

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ INVERSE DES PROPRIETES SUPERFICIELLES DE QUELQUES CHARGES MINERALES

B. Hamdi, S. Hamdi, Z. Kessaïssia

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement,
Faculté de Chimie U.S.T.H.B, BP 32 Bab Ezzouar, 16111, Alger, Algérie
Bhamdi_99@yahoo.fr

(Received 25 June 2002 Accepted 28 October 2003)

RESUME

Au cours de cette étude, nous avons suivi par chromatographie gaz inverse à dilution infinie l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) de quelques charges minérales naturelles et synthétiques avant et après traitement chimique. L'étude a révélé que la surface énergétique d'une charge dépend étroitement de la surface chimique, morphologique et nanomorphologique. Une bonne corrélation est obtenue entre l'énergie de surface et la fonctionnalité de surface, la surface spécifique et les impuretés minérales. D'autre part, l'étude a montré que γ_s^d des silices modifiées par des polymères linéaires ou articulés dépend étroitement du taux de polymère lié chimiquement.

Mots clés: charges, IGC, surface, structure

ABSTRACT

The evolution of dispersive component of surface energy (γ_s^d) has been followed by inverse gas chromatography at infinite (IGC-IF) of some natural and synthetic mineral fillers before and after chemical treatment. The study revealed that the surface energy of fillers depends strongly on the surface chemistry, morphological and nanomorphological surface. A good interrelationship has been gotten between the surface energy with the functionality of surface, the specific surface area and the mineral impurities. On the other hand, this study showed that γ_s^d of synthetic silica fillers modified by linear or articulate polymers depend of the rate of polymer bound chemically.

Keywords: fillers, IGC, surface, structure

INTRODUCTION

La connaissance des caractéristiques des surfaces des solides comme la nature et la distribution des groupes chimiques, les impuretés minérales ou organiques, l'énergie de surface et la morphologie est nécessaire pour comprendre et prévenir leurs comportements lorsque ces derniers se trouvent au contact de gaz, liquides ou d'autres environnements comme les polymères. En effet les performances des matériaux constitués de l'assemblage de solides sous forme particulières ou fibrillaires à un polymère, qui doivent répondre à des exigences sévères du point de vue mécanique, électrique et thermiques dépendent à l'évidence des caractéristiques intrinsèques des constituants, mais aussi de l'intensité des interactions moléculaires charge / polymère. Cette dernière est liée aux propriétés physico-chimiques superficielles du solide.

Parmi les charges renforçantes utilisées dans l'industrie une grande partie est réservée aux silices synthétiques, les noirs de carbones, les argiles, les zéolites, l'alumine, .. Le nombre de méthodes d'analyse de surface, si l'on entend par "surface" la couche atomique ou moléculaire externe, se résume en quelques possibilités : la détermination de la mouillabilité et le calcul de l'énergie de surface par l'intermédiaire des valeurs des angles de contact des liquides déposés sur des supports plans et non poreux (Schultz *et al.*, 1977; Sugimoto, 1999), la calorimétrie d'adsorption et d'immersion des solides en milieu liquide (Zettlemoyer, 1965), l'adsorption gazeuse et l'interprétation des isothermes d'adsorption qu'elles soient obtenues par des méthodes statiques ou dynamique. Les méthodes spectroscopiques, qu'il s'agisse d'infrarouge, de RMN du solide ou encore de la spectroscopie électronique (ESCA) fournissent des informations concernant une couche superficielle d'une certaine épaisseur (Kane & Larrabee, 1976). Ajoutant les nouvelles techniques d'observation comme la microscopie à force atomique et à effet tunnel "AFM et STM" (Donnet *et al.*, 1990).

Dans ce travail, nous avons utilisé la chromatographie gaz inverse à dilution infinie (CGI-DI) car c'est une technique qui permet d'accéder non seulement aux paramètres énergétiques de surface mais aussi à la morphologie à l'échelle moléculaire grâce à l'injection de molécules sondes de différentes polarités et topologies (Conder and Young, 1979).

Au cours de cette étude, nous examinons par CGI-DI l'évolution de la composante dispersive de l'énergie superficielle en fonction du traitement chimique par attaque par l'acide chlorhydrique de deux charges naturelles (bentonite et diatomite d'origine algérienne). Des relations entre l'énergie de surface, chimie des surfaces et morphologie de surface sont à développer.

Par ailleurs, nous nous intéresserons à la variation de γ_s^d en fonction du taux de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du polyéthylène glycol (PEG) liés chimiquement sur deux types de silice synthétique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chromatographie gaz inverse à dilution infinie (IGC-ID).

En chromatographie gaz inverse à dilution infinie, de très faibles quantités de soluté, à la limite de détection, sont injectées afin de rendre négligeables les interactions intermoléculaires entre molécules adsorbées. De ce fait, seules les interactions soluté-surface interviendront (Papirer, 1986).

Introduit en tête de colonne, un soluté est entraîné au travers de la colonne chromatographique par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire- le solide étudié- et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le volume de rétention V_n quantité de gaz nécessaire pour pousser le soluté au travers de la colonne est relié à la constante de partage K de la sonde entre la surface de solide et la phase gazeuse et à l'aire d'adsorption A accessible à la sonde, par l'équation:

$$V_n = K.A \quad (1)$$

Plus ce volume est grand plus l'affinité de la sonde pour la surface est importante. La variation d'énergie libre standard ΔG_a^0 est reliée à la constante de partage et donc au volume de rétention par l'équation suivante:

$$\Delta G_a^0 = RT \ln V_n + C \quad (2)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et C est une constante qui dépend de l'aire du solide A contenu dans la colonne et de l'état de référence bidimensionnel choisi (Brendle and Papirer, 1997).

D'une façon classique, l'énergie libre de surface, correspond à l'excès de l'énergie de Gibbs, traduit la capacité d'un solide à interagir avec le milieu ambiant qu'il soit liquide, solide ou gazeux. Cette énergie peut être décomposée en deux termes:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

γ_s^d représente la composante dispersive (ou de London); elle peut être qualifiée de non spécifique et γ_s^p représente la composante polaire ou spécifique que l'on appellera I_{sp} .

