

14/85

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

1 ed

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHÈQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

PREPARATION DU GEL DE SILICE

A PARTIR DE

TETRA-ETHYLE ORTHO SILICATE

Proposé par :

D. LYAKOV

Etudié par :

M.A. YADALLEE

Dirigé par :

D. LYAKOV

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

PREPARATION DU GEL DE SILICE
A PARTIR DE
TETRA-ETHYLE ORTHO SILICATE

Proposé par :

D. LYAKOV

Etudié par :

M.A. YADALLEE

Dirigé par :

D. LYAKOV

PROMOTION : JUIN 85

_/)/)_embres du Jury

-Président:

M. BELABBES :

-Professeur et directeur de
la post-graduation et de la
recherche scientifique à
l'E.N.P.A.

-Examineurs:

M. BENDJAMA
Mme. CHARCHARI
Mme. YAGOUB
M. LYAKOV

Maitre assistant à l'E.N.P.A
Maitre assistante à l'E.N.P.A.
Maitre assistante à l'E.N.P.A.
Maitre de conférence à l'ENPA.

-oOo- D E D I C A C E S -oOo-

- - - - -

Je dédie ce modeste ouvrage à

- la mémoire de mon très regretté père
- ma très chère mère
- mes frères et soeurs
- mes grandmères

Je dédie également ce modeste travail à tous ceux qui
me sont très chers.

-°°°- R E M E R C I E M E N T S -°°°-

- - - - -

Le travail a été effectué au laboratoire du département de génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique .

Pour m'avoir guidé tout au long de mon travail et pour m'avoir prodigué ses précieux conseils, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur LYAKOV, maître de conférence à l'E.N.P.A.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le professeur BELABBES, directeur de la post-graduation et de la recherche scientifique à l'E.N.P.A., pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué à ma formation de l'U.S.T.H.B. à l'E.N.P.A.

En dernier lieu mes remerciements vont à toutes les personnes ayant apporté leurs aides efficaces et sympathiques, d'une manière ou d'une autre, pour l'élaboration de cet ouvrage.

Introduction

PARTIE THEORIQUE.

Chapitre I - Réactions d'hydrolyse et de polycondensation des alcoxysilanes.....

I.1- Généralités.....

I.2- L'hydrolyse et la polycondensation des alcoxysilanes

I.3- Influence des paramètres sur l'hydrolyse et polycondensation.....

I.3.1- Modification de la cinétique de la réaction..

I.3.2- La séquence ou l'ordre d'addition des réactifs dans un système multicomposé.....

I.3.3- Les effets post-mélangeage.....

Chapitre II - Méthode de préparation du verre à partir des alcoxysilanes par voie de gel.....

II.1- Généralités

II.2- Formation des verres multicomposés à partir des alcoxysilanes.....

II.2.1- Homogénéité du gel.....

II.2.2- Formation de gel multicomposé.....

II.2.3- Traitement thermique-Concersion du gel en verre.....

PARTIE EXPERIMENTALE.

Chapitre I - Préparation du gel.....

I.1- Produits chimiques utilisés.....

I.2- Mode opératoire de préparation du gel.....

I.3- Méthode de mesure du temps de gélification.....

I.4- Séchage.....

I.5- Interprétation.....

Chapitre II. - Détermination du rapport $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$:
 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

II.1- Mode opératoire.....

<u>Chapitre III</u> - Influence de certains paramètres sur le temps de gélification.....	
III.1- Généralités.....	
III.2- L'influence du pH.....	
III.3- Influence des catalyseurs.....	31
III.3.1- Mode opératoire.....	31
III.3.2- Résultats expérimentaux.....	37
III.3.3- Discussion.....	38
<u>Chapitre IV</u> Influence des différents facteurs sur la teneur en silice dans le gel.....	44
IV.1- Analyse thermique différentielle(ATD).....	44
IV.1.1- Principe de l'ATD.....	44
IV.1.2- Mode opératoire.....	44
IV.1.3- Résultats et interprétation.....	45
IV.1.4- Calcul de perte maximale en poids (%).....	45
IV.2- Détermination de la teneur en silice.....	48
IV.2.1- Résultats expérimentaux.....	48
IV.2.2- Discussion.....	53
<u>Chapitre V</u> - Etude de la structure du gel par infra-rouge...	54
V.1- généralités.....	54
V.2- Mode opératoire.....	54
V.3- Résultats et discussion	54
<u>Conclusion générale</u>	62

SOMMAIRE (Tableaux)

		Page
Tableau n° 1	-Constantes de vitesse (k) de l'hydrolyse des différents alcoxy-silanes à 20°C (cat. acide).....	
Tableau n° 2	-Renseignements sur les produits chimiques utilisés.....	20
Tableau n° 3	-Détermination du rapport molaire TEOS: H ₂ O : C ₂ H ₅ OH.....	26
Tableau n° 4	-Détermination de la courbe de miscibilité	27
Tableau n° 5	-Temps de gélification en fonction du pH avec catalyseur NH ₄ F(0,5gF-/l).....	33
Tableau n° 6	-Temps de gélification fonction du pH avec catalyseur NH ₄ F(0,25gF-/l).....	34
Tableau n° 7	-Temps de gélification en fonction du pH avec catalyseur NH ₄ F(0,1gF-/l).....	35
Tableau n° 8	-Temps de gélification en fonction du pH avec catalyseur NH ₄ Cl (0,5gCl-/l).....	36
Tableau n° 9	-Temps de gélification en fonction du pH avec catalyseur HF (0,5gF-/l).....	37
Tableau n° 10	-Temps de gélification en fonction du rapport TEOS:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH avec catalyseur NH ₄ F (0,5gF-/l).....	41
Tableau n° 11	-Teneur en SiO ₂ dans le gel en fonction du rapport molaire TEOS-H ₂ O-C ₂ H ₅ OH catalyseur NH ₄ F (0,5gF-/l), pH=3,55....	48
Tableau n° 12	- Teneur en SiO ₂ dans le gel en fonction des différentes concentrations de NH ₄ F.....	48
Tableau n° 13	-Teneur en SiO ₂ dans le gel en fonction du pH avec catalyseur HF (0,5gF-/l)....	49
Tableau n° 14	-Teneur en SiO ₂ dans le gel en fonction du pH avec catalyseur NH ₄ F (0,5gF-/l)..	49

-SOMMAIRE-(Figures)

Page

Figure: 1	-Effet du rapport $H_2O/Si(OC_2H_5)_4$ sur la teneur en SiO_2	7
Figure: 2	-Effets de dilution, température et vieillissement sur la teneur en SiO_2	7
Figure: 3	-Chromatogramme de la solution $Si(OEt)_4$ -MeOH- H_2O -Et OH 30mn après l'ajout de (a) eau distillée (b) eau acidulée (c) eau alcaline.....	7
Figure: 4	-Hydrolyse des différents silanes.....	12
Figure: 5	-Dispositif de préparation du gel.....	21
Figure: 6	-Diagramme ternaire $Si(OC_2H_5)_4-H_2O-C_2H_5OH$ Courbe de miscibilité.....	28
Figure: 7	-Temps de gélification en fonction du pH à différentes concentrations de $F^-(NH_4F)$	38
Figure: 8	-Temps de gélification en fonction du pH à différents types de catalyseurs(NH_4F, HF, NH_4Cl).39	39
Figure: 9	-Temps de gélification en fonction du rapport $TEOS:H_2O:C_2H_5OH$	42
Figure:10	-Courbe ATD, TGD et TG d'un gel obtenu avec HCl à température ambiante à pH=3,5 Rapport molaire $TEOS:H_2O:C_2H_5OH : 1 : 9 : 6$	46
Figure:11	-Courbes ATD, TGD, et TG d'un gel obtenu avec $NH_4F(0,5gF-/l)$ à température ambiante à pH=3,5 Rapport molaire $TEOS:H_2O: C_2H_5OH = 1:9,5:6$	47
Figure:12	-Teneur en SiO_2 dans des gels traités à $1000^\circ C$ en fonction des différents rapports $Si(OC_2H_5)_4-H_2O-C_2H_5OH$ (catalyseur NH_4 0,5 gF-/l pH = 3,55).....	50
Figure:13	-Teneur en SiO_2 dans des gels traités à $1000^\circ C$ en fonction des différentes concentrations de NH_4F à pH = 2,3 et pH = 7,3.....	51
Figure:14	-Teneur en SiO_2 dans des gels traités à $1000^\circ C$ en fonction du pH avec différents catalyseurs..	52

Figure:15	-Spectres IR des gels formés à même pH=3,8 séchés à 40°C avec différents catalyseurs(HCl, HF, NH ₄ F)..	55
Figure:16	-Spectres IR des gels formés à pH=2,3 avec différentes concentrations de F-(NH ₄ F) traités à 40°C.....	56
Figure:17	-Spectres IR des gels formés aux différents pH avec NH ₄ F traités à 1000°C.....	57
Figure:18	-Evolution dans les spectres IR d'un gel en fonction de la température de traitement.....	58
Figure:19	- Spectres IR d'un précipité traité à 40°C et 1000°C.....	59

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

وزارة التعليم العالي

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département: Génie chimique

مصنعة

Promoteur : D. Lyakov

موجه

Elève Ingénieur : .. Yadallee

تلميذ مهندس

الموضوع: تحضير هيدروجيل السيليكا من تيترا إيثيل أورثوسيليكات $Si(OC_2H_5)_4$ (الميلخص): هيدروجيل السيليكا يحضر بكمية وبالكثافة المصنعة $Si(OC_2H_5)_4$ لقد تتبعنا تأثير بعض العناصر كـ pH وأثر الجواز والعلاقة $TEOS : C_2H_5OH : H_2O$ على وقت التجمد والحالة الفيزيائية وقد أجريت دراسة معمقة عن أثر الشاردة السالبة للحديد (F^-) خاصة لقيمات الـ pH المنخفضة. وأخيراً فخص شكل الهيدروجيل بمساعدة الاسبكتروسكوبي ما فوق الحمراء.

Sujet: Préparation du gel de silice à partir de tétraéthyle orthosilicate.

Résumé: Le gel de silice a été préparé par l'hydrolyse et polycondensation de tétraéthyle orthosilicate (TEOS). On a suivi l'influence de certains paramètres tels que le pH, l'effet des catalyseurs, le rapport $TEOS : H_2O : C_2H_5OH$ sur le temps de gélification et la texture du gel. Une étude approfondie de l'effet de l'ion F^- surtout à faible pH a été effectuée. Enfin la structure des gels a été examinée par l'IR.

Subject: Preparation of silicagel from tetraethyl orthosilicate.

Summary: Silicagel was prepared by hydrolysis and polycondensation of tetraethylorthosilicate (TEOS). The influence of certain parameters such as pH, catalytic effect, $TEOS : H_2O : C_2H_5OH$ ratio on the gelling time and texture of gel was studied. The effect of F^- ion especially at low values of pH has been investigated. Finally, the structure of gels was examined by IR-Spectroscopy.

- Introduction -

A l'heure actuelle, la technique de préparation d'une gamme de matériaux par voie de gel a suscité un intérêt considérable sur le plan scientifique et technologique. Elle permet d'élaborer les matériaux qu'on ne peut pas obtenir par les méthodes conventionnelles. Elle offre certains avantages tels que:

- une plus basse température de synthèse.
- une bonne homogénéité à l'échelle atomique et moléculaire.
- une grande pureté des matériaux synthétisés.

Actuellement, les gels préparés à partir des alcoxy silanes et autres alcoxydes de métaux sont utilisés pour les dépôts des couches minces, les fibres optiques, supports des catalyseurs, membranes, lentilles et d'autres produits vitreux, céramiques ou vitro-céramiques.

Le présent sujet traite la préparation du gel de silice par hydrolyse et polycondensation de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) dans un mélange éthanol-eau. Le but est d'examiner certains facteurs importants qui influent sur la gélification. Une plus grande partie de l'étude est consacrée à l'étude de l'effet catalytique d'ion fluorure.

-oOo- P A R T I E T H E O R I Q U E -oOo-

CHAPITRE I

REACTIONS D'HYDROLYSE ET DE POLYCONDENSATION DES
ALCOXYSILANES

I.1 Généralités.

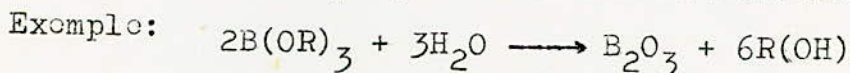
La préparation d'un gel à base de silice peut être effectuée par deux voies classiques :

- a) par la destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions de métaux ajoutés sous forme de solutions aqueuses de sels
- b) par hydrolyse et polycondensation des composés organo-métalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

Les deux méthodes aboutissent à des matériaux non-cristallins contenant des quantités importantes d'eau et/ou des résidus organiques qui peuvent être éliminés par des traitements de séchage appropriés (1). Ces matériaux sont plus ou moins hydratés et présente un système poreux très développé. On les désigne sous le nom de gels (2). Le gel dénote aussi un corps amorphe par rapport à la diffraction des rayons X (3).

Le terme sol dénote un milieu liquide dans lequel des particules de diamètre souvent inférieur à 1000 \AA sont dispersées (4). Les alcoxydes de métaux sont des composés organo-métalliques de formule générale $M(OR)_n$ ou M représente le métal (Si, B, Al, Ti...), R le radical alkyle ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$...) et n la valence du métal M. Les alcoxydes du silicium sont appelés alcoxysilanes, $\text{Si}(OR)_4$.

Les alcoxydes de métaux, à l'exception des alcoxysilanes, s'hydrolysent en général assez vigoureusement en présence d'eau pour former des oxydes et des hydroxydes. Ces matériaux obtenus sous forme de particules ne sont plus utiles pour des réactions de polycondensation ultérieures.

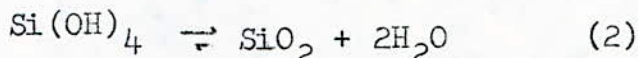
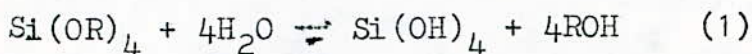


Les alcoxysilanes, par contre, donnent lieu à un autre type de réaction d'hydrolyse; ils ne forment ni des oxydes ni des hydroxydes même en présence d'un excès d'eau. Il y a plutôt formation d'un complexe soluble où les groupes -OH ou -OR coexistent en nombre important (5).

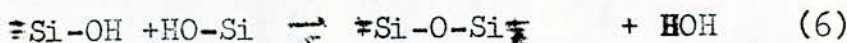
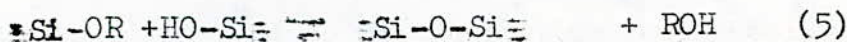
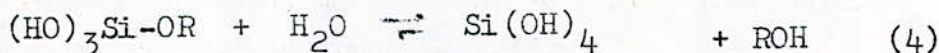
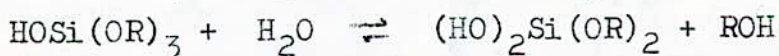
Pour cette raison, la plupart des articles publiés sur le gel concerne le système de silice.

I.2 L'hydrolyse et la polycondensation des alcoxysilanes

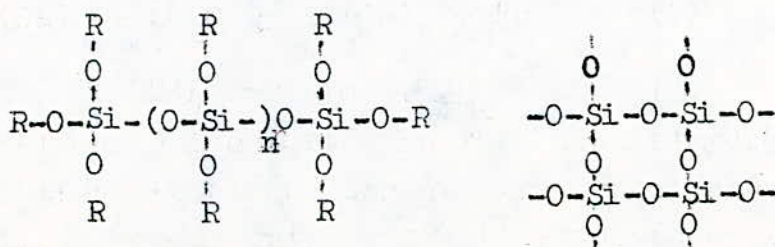
L'hydrolyse et la polycondensation des alcoxysilanes, $\text{Si}(\text{OR})_4$ sont souvent décrites schématiquement comme suit :



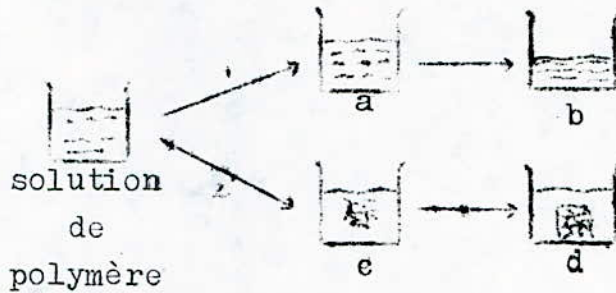
Les réactions qui ont lieu en fait dans l'hydrolyse d'une solution alcoolique des alcoxydes sont plus compliquées. Les réactions concurrentes entre l'hydrolyse et la condensation conduisent à différents types d'intermédiaires (espèces partiellement hydrolysées) (6) en commençant par les oligomères d'acides siliciques ou des oligomères d'esters et se terminant par la formation d'un gel.



Les réactions (3) et (4) concernent l'hydrolyse et celle de (5) et (6) la condensation (7). Ces réactions conduisent à des chaînes siloxanes (3) ou à des réseaux tri-dimensionnels.



Il existe deux types de gélification indiqués sur le schéma suivant :



Dans le premier type, la polycondensation initiale produit des espèces polymériques (a) et le système peut être gelé par évaporation du liquide excédant. Dans le second type, les réactions chimiques, qui conduisent à la polycondensation et formation d'un réseau, se poursuivent dans le liquide. Un réseau inorganique est formé progressivement par les espèces actives en éliminant les groupes organiques de la structure par réaction chimique (c). Si la vitesse de réaction est telle que la continuité est maintenue, le gel sera effectivement formé et se contracte dans le liquide (d) (4).

I.3 Influence des paramètres sur l'hydrolyse et polycondensation.

Les cinétiques et l'interaction de l'hydrolyse et de polycondensation sont influencés par plusieurs paramètres; ce qui influe donc sur la structure du réseau gel-polymère.

Ces paramètres sont:

I3.1 Modification de la réaction

- a) Le choix du composé de départ et du milieu hôte
- b) Le rapport eau/alcoxyde
- c) La séparation moléculaire par la dilution
- d) L'influence de la température
- e) L'effet du pH
- f) L'influence des catalyseurs

I.3.2 La séquence ou l'ordre d'addition des réactifs dans un système multicomposé.

I.3.3 Les effets post-mélangeage qui sont

(1) le vieillissement

(11) le traitement thermique (temps, température, l'atmosphère).

