



HAL
open science

CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE DE DIFFERENTS SILICATES DE MAGNESIUM SYNTHETIQUES.

Marie Dietemann, Rachel Calvet, Sylvie del Confetto, Fabienne Espitalier,
Fabien Baillon, H. Mroue, Mike Greenhill-Hooper, A. Dumas, Christophe
Le roux

► **To cite this version:**

Marie Dietemann, Rachel Calvet, Sylvie del Confetto, Fabienne Espitalier, Fabien Baillon, et al..
CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE DE DIFFERENTS SIL-
ICATES DE MAGNESIUM SYNTHETIQUES. . 7ème colloque Science et Technologie des Poudres
(STP 2012), Jul 2012, Toulouse, France. hal-01693295

HAL Id: hal-01693295

<https://hal.science/hal-01693295>

Submitted on 26 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE DE DIFFERENTS SILICATES DE MAGNESIUM SYNTHETIQUES.

M. DIETEMANN(1), R. CALVET(1), S. DEL-CONFETTO(1), F. ESPITALIER(1), F. BAILLON(1), H. MROUE(1), M. GREENHILL-HOOPER(2), A. DUMAS(3), C. LE ROUX(3)

(1) Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS UMR 5302, Centre RAPSODEE
Campus Jarlard,
81013 ALBI cedex 9
e-mail : marie.dietemann@mines-albi.fr; France

(2) Imerys Talc, 2 place E. Bouillères
31036 TOULOUSE
e-mail : Mike.GreenhillHooper@imerys.com; France

(3) Géosciences Environnement de Toulouse
14 avenue Edouard Belin
31400 TOULOUSE

Résumé. Pour permettre une meilleure dispersion des particules de talc dans des matrices polymères, celles-ci doivent présenter une taille nanométrique non accessible par broyage. Apparaît alors comme une alternative au broyage la synthèse de silicate de magnésium comprenant deux étapes : une précipitation à pression atmosphérique conduisant à un produit amorphe, suivie d'une étape sous pression permettant de transformer le produit amorphe en produit cristallin. Les propriétés de surface des différents produits synthétisés lors de la première étape, essentielles lors des interactions silicate de magnésium-matrice polymère, ont été caractérisées par chromatographie gazeuse inverse. La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d a été déterminée pour des silicates de magnésium synthétisés, comparée avec celle du talc naturel et corrélée avec d'autres caractéristiques comme le volume des micro et méso-pores et la dispersibilité des solides dans l'eau.

Mots clés : énergie de surface, silicate de magnésium, amorphe, chromatographie gazeuse inverse

1. INTRODUCTION

Le talc est couramment utilisé par de nombreuses industries (caoutchouc, plastiques, peintures) comme charge minérale des matrices polymères. Il permet d'améliorer les propriétés du polymère, notamment le renforcement mécanique et l'effet barrière. Idéalement, il convient d'utiliser des particules de talc de taille nanométrique pour permettre une meilleure dispersion de cette charge dans le polymère. Or, la taille des particules de talc obtenues par broyage du talc naturel ne peut pas être inférieure au micromètre. La mise au point d'un procédé de synthèse de particules de talc nanométriques apparaît alors comme une alternative au broyage. Cette synthèse comporte deux étapes principales :

- une étape de précipitation du silicate de magnésium à pression atmosphérique conduisant à un produit amorphe.
- une étape sous pression permettant de transformer le produit amorphe en produit cristallin (Martin et al., 1999 ; Lebre, 2007).

Les produits étudiés ici sont uniquement les produits amorphes issus de l'étape de précipitation.

Une fois le produit synthétisé, il devient alors intéressant de mesurer ses propriétés de surface, essentielles dans l'établissement des interactions entre le silicate de magnésium et la matrice polymérique. La chromatographie gazeuse inverse (CGI) apparaît alors comme une technique d'analyse de surface permettant d'examiner la surface à l'échelle de molécules dites sondes. Cette

technique doit son nom au fait que l'on s'intéresse au solide contenu dans la colonne et non à l'échantillon injecté comme en chromatographie analytique classique.

