AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

Présentée à

L'Université de Lorraine et l'Université Libanaise

Pour obtenir le grade de Docteur

Géosciences - physico-chimie des interfaces

Par

ALLOUL Haytham

Surfaces moléculaires hétérogènes : Un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets

Soutenue publiquement le 25 Avril 2012 devant la commission d'examen

M. Hamidou HAIDARA, Université de Haute Alsace, France	Rapporteur
M. Maher KODEIH, Université Islamique, Liban	Rapporteur
Mme. Joumana TOUFAILY, Université Libanaise, Liban	Examinateur
Mme. Rachel CALVET, Ecole des Mines d'Albi, France	Examinateur
M. Tayssir HAMIEH, Université Libanaise, Liban	Directeur de thèse
M. Frédéric VILLIERAS, Université de Lorraine, France	Directeur de thèse
M. Thibault ROQUES-CARMES, Université de Lorraine, France	Invité

Remerciements

Je tiens au début à adresser un grand merci « au Chef » Frédéric Villiéras. J'avais l'honneur et la fierté de travailler sous la direction d'une sommité scientifique et humaine.

Mon père spirituel Tayssir Hamieh, je te remercie pour les efforts que tu as exercés pour réaliser mon rêve. Merci d'ici la fin de vie.

En plus d'un encadrant, j'ai croisé un ami de valeur. Thibault Roques-Carmes, merci infiniment.

Gregory Francius, je te remercie pour ton accueil et tes précieux conseils.

Angelina Razafitianamaharavo, merci infiniment pour tes efforts et le travail laborieux qui tu a fais dans cette étude.

Je remercie le laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA). Mon laboratoire d'origine et l'animatrice du laboratoire Joumana Toufaily. Vous m'avez ouvert la porte vers le monde de recherche.

Je veux aussi présenter ma gratitude au Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie (LEM). Vous m'avez accueilli dans votre famille du laboratoire généreusement et chaleureusement. Odile, Yves, Céline, Delphine, Carole, Nicole, Fabien et tous mes amis les thésards, parmi vous j'étais chez moi.

Cette thèse ne pouvait pas être réalisée sans la collaboration avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), le laboratoire de

chimie physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) et le Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols (LIMOS). Je suis reconnaissant de votre accueil.

Madame Rachel Calvet, Monsieur Hamidou Haidara et Monsieur Maher Kodeih soient ici remerciés de me faire l'honneur d'être une partie du jury.

Ma famille, ma fiancée je suis très heureux de vous dédier ce travail. Merci pour votre soutien.

TABLE DES MATIÈRE

I. INTRODUCTION 1
II. MÉTHODES 6
II.1. Analyse des propriétés chimiques et morphologiques 6
II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 6
II.1.1.1 Analyse en transmission 7
II.1.1.2. Analyse en réflexion diffuse 8
II.1.2. Estimation de la masse du carbone organique 9
II.1.3. Analyses chimiques 10
II.1.4. Diffraction des rayons X 10
II.1.5. Microscopie électronique à balayage 11
II.1.6. Analyse des propriétés texturales 12
II.1.6.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET 12
II.1.6.2. Etude de la microporosité 13
II.1.6.3. Technique expérimentale : volumétrie d'adsorption d'azote 15
II.2. Analyse des propriétés énergétiques superficielles 15
II.2.1. Volumétrie d'adsorption continue d'azote et d'argon 15
II.2.1.1. Approche expérimentale 15
II.2.1.2. Les bases de la modélisation 16
II.2.1.3. Techniques expérimentales 17
II.2.2. Quantification de l'énergie de surface par le phénomène de montée capillaire 18
II.2.2.1. Approche théorique de van Oss 18
II.2.2.2. Base théorique de la montée capillaire 19
II.2.2.3. Technique expérimentale 20
II.2.3. La chromatographie en phase gazeuse 22
II.2.3.1. Principe 22
II.2.3.2. La chromatographie gazeuse en phase inverse 24
II. 2.3.3. La chromatographie gazeuse en phase inverse en dilution infinie 24
II.2.4. Mesure d'angle de contact par mouillabilité 27
II.2.4.1. Mouillabilité 27
II.2.4.2. Détermination de l'énergie de surface par mouillabilité 28
II.2.5. Microscopie à force atomique 28
II.2.5.1 Approche théorique de la détermination de l'énergie de surface par CFM 29
II.2.5.2. Détermination expérimentale de la force hydrophobe d'adhésion 30

Références 33

III. CARACTÉRISATION DE LA SILICE OX 50 36

III.1. Presentation 36

III.2. Caractéristiques des silices de combustion 36

III.2.1. Synthèse 36
III.2.2. Propriétés des aérosils 37
III.3. Caractérisation 38
III.3.1. Analyses chimiques et morphologiques 39

III.3.1.1. Analyses chimiques… 39
III.3.1.2. Diffraction des rayons X…… 39
III. 3.1.3. Microscopie électronique à balayage… 40
III.3.1.4. Spectroscopie infrarouge… 40
III.3.1.5. Volumétrie d'adsorption d'azote point par point 43
III.3.2. Analyse des propriétés énergétiques superficielles 45
III.3.2.1. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon 45
III.4. Conclusion… 46

Références…… 48

IV. ÉTUDE DES INTERACTIONS SUPERFICIELLES
IV.1. Introduction 49
IV.2. Article 1 50
Effect of chemical modification on surface energy components of Aerosil determined with capillary rise technique
Abstract
1. Introduction
2. Theory
2.1 Van Oss formalism
2.2. Capillary rise fundamentals
3. Materials and methods
3.1. Materials
3.2. Chemical modification
3.3. FTIR: semi quantification of HTS adsorption
3.4. Carbon mass determination: quantification of HTS adsorption
3.5 capillary rise procedures
4. Results and discussion
4.1. Estimation of surface coverage: FTIR and carbon mass measurements
4.2. Capillary rise
5. Conclusion
References
IV.3. Conclusion 73

V. ÉTUDE DES HÉTÉROGÉNÉITÉS SUPERFICIELLES
V.1. Introduction 74
V.2. Article 2 76
Study of surface heterogeneity and surface energy determination of chemically modified Aerosil
Abstract
1. Introduction
2. Materials and methods
2.1 materials
2.2. Chemical modification
2.3. Carbon mass determination: quantification of HTS adsorption
3.4. Low pressure argon and nitrogen adsorption at 77 K
2.5. Derivative isotherm summation (DIS)
2.6. Inverse gas chromatography at infinite dilution (CGI)

3. Results and discussion
3.1 Surface modification of silica
3.2. Low-pressure argon and nitrogen adsorption
3.3. Inverse gas chromatography: assessment of dispersive interaction
4. Conclusion
References
Supporting information
V.3. Conclusion.....108

VI. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE DE SURFACE PAR AFM ET MOUILLABILITÉ
VI.1. Introduction.....109
VI.2. Article 3.....110
Determination of surface free energy components using atomic force microscopy (AFM) and wettability experiments: the case of hydrophobic/hydrophobic contact and hydrophobic/hydrophilic contact
Abstract
1. Introduction
2. Theory
2.1. Wettabillity: contact angle and surface energy
2.2. Atomic force microscopy: hydrophobic force of adhesion and surface free energy
3. Materials and methods
3.1. Materials
3.2. Chemical modification of silicon wafers and AFM tips
3.3. Wettability: contact angle measurements
3.4. Atomic force microscopy: measurement of the hydrophobic force of adhesion
4. Results and discussion
4.1. Characterization
4.1.1. Wettabiliy
4.1.2. AFM tapping mode
4.2. Determination of surface energy components
4.2.1. Contact angle measurements
4.2.2. Atomic force microscopy: dispersive component of surface energy
5. Conclusion
References
VI.3. Conclusion.....126

VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....127

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

La connaissance des interactions interfaciales et de l'énergie de surface est nécessaire pour étudier et modéliser plusieurs processus qui se déroulent à la surface des matériaux comme le mouillage, l'adhésion ou la diffusion. Des tels phénomènes sont rencontrés dans la préparation des suspensions, des émulsions et les peintures. Dans ce contexte, l'énergie de surface représente un paramètre intéressant dans l'étude des propriétés interfaciales solide/liquide où de telles applications sont impliquées [1-3].

Selon les techniques expérimentales utilisées, les études traitant de l'énergie de surface sont réalisées à partir de matériaux plans (énergie de surface par mesures d'angle de contact) ou sur des matériaux pulvérulents (adsorption de gaz, chromatographie inverse). Ces diverses techniques donnent accès globalement aux mêmes informations mais s'appuient sur des approches soit globales, ou macroscopiques, soit locales, ou moléculaires. La confrontation entre les deux approches est difficile à réaliser car elle bute sur une difficulté liée à la maitrise des états de surface d'échantillons de taille différente, la taille étant généralement contrôlée par des méthodes de synthèse différentes. L'objectif de ce travail est de tenter de faire converger les deux approches en contrôlant l'état de surface des solides par modification chimique superficielle après synthèse. Pour cela, les solides utilisés sont de tailles différentes modifiées par greffage superficiel, en supposant qu'après greffage les états de surface deviennent indépendants de la taille initiale des solides étudiés.

Ainsi, cette thèse a pour but d'étudier l'effet de la modification chimique sur l'énergie de surface de deux silices commercialisées et de taille différente. La silice de combustion 'OX 50' dont la taille de particule est nanométrique et les surfaces planes des wafers de silicium d'échelle millimétrique. Ce travail a plusieurs objectifs :

Pour la silice OX 50 :

- Etudier les interactions entre la silice l'OX 50 et l'hexadecyltrichlorosilane (HTS) en phase cyclohexane. Ceci est effectué qualitativement avec l'infrarouge en réflexion diffuse. L'analyse quantitative de l'adsorption est réalisée en déterminant la quantité de carbone organique de l'HTS présent à la surface de chaque échantillon. Les résultats obtenus selon cette méthode sont soutenus avec l'infrarouge en transmission qui permet une étude semi-quantitative de la modification chimique.

- Effectuer des mesures quantitatives de l'énergie de surface avec deux techniques, la montée capillaire (méthode macroscopique) et la chromatographie inverse (IGC) (méthode moléculaire) [4].
- Etudier l'évolution de l'hétérogénéité superficielle par adsorption de gaz à basse pression (méthode moléculaire) avec la réaction chimique. Ceci nécessite l'utilisation de la volumétrie continue quasi-équilibre d'azote et d'argon couplé à la méthode DIS de modélisation développée par Villiéras et al. [5,6].
- Comprendre l'influence de la chimie de surface sur les différentes composantes de l'énergie de surface pour les différents échantillons de la silice modifiée chimiquement.

Pour les wafers de silicium :

- Comprendre l'influence de la chimie de surface à une échelle locale nanométrique en effectuant des courbes approche-retrait en mode contact par microscopie à force atomique (AFM). Les wafers de silicium sont greffés respectivement avec des groupements hydroxyles (greffons OH) et des molécules de l'HTS (greffons CH_3) pour donner deux types de surface, hydrophile et hydrophobe.
- Effectuer des mesures quantitatives des propriétés thermodynamique (W_0 et γ_s) par mouillabilité et AFM. Ceci nécessite la modification de la chimie de surface de la pointe AFM.
- Finalement, comparer les valeurs d'énergie de surface obtenues pour la silice OX 50 et les wafers de silicium en corrélant plusieurs techniques d'analyses nano, micro et macroscopiques. Les différents facteurs qui affectent les valeurs des différentes composantes de l'énergie de surface sont discutés.

Dans cette étude deux approches théoriques sont utilisées pour la détermination des différentes composantes de l'énergie de surface [1-3]. La première considère que la valeur de l'énergie de surface est la somme de deux composantes : i) la composante dispersive (γ_s^d) qui résulte des interactions dispersives (effet London), et ii) la composantes polaire (γ_s^p) liée à toutes interactions autre que l'interaction dispersive. La seconde approche proposée par van Oss assume que la valeur totale de l'énergie de surface est la somme de la composante de Lifshitz-van der Waals (γ_s^{LW}) résultant des interactions 'London' et la composante acide-base

(γ_s^{AB}) constituée des deux paramètres, donneur d'électrons (γ_s^-) et accepteur d'électrons (γ_s^+).

Après un bref exposé des méthodes utilisées pour cette étude (chapitre II), les propriétés de la silice OX 50 issues de la bibliographie, ainsi que la caractérisation expérimentale sont décrites dans le chapitre III. Cette thèse est présentée sous trois articles. Deux articles sont consacrés pour l'étude de la silice OX 50 et le troisième sera consacré aux wafers de silicium. Dans le premier article (chapitre IV), les interactions entre l'hexadecyltrichlorosilane (HTS) et la silice OX 50 sont réalisées en phase cyclohexane. L'estimation des quantités croissantes de l'HTS adsorbés 'Q_{ads}' à la surface de la silice OX 50 est obtenue en déterminant la masse de carbone organique. Cette méthode est confortée avec les données infrarouge en transmission permettant l'étude semi-quantitative de l'adsorption. Les résultats issus de ces deux techniques permettent d'étudier le mécanisme d'interaction. Ensuite, la modification chimique est mise en profit pour analyser son effet sur l'énergie de surface. La détermination des différentes composantes de l'énergie de surface pour chaque échantillon est effectuée avec la technique de montée capillaire développée par Chibowsky [7]. C'est une version modifiée de la méthode « thin layer wicking method ». La masse du liquide retenu dans le lit de poudre au mode avançant et au retrait (Figure 1) permet de calculer le travail d'adhésion et ensuite les différentes composantes de l'énergie de surface.

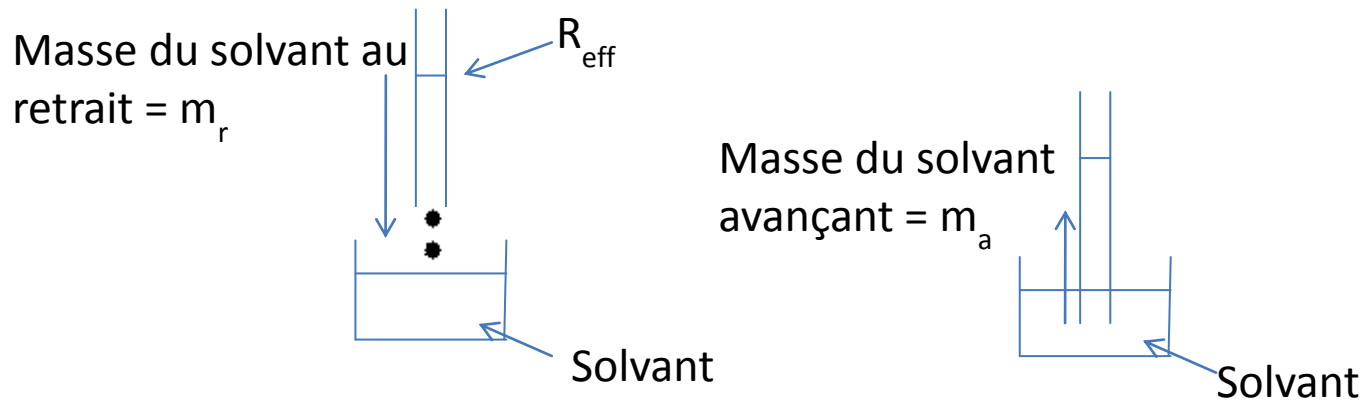


Fig. I.1. Représentation schématique expérimentale de la montée capillaire.

Dans le deuxième article (chapitre V) la montée capillaire, utilisée comme une technique macroscopique de référence, est comparée avec deux techniques d'échelle moléculaire. La première est la volumétrie d'adsorption continue d'azote et d'argon. Actuellement, cette

méthode est présente comme étant la plus performante, car elle peut donner accès a des spectres continues des énergies d'adsorption. Ces spectres sont des dérivées d'isothermes de haute résolution qui peuvent être considérées comme étant spécifiques aux couples adsorbats/adsorbants. Les molécules sondes sont capables de balayer les sites énergétiques de la surface à l'interface solide/gaz. Ces isothermes sont ensuite modélisées en plusieurs isothermes locales avec la méthode DIS [4,5]. Les résultats obtenus de cette modélisation permet de suivre l'hétérogénéité énergétique de la surface au cours de la réaction chimique qualitativement et quantitativement à partir de la capacité à la monocouche d'argon et d'azote. La deuxième est la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI). Cette technique permet d'étudier les propriétés interfaciales d'interaction solide/gaz. La composante dispersive de l'énergie de surface est déterminée en fonction de 'Q_{ads}' de HTS. Ceci est réalisé à partir du temps de rétention d'une série de n-alcanes dans la colonne. A la fin de cet article, une discussion portant sur les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue avec la montée capillaire et la chromatographie gazeuse inverse (CGI) est établie.

Dans le troisième article (chapitre 6) la microscopie à force atomique est utilisée pour mesurer la force d'adhésion hydrophobe entre une sonde manométrique modifiée chimiquement et les surfaces hydrophiles et hydrophobes étudiées. L'AFM est utilisée comme microscope à force chimique (CFM). C'est une technique qui permet d'accéder à une échelle locale aux propriétés adhésives d'une surface. Dans le cas d'un wafer du silicium qui est un système non dissipatif la force mesurée dépend de la chimie de surface. La force d'adhésion mesurée sert ensuite pour calculer le travail d'adhésion entre la pointe et la surface étudiée $W_{(pointe,échantillon)}$ et enfin la composante dispersive de l'énergie de surface. Une dernière technique utilisée dans cet article est la mesure de l'angle de contact par mouillabilité (θe). Cet angle est observé au point de contact à l'équilibre entre les trois phases solide liquide et vapeur (Figure 2). Elle présente une méthode rapide et efficace pour étudier le caractère hydrophile et hydrophobe de la surface étudiée. Les valeurs de l'angle de contact estimées avec plusieurs liquides polaires et apolaires permettent de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface selon l'approche de van Oss.

À la fin de cet article une comparaison des différentes valeurs d'énergie de surface obtenues pour les deux substrats utilisés, l'OX 50 d'échelle nanométrique et la surface plane du wafer de silicium est établie en corrélant les différentes techniques. Les caractéristiques des surfaces solides choisis suivant différentes échelles, notamment la texture, la nature des

groupes chimiques, leur distribution et la nature structurale (poudre ou surface plane) de la silice affecte également l'énergie de surface sont discutées.

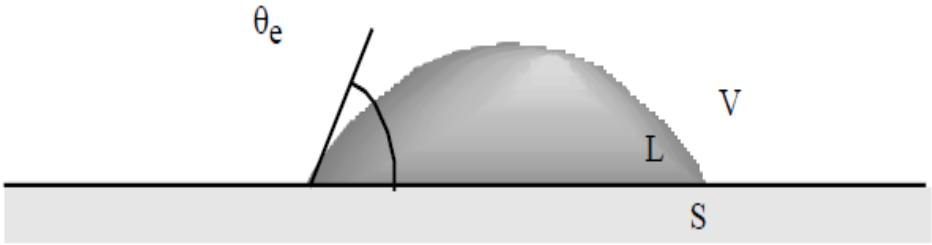


Fig. I.2. Représentation schématique de l'angle de contact sur une surface plane

[1] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces, J. Colloid Interface Sci. 111 (1986) 378-390.

[2] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Mechanism of DNA (Southern) and protein (Western) blotting on cellulose nitrate and other membranes, J. Chromatogr. 391 (1987) 53-65.

[3] R.J. Good, C.J. van Oss, in: M.E. Schrader, G. Loeb (Eds), Modern approach of wettability, Plenum, New York 1992.

[4] T. Hamieh, J. Toufaily, M.B. Fadlalah, Study of superficial properties of some polymers and oxides, Advanced Powder Technol. 14 (2003) 547-558.

[5] F.Villiéras, J.M. Cases , M. François, L. Michot, F. Thomas, Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, Langmuir 8 (1992) 1789-1795.

[6] F. Villiéras, L.J. Michot, J.M. Cases, I. Berend, F. Bardot, M. François, G. Gérard, J. Yvon, In: Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces, Rudzinsky W., Steele W.A., Zggrablich G. (Eds), Elsevier, Amesterdam, (1997) 573.

[7]] E. Chibowsky, R. Perea-Caprio, A novel method for surface free-energy determination of powdered solids, J. Colloid Interface Sci. 240 (2001) 473-479.

METHODES

II. MÉTHODES

Les différentes méthodes utilisées dans le cadre de cette étude sont classées en deux catégories. La première est l'analyse des propriétés chimiques et morphologiques. Elle est constituée de l'infrarouge en réflexion diffuse et en transmission, la détermination de la quantité totale du carbone organique avec un analyseur TOC, l'analyse de la composition chimique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la volumétrie d'adsorption point par point d'azote (BET). La deuxième concerne l'analyse de propriétés énergétiques superficielles. Elle est composée de la volumétrie d'adsorption continue d'azote et d'argon, de la montée capillaire, de la chromatographie gazeuse inverse, de la mesure d'angle de contact par mouillabilité et de la microscopie à force atomique.

II.1. Analyse des propriétés chimiques et morphologiques

II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les interactions rayonnement matière qui permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques. Elle est utilisée non seulement pour la détermination des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon, mais aussi pour leur dosage. La caractérisation des solides avant et après modification chimique avec un organosilane hydrophobe notamment l'hexadecyltrichlorosilane 'HTS' et le dosage de la quantité adsorbée font les principaux domaines d'application de la spectroscopie infrarouge employée dans le cadre de cette étude.

La spectroscopie infrarouge est une méthode sensible aux liaisons covalentes entre les atomes. Celles-ci possèdent des fréquences de vibrations propres. Lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement infrarouge à une de ces fréquences, elles entrent en résonance, entraînant une absorption du rayonnement. L'analyse spectroscopique consiste à observer les quantités de rayonnement absorbées par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'exitation. Il existe de nombreuses sortes de vibrations dans les molécules, toutefois, on en distingue principalement deux types :

(i) les vibrations de valence ou élongation (stretching), notées ν, pour lesquelles la distance entre deux atomes augmente ou diminue, l'axe de la liaison demeurant inchangé.

(ii) les vibrations de déformation angulaire (bending), notées δ, pour lesquelles la position des atomes varie par rapport à l'axe de la liaison originale.

Les vibrations de valence se décomposent en vibrations symétriques (position du centre degravité du groupe d'atomes inchangée), ν_s, ou antisymétriques (variation de la position du centre de gravité), ν_a.

Les vibrations de déformation sont nombreuses, on distingue des vibrations de balancement (dans ou hors du plan considéré), de cisaillement et de torsion.

Le nombre de bandes d'absorption observées sur les spectres peut différer du nombre de modes de vibrations :

- les absorptions infrarouges ne sont observées que si les vibrations entraînent un changement de la polarisation totale de la molécule.

- le cas échéant, on observe des bandes supplémentaires dues à des harmoniques ou des combinaisons de bandes fondamentales.

Pour caractériser l'intensité des vibrations, on définit l'absorbance :

$$A = -log\frac{I}{I_0} \quad (1)$$

avec I : intensité lumineuse transmise, I_0 : intensité lumineuse incidente

Les techniques permettant d'accéder aux absorptions des liaisons présentes dans l'échantillon varient en fonction des informations recherchées. Lorsqu'elles sont d'aspect quantitatifs, la transmission à travers l'échantillon est utilisée. Lors de l'étude des phases superficielles, on préfère la technique de réflexion diffuse qui possède une meilleure sensibilité aux phases superficielles. Deux appareils sont utilisés dans ce travail. Pour les analyses en mode transmission, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (JASCO TF/IR- 6300 type A) est utilisé. Les analyses en réflexion diffuse sont effectuées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Brucker IFS 55).

I.1.1.1. Analyse en transmission

En ce qui concerne les analyses en transmission, elles sont effectuées avec un détecteur à fenêtre en sulfate de triglycine (TGS) dont le domaine d'analyse spectrale s'étend de 50 à 15000 cm^{-1}. Ces analyses sont menées en diluant l'échantillon (silice OX 50) dans une matrice non absorbante (KBr). L'ensemble (silice +KBr) est pastillé à une pression de $5x10^8$ Pa.

L'analyse en mode transmission est utilisée pour estimer, semi-quantitativement, la quantité des molécules HTS adsorbées à la surface de la silice. L'étude est réalisée en déterminant le rapport d'hauteurs $\boldsymbol{\rho} = \left(\frac{H_{2932}}{H_{810}}\right)$ pour deux pics d'absorption (**Figure II.1**). Le premier pic environ à 2932 cm^{-1}, est attribué à l'élongation asymétrique des groupements CH_2 généré par le greffage des ces molécules. Le deuxième environ à 810 cm^{-1} est typique de l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si appartenant aux réseaux de la silice. La normalisation par H_{810} permet de tenir compte de la masse exacte de silice utilisée pour l'analyse.

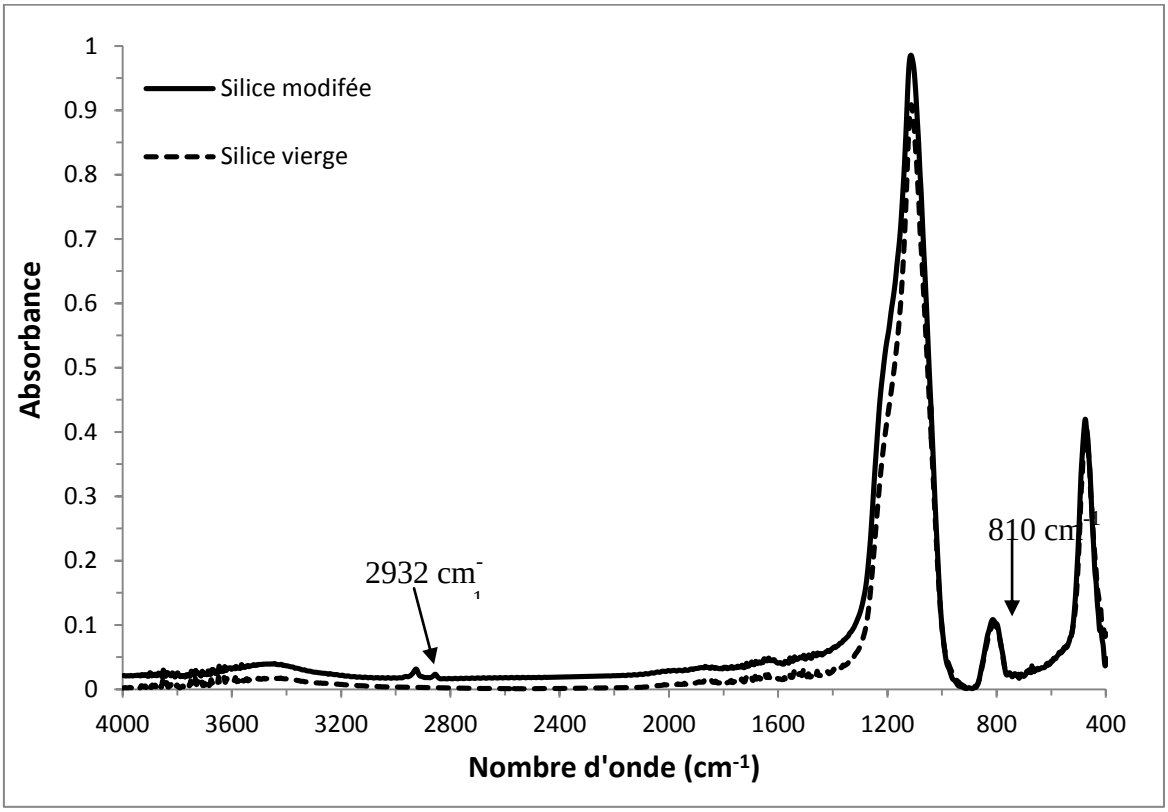


Figure II.1. Spectre IR en transmission de la silice vierge et modifiée avec une concentration initiale de 2 mM en HTS.

II.1.1.2. Analyse en réflexion diffuse

Cette technique est spécialement adaptée à l'étude des phases superficielles des solides [1]. On peut schématiser le trajet optique comme suit : l'onde incidente pénétrant dans l'échantillon peut être réfléchie, réfractée et/ou absorbée avant d'être réémise dans un espace hémisphèrique (**Figure II.2**).

On utilise un dispositif expérimental de réflexion diffuse (HARRICK Scientific Corporation) permettant l'analyse de la quasi totalité de l'onde diffusée et éliminant

géométriquement la composante réfléchie (ou spéculaire). Le signal est analysé par un détecteur large bande (600-6000 cm^{-1}) haute sensibilité, à fenêtre en mercure-cadmium-tellure (MCT) et refroidi à 77 K. L'échantillon est dilué dans du KBr (70 mg pour 370 mg de KBr) pour diminuer la composante spéculaire.

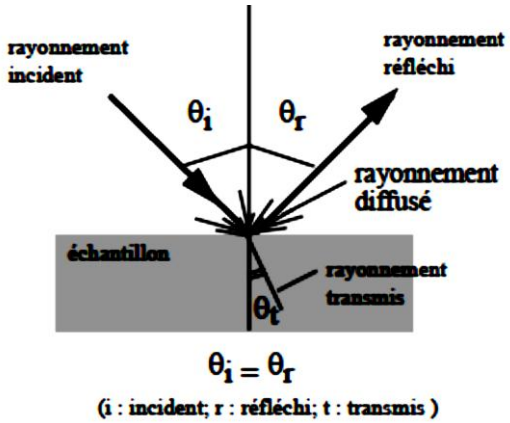


Figure II.2. Cheminement des rayonnements lors d'une expérience de réflexion diffuse.

En raison de la complexité du trajet optique de l'onde, cette technique amplifie les bandes d'absorption de faibles intensités (fondamentales faibles, harmoniques et/ou combinaisons) et celles relatives à la partie superficielle des échantillons. En revanche, le traitement quantitatif des signaux ne peut être entrepris qu'avec parcimonie.

II.1.2. Estimation de la masse du carbone organique : quantification des molécules organiques adsorbées

La détermination de la masse de carbone organique appartenant aux molécules organiques greffées à la surface de la silice OX 50 est réalisée avec un analyseur de carbone total 'TOC' (Solid Sample Method module-SSM 5000A-SHIMADZU) équipé d'un détecteur infrarouge.

Les échantillons sont chauffés jusqu'à 900 °C. Cette technique permet d'estimer la quantité adsorbée (Q_{ads}) de molécules organiques en µmol par m^2 de la surface du solide vierge en se basant sur l'équation de Brendsen et Galan [2] :

$$Q_{ads} = \frac{10^6 m}{12n\, S_0 m_0} \qquad (2)$$

avec :

m est la masse en carbone organique, S_0 est la surface spécifique de la silice vierge de masse m_0.

II.1.3. Analyses chimiques

La détermination des éléments majeurs est réalisée par spectrométrie d'émission atomique équipée d'un plasma ICP (Inductively Coupled Plasma). Les autres éléments présents à l'état de trace sont analysés par un spectromètre de masse équipée lui aussi d'un plasma ICP.

Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon étuvé à 110°C afin d'éliminer l'eau d'hydratation (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, Na_2O, CaO, K_2O, TiO_2, P_2O_5 et perte au feu).

L'objectif était de déterminer la pureté de la silice vierge par la détermination du pourcentage en SiO_2. Ce travail était effectué au **Service d'analyse des roches et des Minéraux (SARM)** du centre de recherches pétrographiques et géochimiques (CRPG-CNRS) de Nancy.

II.1.4. Diffraction des rayons X

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet de déterminer l'état de cristallisation de la silice utilisée en analysant celui-ci à l'échelle du réseau cristallin.

L'intensité diffusée par les objets périodiques n'est pas grande, que dans le cas où la diffraction se fait dans certaines directions de l'espace correspondant à des interactions constructives.

La relation liant l'angle de réflexion θ à la distance inter réticulaire d est donné par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \qquad (3)$$

avec : n est l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé

Un spectre de diffraction est constitué des quantités de rayonnement diffracté en fonction de l'angle de réflexion (θ). Ainsi, on accède aux équidistances caractéristiques du solide cristallisé examiné. Il permet en outre d'identifier les phases cristallines probablement présentes dans l'échantillon (**Figure II.3**).

Les mesures ont été réalisées au CRPG à l'aide d'un diffractomètre Jobin-Yvon Sigma 2080 opérant par réflexion sous incidence Kα1 du cuivre.

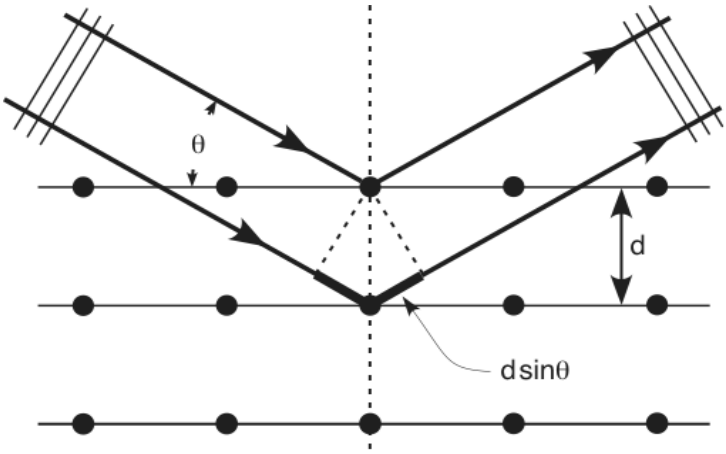


Figure II.3. Représentation schématique de la diffraction.

II.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des particules élémentaires de la silice sont effectuées au service commun de microscopies électroniques et de microanalyses X (SCMEM) de l'Université Henry Poincaré de Nancy I.

