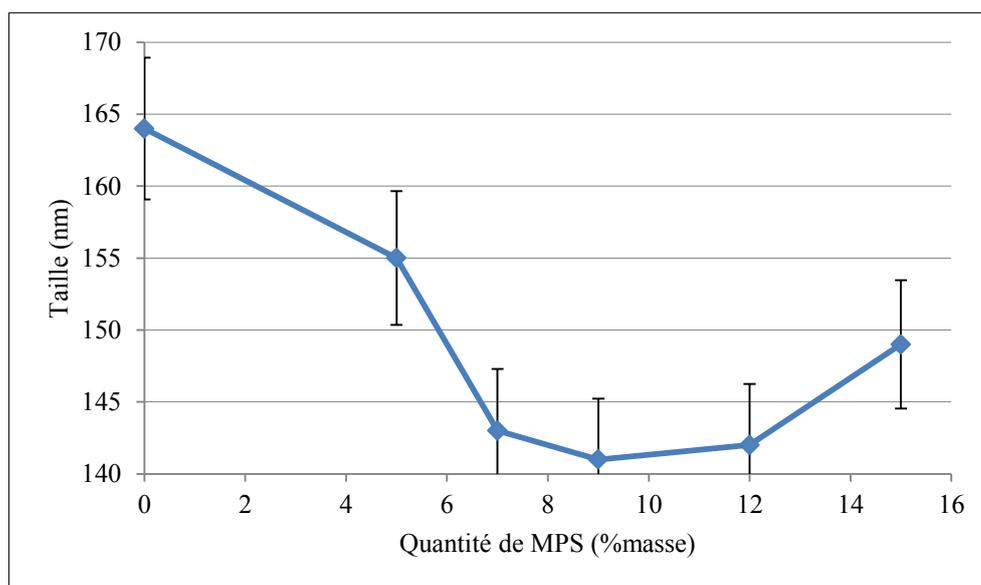


Figure 3.1.1.3.1. Taille moyenne des particules après greffage et à pH 3 en fonction de la quantité de MPS ajoutée.

Les résultats de potentiels zêtas (fig.3.1.1.3.2) montrent des résultats similaires. En effet les potentiels zêtas à pH 3 tendent à augmenter légèrement en fonction de l'ajout de MPS jusqu'à atteindre un maximum pour 9 % masse de MPS.

Le greffage en monocouche uniforme est la théorie prépondérante dans cet article. Les analyses et le cliché (fig.3.1.1.4.2.) montrent l'impossibilité de distinguer la couche de MPS à la surface des billes de silice. En effet les sphères de silice étant amorphes, il n'est pas possible de distinguer la couche de MPS elle-même amorphe. Alors que dans cette même étude les tailles de particules étudiées par diffusion dynamique de la lumière montrent des augmentations de moins de 5 nm (de l'ordre de l'erreur de mesure).

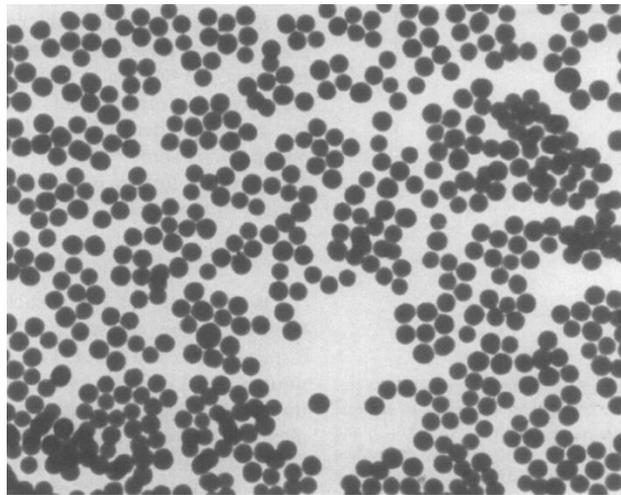


Figure 3.1.1.4.2 Cliché MET des billes de silices greffées par le MPS. Le rayon moyen de ces billes est de 66 nm. [140]

Le greffage de MPS sur ces billes a augmenté leur stabilité et ne diminue que très peu leur homogénéité optique. Cependant, il est à noter une diminution de la charge de surface due à un écrantage provenant de la présence du MPS à la surface. Ces résultats peuvent confirmer le greffage du MPS par monocouche. Les auteurs conseillent de réitérer les analyses en microscopie électronique en transmission avec des particules cristallisées pour distinguer la couche amorphe à la surface.

Solweig Vitry et al. [141] synthétisent des latex hybrides par copolymérisation en émulsion de monomères vinyliques (styrène et acrylate de butyle) et de MPS (fig. 3.1.1.4.3 et fig. 3.1.1.4.4).

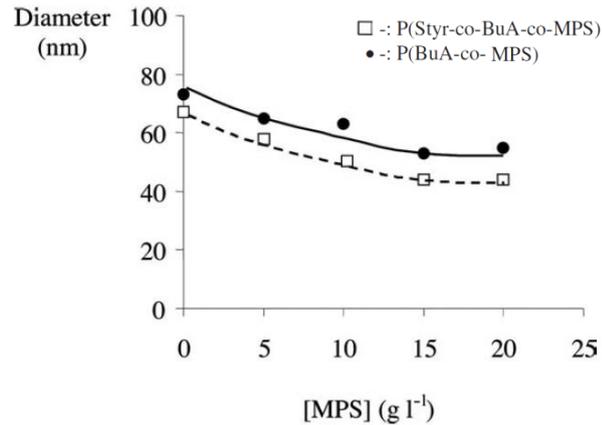


Figure 3.1.1.4.5 Diamètre des particules polymères hybrides en fonction de la concentration en silane [141].

La figure 3.1.1.4.6 montre une micrographie en MET des particules de latex copolymère avec 20% de MPS. Les particules ont une distribution de taille étroite indiquant qu'aucune renucléation étendue n'a eu lieu au cours de la polymérisation. Les particules sont dans l'ensemble homogènes, ce qui indique que la copolymérisation s'est produite.

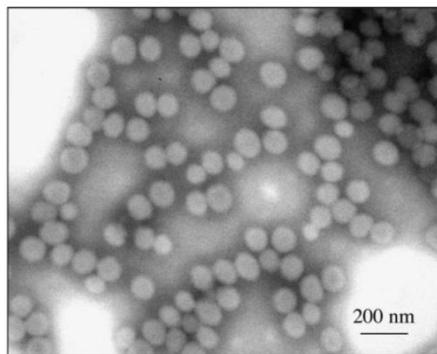


Figure 3.1.1.4.6 Cliché MET des copolymères hybride-latex avec 20% de MPS [141].

Des films, optiquement transparents, ont été préparés à partir des latex hybrides par évaporation de l'eau et coalescence des particules (fig.3.1.1.4.7). Les films révèlent des propriétés mécaniques améliorées au regard des propriétés de la matrice, indiquant la formation d'un réseau inorganique à caractère renforçant.

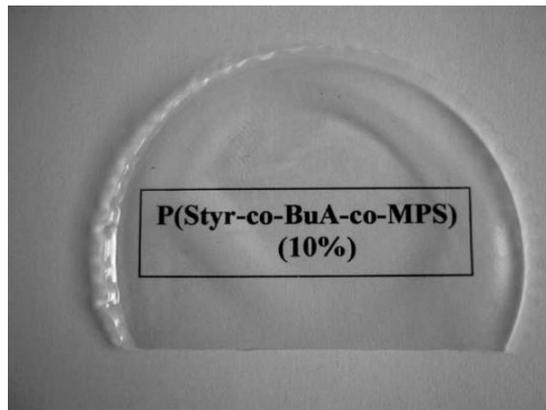


Figure 3.1.1.4.7 Films optiquement transparents préparés à partir des latex hybrides [141].

Une approche originale basée sur la complexation de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) par un organoalcooxysilane, le MPS, a été utilisée par Sacanna et al. [142, 143]. Les particules composites ainsi obtenues ont été ensuite encapsulées par une écorce de PMMA par ajout continu de MMA selon un procédé de polymérisation en émulsion (Fig. 3.1.1.4.8). Des nanoparticules de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) ou de silice commerciale (Ludox) sont aussi employées à la place des nanoparticules de magnétite.

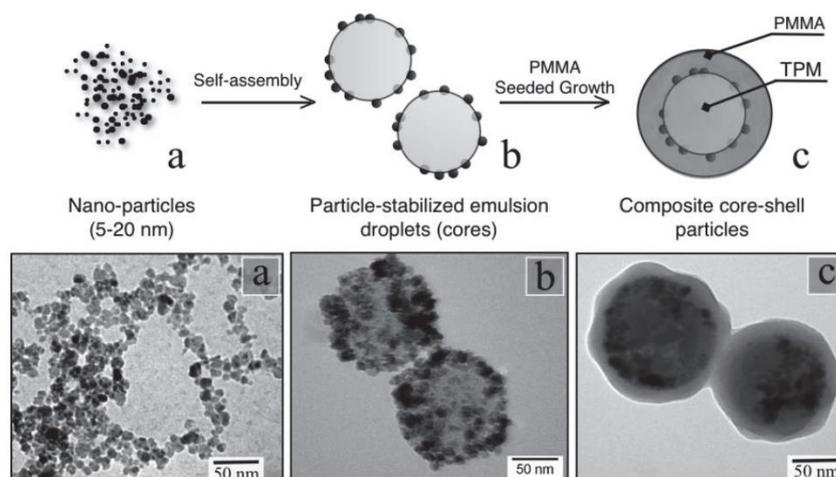


Figure 3.1.1.4.8 Schéma de la synthèse de colloïdes cœur/écorce constitués d'un cœur de MPS stabilisé par des nanoparticules de magnétite et d'une écorce de PMMA [142].

Récemment Zhang et al. [144] ont étudié la polymérisation de gouttelettes de styrène stabilisées par des particules de silice modifiées par du MPS.

L'auteur a souligné l'influence de différents paramètres tels que le mouillage des particules, le pH de la suspension et la concentration des particules de silice sur la

polymérisation et la morphologie finale des particules. Lorsque les particules de silice sont complètement hydrophiles, elles ont davantage tendance à rester dans la phase aqueuse qu'à venir stabiliser l'émulsion. De même, lorsque le pH de la suspension colloïdale est élevé, les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules empêchent la formation d'une couverture dense à l'interface. Enfin, lorsque la concentration des particules est faible, les particules de latex sont moins couvertes. Ces trois conditions favorisent la nucléation secondaire de particules de polystyrène dans la phase aqueuse entraînant la formation de particules polymères dépourvues de silice au détriment de la nucléation des gouttelettes stabilisées par les particules de silice et donc de la formation de particules composites de morphologie « framboise ».

Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont proposé le mécanisme de polymérisation suivant (fig. 3.1.1.4.9) :

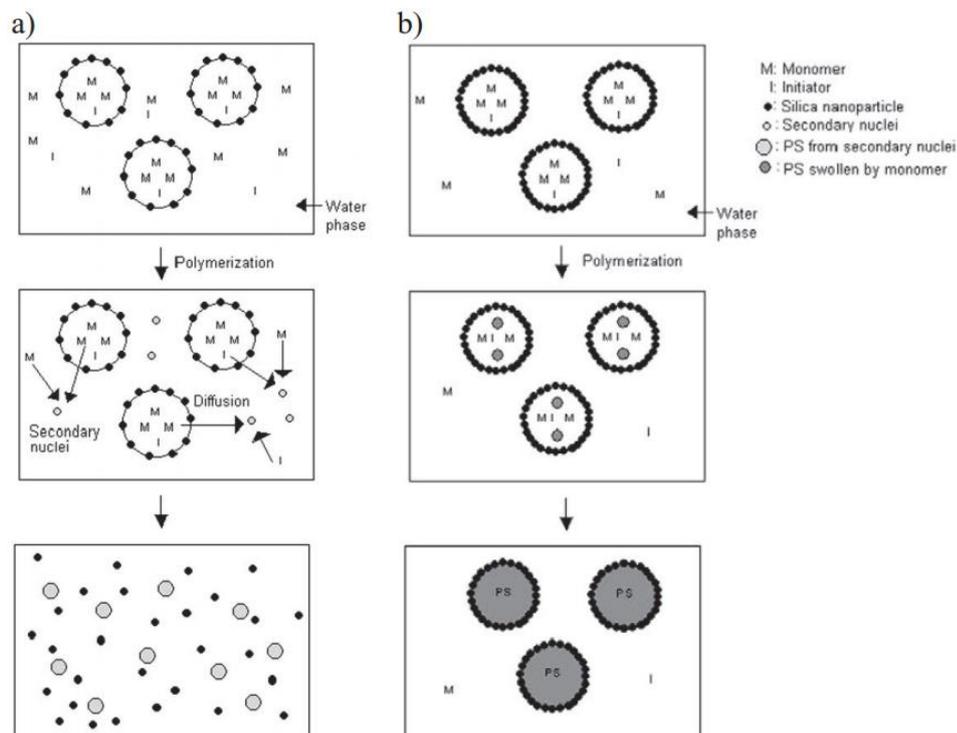


Figure 3.1.1.4.9 Représentation schématique du mécanisme de formation : a) des particules de Polystyrène dépourvues de silice et b) des particules composites Polystyrène/silice de morphologie framboise [144].

Lorsque la surface des gouttelettes est partiellement couverte, le monomère et l'amorceur contenus dans les gouttelettes diffusent à travers la couche de particules de silice vers la phase aqueuse par mûrissement d'Ostwald. Dans la phase aqueuse, les radicaux présents réagissent avec le monomère soluble dans l'eau. Ces oligomères croissent alors en

phase aqueuse et forment des particules primaires stabilisées par les fragments d'amorceurs chargés. Ces particules primaires possédant une surface spécifique plus importante que les gouttelettes vont capturer les radicaux et consommer le monomère de la phase aqueuse plus rapidement que les radicaux qui sont dans les gouttelettes. Il en résulte une diffusion rapide du monomère contenu dans les gouttelettes vers les particules nucléées.

Les gouttelettes de monomère jouent le rôle de réservoir de monomère et vont se vider progressivement. Finalement, seules des particules secondaires de polystyrène ne comportant pas de silice vont se former. En revanche, lorsque la surface des particules est complètement couverte, les phénomènes de diffusion du monomère n'ont pas lieu et les gouttelettes de monomère sont le seul site de polymérisation ce qui permet d'aboutir exclusivement à la formation de particules composites Polystyrène/silice de morphologie framboise.

Citons aussi les travaux de Zhang et al. [145] qui ont synthétisé des capsules bicouches magnétiques composées d'un cœur d'hexadécane de diamètre compris entre 0,8 μm et 2 μm entourée d'une écorce magnétique de 140 nm d'épaisseur et stabilisées par des particules de silice. Les gouttelettes ont été obtenues par agitation ultrasonique d'un mélange composé d'une phase organique contenant des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) dispersées dans un mélange de styrène, de 4-vinylpyridine et d'hexadécane et d'une phase aqueuse contenant de la silice modifiée par du MPS. La polymérisation a été effectuée en utilisant le 2,2'-azobisisobutyronitrile comme amorceur. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation, le polymère contenant les nanoparticules magnétiques, insolubles dans l'hexadécane, se sépare.

III.1.2. Enrobage de latex

La polymérisation en émulsion de styrène est généralement effectuée dans un milieu contenant un monomère, un agent tensio-actif et un initiateur. L'initiateur est $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et provient de la décomposition du persulfate de sodium $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ se produisant à partir de 50°C et libérant des radicaux libres $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (fig. 3.1.2.1). Ces radicaux libres sont instables et peuvent déclencher la polymérisation du monomère en par l'intermédiaire de la double liaison non saturée.

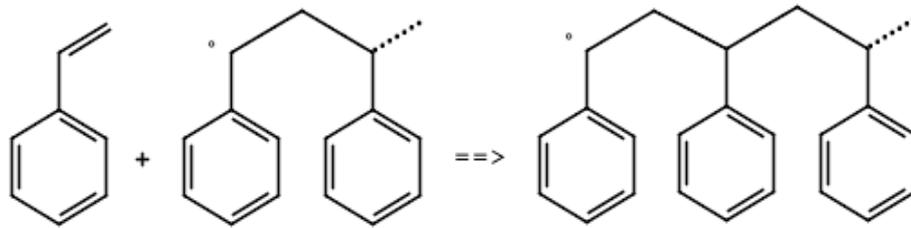


Figure 3.1.2.1 Polymérisation du styrène

Le MPS possède un groupe polymérisable (double liaison insaturée), qui peut se copolymériser avec les groupes insaturés de styrène pour obtenir un greffage covalent. Par conséquent, le MPS, comme un pont, relie les nanoparticules de polymère et de boehmite par des liaisons chimiques (fig. 3.1.2.2), enrobant ainsi la surface de la boehmite.

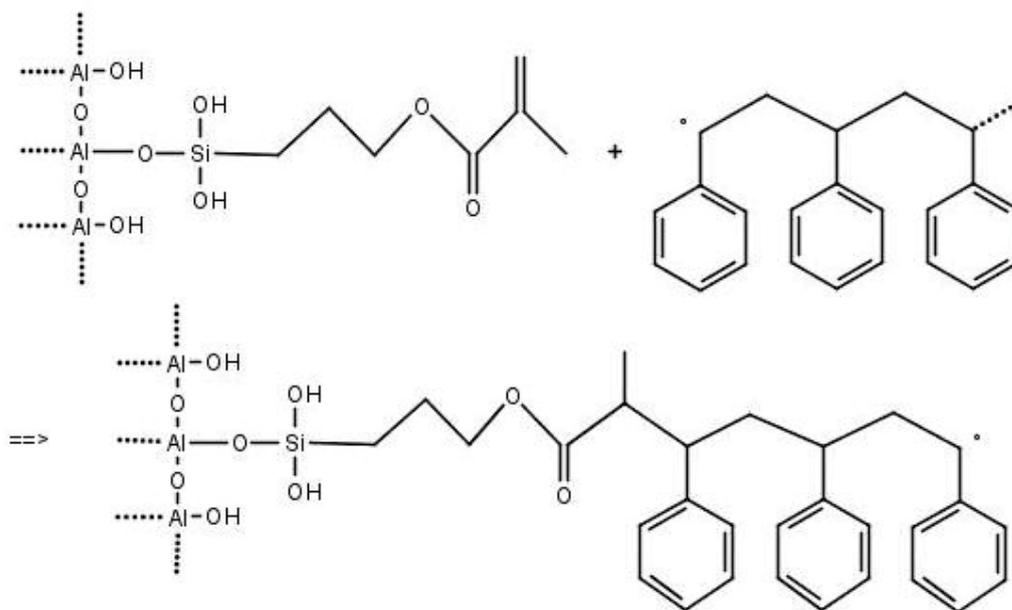


Figure 3.1.2.2 Enrobage de la boehmite par le styrène.

50 mL de la suspension de boehmite greffée avec du MPS sont utilisés pour la copolymérisation correspondant à 4,3 g de boehmite modifiée. Diverses quantités de styrène sont ensuite ajoutées, pour observer l'effet de différents rapports [monomère / poudre]. Le styrène est dispersé au préalable dans 25 ml d'eau avec 0,5 g de SDS (surfactant:

dodécylsulfate de sodium) afin d'assurer une émulsion stable [146]. Ensuite, il est ajouté à la suspension de boehmite dans un ballon à trois cols équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un condenseur. Après homogénéisation de la température à 80 °C, un flux d'azote est maintenu pour isoler la solution de l'oxygène pendant 15 minutes. Puis 0,05 g d'initiateur $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ est introduit. Pendant la polymérisation, le mélange réactionnel a été maintenu à 80°C pendant cinq heures.

Les quantités de styrènes étudiées par la suite seront (% masse) : 2, 7, 13, 20 et 33 %.

III.2. Méthodes de caractérisation

III.2.1. Analyse ThermoGravimétrique

Tous les échantillons ont été analysés par ATG sous une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10K/min. La thermogravimétrie (TG) a été utilisée pour déterminer un profil de perte de masse en fonction de la température. Un STA 449 F3 NETZSCH Instrument a été utilisé. Plusieurs milligrammes de chaque échantillon séché ont été placés dans une balance située dans le four et ont été chauffés jusqu'à 1273 K.

III.2.2. Potentiel zêta

Le potentiel zêta a été examiné avec colloidal Dynamics AcoustoSizer II s/m en utilisant l'amplitude électrocinétique (ESA). Les techniques de l'électroacoustique donnent des données précises et il n'est pas nécessaire de diluer la suspension.

III.2.3. Test de sédimentation

L'influence de l'addition du styrène sur l'agglomération de la boehmite a été examinée en effectuant des essais de sédimentation en fonction de la concentration en styrène. Après la

réaction de polymérisation, 10 ml de suspensions ont été soumis à un traitement aux ultrasons à une puissance très faible et ensuite versés dans des tubes pour une durée totale de plusieurs mois. La hauteur des sédiments a été examinée.

III.2.4. Microscopie électronique à transmission

La morphologie des particules hybrides a été analysée par microscopie électronique à transmission (MET) Jeol JSM-2100F TEM-FEM, avec un faisceau à 200 V. L'échantillon a été préparé sur des grilles de carbone trouées. En effet, les grilles normales ne sont pas aptes à analyser la zone amorphe. En outre, pour pouvoir assurer la détection des phases amorphes, un faisceau de rayons X est utilisé par l'intermédiaire de la technique SAD.

III.3. Analyse ThermoGravimétrique

L'analyse ATG (Fig. 3.3.1) a été réalisée entre 293 et 1273 K pour la boehmite et les échantillons de boehmite fonctionnalisés. La courbe de perte de masse de la boehmite montre trois étapes principales. La première correspond à un pic de perte de masse à 423 K. Elle représente 3-4 % de la perte de masse totale. La seconde étape donne un large pic asymétrique de perte de masse à 773 K. Il représente la majeure partie de la perte de masse (16-17 %). La dernière étape ne correspond pas à un événement thermique spécifique, mais apparaît comme une perte continue. Il correspond à environ 2-3% de la perte totale.