Dans le cas des sondes alcanes qui ne peuvent échanger avec la surface que des interactions non spécifiques (forces de London), on peut relier l'énergie libre d'adsorption ΔG_a^0 à l'énergie d'adhésion W_a en accord avec l'approche de Fowkes (Fowkes, 1962; 1968) par l'équation:

$$\Delta G_a^0 = R.T.LnV_n + C = 2.N.a\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + C \quad (5)$$

Où γ_s^d et γ_l^d sont les composantes dispersives respectives des énergies de surface du solide et de la sonde: N la constante d'Avogadro: a est l'aire de la molécule sonde adsorbée.

Pour éliminer la constante C, qui suppose la définition d'un état de référence bidimensionnel arbitraire, Gray (Dorris and Gray, 1980) a proposé une approche qui est basée sur le fait que l'énergie libre d'adsorption des alcanes varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone. Il est alors possible de définir un incrément d'énergie par groupe méthylène $\Delta G_a^{CH_2}$ qui dépend plus d'un état de référence arbitrairement choisi et qui est donnée par :

$$\Delta G_a^{CH_2} = R.T.Ln \frac{V_n}{V_{n+1}} \quad (6)$$

Où V_n et V_{n+1} sont le volume de rétention des n-alcanes ayant respectivement n et n+1 atomes de carbones. De plus, il est d'observation courante que $\Delta G_a^{CH_2}$ et ΔH_a sont directement proportionnelles dans le cas de l'adsorption des alcanes.

En combinant les deux équations précédentes, il est alors possible de calculer la composante dispersive de l'énergie superficielle par application de la formule suivante:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4.\gamma_{CH_2}} \left[\frac{\Delta G_a^{CH_2}}{N.a_{CH_2}} \right]^2 \quad (7)$$

Où N est le nombre d'Avogadro, a_{CH_2} est l'aire du groupement CH_2 , estimée à partir de la distance d_{C-C} séparant deux atomes de carbones au sein du même molécule et la distance séparant deux molécules d'alcanes $d_{C-C} = 1,26 \text{ \AA}$, $\Delta = 4,85 \text{ \AA}$. l'aire du groupement méthylène est calculé comme suit: $a(CH_2) = d_{C-C} . \Delta$ soit 6 \AA^2 .

γ_{CH_2} : énergie de surface d'un groupe méthylène égale à $37,5 \text{ mJ/m}^2$, R constante des gaz parfaits, T température de la colonne en K, V_{n+1} et V_n sont les volumes nets de rétention des n-alcanes ayant respectivement n et n+1 atomes de carbones (Dorris and Gray, 1979).

Mesures par CGI

Nos expériences en CGI, ont été effectuées sur deux types de chromatographe en phase gazeuse:

- Hewlett Packard 5730A muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un intégrateur Perkin Elmer LC-100.
- IGC 121 DFL couplé à un intégrateur de type Shimadzu C6-R4A Chromatopac.

Les mesures ont été réalisées à 80°C - 100°C sur des colonnes en acier inox de 7 à 10 cm de longueur et de 4,4 mm de diamètre intérieur, obturées par un fritté en acier de $0,5\mu\text{m}$ de porosité, remplie avec de la poudre de solide de granulométrie inférieure à $40\mu\text{m}$ pour la diatomite et la bentonite. Pour les silices synthétiques nous avons utilisé des colonnes de 30 cm de longueur avec un diamètre inférieur à 2,17 mm.

Avant toute mesure, les colonnes remplies d'échantillons de bentonite sont préconditionnées sous courant de gaz hélium et par chauffage à une température relativement douce de l'ordre de 90°C, pour éviter toute modification physique de la bentonite, et cela pendant 24 heures. Par contre, La stabilité thermique de la diatomite nous a permis de conditionner les colonnes à une température de 140°C pendant 24 heures. Les conditions de chromatographie gaz inverse à dilution infinie ont été réunies en injectant des quantités infiniment petites de molécules sondes afin de minimiser les interactions sonde-sonde. La détermination du volume mort de la colonne a été effectuée préalablement par injection du méthane..

Charges minérales utilisées

Dans cette étude, nous avons utilisé 4 types de charges minérales d'origine naturelle et synthétique. La composition chimique en masse des deux charges minérales naturelles est donnée par le Tableau 1 ci-dessous (Hamdi *et al.*, 1998):

TABLEAU 1
Composition Chimique de la Diatomite et de la Bentonite

Charges naturelles	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	H ₂ O (%)
Bentonite	58,5	19,5	2,8	2,04	3,95	3,25	1,05	8,11
Diatomite	67,5	1,9	1,6	19,1	1,3	1,1	0,7	5,6

Les silices synthétiques (Sphérosil XOB075 et HDK-S13) sont composées essentiellement de SiO₂ de pureté égale à 99,9% avec des impuretés sous forme de traces comme Al₂O₃, Fe₂O₃.

D'autre part, nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les caractéristiques types des 4 charges minérales utilisées.

TABLEAU 2
Caractéristiques Types des Charges Minérales Utilisées

	origine	Granulométrie μm	Structure Physique	Surface spécifique, m^2/g	Volume Poreux cm^3/g
Diatomite	Sig, Algérie	<40 μm	Quartzeuse	22	1,40
Bentonite	Mostaganem, Algérie	<40 μm	Montmorillonite	21	0,11
Sphérosil XOB 075	Rhône Poulenc, France	100 - 200	amorphe	105	1
Silice HDK-S13	Wacker Chemie, Allemagne	40 - 200	amorphe	130	0,91

La surface spécifique des solides a été déterminée par adsorption de l'azote à la température de 77K par la méthode BET. Le volume poreux a été obtenu par densimétrie à hélium et à mercure

Traitement et modification des charges minérales utilisées

La bentonite est composée d'une phase argileuse principale "Montmorillonite". La bentonite a subi un prétraitement de purification par sédimentation. Tant dis que la diatomite a été broyée dans un mortier puis tamisée.