Le microscope utilisé (S-4800 Toshiba) opère sous une tension d'accélération de 0.1 KV à 30 kV, il est muni d'un canon d'hexaborure de lanthane (émission froide) et dispose d'une résolution de 1 nm à 15 KV. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torrs.

Un microscope électronique comprend trois systèmes de lentilles :

- le système de condenseurs, dont le réglage change le mode d'éclaircissement de l'objet,

- l'objectif, dont le réglage assure la mise au point de l'image de l'objet,

- le système de projection, dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou le film) ; son réglage change le gro et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.

Les échantillons ont été préparés en dispersant la silice dans l'éthanol. Une goutte de la suspension est ensuite prélevée puis déposée sur un support métallique de diamètre de 1 cm pour être analysé.

II.1.6. Analyse des propriétés texturales : volumétrie d'adsorption d'azote point par point

Les interactions entre les molécules gazeuses et les surfaces peuvent être utilisées à deux fins :

- étudier l'étendue de la surface par analyse des quantités adsorbées lorsqu'une couche monomoléculaire de gaz, aussi appelée monocouche, est présente à la surface,

- examiner les interactions au niveau énergétique entre les molécules et les surfaces.

L'adsorption traduit la rétention de molécules de gaz à la surface d'un solide. En effet, lorsque des molécules de gaz rencontrent une surface solide, deux cas peuvent se présenter : soit elles rebondissent sur la surface suivant un choc élastique, soit elles demeurent un certain temps sur la surface, avant de retourner dans la phase gazeuse. Dans ce dernier cas, la concentration de molécules est plus importante sur la surface que dans la phase gazeuse, ce qui constitue le phénomène d'adsorption.

La description complète de ce phénomène devrait résider dans l'établissement de la relation entre les *n* molécules adsorbées, la pression et de la température. Néanmoins, la pratique de l'adsorption de gaz est dans notre cas limitée à l'étude à température constante. L'outil de travail est constitué par l'isotherme d'adsorption. Elle relie le nombre de moles adsorbées à la pression relative du gaz : P/P_0, P_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz, c'est à dire pression du gaz en équilibre avec sa propre phase condensée.

Les bases théoriques ne seront pas reprises ici, le lecteur intéressé pourra se référer à Michot [3], Villiéras [4] ou Bardot [5].

Les données expérimentales d'adsorption sont principalement utilisées pour obtenir des paramètres géométriques des surfaces (surface spécifique, porosités). L'analyse des phénomènes se produisant lors du remplissage de la monocouche permet, en outre, de décrire l'hétérogénéité énergétique superficielle des échantillons.

II.1.6.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique S d'un échantillon peut être obtenue par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [6]. Cette approche permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de molécules de N_2. Bien que les hypothèses de base de cette théorie correspondent rarement à la réalité, cette méthode donne des résultats cohérents.

La transformée B.E.T. est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}.\frac{P}{P_0} \quad (4)$$

avec V_a : volume adsorbé à la pression relative P/P_0,

Vm : volume adsorbé à la monocouche

C : constante énergétique avec $C = e^{\frac{E_1-E_L}{RT}}$

E_1: énergie d'adsorption de la première couche adsorbée du gaz.

E_L : énergie de liquéfaction du gaz.

Si le système étudié suit ce modèle B.E.T., la "transformée BET" : $(P/P_0 , \frac{\frac{P}{P_0}}{V_a.[1-\frac{P}{P_0}]})$ est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à Vm et C (Eq. (4)). La relation entre le volume adsorbé à la monocouche et la surface spécifique fait intervenir l'encombrement de la molécule d'adsorbat sur la surface. Celui-ci est assimilé à l'encombrement de la molécule dans la phase condensée. Ainsi, l'encombrement de la molécule d'azote, à 77 K, pris égal à 16,26 Å^2, donne :

$$S\ (m^2/g) = 4.37\ Vm\ (cm^3/g) \quad (5)$$

Les encombrements retenus pour l'eau, à 303 K, diffèrent suivant l'intensité des liaisons hydrogène au sein de la couche adsorbée. Ainsi, une eau liquide (liaisons hydrogène moyennes) a un encombrement de 10.6 Å^2, alors qu'une eau en forte interaction avec le support, sans liaisons latérales (liaisons hydrogène nulles ou faibles) possède un encombrement de 14.8 Å^2. Ainsi :

Pour un encombrement de 10.6 Å^2 $\quad S\ (m^2/g) = 2.85\ Vm\ (cm^3/g)$ (6)

Pour un encombrement de 14.8 Å^2 $\quad S\ (m^2/g) = 3.98 Vm\ (cm^3/g)$ (7)

II.1.6.2. Étude de la microporosité

Les micropores sont les pores dont le diamètre est compris entre 8 et 20 Å. La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de De Boer [7], connue sous le nom de méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant, si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de

l'adsorption, d'un même adsorbat, sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C, peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité. La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la pression relative P/Po en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative (**Figure I.4**).

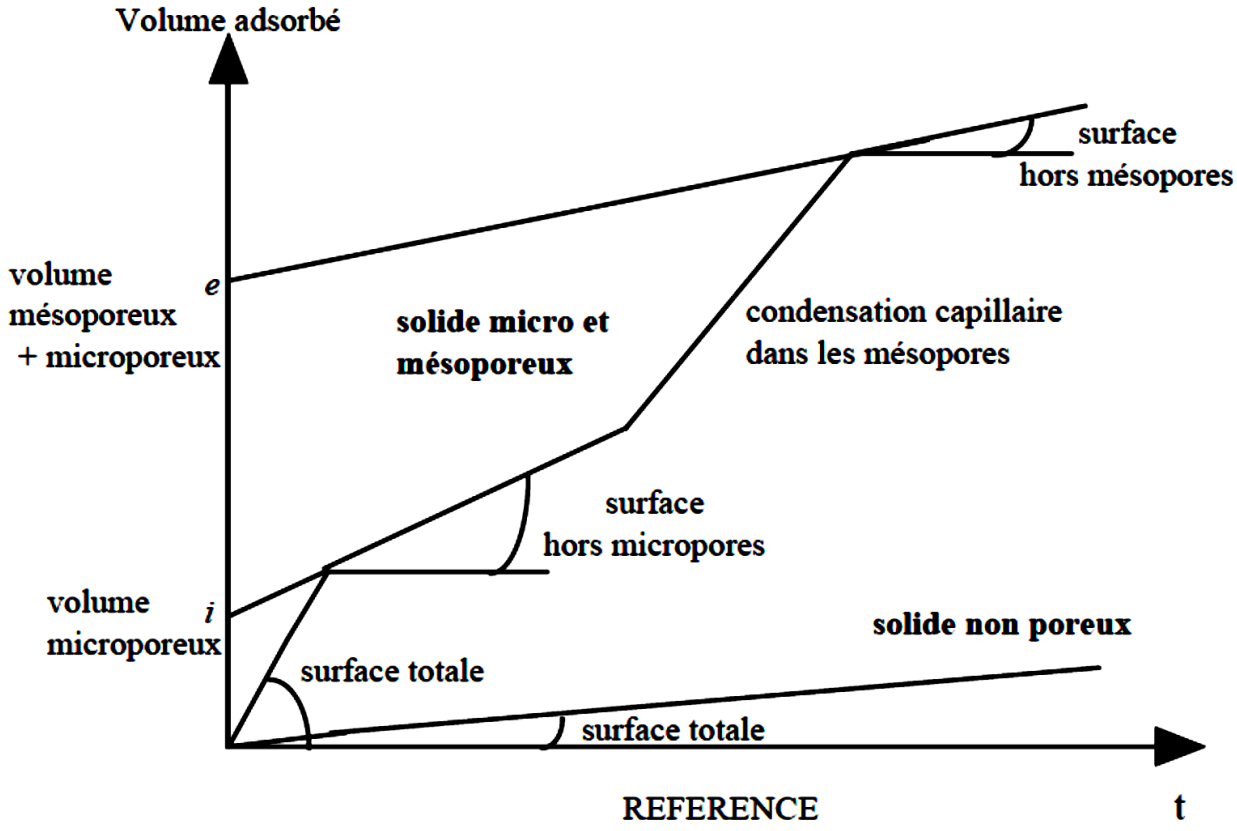


Figure II.4. Schéma de principe de la comparaison d'isotherme.

La relation entre les pentes observées sur les "t-plot" et les surfaces correspondantes, notées **Figure II.4,** est basée sur l'épaisseur d'une couche d'azote de 3.54 Å, soit, en considérant l'Eq. 5 :

$$S = 15.47 \frac{V_a}{t} \qquad (8)$$

II.1.6.3. Technique expérimentale : volumétrie d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESD. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-4} Pa. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10^3 Pa et 0-10^5 Pa Edwards. La mesure de pression de saturation à l'azote à 77K est effectuée par un capteur 0-10^5 Pa Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99,995 %) fourni par Alphagaz. Les conditions de dégazage seront spécifiées pour chacune des expériences.

II.2. Analyse de propriétés énergétiques superficielles

II.2.1. Volumétrie d'adsorption continue d'azote et d'argon

II.2.1.1. Approche expérimentale :

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption est obtenue par l'emploi de la volumétrie continue haute résolution.

L'utilisation d'une microfuite de très faible débit et de capteurs de pression de haute précision permet d'obtenir, dans des conditions de quasi-équilibre, de nombreux points expérimentaux (2000 à 3000), pour des pressions relatives (P/P_0) inférieures à 0.15 (domaine de formation de la monocouche). Ce très grand nombre de points autorise le calcul de la dérivée expérimentale d'adsorption par rapport à l'axe énergétique (logarithme de la pression relative, gradué en unité kT) de façon précise. Cette nouvelle représentation permet de favoriser considérablement la résolution sur les différentes étapes d'adsorption et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions (**Figure II.5**).

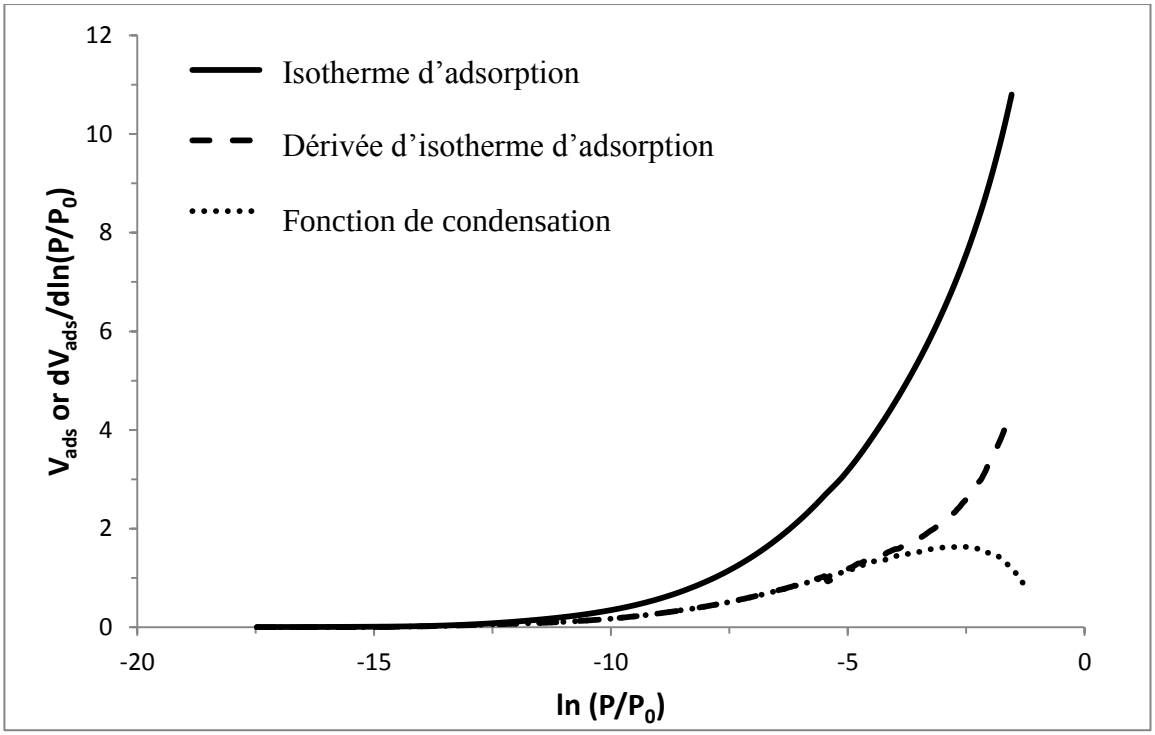


Figure II.5. Adsorption d'argon sur la silice OX 50 vierge à 77 K – a) l'isotherme d'adsorption en fonction du logarithme de la pression relative; b) la dérivée d'isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) la fonction de condensation.

II.2.1.2. Les bases de la modélisation : Méthode DIS modifiée

La surface des minéraux peut être divisée en n domaines (patch-like) ou faces cristallographiques. Chaque domaine est caractérisé par sa propre distribution d'énergie. L'isotherme totale d'adsorption θ_t peut être exprimée:

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} \quad (9)$$

où θ_{it}, sont les isothermes d'adsorption correspondantes aux différentes domaines de la particule et X_i leur contribution à l'isotherme totale. Chacun des domaines d'adsorption doit être considéré comme hétérogène et θ_{it} est donc donné par:

$$\theta_{it} = \int_\Omega \theta_i(\varepsilon)\chi_i(\varepsilon)d\varepsilon \quad (10)$$

avec ε l'énergie d'adsorption, Ω le domaine physique de ε, $\theta_i(\varepsilon)$ une isotherme théorique 'locale' d'adsorption et $\chi_i(\varepsilon)$ la dispersion de ε sur le i^{ème} domaine d'adsorption. $\chi_i(\varepsilon)$ est définie par:

$$\int_\Omega \chi_i(\varepsilon)d(\varepsilon) = 1 \quad (11)$$

Dans la première version de la méthode DIS, proposée pour simuler les dérivées des isothermes d'adsorption sur les surfaces d'argile, chaque domaine, i.e. la surface basale ou latérale était considérée homogène [8]. Les isothermes locales θ_{it} sont prises comme étant les isothermes d'adsorption de Langmuir/Bragg-Williams-Temkin (BWT) et de BET-Hill

développées statistiquement pour l'adsorption en monocouche et multicouche respectivement, sur des surfaces homogène. Les isothermes sont utilisées dans ce travail (BET-Hill) comme étant les isothermes locales θ_{it} exprimées dans l'Eq. (9).

Cependant, ces dérivées ne sont pas toujours bien adaptées aux dérivées d'isothermes expérimentales dans le cas de solides microporeux. Egalement, des difficultés apparaissent lors de l'étudiant de silices de basse énergie [9,10] ou de silices recouvertes avec des molécules organique [11,12], comme c'est le cas dans notre travail. Pour cette raison, une méthode modifiée DIS proposée par Villiéras et Rudzinski est appliquée [13].
L'équation de Dubinin-Astakov étendu a l'adsorption en multicouche (MDA) [13] est utilisée dans le cadre de cette étude comme isotherme locale de basse énergie.

Dans cette équation, un paramètre supplémentaire r_i est obtenu. Il permet de décrire la symétrie de la fonction de distribution avec :

$r_i < 3$: fonction de type gaussienne élargie vers les faibles énergies

$r_i > 3$: fonction de type gaussienne élargie vers les fortes énergies

$r_i = 3$: fonction de type gaussienne symétrique

II.2.1.3. Techniques expérimentales : volumétrie haute résolution d'adsorption d'azote et d'argon

La pression de quasi-équilibre (comprise entre 10^{-4} et 3.10^4 Pa) est enregistrée en fonction du temps. Elle permet le calcul de l'isotherme d'adsorption dans le domaine de remplissage de la monocouche. Les deux appareils utilisés ont été construits au laboratoire. Le premier est équipé de deux capteurs de pressions différentielles 0-1.3 10^3 Pa et 0-1.3 10^5 Pa Datametrics (Edwards) tandis que le second possède trois capteurs 0-1.3 10^1 Pa, 0-1.3 10^3 Pa et 0-1.3 10^5 Pa (Baratron type 698). La précision sur la pression lue est de 0.05 %. Dans les deux cas, le vide secondaire (10^{-7} Pa) est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers. Les gaz utilisés sont de l'argon N56 (pureté > 99.9996%) et de l'azote (pureté > 99.99990%) fournis par Alphagaz. Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide (77 K) et la pression de saturation est mesurée par l'appareil de volumétrie point par point. Les conditions de dégazage seront spécifiées pour chacune des expériences.

II.2.2. Quantification de l'énergie de surface par le phénomène de montée capillaire

Il s'agit d'une technique développée par Chibowsky et al [14]. C'est une version modifiée de la méthode 'thin layer wicking method'. elle est basée sur le phénomène de capillarité à travers un lit en poudre. Les masses du liquide retenues par la colonne en mode avançant et retrait permettront de calculer le travail d'adhésion. Ensuite les différentes composantes de l'énergie de surface seront déduites en se basant sur l'approche de van Oss [15,16].

II.2.2.1. Approche théorique de van Oss

À la fin des années 80, van Oss et al. [15,16] ont proposé un nouveau formalisme pour exprimer l'énergie libre de surface et ses composantes à partir d'angles de contact. La méthode s'appelait « thin-layer wicking method ». Ces auteurs ont donné une expression pour les interactions acide-base de Lewis (AB), i.e., les interactions donneurs d'électrons et accepteur d'électrons dont l'origine dans la plupart des cas à la liaison hydrogène. L'énergie de surface est exprimée de la façon suivante :

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2(\gamma_s^+\gamma_s^-)^{1/2} \quad (12)$$

où γ_s^{LW} est l'interaction apolaire Lifshitz-van der Waals, γ^+ et γ^- sont les interactions accepteur et donneur d'électrons.

En se basant sur l'Eq. (12), les interactions interfaciales entre un liquide et un solide peuvent être écrites de la façon suivante:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{1/2} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{1/2}] \quad (13)$$

En appliquant l'équation de Young

$$\gamma_s = \gamma_l \cos\theta + \gamma_{sl} \quad (14)$$

où θ est l'angle de contact solide/liquide

Connaissant que :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_a \quad (15)$$

où W_a est le travail d'adhésion du liquide à la surface du solide

Les équations (13) et (14) donnent :

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\left[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (16)$$

Il devient donc nécessaire, de déterminer expérimentalement θ et W_a afin de pouvoir calculer γ_s^{LW}, γ_s^+ et γ_s^-. Dans les cas des poudres, les expériences sont effectuées en utilisant la technique de montée capillaire.

II.2.2.2. Base théorique de la montée capillaire

Une excellente description et une discussion bien détaillée du phénomène de montée capillaire se trouve dans la référence [17]. Le liquide entre, par capillarité, dans la colonne du solide étudié. Ceci est due à la pression de Laplace présente au niveau du ménisque courbé. Le poids total du liquide est donné par l'équation suivante:

$$W = 2\pi\, r\, \gamma_l \cos\theta \qquad (17)$$

avec r est le rayon capillaire effectif, γ_l la tension du liquide et θ est l'angle de contact entre la tangente et la colonne au niveau du ménisque (**Figure II.6**). Dans le cas où le liquide mouille complètement la colonne, on peut écrire :

$$W = mg = 2\,\pi\, r\, \gamma_l \qquad (18)$$

où m est la masse du liquide dans la colonne et g est l'accélération de la pesanteur. Si la tension de la surface du liquide est connue, l'Eq. (18) permet d'estimer le rayon capillaire effectif à partir de la masse du liquide retenu au retrait.

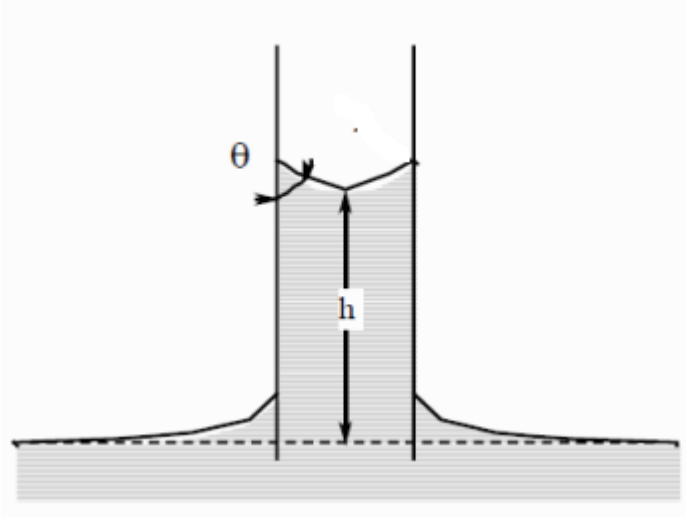


Figure II.6. Principe de la montée capillaire.

Dans le cas où le liquide ne mouille pas complètement la colonne, le liquide y avance avec un angle de contact dynamique θ_a. A la fin de la montée capillaire, on peut écrire :

$$m_a g = 2\,\pi\, r\, \gamma_l \cos\theta_a = 2\,\pi\, r\, \Delta G_a \qquad (19)$$

où m_a est la masse du liquide avançant dans la colonne, θ_a est l'angle de contact avançant et ΔG_a l'énergie libre spécifique de l'imbibition.

Au retrait, l'Eq. (18) est appliquée après le drainage du liquide de la façon suivante:

$$m_r g = 2\,\pi\, r\, \gamma_l \cos\theta_r = 2\,\pi\, r\, \Delta G_r \quad (20)$$

où m_r est la masse du liquide retenue dans la colonne après drainage, θ_r est l'angle de contact au retrait et ΔG_r l'énergie libre spécifique du drainage.

A partir de l'équation d'Young, l'Eq. (21) est obtenue :

$$\gamma_l \cos\theta_r = \gamma_{sf} - \gamma_{sl} \quad (21)$$

L'indice *sf* représente la surface solide recouverte d'un film étalé (duplex). En présence d'un tel film la relation devient :

$$\gamma_{sf} = \gamma_s - \pi = \gamma_s - W_s = \gamma_s - (W_a - W_c) \quad (22)$$

où W_s est le travail de d'étalement, Wa est le travail d'adhésion et W_c est son travail de cohésion avec :

$$W_c = 2\gamma_l \quad (23)$$

En insérant l'Eq. (22) dans l'Eq. (21) et en soustrayant de l'Eq. (14) l'équation suivante se lit comme :

$$\gamma_l(\cos\theta_a - \cos\theta_r) = W_a - W_c \quad (24)$$

Chibowsky et al. ont démontré que cette relation est applicable dans le cas des systèmes capillaires [18-23]. Par suite, elle peut être utilisée dans la détermination de l'énergie de surface des solides poudres. Les changements de l'énergie libre qui accompagnent les imbibitions capillaires ΔG_a, ainsi que le drainage ΔG_r, peuvent être utilisés pour la détermination de du travail d'adhésion du liquide qui a avancé puis reculé dans le capillaire peut être calculé depuis la relation:

$$\Delta G_a - \Delta G_r = W_a - W_c \Rightarrow W_a = \Delta G_a - \Delta G_r + W_c \quad (25)$$

II.2.2.3. Technique expérimentale

Les échantillons en poudre, pesant 80 mg ± 2 mg, sont placés dans une pointe en plastique (2 mL, habituellement de chez Aldrich). Ce type de pointes est généralement utilisé pour les micropipettes automatiques. La pointe est bouchée du coté inferieur avec du parafilm afin d'éviter la fuite de la poudre au cours de la pesée. Elle est frappée contre la paillasse 10 fois d'une hauteur de 10 cm afin d'obtenir éventuellement le même remplissage de la colonne entre les différentes mesures.

Premièrement, le rayon capillaire effectif est déterminé en utilisant 2 n-alcanes, l'octane et le décane, qui mouillent complètement la surface du solide. La pointe est plongée dans un récipient contenant l'alcane [17]. L'alcane monte dans la colonne capillaire (mode avançant)

(Figure II.7a). La masse du liquide avançant est obtenue en pesant la pointe avant et après le processus. On calcule alors ΔG_a selon l'Eq. (19). Ensuite, de nombreuses gouttes de l'alcane sont déversées en haut de la colonne mouillée maintenue en position verticale (mode au retrait) **(Figure II.7b)**. Connaissant la masse d'alcane conservée dans la colonne mouillée, après le drainage du liquide, ΔG_r peut être déterminée à partir de l'Eq. (20). La même procédure expérimentale (mode avançant et retrait) est appliquée pour estimer ΔG_a et ΔG_r en utilisant le 1-bromonaphthalène, le diiodomethane, la formamide, l'eau et une solution eau/alcool. A noter, que l'eau pure est substituée par la solution eau/alcool à cause de caractère hydrophobe des échantillons préparés avec des concentrations initiales plus grandes que 2 mM. L'eau pure ne monte plus dans la colonne capillaire.

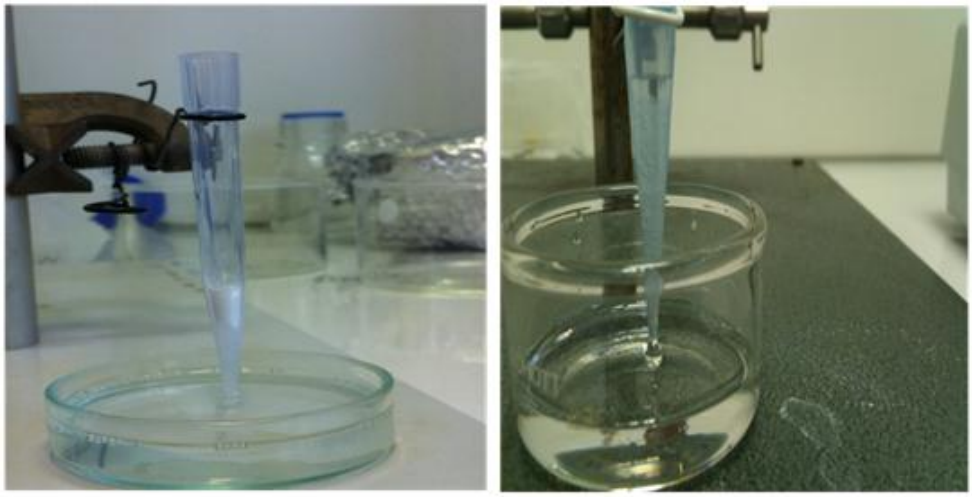


Figure II.7. a) mode avançant déterminant m_a b) mode au retrait déterminant m_r.

La détermination de ΔG_a et ΔG_r permet l'estimation du travail d'adhésion pour chaque solvant via l'Eq. (25) et finalement les différentes composantes de l'énergie de surface en appliquant l'Eq. (16). L'utilisation des solvants apolaires comme le diiodomethane et le 1-bromonaphthalène est utile pour la détermination directe du γ_s^{LW} (une inconnue, aucune terme polaire dans l'Eq. (16). Par conséquent l'utilisation de deux solvants polaires permet la détermination de deux composantes polaires à partir de deux Eqs. (16) contenant deux inconnues γ_s^+ et γ_s^-. Les tensions de surface des liquides sont données dans le **Tableau II.1**.

Liquide	γ_l(mJ/m^2)	γ_l^{LW}(mJ/m^2)	γ_l^+(mJ/m^2)	γ_l^-(mJ/m^2)
Octane	21.6	21.6	0	0
Décane	22.9	22.9	0	0
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0
1-Bromonaphthalene	44.4	44.4	0	0
Eau	72.8	21.8	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	2.28	39.0
Eau/ethanol (2%)	60.7	21.2	11.3[a]	30.5[a]

Tableau II.1. Les composantes de la tension de surface des liquides. Les données sont obtenues de la littérature [24-27].
a. calculé à partir des données de la silice vierge et modifiée avec une concentration initiale de 1 mM.

II.2.3. La Chromatographie en phase gazeuse

II.2.3.1. Principe

La chromatographie est une technique couramment employée pour séparer et analyser un mélange de constituants. Ceux-ci sont entraînés à travers d'une colonne constituée d'une phase dite stationnaire par un flux d'une phase liquide ou gazeuse dite phase mobile. Suivant la nature de la phase stationnaire et de la phase mobile, différents types peuvent être rencontrés: chromatographie phase gazeuse (CPG), chromatographie phase liquide (CPL), etc.

L'appareil de chromatographie (CPG) est composé de plusieurs parties qui sont schématiquement représentées sur la **Figure II.8**.

L'injecteur : Il s'agit de la partie d'injecter et d'évaporer le mélange des produits à analyser. Pour faciliter le passage du mélange de produits de l'injecteur vers la colonne (appelée aussi four), la température de l'injecteur doit être supérieure à celle du four. L'injection se fait à l'aide d'une micro-seringue.

- La colonne : elle est formée d'un support solide et d'un tube en acier inoxydable, en verre ou en téflon (pour l'analyse des produits corrosifs). Lorsque le mélange passe de l'injecteur dans la colonne, le mélange des produits à analyser migre à travers la colonne à l'aide d'un gaz vecteur (gaz inerte vis à vis de la colonne). Les différents produits sont séparés en fonction de leur masse moléculaire (le plus léger sort de la colonne le premier) ou de leur polarité. Si la colonne est polaire, elle va retenir le produit polaire plus longtemps que le produit faiblement polaire ou apolaire et ces derniers (produit apolaire et faiblement polaire) sortent de la colonne les premiers. Si la colonne est apolaire c'est l'inverse qui se produira.

- Le détecteur : à la sortie de la colonne les produits passent dans un détecteur où ils sont analysés. Puisqu'ils sortent séparés, chaque produit donne un signal sous forme d'un pic de forme Gaussien). La surface du pic est proportionnelle à la concentration massique ou volumique du produit dans le mélange.

- Détecteur à conductivité thermique (TCD). Ce type type de détecteur présente une imite de détection de l'ordre du microgramme). Le pic est proportionnel à la concentration massique. Le gaz vecteur utilisé pour ce genre de détecteurs est l'hélium ou l'hydrogène. En effet l'azote est moins recommandé à cause de sa faible conductivité thermique. De plus l'argon est à éviter parce que sa conductivité thermique est nulle.

- **Détecteur à ionisation de flamme (FID)**. Ce type de detecteur a une limite de détection de l'ordre du nanogramme il est mille fois plus sensible que le TCD. Il analyse seulement les produits organiques. Les produits à la sortie de la colonne sont ionisés à l'aide d'une microflamme (air-hydrogène). Le produit ionisé donne naissance à un courant électrique qui sort sous forme d'un pic sur l'enregistreur. La surface de ce pic est proportionnelle à la concentration volumique du produit à analyser.

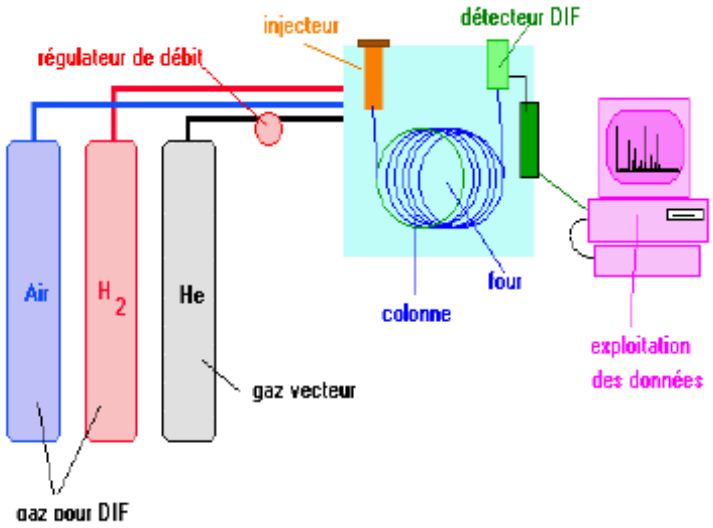


Figure II.8. Schéma de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse.

L'identification d'un produit par la chromatographie en phase gazeuse est basée sur la détermination des différents temps de rétention des mélanges gazeux injectés dans la colonne

chromatographique. Le temps de rétention est le temps que met le produit pour traverser la colonne et passer dans le détecteur. Autrement dit c'est le temps durant lequel le produit est retenu dans la colonne.

II.2.3.2. La chromatographie gazeuse inverse (CGI):

La CGI est basée sur l'adsorption de molécules de gaz sur un solide. Le terme inverse signifie que la situation est inversée par rapport à la chromatographie analytique classique. En effet, en CGI les molécules injectées, appelées également molécules sondes, sont parfaitement identifiées. Cependant la phase stationnaire qui est bien définie en chromatographie analytique, est constituée en CGI du solide à analyser. Les temps de rétention des sondes sont le reflet de leurss interactions avec la surface du solide et permettent d'accéder aux propriétés physicochimiques de la surface de ce solide. L'hétérogénéité énergétique, la morphologie et la nature chimique de la surface peuvent influencer l'adsorption des molécules sondes. Toutefois les interactions entre la surface et les sondes dépendent fortement des quantités de molécules sondes injectées. C'est précisément ce qui distingue les deux méthodes employées en chromatographie gazeuse inverse: (i) la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie et (ii) à concentration finie. Dans notre travail, nous nous intéressons à la méthode en dilution infinie.

II.2.3.3. Chromatographie Gazeuse Inverse en Dilution Infinie (CGI-DI)

En CGI-DI, les molécules sondes sont injectées en très faibles quantités si bien que les interactions sondes-sondes sont négligeables. Les quantités injectées ne sont suffisantes pour former une fraction notable de la monocouche à la surface du solide. Du point de vue expérimental, la grandeur mesurée est le temps de rétention de cette molécule dans la colonne chromatographique. Dans ce travail, cette technique est utile pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface en injectant une série des n-alcanes dans la colonne.