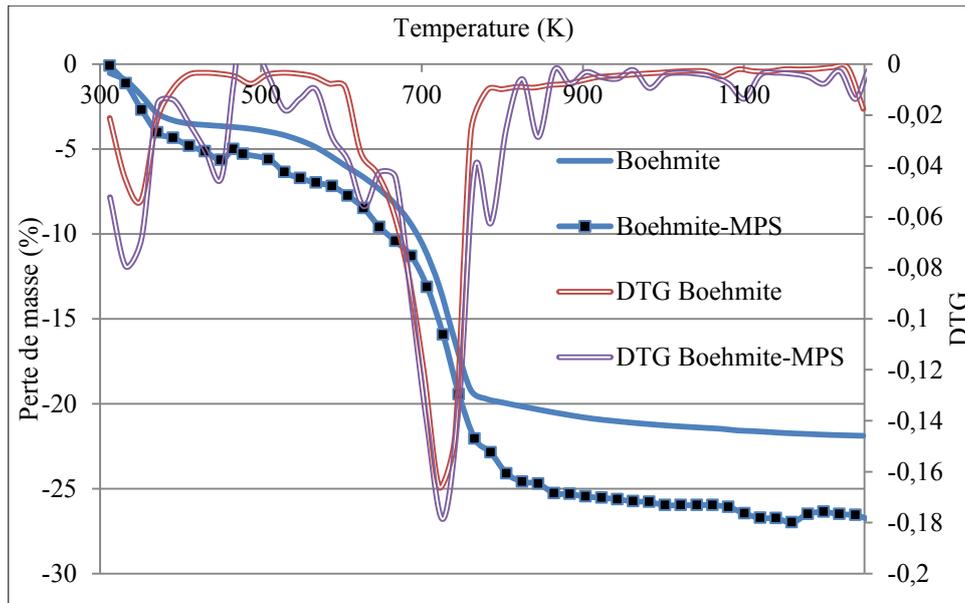


Fig.3.3.1 ATG et DTG de la poudre de boehmite avant et après le greffage MPS-03 ($9\% H_2$
 $T_{30\text{ min}}^{60^\circ C}$ Ac).

La première étape a été attribuée à la désorption d'eau adsorbée physiquement, la seconde étape est la conversion de boehmite en alumine γ et la dernière étape, l'élimination des hydroxyles résiduels. Plusieurs auteurs [147-148] expliquent le profil asymétrique du deuxième pic par élimination de l'eau chimisorbée avant la conversion en alumine.

Les données d'ATG révèlent aussi des caractéristiques spécifiques des surfaces de poudres modifiées ; la perte de masse n'est significative qu'au-dessus de 423 K tandis que pour les poudres non modifiées, cette perte se produit en dessous de 423 K, du fait de la désorption de l'eau physisorbée. Les thermogrammes de tous les échantillons modifiés montrent deux régions de perte de masse de 400 à 480 K et de 623 à 683 K. Ceci peut être expliqué par une décomposition des constituants organiques du MPS greffé.

Les pertes de masse totales de la boehmite pure et de la boehmite greffée sont respectivement de 22 et 27 %. Il est possible d'en déduire une perte de masse de 5% due aux MPS greffés.

Par conséquent, la perte de masse due aux styrènes peut être calculée (tableau 3.3.1.) en analysant les pertes de masse de chaque échantillon :

Quantité de Styène ajouté	Perte de masse	Perte de masse due au Styène	Styène accroché / Styène utilisé [%]
% massique			
0	27	0	0
2	27,8	0,8	40
7	31	4	57
13	35	8	61
20	42	15	75
33	54	27	81

Tableau 3.3.1: Perte de masse des hybrides boehmite-MPS-Styrène avec différentes quantités de styrène ajoutées et taux d'attachement effectif à la surface.

Dans le Tableau 3.3.1, la perte de masse due au styrène est calculée en soustrayant la perte de masse de la boehmite pure et du MPS à la perte de masse totale de l'hybride.

Il est possible aussi de calculer le rendement effectif du styrène à la surface de l'hybride boehmite-MPS:

$$\frac{\text{Masse de Styène accroché}}{\text{Masse de Styène utilisé lors de la synthèse}}$$

En traçant le rendement effectif en fonction de la quantité de styrène ajoutée, on observe que le styrène trouve rapidement ses accroches sur la double liaison du MPS. Ainsi, plus de 50% de styrène sont attachés à partir de 5% massique de styrène utilisé. Et plus la quantité de styrène augmente, plus le rendement effectif augmente. En effet, plus le styrène s'attache, plus la polymérisation sur lui-même favorise l'augmentation de la quantité de styrène attaché.

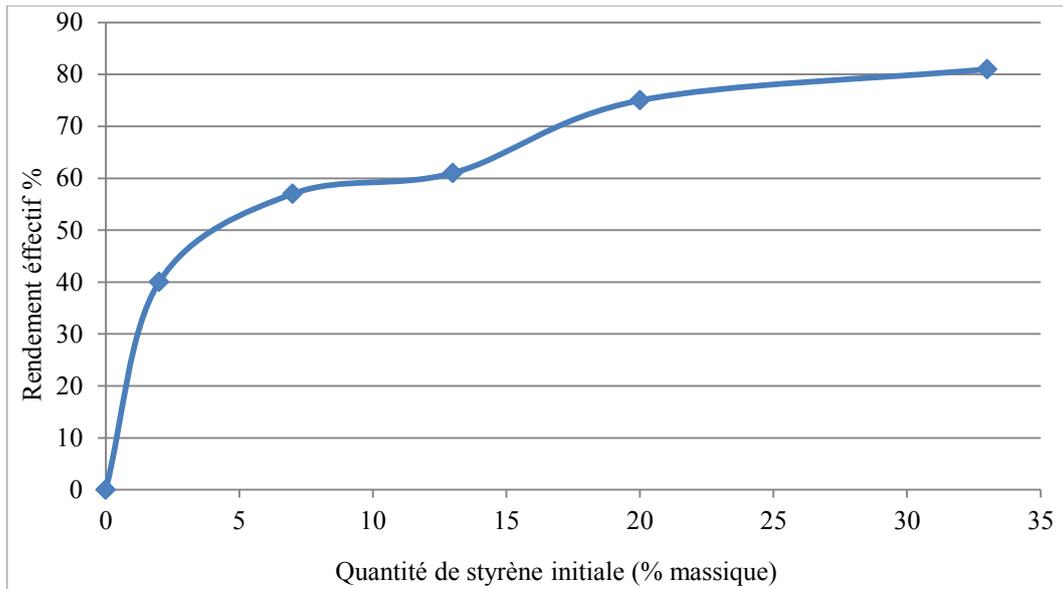


Fig.3.3.2 Rendement effectif en fonction de la quantité de styrène ajoutée.

III.4 Potentiel Zêta

Sur la figure 3.4.1, la variation du potentiel zêta est tracée en fonction du pH pour les nanoparticules de boehmite pure, de la boehmite greffée et de plusieurs suspensions de styrène-MPS-boehmite.

A un pH naturel de 3, la boehmite présente un potentiel zêta positif de 45 mV et son point isoélectrique (PIE) à pH 8,7. Après greffage de MPS, à pH 3, le potentiel zêta diminue à 40 mV et le PIE est déplacé à pH 9,3. Les courbes des particules hybrides ont un comportement totalement différent de la poudre de départ. Pour 2% de styrène, le potentiel zêta est proche de 0 mV sur toute la gamme de pH. A partir de 7% de styrène, le potentiel zêta devient négatif pour tous les pH et le phénomène est accentué pour 33%.

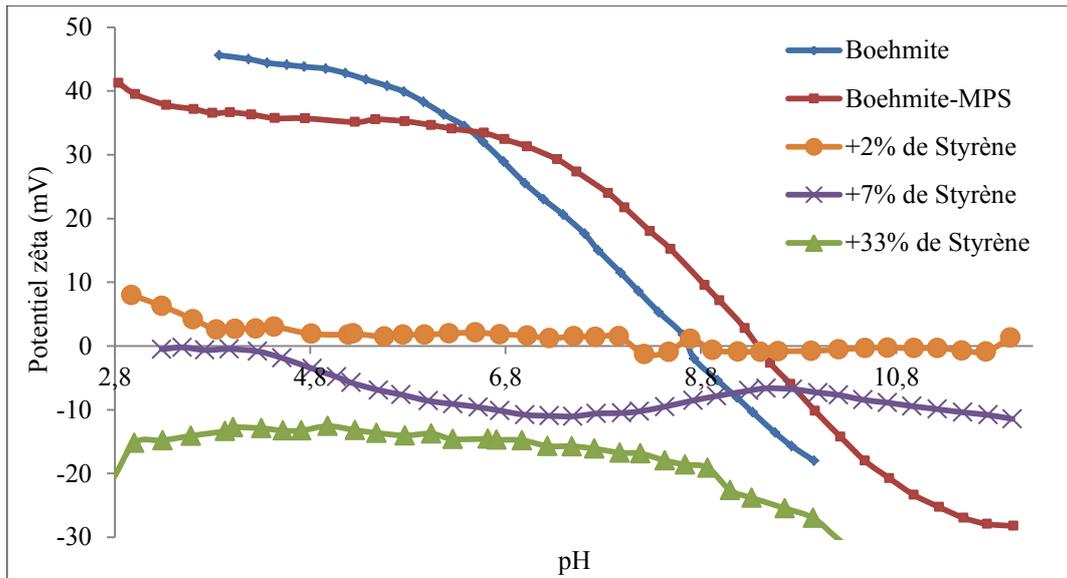


Fig.3.4.1 Potentiel zêta en fonction du pH.

La Figure 3.4.2 montre la variation du potentiel à pH 3 pour des quantités croissantes de styène.

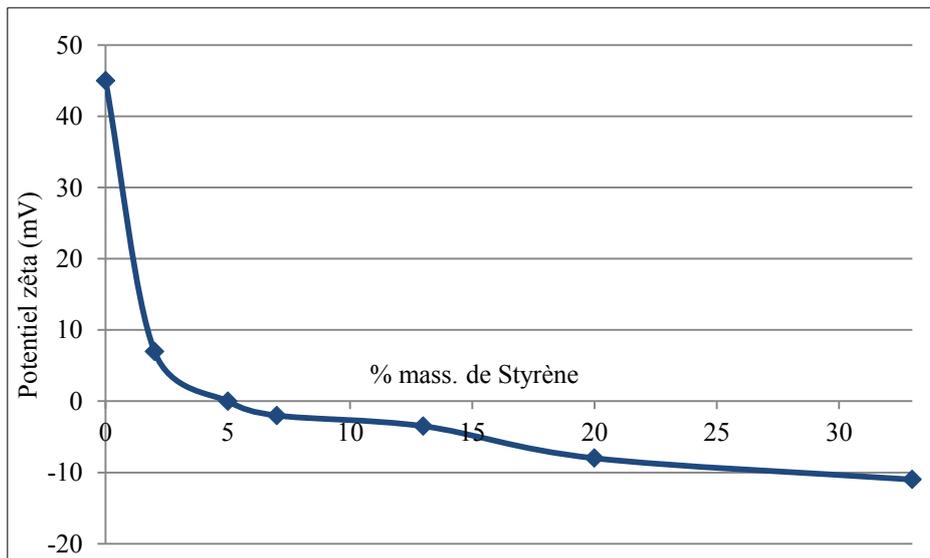


Fig.3.4.2. Potentiel zêta à pH 3 en fonction de la quantité de styène ajoutée.

Entre 2 et 13% de styène, le potentiel zêta est voisin de zéro. L'addition de 20% de styène n'influence pas fortement le potentiel zêta qui atteint un plateau à environ -10 mV.

III.5 Tests de sédimentation et mesures granulométriques

Les mesures de taille des particules hybrides (fig.3.5.1) montrent une augmentation de 165 à 220 nm avec des quantités croissantes de styrène. A partir de 7% de styrène, l'augmentation devient moins rapide. Cette croissance des agglomérats atteint un pseudo plateau après 13%. Ces résultats sont en accord avec les résultats de potentiel zêta (fig.3.5.1). La diminution des charges de surfaces favorise l'agglomération.