Les produits sont attaqués par l'acide chlroydrique dans différentes conditions opératoires. Après attaque par HCl, les échantillons sont lavés à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorures, puis séchés à l'étuve pendant une nuit.

D'autre part, les silices HDK-S13 et Sphérosil XOB075 ont subi une modification de leur surface par adsorption de polymères:

- La surface de la sphérosil a été modifiée par greffage de PEG 3000 à des taux de greffage différents (Hamdi & Kessaissia, 1994) selon la réaction d'estérification.
- la surface de HDK-S13 a été modifiée par adsorption chimique de PMMA 100M à différents taux d'imprégnation (Hamdi *et al.*, 2001).

RESULTATS ET DISCUSSION

Composante dispersive de l'énergie libre de surface

Pour déterminer γ_s^d , nous avons utilisé une série d'alcane normaux ayant entre 5 et 8 atomes de carbone. Les pics chromatographiques obtenus sont généralement symétriques. Nous avons porté sur la figure 1 la variation de $RTLnV_n$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux.

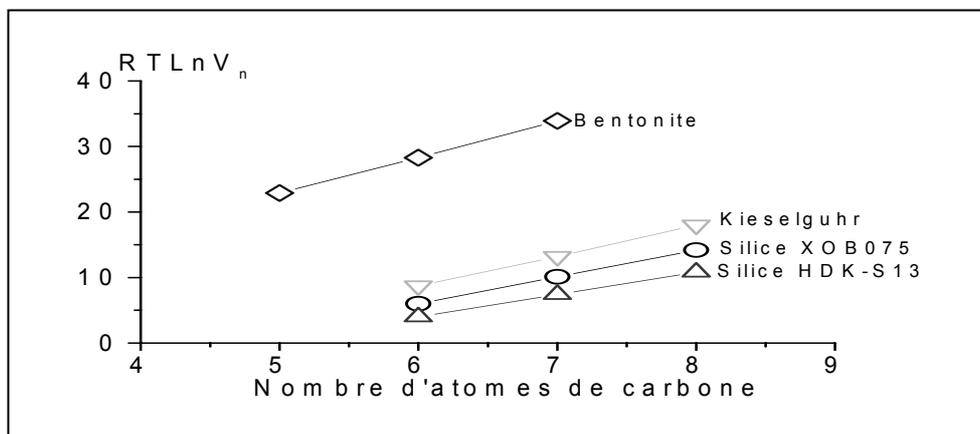


Figure 1. Variation de $RTLnV_n$ en fonction du nombre d'atomes de carbones des charges utilisées.

Nous observons que d'excellentes relations linéaires sont obtenues, suggérant que chacun des groupes $-CH_2-$ sur la chaîne moléculaire contribue également à l'adsorption, c'est à dire que la molécule de l'alcane se couche à plat sur la surface. Ainsi, la pente de la ligne droite, c'est à dire l'énergie d'adsorption du groupe $-CH_2-$, $\Delta G^\circ_{CH_2}$, peut servir à évaluer γ_s^d des charges utilisées. L'utilisation des paramètres géométriques des molécules ou le modèle de Kiselev conduit à des valeurs de γ_s^d similaires (Hamieh *et al.*, 1998); (Hamieh *et al.*, 1996).

Les valeurs de γ_s^d calculées à partir de la courbe RTLn V en fonction du nombre d'atomes de carbone sont rassemblées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

Composante Dispersive γ_s^d de l'Energie Libre de Surface des Charges Minérales Utilisées à 80 °C

Charges minérales	Bentonite	Kieselguhr	Silice XOB075	Silice HDK-S13
γ_s^d , mJ/m ²	155	109	88	60

Nous remarquons que la valeur de γ_s^d de la bentonite est nettement supérieure à celles des autres charges minérales. Nous pensons que cette différence est liée à la morphologie des matériaux à l'échelle atomique. En effet, les feuillets atomiques de la montmorillonite autorisent facilement l'insertion des molécules de n-alcane, très mobiles, entre les plans cristallins. Dans ce cas, les molécules de n-alcane interagissent avec plusieurs surfaces: surfaces basales, latérales et internes. De ce fait, nous pensons que la valeur de γ_s^d de la bentonite est surestimée (Hamdi *et al.*, 1999).

Des valeurs de γ_s^d de même ordre ont été obtenues par de nombreux chercheurs (Saada *et al.*, 1995; Hadjar *et al.*, 1995) pour des matériaux lamellaires comme le Kaolin et la silice.

Ces valeurs élevées de γ_s^d ne peuvent s'expliquer que par l'interaction des molécules d'alcane avec plusieurs surfaces du matériaux (surfaces latérales, surfaces basales ..)

Variation de γ_s^d de la diatomite en fonction du traitement chimique par HCl

La variation de γ_s^d en fonction de la concentration de HCl est représentée sur la Figure 2. On remarque que la composante dispersive γ_s^d diminue avec la teneur en HCl et se stabilise à la concentration 1N. Une forte teneur en HCl provoque non seulement la décalcification du produit naturel mais aussi la déferisation et la désaluminisation, en d'autres termes, une purification totale de la Diatomite naturelle. La stabilisation de γ_s^d à partir de la concentration 1N indique l'homogénéité chimique de la surface de la Diatomite (Hamdi *et al.*, 2000).