La première étape consiste à remplir la colonne chromatographique (**Figure II.8**) avec la poudre de la silice à étudier il s'agit de l'étape critique car le remplissage de la colonne doit eter le même pour toutes les expériences. La colonne chromatographique était remplie sous vibration manuelle. La masse de solide est soigneusement déterminée par pesée de la colonne vide et remplie. La colonne est fermée aux deux extrémités avec de la laine de verre. Cette colonne est ensuite reliée à l'appareil de chromatographie (Thermo-USA) équipée d'un

détecteur FID et un débitmètre électronique. Elle subit ensuite d'un conditionnement à 120 °C (393 K) avec un débit de 20 ml/min d'hélium pendant 14 heures.

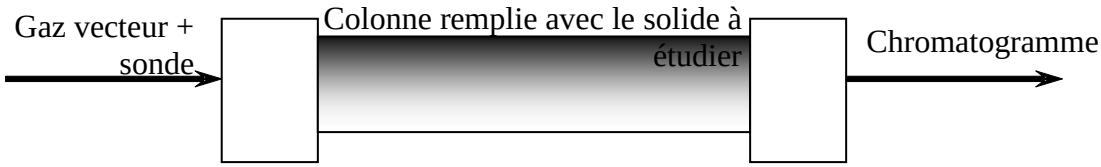


Figure II.9. Colonne chromatographique.

Avant de commencer les mesures, il faut choisir différents paramètres expérimentaux. Il faut choisir une température de travail et un débit de gaz vecteur.

En ce qui concerne la température de travail, elle doit être inférieure ou égale la température de conditionnement qui est 120 °C. Les températures retenues sont : 40 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C et 120 °C. La raison pour ce choix sera discutée plus loin dans cette étude.

Le choix du débit se fait à l'aide de la courbe de VAN DEEMTER dont l'extremum donne le débit correspondant à l'efficacité optimale de la colonne c'est-à-dire au nombre maximum de plateaux théoriques N de celle-ci. Le maximum N obtenu par le biais de cette méthode se situe, quelque soit le solide étudié, dans une zone correspondant à un débit compris entre 20 et 25 $cm^3\ min^{-1}$.

Une correction doit être considérée. Il s'agit d'une correction journalière qui dépend des conditions atmosphériques présente le jour de la mesure. Celle-ci consiste à calculer le coefficient de JAMES-MARTIN (J) qui tient compte de la compressibilité des gaz. J est fonction de la pression de sortie du gaz vecteur (P_0), et de $(P_0 + \Delta P)$ qui représente la pression d'entrée du gaz vecteur. Le calcul est effectué selon la relation suivante:

$$J = \frac{3}{2}\frac{\left(\frac{\Delta P + P_0}{P_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\Delta P + P_0}{P_0}\right)^3 - 1} \qquad (26)$$

Le débit dont on tiendra compte pour le calcul de volume de rétention est donné par la relation :

$$D = J.\ D_C \qquad (27)$$

où Dc est le débit corrigé déterminée avec un débitmètre électronique intégré à la chromatographie gazeuse inverse utilisée.

Mesure des temps de rétention

Le temps de rétention t_R est le principal paramètre mesuré lors de l'expérimentation. Il reflète le temps que la sonde met pour traverser la colonne. Les opérations préliminaires achevées, on place la colonne dans les conditions opératoires choisies et on procède aux mesures chromatographiques. Celles-ci consistent à relever les temps de rétention t_R des diverses sondes injectées.

Les sondes composées d'alcanes linéaires injectées qui servent à calculer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d. Pour des raisons pratiques, le temps de rétention brut t_R est généralement transformé en temps net t_n. Les sondes sont souvent injectées avec une faible quantité de méthane. Ce dernier permet de déterminer le temps mort t_0 ou volume mort V_0 de la colonne. Les molécules de méthane sont supposées ne pas s'adsorber sur le solide. Le temps de rétention net, c'est-à-dire le temps qu'a passé la molécule sonde adsorbée sur le solide, est déterminé par simple soustraction :

$$t_n = t_R - t_0 \tag{28}$$

La **Figure II.10** montre, plus précisément la méthode d'obtention du t_R.

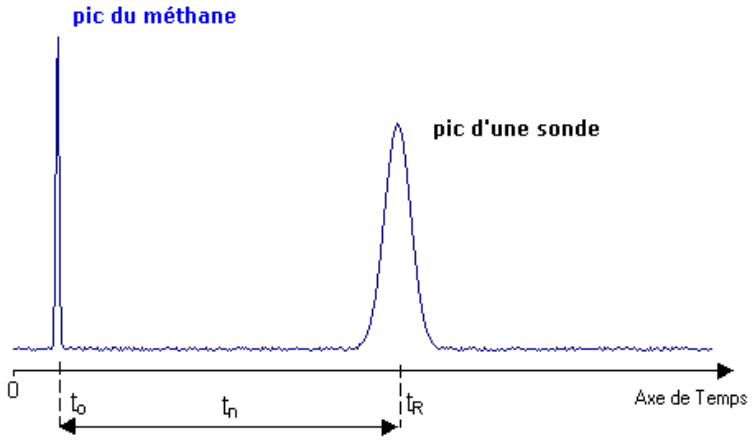


Figure II.10. Temps de rétention et temps net de rétention.

Le volume net de rétention, correspondant au volume de gaz vecteur passant dans la colonne durant le temps t_n peut s'écrire:

$$V_n = JD_c t_n \tag{29}$$

L'enthalpie libre d'adsorption est calculée selon l'equation de Fowkes [28]:

$$\Delta G^0 = \Delta G_d + \Delta G_{sp} = -RTlnV_n + A(T) \tag{30}$$

où R est la constante des gaz, T est la température absolue de l'expérimentation et $A(T)$ est une constante qui dépend de l'état de référence choisi. ΔG_d and ΔG_{sp} reflètent les interactions dispersive et spécifique, respectivement. Dans le cas des n-alcanes, ΔG^0 est égale à

l'enthalpie libre d'adsorption correspondant aux interactions dispersives i.e. ΔG_d. en utilisant la relation de Fowkes [28], l'enthalpie libre d'adsorption est exprimée en fonction de γ_l^d et γ_s^d, qui sont la composante dispersive de l'énergie de surface des molécules sondes et le solide étudié, respectivement. Dans ce cas l'Eq. (30) devient:

$$\Delta G^0 = \Delta G_d = -RTLnV_n + A = 2Na\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} \quad (31)$$

où N est le nombre d'Avogadro et a est l'aire d'une molécule sonde adsorbée.

En traçant $RTLnV_n$ en fonction de $a\sqrt{\gamma_l^d}$ [29], il devient possible de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d du solide étudié.

II.2.4. Mesure d'angle de contact par mouillabilité.

II.2.4.1. Mouillabilité

La mouillabilité est un moyen simple, rapide et efficace permettant de déterminer les propriétés thermodynamiques de surface des solides. Elle donne accès à l'énergie de surface (γ_s) ainsi que les paramètres qui caractérisent ses interactions avec un autre matériau (angle de contact θ, paramètre d'étalement S, énergie réversible d'adhésion W_0).

Les mesures de mouillage d'un liquide sur un reposent sur le concept d'un équilibre entre les tensions superficielles de trois phases, solide, liquide et gaz, à la ligne triplr et l'existence d'un angle de contact (**Figure II.11**). Cet angle de contact est l'angle inférieur entre la surface du solide et la tangente au point de raccordement de la goutte qui prend la forme d'une calotte sphérique. Un équilibre se traduit entre les trois phases. En 1805, Young [30] a proposé une représentation vectorielle des forces lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un substrat solide en présence de vapeur. Ces vecteurs sont reliés par la Relation suivante :

$$\gamma_{SV}=\gamma_{LV}Cos\theta+\gamma_{SL} \quad (32)$$

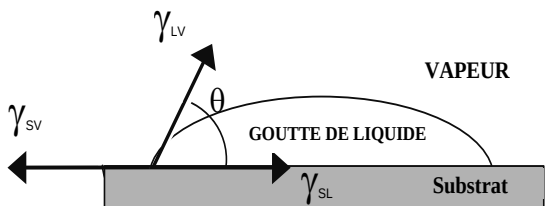


Figure II.11. Goutte posée sur un solide et représentation vectorielle de l'équilibre entre les trois phases.

avec :

- γ_{SV} : énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide,

- γ_{LV} : énergie libre superficielle du liquide en présence de sa vapeur,
- γ_{SL} : énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide,
- θ : angle de contact mesuré expérimentalement.

II.2.4.2. Détermination de l'énergie de surface par mouillabilité

Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide de faible volume (V ≈ 5 µL) sur une surface plane et à mesurer l'angle de contact θ à l'équilibre (**Figure II.10**). Elle sert d'une part à étudier la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface et d'autre part à réaliser des mesures quantitatives du travail thermodynamique d'adhésion. Finalement, la connaissance de celui-ci permet de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface selon l'Eq. (16) déjà discutée dans l'approche de van Oss au II.2.1.

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées à température ambiante (environ 20°C) à l'aide d'un système DATAPhysics OCA 20 ***(*Figure II.12*)***

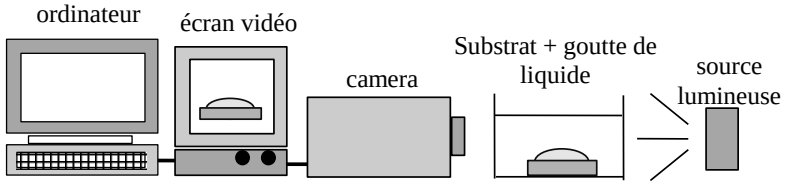


Figure II.12. Dispositif expérimental pour de des angles de contact.

Le volume de la goutte du liquide est d'environ 2-4 µL afin de pouvoir négliger l'effet de la pesanteur. L'utilisation des valeurs d'angle de contact des solvants apolaires comme le diiodométhane et le 1-bromonaphthalène est utile pour la détermination directe du γ_s^{LW} (une inconnue, aucune terme polaire) dans l'Eq. (16). Par conséquent les résultats obtenus avec deux solvants polaires permettent la détermination de deux composantes polaires à partir de deux Eqs. (16). Les tensions de surface des liquides sont données dans le **Tableau II.2**.

	γ_l^{LW}(mJ/m^2)	γ_l^+(mJ/m^2)	γ_l^- (mJ/m^2)	γ_l(mJ/m^2)
Water	21.8	25.5	25.5	72.8
Glycerol	34	3.92	57.4	64
1-Bromonaphtalene	44,4	0	0	44,4
Diiodomethane	50,8	0	0	50,8

Tableau II.2: Tensions de surface dispersive, non dispersive et totale des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact.

II.2.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique représente une technique très efficace pour la mesure des forces intermoléculaires. Elle revêt l'avantage de travailler avec une grande résolution et d'éliminer les incertitudes sur la chimie de la pointe. La modification chimique de la pointe AFM avec une molécule organique à caractère hydrophobe permet d'utiliser l'appareil comme un « microscopie à force chimique (CFM) ». Cette technique permet de mesurer la force d'adhésion hydrophobe (F_{adh}) entre la pointe greffée et les surfaces étudiées.

II.2.5.1. Approche théorique de la détermination de l'énergie de surface par CFM

Dans cette étude théorique, les valeurs des forces hydrophobes sont combinées aux valeurs d'angles de contact afin de calculer par la suite le travail d'adhésion entre la pointe greffée et les surfaces étudiées. On arrive finalement à estimer la composante dispersive de l'énergie de surface des surfaces modifiées chimiquement. Le modèle de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [31,32] permet d'exprimer la relation entre la force d'adhésion (F_{adh}) et le travail d'adhésion :

$$F = 2\pi R W_{adh} \tag{33}$$

où R est le rayon de courbure à l'apex de la pointe.

Le travail d'adhesion dans l'eau, $W_{adh,}$ est donné par [33-35]:

$$W_{adh} = \gamma_{échantillon,eau} + \gamma_{pointe,eau} - \gamma_{pointe,échantillon} \tag{34}$$

$$= W_{pointe,échantilon} - W_{échantillon,eau} - W_{pointe,eau} + 2\gamma_{eau} \tag{35}$$

avec $W_{X,Y}$ le travail d'adhésion dans le vide. $W_{échantillon,eau}$ et $W_{pointe,eau}$ peuvent être déduit à partir des valeur d'angles de contact θ déterminé avec l'eau via les expériences de mouillabilité [33-35]:

$$W_{échantillon,eau} = \gamma_{eau}(1 + cos\theta_{échantillon,eau}) \tag{36}$$

$$W_{pointe,eau} = \gamma_{eau}(1 + cos\theta_{pointe,eau}) \tag{37}$$

La substitution des Eqs. (33), (36) et (37) dans l'Eq. (34) donne:

$$\frac{F_{adh}}{2\pi R} = W_{pointe,échantillon} - \gamma_{eau}\left(1 + cos\theta_{échantillon,eau}\right) - \gamma_{eau}\left(1 + cos\theta_{pointe,eau}\right) + 2\gamma_{eau} \tag{38}$$

Finalement l'Eq. (39) est récrite de la façon suivante:

$$W_{pointe,échantillon} = \frac{F_{adh}}{2\pi R} + \gamma_{eau}\left(cos\theta_{échantillon,eau} + cos\theta_{pointe,eau}\right) \tag{39}$$

Dans le cas d'un contact hydrophobe entre la pointe modifiée chimiquement avec des molécules organiques hydrophobes et les surfaces étudiées, seules les interactions dispersives sont prises en considération [33,35]. $W_{tip,sample}$ se lit comme:

$$W_{pointe,échantillon} \approx 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_t^d} \tag{40}$$

où γ_s^d est la composante dispersive de l'énergie de surface de la surface étudiée ce et γ_t^d est celle de la pointe modifiée.

Quand le contact est étudié entre deux matériaux identiques (pointe hydrophobe/ surface hydrophobe), l'Eq. (36) devient:

$$W_{pointe,échantillon} \approx 2\gamma_s^d \ (\gamma_s^d = \gamma_t^d). \qquad (41)$$

A ce moment, les Eqs. (39) et (41) permettent de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) de la surface hydrophobe étudiée et celle de la pointe greffée.

Quand le contact est étudié entre des matériaux différents (pointe hydrophobe/surface hydrophile), le travail d'adhésion $W_{pointe,échantillon}$ estimé via l'Eq. (39) et la valeur de γ_t^d précédemment calculée permettent la détermination de γ_s^d des surfaces hydrophiles via l'Eq. (40).

II.2.5.2. Détermination expérimentale de la force d'adhésion hydrophobe

Les mesures de la force d'adhésion hydrophobe sont réalisées à laide d'un système Asylum technologies MFP-3D. Un schéma typique des microscopes de force est présenté sur la **Figure II.13**. Une pointe, fixée à l'extrémité d'un *cantilever*, à proximité de la surface d'un échantillon placé sur une platine de déplacement (balayage *XYZ*). Le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon donne soit une cartographie de la grandeur mesurée, soit une surface d'« isograndeur », si une boucle d'asservissement ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir constante la grandeur mesurée.

La déflection ou la torsion du ressort sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du *cantilever* et est collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans).

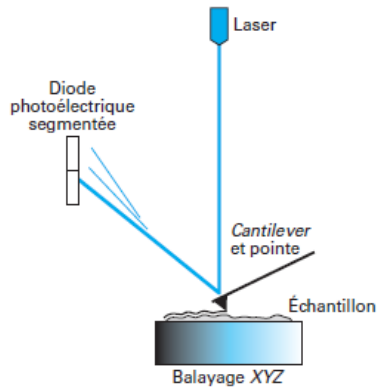


Figure II.13. Principe du microscopie de force.

La pointe AFM peut être statique ou mise en mode oscillant. Dans ce dernier cas, on peut faire vibrer le *cantilever* grâce à une pastille piézo-électrique qui est en contact avec son support. Par ailleurs, une cale piézo-électrique permet d'ajuster finement la distance pointe-échantillon. Elle est également utilisée pour asservir l'amplitude de vibration du *cantilever*. Etant sensible aux gradients de température, la pointe peut aussi être utilisée comme calorimètre. Suivant la configuration adoptée, on distingue trois modes de fonctionnement principaux pour l'AFM : statique (contact), dynamique (intermittent) ou thermique. Dans notre travail on s'est intéressé au deux premières modes.

Mode contact

Le mode contact correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe « touche » la surface comme dans un dispositif palpeur. Il est possible de travailler avec des forces appliquées négatives, à cause de l'adhésion. Ce mode est facile à utiliser et permet de mesurer la force d'adhésion (F_{adh}) entre la pointe et la surface après avoir déterminé la constante de raideur k du levier. Dans ce travail les courbes de force sont réalisées dans une cellule d'eau. Des cantilevers dorés de nitrure de silicium de constante de raideur de 0.06N/m à 0.58 N/m sont utilisés (Veeco, Metrology Group, Santa Barbara, CA). Le rayon de courbure à l'apex de la pointe est de R = 10-20 nm. Les forces rapportées sont soumises à une erreur systématique de l'ordre 10 %. Ces courbes sont ensuite traitées afin de présenter les résultats sous forme d'un histogramme de force hydrophobe permettant de moyenner la force d'adhésion pointe/surface (**Figure II.14**).

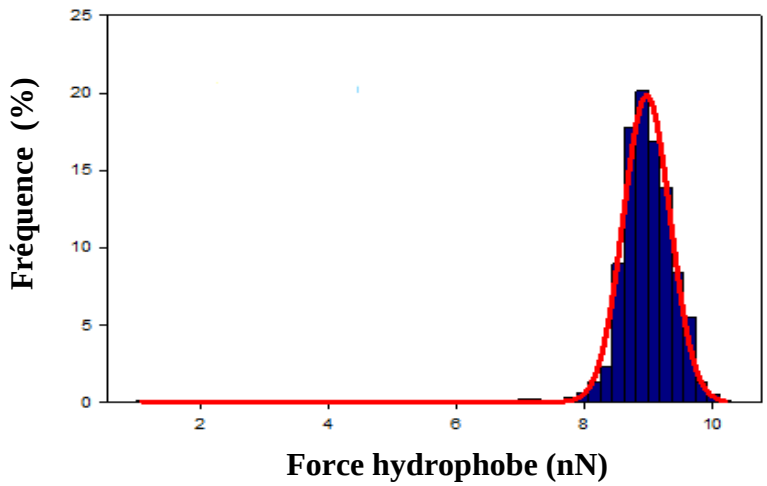


Figure II.14. Histogramme de force d'adhésion hydrophobe pointe hydrophobe/surface hydrophobe.

Mode tapping ou contact intermittent

C'est Il s'agit d'un mode résonnant non linéaire. À chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Ici encore, on excite le *cantilever* au voisinage de sa fréquence de résonance et on suit, éventuellement avec une détection synchrone, la réponse du système. Ce mode est utilisé dans cette étude pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possible en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact (inférieure à la microseconde), l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale. La **Figure II.15** résume les différents modes utilisés en AFM.

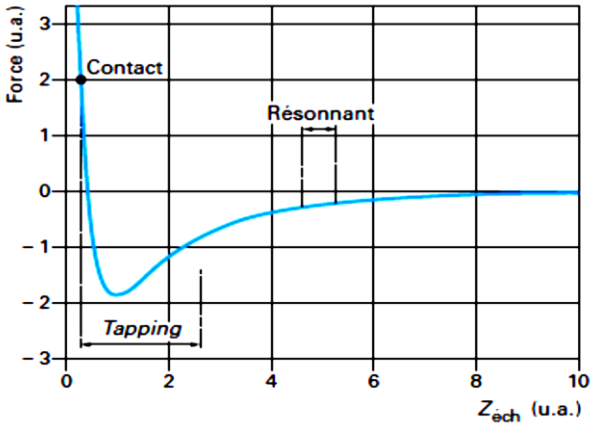


Figure II.15. courbe d'interaction pointe surface: modes de l'AFM.

L'imagerie des surfaces greffées est réalisée en utilisant le même microscope en mode tapping avec une pointe de nitrure de silicium intégrée à un cantilever triangulaire de constante de raideur de 30 N/m fourni par le même fournisseur.

Références

[1] M. Kongolo, J.M. Cases, P. de Donato, L. Michot, R. Erre , Interaction of finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation. Influence of acid and neutral grinding, Int. J. Miner. Process. 30 (1990) 195-215.

[2] G.E. Beredensen, L. de Galan, Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography, J. Liq. Chromatogr. 1 (1978) 561-586.

[3] L. Michot, Propriétés physicochimiques superficielles du talc et du chlorite. Thèse de doctorat INPL. Nancy, 1990.

[4] F. Villiéras, Étude des modifications des propriétés du talc et du chlorite par traitement thermique. Thèse de doctorat INPL. Nancy, 1993.

[5] F. Bardot, Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse de doctorat INPL. Nancy, 1998.

[6] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

[7] J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Brokhoff, A. Van Der Heuvel, Th. J. Osinga, The t-curve of multimolecular N_2 adsorption, J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405-414.

[8] F.Villiéras, J.M. Cases , M. François, L. Michot, F. Thomas, Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms Langmuir 8, (1992) 1789-1795.

[9] W. Rudzinski, R. Charmas, W. Piasecki, B. Prélot, F. Thomas, F. Villiéras and J. M. Cases, Calorimetric effects of simple ion adsorption at the silica/electrolyte interface: quantitative analysis of surface energetic heterogeneity, Langmuir 15 (1999) 5977-5983.

[10] F. Villiéras, M. Chamerois, F. Bardot, L. J. Michot, Wettability and Adhesion, Volume 2, K.L. Mittal Ed. (2002) 435-447, VSP, Utrecht.

[11] A. Saada, H. Gaboriau, S. Cornu, F. Bardot, F. Villiéras, J.P. Croué, Adsorption of humic acid onto a kaolinitic clay studied by high-resolution argon adsorption volumetry, Clay Minerals, 38 (2003) 433-443.

[12] F. Villiéras, M. Chamerois, J. Yvon, J.M. Cases, Surface heterogeneity at the solid-gas interface of hydrophilic solids modified by water repellent molecules, Adsorption Sci. and Technol. 25 (2007) 561-571.

[13] F. Villiéras, L.J. Michot, F. Bardot, J.M. Cases, M. François, W. Rudzinski, An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, Langmuir 13 (1997) 1104-1117.

[14] E. Chibowsky, R. Perea-Caprio, A novel method for surface free-energy determination of powdered solids, J. Colloid Interface Sci. 240 (2001) 473-479.

[15] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angle, Langmuir 4 (1988) 884-891.

[16] C.J. van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, J. Colloid and Interface Sci. 128 (1989) 313-319.

[17] A.W. Adamson, A.P. Gast, "Physical chemistry of surfaces", Wiley, New York, 1997.

[18] E. Chibowsky, L. Holysz, On the use of Washburn's equation for contact angle determination, J. Adhesion Sci. Technol. 11 (1997) 1289-1301.

[19] E. Chibowski, Solid surface free energy components determination by the thin-layer wicking technique, J. Adhesion Sci. Technol. 6 (1992) 1069-1090.

[20] E. Chibowski, L. Holysz, Use of the Washburn equation for surface free energy determination, Langmuir 8 (1992) 710-716.

[21] L. Holysz, E. Chibowski, Surface free energy components of α-alumina from thin-layer wicking, Langmuir 8 (1992) 717-721.

[22] E. Chibowski, F. Gonzalez-Caballero, Theory and practice of thin-layer wicking, Langmuir 9 (1993) 330-340.

[23] E. Chibowski, in "Acid-Base Interactions: Revalance to Adhesion Science and Technolgy, Vol. 2" (K.L. Mittal, Ed.), p. 419. VSP, Utrecht 2000.

[24] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces, J. Colloid Interface Sci. 111 (1986) 378-390.

[25] C.J. van Oss, Interfacial forces in aqueous media, Marcel Dekker, New York, 1994.

[26] R.J. Good, C.J. van Oss, in "Modern Approaches to wettability: Theory and application" (G. Loeb, Ed.), Ch.1. Plenum Press, New York, 1992.

[27] B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, W. Wojcik, The surface tension components of aqueous alcohol solutions, Colloid and Surfaces 36 (1989) 391-403.

[28] F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 40.

[29] T. Hamieh, J.Schultz, New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution. Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces. Journal of Chromatography A, 969 (2002) 17–25.

[30] T. Young, Philos. Trans. R. SC. London, 1805, 95, 65-87.

[31] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Y.P. Toporov, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, Journal of Colloid and Interface Science, 53 (1975) 314-326.

[32] V.M. Muller, B.V. Derjaguin, Y.P. Toporov, On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane, Colloids and Surfaces, 7 (1983) 251-259

[33] C. Dupont Gillain, B. Nysten, V. Hlady, P. G. Rouxhet, Atomic force microscopy and wettability study of oxidized patterns at the surface of polystene, J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 163-169.

[34] Isrealachvili, J.N. Intermolecular and surfaces. 2nd ed., Academic press: San Diego, CA, 1992, p 450.

[35] D. Alsteens, E. Dague, P. G. Rouxhet, A. R. Baulard, Y. F. Dufrêne, Direct measurement of hydrophobic forces on cell surfaces using AFM, Langmuir 23 (2007) 11977-11979.

CARACTERISATION DE LA SILICE OX 50

III. CARACTERISATION DE LA SILICE OX 50

Ce chapitre présente les différentes investigations menées sur la silice choisie comme adsorbant. Le but de cette partie est d'identifier et d'étudier la silice OX 50 du point de vue chimique, texturale ainsi que l'hétérogénéité superficielle. Ces propriétés sont possibles d'être affectées par la modification chimique avec l'hexadecyltrichlorosilane (HTS) réalisée à la surface de la silice OX 50.

III.1. Présentation

La silice, SiO_2, existe sous de nombreuses formes, qu'elles soient naturelle ou synthétique. A l'état naturel, elle est le plus fréquemment rencontrée sous forme de quartz, constituant de nombreuses roches : sédimentaires (grès, graviers, sables), métamorphiques (gneiss, schistes) ou ignées (granites au sens large). Les silices de synthèse peuvent être classées en trois familles : les silices de combustion de pyrohydrolyse, auxquelles appartient la silice OX 50, les silices obtenues par hydrolyse-précipitation (acidification de solutions aqueuses de silicates alcalins solubles) conduit à un sol qui peut évoluer en fonction du PH en un gel de silice (PH<7) ou en silice de précipitation (PH>7) et celles obtenues par hydrolyse-condensation de tétraalkoxysilanes en milieu hydroalcoolique conduit après condensation et polymérisation à un gel de silice.

Les applications des silices synthétiques sont extrêmement vastes, elles couvrent une large gamme, allant du renforcement de polymères jusqu'à la synthèse des boucliers thermiques couvrant les engins spatiaux. Citons pour les silices de combustion, l'utilisation en tant qu'épaississant de liquides, support de catalyseur, matières premières de silicates de haute pureté, charge de polymères pour l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques ou d'isolation électrique.

La silice Aérosil OX 50, produite par combustion est fournie par la société « Evonik-Allemagne». Elle est utilisée comme adsorbant d'échelle nanométrique.

III.2. Caractéristiques des silices de combustion

III.2.1. Synthèse

Les silices de combustion sont obtenues par hydrolyses en flamme du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ en présence d'hydrogène et d'oxygène à environ 1000 ^oC :

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Les solides issus de cette combustion sont constitués de chapelets de grains. La taille des grains peut être modulée entre 5 et 100 nm.

III.2.2. Propriétés des aérosils

Les grains constitutifs des aérosils sont formés des tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ disposés de manière irrégulière, chaque atome d'oxygène étant lié à deux atomes de Silicium. Cette irrégularité confère aux silices de combustion un caractère amorphe (d'où leur appartenance au groupe des « Synthetic Amorphous Silicas » ou SAS).

Macroscopiquement, la silice OX 50 se présente sous la forme d'un solide très pulvérulent, blanc. Cette pulvérulence entraîne une densité apparente (ρ) après tassement qui est de l'ordre de 130 g/l.

L'aire développée par ces silices dépend des conditions de combustion, une température basse entraînant des tailles des grains élémentaires plus petites et une surface spécifique plus importante.

Il est intéressant d'observer plus en détails les groupements de surface de la silice.

L'analyse par absorption infrarouge révèle la présence des liaisons Si-O-Si :

- de déformation $\nu_{Si\text{-}O\text{-}Si}$ avec une bande vers 470 cm^{-1},
- élongation $\nu_{Si\text{-}O}$: symétrique vers 800 cm^{-1} et antisymétrique vers 1100 cm^{-1},

Pour les groupements silanols Si-OH, les vibrations d'élongation se manifestent vers 3740 cm^{-1}.

Les silices de combustion sont celles qui présentent les taux de Si-OH de surface les plus faibles. Ces derniers peuvent être quantifiés en terme de densité de silanols. Il s'agit du nombre de groupements Si-OH par unité de surface ou de concentration (mmol/g de solide). Les densités de silanols de surface des silices de combustion sont de l'ordre de 2 OH/nm^2 [1,2]. Par comparaison les silices de précipitations présentent des valeurs variant de 8 à 15 OH/nm^2. Les silices de précipitation génèrent en effet des hydroxyles internes à la surface. Ainsi, si la méthode de mesure est d'ordre global (analyse thermique, infrarouge), elle permet d'accéder à la totalité des groupements silanols, alors que les méthodes dérivées des techniques d'adsorption (estérification par le méthanol, adsorption de $LiAlH_4$) dépendent uniquement des silanols de surface et de leur accessibilité.

Les différents types de groupements silanols rencontrés à la surface des silices sont représentés dans la (**Figure III.1).** Ils dépendent de la multiplicité du site (a) ou des types d'association (b). La situation des silanols vicinaux est donnée ici dans le cas des groupements silanols simples. La réactivité des silanols vis à vis de l'eau a été étudiée selon

plusieurs approches : soit en considérant des silices d'origines différentes, soit en déshydroxylant des silices par chauffage.

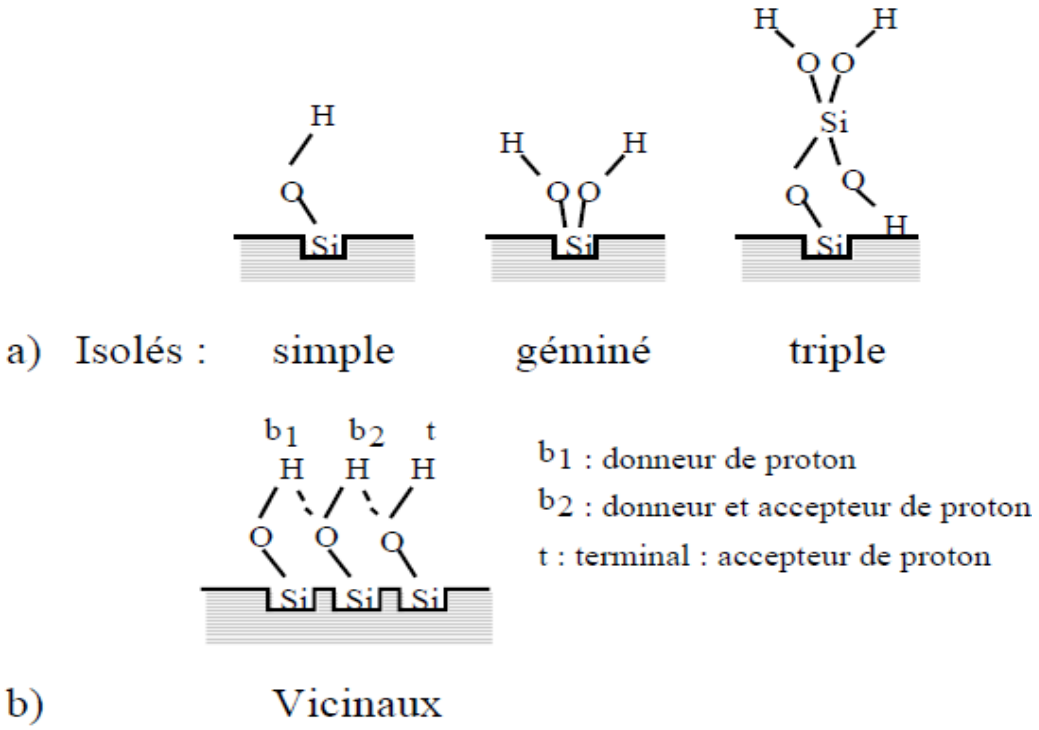


Figure III.1. Types d'hydroxyles des silices.

La première démarche conduit par de nombreux auteurs [3.4] à conclure à une plus forte réactivité des silanols engagés dans des liaisons hydrogène (géminés ou vicinaux). La deuxième démarche, menée sur des silices présentant initialement des taux d'hydroxyles élevés, met en évidence la condensation de silanols en "ponts siloxane tendus" de surface, hautement réactifs, qui se réhydroxylent rapidement lors d'un contact avec l'eau [5-7].

III.3. Caractérisation

Si les propriétés structurales des silices de combustion sont relativement peu variables, les propriétés texturales, quant à elles, peuvent varier en fonction des conditions de synthèse. Les différentes études menées sur l'échantillon de silice ont donc pour but d'une part de confirmer la structure d'amas amorphe de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$, et d'autre part, de connaitre les caractéristiques texturales : étendue et propriétés énergétiques de la surface.

III.3.1. Analyses chimiques et morphologiques

Afin de caractériser la silice, nous avons effectuées l'analyse chimique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les études par absorption infrarouge.