1.1 Théorie de la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie

La chromatographie gazeuse inverse consiste à injecter des molécules de nature chimique parfaitement connue, appelées sondes, dans une colonne remplie avec le solide à étudier. Dans les conditions de dilution infinie (CGI-DI), quelques dizaines de microlitres de sondes à l'état gazeux sont injectées de manière à négliger les interactions entre sondes et ne considérer que les interactions entre une sonde isolée et la surface du solide. Ces conditions correspondent au début de l'isotherme d'adsorption appelé domaine de Henry. Les injections d'alcanes linéaires et de sondes polaires permettent d'accéder respectivement :

- à γ_s^d , la composante dispersive de l'énergie de surface, qui est une mesure de la capacité du solide à développer des forces de London,
- à γ_s^{sp} , la composante spécifique de l'énergie de surface, qui est une mesure des interactions polaires de type acide-base essentiellement.

La somme de ces deux composantes définit l'énergie de surface totale γ_s d'un solide (Fowkes, 1964) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad [1]$$

En CGI-DI, les paramètres fondamentaux sont le temps et le volume de rétention de la sonde, étroitement liés aux interactions entre la sonde et la surface du solide. Le volume net de rétention est relié au temps de rétention par la relation suivante :

$$V_n = Dj(t_r - t_0) \frac{T_c \eta_{T_a}}{T_a \eta_{T_c}} \quad [2]$$

où D est le débit de gaz vecteur mesurée à la sortie de la colonne, j le coefficient de James-Martin tenant compte de la compressibilité du gaz vecteur, t_r et t_0 respectivement les temps de rétention de la sonde et d'une molécule non retenue par la surface (classiquement du méthane), T_c et T_a la température de la colonne et la température ambiante, η_{T_a} et η_{T_c} les viscosités du gaz vecteur respectivement à la température ambiante et à la température de la colonne.

Thermodynamiquement, le volume net de rétention V_n est relié à la variation d'enthalpie libre d'adsorption ΔG_a^0 de la sonde injectée :

$$\Delta G_a^0 = -RT_c \ln V_n + C \quad [3]$$

où R est la constante des gaz parfaits et C une constante qui dépend de l'état de référence choisi.

Pour s'affranchir du calcul de cette constante C, on se base sur une observation commune à la chromatographie gaz/solide (Derminot, 1981) à savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le temps de rétention est une fonction exponentielle du nombre d'atomes de carbone. Le tracé de la variation du logarithme du volume de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c , pour $n_c \geq 4$, pour la série d'homologues chimiques, conduit à une droite dont la pente correspond à l'incrément d'énergie libre par groupement méthylène $\Delta G(\text{CH}_2)$. Cette pente permet alors de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d :

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G(\text{CH}_2))^2}{4N^2 a_{\text{CH}_2}^2 \cdot \gamma_{\text{CH}_2}} = \frac{\left(RT \ln \frac{V_{n+1}}{V_n} \right)^2}{4N^2 a_{\text{CH}_2}^2 \cdot \gamma_{\text{CH}_2}} \quad [4]$$

où V_{n+1} et V_n sont les volumes de rétention d'alcanes linéaires respectivement à n+1 et n atomes de carbone, N la constante d'Avogadro, a_{CH_2} l'aire d'un groupement méthylène adsorbé à la surface d'un solide, soit $0,06 \text{ nm}^2$, γ_{CH_2} l'énergie de surface du polyéthylène, déterminée à partir de la formule $\gamma_{\text{CH}_2}(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}) = 35,6 - 0,058(T - 20)$ avec T, température en °C (Dorris et al., 1980).