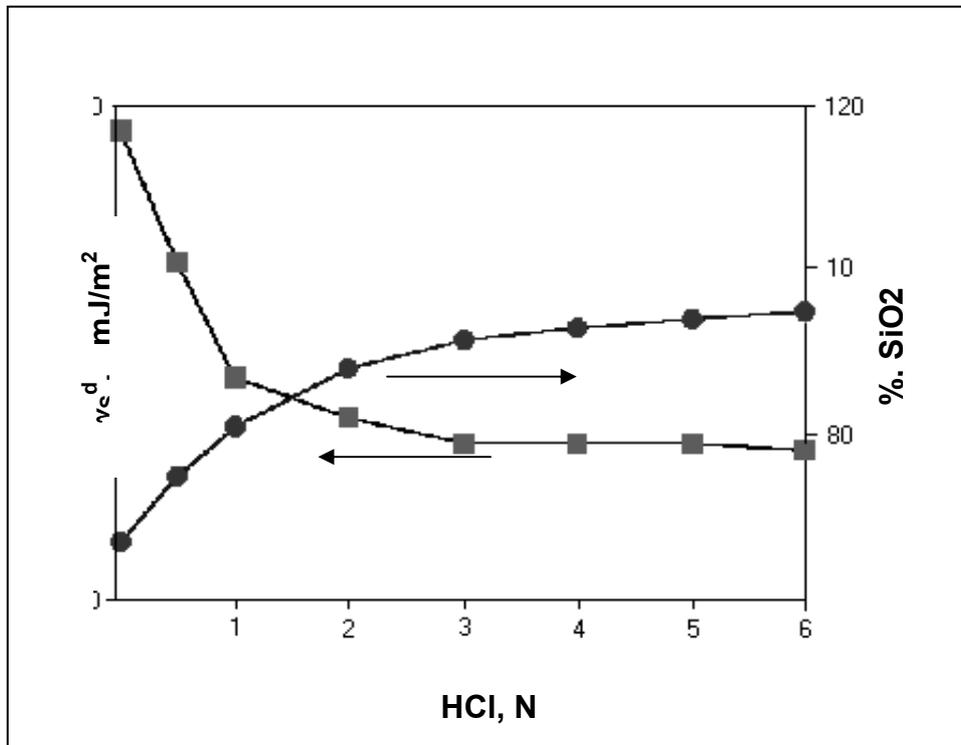


Figure 2. Variation de γ_s^d et du pourcentage de SiO₂ en fonction de la concentration de HCl.

Pour corroborer ce résultat, nous avons porté sur la Figure 3 la variation de γ_s^d et le nombre de silanol formés en fonction de la concentration de HCl.

Nous remarquons que γ_s^d est contrôlée, effectivement, par le nombre de silanol superficiels. En effet, γ_s^d subit deux phases de variation : une chute rapide jusqu'à la concentration de 2N puis un pallier. La stabilisation de γ_s^d à partir de 2N correspond à une surface entièrement silicique formée principalement de groupements silanol et de ponts siloxanes (Papirer and Balard, 1990)

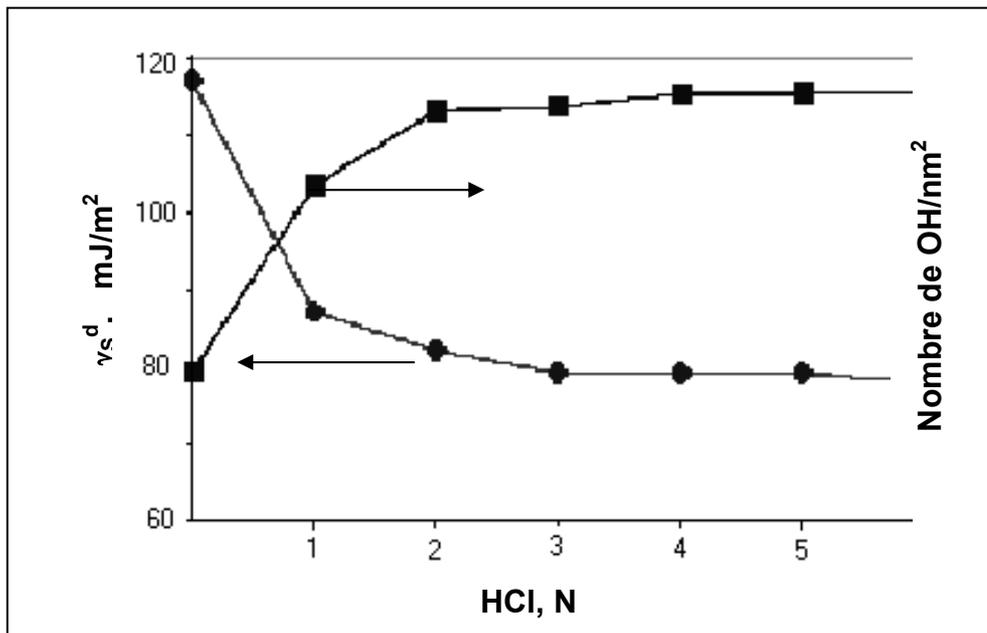


Figure 3. Variation de γ_s^d et du nombre de silanol superficiels en fonction de la concentration de HCl.

Evolution de γ_s^d de la bentonite en fonction du traitement chimique par HCl

La Figure 4 représente la variation de γ_s^d de la bentonite et du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en acide.

On remarque que la valeur de γ_s^d passe par un maximum pour la concentration 1N. Au-delà de 2N, γ_s^d décroît d'une façon significative jusqu'à atteindre une valeur de 89 mJ/m². L'augmentation rapide de γ_s^d dans cette zone de traitement peut être attribuée à la

dissolution par l'acide d'une grande partie des impuretés minérales de types oxydes alcalins et alcalino-terreux et des espèces aluminiques qui peuvent se trouver sur les surfaces latérales. De ce fait, les surfaces latérales présentant des sites d'adsorption plus actifs que les surfaces basales réapparaissent totalement. (Hamdi *et al.*, 2000).

D'autre part, il est possible d'expliquer la variation de γ_s^d par des changements texturales de la bentonite. Pour cela, nous avons mesuré les surfaces spécifiques BET par l'adsorption de N_2 à 77K par un appareil volumétrique de type Micromeritics Accusorb 2100E et ASAP 2010.

Sur la Figure 5, nous avons porté simultanément la variation de surface spécifique BET et la variation de γ_s^d en fonction de la concentration de HCl.