III.3.1.1. Analyses chimiques

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de silice OX 50, exprimé en pourcentage d'oxyde, sont présentés dans le **Tableau III.1**.

Oxyde	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	TiO_2
% massique	99.6	0.03	0.24	0.04	0.037

Tableau III.1. Analyse chimique élémentaire de la silice OX 50.

La haute pureté de cette silice permet de l'utiliser sans passer par une étape de purification ou un traitement spécial.

III.3.1.2. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme (**Figure III.2**) met en évidence le caractère amorphe de l'échantillon. En effet, aucun pic de diffraction caractéristique des solides cristallisés n'a pas pu être identifié. Le dôme présent aux alentours de $\theta = 11^o$ est relatif à des phénomènes de diffraction au sens de Fraunhode. Ils trouvent leur origine dans la nature désordonnée du réseau de tétraèdres.

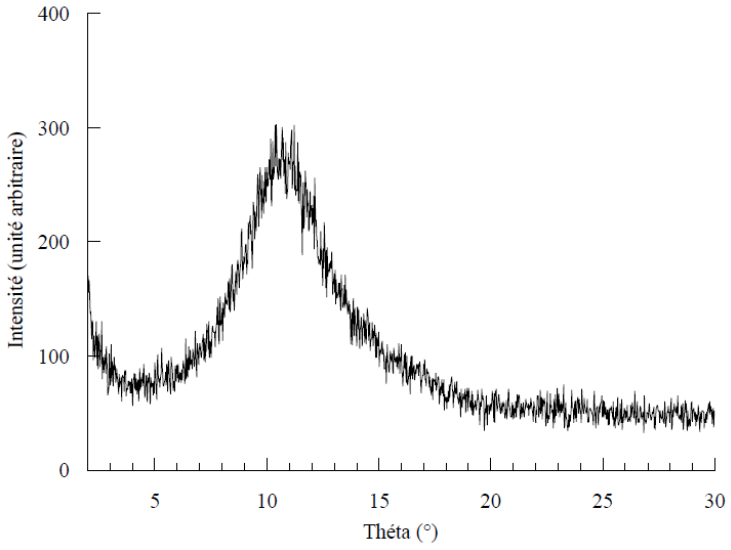


Figure III.2. Diffractogramme X de la silice OX 50.

III.3.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est utilisée pour estimer la taille des particules de silice OX 50 utilisée dans cette étude. La photographie montre que le diamètre des particules est compris entre 20 nm et 100 nm (**Figure III.3**). On peut également remarquer la polydispersité en taille des particules. Malgré cette polydispersité, Chamerois a déjà utilisé la silice OX dans ses travaux de thèse dans lesquels la silice subit une modification chimique hydrophile et hydrophobe.

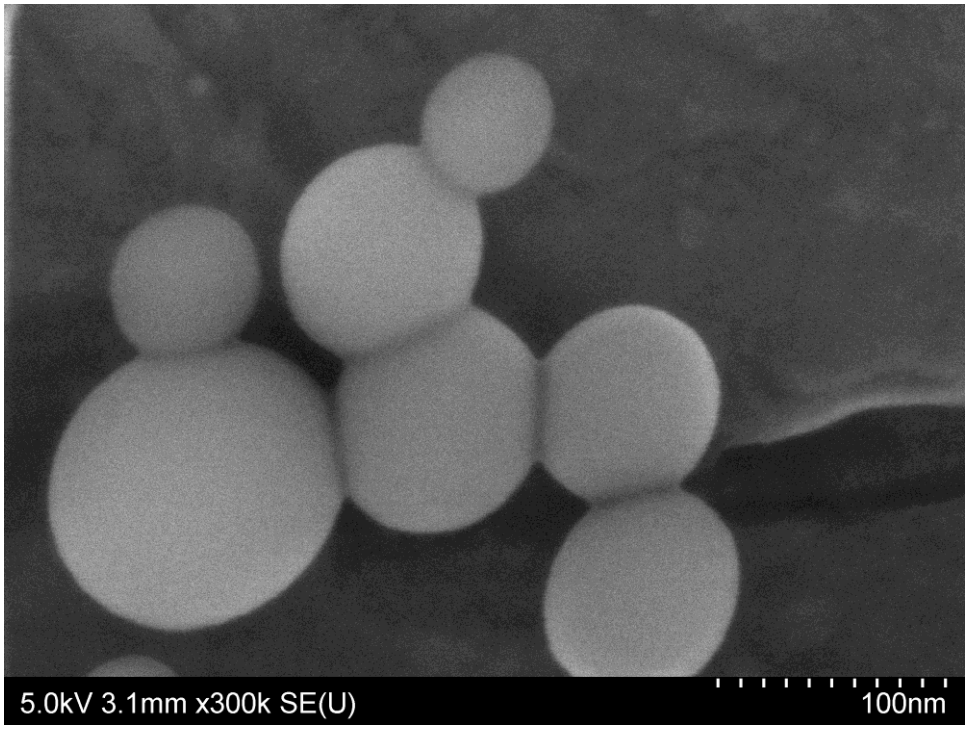


Figure III.3. Cliché MEB de l'aérosil OX 50 vierge.

III.3.1.4. Spectroscopie infrarouge

La **Figure III.4** présente le spectre IR en transmission de la silice. La comparaison des spectres acquis en transmission, (**Figure III.4**) et en réflexion diffuse (**Figure III.5**) permet d'apprécier la nature superficielle ou non des groupements chimiques responsables des absorptions. On note plus précisément :

a) la déformation $\partial_{Si\text{-}O\text{-}Si}$ à 465 cm^{-1} visible sur le spectre en transmission

b) les élongations $\nu_{Si\text{-}O}$: symétrique à 810 cm^{-1}, asymétrique à 1119 cm^{-1} en transmission, respectivement 810 cm^{-1} et 1126 cm^{-1} en réflexion diffuse.

c) des combinaisons et harmoniques, ici entre 1600 et 1900 cm^{-1}. La bande d'adsorption située vers 1630 cm^{-1} doit contenir une contribution de la déformation de l'eau. Cependant,

cette dernière n'est pas responsable de la totalité de la bande, en effet, dans ce cas le massif dû à l'élongation des O-H de l'eau serait plus important.

Les absorptions relatives aux silanols sont visibles sur le spectre réalisé en réflexion diffuse. L'absorption ν_{OH} à 3730 cm^{-1} est caractéristique des groupements silanols isolés de silice pyrogénique. Un agrandissement de la zone 3000-4000 cm^{-1} (**Figure III.6**) montre la présence, dans une moindre mesure d'autres types des groupements silanols. Le pic centré à 3660 cm^{-1} correspond à des silanols internes : non échangeables par adsorption d'eau déterrée [9,10]. La bande située à 3714 cm^{-1} est affectée à des silanols terminaux (t sur la Figure 1). Ces derniers sont uniquement accepteurs de protons. De plus, les protons ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène [10]. Le pic à 3612 cm^{-1} n'est pas rencontré dans la bibliographie.

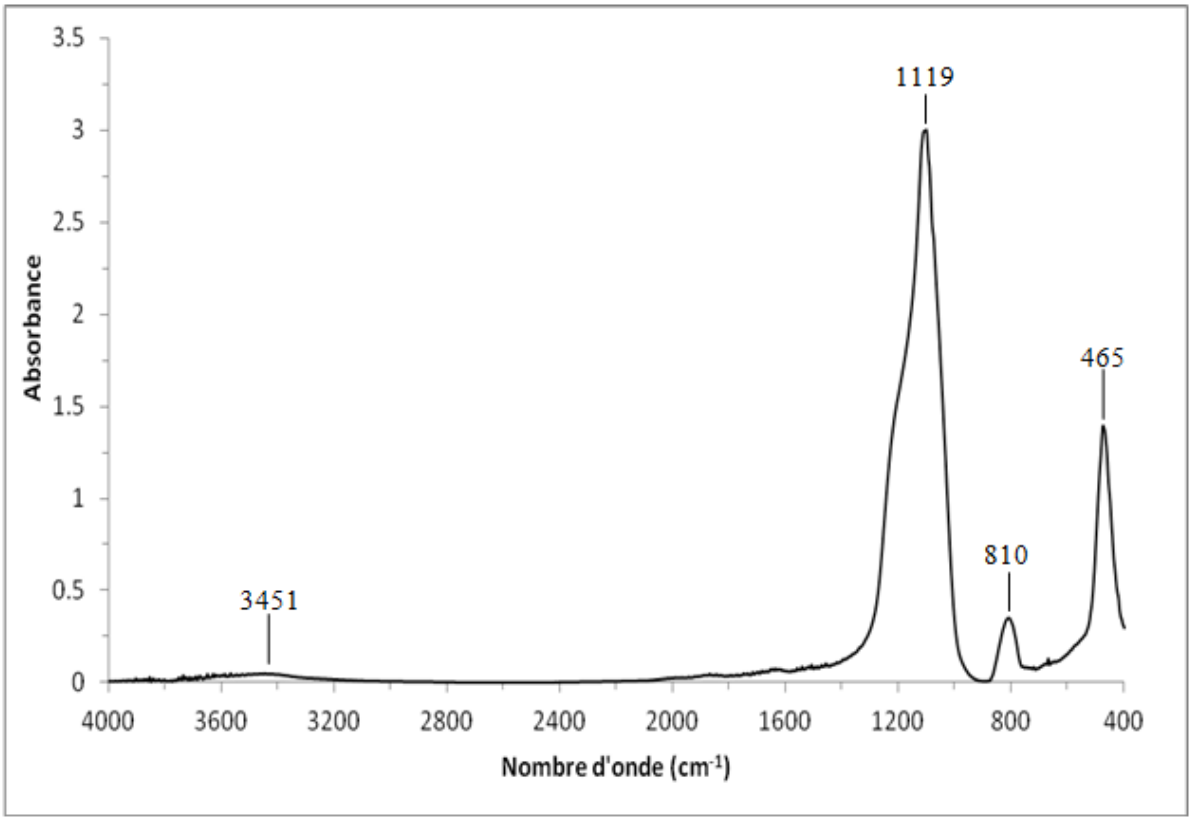


Figure III.4. Spectre IR en transmission de la silice OX 50.

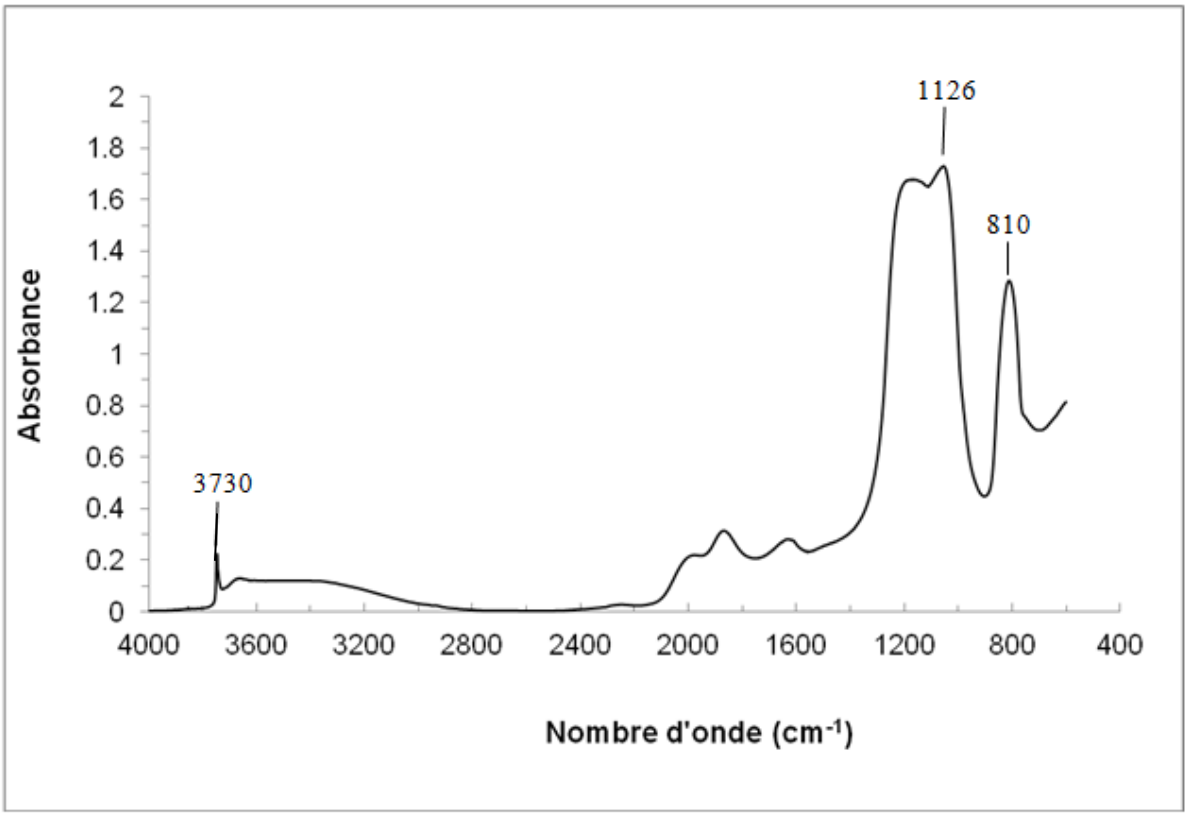


Figure III.5. Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX 50.

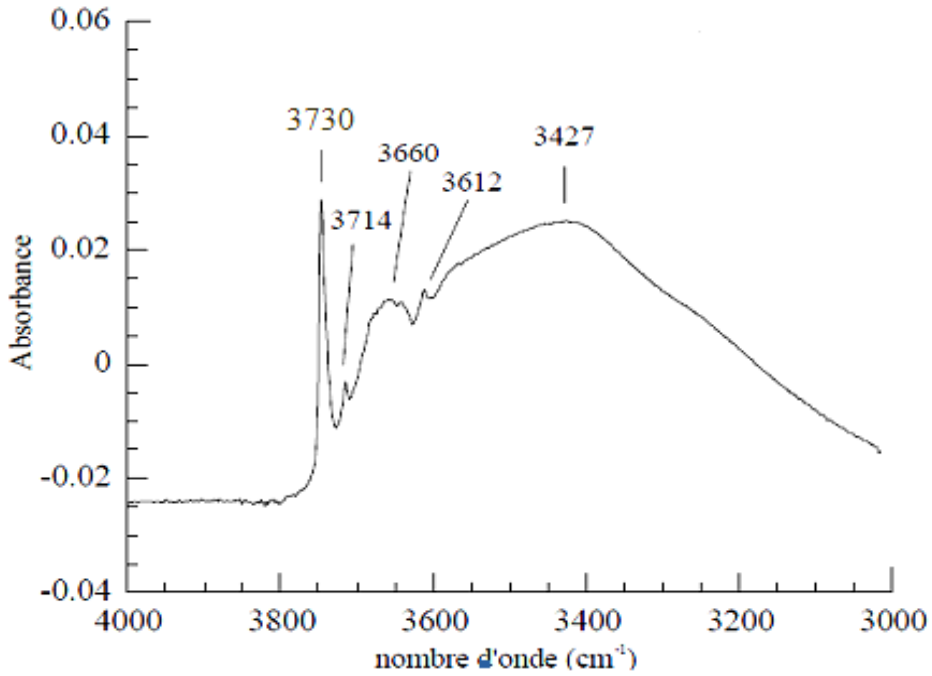


Figure III.6. Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX 50 : domaine d'élongation des silanols.

III.3.1.5. Volumétrie d'adsorption d'azote point par point

La surface de la silice, est donc constituée de deux sortes de groupements chimiques potentiellement très différents en terme d'énergie, de réactivité, qui sont les groupements silanols et les siloxanes. Les études de caractérisation texturale décrites dans cette partie vont, autant que faire se peut, chercher à déceler l'expression expérimentale de la coexistence de ces deux groupements.

Adsorption-désorption d'azote point par point

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été réalisée après un dégazage de 120 ^{o}C, pendant 18 h, sous vide résiduel de 10^{-2} Pa. La superposition des branches d'adsorption et de désorption montre l'absence de mesoporosité interne de l'échantillon (**Figure III.7.a**). Le traitement BET indique une constante énergétique de 159 pour un volume adsorbé à la monocouche de 9.8 cm^3/g, conduisant à une surface spécifique de 42.9 m^2/g.

Le t-plot (**Figure III.7.c**). Il présente le volume adsorbé sur la silice en fonction de l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée selon de De Boer et al. [11]. L'intersection de la droite, tracée pour des valeurs de t comprises entre 4 et 10 Angstroms avec l'axe des ordonnées semble conduire à un volume adsorbé par des micropores de 3 cm^3 STP/g, correspond à 0.13 mmol/g. Cette valeur est similaire à la quantité de silanols donnée par le fabriquant (0.14 mmol/g). On peut donc penser que les premières molécules d'azote on une forte interaction importante avec ces groupements de surface, mais apparaissent selon cette méthode comme des micropores. Une fois que les sites énergétiques sont occupés, les molécules d'azote se comporteraient comme s'il étaient vis-à-vis d'une surface plane de moindre étendue. La surface hors micropores calculée à partir de la pente du t-plot est de l'ordre de 32.5 m^2/g. cette valeur permet d'estimer une microporosite de 25 % de la surface totale.

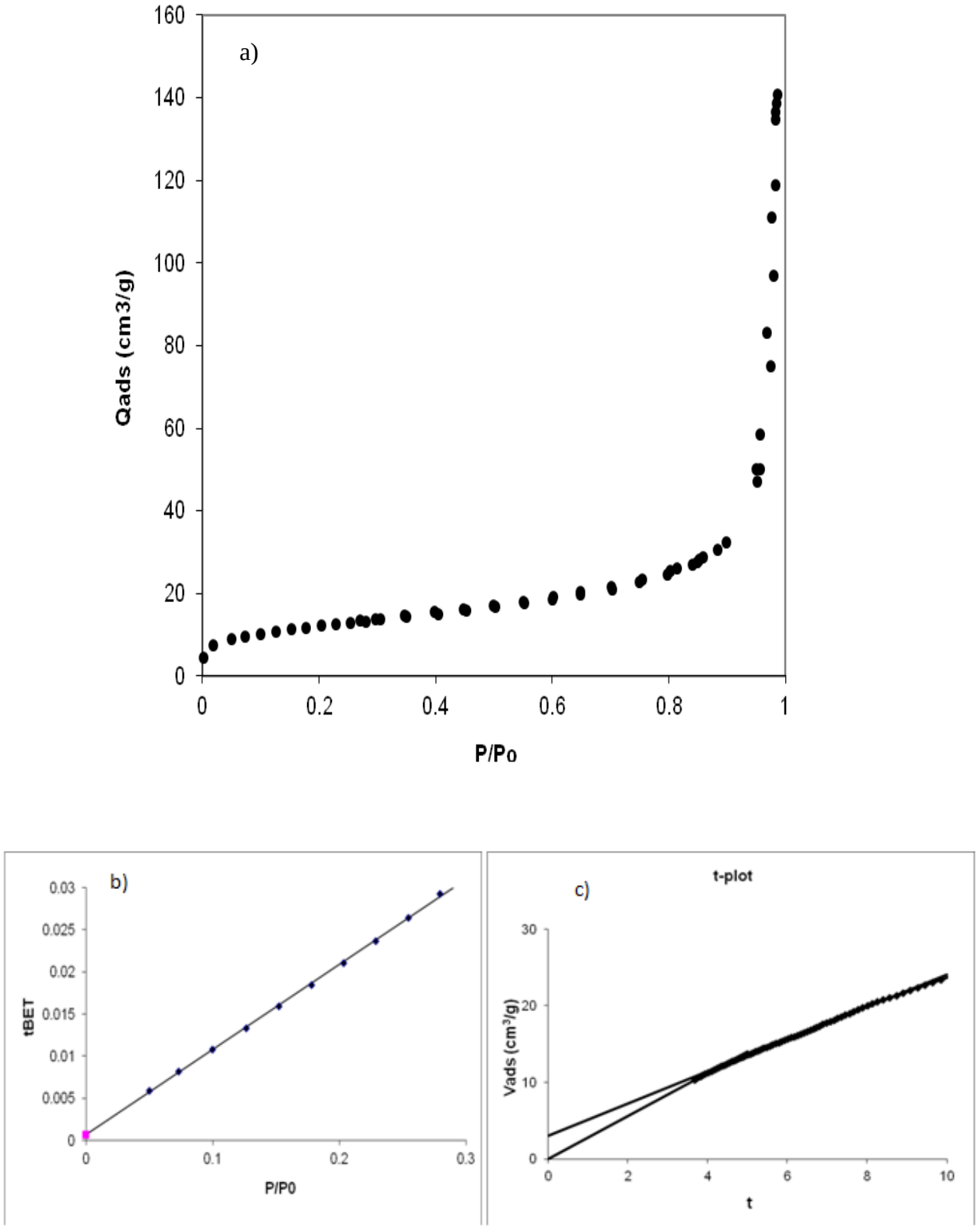


Figure III.7. Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur la silice OX 50 :a) isotherme ; b) droite BET ; c) t-plot.

III.3.2. Analyse des propriétés énergétiques superficielles

III.3.2.1. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon

Les isothermes d'adsorption d'argon puis d'azote haute résolution ont été menées sur la silice après un dégazage à 120°C, pendant 10 h, sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa.

La fonction de condensation d'argon sur la silice OX50 (**Figure III.8**) dessine un pic à -3 kT. Celle de l'azote (Figure **III.9**) présente quand à elle un pic à -2,5 kT et deux épaulements situés vers -14,3 kT et -11,3 kT.

La fonction de condensation d'argon est modélisée par une isotherme locale majeure de basse énergie centrée à -2,3 kT d'une capacité de 5 cm^3/g, une deuxième à -4 kT d'une capacité de 3 cm^3/g et une contribution plus modeste de 3 autres isothermes de plus forte énergie centrées à –6,3 kT, -8,7 kT et -11,8 de capacité respective de 1,5 cm^3/g, 0.6 cm^3/g et 0.2 cm^3/g. La surface spécifique déduite de cette décomposition, dite surface DIS, est de 37,9 m^2/g. Elle est obtenue à partir de la somme sur les différentes isothermes locales des volumes d'argon adsorbés à la monocouche. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue par la méthode BET d'adsorption d'azote.

La modélisation de la fonction de condensation d'azote conduit à une isotherme locale principale, située à -2,5 kT d'une capacité de 5.1 cm^3/g et une seconde à -4,9 kT, de capacité de 2,6 cm^3/g et trois autres isothermes de plus forte énergie situées à -7,4 kT, -10 kT et -12,8 kT, d'une capacité respective de 2,18 cm^3/g, 1.68 cm^3/g et 0.8 cm^3/g. La surface DIS calculée est de 51,6 m^2/g alors que celle obtenue par traitement BET des données de volumétrie point par point est de 42.9 m^2/g. Le site de plus forte énergie n'est pas complètement saturé lorsque la pression avoisine la pression de saturation. Le modèle BET ne prend en compte que la partie de plus faible énergie de l'isotherme locale e.g. à -2,5 kT. Ceci se traduit par un volume apparent à la monocouche statistique plus faible. Le calcul de la surface DIS, au contraire, extrapole sur l'ensemble des sites de cette isotherme locale. Ce phénomène permet également de comprendre la différence entre la surface DIS obtenue à l'argon (37.9 m^2/g) et celle à l'azote. Une telle différence est fréquemment rencontrée dans le cas de solides de faible énergie [12]. A 77 K, l'argon atteint sa pression de vapeur saturante avant que l'azote ne l'ait atteinte.

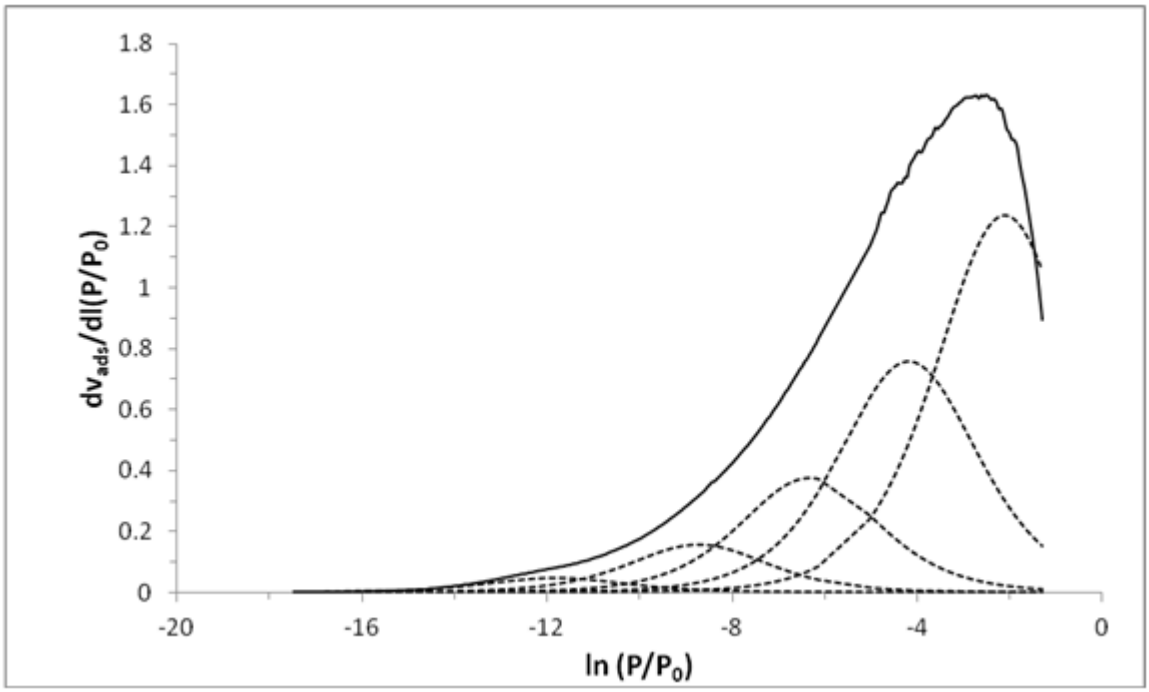


Figure III.8. Fonction de condensation de l'argon sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS.

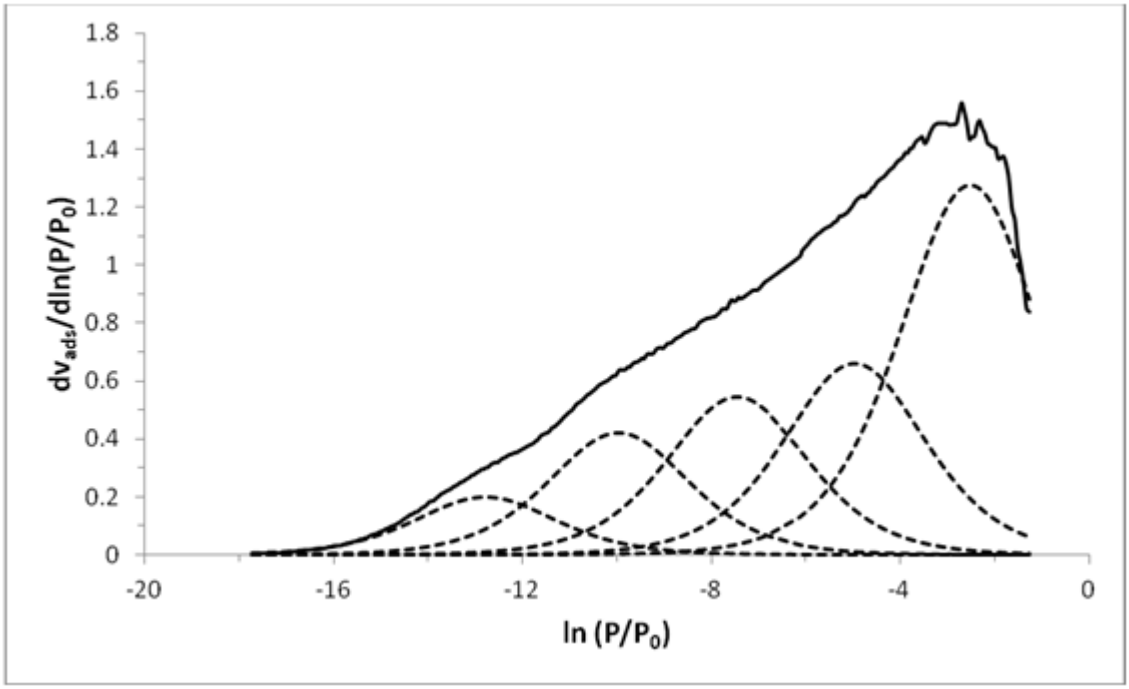


Figure III.9. Fonction de condensation de l'azote sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS.

III.4. Conclusion

Les différentes études menées sur la silice OX50 indiquent la présence à sa surface de deux types de groupements : les siloxanes et les silanols avec une faible densité surfacique en

groupement hydroxyles. L'OX 50 se présente comme un système amorphe dont la taille de particules est hétérogène mais reste néanmoins nanométrique.

La présence des groupements hydrophiles, fortement polarisés, est détectée par spectroscopie infrarouge. Cependant la présence de ces groupements ne provoque pas de différences significatives en fonction de la polarisabilité des molécules sondes en volumétrie à basse pression. Cette observation est fréquente dans le cas des solides de basse énergie. Les valeurs de surface spécifique dépendent de la méthode employée. Pour la suite de l'étude, il convient de choisir la valeur de surface déterminée par la méthode BET, qui est de 42.9 m^2/g. En effet, même si cette dernière sous-estime probablement la surface réelle, elle a le mérite d'être utilisée de manière systématique dans la communauté scientifique.

Divers points restent en suspend concernant cette silice. Il conviendrait de suivre, dans le cadre d'une étude en traitant les points suivants

- la distribution des groupes hydroxyles superficiels (distribution aléatoire ou en domaines discrets)

- l'effet des cette distribution sur le profile énergétique superficiel spécialement quand une modification chimique est impliqué.

Références

[1] H. Ridaoui, J.B. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gotteschalk-Gaudig, A.P. Legrand, Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: Influence of grafting ratio and temperature, Colloids Surf. A 330 (2008) 80-85.

[2] J.B. Donnet T.K. Wang, Y.J. Li, H. Ballard, G.T. Burns, Characterization of silica xerogels surfaces by inverse gas chromatography (IGC), Rubber Chem. Technol. 73 (2000) 634-646.

[3] A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J.P. Gallas, J.F. Hemidy, J.C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y.Grillet, Hydroxyls of silicas powders, Adv. Coll. Interf. Sci. 33 (1990) 91-330.

[4] T. Takei, M. Chikazawa, Origin of differences in heats of immersion of silicas in water, J. Colloid Interface Sci. 194 (1998) 434-439.

[5] H. Naono, R. Fujiwara, M. Yagi, Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor, J. Colloid Interface Sci. 76 (1979) 74-82.

[6] A. Feng, J. McCoy, Z.A. Munir, D.E. Cagliostro, Water adsorption and desorption kinetics on silica insulation, J. Colloid Interface Sci. (1996)180, 276-284.

[7] Grabbe A., T.A. Michalske, W.L. Smith, Strained siloxane rings on the surface on silica: their reaction with organosiloxanes, organosilanes, and water, J. Phys. Chem. 99 **(**1995) 13 4648-4654.

[8] M. Chamerois, Interactions entre siloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales: application à l'hydrofugation, Thèse de doctorat INPL, Nancy, 2000.

[9] A. Burneau, O. Barrès, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water, Langmuir 6 (1990) 1364-1372.

[10] O. Barrès, Application de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse microscopique des inclusions fluides à hydrocarbures et l'étude de surface des poudres de silice, Thèse de doctorat INPL, Nancy, 1990.

[11] J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Brokhoff, A. Van Der Heuvel, Th. J. Osinga, The t-curve of multimolecular N_2 adsorption, J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405-414.

[12] F. Villiéras, R. Leboda, B. Charmas, F. Bardot, G. Gérard, W. Rudzinski, High resolution argon and nitrogen adsorption of the surface heterogeneity of carbosils, Carbon 36 (1998) 1501-1510.

Etude des interactions superficielles

IV. Etude des interactions superficielles

IV.1 Introduction

La connaissance des différents mécanismes de mouillage et l'énergie de surface sont nécessaires pour comprendre les interactions qui se déroulent à l'interface solide/liquide. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la modification chimique sur l'énergie de surface. Le greffage de l'hexadecyltrichlorosilane 'HTS' ($C_{16}H_{33}SiC_{l3}$) à la surface de la silice OX 50 est étudié par spectroscopie infrarouge. Les groupements chimiques élaborés à la surface sont identifiés en réflexion diffuse. Ensuite, l'infrarouge en transmission est utilisé pour estimer semi-quantitativement les molécules de 'HTS' encrées à la surface de la silice. Les analyses sont réalisées sur les échantillons solides de l'OX 50. La méthode des restes est difficile à utiliser pour le dosage de l'HTS en phase liquide avec l'infrarouge. Ceci est dû au chevauchement de la bande apparaissant entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} caractéristique des groupements CH_2 et CH_3 présents simultanément dans l'HTS contenant 16 groupements alkyls et le cyclohexane utilisé comme milieu réactionnel. Par conséquence, les quantités croissantes adsorbées de molécules HTS (Q_{ads}) sont estimées, en utilisant un analyseur de carbone total 'TOC'. En effet, cet appareil permet de déterminer la quantité du carbone organique et par suite celle de l'HTS greffé sur les différents échantillons. La quantité maximale de la silice de molécules HTS adsorbée à la surface est déterminée. Finalement, les différentes composantes de l'énergie de surface sont déterminées par montée capillaire. C'est une technique proposée par Chibowski. Elle est une version modifiée de la méthode 'thin layer wicking method' [1]. Les composantes de l'énergie de surface estimées pour la silice modifiée avec la quantité maximale d'HTS sont ensuite discutées en les comparants avec celles de polypropylène.