Un solide n'est jamais plan à l'échelle de la molécule sonde. Il peut présenter des défauts de surface de type marches cristallines, dislocations, plans cristallins manquants, pores, ... Tous ces défauts peuvent être à l'origine d'effets d'exclusion de taille rencontrés lors de l'injection de sondes alcanes

encombrées stériquement. Autrement dit, une sonde encombrée stériquement a accès à une surface plus réduite que son homologue linéaire, sur un solide non plan à l'échelle moléculaire.

L'injection de molécules stériquement encombrées, comme des alcanes cycliques, permet d'accéder à une mesure de la rugosité de surface. Expérimentalement, est injectée une série d'alcanes cycliques avec un nombre d'atomes de carbone croissant.

Dans le cas d'une surface non plane à l'échelle moléculaire, la droite des alcanes cycliques se situe en dessous de celle des alcanes linéaires. Ce phénomène a précédemment été observé dans le cas de silices synthétiques cristallines de structure lamellaire, la H-Magadiite. Dans le cas de ces silices, la rugosité de surface est attribuée à des plans cristallins manquants en bordure de feuillets qui créent des anfractuosités. A l'inverse, dans le cas d'une silice pyrogénique HDK N20 produite par la société Wacker-Chemie GmbH, plane à l'échelle moléculaire, la droite des alcanes et celle des alcanes cycliques sont confondues (Balard et al. 2000).

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Procédé de synthèse du solide

2.1.1 La réaction de précipitation

Elle consiste à faire réagir du métasilicate de sodium pentahydraté, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en solution dans de l'eau distillée et du chlorure de magnésium hexahydraté, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mis en solution dans de l'acide chlorhydrique (1 mol/L), selon la réaction suivante :



Dans nos expériences, le taux d'hydratation du silicate de magnésium est compris entre 4,6 et 5,6. Les deux réactifs proviennent de chez VWR. Les réactifs sont en conditions stoechiométriques. L'addition d'HCl permet d'équilibrer la solution en termes d'ions Cl⁻. Le volume total de solution est de 1L.

La synthèse est réalisée dans une cuve équipée de quatre chicanes, à température ambiante et sous une vitesse d'agitation de 600 tr.min⁻¹. Le mobile d'agitation est une hélice à quatre pales carrées en PTFE.

Trois modes d'addition sont mis en œuvre : l'addition goutte à goutte et l'addition rapide du chlorure de magnésium dans le métasilicate de sodium, et l'addition simultanée des deux réactifs. Dans le premier cas, l'addition de la solution de chlorure de magnésium se fait au goutte-à-goutte avec un débit de $5,01 \pm 0,45 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ par l'intermédiaire d'une burette. La durée de la synthèse, pendant laquelle la suspension est sous agitation, est de 210 minutes. Le deuxième mode d'addition est peu différent du premier. Dans ce cas-là, la solution de chlorure de magnésium est ajoutée instantanément dans la cuve contenant le métasilicate de sodium. Dans le troisième mode d'addition, les deux réactifs sont ajoutés simultanément par l'intermédiaire d'un système de pré-mélangeur cylindrique. Les solutions de réactifs sont véhiculées jusqu'aux entrées du pré-mélangeur par des pompes péristaltiques. Les débits d'entrée sont respectivement de $125,25 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la solution de métasilicate de sodium et de $81,30 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la solution de chlorure de magnésium. En sortie du pré-mélangeur, la suspension est coulée dans la même cuve sous agitation. Un volume de 100 mL d'eau distillée est introduit dans la cuve avant le début de la synthèse. Une sonde ultrasonore peut être fixée au pré-mélangeur pour réaliser la synthèse sous ultrasons ($f=20 \text{ kHz}$).

Suite à la synthèse, le produit est filtré et lavé pour éliminer le sel formé au cours de la réaction. Le lavage est effectué à l'eau. Le produit subit quatre cycles de filtration/lavage.

Afin de caractériser le produit amorphe issu de l'étape de précipitation, le gâteau issu des étapes de filtration/lavage est ensuite séché à l'étuve (100°C, environ 15 heures). En moyenne, pendant l'étape de séchage, le produit perd 76% de sa masse. Le produit sec se présente sous la forme d'agglomérats.