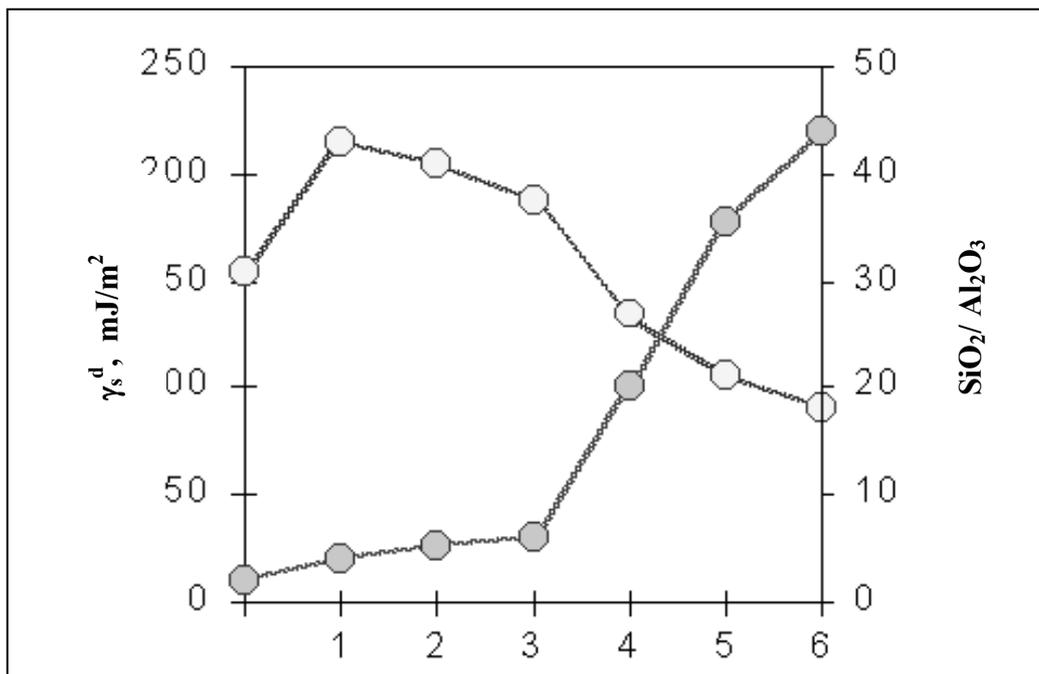


Figure 4. Evolution de γ_s^d de la bentonite et du rapport SiO_2/Al_2O_3 en fonction de la concentration de HCl.

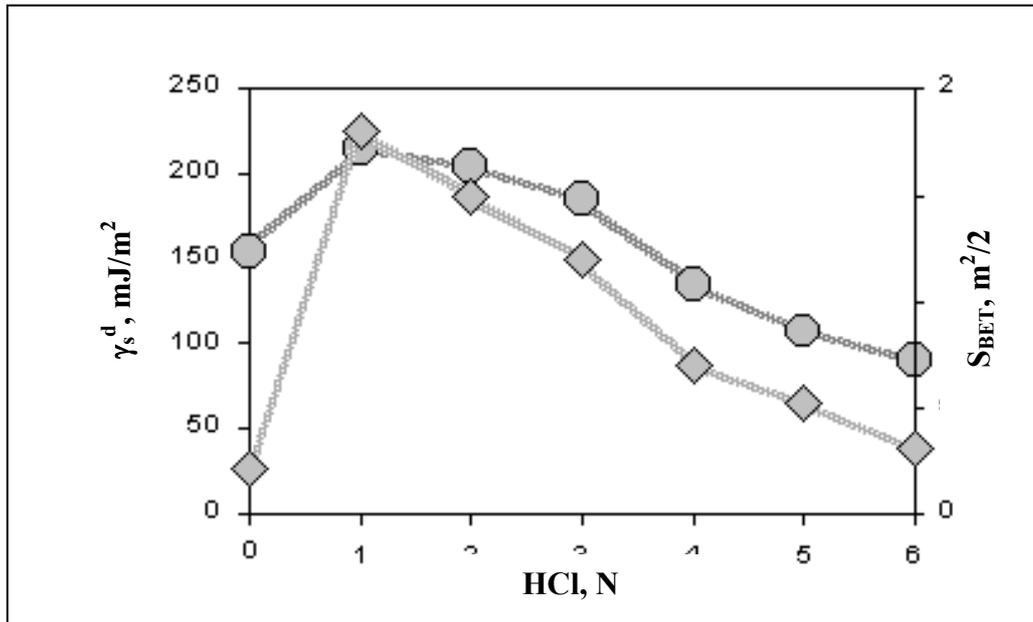


Figure 5. Evolution de γ_s^d et de la surface spécifique en fonction de la concentration de HCl.

En comparant les informations obtenues par la courbe de γ_s^d et de la surface BET en fonction de la concentration de HCl, on note que l'augmentation de γ_s^d entre 0 et 2 N correspond à un développement de la texture poreuse qui facilite l'augmentation et l'insertion des molécules de n-alcanes. Au-delà de 2 N, la concentration en HCl réduit la surface et provoque un élargissement des pores. Dans ce cas les molécules de n-alcanes ont tendance à interagir avec une seule surface.

En effet, l'attaque chimique dans certaines conditions suivi d'un traitement thermique des argiles permet d'activer leur surface et augmenter par voie de conséquence la surface spécifique et le volume des pores (Suquet *et al.*, 1991 ; Jimenez-Lopez *et al.*, 1978).