[1] E. Chibowski, R. Perea-Caprio, A novel method for surface free-energy determination of powdered solids, J. Colloid Interface Sci. 240 (2001) 473-479.

IV. 2. Effect of chemical modification on surface energy components of Aerosil determined with capillary rise technique

Haytham Alloul [a,b], Frédéric Villiéras [a*], Tayssir Hamieh [b], Thibault Roques-Carmes [c], Angelina Razafitianamaharavo [a], Odile Barrès [a], Mohamed-Baker Fadlallah [b], Gregory Francius [d], Joumana Toufaily [b,e]

[a] Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS, Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

[b] Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

[c] Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

[d] Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France.

[e] School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America

[*]Corresponding author:

Frédéric Villiéras , e-mail address: frederic.villieras@ensg.inpl-nancy.fr, Telephone: +33 3 83 59 62 89, Fax: +33 3 83 59 62 55

Abstract

The knowledge about interfacial free energy interactions and surface energy is necessary for understanding and modeling many surface and interface processes. The aim of this paper is to study the effect of the chemical modification on the surface free energy components of Aerosil OX50. This fumed silica is chemically modified using the hydrophobic organosilane hexadecyltrichlorosilane (HTS). The modification process is studied by FTIR and total carbon mass measurements performed on solid silica samples. The combination of these two techniques allows the determination of the adsorption isotherm of HTS onto silica showing the formation of a plateau for an initial concentration of 3 mM. The quantity adsorbed of HTS at maximum coverage is 2.14 μmol/m^2 at initial concentration of 4 mM. However, the chemical modification does not elaborate a compact layer. The HTS density is approximately 1.2 molecules/nm^2 which is close to the density of hydroxyl groups on the surface. The surface free energy components of the modified samples are calculated using a novel method based on capillary rise technique previously developed by Chibowski and Perea-Caprio [1]. The surface free energy γ_s decreases continuously from 54.2 mJ/m^2 for bare silica to 46.7 mJ/m^2 for silica treated at initial concentration of 4 mM following a linear decrease of γ_s with the HTS adsorbed amount. The apolar Lifshitz-van der Waals component γ_s^{LW} is reduced from 41.1 mJ/m^2 to 35.8 mJ/m^2. The electron-donor parameter γ_s^- drops from 53.9 mJ/m^2 to 27.5 mJ/m^2 while the electron-acceptor γ_s^+ parameter remains roughly constant (1 mJ/m^2). These results are notably discussed by comparing them to polypropylene surface free energy components.

Keywords: Aerosil, chemical adsorption, capillary rise, surface energy components.

1. Introduction

The investigation of the surface properties of solids is very important in several applications such as wetting, spreading and adhesion processes. Such processes occur during the preparation of suspensions, emulsions, painting, printing and corrosion protection. Knowledge about surface free energy of solids appears as a very important parameter determining the interfacial properties in solid/liquid and solid/gas interfaces where many implementations are involved [2-11].

Two theoretical approaches are emphasized to determine the different components of the surface free energy. The first approach considers that the value of the surface free energy can be represented as a sum of two different components: i) the dispersion component (γ_s^d) results only from dispersive interactions (the London's effect), and ii) the polar component (γ_s^p) related to all types of interactions other than the dispersive one [2-5]. This may be considered in terms of non-specific and specific interactions [12]. The second approach, proposed by van Oss et al. [6-8] assumes that the total value of the surface free energy constitutes a sum of the Lifshitz-van der Waals component (γ_s^{LW}) resulting mainly from London interactions (since the contribution of dipole-induced dipole and dipole-dipole interactions in surface free energy is not higher than 3%), and the acid-base component (γ_s^{AB}) which takes into account the electron-donor (γ_s^+) and the electron-acceptor (γ_s^-) interactions.

Several techniques can be used to determine the surface free energy components: adsorption [5,13], zeta potential [11,14], contact angle [15], inverse gas chromatography [16], immersion enthalpy determined by microcalorimetry [17] and the free enthalpy of wetting determined by thin layer wicking method [9,10,18]. These techniques have various limitations with regard to the choice of surface and interpretation. For example, the inverse gas chromatography technique does not give access to the evaluation of all surface free energy components. In addition, the contact angle method is not well suited for studying powder solids. Although microcalorimetry, adsorption and zeta potential experiments give access to the evaluation of all surface free energy components for powder solids, they are considered as highly expensive and rather complicated in terms of experimental procedure. For these reasons, the thin layer wicking approach is the most frequently used technique for studying the surface free energy components of powder solids. A recent method developed by Chibowski and Perea-Caprio [1] based on a modification of the thin layer wicking method with similar theoretical background on imbibitions of liquids to be applied together with that

appropriate for the capillary rise. This method is very simple, relatively fast and does not require any special equipment, except a precise balance and some experience. This approach was successfully applied for the determination of the surface free energy components of alumina powders filled into glass capillaries and plastic tips [1].

The determination of the surface free energy components is a crucial parameter in studying superficial chemical modification [19,20]. Synthetic silica is widely used in many applications, in particular when chemical modification is involved, such as catalysis [21,22] and chromatography [23,24]. Many organic compounds can be used to achieve a large range of surface modifications. For instance, hydrophobic silica surfaces can be established by reaction with 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilane (HMDS) increasing significantly the resistance to water adsorption [25]. Another current application of this modification procedure is the design of new carrier systems for well controlled drug release, e.g. the optimization of ibuprofen release from synthetic silica MCM-41 [26]. In the course of this study the fumed silica aerosil OX50 is chemically modified using the hydrophobic organosilane hexadecyltrichlorosilane (HTS). The chemical grafting with HTS molecules is thoroughly studied by FTIR and total carbon mass measurements performed on solid silica samples to obtain information on HTS sorption isotherm onto Aerosil OX50. Then, the effect of the chemical modification on the surface free energy components of Aerosil OX50 is studied by applying the capillary rise method.

2. Theory

2.1. Van Oss formalism

In the years 80's van Oss et al. [27,28] described a new formalism of the free energy components from contact angles. These authors gave an expression for Lewis acid-base interactions (AB), i.e. electron donor and acceptor interactions:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\left(\gamma_s^+ \gamma_s^-\right)^{1/2} \quad (1)$$

where γ_s^{LW} is the apolar Lifshitz-van der Waals component, while γ_s^+ and γ_s^- are, respectively, the electron-acceptor and the electron-donor parameters of Lewis acid-base interactions. Using Eq. (1), the interfacial free-energy (γ_{sl}) between a solid (s) and a liquid (l) can be written as:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left[\left(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^+\gamma_l^-\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^-\gamma_l^+\right)^{1/2}\right] \quad (2)$$

Applying the Young equation:

$$\gamma_s = \gamma_l \mathrm{Cos}\theta + \gamma_{sl} \tag{3}$$

where θ is the solid/liquid contact angle.

Knowing that:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_a \tag{4}$$

where W_a is the work of adhesion of the liquid to the solid surface.

The Eqs. (2) and (3) yield:

$$W_a = \gamma_l (1 + \mathrm{Cos}\theta) = 2\left[\left(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^{+} \gamma_l^{-} \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^{-} \gamma_l^{+} \right)^{1/2} \right] \tag{5}$$

Note that in Eqs. (4) and (5) it is assumed that the vapour film pressure around of liquid drop is equal to zero if the contact angle is higher than zero.

It is then necessary to experimentally determine θ or W_a to calculate γ_s^{LW}, γ_s^{+} and γ_s^{-}. In the case of powders, experiments can be carried out using the capillary rise technique.

2.2. Capillary rise fundamentals

An excellent description and detailed discussion of capillary rise phenomenon across powder bed can be found in [29]. Therefore, only the necessary equations will be recalled. When a liquid enters into a capillary, this is due to Laplace pressure present across the curved meniscus. The total weight W of liquid in the capillary equals [29]:

$$W = 2\pi r \gamma_l \mathrm{Cos}\theta \tag{6}$$

with r the capillary radius, γ_l the liquid surface tension and θ the contact angle between the tangent to the liquid meniscus and the capillary wall. If the liquid completely wets the capillary walls, we can write:

$$W = mg = 2\pi r \gamma_l \tag{7}$$

where m is the mass of the liquid in the capillary and g is the acceleration of gravity. If the liquid surface tension is known, the Eq. (7) allows us to estimate the capillary radius which is an effective radius in the case of porous bed. It is determined with the use of receding meniscus [29].

If the liquid does not wet completely the capillary walls, then the liquid enters the capillary at dynamic advancing contact angle θ_a. Once the bed top is wetted, it reads as:

$$m_a g = 2\pi r \gamma_l \mathrm{Cos}\theta_a = 2\pi r \Delta G_a \tag{8}$$

When the same liquid has receded from a level above the top of the silica bed, the liquid weight in the capillary should amount to:

$$m_r g = 2\pi r \gamma_l Cos\theta_r = 2\pi r \Delta G_r \quad (9)$$

The specific free-energy changes accompanying the capillary imbibitions ΔG_a, as well as during its drainage ΔG_r, can be used for the determination of free energy [30-35]. Thus, after determining ΔG_a and ΔG_r from Eqs. (8) and (9), the work of adhesion of the probe liquid that has advanced and then receded in the capillary can be calculated from the relationship [30-35]:

$$\Delta G_a - \Delta G_r = W_a - W_c \Rightarrow W_a = \Delta G_a - \Delta G_r + W_c \quad (10)$$

3. Materials and methods

3.1. Materials

Aerosil OX 50 of BET (N_2) specific surface area equals to 42.9 ± 3.7 m^2/g was purchased from Evonik-Degussa-Germany. This fumed silica was used without additional purification. As powder solid, this silica was chosen due to its low porosity, small particle size (20 nm to 100 nm) and low cost. The chemicals used in the experiments included N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) supplied by ABCR Karlsruhe-Germany (purity 95%), cyclohexane (Sigma-Aldrich), octane (Interchim, 97%), decane (Sigma-Aldrich, 99%), 1-bromonaphthalene (Aldrich, purum), diiodomethane (Sigma-Aldrich, 99%), formamide (Across, 99.5%) and ethanol (Sigma-Aldrich, 99.9%).

3.2. Chemical modification

The surface of Aerosil OX 50 was chemically modified using the hydrophobic organosilane N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) according to the procedure of Chamerois [35]. The dry powder was soaked in ultra pure water to suppress its dusty nature. This allowed the manipulation of the silica powder in order to easily fill the plastic tips. Next, the powder was heated at 120 °C for 14 hours. At this stage, 1 g of powder was dispersed into 40 mL of cyclohexane solution containing hexadecyltrichlorosilane (HTS) at different initial concentrations ranging from 0.25 mM to 4 mM. After 14 hours, the reaction was stopped and the samples were centrifuged at 7000 RCF (g) for 10 min. Then, the particles were washed with cyclohexane, centrifuged two times and then dried at 120 °C for several hours. This procedure was necessary to reduce as much as possible the physisorption of HTS on the particles during the chemical modification. Being a fumed silica, it was worth mentioning

that OX50 is characterized by a low surface density of hydroxyl groups of value between 1 to 2 groups/nm^2 [35-37].

Two measurements were made on solid samples in order to characterize the chemical modification of the silica surface: FTIR and total carbon mass measurements. Usually, the sorption of organics is measured on colloidal silica using the classical solution depletion method. Previous studies used transmission FTIR for liquid phases to follow the concentration of adsorbate with the initial concentration in cyclohexane [35,38]. In the present case, HTS absorption bands overlapped with that of cyclohexane, thus preventing the measurement of the HTS concentration at equilibrium in the liquid phase. Consequently, the use of the FTIR method, to estimate the quantity adsorbed, was hampered by the properties of the solution. Alternatively, it was determined by measuring the mass of carbon found at the surface of grafted silica samples. However this technique suffered from non negligible experimental uncertainty. We then considered that it was necessary to confirm the carbon data with another semi-quantitative method. For comparison and proof, the evolution of HTS sorption was also measured using the transmission FTIR for solid samples.

3.3. FTIR: semi-quantification of HTS adsorption

The diffuse reflectance was helpful to monitor the mechanism of the chemical modification of OX50 with HTS molecules. Diffuse reflectance spectra were recorded using a Fourier transform infrared spectrometer (BRUKER IFS 55) equipped with a large-band mercury cadmium telluride (MCT) detector cooled at 77 K and associated with a diffuse reflectance attachment (Harrick Corporation). The sample preparation involved the mixing of the solid sample with KBr (potassium bromide). Each sample was scanned 200 times (around 2 minutes) and the influence of atmospheric water and carbon dioxide was subtracted.

The FTIR experiments were also performed in transmission mode on KBr pellets. Spectra were recorded using a Fourier transform infrared spectrometer (JASCO TF/IR- 6300 type A) equipped with triglycerine sulfate (TGS). The procedure of sample preparation and scanning was maintained. The influence of atmospheric water and carbon dioxide was always subtracted. The transmission mode aimed to estimate semi-quantitatively the amount of HTS adsorbed at the surface of silica. For that purpose, the ratio of heights ρ ($\rho = H_{2932}/H_{810}$) for two absorption peaks was calculated. The first one at around 2932 cm^{-1} is attributed to asymmetric stretching of CH_2 bands generated by HTS grafting. The second one at around 810 cm^{-1} is typical to the symmetric stretching of Si-O-Si in silica networks.

3.4. Carbon mass determination: quantification of HTS adsorption

Beredensen and de Galan [39] developed a formalism to estimate the surface density of organosilyl groups in grafted silica used in liquid chromatography. The surface coverage of the chemically bonded phase (adsorbed quantity "Q_{ads}" in µmoles of anchored group per m^2 of native silica support) was calculated from the carbon content, the specific surface area of the bare silica (most often obtained from BET nitrogen adsorption method measurements) and the structure of the anchored HTS organosilane species (molecular weight and number of carbon atoms). It is now widely accepted that the surface coverage rather than the percentage of carbon is a more suitable criterion to assess the extent of surface modification. The quantity of HTS on silica (Q_{ads}) is given by:

$$Q_{ads} = \frac{10^6 m}{12cA_0} \tag{11}$$

where m is the mass of carbon in the sample for modified silica, c is the number of carbon atoms of the organosilane molecule and A_0 is the surface area of native silica.

Since:

$$S_0 = A_0/m_0 \tag{12}$$

where S_0 is the specific area of unmodified silica of mass m_o.

Thus:

$$Q_{ads} = \frac{10^6 m}{12cS_0 m_0} \tag{13}$$

The mass m of carbon in Eq. (13) was experimentally estimated using a Total Organic Carbon (TOC) analyzer equipped with infrared detector (Solid Sample Method module-SSM 5000A- SHIMADZU). The silica samples were processed at 900 °C. This technique allowed the estimation of the quantity of organic carbon present in the sample and consequently the quantity of adsorbed HTS (Q_{ads}).

3.5. Capillary rise procedure

The powder samples of 80 mg ± 2 mg were placed into a plastic tip (2 mL usually from Aldrich) used for automatic pipettes. The tip outlet was first sealed with a tiny swab of Nylon fibers to avoid any "leakage" of the powder during weighing. The tip was then knocked 10 times at the lab table by hand from a 10-cm height in order to obtain a reproducible packing of the bed between the different experiments. First the effective capillary radius r was determined with the help of 2 n-alkanes, octane and decane, since they wet completely the

solid surface (Table 1). The tips were dipped into a 2–3 mm layer of alkane in a vessel [29] and the alkane was left to rise into the capillary column (advancing mode). The weight of the advanced liquid was obtained by weighing the tip before and after the process thus enabling to calculate ΔG_a according to Eq. (8). Next, many drops of the alkane were poured over the wetted column which was maintained in a vertical position (receding mode). Now from the mass of alkane remaining in the wetted bed ΔG_r can be evaluated from Eq. (9), and hence the capillary radius from Eq. (7). The same experimental procedure (advancing and receding mode) was applied to determine ΔG_a and ΔG_r from capillary rise experiments using 1-bromonaphthalene, diiodomethane, formamide, water and water/ethanol solutions (Table 1).

Liquid	γ_l **(mJ/m^2)**	γ_l^{LW} **(mJ/m^2)**	γ_l^+ **(mJ/m^2)**	γ_l^- **(mJ/m^2)**
Octane	**21.6**	**21.6**	**0**	**0**
Decane	**22.9**	**22.9**	**0**	**0**
Diiodomethane	**50.8**	**50.8**	**0**	**0**
1-Bromonaphthalene	**44.4**	**44.4**	**0**	**0**
Water	**72.8**	**21.8**	**25.5**	**25.5**
Formamide	**58.0**	**39.0**	**2.3**	**39.0**
Water/ethanol (2%)	**60.7**	**21.2**	**11.3**[a]	**30.5**[a]

TABLE 1. Surface tension components of probe liquids obtained from literature data [6,41-43].
a. Calculated from data for bare and modified silica prepared at 1 mM initial HTS concentration.

Note that, ultra pure water was substituted with water/ethanol solution due to their hydrophobic character, for samples prepared with HTS initial concentrations larger than 2 mM. With pure water, the liquid did not enter into the capillary. We then applied the approach of Chibowsky et al. to solve the problem [1]. They used mixtures of water/ethanol to validate the capillary rise approach with hydrophobic particles [1]. The water/ethanol mixtures aimed to reduce the liquid/vapor surface tension in order to allow the capillary rise of the liquid. The determination of ΔG_a and ΔG_r lead to the estimation of the work of adhesion for each solvent via Eq. (10) and finally the components of the surface free energy by applying Eq. (5). The use of apolar liquids such as diiodomethane and 1-bromonaphthalene was helpful for the direct determination of γ_s^{LW} (one unknown, no polar terms) in Eq. (5). Consequently, the results obtained with the two polar liquids allowed the determination of the two polar parameters (γ_s^- and γ_s^+) from two Eqs. (5).

4. Results and discussion

4.1. Estimation of surface coverage: FTIR and carbon mass measurements

The FTIR is usually employed to monitor the immobilization process of a precursor on native surfaces [43]. The Fig. 1 shows the superposition of the FTIR diffuse spectra of bare and modified silica prepared at 2 mM initial HTS concentration.

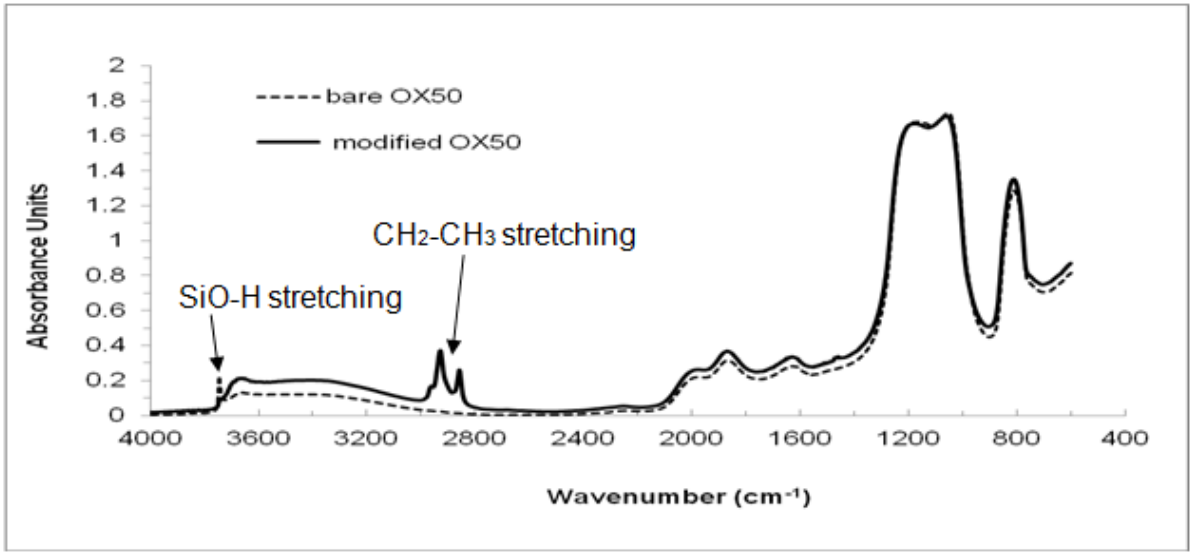


Fig. 1. FTIR diffuse spectra of bare and modified silica OX50 prepared at 2 mM initial HTS concentration.

In the presence of HTS on the surface, a significant decrease of the band at around 3730 cm^{-1}, corresponding to Si-OH stretching, is monitored indicating the interaction of these molecules with the surface hydroxyl groups. In addition, the appearance of absorption peaks between 3000 and 2800 cm^{-1}, characteristic to the stretching of CH_3 and CH_2 groups, confirms the adsorption of HTS molecules on the surface of OX50. It is then anticipated that the substitution reaction can be written as [44-48]:

$$(CH_3)_{15}CH_2Si(Cl)_3 + n{\equiv}Si{-}OH \longrightarrow n{\equiv}Si{-}O{-}SiCH_2(CH_3)_{15}Cl_{(3-n)} + n\ HCl \quad (14)$$

where n is the number of bonds between HTS and the surface hydroxyl groups.

The chemical modification is studied semi-quantitatively using the transmission mode. The Fig. 2 displays the FTIR transmission spectra of bare and grafted silica with HTS initial concentration of 2 mM.

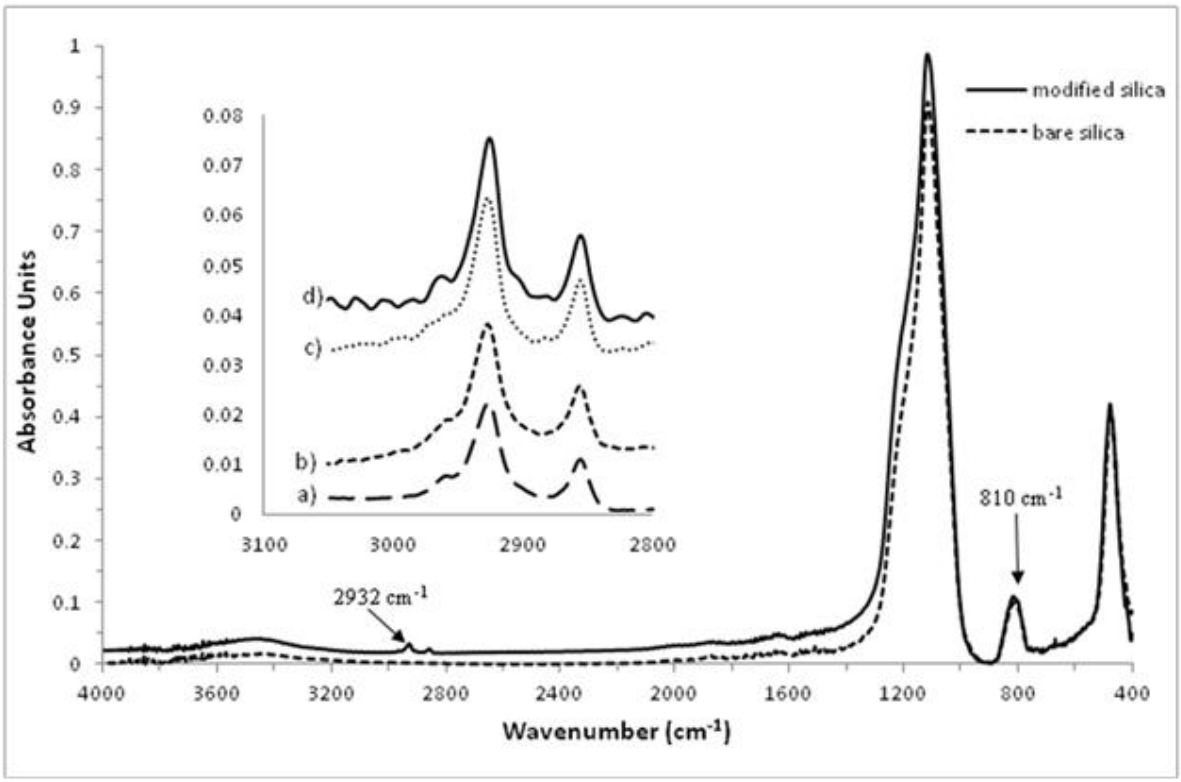


Fig. 2. FTIR transmission spectra of bare and modified silica OX50 prepared at 2 mM initial HTS concentration. The inset shows the variation of the height of the peak at 2932 cm^{-1} for initial HTS concentrations of: a) 1 mM, b) 2 mM, c) 3 mM, and d) 4 mM.

As expected, in the presence of HTS, an absorption peak appears at 2932 cm^{-1}. This band is attributed to asymmetric stretching of CH_2 generated by HTS grafting. It is clearly observed that the height of the peak at 2932 cm^{-1} is directly connected to the initial concentration of HTS (see inset in Fig. 2). The height of the peak at 2932 cm^{-1} is sensitive to the silica amount. To estimate semi-quantitatively the amount of HTS adsorbed at the surface of silica, the ratio of absorption heights ρ ($\rho = H_{2932}/H_{810}$) is calculated for various HTS initial concentrations (Fig. 3) where the symmetric stretching Si-O-Si band at around 810 cm^{-1} is used as quantitative reference of silica.

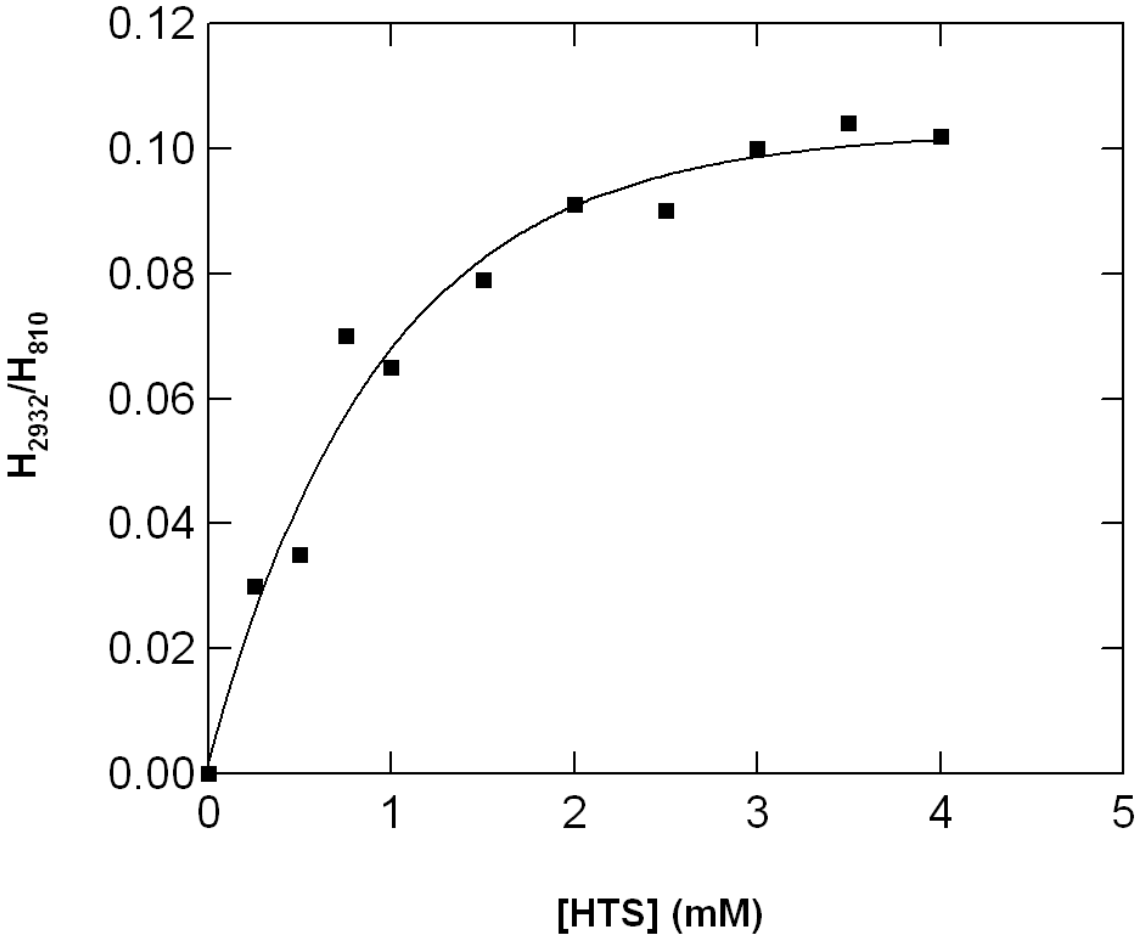


Fig. 3. Variation of the ratio of absorption heights ($\rho = H_{2932}/H_{810}$) with the initial HTS concentration ([HTS]).

A solid line is fitted to the curve just for following the evolution of the ρ ratio with the initial HTS concentration ([HTS]). It is observed that ρ increases with the HTS initial concentration up to a pseudo-plateau observed for a ρ value of 0.09 corresponding to a concentration close to 3 mM. The presence of such a plateau suggests that the surface is saturated with an initial HTS concentration larger than 3 mM. This technique needs to be consolidated with another quantitative one. For that reason the carbon mass measurement is used to estimate the quantity of adsorbed HTS (Q_{ads}) and to derive the concentration of remaining HTS at equilibrium ($[HTS]_{eq}$). These results allow to draw the adsorption isotherm represented in Fig. 4.

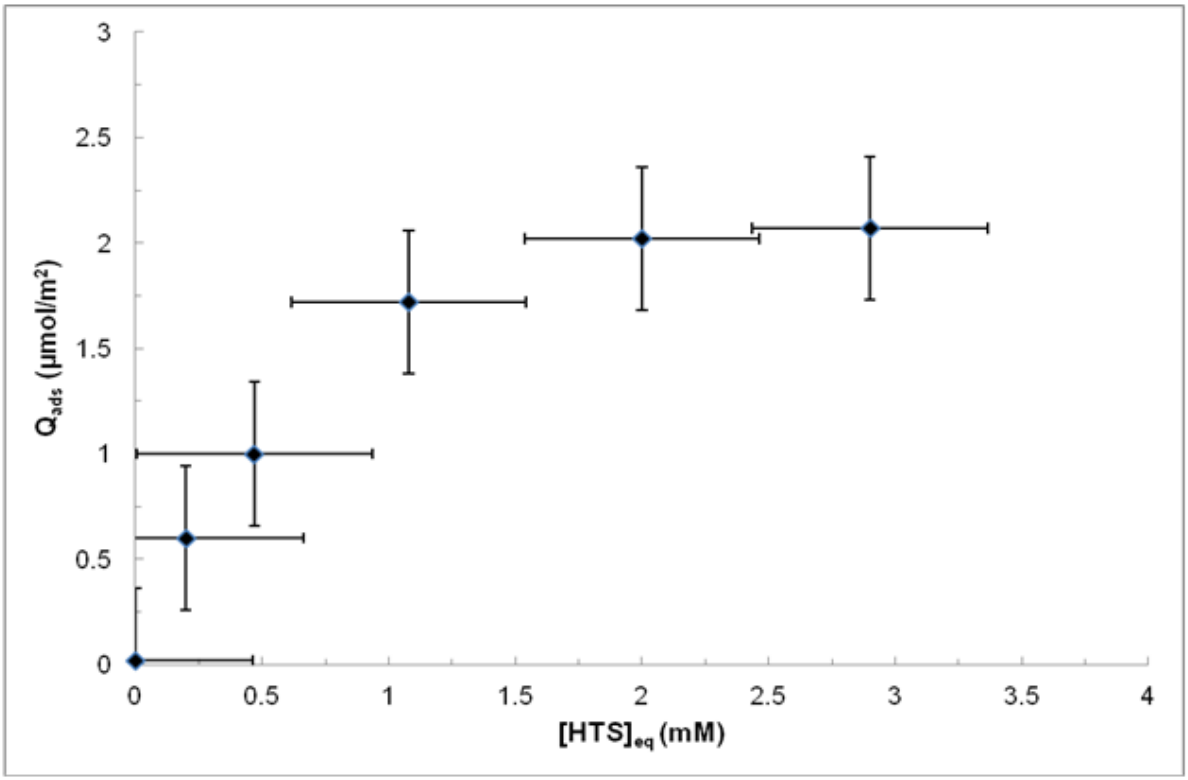


Fig. 4. Adsorption isotherm of HTS on silica OX50.

The HTS adsorbed amount increases with the HTS concentration at equilibrium up to a pseudo-plateau that can be observed for an adsorbed amount of 2.1 µmol/m^2 ± 0.3 µmol/m^2. One can estimate that the maximum quantity adsorbed is attained for an equilibrium concentration higher than 2 mM. This corresponds to an HTS initial concentration of 3 mM. This result agrees perfectly well to that reported with the FTIR method.

The combination of these two methods seems interesting since both indicate a maximum surface coverage when using initial HTS concentration larger than 3 mM. In order to compare more precisely the two methods, the ratio ρ determined with transmission FTIR is correlated to the HTS adsorbed amounts by plotting ρ as a function of Q_{ads} (Fig. 5).