I.3.1 Modification de la cinétique de la réaction

(a) Influence des composés du départ et du milieu hôte

La polycondensation (eq.5) nécessite la diffusion des espèces partiellement hydrolysées, qui est affectée à son tour par la taille de groupes alkyles. Donc pour un alcoxyde de type $M(OR)_n$, la vitesse d'hydrolyse sera affectée par l'effet stérique des groupes alkyles C_xH_{2x+1} . Les gels obtenus auront une différente constitution. En général, des radicaux R inférieurs donnent des plus grandes unités de polymères, contenant ainsi un pourcentage d'oxyde (SiO_2) plus élevé (6).

Aelion et coll. ont étudié l'influence des radicaux R sur la vitesse d'hydrolyse des tetra-alcoxysilanes, $Si(OR)_4$. Le tableau 1 regroupe quelques résultats de leur expériences.

Tableau I : Constantes de vitesse (K) de l'hydrolyse $Si(OR)_4$ à 20°C (cat. acide) (7).

R	$K \cdot 10^2 (l \text{ mol}^{-1} s^{-1} (H^+)^{-1})$
C_2H_5	5,1
C_4H_9	1,9
C_6H_{13}	0,83
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2$	0,30

Les constantes de vitesse (k) de l'hydrolyse catalysée par H^+ diminuent donc d'une façon importante avec l'augmentation de la longueur de la chaîne R (7).

Le milieu hôte affecte aussi la vitesse d'hydrolyse des espèces réactives. Pour la même raison citée ci-dessus (effet stérique de R), les produits d'hydrolyse obtenus à partir des alcools inférieurs ont une teneur en oxyde plus élevée, indiquant ainsi un plus grand domaine de polycondensation. (6) .

En général, l'hydrolyse d'un alcoxy silane $\text{Si}(\text{OR})_n$ réalisée dans une solution alcoolique n'est pas complète; elle conduit à un équilibre avec une importante quantité des groupes Si-OR non-hydroxylés. (7)

b) Influence du rapport eau-alcoxyde.

Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n$ influe énormément sur la nature des gels ainsi que sur les matériaux du verre et céramique obtenus à partir de ces gels. (6). Le succès d'obtenir une transformation monolithique dans le système polymère dépend de la concentration d'eau d'hydrolyse. Un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n$ élevé favorise une transformation monolithique. Une plus grande participation d'eau dans la réaction de polymérisation favorise la formation d'un rapport plus élevé d'oxygène pontant sur l'oxygène non-pontant, donnant ainsi un réseau plus fort. (4).

La figure 1 montre l'effet du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sur la teneur en oxyde (SiO_2) utilisant l'éthanol comme solvant et $0,3\text{gHNO}_3/\text{l}$ comme catalyseur. La teneur en oxyde dans le gel est liée à l'avancement de la polycondensation et de la structure. (6) .

Sakka et Kamiya ont montré que l'hydrolyse partielle de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ conduit à des polymères linéaires, et dans le cas d'un excès d'eau, la formation des polymères tridimensionnels est favorisée (7).

c) Influence de la dilution

Si le rapport eau/alcoxyde est maintenu constant et les réactifs sont dilués dans un milieu neutre tel que l'alcool, ceci aura pour effet de séparer les molécules et

favorise les réactions qui dependent moins sur la diffusion des espèces plus grandes. Ainsi, les réactions d'hydrolyse seront plus favorisées que la polycondensation. Par conséquent, la taille du polymère décroît avec une diminution de la concentration, diminuant ainsi la teneur en oxyde dans le gel. La fig. 2 montre l'effet de la dilution sur la teneur en oxyde dans le gel de silice.

d) Influence de la température.

L'effet de la température sur la réaction d'hydrolyse de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ est indiqué sur les figures 1 et 2. En général, une température plus élevée dans le milieu hôte facilite la diffusion, conduisant ainsi à la formation des polymères plus grands avec des teneurs en oxyde plus élevée(6).

e) Influence du pH.

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle important dans la cinétique des réactions d'hydrolyse et de la polycondensation des alcoxysilanes. La figure 3 montre l'effet du pH sur la vitesse d'hydrolyse du $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ qui a été suivie à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse. Les pH des solutions B et C ont été ajustés avec de l'acide (HCl) et NH_4OH respectivement. Methanol est le solvant, alors que l'éthanol est utilisé comme référence interne de la chromatographie.

Comme montre la fig. 3, l'hydrolyse de la solution B (pH=3) est plus rapide que celle de C (pH=9,5) ou de A (pH=7) malgré que sa gélification est la plus lente (9). La vitesse de condensation en fonction du pH a été aussi étudié par plusieurs auteurs. Schwarz et coll. et Alexander (1954) ont trouvé une vitesse de condensation minimale à un pH d'environ 3. Ceci est en accord avec les résultats d'Iler qui trouva un temps de gélification minimale des solutions aqueuses d'acide monosilicique à une valeur d'environ 6. (7).

Okkrese trouva des différentes cinétiques de condensation

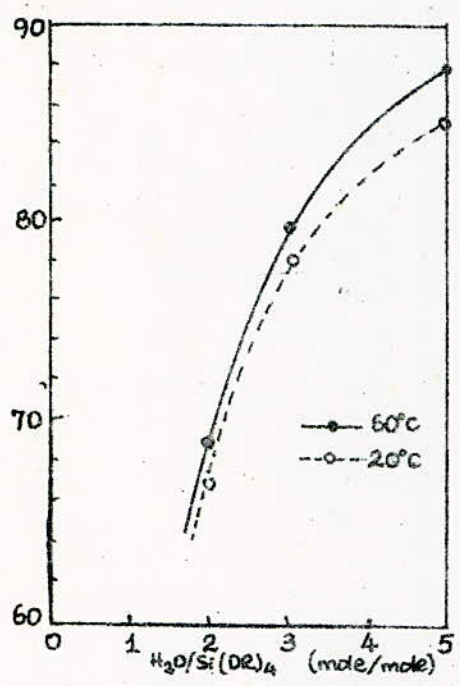


Fig. 1: Effet de H₂O/Si(OR)₄ sur la teneur en SiO₂

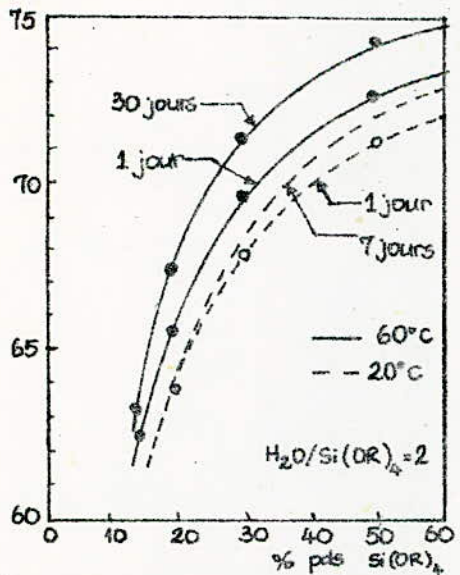


Fig 2. Effets de dilution, température et vieillissement sur la teneur en SiO₂

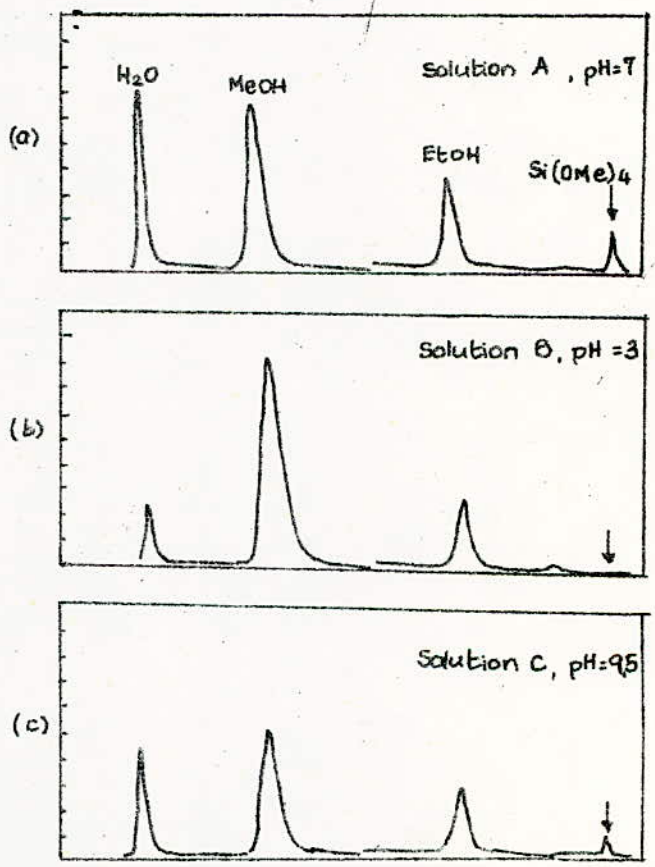
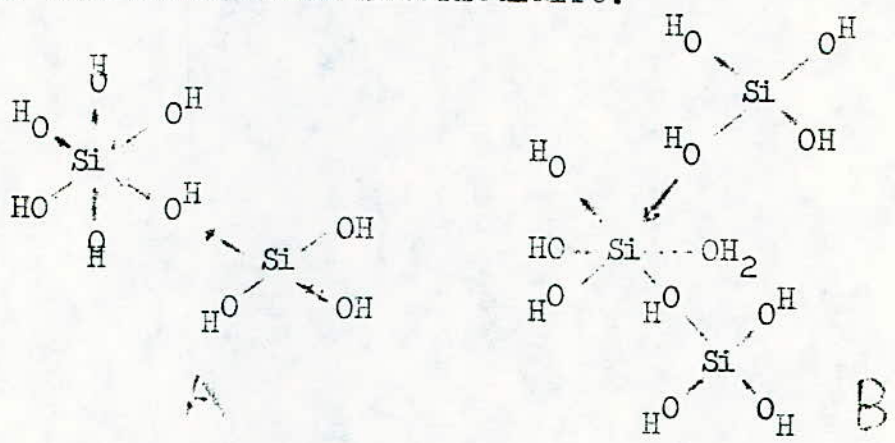
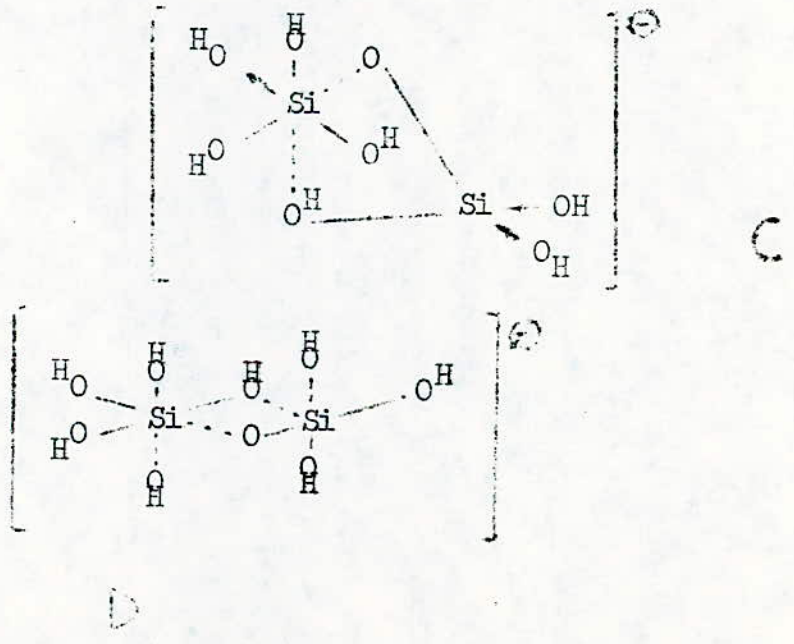


Fig. 3: Chromatogramme de la solution Si(OMe)₄ - MeOH - H₂O - EtOH 30 mn après l'ajout de
 (a) eau distillée
 (b) eau acidulée
 (c) eau alcaline.

en fonction du fonction du pH. Lorsque pH:2, la réaction de disparition des monomères est de l'ordre 3 et lorsque pH:2, elle est du 2^o ordre. Okkerse expliqua l'ordre de la réaction sur l'hypothèse que le silicium augmente son nombre de co-ordination à 6 ; à pH:2 un intermédiaire de complexe cationique contenant 3 atomes de silicium (B) est formé et à pH 2, un complexe anionique comportant 2 atomes de silicium (A) est formé comme intermédiaire.



D'autres types d'intermédiaires ont été proposés comme alternatifs de A (16 p210)



f) Influence des catalyseurs

Les catalyseurs influent sur les vitesses d'hydrolyse et de polycondensation, surtout dans les systèmes hydrolysables lents tels que les alcoxy-silanes. L'addition des acides minéraux accélèrent les réactions d'hydrolyse de $\text{Si}(\text{OR})_4$. Les catalyseurs peuvent aussi influencer sélectivement les réactions d'hydrolyse et de polymérisation. Dans un système alcoxy-silane, l'acide favorise les réactions d'hydrolyse. Ainsi, l'équilibre de la réaction se déplace vers la formation des espèces intermédiaires hydrolysées. (6)

I.3.2 La séquence d'addition des réactifs dans un système multicomposé.

Dans un système multicomposé, la séquence d'addition des réactifs est importante si on veut avoir un gel homogène. Par exemple, lorsque $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ réagit avec l'alcoxy-silanol partiellement hydrolysé avant l'introduction d'un alcoxyde de bore, $\text{B}(\text{OR})_3$, une solution claire et homogène de polymère est obtenue. Mais si l'ordre d'addition de $\text{B}(\text{OR})_3$ et $\text{Al}(\text{OR})_3$ est inversé - si $\text{B}(\text{OR})_3$ est ajouté avant $\text{Al}(\text{OR})_3$ - une ségrégation insoluble se produit. Dans ce cas, la polymérisation relativement lente entre le silanol et $\text{Al}(\text{OR})_3$ $\text{Si-OH} + \text{RO-Al}(\text{OR})_2 \rightarrow \text{Si-O-Al}$ est supprimée par la présence de $\text{B}(\text{OR})_3$ très réactif. En règle générale, dans un système multicomposé on doit procéder par la réaction la plus lente jusqu'à la plus rapide (6).

I.3.3 Après un mélange prolongé, des changements peuvent avoir lieu dans le système. Les modifications qui se produisent peuvent être classées en deux catégories : -celles ayant lieu à l'état liquide et celles ayant lieu à l'état de gel (état solide).

Dans le liquide, les réactions initiales qui ont formé le réseau de polymère se poursuivent avec des intensités décroissantes au fur et à mesure que les réactifs s'épuisent lentement.

La durée de ces réactions dépend de la température, de la concentration etc.....Dans le système de silice, cette durée est beaucoup plus longue que dans les autres systèmes. Ainsi, les solutins de silices et les gels sont énormément affectés par le vieillissement, surtout en présence d'un excès d'eau. La figure 2 montre l'effet du vieillissement sur la teneur en oxyde des gels (et par conséquent sur l'avancement de la polymérisation) pour des différentes concentrations et températures. (6)

ii Effet du traitement thermique

La structure du gel est modifiée d'avantage pendant le traitement thermique et la pyrolyse. Ces modifications thermiques sont influencées par la structure du polymère initiale. (6)

Ainsi, lorsqu'un gel est pyrolysé jusqu'à l'oxyde, certaines réactions qui dépendent de la structure et propriétés du gels auront lieu. Ces réactions sont :-

- 1) La carbonisation des groupes organiques résiduels
- 2) La formation des micropores, qui résulte de l'oxydation de C en CO_2 .
- 3) L'affaissement des micropores.
- 4) La désorption possible de l'eau adsorbée sur la paroi des micropores.

N'importe lequel de ces réactions peut produire une tension thermique ou mécanique dans le gel, donnant lieu à la fragmentation. (12)

I.4) Le mécanisme de l'hydrolyse

L'intérêt dans le mécanisme de l'hydrolyse des tetraalcoxysilanes, $\text{Si}(\text{OR})_4$ a fait l'objet d'analogie d'un point de vue du mécanisme avec la chimie organique moderne. Plusieurs études ont été faites afin de montrer que les modèles pour la réaction sur la liaison C-O sont applicables aussi sur la Si-O. On s'attend donc à une forte influence des ligands

sur la vitesse d'hydrolyse de $\text{Si}(\text{OR})_4$ tout comme en chimie organique. La question du mécanisme moléculaire survient aussi. En chimie organique, l'hydrolyse des orthoesters suit souvent un mécanisme dissocié avec le carbocation comme intermédiaire. (7) .

Khaskin (1952) montra que l'hydrolyse des silicoorthoesters dans un milieu acide et basique suit l'équation



Selon cette équation, la formation d'un ion trivalent de siliconium ($\equiv\text{Si}^+$) comme état de transition a été postulée, et qui représente donc l'étape déterminante de la réaction d'hydrolyse.

Cette postulation est confirmée par Schmidt et coll. qui ont synthétisé des co-polymères à partir de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Afin d'obtenir des données sur les vitesses d'hydrolyse, ils ont étudié différents alcoxysilanes sous différentes conditions expérimentales par la méthode d'IR.

Les figures 4a et 4b montrent la disparition des monomères en fonction du temps (avec catalyseurs HCl ou NH_4OH).

On remarque donc que dans les cas des orthoesters, les deux catalyseurs (acide et basique) influent sur l'hydrolyse.

Mais dans le cas de $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, on observe aucune hydrolyse. Avec HCl , les silanes comportant des CH_3 - substitués réagissent plus vite que les orthoesters.

L'accélération due à H^+ devient compréhensible si l'on postule à la formation d'un ion de siliconium de type $\text{RO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ comme l'étape déterminante.

L'effet inductif des radicaux d'alkyles diminue la charge positive sur l'ion de siliconium d'une part et favorise l'attaque nucléophile du proton H^+ sur la liaison $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ d'autre part. (7)

Mais il faut souligner qu'il existe des divergences en ce qui concerne le mécanisme.