Par ailleurs, il a été prouvé pour d'autres solides lamellaires que ces très grandes valeurs de γ_s^d sont à relier à la présence sur les surfaces latérales de sites d'insertion des alcanes linéaires, prenant vraisemblablement leurs origines dans des plans cristallins manquants, et capables de discriminer par l'exclusion de taille entre les alcanes linéaires et leurs isomères ramifiés. Nous avons donc vérifié que de tels phénomènes d'exclusion de taille pouvaient aussi être observés dans le cas des bentonites, apportant de facto, une preuve

de leur nature lamellaire. Pour ce faire nous avons mesuré les indices de morphologie d'isomères ramifiés de l'octane selon la méthode proposée par Balard (Balard & Papirer, 1993). Les indices de morphologie I_m sont définis de la façon suivante, à partir de l'équation fondamentale :

$$I_m = 100 \cdot \frac{V_N^B}{V_N^L} \frac{V_{Nref}^L}{V_{Nref}^B} \quad (8)$$

où: V_N^B et V_N^L sont respectivement les volumes de rétention nets de l'alcane ramifié et linéaire sur le solide étudié. V_{Nref}^B et V_{Nref}^L étant ceux mesurés sur une silice d'hydroxygénation connue comme étant plane à l'échelle moléculaire (silice 130A DEGUSSA et silice HDK-S13 de la société Wacker Chemie).

Cet indice de morphologie peut être considéré comme le pourcentage de la surface solide accessible à la sonde ramifiée par rapport à celle accessible à la sonde linéaire.

Sur la Figure 6, nous avons porté l'évolution de γ_s^d et des indices de morphologie en fonction de la concentration en HCl.

Nous observons que I_m passe par un minimum à la concentration 1N puis tend vers 100% pour les fortes concentrations en acides. L'indice de morphologie I_m de 100% pour l'échantillon de bentonite traitée par HCl 6N peut être expliqué par l'effondrement du système lamellaire de la montmorillonite. Dans ces conditions, la réactivité est contrôlée par les forces basales.

Evolution de γ_s^d avec le taux de greffage de polyéthylène glycol (PEG) sur la sphérosil XOB075

La sphérosil XOB075 a subi une modification chimique de la surface par greffage de Polyéthylène glycol de masse 3000 à différent taux de greffage. Le greffage de PEG a été effectué par réaction d'estérification (Hamdi & Kassaïssia, 1994).

La variation de γ_s^d en fonction du nombre d'unité monomère de PEG greffé par nm^2 est représentée sur la Figure 7.

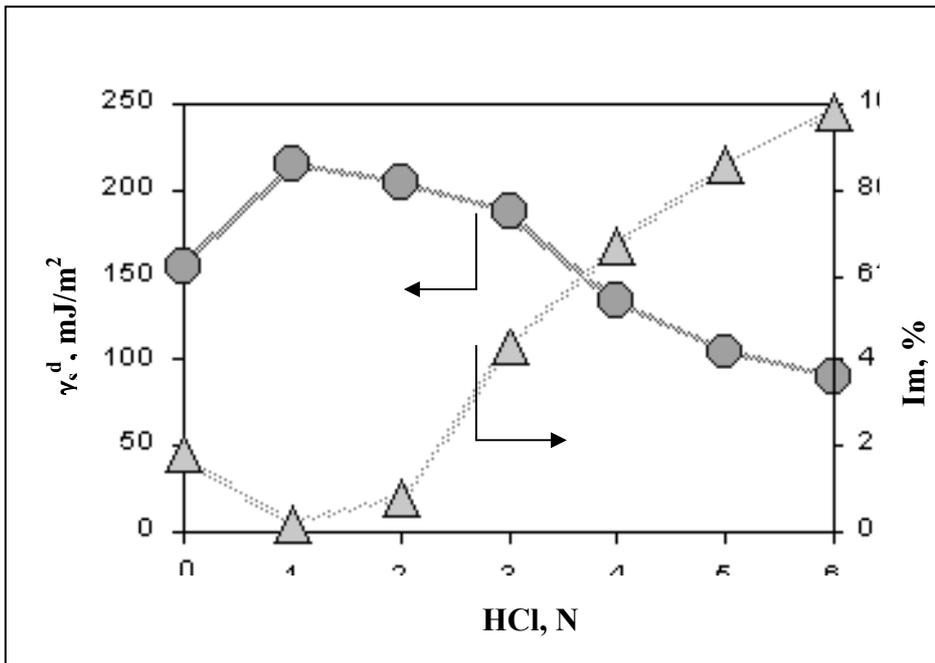


Figure 6. Evolution γ_s^d et de I_m en fonction de la concentration en HCl.

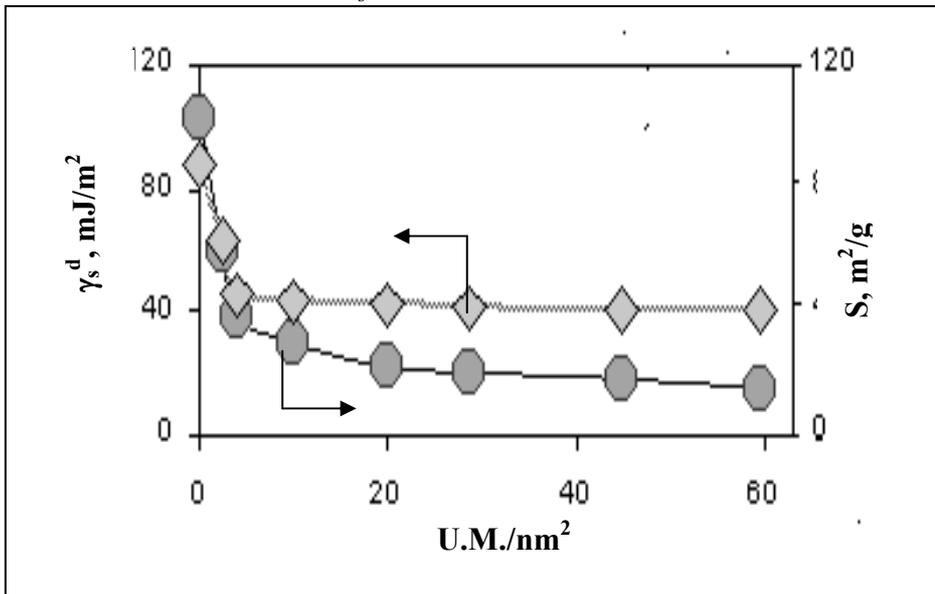


Figure 7. Evolution de γ_s^d et de la surface spécifique avec le nombre d'unité monomère greffés de PEG 3000 sur la silice sphérosil XOB075.