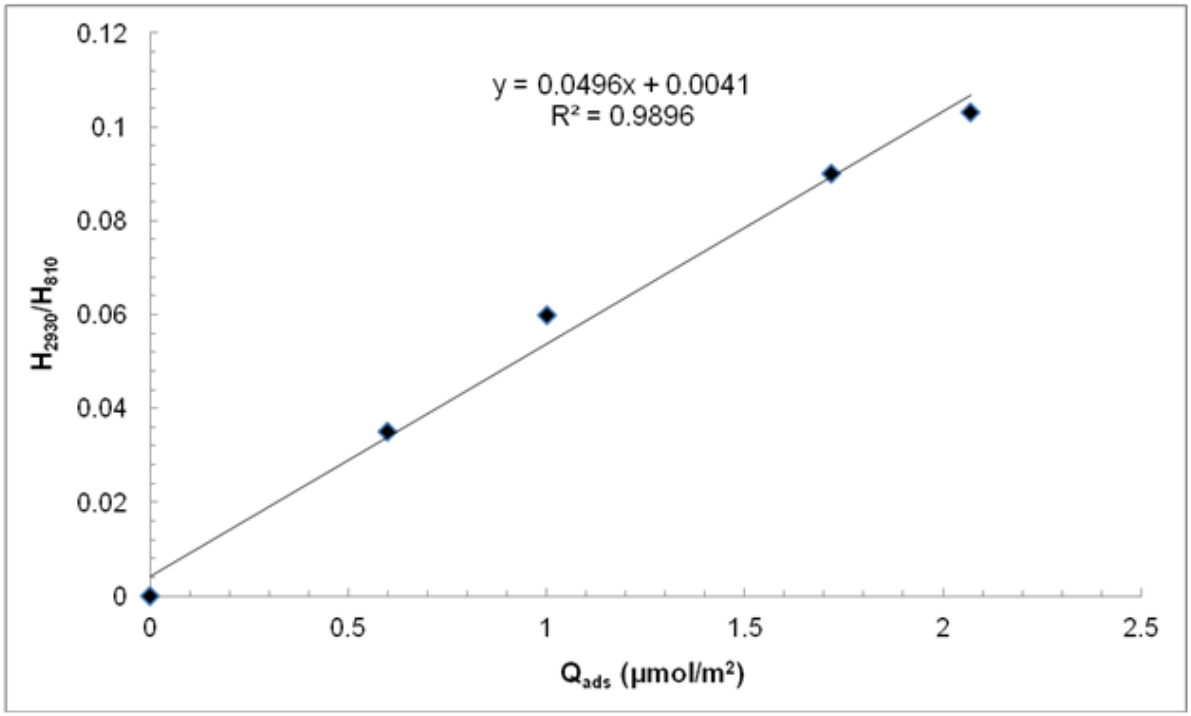


Fig. 5. Correlation between data obtained by FTIR technique ($\rho = H_{2932}/H_{810}$) and carbon mass measurements (Q_{ads}).

The ratio ρ increases linearly with Q_{ads} confirming the reliability of this combination in studying the grafting on silica surfaces.

The density of HTS molecules is estimated to be about 1.25 molecules/nm^2 for silica treated with an HTS initial concentration of 4 mM. This means that the surface is totally covered if a molecular area of 0.8 nm^2 is adopted. Such HTS layer could be considered as non compact. In fact, OX50 is a fumed silica with a low surface density of hydroxyl groups ranging between 1 to 2 OH/nm^2 [35-37]. In that case, the corresponding molecular surface area of 1 nm^2 to 0.5 nm^2 is in the range of the HTS molecular area of 0.8 nm^2 showing that n is equal to 1 in Eq. (14). Other research group reported the presence of a compact layer of surfactants with similar aliphatic chains with molecular surface area of 0.20 nm^2 to 0.35 nm^2 [49] which is lower than the surface area occupied by the HTS molecule (0.8 nm^2). One can conclude to the presence of a non compact HTS layer with a distance between aliphatic chains of 0.9 nm. Our aim at this stage is to study by capillary rise the effect of the presence of such non compact layer on the surface free energy.

4.2. Capillary rise

A series of preliminary experiments is conducted with octane and decane to determine the effective capillary radius (r) of the silica powder bed filled into the tip. The radius is

calculated from the n-alkane weight for the receding mode by using the Eq. (7). The experimental results are reported in Table 2.

Liquid	**m_a (mg) ± 2 mg**	**m_r (mg) ± 2 mg**	**r (cm)/80 mg ± 0.02 cm**	**Average r ± 0.02 cm**
Octane	**104.2**	**117.1**	**0.86**	**0.85**
Decane	**119.9**	**125.2**	**0.84**	

TABLE 2. The average intake of used n-alkanes by native and modified silica.

The two alkanes give quite similar values of the capillary radius. The reproducibility is very good, being equal to 3.8 % for advancing mode and 3 % for receding mode obtained with octane. More accurate reproducibility, 2.8 % for advancing mode and 2 % for receding mode, is also reported with decane. The standard deviation of the average radius is also small, since it is around 1.8 %. Next, the average radius value is used to estimate the free-energy components. At this stage ΔG_a and ΔG_r are calculated using Eqs. (8) and (9) from capillary rise experiments performed with 1-bromonaphthalene, diiodomethane, formamide, water and water/alcohol solutions. The work of adhesion for each solvent is then estimated via Eq. (10). The components of the surface free energy are finally determined by applying Eq. (5). Note that, for samples prepared with HTS initial concentrations larger than 2 mM, capillary rise experiments were performed with water/ethanol solution instead of ultra pure water. However, great care has to be taken with the values of the surface free energy components obtained with water/ethanol solutions. Our results will show that the data follow perfectly the trend observed with pure water which validates the use of the water/ethanol system. The results are given in Table 3.

[HTS] (mM)	γ_s^{LW} (mJ/m²) ± 1 mJ/m² 1-BRN	Diiodo	γ_s^+ (mJ/m²) ± 1 mJ/m²	γ_s^- (mJ/m²) ± 1 mJ/m²	γ_s (mJ/m²) ± 5 mJ/m²
0	40.6	41.6	0.80	53.9	54.2
	Average 41.1				
0.5	39.1	40.6	0.84	48.6	52.7
	Average 39.9				
1	37.5	39.3	0.90	40.5	50.5
	Average 38.4				
2	36.4	37.1	0.92	36.5	48.4
	Average 36.8				
3	35.8	36.5	0.95	31.5	47.0
	Average 36.1				
4	35.3	36.3	1.08	27.5	46.7
	Average 35.8				

TABLE 3: The surface free energy components for OX50 modified with different initial HTS concentrations. The terms "1-BRN" and "Diiodo" refer to 1-bromonaphthalene and diiodomethane, respectively.

First, the evolution of the apolar Lifshitz-van der Waals component γ_s^{LW} is discussed. For each sample, 1-bromonaphthalene and diiodomethane give the same value of γ_s^{LW} within the experimental errors. The average values of γ_s^{LW} are used for further calculations. γ_s^{LW} decreases from 41.1 mJ/m^2 to 35.8 mJ/m^2 with the HTS initial concentration. Other groups have reported a similar decrease when hydrophobic molecules are grafted on silica surface [37]. Furthermore, one can observe that the value of γ_s^{LW} for the totally covered silica at initial HTS concentration of 4 mM is in the range of the literature data for polypropylene (PP) [50-53].

The same behavior is also observed for the electron-donor parameter γ_s^-. It drops from 53.9 mJ/m^2 to 27.5 mJ/m^2 with the HTS initial concentration. The γ_s^- value obtained at initial HTS concentration of 4 mM remains relatively high (27.5 mJ/m^2). Similar observations were recorded by Chibowsky et al. [51]. The large value of γ_s^- was attributed to the PP surface pretreatment prior to the modification and also to the nature and the size of the probe molecules used to quantify the surface free energy. In our case the presence of a non compact HTS layer with a molecular area of 0.8 nm^2 and a minimum intermolecular distance between two aliphatic chains of 0.9 nm could explain such high value. Actually, this HTS layer is structured on previously water treated silica surface. Polar solvents such as water molecules

of size equals to 0.3 nm may interact, when probing the surface, with those that could still exist on the surface between two aliphatic chains [38]. On the other hand, a similar diminution of γ_s^- was reported by Holysz et al. [54] for thermally treated amorphous silica. They emphasized a decrease of γ_s^- from 58.4 mJ/m^2 to 27.5 mJ/m^2. In the present study, the more energetic electron-donor hydroxyl groups are substituted at the surface by the hydrophobic alkyl moieties. The HTS grafting of silica reduces the concentration of surface hydroxyl groups leading to a less polar surface. In that sense, this result compares well with that observed in the case of thermal treatment of silica.

The chemical modification is also accompanied by a very slight change of the electron-acceptor parameter γ_s^+. The values range from 0.80 mJ/m^2 to 1.08 mJ/m^2. Based on the experimental uncertainty γ_s^+ is considered constant regardless of the HTS concentration.

The total surface free energy γ_s decreases from 54.2 mJ/m^2 to 46.7 mJ/m^2 with the HTS initial concentration. It is important to note that the change of γ_s is rather low. However, the OX50 silica is a fumed silica which is not highly hydrophilic due to a relatively low superficial hydroxyl groups density to which HTS molecules are anchored [35-37]. Despite, the generation of alkyl groups on the surface is directly connected to the diminution of the total free energy measured by capillary rise.

The surface free energy decreases linearly with the quantity adsorbed of HTS on the silica surface Q_{ads} (Fig. 6).

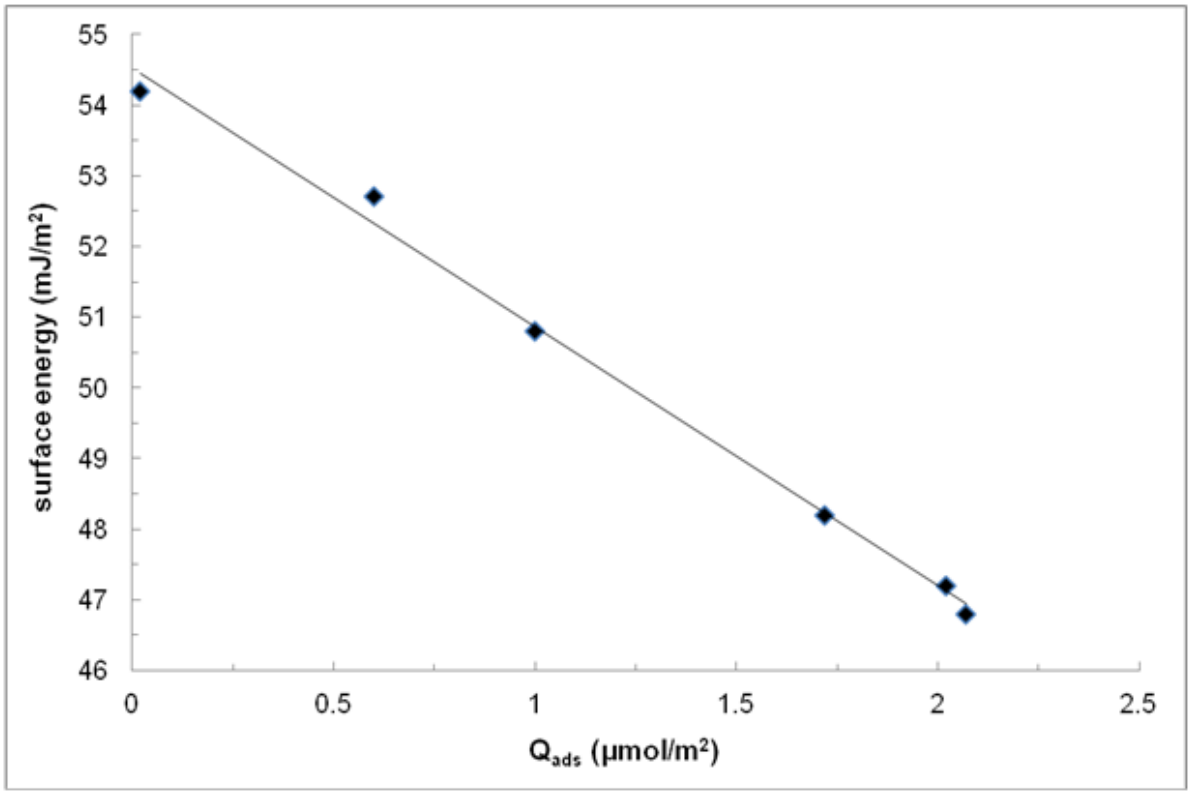


Fig. 6. Effect of the HTS adsorbed amount Q_{ads} on the surface free energy.

5. Conclusion

The aim of this paper was to study the effect of the hydrophobic chemical modification on the surface free energy components of silica OX50 particles. Our observations demonstrate that the hydrophobic organosilane hexadecyltrichlorosilane (HTS) molecules are grafted to the surface via reaction with hydroxyl groups. This results in the formation of a non compact HTS layer.

The influence of the chemical modification on the surface free energy components was investigated using a novel method based on the capillary rise technique. Anchored with 16 carbons alkyl group, the hydrophobic HTS molecule generates less polar surface. The chemical modification of the silica OX50 surface results in a significant decrease in the surface free energy with the quantity of HTS adsorbed on OX50 surface. The substitution of silica hydroxyl group by HTS molecules does not provide important changes in the apolar Lifshtiz-van der Waals component of the surface free energy, since it decreases from 41.1 mJ/m^2 for bare silica to 35.8 mJ/m^2 for silica modified with HTS initial concentration of 4 mM. The electron-donor parameter γ_s^- drops from 53.9 mJ/m^2 to 27.5 mJ/m^2 while the electron-acceptor parameter γ_s^+ remains roughly constant (1 mJ/m^2).

The presence of the non compact layer of HTS necessitates the use of a molecular approach to thoroughly study the surface free energy. It would be then useful to confront the capillary rise technique, which remains a macroscopic method, with other investigation techniques, at the molecular scale, such as quasi-equilibrium adsorption volumetry and inverse gas chromatography where the gaseous probe molecules are capable to scan the entire surface giving more accuracy on surface heterogeneity and energetic. This will be the aim of a future paper.

References

[1] E. Chibowski, R. Perea-Caprio, A novel method for surface free-energy determination of powdered solids, J. Colloid Interface Sci. 240 (2001) 473-479.

[2] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741-1747.

[3] S. Wu, in: R.D. Paul, S. Newman (Eds.), Polymer blends, academic press, New York, 1978, p. 243.

[4] B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles, J. Colloid and Interface Sci. 127 (1989) 189-204.

[5] B. Bilinski, The influence of surface dehydroxylation and rehydroxylation on the components of surface free energy of silica gels, Powder technol. 81 (1994) 241-247.

[6] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces, J. Colloid Interface Sci. 111 (1986) 378-390.

[7] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Mechanism of DNA (Southern) and protein (Western) blotting on cellulose nitrate and other membranes, J. Chromatogr. 391 (1987) 53-65.

[8] R.J. Good, C.J. van Oss, in: M.E. Schrader, G. Loeb (Eds), Modern approach of wettability, Plenum, New York 1992.

[9] E. Chibowski, L. Holysz, Use of the Washburn equation for surface free energy determination, Langmuir 8 (1992) 710-716.

[10] E. Chibowski, F. Gonzalez-Cabellero, Theory and practice of thin-layer wicking, Langmuir 9 (1993) 330-340.

[11] E. Chibowski, L. Hołysz, Correlation of surface free energy changes and flotability of quartz, J. Colloid Interface Sci. 112 (1986) 15-23.

[12] G. Linger, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, London component of the surface energy of heat-treated silicas, J. Colloid Interface Sci. 133 (1989) 200-210.

[13] E. Chibowski, B. Bilinski, A. Waksmundzki, W. Wojcik, Confrontation of energetic changes in sulfur/n-alkane-water and sulfur/n-alkane-vapor systems, J. Colloid Interface Sci. 86 (1982) 559-566.

[14] L. Hołysz, A.L. Dawidowicz, E. Chibowski, W. Stefaniak, Influence of surface modification of porous glasses on their surface free energy, J. Mater. Sci. 26 (1991) 4344-4350.

[15] B. Janczuk, A. Zdziennicka, A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3559-3564.

[16] T. Hamieh, J. Schultz, New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution - I. Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces, J. Chromatogr. A 969 (2002) 17–25.

[17] R.F. Giese, P.M. Costanzo, C.J. van Oss, The surface free energies of talc and pyrophyllite, J. Phys. Chem. Miner. 17 (1991) 611-616.

[18] J.M. Douillard, T. Zoungrana, S. Partyka, Surface Gibbs free energy of minerals: some values, J. Pet. Sci. Eng. 14 (1995) 51-57.

[19] H. Awada, G. Castelein, M. Brogly, Quantitative determination of surface energy using atomic force microscopy: the case of hydrophobic/hydrophobic contact and hydrophilic/hydrophilic contact, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 755-764.

[20] M. Ruckriem, A. Inayat, D. Enke, R. Glaser, W.-D. Einicke, R. Rockmann, Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica, Colloids Surf. 357 (2010) 21-26.

[21] J.E.G. Mdoe, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, One-pot preparation of polyamine–silica hybrids and their use in the epoxidation of cyclohex-2-ene-1-one, J. Mol. Catal. A: Chem. 198 (2003) 241-247.

[22] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sartorio, D.J. Macquarrie, M. Lenarda, L. Stararo, S. Coluccia, G. Martra, Catalytic activity of aminopropyl xerogels in the selective synthesis of (E)-nitrostyrenes from nitroalkanes and aromatic aldehydes, J. Catal. 222 (2004) 32-36.

[23] F. Xi, J. Wu, Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent, J. Chromatogr. A 1057 (2007) 41-47.

[24] W. Wasiak, I. Rykowska, A. Voelkel, Ketoimino groups as silica surface modifiers, J. Chromatogr. A 969 (2002) 133-141.

[25] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, Characterization and chemical modification of the silica surface, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 93, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[26] Q. Tang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, J. Wang, J. Xu, F. Deng, Studies on a new carrier of trimethylsilyl-modified mesoporous material for controlled drug delivery, J. Controlled Release 114 (2006) 41-46.

[27] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angle, Langmuir 4 (1988) 884-891.

[28] C.J. van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, J. Colloid and Interface Sci. 128 (1989) 313-319.

[29] A.W. Adamson, A.P. Gast, "Physical chemistry of surfaces", Wiley, New York, 1997.

[30] E. Chibowsky, L. Holysz, On the use of Washburn's equation for contact angle determination, J. Adhesion Sci. Technol. 11 (1997) 1289-1301.

[31] E. Chibowski, Solid surface free energy components determination by the thin-layer wicking technique, J. Adhesion Sci. Technol. 6 (1992) 1069-1090.

[32] L. Holysz, E. Chibowski, Surface free energy components of α-alumina from thin-layer wicking, Langmuir 8 (1992) 717-721.

[33] E. Chibowski, F. Gonzalez-Caballero, Theory and practice of thin-layer wicking, Langmuir 9 (1993) 330-340.

[34] E. Chibowski, in "Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology, Vol. 2" (K.L. Mittal, Ed.), p. 419. VSP, Utrecht 2000.

[35] M. Chamerois, Ph.D. Thesis, University of Nancy, France, 2000.

[36] H. Ridaoui, J.B. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gotteschalk-Gaudig, A.P. Legrand, Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: Influence of grafting ratio and temperature, Colloids Surf. A 330 (2008) 80-85.

[37] J.B. Donnet T.K. Wang, Y.J. Li, H. Ballard, G.T. Burns, Characterization of silica xerogels surfaces by inverse gas chromatography (IGC), Rubber Chem. Technol. 73 (2000) 634-646.

[38] F. Villiéras, M. Chamerois, J. Yvon, J.M. Cases, Surface heterogeneity at the solid-gas interface of hydrophilic solids modified by water-repellent molecules, Adsorption Sci. and Technol. 25 (2007) 561-571.

[39] G.E. Beredensen, L. de Galan, Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography, J. Liq. Chromatogr. 1 (1978) 561-586.

[40] C.J. van Oss, Interfacial forces in aqueous media, Marcel Dekker, New York, 1994.

[41] R.J. Good, C.J. van Oss, in "Modern Approaches to wettability: Theory and application" (G. Loeb, Ed.), Ch.1. Plenum Press, New York, 1992.

[42] B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, W. Wojcik, The surface tension components of aqueous alcohol solutions, Colloid and Surfaces 36 (1989) 391-403.

[43] R. Qu, M.a Wang, C. Sun, Y. Zhang, C. Ji, H. Chen, Y. Meng, P. Yin, Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au (III), Applied Surf. Sci. 255 (2008) 3361-3370.

[44] M.J. Azzopardi, Ph.D. Thesis, University of Paris VI, France, 1994.

[45] M.L. Hair, C.P. Tripp, Alkylchlorosilane reactions at the silica surface, Colloids Surf. A 105 (1995) 95-103.

[46] C.R.Tripp, M.L.Hair, An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, Langmuir 8 (1992) 1120-1126.

[47] M.J. Azzopardi, H. Arribart, In situ FTIR study of the formation of an organosilane layer at the silica/solution interface, J. Adhesion 46 (1994) 103-115.

[48] H. Awada, Ph.D. Thesis, University of Haute Alsace, France, 2005.

[49] J.M. Cases, F. Villiéras, Thermodynamic model of ionic and non-ionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces, Langmuir 8 (1992) 1251-1264.

[50] E. Chibowski, On some relations between advancing, receding and young's contact angles, Adv. Colloid Interface Sci. 133 (2007) 51-59.

[51] E. Chibowski, K. Terpilowski, Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces, Applied Surface Science 256 (2009) 1573-1581.

[52] I. Svab, V. Musil, M. Leskowac, The adhesion phenomena in polypropylene/wollastonite composites, Acta Chim Slov. 52 (2005) 264-271.

[53] O.-J. Kwon, S.-W. Myung, C.-S. Lee, H.-S. Choi, Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O_2) atmospheric pressure plasma, J. Colloid and Interface Sci. 295 (2006) 409-416.

[54] L. Holysz, The effect of thermal treatment of silica gel on its surface free energy components, Colloids Surf. A 134 (1998) 321-329.

IV. 3. Conclusion

Dans cet article on a pu étudier les différentes interactions à l'interface liquide-solide. L'infrarouge en transmission et la quantification de carbone organique montre que :

- Une quantité maximale adsorbée à la surface de la silice OX 50 de 2,1 μmol.m^2.
- Un rapport stœchiométrique 1:1 de la réaction d'une molécule HTS avec les groupements hydroxyles de la surface.
- Une structure non compacte de la couche d'HTS élaborée à la surface de la silice.

La montée capillaire est utilisée avec succès pour estimer les différentes composantes de l'énergie de surfaces. On peut conclure que ces composantes, sauf γ_s^+ qui reste pratiquement constante, décroisent avec la quantité adsorbée d'HTS. Le greffage chimique rend la surface moins énergétique. Il s'agit de la substitution des groupements hydroxyles polaires par des molécules hydrophobes moins polaires. Cependant cette décroissance n'est pas significative. La raison derrière ce résultat peut être la structure non compacte de couche d'HTS. Ensemble, avec les groupements siloxanes exposés à la surface et les molécules d'HTS contribue dans l'estimation de l'énergie de surface. Étant une méthode macroscopique, la montée capillaire doit être confrontée avec des autres techniques d'investigations telles que la volumétrie d'adsorption a basse pression et la chromatographie inverse. Ces deux techniques d'échelle moléculaire permettent aux molécules sondes gazeuses de balayer les différentes sites énergétiques de la surface afin d'étudier éventuellement l'hétérogénéité énergétique superficielle.

Etude de l'hétérogénéité superficielle

V. Etude de l'hétérogénéité superficielle

V.1. Introduction

La connaissance des interactions interfaciales solide-gaz représente un moyen très puissant pour détecter les changements superficiels des solides. Tels changements sont rencontrés dans le cas d'une modification chimique à l'interface solide-liquide. Notre objectif dans cet article, est d'étudier qualitativement et quantitativement l'évolution de l'hétérogénéité énergétique et l'énergie de surface au cours de la réaction chimique. Les changements superficiels sont dus aux quantités croissantes l'hexadecyltrochlorosilane (HTS) adsorbées à la surface de la silice OX 50. Trois techniques d'investigations moléculaires sont utilisées dans cette étude.

La première est la volumétrie d'adsorption d'argon et d'azote [1,2]. Les dérivées d'isotherme d'adsorption d'argon et d'azote obtenues sont modélisées avec la méthode DIS (Derivative Summation Method) [1,2] en isothermes locales qui décrivent l'hétérogénéité énergétique superficiel. Elle nous permet de comprendre la contribution croissante de l'HTS au phénomène d'adsorption d'argon et d'azote à partir du volume adsorbé à la monocouche (V_m) de chaque gaz. Les analyses des ces volumes adsorbés d'argon et d'azote nous permettent de tracer deux isothermes d'adsorption de l'HTS à la surface de la silice OX 50.

La deuxième technique est la chromatographie gazeuse inverse (CGI) [3,4]. La CGI présente une technique moléculaire plus puissante que la montée capillaire. La surface de la solide poudre est balayée avec une série de n-alcane. Le temps de rétention de ces molécules est influencé par leurs interactions avec la surface. Par suite des propriétés physico-chimiques, comme la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) peut être calculé à partir de temps de rétention. Ce paramètre représente un critère important dans la compréhension de l'effet de la modification chimique.

La troisième technique est la volumétrie d'adsorption d'azote point par point (BET). Elle est utilisée pour comprendre l'effet de l'adsorption de l'HTS sur la texture, la porosité, la surface spécifique et surtout sur la constante énergétique « C_{BET}» issue de l'isotherme d'adsorption d'azote pour chaque échantillon.

A la fin de cet article une comparaison des valeurs de différentes valeurs d'énergie de surface est établie en corrélant la montée capillaire qui est une méthode macroscopique à la chromatographie inverse qui est une méthode nanoscopique.

[1] F.Villiéras, J.M. Cases , M. François, L. Michot, F. Thomas, Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, Langmuir 8 (1992) 1789-1795.

[2] F. Villiéras, L.J. Michot, J.M. Cases, I. Berend, F. Bardot, M. François, G. Gérard, J. Yvon, In: Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces, Rudzinsky W., Steele W.A., Zggrablich G. (Eds), Elsevier, Amesterdam, (1997) 573.

[3] T. Hamieh and J. Schultz, New approach to characterize physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution, Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces, Journal of Chromatography A 969 (2002) 17-25.

[4] T. Hamieh, J. Toufaily, M.B. Fadlallah, Study of superficial properties of some polymers and oxides, Advanced Powder Technol. 14 (2003) 547-558.

V.2. Study of surface heterogeneity and surface energy determination of chemically modified Aerosil

Haytham Alloul [a,b], Frédéric Villiéras [a*], Tayssir Hamieh [b], Thibault Roques-Carmes [c], Angelina Razafitianamaharavo [a], Odile Barrès [a], Mohamed-Baker Fadlallah [b], Gregory Francius [d], Joumana Toufaily [b,e]

[a] Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS, Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

[b] Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

[c] Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

[d] Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France.

[e] School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America

[*]Corresponding author:

Frédéric Villiéras , e-mail address: frederic.villieras@ensg.inpl-nancy.fr, Telephone: +33 3 83 59 62 89, Fax: +33 3 83 59 62 55

Abstract

The knowledge about interaction at solid-gas interfaces using molecular scale techniques presents an essential and powerful mean to study surface changes encountered when chemical modification is involved at the liquid-solid interface. Our aim was to follow the evolution of the surface heterogeneity qualitatively and quantitatively using nitrogen and argon as probe molecules. Such observations, regarding adsorption energy changes and surface coverage, are induced by grafting increasing amounts of the hydrophobic organosilane hexadecyltrichlorosilane (HTS) on Aerosil OX50. Quasi–equilibrium and low–pressure adsorption technique, coupled to the derivative isotherm summation method (DIS) is used as a nanoscale investigation technique at the solid/gas interface. The modeling results enabled the monolayer capacity for HTS as measured by both argon and nitrogen adsorption to be correlated with a decrease in silica surfaces and an increase in HTS surface contribution with amounts adsorbed. The increasing adsorbed quantities of HTS are estimated by determining the mass of organic carbon in each studied sample. It is noticed that the high energy local isotherms modeled with the DIS method, corresponding to high energy sites, recede into lower values of monolayer capacity (V_m) with HTS loadings. The surface becomes less energetic. The derivative curve of samples modified with a maximum amount of 2.1 µmol/m^2 of HTS is modeled with one local isotherm of low energy for both argon and nitrogen in adsorption experiments. Gathered data was also helpful to illustrate an adsorption isotherm showing a maximum coverage of 2.2 µmol/m^2 estimated with argon and 2.25 µmol/m^2 estimated with nitrogen for samples modified with HTS initial concentration of 4 mM. The surface was considered to be 'totally covered' with less energetic HTS molecules. In the same context, the surface energy decrease was also verified by inverse gas chromatography (IGC). This technique was used to estimate the dispersive component of surface energy (γ_s^d). It was found that this parameter decreases from 65.5 mJ/m^2 for bare silica to 45.6 mJ/m^2 for silica grafted 2.1 µmol/m^2 when estimated at temperature of 293 K.

Keywords: Aerosil, continuous gas adsorption volumetry, inverse gas chromatography, dispersive component of surface energy.

1. Introduction

Silica is one of the most widely used solids in chemical fields. Chromatography applications [1,2], adsorption and purification of biologically active compounds and medicinal preparations as well as stabilization of multi component systems are some of most widely used examples. However, the surface properties of native silica are not always appropriate for the desired application and must be modified by physical or chemical treatments. As far as the wettability of silica is concerned this surface modification can be achieved by silanisation reaction which consists on the transformation of hydrophilic silanol groups (naturally present on the silica surface) into hydrophobic groups. This treatment lowers the affinity of modified silica with respect to the water [3,4]. Due to robust Si–O–Si linkages this treatment provides a good thermal and chemical stability [5]. The silylation of silica surfaces have found many applications in analytical chemistry (high performance liquid chromatography, ion exchange chromatography, size exclusion chromatography, gas chromatography), synthetic chemistry (heterogeneous catalysts, phase transfer catalysts), biochemistry (enzyme immobilization, affinity chromatography), and industry (composites, high-tech materials, semiconductor devices) [6]. It has also been shown that the hydrophilic/hydrophobic properties of supports play an important role both in the preparation of catalysts [7,8] and in determining catalytic behavior [9-11].

The investigation of surface properties changes occurred during chemical modification requires the use of powerful investigation techniques. In the present work, the modified silica samples were studied using the low-pressure and quasi-equilibrium adsorption volumetry. This technique was chosen because of its high sensitivity at the molecular scale. The precise study of adsorption mechanisms at solid-liquid interfaces requires a good analysis of the surface heterogeneity of the studied solids. For that purpose, molecular probe techniques are of the most powerful; especially at solid-gas interfaces. The adsorbate is considered as a probe, directly scanning a wide spectrum of surface heterogeneity allowing to asses energy changes in the course of chemical reaction at the solid-liquid interface. The low-pressure and quasi-equilibrium adsorption technique gives accurate and high resolution derivatives of adsorption isotherms. They are presented as distribution function of condensation with respect to the logarithm of relative pressure. The decomposition of the curves with the DIS method developed by Villiéras et al. [12,13] to different local isotherms leads to qualitative and quantitative information on adsorption energy sites. Furthermore, this method allows following the evolution of surface heterogeneity and energy changes caused by the chemical

adsorption of water-repellent HTS molecules on the surface of silica at the silica-cyclohexane interface.

Furthermore, the inverse gas chromatography (IGC) was used as a molecular investigation technique. It represents a nanoscopique alternative of the macroscopic capillary rise technique. IGC offers the advantage of detecting the molecular interactions between gaseous probe molecules and different superficial energetic sites. Experiments allow to investigate the relation between surface properties and chemical modification by determining the dispersive component of surface energy. This parameter is highly affected by the changes in the surface chemistry and superficial modification. The solid surface changes have an impact on the retention time of the probe molecules, enabling the detection of superficial energetic variations [14-17].

Although many works were conducted with the aim of preparing hydrophobic silica surfaces, the thorough analysis of the change of the surface properties which occurs during the chemical modification was never reported in the literature. The surface heterogeneity of a hydrophilic silica OX 50 is studied before and after hydrophobic chemical modification. This fumed silica is chemically modified using the hydrophobic organosilane hexadecyltrichlorosilane (HTS). It is a reagent with three chlorine atoms as functional group and with one long alkyl chain containing 16 carbon atoms, responsible for the hydrophobic behavior. The modifications of surface heterogeneity due to HTS adsorption was analyzed using low-pressure adsorption techniques while the dispersive component of the surface energy is evaluated by inverse gas chromatography.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Aerosil OX 50 of BET (N_2) specific surface area equals to 42.9 ± 3.7 m^2/g was purchased from Evonik-Degussa-Germany. This fumed silica was used without additional purification. As powder solid, it was chosen due to its low porosity, small particle size (20 nm to 100 nm) and low cost. The chemicals used in the experiments included N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) supplied by ABCR Karsruhe-Germany (purity 95%), cyclohexane (Sigma-Aldrich, 99.7%), pentane (Sigma-Aldrich, 99.5%), hexane (Sigma-Aldrich, 95%), heptane (Sigma-Aldrich, 99%), octane (Interchim, 97%) and decane (Sigma-Aldrich, 99%).

2.2. Chemical modification

The surface of Aerosil OX 50 was chemically modified using the hydrophobic organosilane N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) according to the procedure of Chamerois [18].