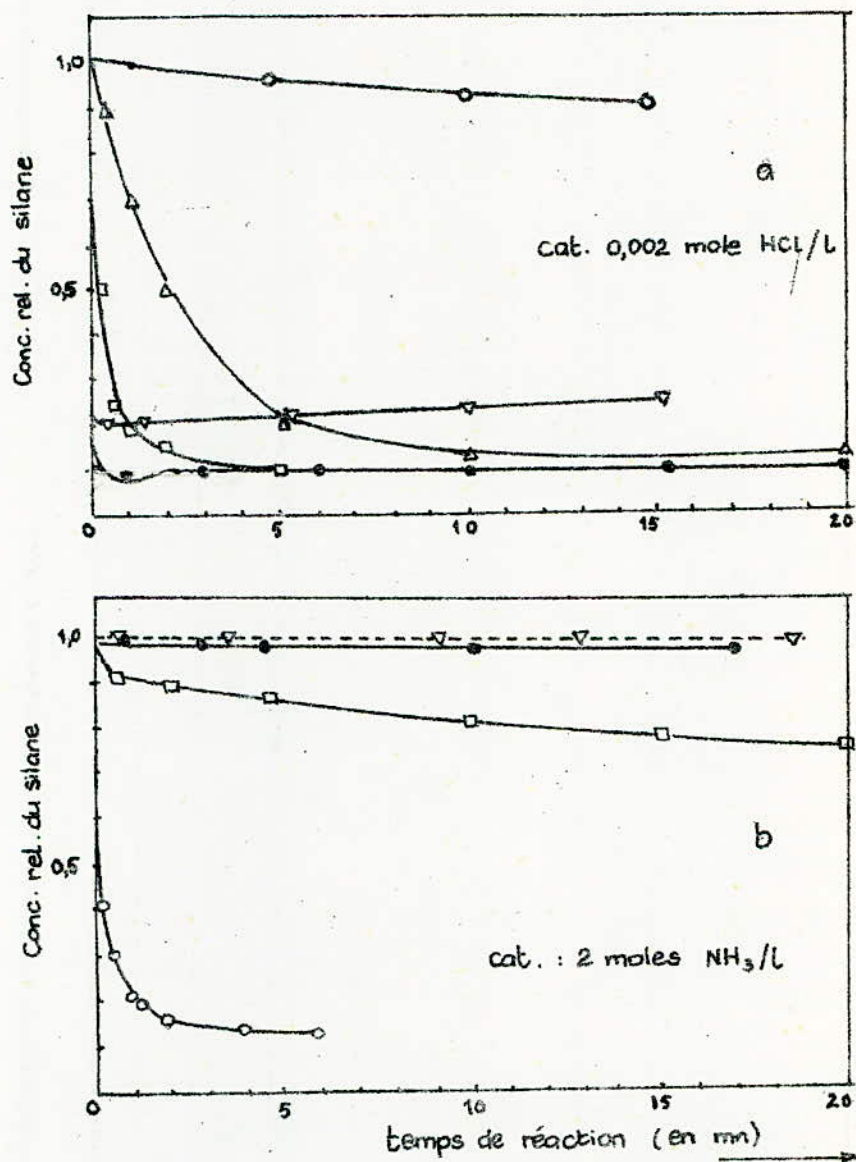
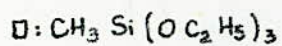
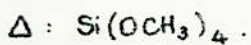
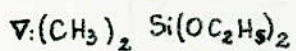
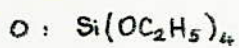
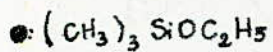


Fig. 4 : Hydrolyse des différents silanes



Sommer et coll. ont montré que l'hydrolyse des composés de type R_3SiOR dans l'acétone ne conduit pas à la racémisation, indiquant ainsi l'absence de l'ion siliconium comme état intermédiaire.

Brinker et coll. proposent à l'aide des analyses, en RMN(1H) un mécanisme d'attaque électrophilique dans le cas d'hydrolyse catalysée par l'acide, et un mécanisme d'attaque nucléophile lorsque l'hydrolyse est catalysée par une base. Dans le cas d'hydrolyse catalysée par l'acide la formation des espèces $Si-O^-$ joue le rôle d'étape déterminante. Les monomères d'acide silicique se condensent selon la réaction



CHAPITRE II

METHODE DE PREPARATION DU VERRE A PARTIR DES ALCOXYSILANES PAR VOIE DE GEL.

II.1 Généralités

Il existe deux méthodes principales de préparation du verre:

a) par fusion directe des oxydes.

Cette méthode, dite conventionnelle, consiste à chauffer un mélange de matières premières préalablement sélectionnées et broyées dans des rapports déterminés dans un four de fusion à une haute température (1400-1500°C), jusqu'à ce que les produits de réaction donnent le verre de fusion.

b) par voie de gel.

Le gel préalablement préparé, séché et traité thermiquement est converti en verre par pyrolyse à une température relativement plus basse

La synthèse du verre par voie de gel est une technique récente qui offre de multiples avantages tels que :

- une plus grande pureté et homogénéité du produit obtenu
- une plus basse température de synthèse
- préparation des compositions de verre qu'on ne peut pas obtenir par la méthode conventionnelle (1)

Le processus sol-gel conduisant à la formation du verre peut être divisé en trois étapes principales :

1) Etape de la préparation du gel:

Les réactifs sont soumis à des réactions d'hydrolyse et de polycondensation en présence d'un solvant afin de produire une solution ou sol qui par la suite se transformera en un gel tremblant au point de gélification.

2) Etape post-gélification:

Cette étape inclut tous les phénomènes qui sont associés au gel subissant un traitement thermique avant sa transformation du gel au verre: vieillissement; évaporation du

solvant; eau et autres volatiles; changements structurels et microstructurels; et déshydroxylation.

3) Etape de frittage et/ou étape de fusion:

Pendant cette étape, la transformation du gel au verre se produit soit par frittage (contrôlé principalement par l'écoulement de la viscosité), soit par fusion à une haute température (11).

II.2 Formation des verres multicomposés à partir des alcoxysilanes.

II.2.1 Homogénéité du gel

L'homogénéité du gel multicomposé, et par conséquent celle du verre préparé à partir de ce gel, dépend de plusieurs paramètres:

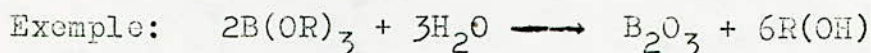
- 1) Les réactivités chimiques et la séquence d'addition des réactifs.
- 2) La nature des solvants et la solubilité des réactifs dans le(s) solvant(s) .
- 3) La concentration de l'eau et la séquence d'addition
- 4) Le pH du milieu réactionnel ou la présence d'autres catalyseurs influençant l'hydrolyse et la polycondensation.
- 5) Le temps et la température des réactions. (11) .

II.2.2 Formation de gel multicomposé

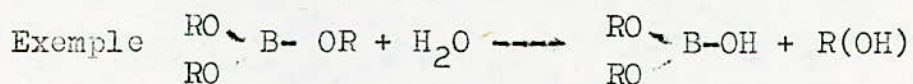
La préparation d'un gel multicomposé à base de l'alcoxysilane, $\text{Si}(\text{OR})_n$ repose sur la capacité de ce dernier de subir des réactions d'hydrolyse et de polycondensation (13). Les autres constituants du gel peuvent être ajoutés à l'alcoxysilane sous forme des composés hydrolysables tels que les alcoxydes de métaux, les acétates, les nitrates....

Les alcoxydes de métaux tels que $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ s'hydrolysent en général assez vigoureusement en présence d'eau pour former des oxydes et hydroxydes insolubles, qui ne sont

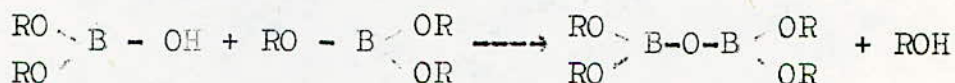
plus utiles pour des réactions de polycondensation ultérieures.



Mais suivant la disponibilité de l'eau et la dilution du système, la réaction d'hydrolyse de ces alcoxydes peut être contrôlée pour former des espèces polymérisables solubles semblables aux complexes de silanols. Par exemple lorsque B(OR)_3 réagit avec l'eau, une série d'espèces transitoires $\text{B(OR)}_2(\text{OH})$, B(OR)(OH)_2 , B(OH)_3 représentant plusieurs degrés d'hydrolyse est formée initialement.



Ces espèces subissent immédiatement une série de réactions de condensation, produisant un nombre élevé d'espèces secondaires avec l'oxygène pontant.



Dans ce système, les groupes $-\text{OR}$ et $-\text{OH}$ ne peuvent pas co-exister en nombre significatif car ils réagissent entre eux jusqu'à l'élimination complète d'un de deux groupes. Si les espèces contiennent suffisamment des groupes $-\text{OH}$, la polycondensation se poursuit jusqu'à l'élimination des groupes $-\text{OR}$ du réseau. Dans ce cas, la condensation de B_2O_3 se produit. Si le nombre de groupes $-\text{OH}$ est insuffisant pour éliminer tous les groupes $-\text{OR}$, alors un complexe de polymère contenant des groupes $-\text{OR}$ dans sa structure est formé. Ce complexe reste soluble dans l'alcool et est disponible pour des réactions de polycondensation avec d'autres constituants du verre.

Une fois que les espèces polymérisables actives sont formées à l'état liquide, plusieurs compositions du verre peuvent être préparées en faisant réagir chimiquement ces espèces. On doit commencer par l'alcoxyde qui à une vitesse d'hydrolyse et de polycondensation la plus lente qui est dans la plupart des systèmes de formation du verre, l'alcoxysilane

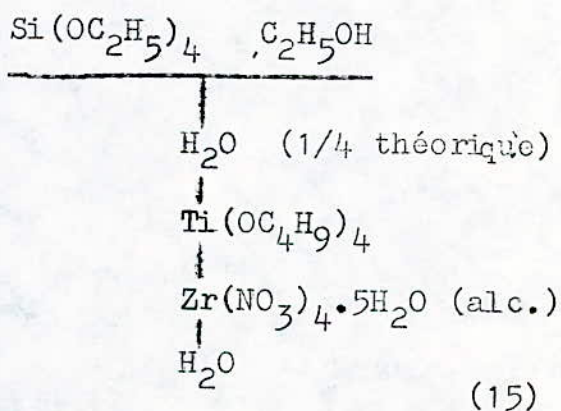
$\text{Si}(\text{OR})_4$. Celui-ci a en effet, une vitesse de réaction plus lente que les alcoxydes de B, Al, Ti, Zr, Na etc....

L'alcoxyde hydrolysable le plus lent est rendu d'abord à des espèces polymérisables, alors que l'alcoxyde qui s'hydrolyse rapidement est gardé sous sa forme originale afin d'éviter une polycondensation en soi-même. Si cette règle n'est pas respectée, on aura des inhomogénéités. Donc si l'alcoxyde hydrolysable lent est d'abord partiellement hydrolysé puis réagit avec l'alcoxyde hydrolysable rapide, des différents constituants tendent à devenir voisin, c'est à dire $-\text{M}_1-\text{O}-\text{M}_2-$ au lieu de $-\text{M}_1-\text{O}-\text{M}_1-$. Ainsi une plus grande homogénéité est obtenue.

Le produit de ces réactions reste en général à l'état liquide dû à l'absence d'un nombre suffisant d'hydroxyles pour provoquer une polymérisation complète. Après avoir introduit les autres constituants du verre de la même façon et que les liaisons chimiques ont eu lieu, on doit ajouter un excès d'eau afin d'enlever le reste des groupes $-\text{OR}$ sans aucune crainte de ségrégation. En général, la solution se polymérise: en un gel claire. (5)

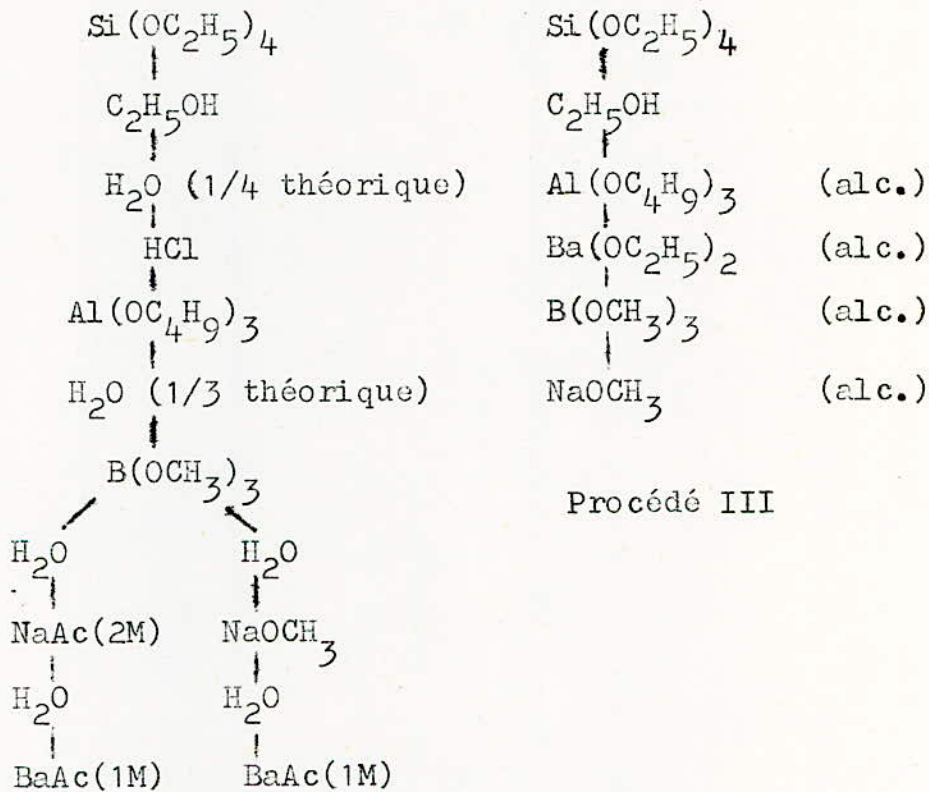
Exemple de préparation des gels multicomposés

1) Système $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$



2) Système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$

Le schéma suivant représente trois procédés sol-gel employés par Brinker et Mukherjee pour la préparation des gels multicomposés. Le mot "Théorique" correspond à la quantité d'eau nécessaire pour remplacer entièrement les groupes -OR par les groupes -OH.



Procédé I

ProcédéII

(14)

II.2.3. Traitement thermique-Conversion du gel en verre

Une fois la polymérisation effectuée, le gel doit être séché et traité thermiquement. Si on désire que le gel reste monolithique, le séchage doit être effectué lentement, de préférence à la température ambiante. Après que le liquide excédant soit enlevé, le gel doit être traité thermiquement (5). Au cours de la conversion de gel en verre, des transformations chimique et structurales qui se produisent peuvent être résumées comme suit :

- 1) désorption physique de l'eau adsorbée sur la paroi des micropores
- 2) pyrolyse des groupes organiques résiduels
- 3) réactions de polycondensation
- 4) formation et affaissement des micropores
- 5) frittage visqueux. (14)

A partir d'une température d'environ 500°C, on peut obtenir des verres claires et libres des organiques. (5)

-oOo- P A R T I E E X P E R I M E N T A L E -oOo-

CHAPITRE I

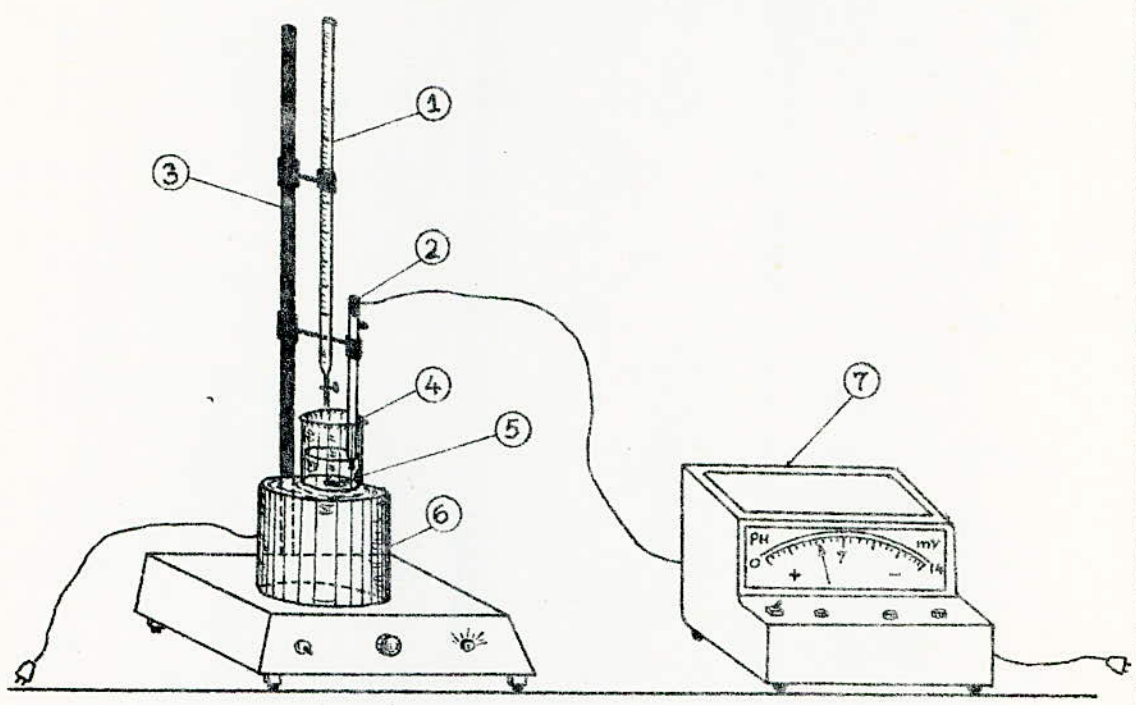
I. PREPARATION DU GEL

I.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pendant la préparation du gel sont résumés dans le tableau n°2 avec toutes les indications données par les fournisseurs.

Tableau n°2: Renseignements sur les produits chimiques utilisés.

Nom	Formule chimique	Masse moléculaire	Densité (g/cm ³)	Pureté (% Massique)	Fournisseur.
Tétraéthyle orthosilicate.	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	0,93	98%	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,79	99,85%	Prolabo
Acide Chlorhydrique	HCl	36,46	1,19	37%	Prolabo
Acide fluorhydrique	HF	20,1	1,13	40%	BDE chemicals
Ammoniaque	NH_4OH	17,03	0,92		Prolabo
Fluorure d'ammonium	NH_4F	37,04		98%	Prolabo
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,49		99,5 %	Prolabo



- 1- Burette
- 2- Electrode à calomel
- 3- Support
- 4- Bécher
- 5- Barreau magnétique
- 6- Agitateur magnétique
- 7- pH - mètre

Fig.5: Dispositif de préparation du gel .

I.2. Mode opératoire de préparation du gel

Les gels de silice à base de tétrathyle ortho-silicate (TEOS) sont préparés à l'aide du dispositif indiqué sur la figure 5 . Le TEOS est dilué dans l'alcool éthylique (C_2H_5OH) dans des rapports déterminés, puis est introduit dans un bécher (ou erlenmeyer) de taille convenable qu'on place ensuite sur un agitateur magnétique. Celui-ci est réglé à une vitesse constante. Dans la burette, on introduit (selon l'étude à effectuer) l'eau contenant le catalyseur à un pH déterminé préalablement. On note le volume d'eau ajouté au bécher.