Ces agglomérats sont cassés lors de l'étape de broyage qui est réalisée dans un moulin à café pendant 10 secondes.

2.1.2 Les échantillons analysés

Notre choix s'est porté sur des échantillons de solide amorphe issus de différents protocoles de précipitation (Tableau 1). Nous avons choisi comme concentration de référence C_0 la concentration en chlorure de magnésium égale à $1,47 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la présentation des résultats.

Tableau 1 : Conditions opératoires du procédé de synthèse des échantillons analysés.

Essai	Mode d'addition	$C=[\text{MgCl}_2]$ (mol.L^{-1})	C/C_0
1	Addition lente	1,47	1
2	Addition rapide	1,47	1
3	Pré-mélangeur+US	1,47	1
4	Pré-mélangeur+US	2,21	1,5
5	Pré-mélangeur+US	0,73	0,5
6	Pré-mélangeur	0,73	0,5

Nous avons comparé ces solides à un échantillon de talc naturel noté talc00 issu de la carrière de Trimouns en Ariège, dont une des caractéristiques est la très grande lamellarité.

2.2 Les techniques de caractérisation

2.2.1 Test de dispersion

Les solides secs et broyés sont dispersés dans de l'eau contenue dans la cellule de mesure d'un granulomètre laser (Mastersizer 2000, Malvern). Les distributions de taille sont mesurées à des intervalles de temps réguliers de 10 secondes. Les ultrasons sont utilisés pendant le test. Une très bonne dispersibilité correspond à un diamètre médian identique ou inférieur à celui mesuré pendant la précipitation, une dispersibilité moyenne à un diamètre médian supérieur à celui mesuré pendant la précipitation et une mauvaise dispersibilité à un diamètre médian très largement supérieur à celui mesuré pendant la précipitation.

2.2.2 Mesure des volumes micro et méso-poreux

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote par le solide est obtenue avec un appareil Micromeritics ASAP 2010 après dégazage du solide à 250°C pendant 24 heures. Le volume méso-poreux est calculé en appliquant la méthode Barret, Joyner et Halenda dans le domaine de désorption de l'isotherme. Le volume micro-poreux est calculé en appliquant la méthode t-plot dans le domaine d'adsorption de l'isotherme.

2.3 Conditions d'analyse CGI

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe Hewlett Packard 7890, muni de deux détecteurs à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'hélium. Les injecteurs et détecteurs sont chauffés à 170°C . Les colonnes sont des tubes en acier inoxydable de 1/4" de diamètre et de 10 et 20 cm de longueur. La masse de silicate de magnésium utilisée est choisie de manière à obtenir une perte de charge au travers de la colonne inférieure à 1 bar sous un débit de gaz de 30 mL/min . Une partie du silicate de magnésium peut éventuellement être remplacée avec des billes de verre inertes en vue de diminuer la perte de charge. La colonne est alors conditionnée à 200°C pendant une nuit avant d'être analysée. Les alcanes utilisés sont fournis pour la société Aldrich et présentent des puretés supérieures à 99%.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Analyses de surface par adsorption d'azote et dispersion dans l'eau

Le tableau 2 indique les volumes micro et méso-poreux déterminés par adsorption d'azote pour les différents échantillons de silicate de magnésium, ainsi que l'état de dispersion des solides dans l'eau.

Tableau 2 : Volumes micro et méso-poreux et dispersibilité dans l'eau en fonction de la nature du silicate de magnésium synthétique.