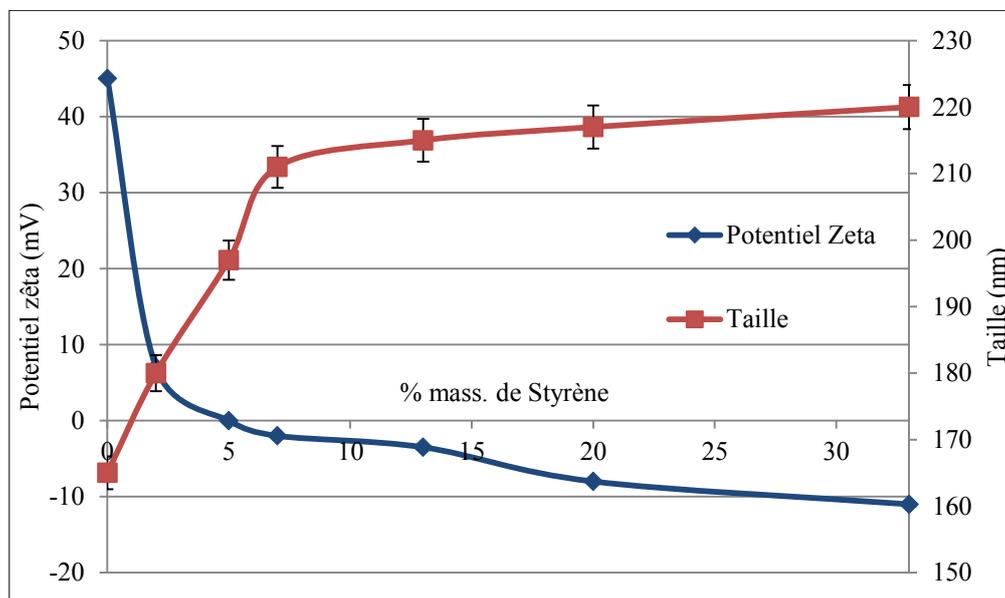


Fig.3.5.1 Tailles moyennes des agglomérats et potentiel zêta de boehmite en fonction de la quantité de styrène, le pH de toutes les suspensions est fixé à 3.

Les tests de sédimentation permettent de déterminer l'état d'agglomération et la stabilité d'une suspension.

Le protocole expérimental utilisé pour les tests de sédimentation est le suivant :

- Préparation des suspensions : ajout des différents additifs.
- Dispersion mécanique des suspensions par voie ultrasonore. Cette étape est indispensable pour permettre aux additifs de se répartir de façon homogène à la surface des grains d'oxyde.

- Remplissage des tubes avec les suspensions
- Sédimentation.

La photo (Fig.3.5.2) a été prise après trois semaines de sédimentation. Il est à noter que les suspensions sédimentées sont restées dans le même état après plus de 12 mois et que d'autres n'ont pas sédimenté.

Pour les suspensions fortement agglomérées, l'état cinétiquement stable est rapidement atteint : après 2 ou 3 jours au repos, l'état des tubes à essai n'évolue plus.

Le test de sédimentation donne des informations sur l'agglomération de la suspension, par conséquent sur la fixation de styrène. Cette sédimentation est maximale à 7 %. Toutefois, les suspensions reviennent à un état de forte dispersion après 20% et ne sédimentent plus. Ce résultat est en concordance avec les mesures granulométriques mais n'est pas conforme avec le résultat de potentiel zêta. En effet, les revêtements de styrène ajoutent un effet stérique à l'effet répulsif. Même avec un potentiel zêta faible (à -11 mV), l'effet stérique du styrène sur la surface peut repousser les agrégats les uns avec les autres. En effet, les couches polymériques peuvent engendrer une répulsion des chaînes polymériques entre elles [150].



Fig.3.5.2. Test de sédimentation des suspensions contenant des agrégats de boehmite enrobés par différentes quantités de styrène, le pH de toutes les suspensions est fixé à 3.

III.6. Observations MET

Comme le montre la Fig 3.6.2 a, la boehmite est composée de plaquettes bien cristallisées avec des tailles comprises entre 20 et 40 nm.

Après polymérisation du styrène à la surface de la boehmite, des phases amorphes sont observées. Ces zones amorphes sont distribuées de façon non homogène entre les particules inorganiques et comme elles sont difficilement discernables, un faisceau d'électrons a été utilisé pour caractériser leur surface. En effet, l'utilisation du faisceau d'électrons en mode diffraction permet l'analyse du profil cristallin de la surface. Ainsi, si l'échantillon possède une surface cristalline, ce qui est le cas de la boehmite pure, les électrons seront diffractés (figure 3.6.1 a). Si la surface est non cristalline ou amorphe, correspondant à la surface attendue après modification, les électrons ne seront pas diffractés (figure 3.6.1 b). Cette technique est appelée SAD (Selected-area diffraction) et est utilisée dans de nombreuses études sur la reconnaissance de différentes phases cristallines, amorphes et non-uniformes [151-162].

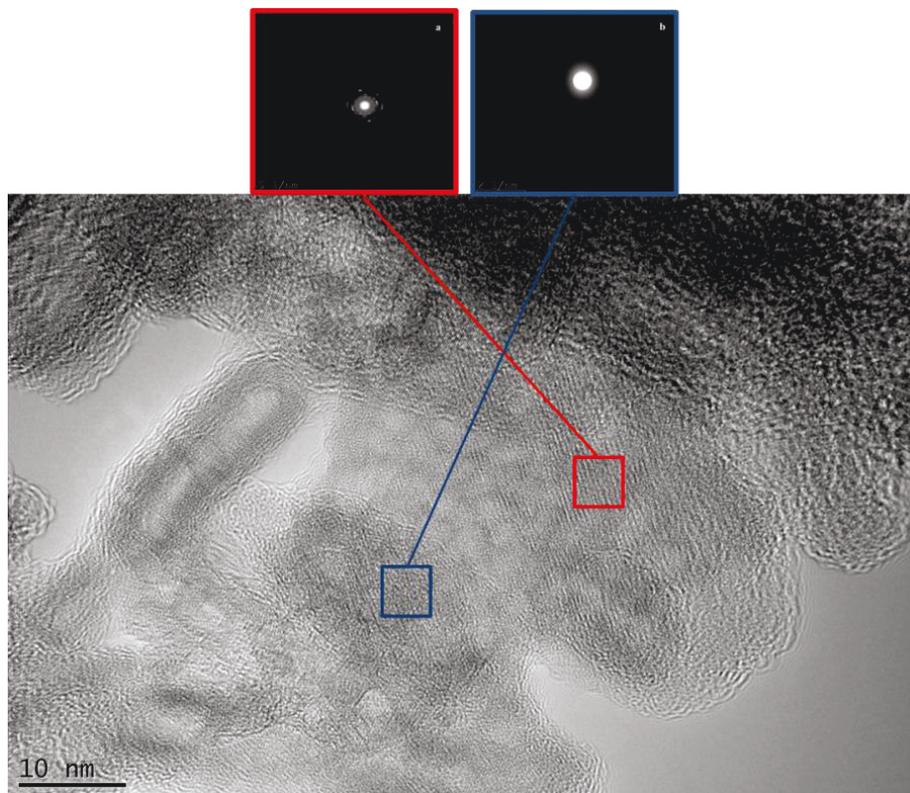


Figure 3.6.1 Profil de diffraction de la surface cristalline des zones non-recouvertes (a), et de la surface modifiée par le styrène amorphe (b).

Chaque échantillon est soumis au faisceau d'électrons. Ce faisceau doit être utilisé plusieurs fois sur chaque échantillon pour pouvoir couvrir une zone d'étude complète délimitée par le cliché TEM. Pour ce faire, il faut donc quadriller chaque zone et activer le faisceau sur chaque partie. Le signal obtenu est soit diffracté (zone cristalline) soit non-diffracté (zone amorphe). Le nombre de zone non-diffractée est alors divisé par le nombre total de zones pour obtenir le pourcentage de recouvrement.

Il est ainsi possible d'évaluer approximativement la proportion du recouvrement de la surface par les phases amorphes. Cependant, il est nécessaire de remarquer aussi que l'utilisation du faisceau d'électrons en mode diffraction rend les échantillons instables. En effet, l'application des rayons d'électrons sur une zone fait augmenter sa température, ainsi les phases amorphes ont tendance à disparaître sous l'effet de la fusion puis de l'évaporation [163].

La Fig.3.6.2 b montre l'évolution de la structure après la polymérisation de 2 % de styrène. L'agglomération est beaucoup plus élevée que pour la structure initiale. L'analyse de la cristallisation révèle plusieurs zones amorphes. Ces zones non cristallisées sont attribuées au styrène. La distribution de styrène à la surface des grains de nanoparticules est inhomogène. Le styrène peut coller les agrégats de nanoparticules ensemble. Le dédoublement de certains endroits sur les bords des agrégats permet de distinguer les couches irrégulières de latex. Pour 2 % de styrène, la surface occupée par la phase amorphe est estimée inférieure à 10 %.

La quantité croissante de styrène augmente le nombre et la taille des zones amorphes comme le montre la Fig.3.6.1 c et d. Cependant, pour ces échantillons, la phase cristallisée est toujours majoritaire. La surface de la phase amorphe pour 7 et 13 % de styrène ajouté, est respectivement d'environ 25 et 50 % de la surface totale. Il convient de noter qu'une couche régulière de polystyrène commence à se former après 20 % masse de styrène (Fig. 3.6.1 d).

La surface des agrégats est totalement recouverte après 33 % de styrène (fig. 3.6.1 e). Les tailles des agrégats sont les plus grandes. Il n'y a plus de zones cristallisées non recouvertes.

Avec un excès de styrène ajouté à 71 %, les nanoparticules de boehmite sont enrobées dans des sphères en polystyrène. Les tailles de ces billes sont autour de 300 nm.