Après un certain temps, le gel se forme après avoir suivi les étapes suivantes:

- la solution est d'abord limpide
- progressivement cette solution devient visqueuse et opalescente dans certains cas et dégage une odeur d'alcool
- la viscosité et l'opalescence augmentent en ampleur jusqu'à ce que le liquide commence par se gélifier
- le gel formé est d'abord tremblotant puis se durcit progressivement.

I.3 Méthodes de mesure du temps de gélification

Le temps ou la durée que la solution met à se gélifier est appelé le temps de gélification (tg). Il existe plusieurs méthodes de détermination du temps de gélification telles que:

- 1) méthode de la baguette de verre
- 2) méthode du tube capillaire calibré
- 3) méthode de la pénétrabilité.

Pour nos expériences, on a utilisé deux autres méthodes suivant le temps de gélification:

- a) Pour un tg > 10h, on utilise la méthode de tourbillon. Celle-ci consiste à noter le temps au moment où on verse la solution aqueuse (d'une burette ou d'un bécher) jusqu'à la disparition totale du tourbillon créé par le barreau

magnétique. Afin d'avoir des résultats cohérents et reproductibles, on a gardé certains paramètres constants:

- la dimension du barreau magnétique
- les dimensions des bâteaux
- la vitesse d'agitation du barreau
- la vitesse à laquelle on verse la solution aqueuse.

b) Pour un $tg, 10h$, on utilise la méthode d'inclinaison. Lorsque la solution met trop de temps à se gélifier, on est obligé d'utiliser cette méthode. Elle consiste à incliner de temps à autres le récipient jusqu'à ce que la solution devient trop visqueuse pour être déplacée. On obtient alors un gel tremblotant.

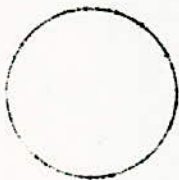
Il faut noter que toutes les méthodes citées ci-dessus sont basées essentiellement sur la viscosité de la solution.

I.4 Séchage

Le gel obtenu est séché à l'air ambiant pendant quelques jours, puis à l'étuve à une température de $40^{\circ}C$. Ce séchage lent du gel à l'air ambiant et à l'étuve permet d'éliminer une certaine quantité d'eau et d'alcool. Il nous permet aussi de suivre l'évolution de l'aspect physique du gel.

En général, au cours du séchage, le gel suit les étapes suivantes:

- un rétrécissement et un durcissement progressif
- développement d'une certaine tension
- fragmentation (dans la plupart des cas)



gel juste après
sa formation



fissure dans
le gel



fragments du
gel

I.5 Interprétation

Le gel comportant un réseau tridimensionnel des particules ou des chaînes courtes, est essentiellement inélastique, et au cours du séchage, le réseau se plie ou s'effritte. Lorsqu'un liquide s'évapore d'un matériau poreux tel que le gel, la phase solide est soumise à des forces dues au phénomène de capillaire à l'interface liquide-gaz-solide. Ces forces de capillaire serrent les particules ensemble pourvu que la surface du solide soit mouillée par le liquide (l'angle de contact zéro). Le rétrécissement se poursuit jusqu'à ce que la force mécanique peut résister à la tension superficielle du liquide le long de la frontière du gel. Si la structure est compacte et fragile, elle se brisera. Si le gel est mou et flexible, il se rétrécisse sans fragmentation. (17)



Les forces capillaires pendant le séchage du gel mouillé.

CHAPITRE II

DETERMINATION DU RAPPORT $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

II.1 Pour déterminer les différents rapports molaires entre TEOS, l'eau et l'alcool éthylique on a procédé comme suit: Dans chaque bêcher, on introduit 5ml de TEOS puis on y ajoute de l'alcool éthylique dans des différents rapports molaires. L'eau qu'on met dans la burette est acidulée avec l'acide chlorhydrique (HCl) à un pH de 3,2. Puis on verse l'eau goutte à goutte dans le bêcher jusqu'à l'apparition d'un trouble. Le volume d'eau ajoutée est noté. Le rapport molaire qui existe entre le TEOS, l'eau et l'alcool est calculé dans chaque cas. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux n°3 et n°4. On note aussi la température ambiante ($t_a=17^\circ\text{C}$).

Exemple de calcul:

Prenons l'échantillon k_7 comme exemple. Il contient 5ml de TEOS, 9,1ml d'alcool et 4,4ml d'eau ajoutée.

5ml de TEOS correspond à $5,0,93/208,33=0,02232$ moles de TEOS

9,1ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ correspond à $9,1,0,79/46,07=0,1560$ moles de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4,4ml de H_2O correspond à $4,4,1/18=0,2444$ moles de H_2O

Donc le rapport entre TEOS, H_2O et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est de 0,02232:

0,2444:0,1560 ou bien $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:10,95:7$

% molaire de TEOS= $1/18,95=5,3\%$

% molaire de $\text{H}_2\text{O}=10,95/18,95=57,8\%$

% molaire de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=7/18,95=36,9\%$

La composition en pourcentage molaire est représentée à l'aide des points disposés sur le plan d'un triangle équilatéral; ses sommets correspondent aux corps individuels, les points se trouvent sur les côtés correspondent aux système binaire respectifs, et enfin les points à l'intérieur du triangle correspondent aux mélanges ternaires.

Tableau n°3

Détermination du rapport molaire TEOS : H₂O : C₂H₅OH

Ech.	TEOS:C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH (ml)	H ₂ O (ml)	TEOS:H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	Etat du gel
K ₁	1:1	1,3	0,4	1:1:1	1:1	ppté(blanc)
K ₂	1:2	2,6	0,9	1:2:2	1:1	"
K ₃	1:3	3,9	1,2	1:3:3	1:1	"
K ₄	1:4	5,2	2,0	1:5:4	1:1,2	transparent
K ₅	1:5	6,8	2,9	1:7:5	1:1,4	"
K ₆	1:6	7,8	3,6	1:9:6	1:1,5	"
K ₇	1:7	9,1	4,4	1:11:7	1:1,6	"
K ₈	1:8	10,4	5,4	1:13:8	1:1,7	"
K ₉	1:9	11,7	6,4	1:16:9	1:1,8	"
K ₁₀	1:10	13,0	7,5	1:19:10	1:1,9	"
K ₁₅	1:15	19,5	12,4	1:31:15	1:2,1	"
K ₂₀	1:20	26,1	20,6	1:51:20	1:2,6	"

Remarque : (/ volume du TEOS utilisé = 5 ml

L'eau est acidulée par HCl à un pH = 3,2

Température ambiante = 17°C.

Tableau n°4

Determination de la courbe demiscibilité dans le système TEOS-H₂O-C₂H₅OH

Ech.	Rapport en volume (ml)			Rapport en % molaire		
	TESO	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	TEOS	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
K ₁	5,0	1,3	0,4	33,3	33,5	33,2
K ₂	5,0	2,6	0,9	19,1	38,2	42,7
K ₃	5,0	3,9	1,4	13,4	40,1	46,5
K ₄	5,0	5,2	2,0	10,0	40,1	49,9
K ₅	5,0	6,8	2,9	7,4	38,9	53,7
K ₆	5,0	7,8	3,6	6,3	37,6	56,1
K ₇	5,0	9,1	4,4	5,3	36,9	57,8
K ₈	5,0	10,4	5,4	4,5	35,6	59,9
K ₉	5,0	11,7	6,4	3,9	34,7	61,4
K ₁₀	5,0	13,0	7,8	3,3	32,9	63,8
K ₁₅	5,0	19,5	12,4	2,1	32,0	65,9
K ₂₀	5,0	26,1	20,6	1,4	27,7	70,9

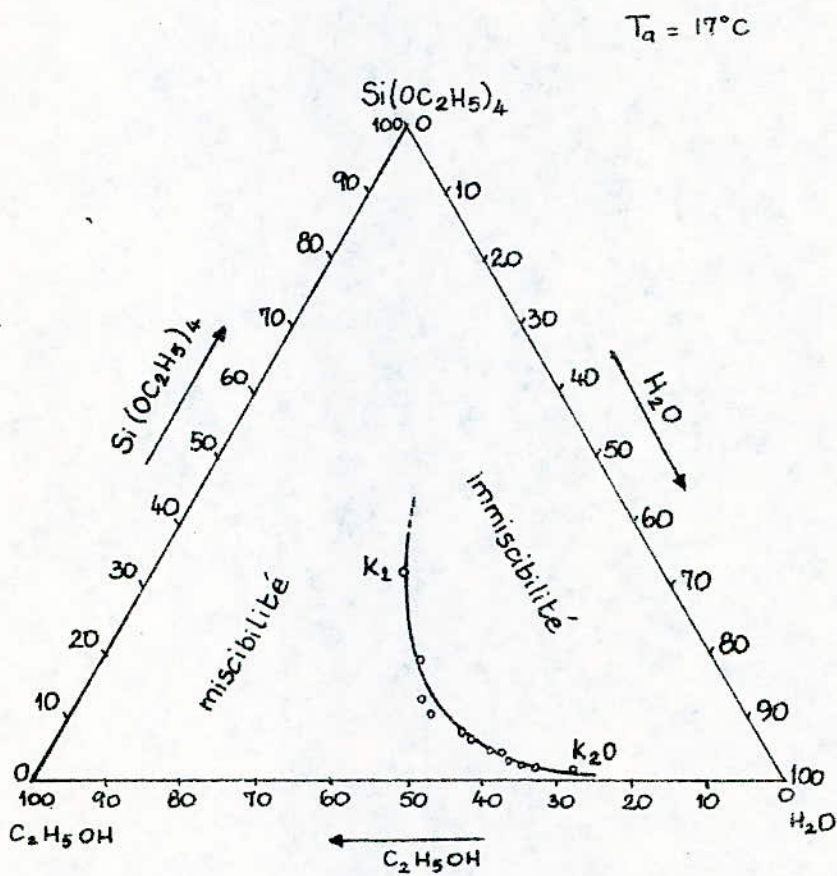


Fig. 6 : -Diagramme ternaire du système $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - courbe de miscibilité.

Les côtés du triangle sont divisés en 10 parties et des droites parallèles aux côtés respectifs sont tracées par les points de division. (18)

A l'aide du diagramme ternaire ainsi construit, on représente la composition de chaque constituant dans chaque échantillon. Ceci nous permet de tracer une courbe dans le diagramme. (voir fig. 6) .

Cette courbe représente la miscibilité entre le TEOS, l'eau et l'alcool éthylique dans les opératoires ($t_a = 17^\circ \text{C}$, pH de l'eau = 3,2). Elle divise le diagramme en deux zones : une zone de miscibilité à gauche et une zone d'immiscibilité à droite.

Cette courbe nous aide à savoir la quantité d'eau d'hydrolyse à ajouter pour chaque rapport TEOS : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ afin d'éviter une séparation de phase liquide-liquide et formation des précipités. Pour obtenir des monolithiques et éviter des précipités, il faut toujours rester dans la zone de miscibilité.

Les gels préparés ci-dessus à des différents rapports TEOS: eau: alcool sont séchés à l'air ambiant pendant environ 2 semaines. Au cours de ce séchage, les gels se rétrécissent progressivement et se fragmentent dans certains cas. En comptant le nombre de fragments de gel de chaque échantillon, on constate que:

- lorsque le rapport TEOS: H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ augmente, la fragmentation diminue.
- à partir du rapport TEOS : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 11 , il y a pratiquement pas de fragmentation. Les gels restent compactes.

A la suite de ces résultats, on a choisi le rapport TEOS : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1 : 11 : 7 pour préparer et étudier le gel dans des différentes conditions opératoires.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES SUR LE TEMPS DE GELIFICATION

III.1 Généralités.

L'hydrolyse et la polycondensation sont favorisées par les acides minéraux tels que HCl et les bases telles que NH_4OH . Mais très peu de détails sont donnés dans la littérature concernant l'effet des autres catalyseurs sur la gélification.

Notre but est donc d'étudier en détail l'influence de certains catalyseurs sur la gélification. L'eau utilisée est ajustée à différente pH (1-10) par la HCl et le NH_4OH . Les catalyseurs utilisés sont introduits en une petite quantité connue.

III.2 L'influence du pH

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle important dans la cinétique des réaction d'hydrolyse et de la polycondensation de tétra-alcoxysilanes, et influe donc énormément sur le temps de gélification (tg). Schwarz et coll. ont trouvé une vitesse de condensation minimale à un pH d'environ 3. Ceci correspond donc à un tg maximum. Iler trouva un tg minimum à un pH d'environ 6. (7)

En général, un faible pH favorise l'hydrolyse alors qu'un pH élevé favorise la polycondensation. Le pH influe aussi sur la texture du gel. La densité apparente ainsi que la surface spécifique diminue avec le pH. La porosité par contre augmente avec le pH.

Il serait donc intéressant si on veut préparer un gel monolithique d'une grande pureté et d'une haute porosité d'utiliser d'abord l'eau acidulée à un faible pH afin d'accélérer l'hydrolyse et ensuite de changer le pH à une valeur élevée afin de promouvoir la polycondensation. (9)

III.3 Influence des catalyseurs

III.3.1 Mode opératoire

Les catalyseurs ont un effet remarquable sur la vitesse de gélification. Les catalyseurs utilisés fréquemment sont HCl et NH_4OH . Dans cette partie d'expérience, on s'intéressera à l'influence des autres catalyseurs qui sont le fluorure d'ammonium (NH_4F), le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et l'acide fluorhydrique (HF).

La concentration de chaque ion catalyseur ainsi que la quantité du produit utilisé sont indiquées dans le tableau suivant:

catalyseur	concentration	quantité utilisée
NH_4F	0,5gF-/l	1,0102 g
	0,25gF-/l	0,5020 g
	0,1gF/l	0,2001 g
HF	0,5gF-/l	1,16ml
NH_4Cl	0,5gCl-/l	0,7570 g

Exemples de calcul :

1) NH_4F (0,5gF-/l)

$M_{\text{NH}_4\text{F}} = 37,1 \text{ g/mole}$; $M_{\text{F}} = 19,1 \text{ g/mole}$

37,1 g NH_4F contient 19,1 g F-

x g NH_4F ----> 0,5 g F-

d'où $x = \frac{37,1 \cdot 0,5}{19,1} = 0,9712 \text{ gNH}_4\text{F}$

Donc pour avoir une concentration de 0,5 gF-/l, on doit peser 0,9712 g ou 1 g NH_4F qu'on dissout ensuite dans 1 litre d'eau distillée.

2) HF (0,5gF-/l)

$M_{\text{HF}} = 20,1 \text{ g/mole}$; Pureté = 40% (en pds) ; $d = 1,13 \text{ g/cm}^3$
 20,1 gHF contient 19,1 gF-

$x \text{ gHF} \longrightarrow 0,5 \text{ gF-}$

d'où $x = \frac{20,1 \cdot 0,5}{19,1} = 0,5262 \text{ gHF}$

Or 100 g de solution contient 40 g de HF pur

$y \text{ g de solution}$ contient 0,5262 g de HF pur

d'où $y = \frac{100 \cdot 0,5262}{40} = 1,3155 \text{ g HF à 40\%}$

Ceci correspond à un volume de $V = \frac{1,3155}{1,13} = 1,16 \text{ ml HF à 40\%}$

Donc, pour préparer une solution de HF à 0,5 gF-/l, on doit mesurer exactement 1,16 ml de HF à 40%, qu'on complète jusqu'à 1 litre d'eau distillée.

Pendant toute l'expérience on utilisera 5 ml de TEOS, 4,4 ml d'eau contenant le catalyseur, et 9,1 ml d'éthanol comme solvant pour le TEOS. Ceci correspond à un rapport molaire TEOS: eau:éthanol de 1:11:7. Ce rapport est choisi à la suite des résultats obtenus auparavant (voir pg 29) .