Essai	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,12	0,12	0,04	0,10	0,03	0,09
$V_{\text{méso}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,15	Pas de méso-pores	Pas de méso-pores	0,34	0,27	0,47
Dispersibilité dans eau	Très bonne	Très bonne	Moyenne	Moyenne	Mauvaise	Moyenne

On peut observer que tous les solides présentent des micro-pores. Cependant, le volume micro-poreux dépend des paramètres opératoires. En revanche, seuls les solides 2 et 3 ne présentent pas de méso-porosité dans leur structure. Les silicates de magnésium amorphes sont composés de particules primaires agglomérées. Ces agglomérats dits primaires peuvent, dans certains cas, être eux-mêmes agglomérés formant ainsi des agglomérats secondaires. La méso-porosité, dans les cas où elle existe, serait située entre les agglomérats primaires, à l'intérieur des agglomérats secondaires. La micro-porosité serait quant à elle située entre les particules primaires, à l'intérieur des agglomérats primaires. Les solides 1 et 2 présentent une très bonne dispersion alors que le solide 5 présente une très mauvaise dispersion.

3.2 Détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface

3.2.1 Composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d mesurée avec une série d'alcane linéaires

La figure 1 compare les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d des silicates de magnésium amorphes étudiés à celle du talc naturel (talc-00). L'incertitude de la mesure de $\pm 4 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ est reportée sur la figure 1.

En premier lieu, il est à noter une valeur relativement élevée du γ_s^d pour le talc naturel ($188 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) (Figure 1). Ce dernier est composé de deux types de surface, les surfaces basales de plus grande dimension et les latérales dans un plan perpendiculaire aux précédentes. Ces dernières sont beaucoup plus énergétiques. La CGI-DI étant surtout sensible aux sites de haute énergie, le γ_s^d mesuré reflète essentiellement l'énergie des surfaces latérales et non l'énergie moyenne de la surface du talc. Ces surfaces latérales conduisent à un γ_s^d mesuré beaucoup plus élevé en CGI-DI que celui mesuré par des techniques comme l'ascension capillaire qui détermine un γ_s^d moyen. En effet, le talc lamellaire étant composé majoritairement de surfaces basales, celles-ci tendent à diminuer l'énergie mesurée en ascension capillaire par rapport à celle mesurée en CGI-DI. D'autre part, la valeur mesurée en CGI-DI, conforme à celles de la littérature, est typique des solides lamellaires. Les alcanes linéaires, peuvent s'introduire entre les feuillet à la surface du solide au niveau d'un plan cristallin manquant, ils se retrouvent alors au contact de deux surfaces (l'une en dessus, l'autre en dessous), ce qui tend à surestimer la valeur du γ_s^d par rapport aux valeurs résultant de la simple adsorption sur une surface. L'intercalation de la sonde entre deux feuillet reste un phénomène d'adsorption et les équations de base de la CGI-DI restent valables

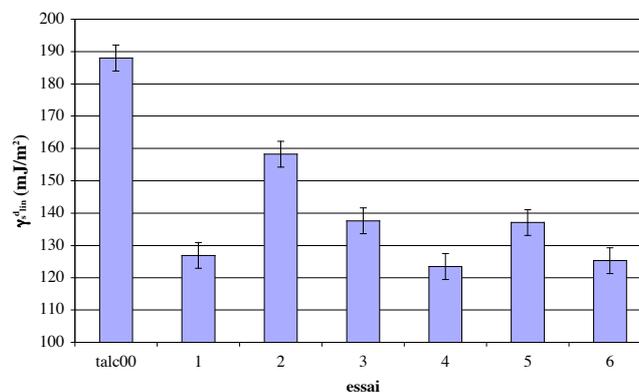


Figure 1 : Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface à 170°C en fonction de la nature du solide.

Si l'on compare le talc naturel et les silicates de magnésium synthétiques, malgré l'absence de la structure lamellaire dans ces derniers, tous conduisent à des valeurs de γ_s^d inférieures à celle du talc naturel mais malgré tout très élevées, supérieures à 100 mJ/m², par exemple 158 mJ/m² pour le silicate de magnésium obtenu lors de l'addition rapide ou encore des valeurs autour de 140 mJ/m² pour le silicate de magnésium amorphe obtenu en pré-mélangeur avec ultrasons (Figure 1). Les sondes CGI linéaires, peu encombrées stériquement, semblent aptes à s'insérer entre les différentes associations de particules, elles se retrouvent alors au contact de plusieurs surfaces à l'origine des valeurs élevées de γ_s^d .