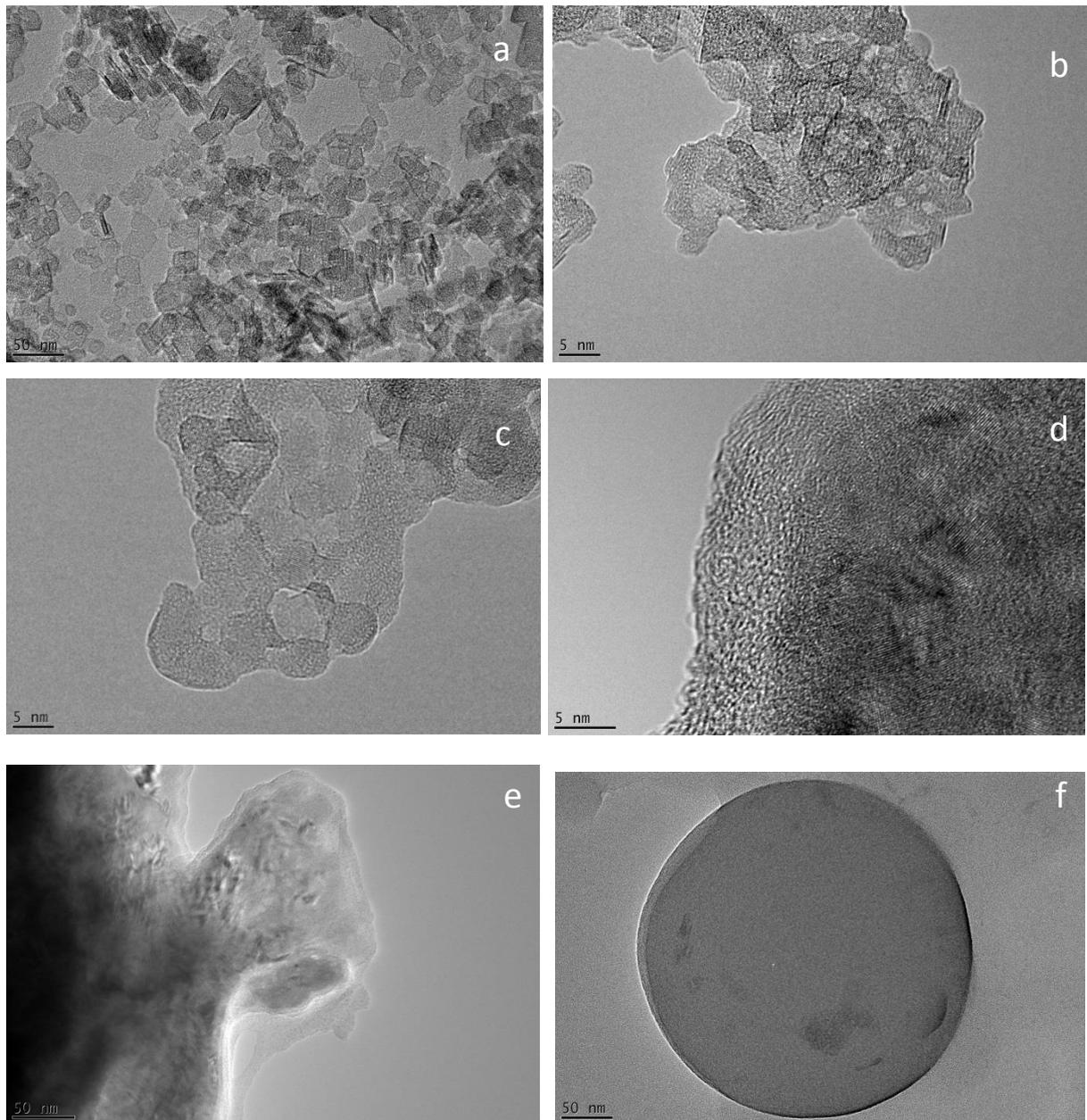


Fig.3.6.1 Cliché MET de la boehmite pure (a) et des boehmites enrobées de (b) 2 %masse, (c) 7 %masse, (d) 13 %masse (e) 20 %masse and (f) un excès de 71 %masse de styrène

III.7 Interprétation

Les mesures granulométriques montrent une augmentation de la taille proportionnelle à l'augmentation du rendement effectif de styrène à la surface. Ce qui est relativement raisonnable compte tenu de l'augmentation de la couche de polymère à la surface (figure 3.7.1).

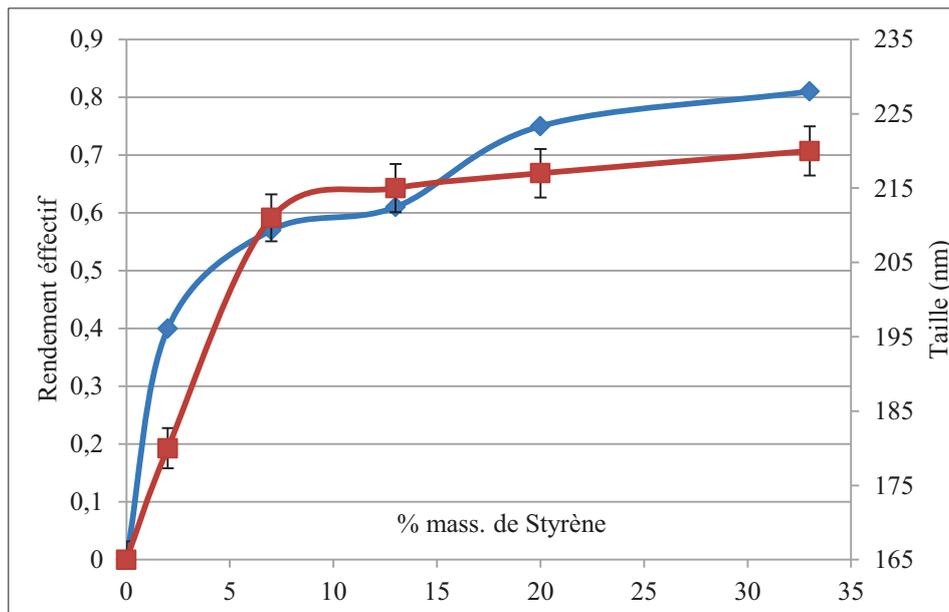


Figure 3.7.1. Rendement effectif et taille des hybrides en fonction de la quantité de styrène

La décomposition des étapes de l'évolution de la croissance de latex à la surface de l'hybride est nécessaire pour permettre de comprendre le phénomène du point de vue électrocinétique (fig.3.7.2).

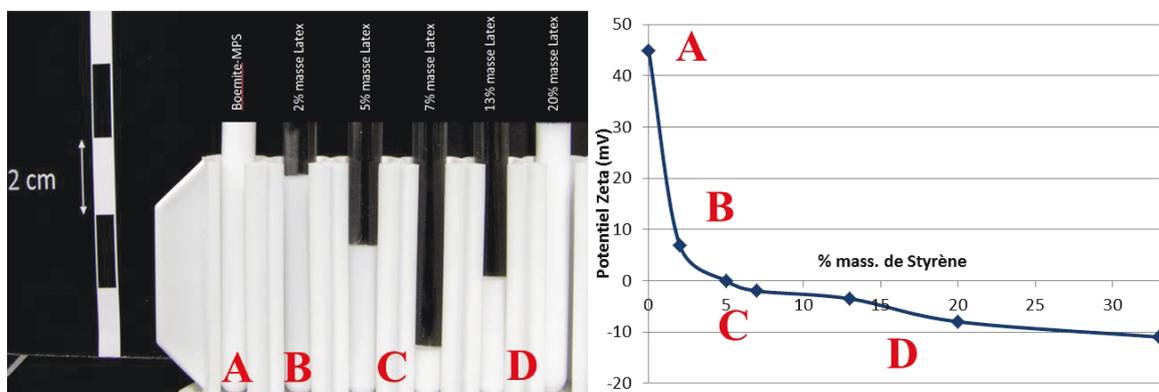
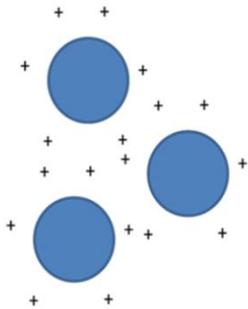
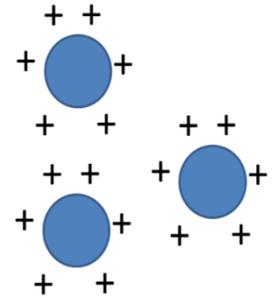


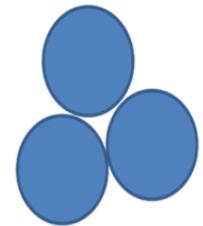
Figure 3.7.2 Décomposition des étapes d'enrobage.

A – Cette étape représente la particule de boehmite greffée par le MPS. Le potentiel zêta est élevé, la répulsion entre les particules permet à la suspension d’être suffisamment dispersée.

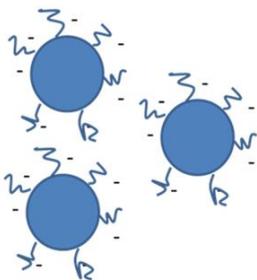


B – La quantité de styrène est de 2 % massique. Le potentiel zêta chute et se rapproche de 0. La répulsion électrocinétique n’est pas suffisante pour éviter le rapprochement des particules, l’agglomération est en cours. La sédimentation débute et la suspension est déstabilisée.

C – Le potentiel zêta est très proche de 0. La répulsion due au charge de surface est inexistante : la sédimentation est maximale à 7 % masse de styrène.



D – Le potentiel zêta devient négatif mais avec une faible amplitude, ce qui est insuffisant pour éviter l’agglomération. Néanmoins, la suspension tend à se redisperser. En effet, la contribution des couches de polymère à la répulsion par effet stérique, permet une redispersion de la suspension. A partir de 20 %, l’association des forces de répulsion des charges de surfaces et de la répulsion stérique induite par les polymères à la surface, permet à la suspension d’être dans un état de dispersion comparable à celui de la suspension de boehmite pure.



Le latex ayant des charges de surface négatives, la diminution du potentiel zêta est très prévisible. Il existe cependant 2 hypothèses sur l’organisation du latex à la surface :

- **Une augmentation graduelle de la couche de styrène uniforme** (fig.3.7.3). La couche de styrène est uniforme à la surface de la boehmite et augmente petit à petit

avec l'ajout du styrène. Dans un premier temps et jusqu'à atteindre le PIE, la couche de styrène joue un rôle d'écran jusqu'à ce qu'elle soit assez épaisse pour exprimer seulement sa propre charge après 5% de styrène ajouté.

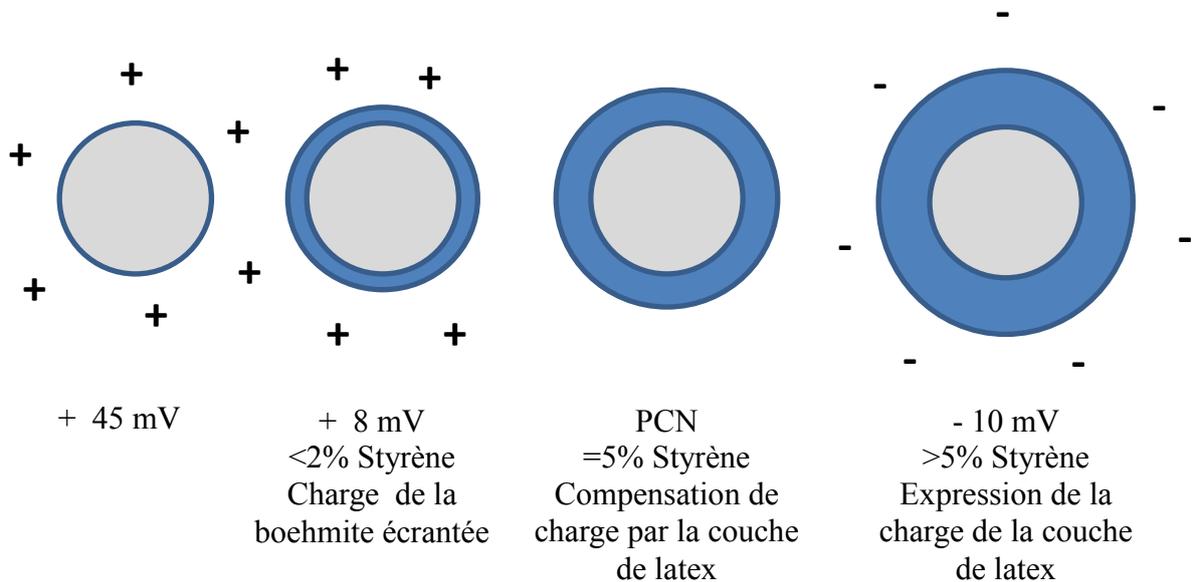


Figure 3.7.3. Schéma représentant la première hypothèse sur l'organisation du latex à la surface.

- **Un recouvrement non-uniforme** (fig.3.7.4) : la couche de latex recouvre la surface de façon non-homogène laissant apparaître une succession de zones recouvertes par le polystyrène de charge de surface négative et des zones non-recouvertes de charge positive. La charge positive s'exprime jusqu'à ce que la surface soit suffisamment recouverte.