On prépare d'abord plusieurs solutions contenant le catalyseur à différentes valeurs du pH (1 à 10). Pour cela, on utilise HCl pour descendre jusqu'aux pH faibles et le NH_4OH pour avoir des pH élevés. On note ces valeurs comme le pH de la solution. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque TACUSSEL électronique, type U8N. A l'aide d'une pipette, on verse exactement 4,4 ml de chaque solution dans un bêcher de 50 ml. On y ajoute ensuite un mélange de TEOS-éthanol . Le mélange eau-éthanol-TEOS est agité avec une vitesse constante, par un agitateur magnétique. Au cours de l'agitation, le pH du milieu réactionnel change en fonction du temps. Il atteint une valeur constante qu'on note comme le pH final du milieu. Le temps de gélification est mesuré par deux méthodes (tourbillon et/ou inclinaison) citées avant . La température ambiante est de 21°C environ. Les résultats sont regroupés dans les tableaux n° 5, 6, 7, 8 et 9:-

Tableau n° 5

Temps de gélification (t_g) en fonction du pH
 catalyseur : NH_4F ($0,5 \text{ g}^{-1}$) (1)

Echantillon	pH initial	pH final	t_g (mn)	Etat du gel
P ₁	1,00	1,40	2310	transparent
P ₂	1,35	1,70	3060	"
P ₃	1,70	2,30	1850	"
P ₄	2,00	2,45	1400	"
P ₅	2,25	3,70	500	"
P ₆	2,50	2,90	1260	"
P ₇	2,85	6,00	6'	ppté(bleuc)
P ₈	3,50	6,25	5'52''	ppté(bleuc)
P ₉	4,05	7,35	4'55''	opaque
P ₁₀	4,60	6,80	6'	opalescent
P ₁₁	5,20	7,70	5'49''	"
P ₁₂	6,20	7,55	5'22''	"
P ₁₃	7,00	7,60	5'41''	"
P ₁₄	8,00	7,70	5'36''	"
P ₁₅	9,00	7,95	4'46''	"
P ₁₆	10,00	8,60	4'12''	opaque

Tableau n°6

Temps de gélification (tg) en fonction du pH
 catalyseur : NH_4F ($0,25 \text{ g}^{-1}/1$)

Echantillon	pH initial	pH final	tg(mm)	Etat du gel
Q ₁	1,10	1,40	3960	transparent
Q ₂	1,50	2,10	5190	"
Q ₃	2,00	2,75	4020	"
Q ₄	2,50	3,10	4140	"
Q ₅	3,00	4,30	525	"
Q ₆	3,60	6,70	18,5	opaque
Q ₇	4,00	7,00	23,5	opalescent
Q ₈	5,10	6,60	22,25	"
Q ₉	5,80	6,60	24,25	"
Q ₁₀	6,95	7,40	19	"
Q ₁₁	8,00	7,40	16,75	"
Q ₁₂	9,00	7,70	11	"
Q ₁₃	10,00	8,30	-	blanc (ppté)

Tableau n°7

Temps de gétification (tg) en fonction du pH
catalyseur = NH_4F ($0,16 \frac{\text{F}}{\text{l}}$):

Echantillon	pH initial	pH final	tg (nm)	Etat du gel
R ₁	0,80	1,30	5460	transparent
R ₂	1,10	1,60	6900	"
R ₃	1,40	1,90	6480	"
R ₄	1,70	2,30	6780	"
R ₅	2,30	2,70	5400	"
R ₆	2,70	3,85	2910	"
R ₇	3,10	6,10	—	blanc(ppté)
R ₈	3,00	5,50	—	blanc(ppté)
R ₉	4,00	7,30	156	opalescent
R ₁₀	5,15	6,80	162	"
R ₁₁	6,20	6,50	132	"
R ₁₂	7,00	6,85	150	"
R ₁₃	8,00	6,80	115	"
R ₁₄	9,10	8,10	47	"
R ₁₅	10,00	9,00	—	blanc(ppté)

Tableau n°3

Temps de gélification (t_g) en fonction du pH
catalyseur : $\text{NH}_4 \text{Cl}$ ($0,5 \text{gCl}^-/1$)

Echantillon	pH initial	pH final	$t_g(\text{mn})$	Etat du gel
S ₁	1,10	1,40	2000	transparent
S ₂	1,45	2,00	2580	"
S ₃	2,10	3,20	8940	"
S ₄	2,50	2,50	1260	"
S ₅	3,00	5,55	5160	opaque
S ₆	4,00	5,95	5040	opaque
S ₇	4,90	4,50	1890	opalescent
S ₈	6,00	6,10	5190	blanc(ppté)
S ₉	7,00	6,80	6660	"
S ₁₀	8,10	7,60	6540	"
S ₁₁	9,00	8,30	1290	"
S ₁₂	10,00	9,00	-----	"

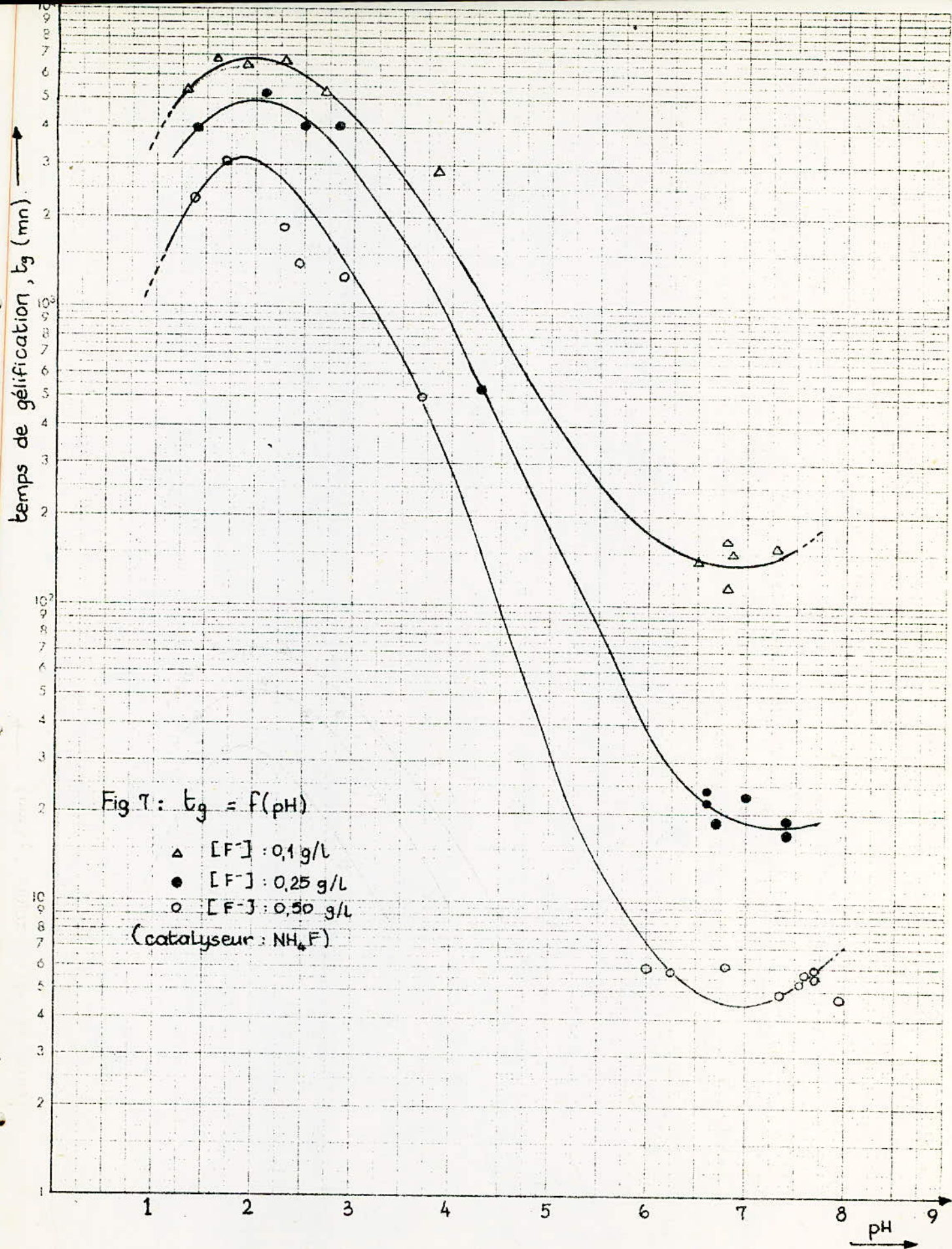
Tableau n° 9
 temps de gélification en fonction du pH
 catalyseur: HF (0,5gF-/l)

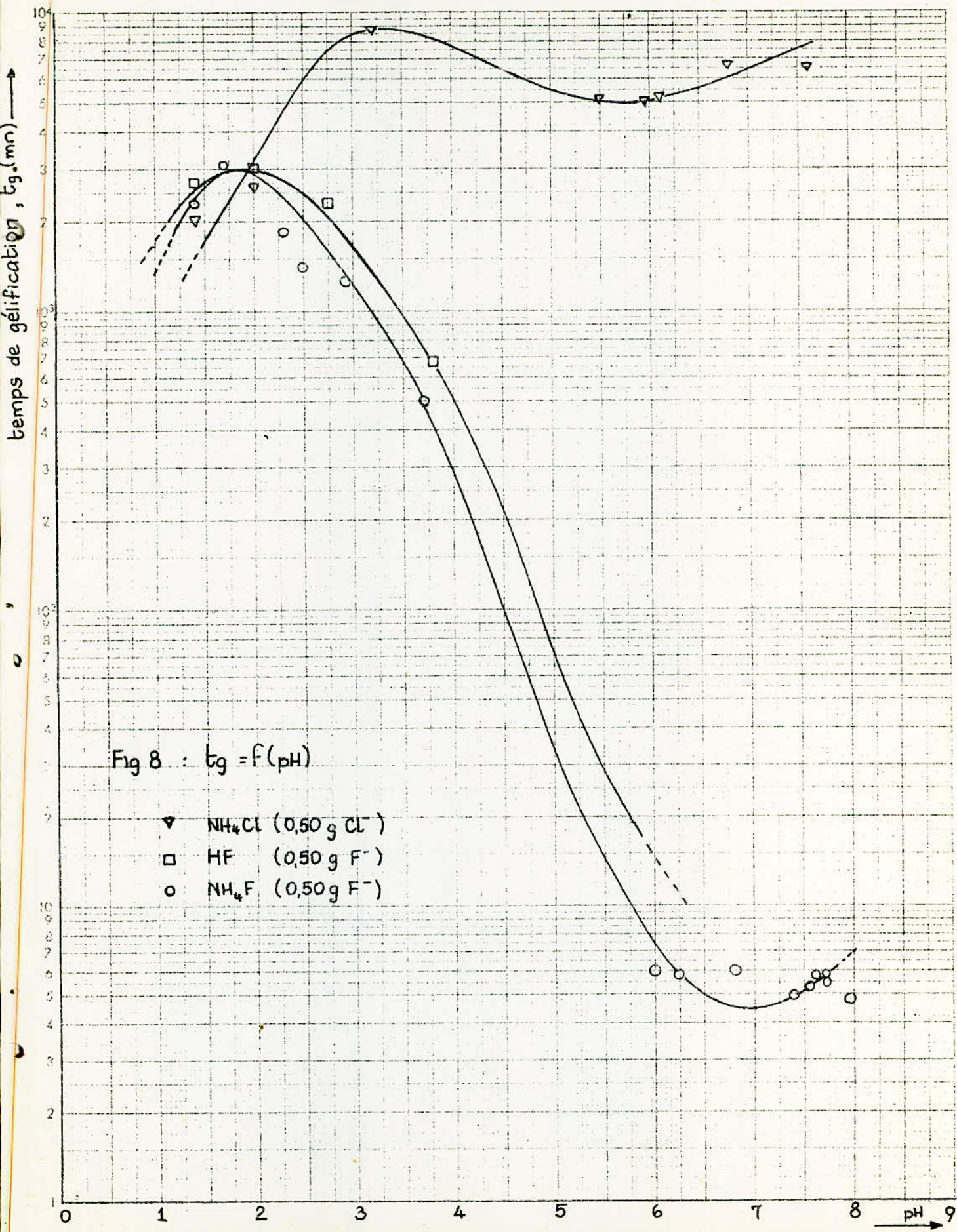
Echantillon	pH initial	pH final	tg(mn)	état du gel
T ₁	1,00	1,40	2700	transparent
T ₂	1,40	2,00	2940	"
T ₃	1,80	2,75	2325	"
T ₄	2,10	3,80	675	"

A partir des résultats regroupés dans les tableaux n° 5 à 9, on trace les courbes du temps de gélification (tg) en fonction du pH (pH final) à différentes concentrations de F-(NH₄F) et à différents types de catalyseurs. Elles sont représentées sur les figures 7 et 8 respectivement.

On remarque d'après la figure 7 que les courbes tg = f(pH) présentent dans les trois cas un maximum à un pH d'environ 2 et un minimum à un pH d'environ 7 avec un changement brusque du pH de 3 à 7. On peut constater aussi que le temps de gélification diminue avec l'augmentation de la concentration d'ion fluorure.

D'après la figure 8, la courbe tg = f(pH) dans le cas de NH₄Cl, présente un maximum dans l'intervalle du pH de 3, à 3,5 et un minimum vers pH = 6. Pour les ions fluorures provenant de NH₄F et HF, les maxima de deux courbes sont confondus et se situent au pH d'environ 2. Mais l'effet de NH₄F sur le temps de gélification est plus remarquable. On peut constater aussi qu'aux pH faibles (pH < 2), l'effet des différents types de catalyseurs est presque le même. Mais aux pH élevés, l'effet entre F- et Cl- sur la gélification est nettement plus remarquable.





En examinant l'état physique des gels formés à différentes valeurs du pH, on constate que:

- à des valeurs faibles du pH (1,3-4,3) les gels obtenus sont transparents et monolithiques
- entre pH = 4,3 et 7,0, il y a formation des gels opaques ou des précipités.
- entre pH = 6,8 et 8,10, les gels formés sont opalescents.
- à pH élevé (pH>8), on a formation de gels opaques ou des précipités.
- dans le cas de NH_4Cl , la précipitation ou la formation des gels opaque commence à partir du pH>5,55.

III.3.3 Discussion

Le maximum de la courbe $\text{tg}=f(\text{pH})$ qui se situe à un pH d'environ 2 dans le cas de l'ion fluorure comme catalyseur peut être expliqué par l'existence d'un point de charge zéro ou par le point isoélectrique. Le point de charge zéro (pcz) correspond au pH auquel la charge superficielle de la particule est zéro. Le point isoélectrique (pie) est le point auquel la mobilité électrique des particules de silice est zéro.

Le pcz ou le pie du gel de silice a fait l'objet de nombreuses recherches. Ils varient selon le type de silice étudié. De Bassetti, Tschadek et Helmy ont trouvé par une méthode calorimétrique une valeur du pcz entre 2,5 et 3. De Boer, Linsen et Okkerse trouvèrent, après une étude approfondie de la polymérisation de silice que le pie se situe entre pH=1 et 1,5 et que la condensation est la plus lente ici. Freundlich a montré que les colloïdes lyophobiques sont les moins stables au pie et que le colloïde lyophilique (silice) semble avoir une stabilité temporaire maximale au pie à pH d'environ 2. Vysotskii et Strazhesko ont montré qu'en présence d'un acide tel que H_2SO_4 , le pie est le point de vitesse de gélification minimale et aussi le point auquel les gels d'une surface

spécifique maximale sont obtenus. Tous ces caractéristiques résultent non seulement du fait que la vitesse d'aggrégation des particules est minimale au pie mais aussi parce que la vitesse de croissance des dernières particules du monomère est minimale.

Des résultats identiques sont donnés par Tai et Kiang. Les acides HCl, H₂SO₄ et HNO₃ donnent un temps de gélification maximum à pH=2 ; H₃PO₃ à 2,5 et CH₃COOH à 4,0. Ils ont proposé que la vitesse de polymérisation est proportionnelle à

$$\frac{[(HO)_4Si]}{[(HO)_3SiOH_2] [(HO)_3SiO-]}$$

Ce comportement peut être résumé ainsi: tous les phénomènes observés incluent la formation et l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si. Le taux de ces réactions dépend d'un effet catalytique qui est à son minimum à un pH entre 1,5 et 2 en présence des anions d'acides forts. Ce minimum devient plus grand à un pH plus élevé en présence des anions plus faibles.

En résumé le pie et le pcz de silice ^{la silice} entre pH=0,5 et 3,7 selon une ^{étude} à propos de ce sujet par Parks qui cita 12 références. Cependant, un pH d'environ 2 ± 0,5 semble être une valeur moyenne pour plusieurs types de silices allant du quartz pur aux silices colloïdes. On s'attend à quelques variations dépendant de la nature de la surface (cristalline ou amorphe) et particulièrement de la présence d'impuretés. La question comment le pie est lié aux mécanismes de polymérisation reste posée. (16)

La signification du pie dans le système silice-eau incluant Si(OH)₄ et les surfaces de silice polymérisées n'est pas encore claire, mais la prépondérance d'évidence suggère que pour Si(OH)₄ monomérique, le pie peut être entre un pH 2 et 3 et pour les formes polymériques entre 1,5 et 2.

Nos résultats obtenus à partir de l'hydrolyse et polycondensation de TEOS se ~~trouvent~~ ^{comparent} avec ceux obtenus ci dessus par différents auteurs travaillant sur le sol de silice.

Le changement brusque du pH entre 3 et 7 peut être dû au pH de l'alcool (pH=7) qui est formé comme produit puisque l'hydrolyse est accélérée dans cette région.

A partir d'un pH initial d'environ 3, on obtient un gel opaque ou un précipité. Cette précipitation est liée à un changement brusque du pH. La solution devient très opaque et le temps de gélification devient très difficile à mesurer. Dans cette solution, il existe une compétition entre la précipitation et la gélification. Ici la gélification n'est pas achevée. C'est pourquoi on obtient des précipités ou des "gels" très opaque.

Dans le domaine du pH entre 6,8 et 8, on obtient des gels opalescents. Ceci peut être dû à un certain taux de précipités dans les gels.

III.4 Influence du rapport $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Pour étudier l'influence du rapport TEOS-eau-éthanol sur le temps de gélification, on a pris des différents rapports TEOS-éthanol. A partir d'une burette, on ajoute une solution de NH_4F ($0,5\text{gF}^-/\text{l}$) ajustée à un pH initial de 2,5 par HCl jusqu'à l'apparition d'un trouble. Le pH est noté au moment où le trouble est formé. La température ambiante est de $19,6^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau numéro 10.

Tableau n° 10

Temps de gélification en fonction du rapport TEOS:H₂O:C₂H₅OH
Cat. NH₄F (0,5gF⁻/l)

Ech.	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₅	U ₆
TEOS:C ₂ H ₅ OH	1:4	1:6	1:8	1:10	1:15	1:20
C ₂ H ₅ OH (ml)	5,2	7,8	10,4	13,0	19,5	26,1
H ₂ O (ml)	2,1	3,8	5,3	7,1	18,0	30,0
TEOS:H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	1:5:4	1:9,5:6	1:12,4:8	1:17,7:10	1:45:15	1:74:20
pH (trouble)	3,40	3,35	3,35	3,35	3,25	3,25
pH (final)	3,55	3,55	3,55	3,50	3,25	3,25
tg (h)	43	37	34,5	33	28	32

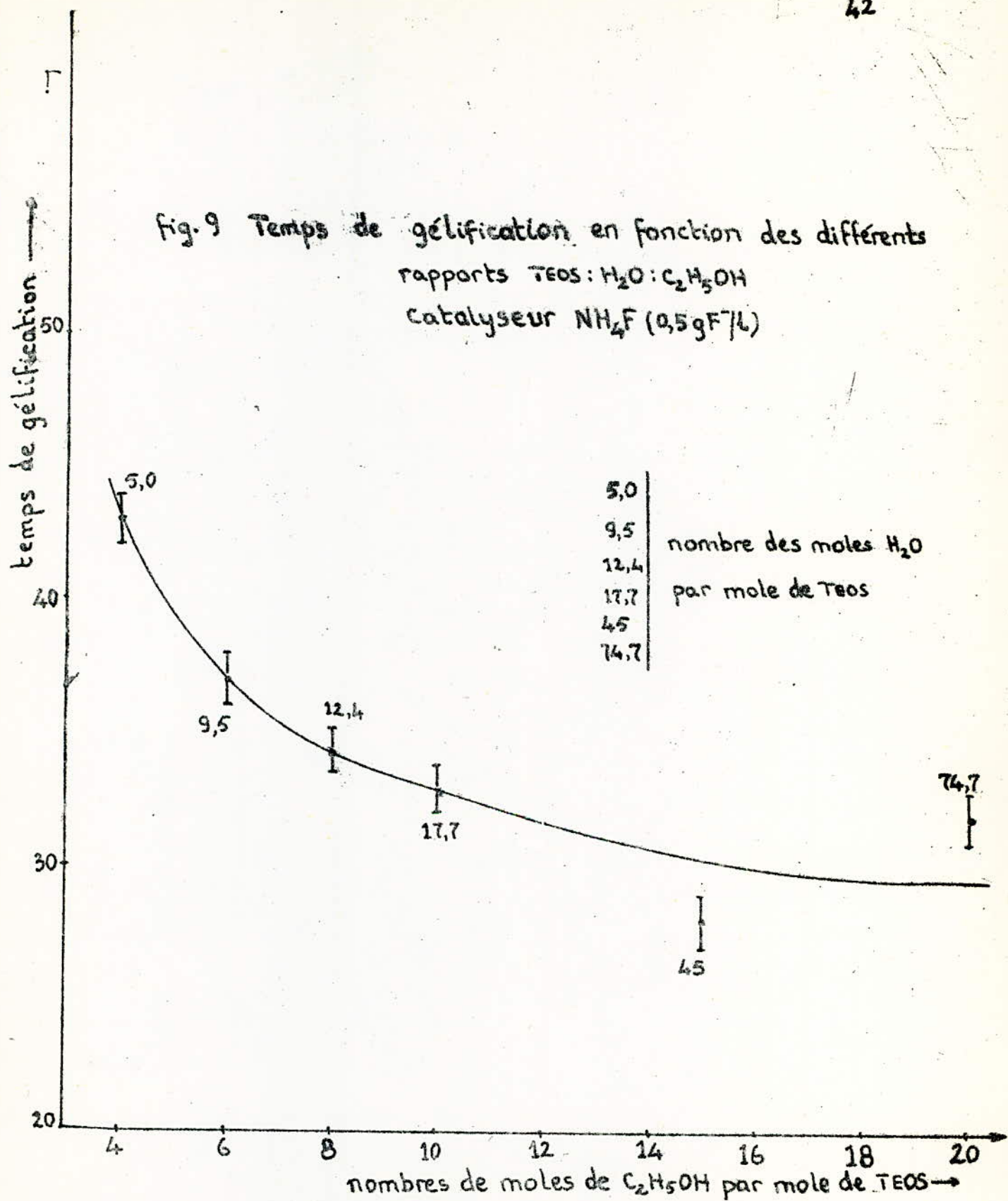
Remarque: Le trouble était difficile à observer dans le cas des échantillons U₅ et U₆. C'est pourquoi la quantité d'eau ajoutée est importante.