Une comparaison a été réalisée en fonction des paramètres opératoires (Figure 2). Si l'on compare les modes d'addition (flèche verticale en pointillés), l'addition rapide est plus propice à l'obtention d'un γ_s^d élevé. Dans le pré-mélangeur, d'une part si l'on considère les synthèses réalisées avec un rapport C/C₀ de 0,5 (flèche verticale en trait plein), l'ajout d'ultrasons contribue à l'augmentation du γ_s^d . D'autre part, en présence d'ultrasons, les rapports C/C₀ de 0,5 et 1 sont favorables à l'obtention d'un γ_s^d plus élevé que le rapport 1,5.

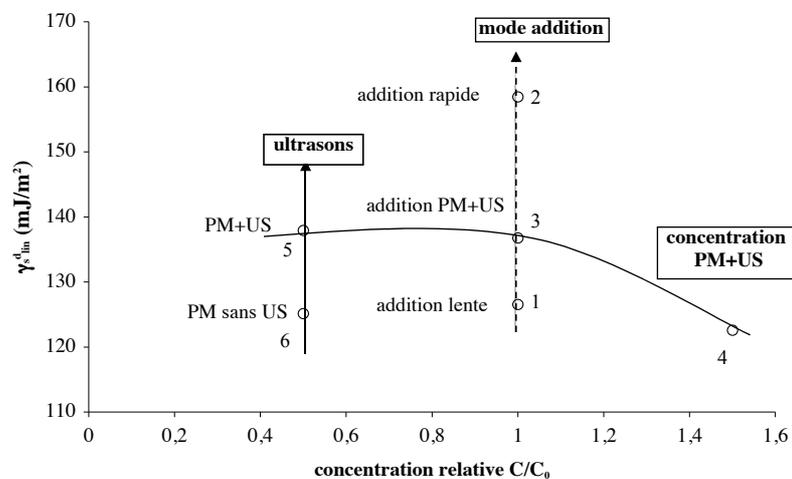


Figure 2 : Composante dispersive de l'énergie de surface mesurée à 170°C en fonction des paramètres opératoires (PM = pré-mélangeur ; US = ultrasons).

Si l'on relie ces résultats à ceux d'adsorption d'azote (Tableau 2), on peut supposer que l'arrangement des particules primaires et des agglomérats primaires et secondaires et donc la création de méso et micro-pores induit des composantes dispersives d'énergie de surface différentes. Ainsi on peut observer que les essais 2 et 3 n'ont pas de méso-pores dans leur structure et présentent des valeurs de composante dispersive d'énergie de surface γ_s^d élevées. Par conséquent, les sondes linéaires accèderaient facilement à la micro-porosité (Figure 3a). Or les sites présents sur les micro-pores sont les plus actifs et conduiraient aux valeurs les plus élevées de composantes dispersives d'énergie de surface γ_s^d . En revanche, les solides 1, 4 et 6 ont des méso-pores dans leur structure. Les sondes linéaires accèderaient donc plus facilement à la méso-porosité qu'à la micro-porosité (Figure 3b). Cependant, les sites présents sur les méso-pores sont moins actifs que ceux situés sur les micro-pores, c'est pourquoi la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d serait plus faible.