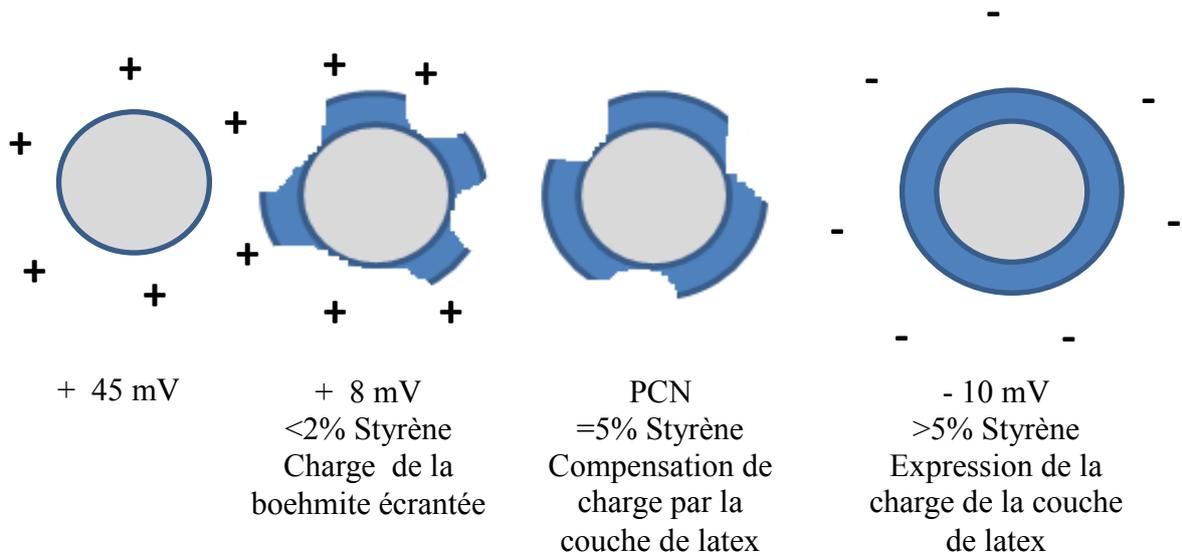


Figure 3.7.4. Schéma représentant la seconde hypothèse sur l'organisation du latex à la surface.

Les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission confirment l'hypothèse d'un recouvrement non-uniforme et contredit le recouvrement en monocouches successives. En réalité, dès le départ, la capacité des silanetriols à se condenser avec eux-mêmes pour produire différents réseaux tridimensionnels, rend le concept de couverture monocouche, sur la base de la simple réaction de surface, invalide lors de la formation de ce type de molécules [139].

L'obtention d'une particule hybride composée d'un cœur de boehmite, d'une interface organique-inorganique, du MPS et d'une couche de latex est réussie. Cette particule possède à la fois des propriétés minérales cristallines provenant de la boehmite et des propriétés inorganiques amorphes résultant de la couche de latex. L'hypothèse d'un recouvrement non-uniforme apporte une nouvelle propriété à cette particule car elle possède des charges opposées à sa surface. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse SAD et peut laisser entrevoir une possibilité de mise en forme: la granulation par coagulation.

III.8. La Granulation

La granulation est une technique d'agglomération d'agrégats menant à la mise en forme de granules. Les agrégats primaires sont le plus souvent dénombrables au sein du granule. Cette méthode permet d'optimiser les capacités d'écoulement et c'est en grande partie pour cela qu'elle est très employée en industrie. Elle permet aussi dans une optique de sécurité face aux poudres volatiles dangereuses, d'éviter les possibilités d'inhalation ou d'explosion. Ces poudres granulées ont des applications dans les domaines pharmaceutique et biologique. En effet, elles peuvent jouer le rôle d'encapsuleur de principe actif pouvant être protégé et acheminé au sein des granules.

Ce procédé de mise en forme a été étudié avec une poudre d'alumine lors des travaux de thèse de Pascual Garcia-Perez [164]. En effet, à la surface d'alumine micrométrique sont adsorbées des nano-particules de silice qui mènent, par hétérocoagulation, à la formation d'agglomérats possédant à leur surface des charges négatives (SiO^-) et des charges positives (Al-OH_2^+). Les forces attractives en résultant, entraînent la coalescence des grains après application d'un mouvement rotatif permanent.

Les figures 3.8.1, par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'une cellule cryogénique, montrent les agglomérats formés. La répartition de la silice à la surface de l'alumine est inhomogène et laisse des zones à nue. Les particules de SiO_2 sont négativement chargées tandis que la surface de l'alumine est positive.

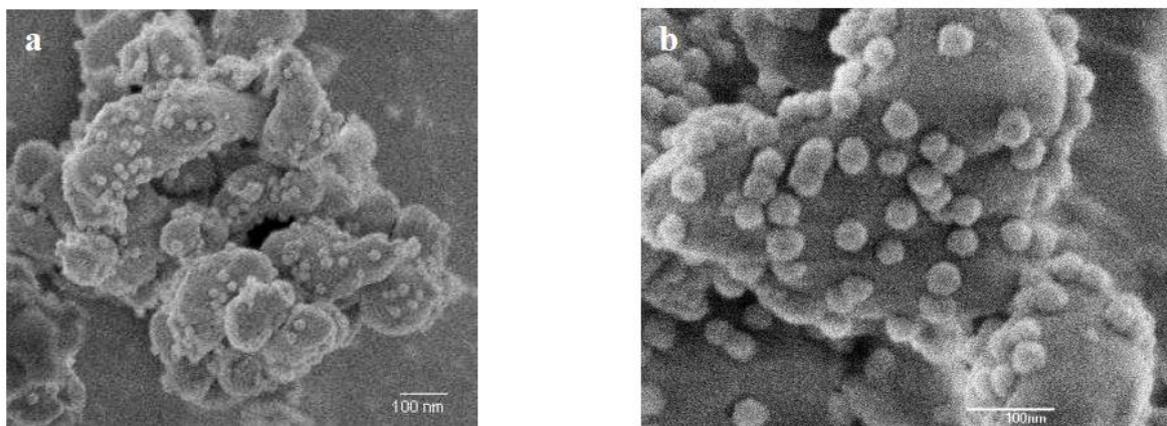


Figure 3.8.1. Clichés MEB-cryo d'une suspension Alumine-Silice [164].

A la suite de l'application d'une rotation constante pendant une durée assez longue, la suspension placée dans un flacon en verre est agglomérée en objet sphérique. Ces billes ont un diamètre pouvant aller jusqu'à 3 mm (figure 8.1.2).

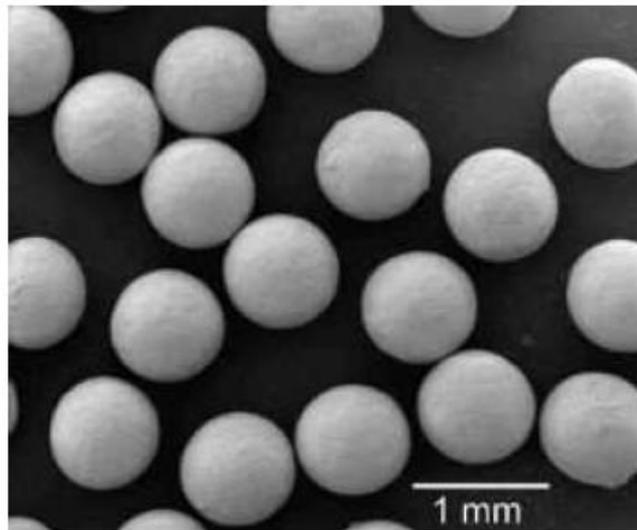


Figure 8.1.2 : Photo des billes après application de rotation [164]

Un schéma du procédé est présenté par la figure 8.1.3 [164]. L'étape 1 montre l'organisation des agglomérats primaires. Les particules nanométriques de silice se placent sur la surface de l'alumine par hétérocoagulation. Pendant l'étape 2, des mécanismes de chimie de surface entraînent la création d'entités uniques qui coalescent. En effet, ces mécanismes sont uniquement liés aux forces électrostatiques induites par l'organisation alternative des zones à charge positive et négative de la surface des agglomérats primaires. Elles donnent aux surfaces la capacité de « s'attacher » entre elles lors des collisions engendrées par l'action de la rotation. Au fur et à mesure de la rotation, les agglomérats grossissent et la dimension définitive des billes est obtenue. La forme sphérique est le résultat du frottement de celles-ci, entre elles et contre les parois du flacon en verre. L'application assez longue du frottement sur la surface lisse du flacon en verre leur confère une surface de même nature.

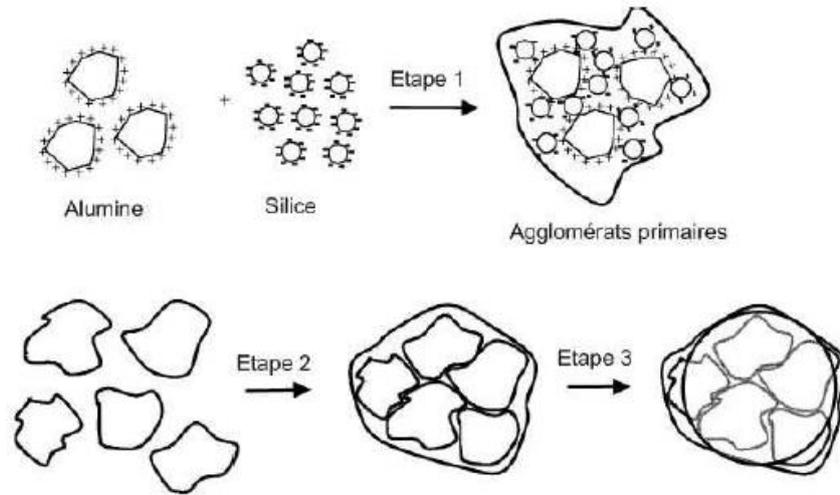


Figure 8.1.3. Schéma explicatif du procédé de granulation [164]

Par analogie, les travaux d'Antoine Pringuet [33] aboutissent aux mêmes résultats à la seule différence qu'il utilise une molécule organique qui s'adsorbe à la surface des particules d'oxyde de titane (fig.8.1.4).

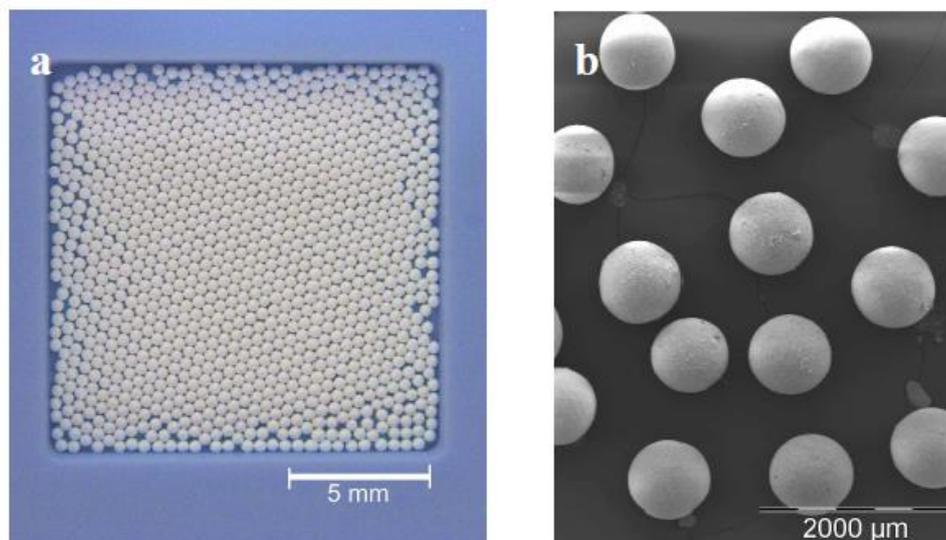


Figure 8.1.4. Photos des billes obtenues par granulation [33]

Dans les deux cas, la sédimentation forcée induite par l'adsorption des molécules à la surface permet l'apparition du phénomène d'hétérocoagulation. La granulation par hétérocoagulation est alors possible et envisageable. Par une méthode simple d'application d'une rotation, le mélange sous l'effet de la sédimentation subit la force de la gravité et le roulement dû à la rotation des agrégats sur la paroi du flacon. Les forces d'attraction s'appliquent toujours et

sont exacerbées par la sédimentation et le roulement permettant la mise en forme de billes homogènes et lisses par effet boule de neige.