Les résultats du tableau ci-dessus permet de tracer une courbe de temps de gélification en fonction du nombre de moles d'alcool par mole de TEOS (voir figure 9). On remarque que le temps de gélification dépend du rapport TEOS-eau-éthanol. Il décroît avec celui-ci. Ceci est dû au fait qu'un rapport TEOS:eau:éthanol élevé contenant donc un excès d'eau, favorise l'hydrolyse ainsi que la formation des réseaux tridimensionnels de polymères.

Dans le tableau ci-dessus, on constate aussi, qu'au moment du trouble, le pH du milieu réactionnel est presque le même (pH=3,35) dans les différents rapports et il atteint une même valeur du pH final (pH=3,55).

A titre d'essai, on a étalé une petite quantité de chaque échantillon (U₁ à U₆) 1h et 12h après l'avoir préparé sur des

fig. 9 Temps de gélification en fonction des différents rapports TEOS: H_2O : C_2H_5OH
catalyseur NH_4F (0,5 g/l)



verres plats afin d'obtenir des couches minces. Après la formation du gel, on constate que :

- l'adhésion de la couche mince du gel sur le verre est meilleur dans le cas d'un rapport TEOS:eau:éthanol élevé (rapport:1:12,4:8) et après 12h de réaction.
- au cours du séchage à l'air ambiant, la fragmentation des couches minces est moins remarquable dans les cas des rapports 1:12,4:8 et 1:17,7:10 que dans les autres cas.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA TENEUR EN SILICE
(SiO₂) DANS LE GEL

IV.1 Analyse thermique différentielle (ATD)

IV. 1. 1 Principe d'ATD consiste à chauffer (ou à refroidir) progressivement et de façon aussi identique que possible, un échantillon du produit à étudier et un échantillon d'une substance de référence (substance thermiquement inactive dans le domaine de température exploré). On observe de façon continue la différence grâce à deux thermocouples montés en opposition. Les variations de température (ΔT) permettent de détecter le changement d'état correspondant à une libération ou une absorption de chaleur dans l'échantillon étudié, ou ceux qui correspondent seulement à un changement brutal de sa chaleur spécifique. Les premiers de ces changements se traduisent sur la courbe d'ATD par un pic, les seconds par une inflexion de la ligne de base.

IV.1.2 Mode opératoire

L'ATD a été réalisé à l'aide d'un appareil "MOM SYSTEME PAULIK" (Hongrie). Celui-ci permet de mesurer et d'enregistrer simultanément en fonction du temps les courbes:

- de température (T)
- d'analyse thermique différentielle (ATD)
- de thermo-gravimétrie différentielle (TGD)
- de thermo-gravimétrie (TG)

L'échantillon finement broyé est introduit dans un creuser or-palladium. Dans un autre creuser identique on place l'échantillon témoin qui est l'alumine (Al₂O₃) qui ne présente aucune modification physique ou chimique dans l'intervalle de température considérée (20°C à 1000°C) La vitesse de chauffe est de 10°C par minute.

Les échantillons analysés sont:

- (1) K₆ (voir tableau no 3, page 26)
- (2) U₂ (voir tableau no 10 page 41)

IV.1.3 Résultat et interpretation

Les courbes de l'ATD, TGD, et TG de deux échantillons (K₆ et U₂) sont représentées, sur les figures 10 et 11 respectivement sur les thermogrammes, on remarque un pic endothermique aigu à 140°C, ce pic correspond au départ de l'eau adsorbée physiquement. A partir de 300°C environ, en plus de la déshydratation s'ajoute l'oxydation des résidus organiques dans le gel, qui est traduit par un maximum sur les courbes ATD de 420°C et 480°C (échantillon K₆ et U₂) avec une perte de poids remarquable sur les courbes de TGD et TG. La polymérisation par déshydratation continue jusqu'à 900°C environ. A partir de 300°C, on note un changement de pente sur la courbe de TG et un minimum sur la courbe de TGD à 300°C. A partir de 900°C environ il n'y a pas de changement dans le poids. Le gel est pratiquement déshydraté et libre des résidus organiques. L'effet endothermique observé à la fin de la courbe d'ATD est probablement dû à une restructuration au niveau du gel.

IV.1.4 Calcul de perte maximale en poids(%)

Le résultats sont resumés dans le tableau suivant:

Echantillon.	Pds initial (mg)	Perte final (mg)	perte max. en poids (%)
K ₆	789,9	180	22,8
U ₂	592,75	132	22,3

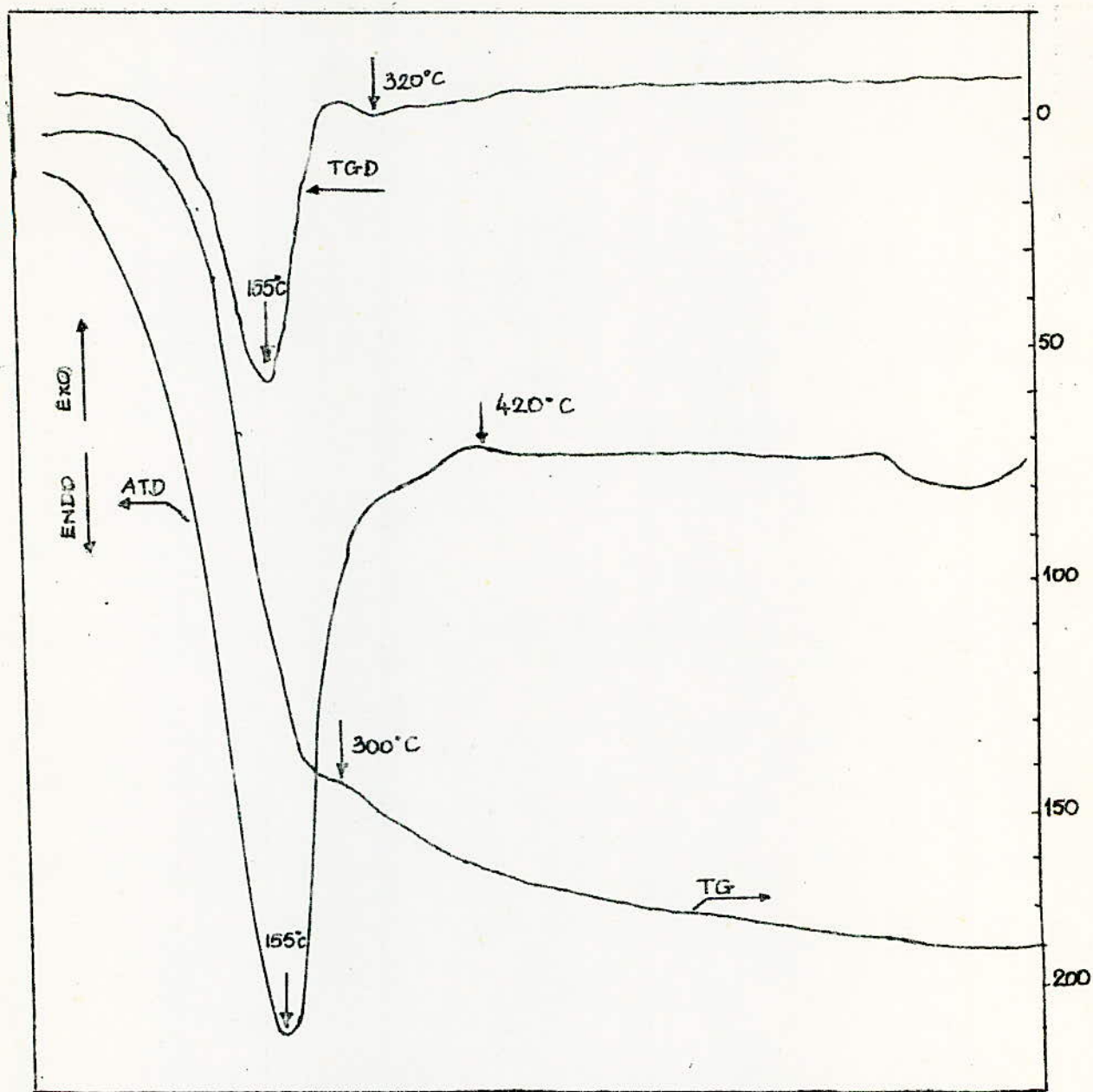


Fig. 10: Courbes ATD, TG-D et TG d'un gel obtenu avec HCl obtenu à température ambiante à pH = 3,5
 Rapport TEOS : H₂O : C₂H₅OH = 1 : 9,5 : 6

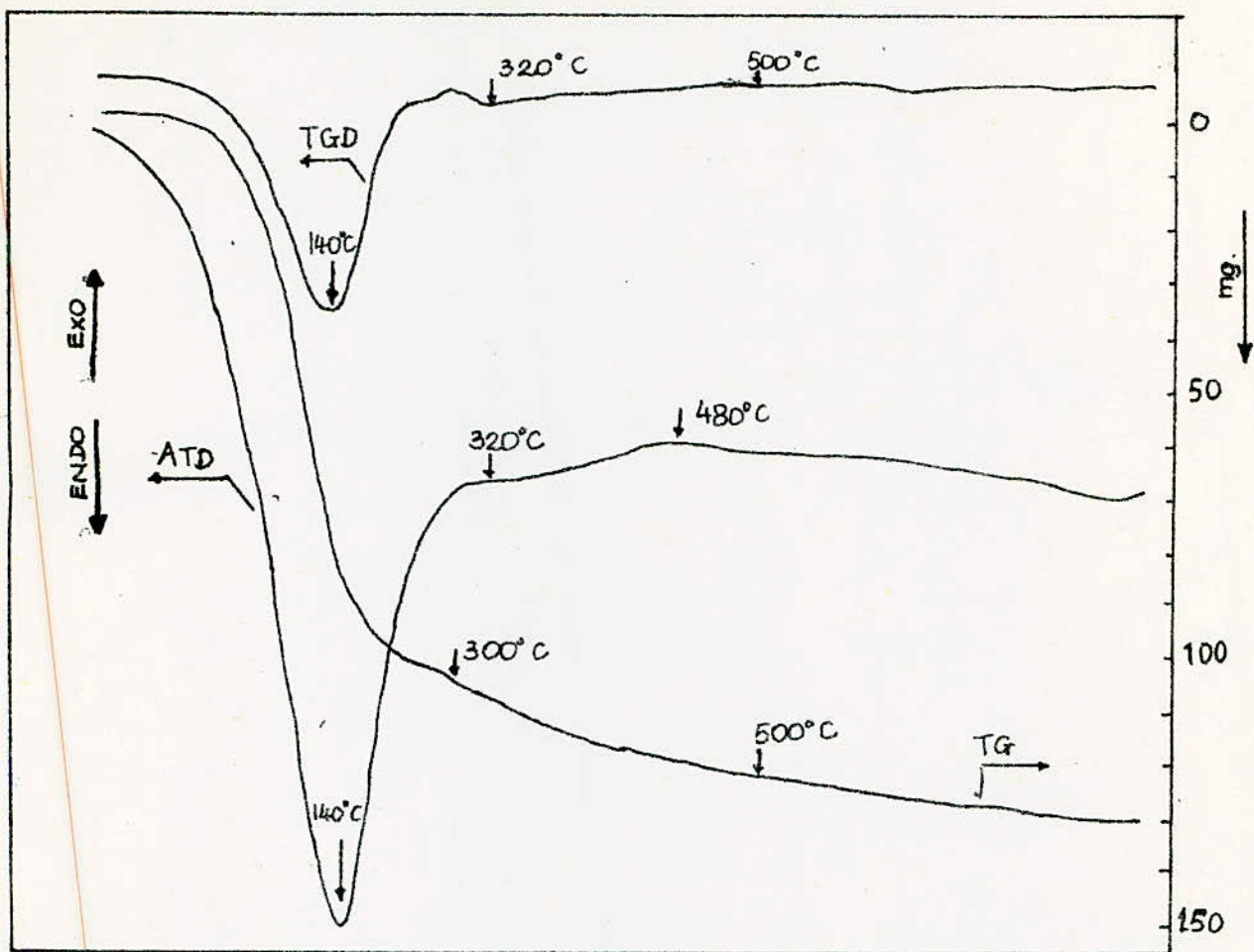


Fig 11: Courbes ATD, TGD et TG d'un gel obtenu avec NH_4F (0,5 g F/l) à température ambiante à $\text{pH} = 3,5$.
Rapport $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 9,5 : 6$

IV.2 Détermination de la teneur en silice (SiO_2) dans le gel A la suite des résultats d'ATD, on a choisi la température de traitement jusqu'à 1000°C afin de déterminer la teneur en silice dans le gel. Les gels séchés à température ambiante et à 40°C dans l'étuve sont traités dans un four à des températures de 150°C , 450°C , 650°C et 1000°C pendant une durée d'une heure environ à chaque température. Le poids initial et le poids final des gels sont mesurés à l'aide d'une balance analytique. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants en fonction des différents facteurs étudiés:

IV.2.1 Résultats expérimentaux

Tableau n° 11: Teneur en SiO_2 dans le gel en fonction du rapport molaire $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
catalyseur NH_4F (0,5gF-/l) pH=3,55

gel	$\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	m_0 (g)	m_f (g)	teneur en SiO_2 (% en poids)
U_1	1:5:4	0,9532	0,7433	78,0
U_2	1:9,5:6	0,4197	0,3230	77,0
U_3	1:12,4:8	0,9457	0,7715	81,6
U_4	1:17,7:10	0,6188	0,7894	80,2
U_5	1:45:15	0,7747	0,6662	86,0
U_6	1:74,7:20	0,7725	0,6650	86,1

Remarque: m_0 correspond au poids initial du gel
 m_f correspond au poids final après le traitement à 1000°C .

Tableau n° 12: Teneur en SiO_2 dans le gel en fonction des différentes concentrations de NH_4F

gel	(F-)g/l	pH	m_0 (g)	m_f (g)	teneur en SiO_2 (% en poids)
P_3	0,5	2,3	0,6249	0,5100	86,1
Q_2	0,25	2,3	0,5503	0,4480	81,4

Tableau n° 12 (suite)

gel	(F-)g/l	m_o (g)	m_f (g)	teneur en SiO_2 (% en pds)	pH
R ₄	0,1	1,3522	1,0384	76,8	2,3
P ₉	0,5	0,2186	0,1969	90,1	7,3
Q ₇	0,25	0,7297	0,6496	89,0	7,3
R ₉	0,1	0,4188	0,3689	88,1	7,3

Tableau n° 13: Teneur en SiO_2 dans le gel en fonction du pH catalyseur HF(0,5gF-/l)

gel	m_o (g)	m_f (g)	teneur en SiO_2 (% en pds)	pH
T ₁	1,3903	1,0221	73,5	1,40
T ₂	1,4091	1,0943	77,7	2,00
T ₃	1,3679	1,0935	79,9	2,75
T ₄	0,6998	0,5726	81,8	3,80

Tableau n° 14: Teneur en SiO_2 dans le gel en fonction du pH catalyseur NH_4F (0,5gF-/l)

gel	m_o (g)	m_f (g)	teneur en SiO_2 (% en pds)	pH
P ₁	0,1425	0,1170	82,1	1,40
P ₃	0,6249	0,5100	81,6	2,30
P ₅	0,1110	0,1038	93,5	3,70
P ₉	0,2186	0,1969	90,1	7,35
P ₁₆	0,0995	0,0963	96,8	8,60

Les courbes de teneur en SiO_2 en fonction des différents paramètres sont tracées. (voir figures n° 12, 13 et 14).

Fig. 12 : Teneur en SiO_2 des gels traités à 1000°C en fonction des différents rapports $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (catalyseur NH_4F $0,5 \text{ g/l}$ $\text{pH} = 3,55$).