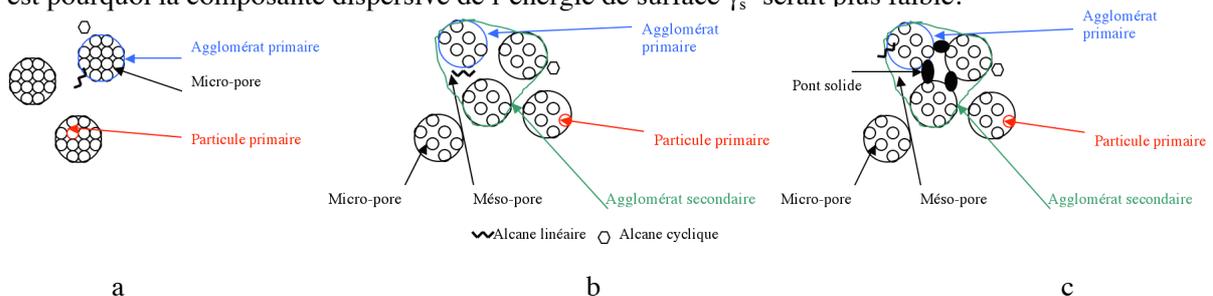


Figure 3 : Structures poreuses des silicates de magnésium synthétisés (a : sans méso-porosité ; b : avec méso-porosité, c : avec ponts solides)

Il est à noter que le solide 5 possède une composante dispersive d'énergie de surface plus élevée que les solides 1, 4 et 6 alors qu'il a une méso-porosité équivalente. En parallèle à ces analyses, des tests de dispersion de ces silicates de magnésium ont été effectués dans de l'eau à 20°C sous ultrasons. La figure 4 présente les distributions granulométriques des solides 4 et 5 à t_0 et après 5 minutes de sonication. On peut voir que le solide 5 ne se disperse pas correctement. Les autres solides 1 et 6 ont un comportement analogue au solide 4. Cette mauvaise dispersion peut s'expliquer par la présence de ponts solides plus rigides entre les agglomérats. Ces ponts cristallins pourraient constituer des sites d'adsorption potentiellement responsables du γ_s^d élevé du solide 5.

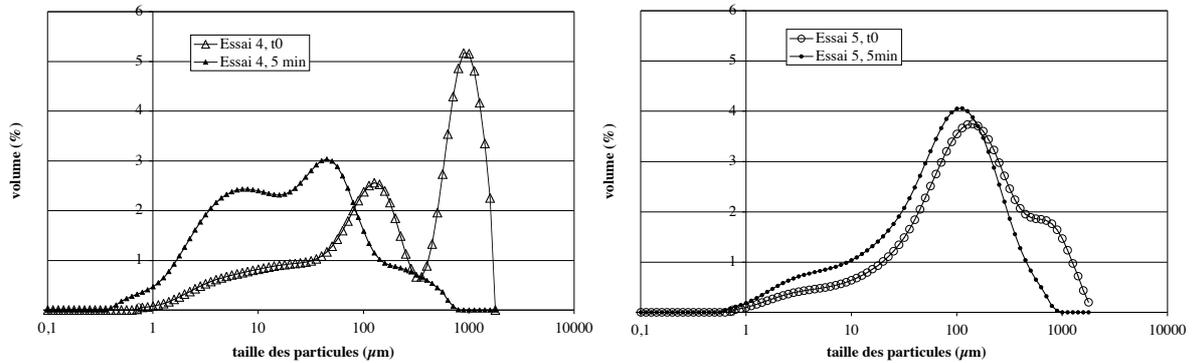


Figure 4 : Distributions de tailles des particules des solides 4 et 5 redispersés dans de l'eau, sous ultrasons.

3.2.2 Influence de la morphologie de surface

Pour l'ensemble des solides étudiés, la droite des alcanes cycliques se situe en dessous de celle des alcanes linéaires, la figure 5 illustre ce phénomène en particulier pour l'essai 6 mais des figures comparables sont obtenues pour les autres silicates de magnésium. Les alcanes cycliques du fait de leur encombrement stérique accèdent à une surface plus faible que les alcanes linéaires. Ce phénomène d'exclusion de taille semble généré par l'arrangement des particules en agglomérats primaires et secondaires. La porosité inter-agglomérats primaires ou particules primaires est donc globalement moins accessible aux alcanes cycliques.