L'hybride Boehmite-MPS-Latex permet de concevoir une nouvelle voie de granulation. En effet, contrairement à la granulation par hétérocoagulation qui utilise dans ce cas deux entités différentes possédant des charges différentes, la granulation de l'hybride se fait avec une seule et même entité.

III.8.1. Mise en évidence des propriétés de coagulation de l'hybride boehmite-MPS-Latex

L'hybride boehmite-MPS-Latex possède de nombreuses similitudes de propriétés de surface avec les travaux précédents. A la seule différence que l'entité hybride obtenue est seule et unique dans la suspension et est obtenue par une synthèse en deux étapes : greffage du MPS et enrobage de latex par copolymérisation. En effet, elle ne provient pas d'un simple mélange et d'une adsorption mais d'une synthèse conduisant à des liaisons chimiques fortes (mises en évidence par XPS).

Le résultat de potentiel zêta montre la diminution des charges de surface des particules après l'enrobage du latex. Au vu de ces résultats, la zone de coagulation est reconnaissable par le rapprochement de la courbe de potentiel zêta vers la neutralité, soit une quantité de styrène comprise entre 5 et 13 % massique. De plus, l'hybride boehmite-MPS-Latex montre des propriétés de sédimentation et donc d'agglomération dans cette zone d'étude.

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont montré que les surfaces des hybrides, après ajout de 7% et 13% de styrène, étaient recouvertes de façon non-homogène respectivement à environ 25% et 50% de latex. Le latex ayant une charge de surface négative et la boehmite greffée positive, la surface peut se schématiser comme sur la figure 3.8.1.1.

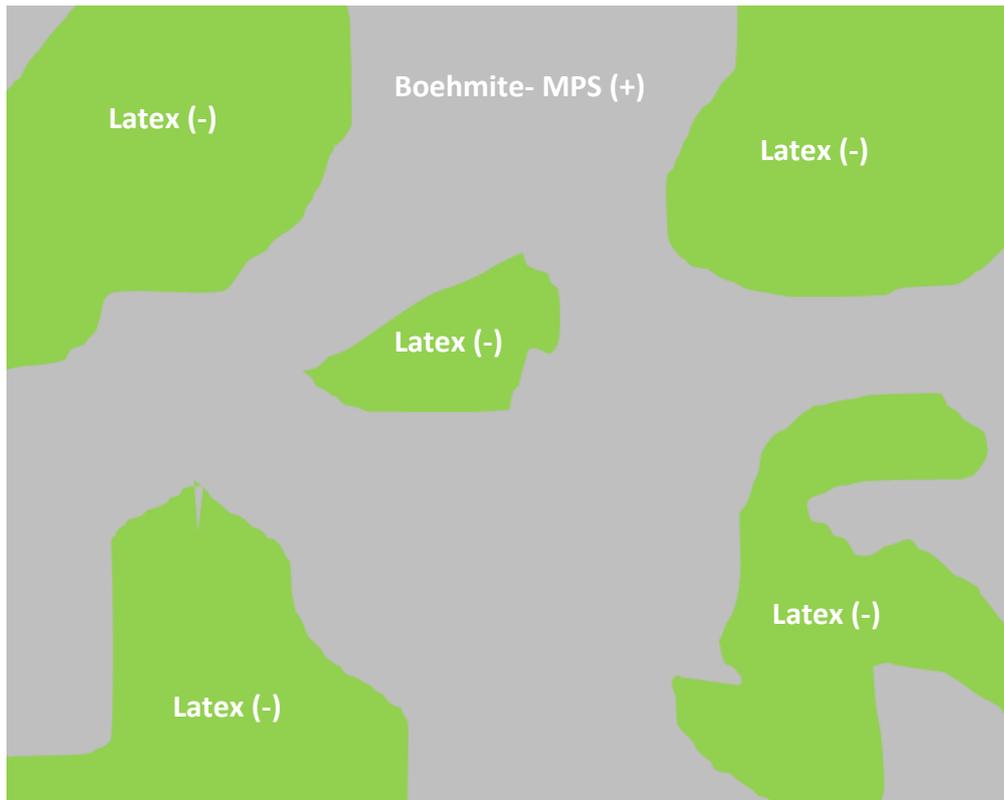


Figure 3.8.1.1 Schéma représentant la surface de l'hybride boehmite-MPS-Latex.

Quand les surfaces de deux hybrides entre en contact, **les surfaces recouvertes par le latex de charge négative (-)** sont alors attirées par les **surfaces de la boehmite greffée par le MPS de charge positive (+)**. Cette interaction peut être schématisée sur la figure 3.8.1.2.

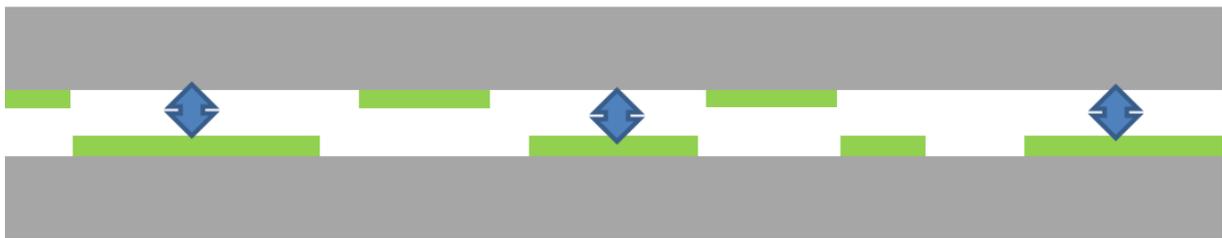


Figure 3.8.1.2 Schéma représentant l'interaction entre deux surfaces de l'hybride boehmite-MPS-Latex

Les hybrides produisant une attraction de surface sur eux-mêmes, un phénomène de coagulation peut alors se produire.

III.8.2. Granulation par coagulation

Les suspensions de l'hybride boehmite-MPS-latex ont été soumises à un mouvement de rotation grâce à l'utilisation d'un agitateur basculant de type Rock'n Roll (figure 3.8.2.1). Le taux de charge solide des formulations est égal à 3 %vol, le volume total des échantillons est de 10 ml. Les flacons, de 30 mm de diamètre pour une hauteur de 40 mm, sont placés en rotation durant cinq jours à la vitesse de 1 cm.s^{-1} .



Figure 3.8.2.1. Agitateur basculant de type Rock'n Roll (Stuart Roller Mixer SRT9D) utilisé pour la granulation aqueuse

III.8.2.1. Influence de la concentration en Styrène

Le tableau 3.8.2.1.1 présente les caractéristiques et l'état d'agglomération après 5 jours de rotation des suspensions.

Quantité de Styrène (% masse)	Potentiel Zeta (mV)	Taille (nm)	% recouvrement	Résultats de la granulation
0	45	165		Poudre en suspension
2	7	180	7	Poudre en suspension
5	0	197	15	Poudre sédimentée sur la paroi du flacon

7	-2	211	25	Granulation
13	-3,5	215	50	Granulation
20	-8	217	75	Poudre en suspension
33	-11	220	100	Poudre en suspension

Tableau 3.8.2.1.1. Synthèse des différents résultats de granulation

Lorsque le pourcentage de styrène est égal à 2, le potentiel zêta est faible et la poudre est agglomérée. Au cours de la rotation, les grains sont donc en contact. Cependant, ces contacts n'aboutissent pas à la création de liens, les grains ne coalescent pas mais sédimentent sur les parois du flacon. Une quantité de styrène minimum de 7 %masse est nécessaire à la granulation de la poudre. Entre 7 et 13 %masse de styrène, le potentiel de répulsion électrostatique augmente mais reste insuffisant pour disperser la suspension. En conséquence, les grains sont en contact durant la rotation des échantillons. Les chaînes de polystyrène sont présentes sur 25 et 50 % de la surface des grains de boehmite fonctionnalisés. Cette gamme de valeur apparaît bénéfique pour que les molécules de polymère lient les grains de façon suffisamment forte par rapport à la contrainte de cisaillement imposée par la rotation. Lorsque la concentration en styrène est supérieure à 13 %masse, le potentiel électrostatique disperse les grains en suspension, le contact durable est alors empêché et l'agglomération ne peut pas avoir lieu. De plus, l'effet stérique mis en évidence au paragraphe précédent est présent.

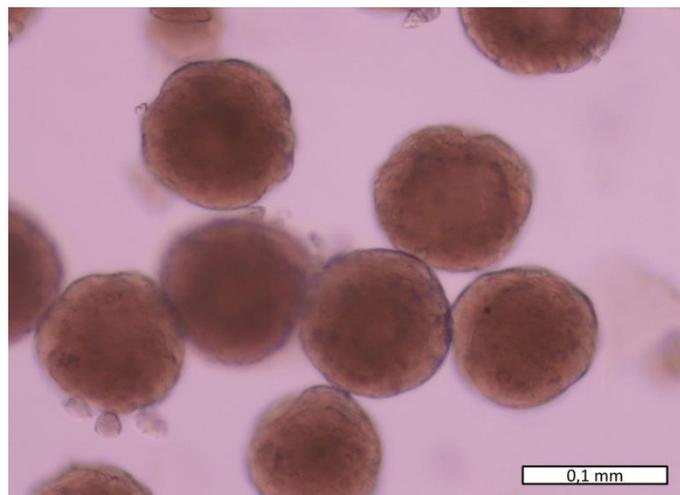


Figure 3.8.2.1.1. Granules obtenues après mise en rotation à une vitesse de 1 cm.s^{-1} d'un échantillon contenant 13% masse de styrène.

III.8.2.2. Influence du pH

Tous les tests de granulation effectués en dehors des pH acides se sont conclus par des échecs. En corrélant les résultats de potentiel zêta au pH neutre et en milieu basique, on peut constater que dans ces gammes de pH, les conditions requises ne sont pas atteintes. En effet, après la copolymérisation, les potentiels zêtas, en dehors des pH acides, sont trop bas. Les agrégats se repoussent et ne sédimentent pas. Ainsi, la poudre reste soit en suspension soit sédimente sur la paroi du flacon.

III.8.2.3. Influence de la vitesse de rotation

Les granulations sur les suspensions contenant 7 et 13 %masse de styrène, selon différentes vitesses de rotation, sont étudiées dans le tableau 3.8.2.3.1. La vitesse la plus basse est de 1 cm.s^{-1} . Pour 1 et 2 cm.s^{-1} , les suspensions possédant 7 %masse de styrène forment des granules. Pour une concentration en styrène de 13 %masse, la granulation n'a lieu que pour une vitesse de 1 cm.s^{-1} . Au-delà, la poudre reste partiellement granulée (figure 3.8.2.3.1.). Seules quelques billes difformes sont obtenues et ne sont pas de même taille.