The dry powder was soaked in ultra pure water to suppress its dusty nature. This allowed the manipulation of the silica powder in order to easily fill the IGC columns and volumetry ampoules. Next, the powder was heated at 120 °C for 14 hours. 1g of powder was dispersed into 40 mL of cyclohexane solution containing hexadecyltrichlorosilane (HTS) at different initial concentrations ranging from 0.25 mM to 4 mM. After 14 hours, the reaction was stopped and the samples were centrifuged at 7000 RCF (g) for 10 min. Then, the particles were washed with cyclohexane, centrifuged two times and then dried at 120 °C for several hours. This procedure was necessary to reduce as much as possible the physisorption of HTS on particles during the chemical modification. Being a fumed silica, it was worth mentioning that OX50 is characterized by a low surface density of hydroxyl groups of value between 1 to 2 groups/nm^2 [18-20].

The thermal stability of the silica grafted particles is carried out in order to demonstrate the thermal stability of the adsorbed HTS molecules in the temperature range from 20 to 1000 °C (Supporting information 1). The results showed that the HTS molecules grafted on the surface are stable up to 400 °C. This emphasizes that the solid-gas experiments (outgassing at 120 °C) and IGC experiments (40-120 °C) can be safely carried out without deterioration of the grafted HTS molecules.

2.3 Carbon mass determination: quantification of HTS adsorption

Beredensen and de Galan [21] developed a formalism to estimate the surface density of organosilyl groups in grafted silica used in liquid chromatography. The surface coverage of the chemically bonded phase (adsorbed quantity "Q_{ads}" in µmoles of anchored group per m^2 of native silica support) was calculated from the carbon content, the specific surface area of the bare silica (most often obtained from BET nitrogen adsorption method measurements) and the structure of the anchored HTS organosilane species (molecular weight and number of carbon atoms). It is now widely accepted that the surface coverage rather than percentage of carbon is a more suitable criterion to assess the extent of surface modification. The quantity of HTS on silica (Q_{ads}) is given by:

$$Q_{ads} = \frac{10^6 \times m}{12 n A_0} \quad (1)$$

where m is the mass of carbon in the sample for modified silica, n is the number of carbon atoms of the organosilane molecule and A_0 is the surface area of native silica.

Since:

$$S_0 = \frac{A_0}{m_0} \quad (2)$$

where S_0 is the specific area of unmodified silica of mass m_o.

Thus:

$$Q_{ads} = \frac{10^6 \times m}{12 n S_0 m_0} \quad (3)$$

The mass m of carbon in Eq. (16) was experimentally estimated using a Total Organic Carbon (TOC) analyzer equipped with infrared detector (Solid Sample Method module-SSM 5000A- SHIMADZU). The silica samples were processed at 900 ℃. This technique allowed the estimation of the quantity of organic carbon present in the sample and consequently the quantity of adsorbed HTS (Q_{ads}) [21].

2.4. Nitrogen specific surface areas.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded, at 77 K, on a step by step automatic home-built setup. Pressures were measured using a 0-1000 Pa and 0-100000 Pa Baraton type pressure sensors (Edwards). The nitrogen saturation pressure was recorded in situ by using an independent 0-100000 Pa Baraton type pressure sensor (Edwards). Prior to adsorption, the samples were outgassed at 120 °C overnight under a residual pressure of 0.01 Pa. Nitrogen N55 (purity > 99.9995 %) used for adsorption experiments was provided by alphagaz.

Specific surface areas were determined from adsorption data by applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation [22]. The cross sectional area of nitrogen was estimated as 16.3 angstrom^2 [23]. Micropores volumes and nonmicroporous surface areas were determined using the t-plot method proposed by De Boer et al. [24].

2.5. Low pressure argon and nitrogen adsorption at 77K

Low pressure isotherms of argon and nitrogen at 77K were recorded on a lab-built automatic quasi equilibrium volumetric set-up [13,25-27]. High purity argon and nitrogen (> 99.9995 %, Alphagaz) were used. The solid sample (around 700 mg) was outgassed under a residual pressure of 10^{-4} Pa overnight at 120 °C to remove physisorbed water molecules and other impurities. After outgassing, a slow, constant, and continuous flow of adsorbate was introduced into the adsorption cell through a micro-leak. The flow rate is constant, at least up

to the BET domain, and can be adjusted by the pressure imposed before the leak. If the introduction rate is low enough, the measured pressures can be considered as quasi-equilibrium pressures (in the range of 10^{-3} - 3×10^{4} Pa) [26,27]. From the recording of quasi-equilibrium pressure as a function of time, high resolution adsorption isotherms were obtained with more than 2000 data points for the filling of the first monolayer. Due to the large number of experimental data points, the experimental derivative of the adsorbed quantity can be calculated as a function of the logarithm of the relative pressure ($\ln(P/P_0)$) which corresponds to the free energy adsorption expressed in kT or RT units [13,25,27]. The experimental information was then analyzed using the Derivative Isotherm Summation (DIS) procedure to examine the modifications of surface heterogeneity due to HTS adsorption. The derivative adsorption isotherm can then be considered as a fingerprint of the adsorption energy distribution for the considered gaseous probe.

2.6. Derivative Isotherm Summation (DIS)

The surface of minerals can be divided into n patch-like domains or crystallographic faces. Each domain is characterized by its own energy distribution. So the total adsorption isotherm θ_t can be expressed as follows:

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} \quad (4)$$

where $\theta_{it}s$, are the adsorption isotherm on different patches of the particle and X_i its contribution to θ_t. Each of the adsorption domains should be considered as heterogeneous and θ_{it} writes:

$$\theta_{it} = \int_\Omega \theta_i(\varepsilon)\chi_i(\varepsilon)d\varepsilon \quad (5)$$

where ε is the adsorption energy, Ω is the physical domain of ε, $\theta_i(\varepsilon)$ a 'local' theoretical adsorption isotherm and $\chi_i(\varepsilon)$ the dispersion of ε on the i^{th} patch or adsorption domain defined by:

$$\int_\Omega \chi_i(\varepsilon)d(\varepsilon) = 1 \quad (6)$$

In the first version of the DIS method, proposed to simulate derivatives of experimental adsorption isotherms on clay surfaces, each domain, i.e. an edge or a basal surface, was considered to be homogeneous [25]. The local isotherms θ_{it} were taken then to be the Langmuir/Bragg-Williams-Temkin (BWT) and BET-Hill adsorption isotherms developed statistically for monolayer and multilayer adsorption respectively, on homogeneous surfaces. These isotherms were used in our work (BET-Hill) as the local θ_{it} isotherms expressed in Eq. (1).

However, the corresponding derivatives cannot always well fit to experimental derivatives isotherms of microporous solids. Also some difficulties appeared with silica of low surface energy [28,29] or silica covered with organic molecules [30,31], as it is the case in the present work. For this reason, a modified DIS method proposed by Villiéras and Rudzinski is applied [32].

The Dubinin-Astakhov equation extended to multilayer adsorption (MDA) was used as local isotherms for low energy domains [32].

In this equation, an additional parameter r is obtained which allows describing the symmetry of distribution function. When $r_i < 3$ this is a Gaussian-like function widened on the low energy side, when $r_i > 3$ this is a Gaussian-like function widened on the high energy side while when $r_i = 3$ this is a symmetric Gaussian-like function.

2.6. Inverse gas chromatography at infinite dilution (IGC)

Inverse gas chromatography (IGC) at infinite dilution is used to characterize solid surface. Probe molecules of known properties are injected in the column containing the studied solid. The retention time of the probe molecules is influenced by the interaction with the surface of the solid. Physicochemical properties such as surface energy of the solids can be calculated from the retention time [14,15].

Inverse gas chromatography (IGC) experiments were conducted using a Focus Gas Chromatograph (Thermo electron corporation) equipped with a flam ionization detector (FID). The samples were packed under manual vibration in stainless steel columns of 20 cm length and 2 mm inner diameter. The column was sealed at both ends with quartz wool. The filled columns were conditioned at 120 °C (393 K) for 14 hours under a helium flow. The flow rate was 10 ml/min. Such procedure helps in eliminating physisorbed water molecules and other impurities. Measurements were achieved at temperatures ranging between 40 °C (313 K) and 120 °C (393 K). The flow rate was 20 ml/min. The n-alkanes pentane, hexane, heptane, octane and decane were used as probe molecules. Injections were carried out under infinite dilution conditions. Henceforth, the net retention volume is correlated to the free energy of adsorption ΔG^0 to the dispersive component of surface energy as it was previously detailed.

The surface energy can be represented as a sum of two different components: (i) the dispersion component (γ_s^d) results only from non-polar interactions based on London forces

and (ii) the specific term of interaction energy (γ_s^{sp}) which takes into account the nonpolar interactions:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (7)$$

It is now well established that non-polar molecules interact with solid surfaces via dispersive forces. So if a series of n-alkanes (such as pentane, hexane, heptanes, octane and decane) are used for IGC experiments, the dispersive form of surface energy can be estimated from the calculations described below.

The net retention volume V_n can be calculated from the retention time

$$V_n = j\, D_c\, (t_R - t_0) \quad (8)$$

where t_R is the retention time of the probe, t_0 the retention reference time measured with a non adsorbing probe such as methane, D_c is the corrected flow-rate given by a electronic flow meter integrated to the inverse gas chromatography and j is a correction factor which takes into account the compression of the gas [33]. j is given by the following expressions

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\frac{(\Delta P + P0)^2}{P0} - 1}{\frac{(\Delta P + P0)^3}{P0} - 1} \quad (10)$$

where D_m is the measured flow-rate, T_c is the column temperature, T_a is the room temperature, $\eta(T)$ is the viscosity of gas and P_0 is the atmospheric pressure and ΔP is the pressure variation.

The free energy of adsorption of a probe molecule is given by:

$$\Delta G^0 = \Delta G_d + \Delta G_{sp} = -RTlnV_n + \quad (10)$$

with R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature and A is a constant depending on the reference state of adsorption. ΔG^d and ΔG^{sp} refer to dispersive and specific interactions, respectively. In the case of n-alkanes, ΔG^0 is equal to the free energy of adsorption corresponding to dispersive interactions (London interactions), i.e. ΔG^d. Using the relationship of Fowkes [34], the free adsorption energy is expressed as a function of γ_l^d and γ_s^d, the dispersive

component of surface energy for probe molecules and the solid, respectively. In this, case Eq. (10) can be rewritten as:

$$\Delta G^0 = \Delta G_d = -RTlnV_n + A = 2Na\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} \quad (11)$$

where N is Avogadro's number and a the surface area of an adsorbed molecule of the probe.

A plot of RTlnVn versus $(a\sqrt{\gamma_l^d})$ should be linear and allow the determination of the dispersive component of the surface energy from the slope of the straight line (Fig. 1.) [14,15,35-37].

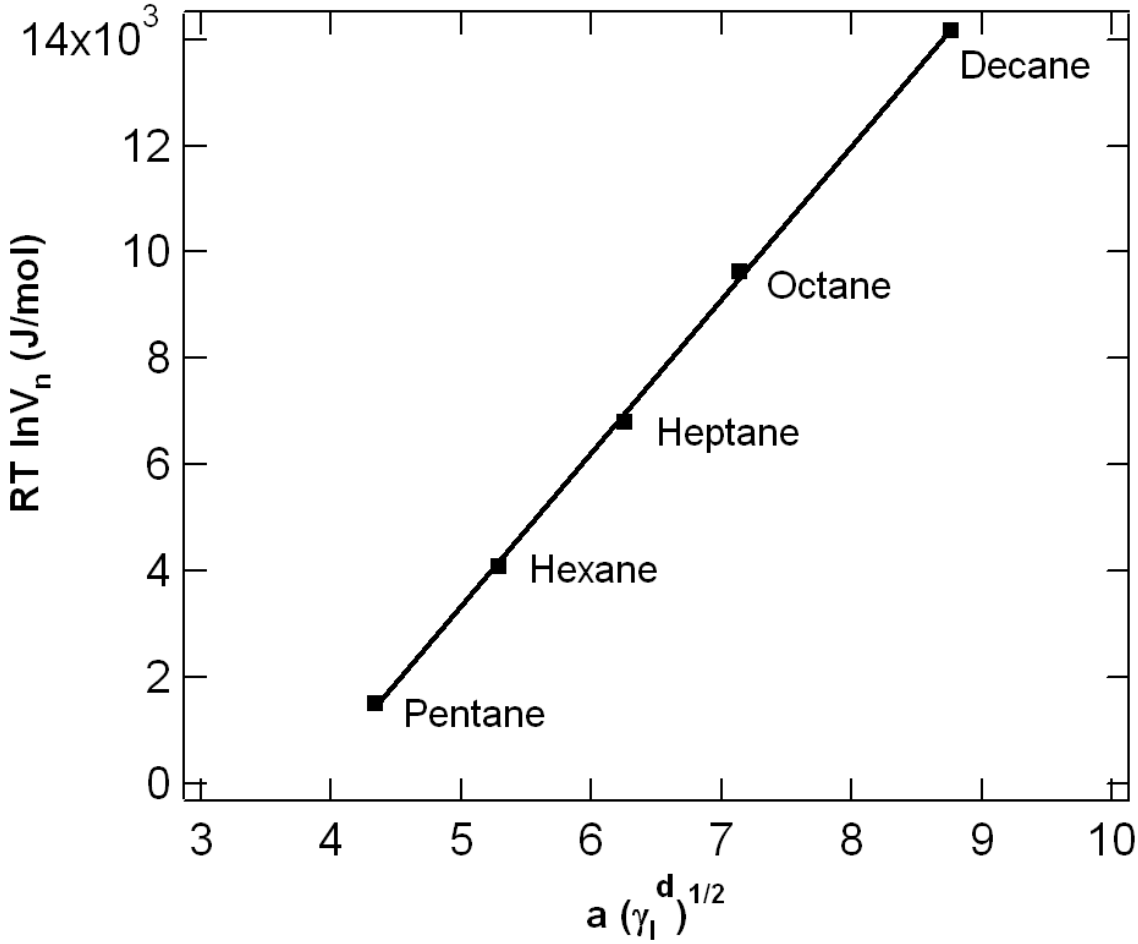


Fig. 1. Inverse gas chromatography. Example of a surface energy plot estimated at 120 °C for modified silica OX50 prepared with 1 mM HTS initial concentration (Qads = 1 µmol/m^2). The line represent the best linear fits given by RT lnV_n = 2413.4 γ_l^d - 8891.8 (R^2 = 0.9997).

3. Results and discussion

3.1. Surface modification of silica

There are only few studies were a controlled partial grafting of the surface are realized because in many cases only the full coverage of the surface is needed. Nevertheless it is interesting to have characterization methods able to assess the efficiency of the grafting procedure. The adsorption isotherm from solution is determined in order to control the amount of HTS molecules deposited on the silica surface. The carbon mass measurement

used to estimate the equilibrium concentration of HTS ($[HTS]_{eq}$) and the quantity of adsorbed HTS (Q_{ads}) allows to draw the adsorption isotherm represented in Fig. 2.

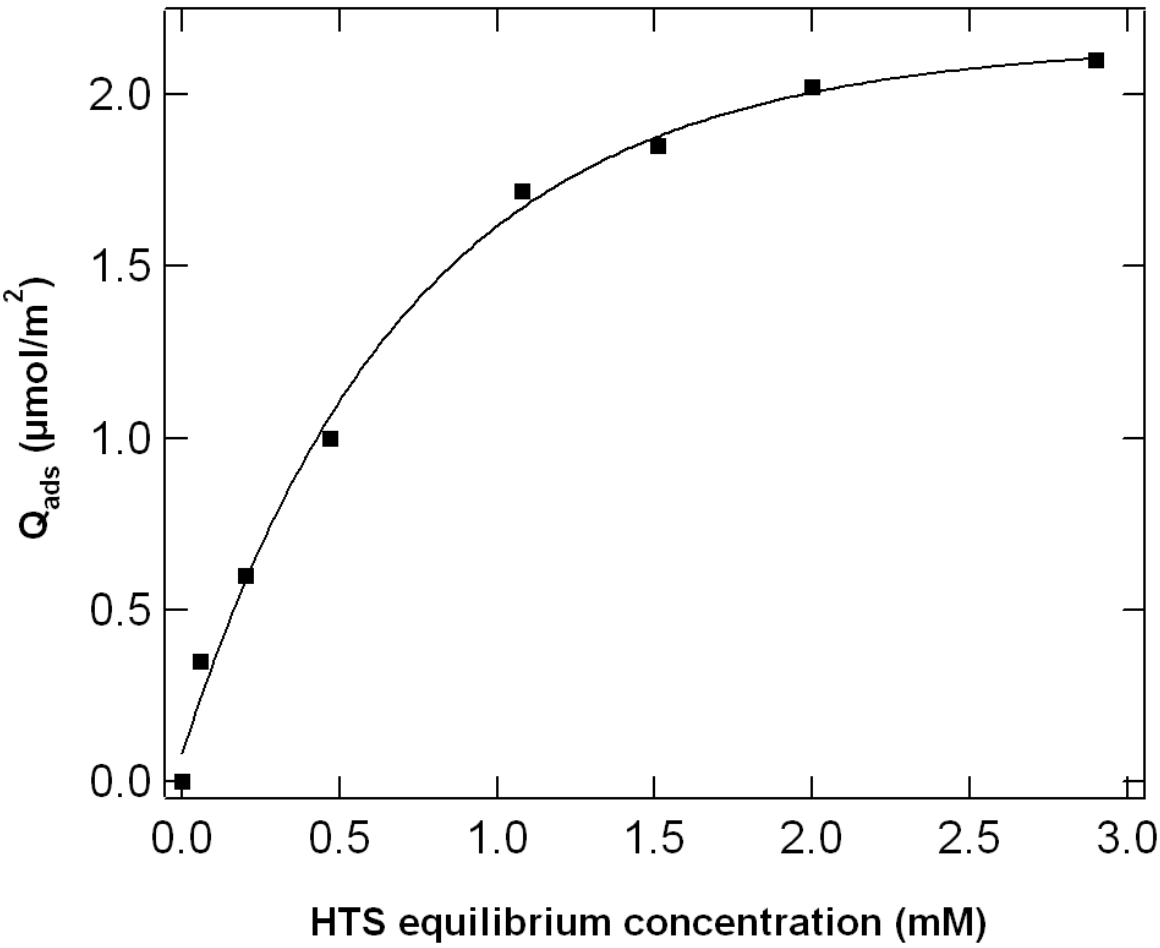


Fig. 2. Adsorption isotherm of HTS on Silica OX50.

The HTS adsorbed amount increases with the HTS concentration at equilibrium up to a pseudo-plateau that can be observed for an adsorbed amount of 2.1 µmol/m^2 ± 0.3 µmol/m^2. The plateau value is reached at around 2 mM HTS equilibrium concentration. This corresponds to an HTS initial concentration higher than 3 mM. The isotherm does not have a pronounced high-affinity character.

BET measurements are also performed to confirm the efficiency of the grafting procedure. The Fig. 3 shows the superposition of three nitrogen adsorption isotherms performed on bare and modified silica with HTS initial concentrations of 1 mM (Q_{ads} = 1µmol/m^2) and 4 mM. (Q_{ads} = 2.1 µmol/m^2).

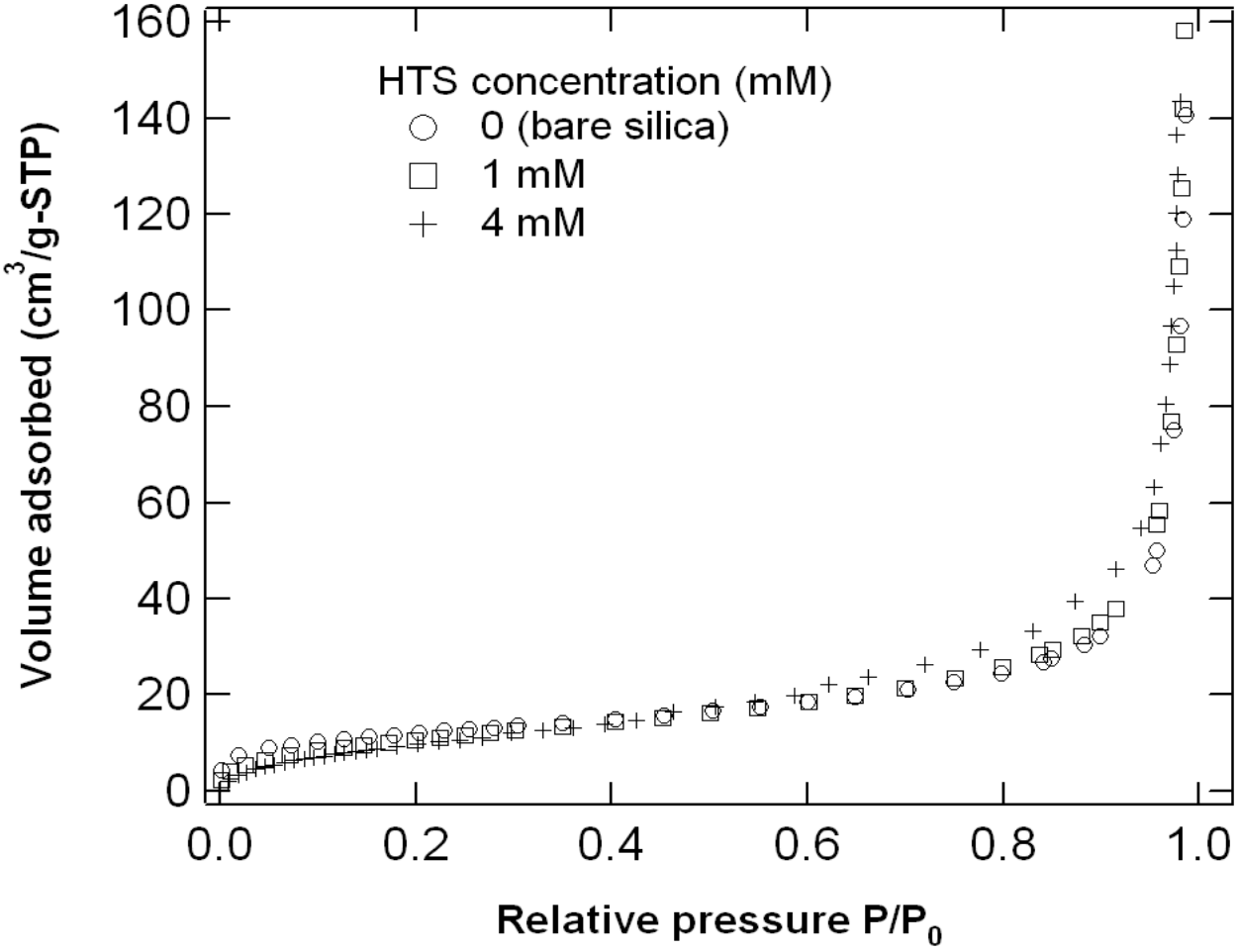


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms issued form non continuous volumetry for bare silica and modified silica samples. The desorption curves roughly superimpose to adsorption isotherms and are not shown here for clarity reasons.

The isotherms collapse to a single curve in the multilayers domain ($P \approx P_0$) indicating the absence of change in the molecular rearrangement or textural composition with chemical modification. The specific surface area and the energy constant C_{BET} are listed in Table 1.

Q_{ads} (µmol/m^2)	0	0.35	1	1.85	2.02	2.1
C_{BET}	159	63	37	33	27	21
Specific area (m^2/g)	42.9±3.7	42.8±1.3	41.3±2	40.5±2.3	40.1±1.4	40.4±2

Table 1. BET parameters. Data collected from nitrogen adsorption isotherms using BET method. Q_{ads} refers to the quantity of HTS adsorbed on silica and C_{BET} to the energy constant.

No significant change in the BET surface area of the modified SiO_2 (42.9 ± 3.2 m^2/g) is observed regardless of the initial HTS concentration. However the chemical change of the surface is highlighted by the decrease in the C_{BET} constant with amounts adsorbed of HTS at the surface which is classically when organics are present one minerals surface. Hydroxyl

groups are substituted with hydrophobic HTS molecules. In fact, the C_{BET} parameter gives an indication on the adsorbate/adsorbant interaction according to:

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_{ads} - E_{liq}}{kT}\right) \quad (12)$$

where E_{ads} is the energy of a molecule adsorbed in the first layer, whereas E_{liq} is the adsorption energy in the other layers identified to the liquefaction energy. The determination of the C_{BET} value has been proposed recently as a method to assess the surface polarity of the silica surface. The parameter C_{BET} is high for polar surfaces and low for non-polar surfaces that can be obtained by passivation [38] or by dehydration [39]. This can be reached by removing surface hydroxyl groups, under heating for example, or by condensing surface hydroxyl groups with molecules such as alkyl ethoxysilanes or alkylchlorosilanes yielding alkyl chains attached to the surface [38].

3.2. Low-pressure argon and nitrogen adsorption

The DIS method is set for the decomposition of isotherm derivative curves into many local isotherms or energy peaks. It enables us to follow the evolution of the surface heterogeneity in the course of the surface modification. Argon is an inert and nonpolar gas and will interact with adsorbent sites by van der Waals nonpolar London forces. On the contrary, nitrogen is a bimolecular gas and will interact with adsorbent sites by both van der Waals nonpolar London forces and charge-induced dipolar Debye effects. The modeled derivatives are presented as distribution function after subtraction of multilayer contribution. The derivative adsorption isotherms obtained with argon (Fig. 4a) and nitrogen (Fig. 4b) are depicted in Fig. 4.

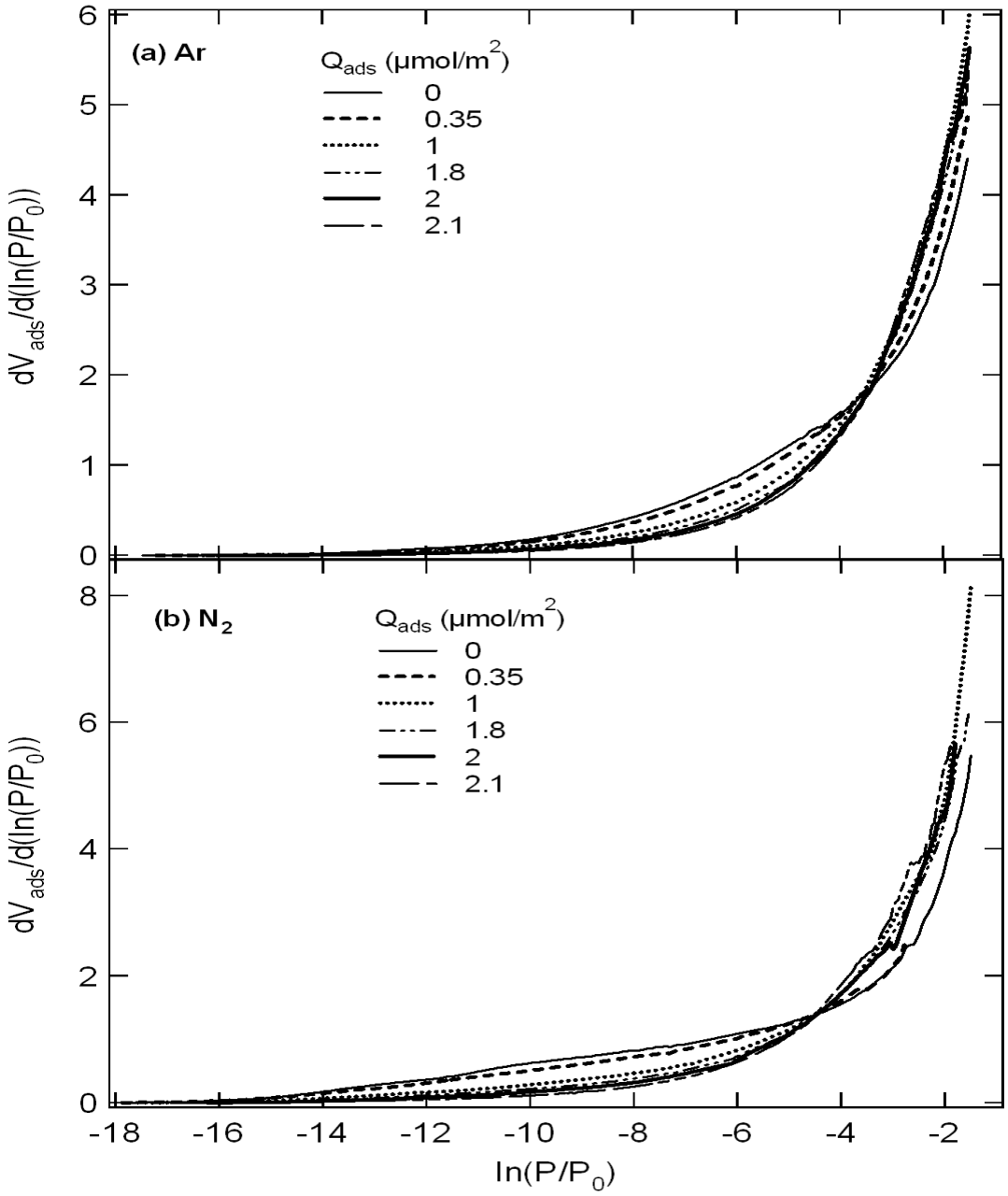


Fig. 4. Comparison of (a) argon and (b) nitrogen adsorption derivative isotherms obtained on silica modified with different amount of HTS.

The results suggest that adsorption energies lie mainly in low energy range. No peak is observed for undersaturarion below ca 2-3 kT. This was previously reported for silica [13,27]. For both gases, the derivatives adsorption isotherms are very similar for all the samples in a high energy domain up to $\ln(P/P_0) = -13$ kT for Argon and $\ln(P/P_0) = -14$ kT for Nitrogen, respectively. The derivatives adsorption isotherms then diverge for low energies due to the decrease of gas adsorbed amounts with HTS loading. The HTS adsorption of amounts greater than or equal to 2 µmol/m^2 lead to an exponential shapes for the derivative

curves typical of low-energy solid surfaces totally covered with organic molecules [30,31]. Such shapes suggest that silica modified with maximum quantity of 2.1 μmol/m^2 can be considered as a reference of OX50 fully covered with HTS molecules.

Further investigation focusing on surface heterogeneity is presented in Fig. 5 and Fig. 6. These figures show respectively the adsorption derivatives of argon (Fig. 5) and nitrogen (Fig. 6) isotherms with their decomposition for different HTS adsorbed amounts. To obtain qualitative and quantitative information on the adsorption energy distributions, the DIS method is applied using the following strategy [31]: the reference curves of bare silica [Fig. 5 (a) and Fig. 6(a)] and that for modified with maximum quantity of 2.1 μmol/m^2 [Fig. 5 (f) and Fig. 6(f)] are modeled to obtain representative domains for the bare and HTS-coated silica surfaces respectively. In the low energy range, the multilayer Dubinin-Astakhov (MDA) equation was preferred to BET-Hill local isotherm, in the case of HTS-coated silica, as it offers more flexibility for the analysis of non-symmetrical derivatives [31,32]. Samples modified with intermediate concentrations of HTS [Fig 5 (b-e)] and [Fig 6 (b-e)] are then modeled by using the bare and HTS-coated silica local isotherms keeping the fitting parameters other than the local monolayer capacities, i.e. the heights of the corresponding peaks, constant.

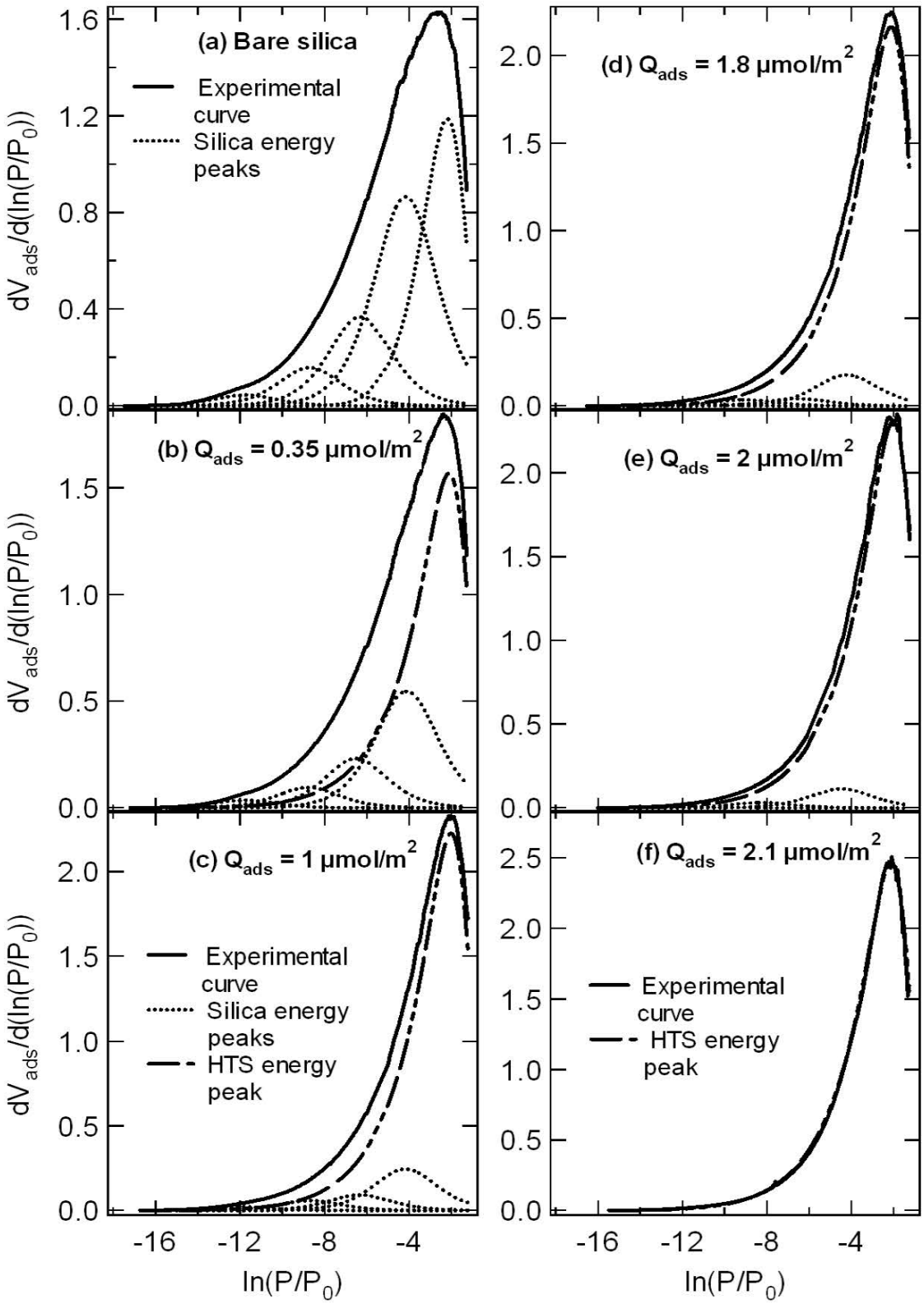


Fig. 5. Experimental derivative argon adsorption obtained at 77 K on (a) bare silica, (b) modified with HTS at 0.25 mM, (c) 1 mM, (d) 2.5 mM, (e) 3 mM and (f) 4 mM with their decomposition using the derivative isotherm summation using the derivative isotherm summation (DIS) with BET-Hill amd Dubinin-Astakhov method.