Il est à noter que pour les alcanes cycliques, de par leur structure, tous les atomes de carbone n'interagissent pas sur la surface du solide. Brendlé et al. (1997) ont calculé un paramètre χ_t , basé sur les indices de topologie de Wiener, pour décrire l'alcane cyclique. Ce paramètre χ_t traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule cyclique. Il est égal à 5,09 ; 6,15 et 7,32 respectivement pour les cyclopentane, cyclohexane et cycloheptane.

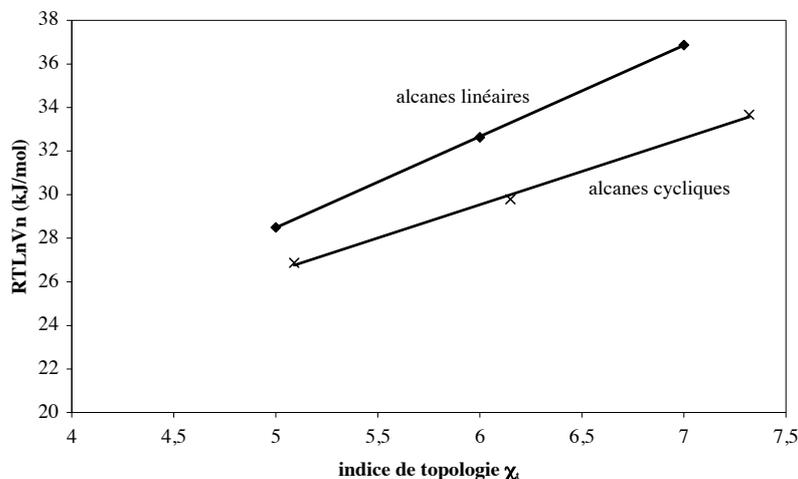


Figure 5 : Influence de la morphologie de surface sur l'adsorption de sondes alcanes linéaires ou cycliques (essai 6).

4. CONCLUSIONS

La composante dispersive d'énergie de surface mesurée par CGI pour des silicates de magnésium amorphes synthétisés par précipitation présente des valeurs relativement élevées comparables dans certains cas à celle du talc naturel. Ces valeurs élevées sont principalement dues à la structure des solides qui est constituée d'agglomérats multi-échelles générant des volumes méso et microporeux et donc des sites d'adsorption de différentes énergies pour les sondes alcanes.

L'accès à la surface pour des alcanes cycliques est plus faible que celle des alcanes linéaires, du fait de l'encombrement stérique des sondes cycliques. Les effets d'exclusion de taille mis en évidence par ces sondes résultent également de l'agglomération des particules.

Par ailleurs, il a été montré qu'il n'existe pas de relation entre la surface spécifique ou le diamètre médian et la composante dispersive de l'énergie de surface.

REFERENCES

BALARD H., BRENDLE E., PAPIRER E., Determination of the acid-base properties of solid surfaces using Inverse Gas Chromatography: Advantages and limitations in Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology, Vol. 2, 299-316 (2000).

BRENDLE E., PAPIRER E., A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation, 1. method of evaluation. Journal of colloid and interface science, Vol. 194, 207-216, (1997).

DERMINOT J., Physicochimie des polymères & surfaces par chromatographie en phase gazeuse. Collection de l'ANRT, Paris, p 9, (1981).

DORRIS G.M., GRAY D.G., Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers, J. Colloid Interface Sci., Vol. 77, 353-362, (1980).

FOWKES F. M., Attractive forces at interfaces, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 56, 40-52, (1964).

LEBRE C., Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels. Thèse de doctorat. Thèse de l'Université de Toulouse III (2007).

MARTIN F., FERRET J., LEBRE C., PETIT S., GRAUBY O., BONINO J.P., ARSEGUEL D., DECARREAU A., Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kérolites. Brevet d'invention français FR2903682 – A1- 2006.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet ANR-09-MAPR-0017. Les auteurs remercient également Mme M.-A. Piquemal, Mme H. Leroy et Mme J. Ferret de la société Imerys Talc pour les analyses réalisées sur les solides.