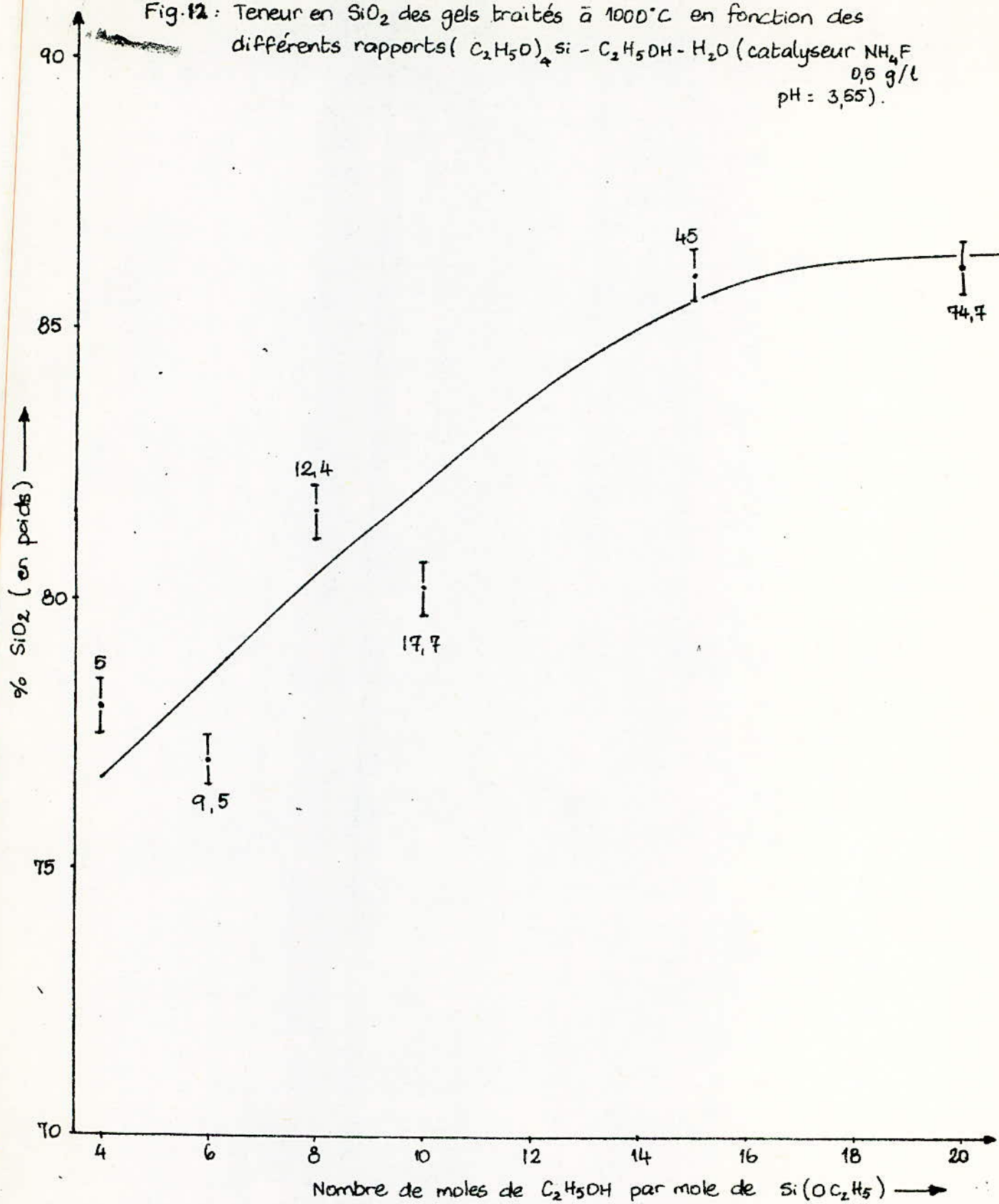
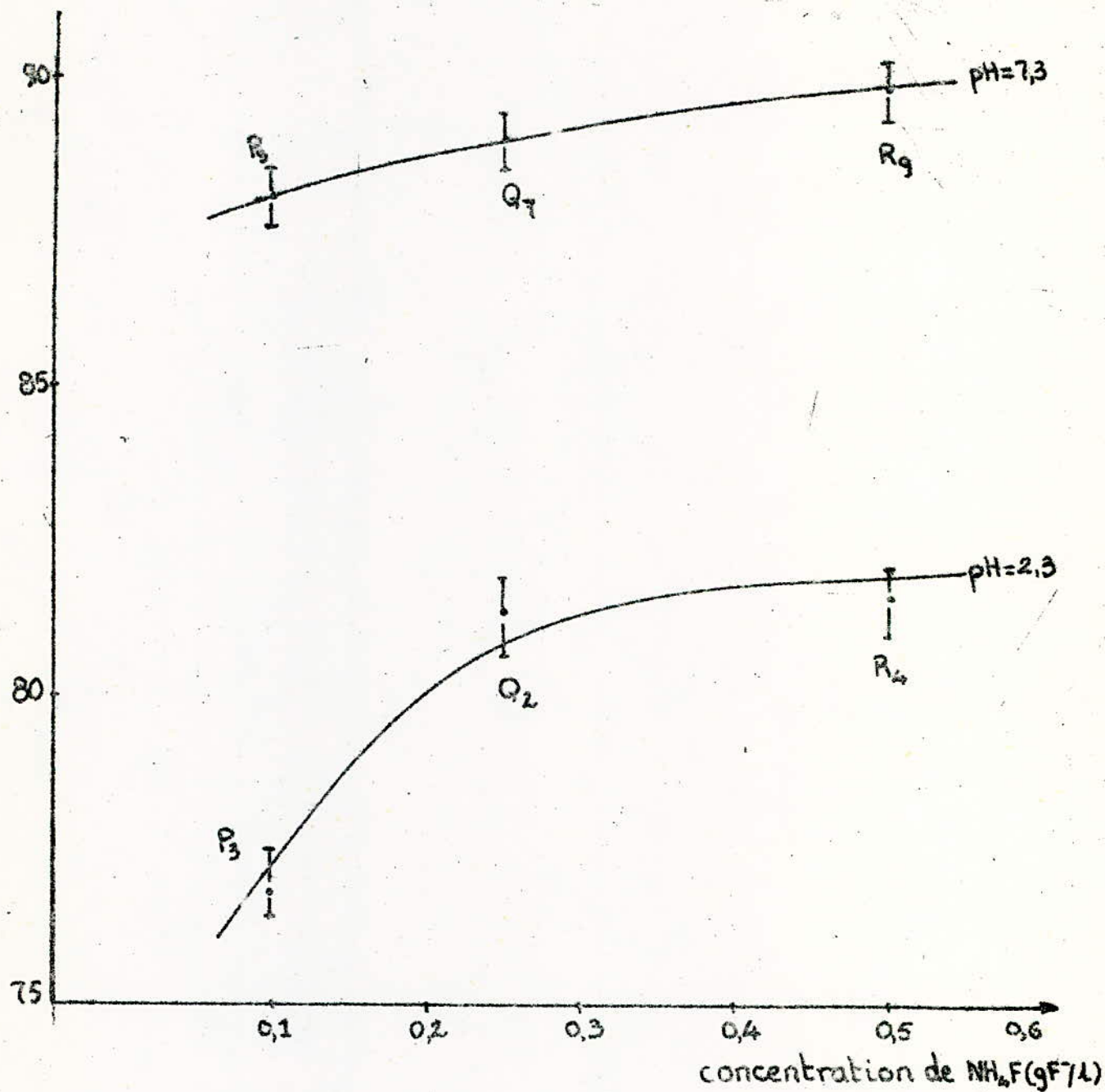


Fig 13 Teneur en SiO_2 des gels traités à 1000°C en fonction des différentes concentrations de NH_4F à $\text{pH} = 2,3$ et à $\text{pH} = 7,3$



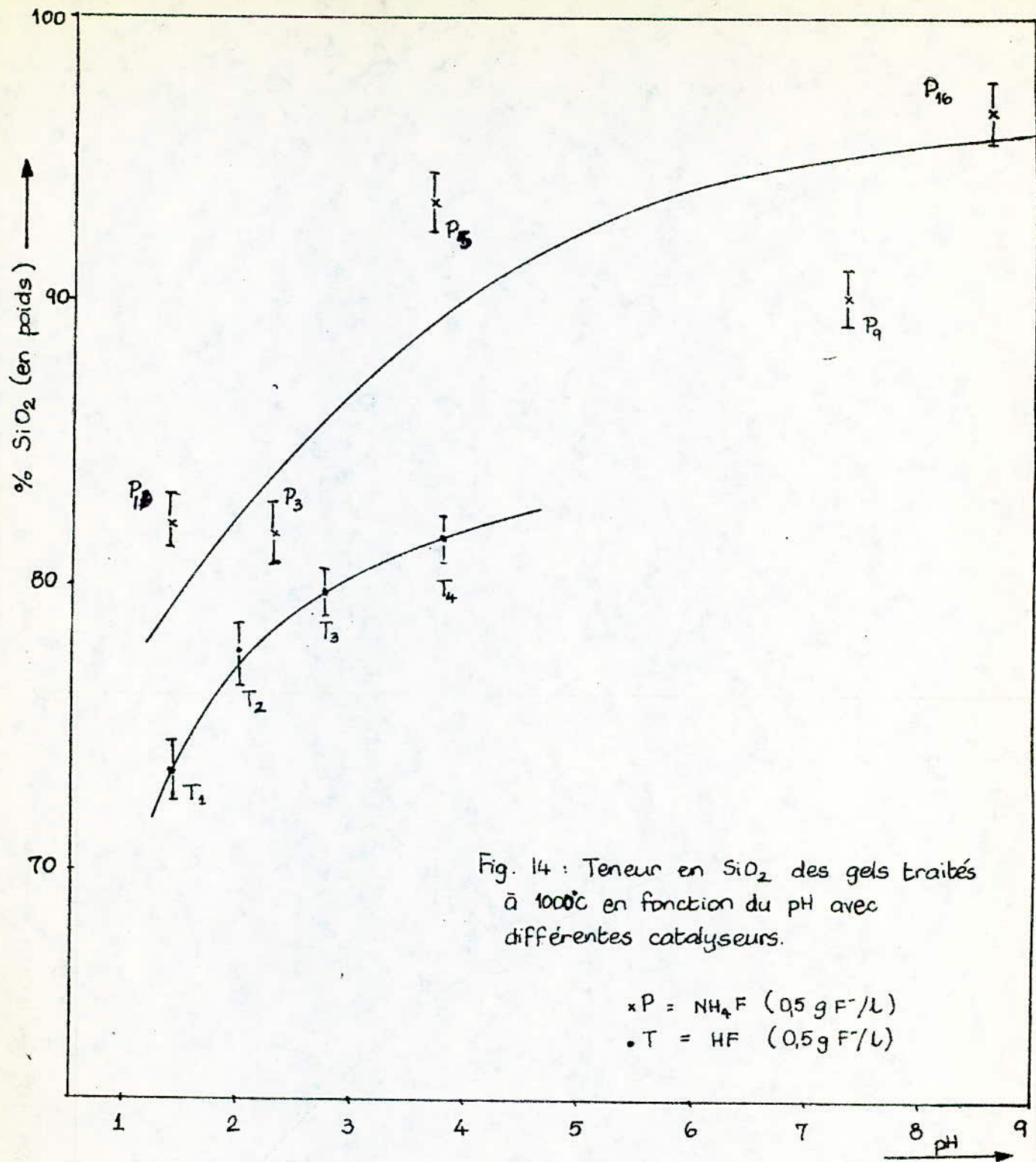


Fig. 14 : Teneur en SiO₂ des gels traités à 1000°C en fonction du pH avec différentes catalyseurs.

xP = NH₄F (0,5 g F⁻/L)
 •T = HF (0,5 g F⁻/L)

IV.2.2 Discussion

La teneur en silice (SiO_2) est liée à l'avancement de la polymérisation et de la structure (5).

Sur la figure 12 on peut constater que le rapport TEOS:eau:éthanol influe positivement sur la teneur en SiO_2 . Ceci est dû au fait qu'un rapport élevé contient une importante quantité d'eau et qui favorise la réaction d'hydrolyse. Une plus grande participation d'eau dans la réaction de polymérisation favorise aussi la formation d'un rapport plus élevé d'oxygène pontant sur l'oxygène non-pontant, donnant ainsi un réseau plus fort(6).

Sur la figure 13, on remarque que la teneur en SiO_2 croît légèrement avec la concentration en ion fluorure. On peut remarquer aussi l'effet du pH. La teneur en SiO_2 élevé peut être dûe à une certaine quantité d'eau se trouvant dans les pores fermés et aussi du fait que la polycondensation est favorisée à un pH supérieur.

On peut constater encore une fois sur la figure 14, que la teneur en SiO_2 augmente avec le pH. La texture du gel est déterminée principalement par le pH. En général, l'hydrolyse est favorisée à faible pH alors qu'à pH élevé, c'est la polycondensation qui est favorisée. L'effet du catalyseur NH_4F sur la teneur en SiO_2 est plus appréciable que celui du HF. On a constaté un résultat identique quant à l'effet de ces catalyseurs sur le temps de gélification.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA STRUCTURE DU GEL PAR INFRA-ROUGE.

V.1 Généralités.

La spectrométrie infra-rouge est une méthode d'analyse qui permet une étude de mode de fixation des molécules et les associations qu'elles mettent en oeuvre.

les gels de silice sont essentiellement constitués de silice plus ou moins hydratée; on doit donc s'attendre à trouver un ensemble de bandes dont leurs spectres attribuables aux vibrations Si-O du squelette silicique.

V.2 Mode opératoire

On a utilisé un appareil de fabrication PERKIN-ELMER, dont la marque est "983G Infrared Spectrophotometer". On broie intimement un mélange en poudre du bromure de potassium (KBr) avec l'échantillon à analyser dans un rapport approximatif de 1:50 (en poids). A l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide, on comprime sous une pression de 10 tonnes par cm^2 dans un dispositif approprié. On obtient une pastille solide généralement transparente, cette dernière est fixée ensuite sur un support, et placée sur le faisceau échantillon. Les paramètres de travail de l'appareil sont les suivants:

Scan mode 4
 Noise filter 1
 Resolution 3
 Ordinate mode % T
 Range 4000 - 180 cm^{-1}

Les spectres sont enregistrés dans la région 4000-200 cm^{-1} . Ils sont représentés sur les figures 15 à 19.

V.3 Résultat et discussion

Le figure 15 montre un spectre typique d'un gel de silice. Elle présente des pics à 3500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 470 cm^{-1} .

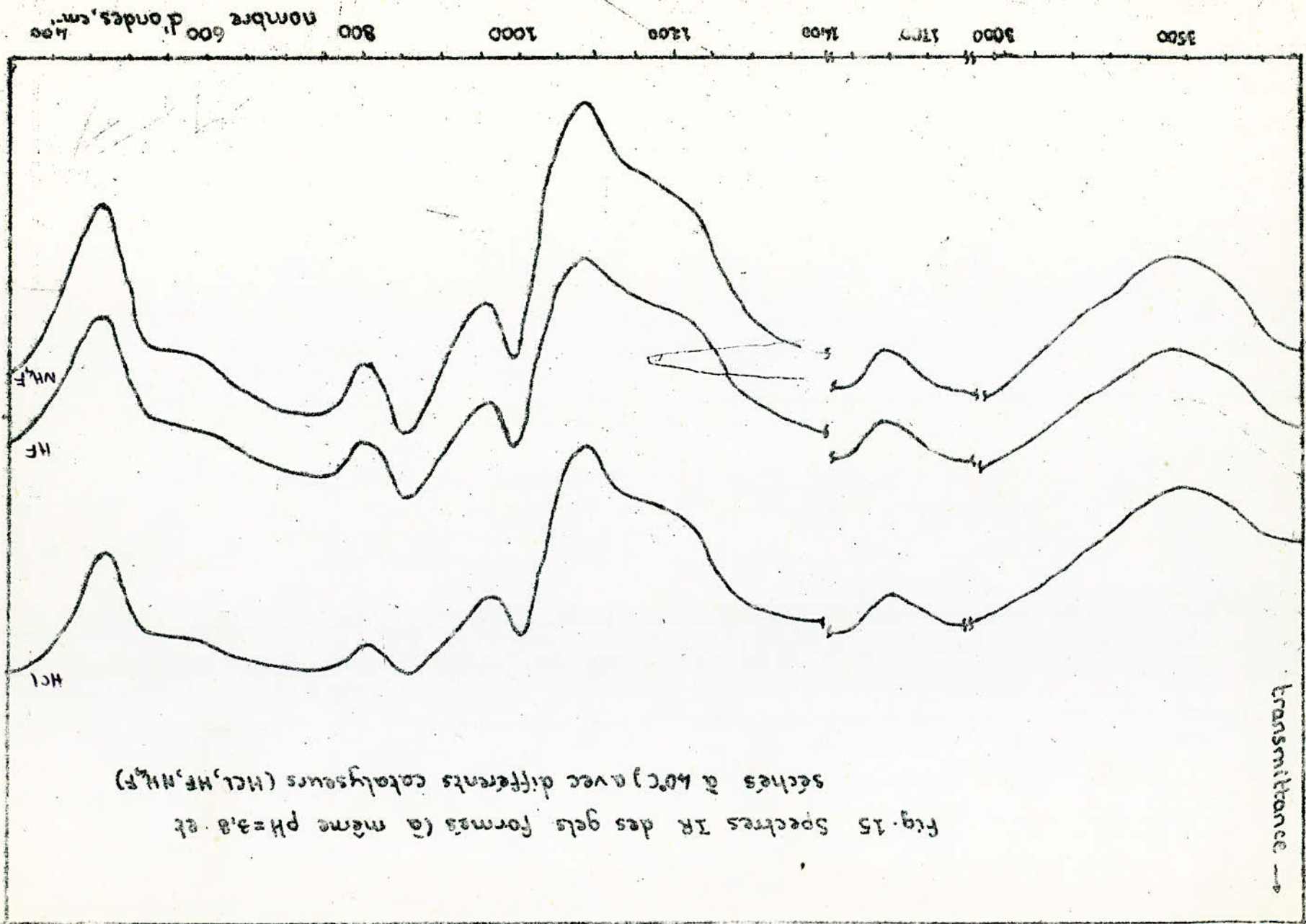


Fig. 15 Spectres IR des gels formés (à même pH=3,8 et séchés à 40°C) avec différents catalyseurs (HCl, HF, NH₄F)

transmittance →

Fig.16 : Spectres IR des gels formés à pH = 2,3 avec différentes concentrations de F⁻ (NH₄F) traités à t = 40°C

R₁ (0,1gF/l)

Q₂ (0,25gF/l)

P₃ (0,5gF/l)