Nous pouvons constater que la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d subie une diminution considérable jusqu'à 4 UM/nm^2 puis tend vers une valeur limite dès que plus d'une monocouche d'unités monomères est greffée à la surface de la silice (Hamdi & Kessaissia, 1996).

L'existence de ce taux critique est confirmée par l'étude de la variation de la surface spécifique (Figure 7).

Le comportement des PEG en surface silicique peut s'expliquer par les propriétés attractives de la silice vis à vis des chaînes de PEG qui tendent à recouvrir au maximum la surface de la silice:

- Avant la formation de la monocouche en UM, les chaînes polymères sont éloignées les unes des autres (Figure 8a).
- Au-delà de la monocouche, les chaînes ont tendance à s'écraser sur la surface en formant des ellipsoïdes qui se rapprochent les unes des autres de façon à former une couche uniforme sur toute la surface (Figure 8b).



Figure 8. Conformation des chaînes de PEG en surface silicique.

Evolution de γ_s^d avec le taux de polyméthacrylate de méthyle (PMMA 100M) adsorbé sur la silice HDK -S13

La surface de la silice HDKS13 a été modifiée par adsorption de PMMA à différents taux d'imprégnation. Le choix de PMMA dans cette étude visait à faire varier le caractère acido-basique du polymère et surtout sa stéréochimie.

L'évolution γ_s^d en fonction du nombre d'unité monomère de PMMA par nm^2 est représentée sur la Figure 9.

La variation de γ_s^d est divisée en trois parties: Une chute brutale jusqu'à 2 UM/nm^2 , une légère décroissance jusqu'à 10 UM/nm^2 et enfin un pallier final.

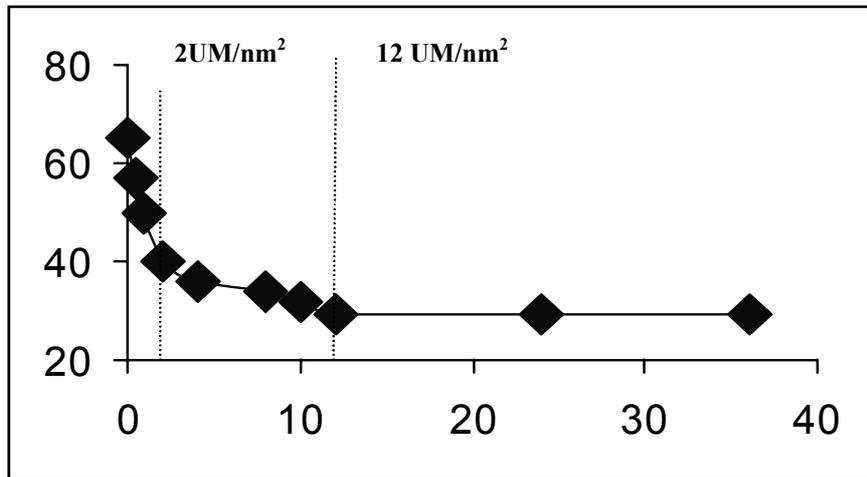


Figure 9. Evolution de γ_s^d en fonction du nombre d'unités monomères de PMMA.

Les 3 phases d'évolution de γ_s^d peuvent être expliquées par le schéma de la figure 10 indiqué ci-dessous:

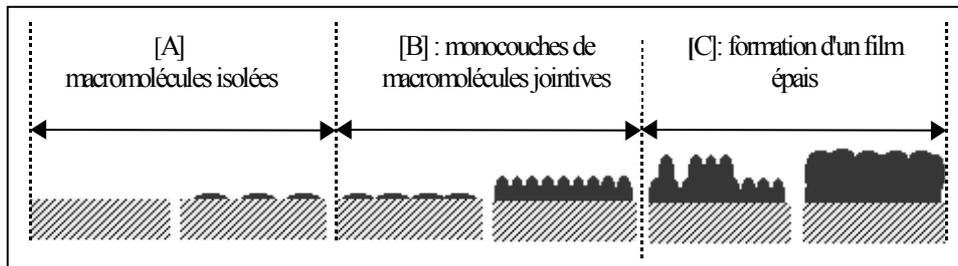


Figure 10. Représentation schématique de l'évolution de la surface de silice avec le taux de recouvrement par les macromolécules.

Le domaine [A] correspond à des taux de greffage inférieurs à 2 UM/nm^2 , c'est à dire à des taux inférieurs à la monocouche d'UM, autrement dit à une surface recouverte de macromolécules isolées. Dans ce domaine γ_s^d est due à la contribution de la surface libre de la silice, celle-ci décroît rapidement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par des macromolécules (Hamdi *et al.*, 2002).

Le domaine [B], qui s'étend de 2 à 10 UM/nm^2 correspond à une surface recouverte d'une couche continue de macromolécules en contact les unes avec les autres et avec la

surface de la silice. Les molécules de n-alcanes n'interagissent plus avec la surface qu'au travers de cette monocouche de macromolécules.

Au-delà de 10 UM/nm^2 , la densité superficielle en macromolécules devient trop importante pour que toutes les macromolécules puissent être en contact de la surface solide, et un film épais de polymère de PMMA commence à se construire. La surface est alors entièrement recouverte par le polymère et les propriétés thermodynamiques de surface deviennent constantes. Dans cette phase, il est aisé de déterminer par chromatographie gaz inverse les propriétés thermodynamique du polymère adsorbé sur la surface du solide (Hamieh *et al.*, 1998).