Une vitesse de rotation trop forte modifie la compacité du lit de poudre et rétablit une pseudo-dispersion due à l'agitation. Ainsi, à partir d'une certaine vitesse, les grains n'ont plus la possibilité d'être suffisamment en contact pour granuler.

Résultats de la granulation selon la vitesse de rotation			
Quantité de Styrène	1 cm.s^{-1}	2 cm.s^{-1}	3 cm.s^{-1}
7	Granulation	Granulation	Suspension
13	Granulation	Semi-granulation	Suspension

Tableau 3.8.2.3.1 : Synthèse des différents résultats de granulation

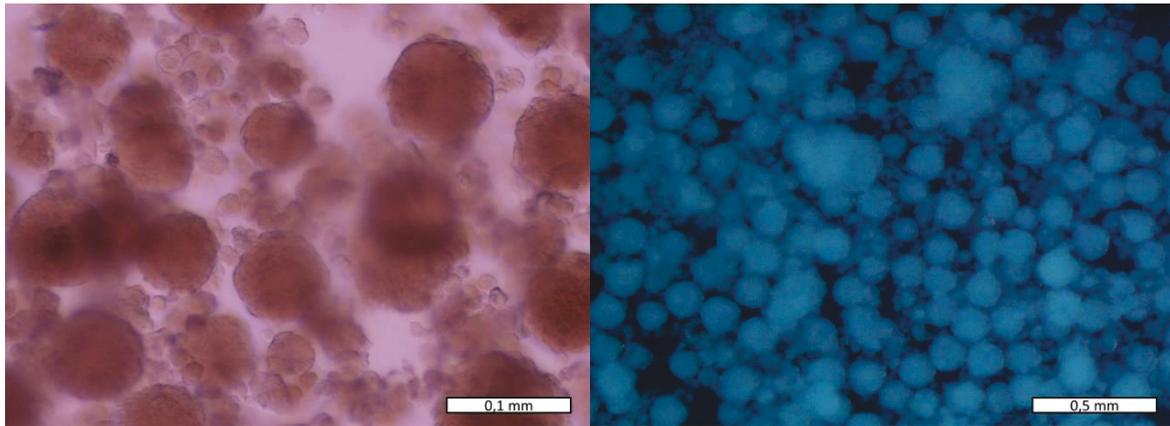


Figure 3.8.2.3.1. Semi-granulation après mise en rotation à une vitesse de $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ d'un échantillon contenant 13% masse de styrène.

III.8.3 Schématisation de la granulation

A $t=0$ (figure 3.8.3.1), les suspensions sont dispersées manuellement et par ultra-sons. Après le lancement de la rotation, un lit de poudre se forme au fond du flacon (a). A ce moment, la compacité entre les agglomérats augmente. Les grains en rotation se rapprochent, se collent et s'agglomèrent.

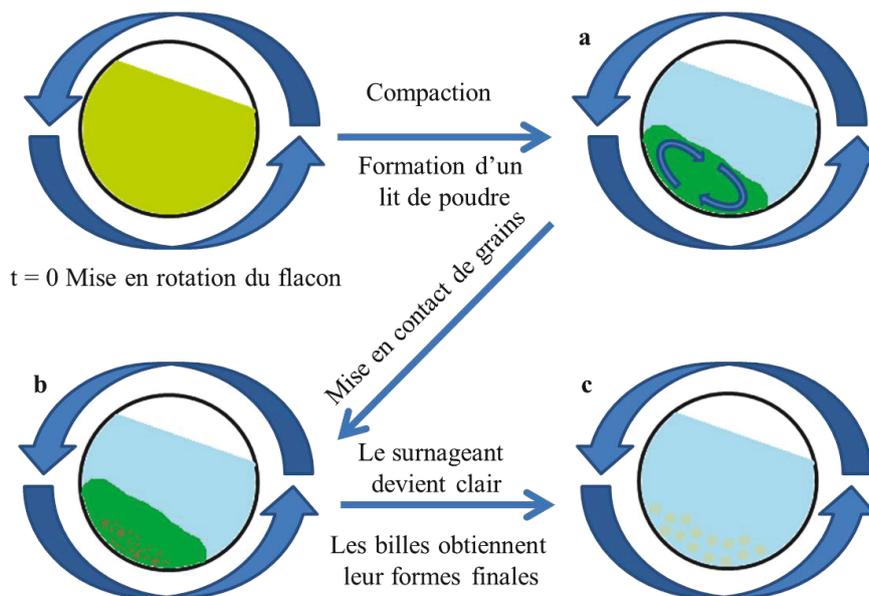


Figure 3.8.3.1. Schématisation du procédé de granulation

Le surnageant s'éclaircit de plus en plus, une forte agglomération devient visible et des objets de différentes tailles sont discernables (b). A la fin de la granulation, le surnageant est totalement clair, la totalité de la poudre est transformée en granules sphériques de même taille par effet boule de neige (c).

III.8.4. Granules

Les photos (figure 3.8.4.1) obtenues par microscopie optique montrent les granules aussi appelées billes. Ces billes, bien qu'étant visiblement poreuses, possèdent une surface assez lisse. La distribution globale est assez homogène, la taille moyenne du diamètre est de 100 μm avec un écart type de 10 μm . L'étape b, présentée précédemment, marque le début de la formation des billes. Cette étape est certes mal comprise et difficile à maîtriser mais très facilement reproductible. Les agglomérats sont formés à cette étape et leur nombre semble fixe à partir de ce moment. Ils roulent contre les parois du flacon et par effet boule de neige entraînent les grains de petite taille à leur surface. Le frottement réciproque des granules participe également à leur sphéricité.

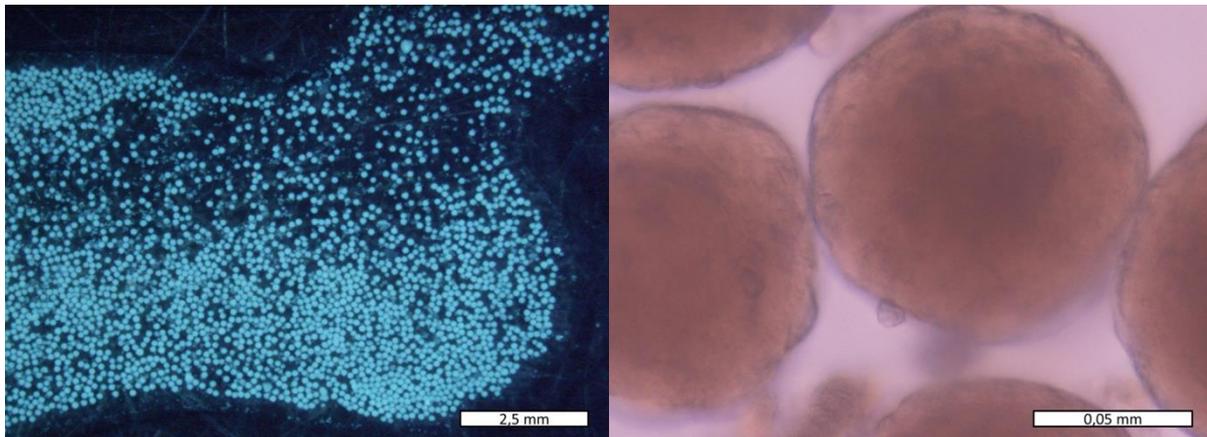


Figure 3.8.4.1. Photos des billes obtenues par granulation aqueuse après mise en rotation à une vitesse de 1 cm.s⁻¹ d'un échantillon contenant 7% masse de styrène.

III.8.5. Séchage

Plusieurs séchages sont essayés : à 25°C sous atmosphère ambiante, à 60°C et par lyophilisation. Malheureusement, aucune technique n'a fonctionné. Le séchage à l'air conduit à la déformation des billes (fig.3.8.5.1.). Le passage à 60°C produit un écrasement des billes. Le séchage par lyophilisation fait éclater les billes.

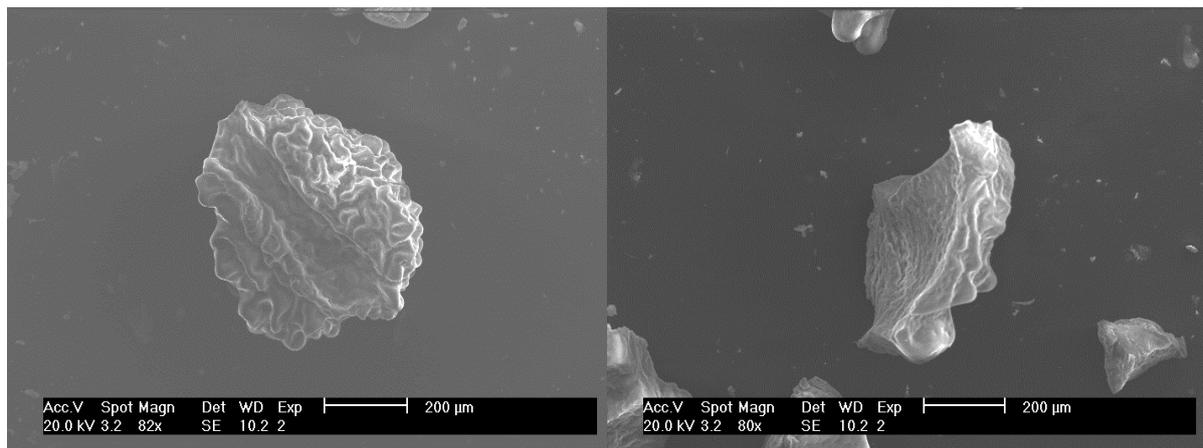


Figure 3.8.5.1 : Clichés MEB d'une bille dilatée après séchage à l'air (à gauche) et d'un éclat de bille après lyophilisation (à droite)

Conclusion

La conjugaison d'une charge totale de surface proche de zéro et d'un recouvrement non-uniforme permet aux hybrides de se rapprocher suffisamment pour interagir et coaguler. En effet, les particules de boehmite nue même à un pH permettant une proximité du point isoélectrique ne possèdent pas une attraction assez forte. De même, une quantité trop faible de latex à la surface n'est pas suffisante pour écranter les charges de surface de la boehmite. Une quantité trop élevée de latex à la surface, conduit à la prépondérance de l'effet stérique permettant la redispersion et donc à la répulsion des particules. Le recouvrement non-homogène de la surface par le latex, entraînant la présence de deux charges différentes à la surface, permet d'envisager une forte agglomération. De plus, à l'approche du point isoélectrique, grâce à la charge de surface totale proche de zéro, l'attraction des particules est suffisante. Dans cette configuration les particules sédimentent et forment un lit de poudre très compact. En appliquant une rotation, les grains restent suffisamment longtemps au sein du lit de poudre pour que le nombre de collisions nécessaires à l'obtention d'objets macroscopiques soit atteint.

Il est ainsi possible de mettre en forme une poudre de boehmite à haute surface spécifique par le procédé de granulation en voie colloïdale. La vitesse de rotation est un point crucial pour l'obtention des billes. En effet, une vitesse trop élevée ne conduit qu'à mélanger la suspension. Une vitesse suffisamment faible permet d'avoir une bonne mise en contact des grains menant à la formation des granulés.

Toutes les techniques de séchage se sont conclues par des échecs de la plus douce à la plus violente. La cohésion des particules au sein des billes est alors à mettre en doute, elle n'est pas suffisante pour permettre l'évacuation des molécules d'eau à l'intérieur des billes. Des tests de réticulation en amont au moment de l'enrobage se sont aussi avérés inutiles pour l'obtention de billes sèches.