1600

1400

1200

1000

800

600

400

200

← nombre d'ondes, cm⁻¹

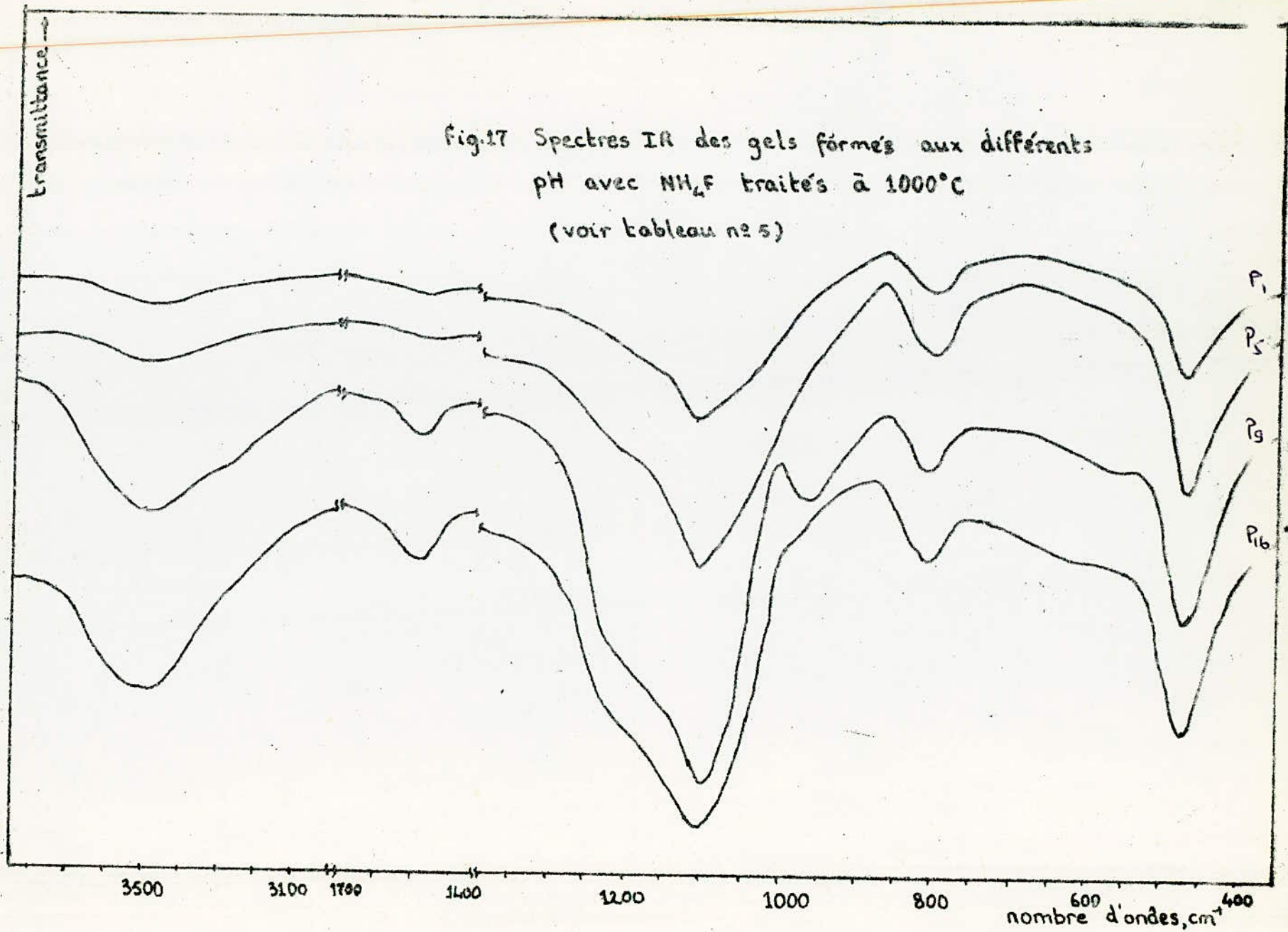


Fig.10 : Evolution dans les spectres IR d'un gel en fonction de la température du traitement.

Gel T_h (voir tableau n° 9).

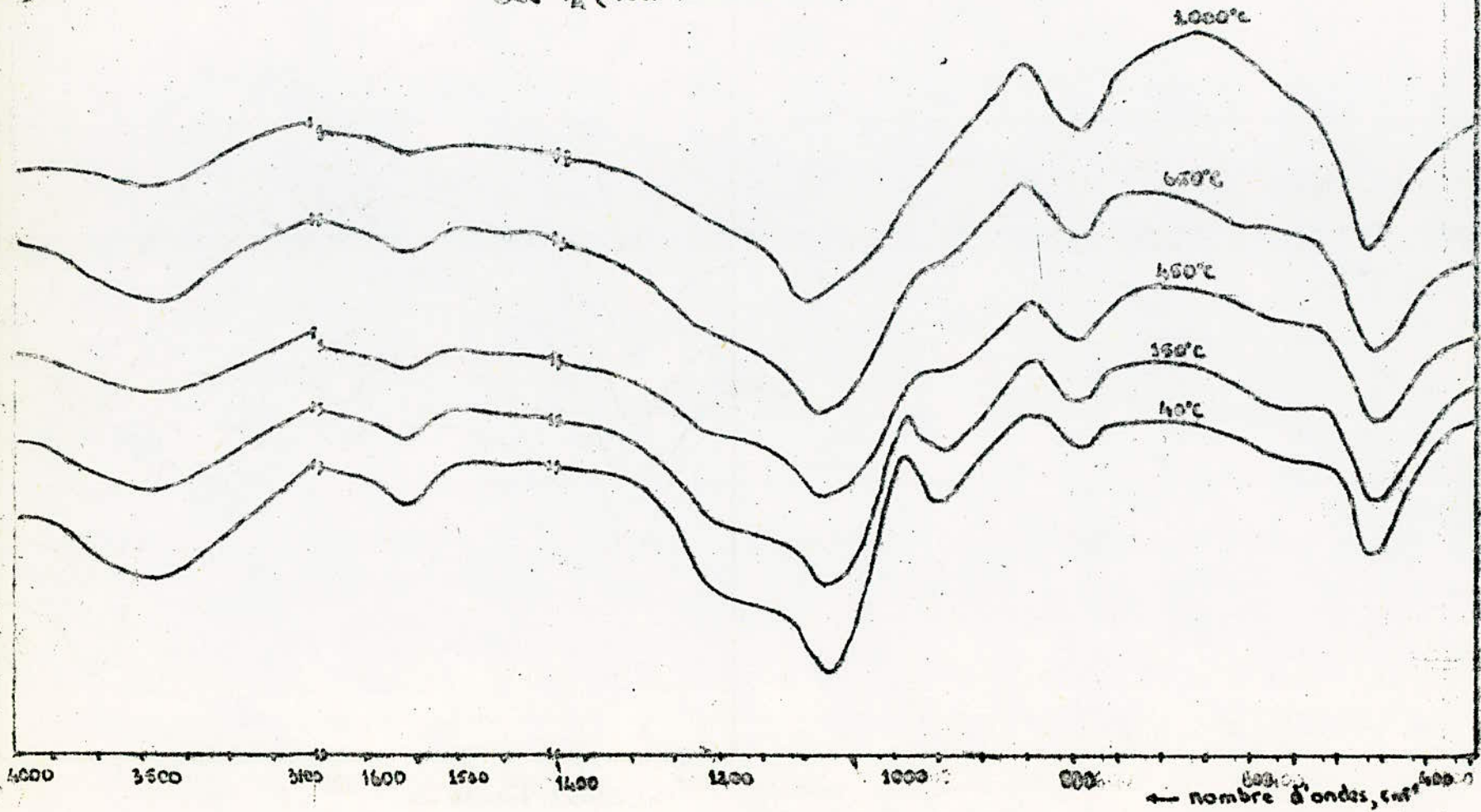
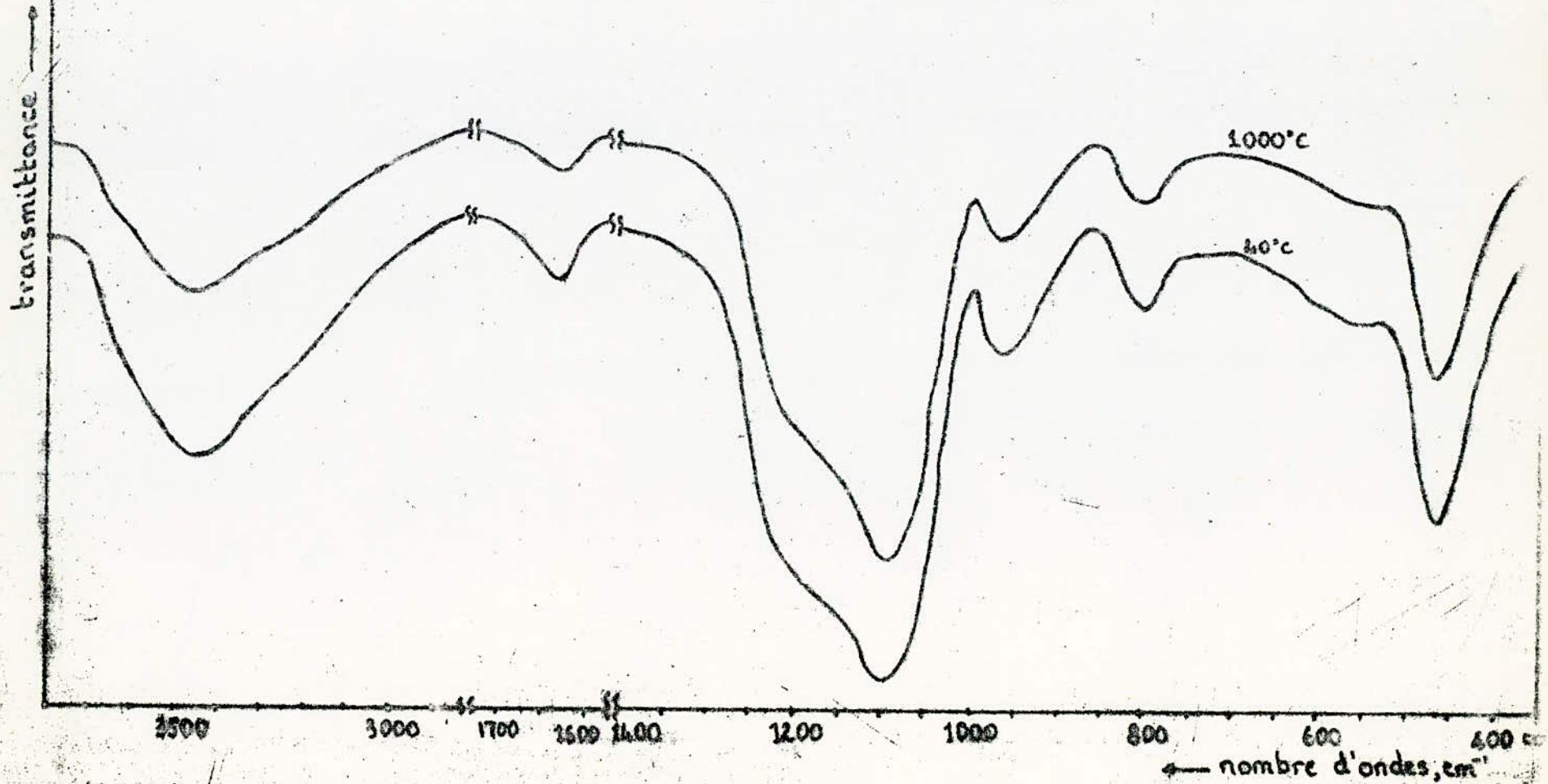


Fig. 19 Spectres IR d'un précipité traité à 40° et 1000°c
Echantillon P₃ (voir tableau n° 5)



La bande massive à 3500 cm^{-1} est le résultat de superposition des bandes de vibration des groupements hydroxyles et aux bandes de vibration d'allongement des molécules d'eau absorbée sur le gel. Elle se compose d'une bande à 3700 cm^{-1} dû à la vibration d'allongement des groupes Si-OH libres non reliés entre eux par des liaison hydrogène, les deux autres bandes situées à 3640 cm^{-1} et 3520 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'allongement des molécules d'eau et des groupes Si-OH liés par pont hydrogène respectivement.

La bande d'absorption située à 1650 cm^{-1} est attribuable à la vibration de formation des liaisons H-O-H de l'eau ou simplement à la vibration de déformation des molécules d'eau.

Les bandes se trouvant dans la région de $1300-200\text{ cm}^{-1}$ sont les bandes d'absorption caractéristique du verre de silice

La bande à ~~1080 cm^{-1}~~ ^{960} est liée à la structure en anneau du tétraèdre SiO_4 . La bande à ~~960 cm^{-1}~~ ^{1080} est attribué à la vibration de la liaison Si-O, c'est à dire à la présence des oxygènes non portants dans le tétraèdre de silice.

La bande à 800 cm^{-1} correspond soit à un mode de déformation des liaisons Si-O-Si, soit à un mode de déformation (torsion) des liaisons O-Si-O.

Enfin la bande à 470 cm^{-1} environ, est dûe à la vibration de déformation de liaison Si-O-Si.

On remarque sur la figure 15 que dans le gel préparé avec HCl la bande à 3500 cm^{-1} est plus aplatie que les autres, indiquent que la quantité d'eau restante est plus faible. Ceci indique aussi que l'hydrolyse est plus avancée dans le cas de HCl comme catalyseur. On peut aussi constater que les bandes caractéristiques de silice ($1300 : 200\text{ cm}^{-1}$) sont plus évolués (les pics sont plus définis) dans le cas des catalyseurs NH_4F et HF que celles du HCl.

Sur la figure 16 l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de silice en fonction de la concentration d'ion fluorure est plus appréciable avec la concentration d'ion fluorure favorise la polycondensation.

Les spectres à différents pH (voir figure 17) montrent une différence assez remarquable au niveau de la bande située environ 1620cm^{-1} . Celle-ci disparaît pratiquement avec ~~l'augmentation~~ ^{la diminution} du pH. Ceci est probablement à cause de la texture du gel à différents pH et en même temps à cause de la différence entre les vitesses de polycondensation.

Il est fort possible qu'à pH élevé la bande d'absorption de l'eau enregistrée sur IR est inclut dans les pores fermés et même dans les gels traités à 1000°C . Les bandes caractéristiques du silice ($1400 : 200\text{cm}^{-1}$) sont plus évoluées dans le cas du pH élevé, puisque l'augmentation du pH favorise le polycondensation. On peut aussi remarquer que dans le cas de pH présentant une précipitation partielle dans le gel, la bande située environ 950cm^{-1} dû à l'oxygène non pontant ne disparaît pas à 1000°C . Ce même effet peut être observé sur la figure 19.

Enfin, l'évolution du spectre en fonction de la température d'un gel monolithique montre la disparition des bandes à l'eau absorbée et les groupes $-\text{OH}$ situés respectivement à 3500cm^{-1} et 1620cm^{-1} . Elle montre aussi la transformation dans la structure est liée avec disparition de la bande 950cm^{-1} attribuée aux oxygènes non pontants ($\text{Si}-\text{O}^-$).

- Conclusion générale -

On a étudié les conditions opératoires pour la préparation de gel de silice à partir de tétraéthyle orthosicate (TEOS), eau et éthanol.

On a tracé une courbe qui sépare les zones de miscibilité et d'immiscibilité dans le diagramme ternaire du système TEOS-eau-éthanol. Celle-ci permet de savoir préalablement le rapport limite entre les trois composants pour préparer des gels monolithiques et d'éviter un trouble persistant qui mènera autrement à la formation d'un précipité.

Le temps de gélification dépend du rapport TEOS+eau:éthanol, température, pH du milieu, type et concentration du catalyseur. Il diminue avec l'augmentation de rapport TEOS:eau:éthanol et de la température.

On a trouvé un effet remarquable d'ion fluore (F^-) sur la vitesse de gélification qui augmente avec la concentration. Grâce à l'ion fluorure comme catalyseur, on a réussi à avoir des gels à faible pH ($pH < 3$), qu'on ne peut pas obtenir avec des catalyseurs habituels tels que HCl. La courbe du temps de gélification des gels préparés avec le catalyseur F^- en fonction du pH présente un minimum à pH d'environ 7 et un maximum à pH d'environ 2. Ce dernier n'existe pas sur la courbe dans le cas de HCl comme catalyseur.

L'ion fluorure favorise la polycondensation, qui était constaté par les résultats du temps de gélification, de la teneur en silice (SiO_2) dans le gel et des spectres IR.

La teneur en silice était déterminée à $1000^\circ C$ en fonction du rapport TEOS-eau-éthanol, pH et concentration du catalyseur. La température de $1000^\circ C$ a été choisie à la base de résultats d'ATD, TGD et TG. La teneur en silice est influencée par la présence du catalyseur (F^-) le pH et le rapport TEOS:eau:éthanol, mais pas tellement par la concentration du catalyseur.

On a fait des essais préliminaires sur la formation des couches minces sur le verre plat. On a constaté que les conditions de préparation du gel influent sur la texture de la couche. Les rapports 1; 12,4 : 8 et 1: 17,7 : 10 ont donné des bons résultats face à la fragmentation de la couche séchée.

En conclusion finale, on peut dire que l'effet d'ion fluorure constaté permet de préparer des gels à la température ambiante, dans une région du pH plus élargie vers les faibles pH et dans un temps de gélification appréciable par rapport aux catalyseurs habituels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) J. ZARZYCKL "Gel-glass transformation"
Journal of Non-Crystalline Solids 48(1982)
105-116.
- 2) M. BAVAREZ Contribution à l'étude de groupements superfi-
ciels de gel de Silice, Thèse, 1966.
Université de Nancy.
- 3) H. PENTINGHAUS J. of non-crystalline solids 63 (1984) 193-199
- 4) D.P.PARTLOW_ "Colloidal versus polymer gels and monolithic
B.E.YOLDAS transformation in glass- formation system
J. of n-crystalline solids 46 (1981) 153-161
- 5) B.E.YOLDAS "Monolithic glass formation by chemical
polymerisation"
J. of materials Science 14 (1979) 1843
- 6) B.E.YOLDAS Modification of polymer-gel structures
J. of non-crystalline solids 63 (1984) 145-154
- 7) H.SCHMIDT Principles of hydrolysis and condensation
H.SCHOLZE reaction of alkoxy silanes.
A.KAISER J. of n- Crystalline Solids 63 1984) 1-11
- 8) K.KAMIYA
S.SAKKA J. of materials science 15 (1980) 1765-1771
Y.TATEMICHII
- 9) M.YAMANE J. of n-Crystalline Solids 63 (1984) 13-21
S. INOUE
A. YASMONI
- 10) A.KAISER J. of n- Crystalline Solids 63(1984) 261-271
H.SCHMIDT
- 11°) S.P.MUKHERJEE Homogeneity of gels and gel-derived glasses
J. of n-Crystalline Solids 63 (1984) 35-43
- 12) M. YAMANE J. of materials Science 14 (1979) 607-611
et coll.