CONCLUSION

Le but de cette étude était d'examiner l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d de quelques charges d'origine minérale et synthétique avant et après modification superficielle par traitement chimique. La chromatographie gaz inverse a été la technique centrale utilisée dans cette étude. Les résultats obtenus montrent que γ_s^d dépend de la fonctionnalité de la surface, des impuretés minérales superficielles, de la morphologie et de la naomorphologie superficielle.

D'autre part, l'étude du comportement de polymère articulés et linéaires en surface de charges siliciques montre que γ_s^d dépend du taux de polymère chimiquement lié en surface.

En conclusion, cette étude démontre la puissance de la chromatographie gaz inverse (CGI), couplé à d'autres méthodes, comme outil pour caractériser la surface énergétique, chimique et morphologiques des solides divisés.

RÉFÉRENCES

- Balard, H., Papirer, E. 1993. Charaterisation and modification of fillers for paints and coatings. *Prog.Org.Coat*, 22: 1-17.
- Balard, H., Sidqi, M., Papirer, E., Donnet, J.B, Tue,l A., Hommel, H., Legrand, A.P., 1988. Study of modified silicas by IGC. Part I: Influence of chain length on surface properties of silicas grafted diols. *Chromatographia*, 25(8): 712-716.
- Brendle, E., Papirer, E. 1997. A new topological index for molecular probes used in IGC. *J. Colloid Inteface Sci.*, 194(1): 207-216.
- Conder, J.R, Young, C.L. 1979. *Physical measurements by gas chromatography*. J. Wiley and Sons, New York, pp.20-150
- Donnet, J.B., Maganov, S.N. , Cantow, H.J. 1990. Characterization of surfaces carbon fibers by scanning tunneling microscopy (STM). *Polymer Bull*, 23: 555-562.
- Dorris, G.M., Gray, D.G. 1979. Adsorption, spreading pressure and London force interaction of hydrocarbons on cellulose and wood fibers surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 71(1): 93-106.

- Dorris, G.M., Gray, D.G. 1980. Adsorption of n alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 77(2): 353-362.
- Fowkes, F.M. 1962. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interaction in surfaces. *J. Phys. Chem.*, 66: 382.
- Fowkes, F.M. 1968. Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *J. Colloid. Interface Sci.*, 28(3/4): 493-505.
- Hadjar, S., Balard, H., Papirer, E. 1995. Comparison of crystalline (H-magadiite) and amorphous silicas using inverse gas chromatography at finite concentration conditions. *Colloid Surfaces*, 103: 111-117.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z. 1994. Etude du greffage de polyéthylène glycol sur une silice de précipitation. Formation de phases stationnaires greffées. *J. Soc. Alger. Chim.*, 4(1): 25-38.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z. 1996. Etude par chromatographie gazeuse inverse à concentration finie des propriétés superficielles des silices modifiées par des polyéthylène Glycol. *J. Soc. Alger. Chim.*, 6(2): 253-262.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K. 1998. Analytical study of physico-chemical, textural and structural of Kieselguhr. *Analysis*, 26: 8-12.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K. 1999. Variation de l'énergie superficielle d'une bentonite. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 24: 63-73.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K. 2000. IGC characterisation of surface energy and morphology of two natural fillers: kieselguhr and bentonite. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25: 481-494.
- Hamdi, S., Hamdi, B., Kessaissia, Z., Barthel, H., Balard, H. 2001. Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) impregnation ratio on the surface properties of fumed silica and on the glassy temperature of PMMA using IGC analysis. *IGC Conference Proc.* 17-19 Septembre, London G.B. pp. 207-210.
- Hamdi, S., Hamdi, B., Kessaissia, Z., Barthel, H., Balard, H. 2002. Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) Impregnation Ratio on the Surface Properties of Fumed Silica and on the Glassy Temperature of PMMA using IGC Analysis. *J. Chromatogr.*, 969: 143-151.
- Hamieh, T., Rageul-Lescouet, M., Nardin, M., Schultz, J., 1996. Etude des propriétés superficielles de quelques oxydes métalliques par chromatographie gazeuse inverse et par zétamétrie en milieux aqueux et organiques. *J. Chim Phys.*, 93: 1332-1363.
- Hamieh, T., Rezzaki, M., Grohens, Y., Schultz, J., 1998. Glass transition of adsorbed stereoregular PMMA by inverse gas chromatography at infinite dilution. *J. Chim Phys.*, 95: 1964-1990.
- Jimenez-Lopez, A., Lopez Gonzalez, R., Raminéz-Saenz, A., Rodriguez-Reinoso, F., Valenzuela, C., Zurita-Herrera, L. 1978. *Clay Minerals*, 13: 375-384.
- Kane, P.F., Larrabee, G.B. 1976. *Characterization of Solids Surfaces*. Plenum Press, New York-London, pp.307-480.
- Papirer, E. 1986. *Characterisation of fibers and fillers for composite materials using IGC*, in *Composite Interfaces*. H. Ishida, J.L. Koenig Eds. Elsevier, NY. pp 203-213.
- Papirer, E., Balard, H. 1990. Influence of surface chemistry and surface morphology on the acid-base interaction capacities of glass fibers and silicas. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4(5): 357-371.

- Saada, A., Papirer, E., Balard, H., Siffert, B. 1995. Determination of the surface properties of Illites and Kaolinites by Inverse Gas Chromatography. *J. Colloid. Inter. Sci.*, 175: 212-218.
- Schultz, J., Tsutsum, K., Donnet, J.B. 1977. Surface properties of high-energy solids. *J. Colloid Inter. Sci.*, 59: 271-281.
- Sugimoto, T. 1999. A new approach to interfacial energy.2. Interfacial energies of different interfaces under the influence of adsorption. *J. Phys. Chem*, 103: 3593-3606.
- Suquet, H., Chevalier, S., Marcilly, C., Barthomeuf, D. 1991. Preparation of porous materials by chemical activation of the vermiculite. *Clays Minerals*, 26: 49-60.
- Zettlemoyer, A.C. 1965. Immersional wetting of solid surfaces. *Chem. Phys.*, 57(2): 27-36.