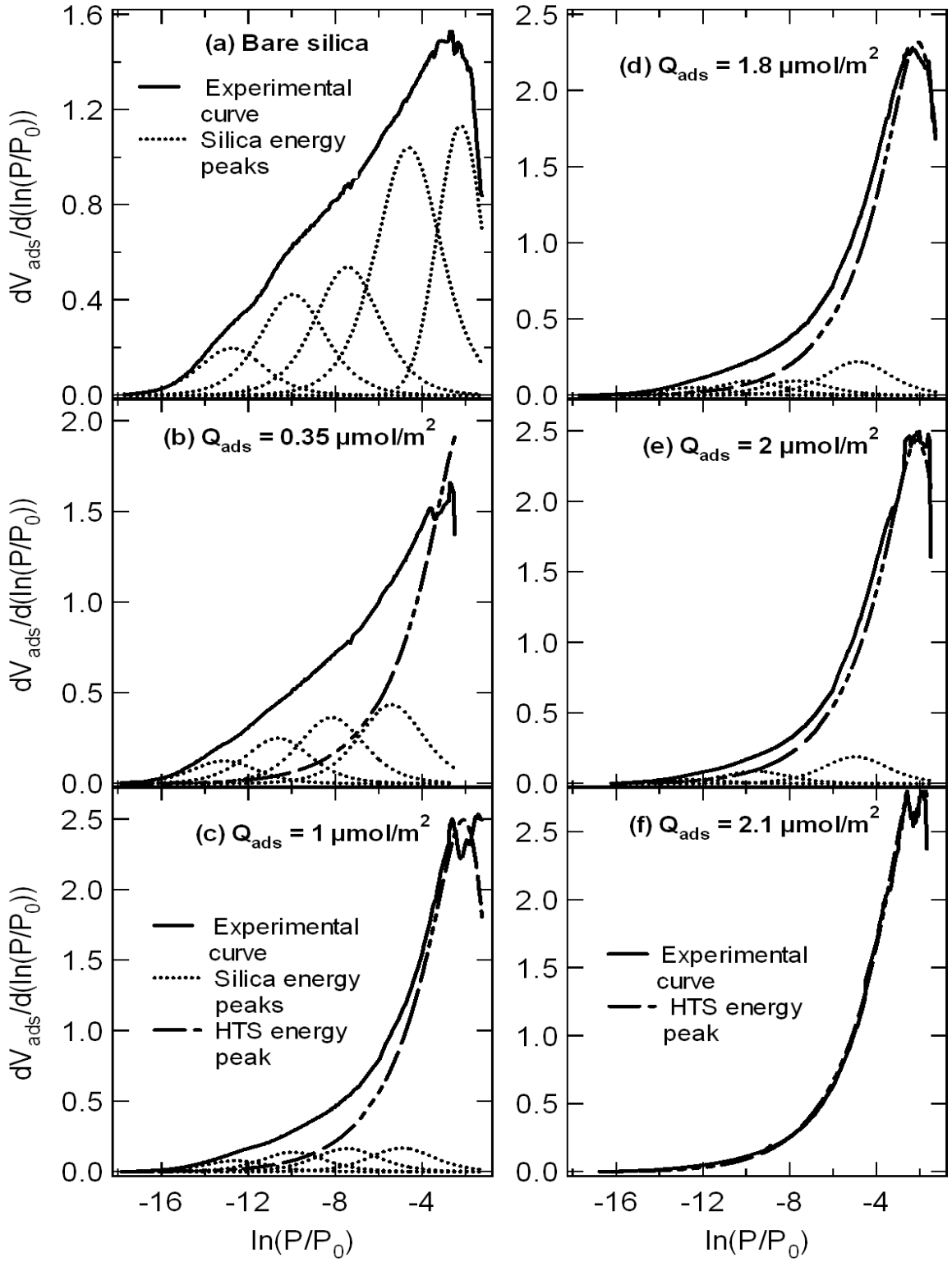


Fig. 6. Experimental derivative nitrogen adsorption obtained at 77 K on (a) bare silica, (b) modified with HTS at 0.25 mM, (c) 1 mM, (d) 2.5 mM, (e) 3 mM and (f) 4 mM with their decomposition using the derivative isotherm summation using the derivative isotherm summation (DIS) with BET-Hill amd Dubinin-Astakhov method.

For argon and nitrogen adsorptions, bare silica derivatives are modeled with one local isotherm of low energy while four local isotherms are necessary to obtain accurate modeling

of the adsorption at medium and high energy. The derivatives of HTS-coated with maximum quantity of 2.1 µmol/m^2 are modeled with one local isotherm of low energy using MDA equation. For samples modified with intermediate concentrations, one local isotherm of low energy modeled according to MDA method and four at higher energies are necessary in the decomposition process of the derivative isotherms. Results of DIS decomposition are collected in Tables 2 and 3.

Argon	Q_{ads} (µmol/m^2)	0	0.35	1	1.85	2.02	2.1
	$\ln(P/P_0)$	-11.8	-11.8	-11.8	-11.8	-11.8	-
Domain 1	V_m (cm^3/g)	0.2	0.2	0.09	0.04	0.03	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	$\ln(P/P_0)$	-8.7	-8.8	-8.7	-9.1	-8.3	-
Domain 2	V_m (cm^3/g)	0.6	0.4	0.24	0.14	0.13	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	$\ln(P/P_0)$	-6.3	-6.5	-6.3	-6.5	-	-
Domain 3	V_m (cm^3/g)	1.5	1.1	0.37	0.17	-	-
BET	w/kt	0	0	0	0	-	-
	$\ln(P/P_0)$	-4	-4	-4	-4.1	-4.4	-
Domain 4	V_m (cm^3/g)	3.03	2.3	0.98	0.71	0.46	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	$\ln(P/P_0)$	-2.3	-2.3	-2.3	-2.3	-2.3	-2.1
Domain 5	V_m (cm^3/g)	4.95	5.23	7.4	7.32	7.72	8.2
MDA	w/kt	0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	r	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Specific area DIS (m^2/g)		37.9	33.3	33.7	31.1	30.8	30.4

Table 2. DIS analysis. Main parameters obtained from the application of DIS method to Ar adsorption at 77 K on silica.

Nitrogen	Q_{ads} (µmol/m^2)	0	0.35	1	1.85	2.02	2.1
	ln(P/P$_0$)	-12.8	-13.1	-12.6	-12.4	-12.6	-
Domain 1	V_m (cm^3/g)	0.8	0.5	0.32	0.21	0.12	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	ln(P/P$_0$)	-10	-10.7	-10	-9.9	-10	-
Domain 2	V_m (cm^3/g)	1.68	1.00	0.56	0.37	0.35	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	ln(P/P$_0$)	-7.4	-8.2	-7.7	-7.7	-	-
Domain 3	V_m (cm^3/g)	2.18	1.46	0.66	0.38	-	-
BET	w/kt	0	0	0	0	-	-
	ln(P/P$_0$)	-4.9	-5.40	-4.9	-4.8	-4.9	-
Domain 4	V_m (cm^3/g)	2.64	1.77	0.67	0.88	0.76	-
BET	w/kt	0	0	0	0	0	-
	ln(P/P$_0$)	-2.5	-3.7	-2.3	-2.7	-2.2	-2.4
Domain 5	V_m (cm^3/g)	5.11	7.6	9.3	8.9	9.28	10.25
MDA	w/kt	0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.4
	r	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Specific area DIS (m^2/g)		54.6	53.7	51.2	47.3	45.9	44.8

Table 3. DIS analysis. Main parameters obtained from the application of DIS method to N_2 adsorption at 77K on silica.

The argon and nitrogen adsorption characteristics show clearly that the most affected parameter is the maximum adsorbed quantity. The amount of gas adsorbed on the high energy sites decreases with amount of HTS adsorbed whereas the amount adsorbed on low energy site increases with amount of HTS adsorbed. It is interesting to note that the nitrogen DIS surface for bare silica is 54.6 m^2/g and 44.8 m^2/g for samples modified with maximum quantity of 2.1 µmol/m^2 while that obtained according to nitrogen step by step BET analyses are 42.9 m^2/g and 40.4 m^2/g, respectively. The BET method for calculating the monolayer capacity, fail for very heterogeneous surfaces particularly when low energy adsorption sites are present on the surface. In that context, the DIS method allows to take into account low energy sites giving higher values than BET for the total monolayer capacity (V_m). The difference between argon and nitrogen surface areas (37.9 m^2/g for bare silica and 30.4 m^2/g for samples modified with 2.1 µmol/m^2 is frequently observed in the case of solids of low energy [18,27]. This may be explained by the fact that at 77 K, the surface free energy of condensed phase is higher for argon than that of nitrogen. In such conditions very low energy sites are probed by gaseous nitrogen but not with gaseous argon.

At this stage of monolayer capacity analysis, it is interesting to follow up the evolution of surface energetic heterogeneity which occurs in the course of the chemical reaction. For intermediary samples prepared with HTS quantity adsorbed of 0.35 µmol/m^2 to 2 µmol/m^2, the adsorbed quantity of nitrogen or argon (V_{HTS}) on the low energy domain 5 is due to HTS

surfaces and remaining low energy sites of uncovered silica surfaces. It is first necessary to evaluate the adsorbed amount on such low energy silica surface $V_{Si\text{-}LE}$. For that purpose, adsorption isotherms on native silica are used to derive the ratio 'α' of high energy sites (domains 1 to 4) to low energy site (domain 5):

$$\alpha = \frac{\sum_1^4 V_{m_i}}{V_{m_5}} \tag{14}$$

For all samples, it is then possible to calculate V_{Si-LE} according to

$$V_{Si-LE} = \alpha \times \sum_1^4 V_{m_i} \tag{15}$$

This allows the estimation of the total adsorbed quantity on the silica sites V_{Silica}:

$$V_{Silica} = V_{Si-LE} + \sum_1^4 V_{m_i} = (1+\alpha) \sum_1^4 V_{m_i} \tag{16}$$

One can then calculate V_{HTS} the quantity adsorbed on HTS:

$$V_{HTS} = \sum_1^5 V_{m_i} - V_{Silica} \tag{17}$$

The calculated results are presented in Fig. 7.

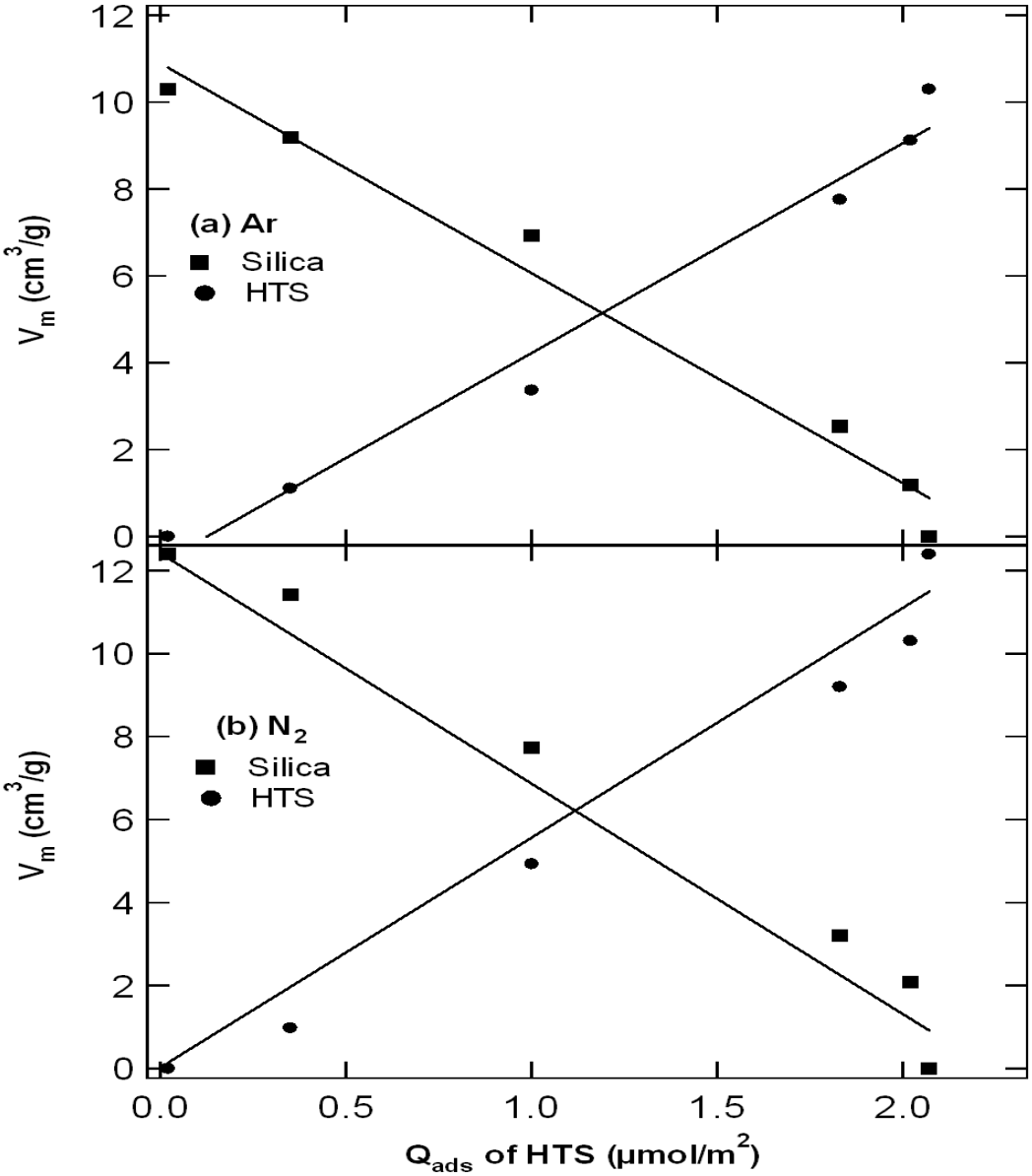


Fig. 7. Evolution of silica and HTS monolayer capacities (V_m) as a function of the HTS adsorbed amount onto silica for: (a) argon and (b) nitrogen probes.

This figure shows that, the remaining silica surface area decreased linearly while the HTS surface area increased linearly with the amounts of HTS adsorbed onto the surface. Such linear relationships validate thereby, the proposed modeling strategy for both argon and nitrogen. Similar results were reported by other groups [31]. Consequently, it becomes possible to determine the HTS monolayer capacity from these plots when silica lines cut the x axis around 2.2 µmol/m^2 for argon and around 2.25 µmol/m^2 for nitrogen (Fig. 7).

The adopted strategy of analysis allows us to go even further by calculating the HTS surface coverage emerged from argon and nitrogen derivative curves respectively according to:

$$surface\ coverage(\%) = \frac{V_{HTS}}{\sum_1^5 V_{m_i}} \times 100 \quad (18)$$

The obtained results for argon and nitrogen are compared to the HTS adsorption isotherm (Fig. 8).

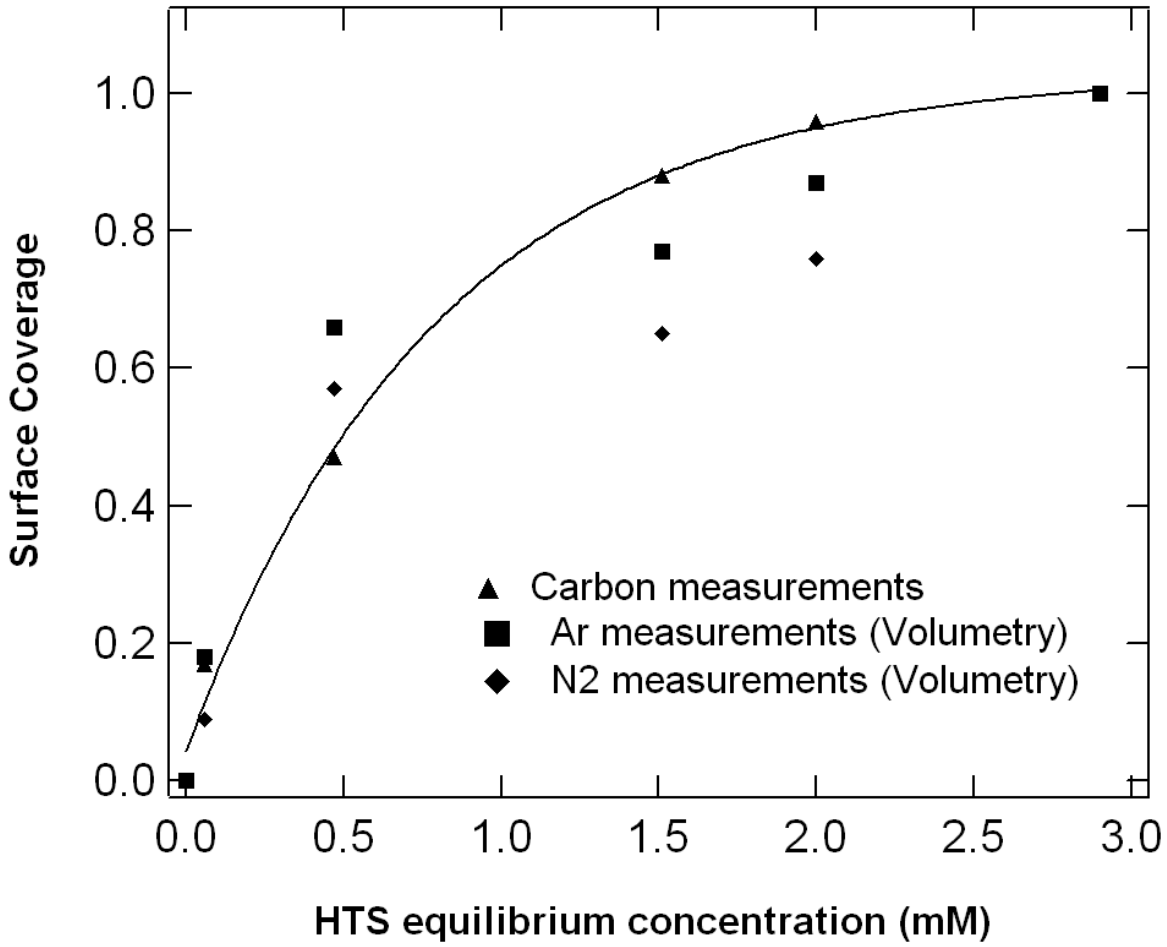


Fig. 8. Superposition of the HTS surface coverage isotherms issued from carbon mass measurements and volumetry experiments (Ar and N_2).

This curve confirms that DIS modeling yields consistent information on HTS and silica surface areas. The obtained agreement between the two techniques validates the adopted strategy once again. It also suggest that for nitrogen and argon the surface of HTS modified silica samples can be considered as a patchwork of silica and HTS surfaces.

3.3. Inverse gas chromatography: assessment of dispersive interaction

The IGC method is utilized to determine the dispersive surface energy (γ_s^d) of various samples prepared. The focus of this part is to study the effect of the HTS surface modification on the dispersive surface energy. Recall that γ_s^d is determined from the slope of the linear

plot of RTlnVn versus ($a\sqrt{\gamma_l^d}$) (Fig. 1). The Experiments were performed at 393 K. such high temperature is usually used for the estimation of γ_s^d [14,17,20]. Fig. 9 displays the dispersive surface energy of silica as a function of the HTS adsorbed amount (Q_{ads}) for different temperatures ranging from 293 to 393 K [3,14].

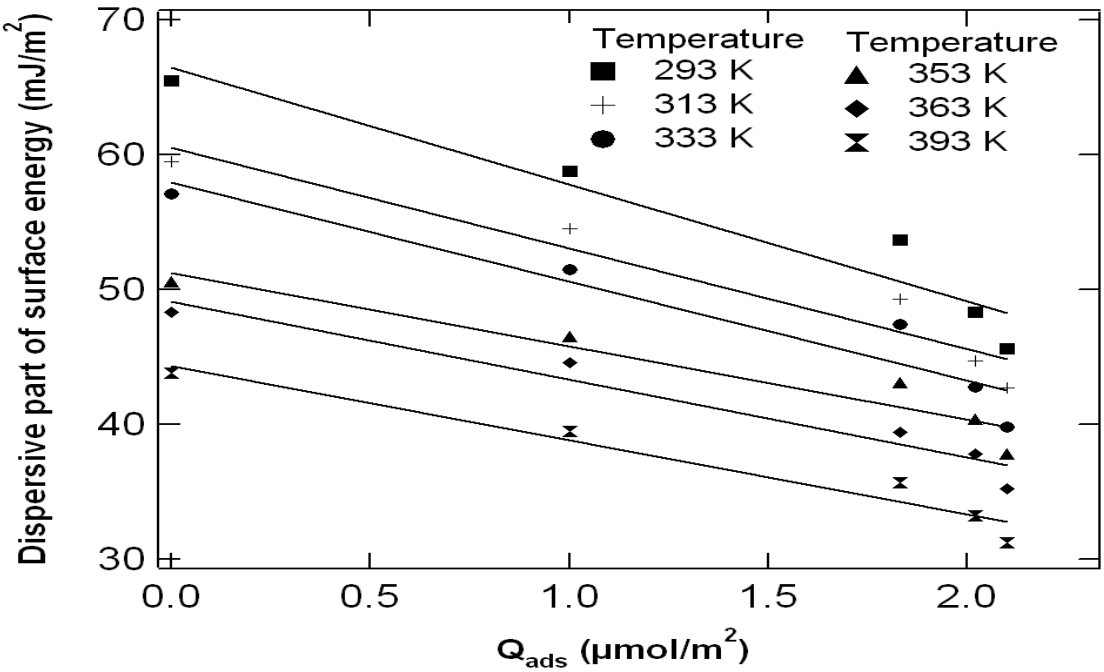


Fig. 9. Inverse gas chromatography. Influence of the quantity adsorbed of HTS on silica surface (Q_{ads}) on the dispersive part of the surface energy (γ_s^d) at different temperatures T. The lines represent the best linear fits given by γ_s^d = - 8.67 Q_{ads} + 66.42 (R^2 = 0.924) for T = 293 K; γ_s^d = - 7.49 Q_{ads} + 60.54 (R^2 = 0.924) for T = 313 K; γ_s^d = - 7.36 Q_{ads} + 57.93 (R^2 = 0.906) for T = 333 K; γ_s^d = - 5.42 Q_{ads} + 51. 20 (R^2 = 0.916) for T = 353 K; γ_s^d = - 5.79 Q_{ads} + 49.10 (R^2 = 0.942) for T = 363 K and γ_s^d = - 5.51 Q_{ads} + 44.33 (R^2 = 0.946) for T = 393 K.

All the curves show the same trend. For a fixed temperature, the data points fall on a single line indicating that γ_s^ddecreases linearly with the quantity adsorbed of HTS on silica surface Q_{ads}. For instance, at T = 393 K, it is observed that γ_s^ddecreases from 43.8 mJ/m^2 for bare silica to 30.8 mJ/m^2 for silica modified with maximum HTS quantity of 2.1 µmol/m^2. Other research groups have observed a similar decrease of γ_s^d when hydrophobic organic molecules are anchored on silica surface [20]. In the present study, HTS molecules are bonded to the surface via reaction with hydroxyl groups. On the basis of this modification, an alkyl group of 16 carbons is generated on silica surface. The reduction of hydroxyl groups coupled to the hydrophobic character of the anchored HTS molecules lead to a less polar surface.

At this stage it becomes interesting to compare the values of γ_s^d estimated with IGC to those reported in chapter IV using the capillary rise technique at room temperature. It is then necessary to determine γ_s^dat lower temperatures for IGC since capillary rise experiments were carried out at room temperature (T ≈ 293 K). Due to experimental difficulties in the IGC apparatus, experiments cannot be performed directly at 293 K. However, IGC measurements were recorded at 313 K, 333 K, 353 k, 393 K and 393 K. Fig. 10 shows the evolution of the dispersive surface energy of silica as a function of the temperatures for several quantity adsorbed of HTS on silica surface.

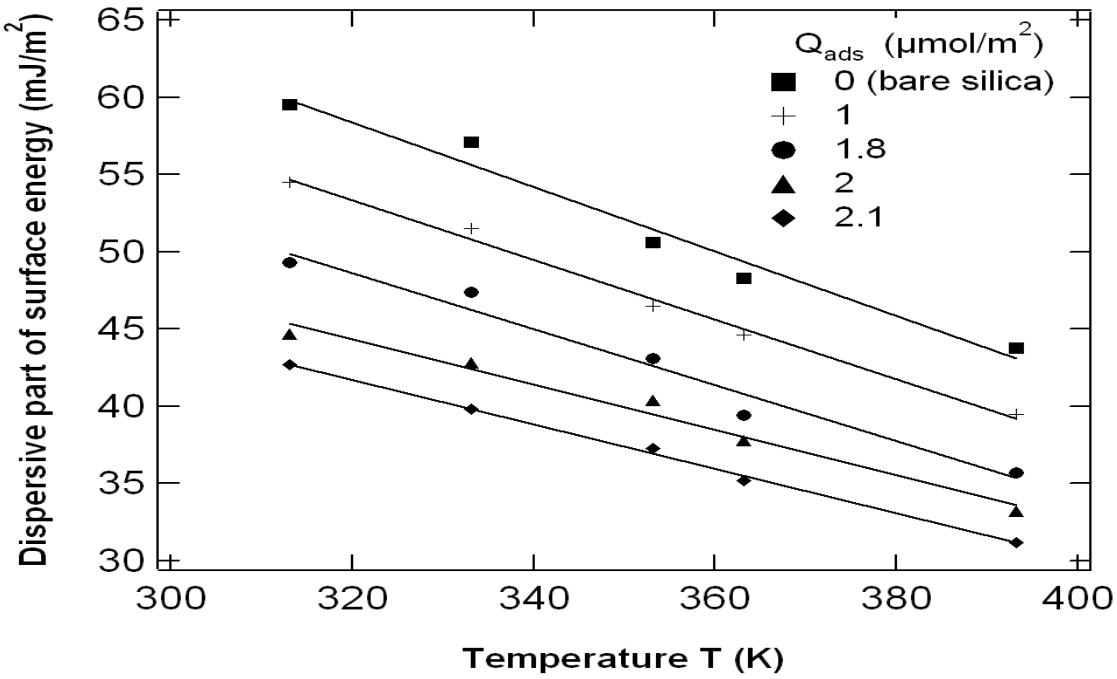


Fig. 10. Inverse gas chromatography. Dependency of the dispersive part of the surface energy (γ_s^d) on the experimental temperature (T) of IGC for different HTS quantities adsorbed on silica surface (Q_{ads}). The lines represent the best linear fits given by γ_s^d = - 0.19 T + 121.37 (R^2 = 0.957) for Q_{ads} = 0 (bare silica); γ_s^d = - 0.19 T + 115.16 (R^2 = 0.982) for Q_{ads} = 1 µmol/m^2; γ_s^d = - 0.18 T + 106.75 (R^2 = 0.957) for Q_{ads} = 1.8 µmol/m^2; γ_s^d = - 0.14 T + 91.89 (R^2 = 0.974) for Q_{ads} = 2 µmol/m^2 and γ_s^d = - 0.14 T + 87.96 (R^2 = 0.997) for Q_{ads} = 2.1 µmol/m^2.

One can observe that γ_s^d, for each sample, decreases linearly with the temperature. Other groups reported a similar decrease of the dispersive component of surface energy with temperature for various powder solids [40]. At this stage, the calculation of γ_s^dat 293 K can be extrapolated using the equations of each curve reported in Fig. 10. Each curve leads to the value of γ_s^dat 293 K for a given HTS surface coverage (Q_{ads}). The calculated results are collected in Table 4.

Q_{ads} (µmol/m^2)	0	1	2.02	2.1
γ_s^d (mJ/m^2) / IGC	65.5	58.8	48.3	45.6
γ_s^d (mJ/m^2) / Capillary rise	41.1	38.8	36.1	35.8

Table 4. Dispersive component of surface energy estimated with capillary rise and IGC experiments at 293 K.

The table presents all the data, including the measurements using the capillary rise technique. The dispersive component of surface energy γ_s^d estimated with the IGC technique at 293 K decreases from 65.5 mJ/m^2 for bare silica to 45.6 mJ/m^2 for that modified with 2.1 µmol/m^2. It decreases also from 41.1 mJ/m^2 to 35.8 mJ/m^2 respectively when obtained with capillary rise technique (Table 4). Other research groups indicated that the IGC gives higher γ_s^d values but similar to those estimated with wetting experiments [41,42] which is the case for capillary rise technique. Used as a nanoscopique technique, the IGC offers the advantage to study directly the intermolecular interaction at the solid-gas interface with a better surface cleaning of particles than for capillary rise measurements. In that sense, physicochemical properties can be considered as determined with a higher accuracy with the IGC. In another way, systematic higher values obtained with IGC can be attributed to the adsorption of extremely diluted probe molecules on the higher-energy sites within the solid's energy sites distribution, leading to higher values of surface energy [42,43]. In the present case argon adsorption isotherms have shown a low amount in high energy adsorption sites for non-polar probes and the evolution of argon derivatives towards lower energies of adsorption is consistent with the decrease of dispersive surface energy with HTS grafting. In addition, the difference between IGC and capillary rise decreases when the amount of grafted HTS increases, suggesting the decrease in high energy surface sites, which is also consistent with the evolution of argon adsorption isotherms.

Finally, one can observe that volumetry and IGC analyses suggest that the decrease of surface free energy of OX 50 is related to the increasing of quantity adsorbed of HTS molecules on silica surface. As previously discussed, this can be attributed to the substitution of polar hydroxyl groups by HTS molecules.

4. Conclusion

The aim of this work was to study the different aspects of surface heterogeneity affected by chemical modification qualitatively and quantitatively by volumetry experiments and the

dispersive component of surface energy by inverse gas chromatography. Low pressure quasi-equilibrium adsorption of argon and nitrogen on modified surfaces provided an indirect way for following adsorption phenomena on silica surface at the solid-liquid interface. This approach enables us to determine the real monolayer capacities and then to distinguish differences between silica surfaces and HTS surface coverage. DIS modeling of the distribution functions of condensation give access to follow the evolution of the different energy sites when grafting organic molecules. The high energy sites collapse to lower values of monolayer capacity with amounts of HTS adsorbed on the surface. It was possible to show that the most affected surface for HTS molecules was the higher energetic for both gases. For both gases, The contribution of HTS surfaces increases with amounts adsorbed on the surface while the contribution of that of silica decreses in the course of the chemical reaction. The curve for samples prepared with maximum HTS quantity of 2.1 μmol/m^2 is simulated with one local isotherm of low energy indicating a totally covered surface with HTS molecules. The quantity adsorbed at maximum coverage was 2.2 μmol/m^2 and 2.25 μmol/m^2 estimated with argon and nitrogen respectively.

IGC has been shown to be a useful technique in this study. Chemical modification of silica OX50 surface results in important changes of its surface properties. They were investigated by the determination of dispersive component of surface free energy. Anchored with 16 carbon alkyl groups, HTS molecule confers less polar characteristics to the surface by reaction with superficial hydroxyl groups. At 293 K, Lifshtiz-van der Waals component of surface energy decreases from 65.5 mJ/m^2 for bare silica to 45.6 mJ/m^2 for samples modified with maximum HTS quantity of 2.1 μmol/m^2. A good agreement between the quantity adsorbed of HTS and the decreasing of dispersive surface energy was observed. These values were compared to other estimated with capillary rise technique decreasing from 41.4 mJ/m^2 for bare silica to 35.8 mJ/m^2 for samples prepared with maximum HTS quantity of 2.1 μmol/m^2.

Finally, the quasi-equilibrium and low-pressure adsorption technique accompanied with IGC presented efficient tools to scan the energetic profile of the surface at the molecular scale. It was possible to follow qualitatively and quantitatively the surface heterogeneity evolution in the course of chemical reaction. Both showed a decrease in the surface energy. In that sense, a less energetic surface is elaborated when increasing the amounts of HTS grafted to the silica surface.

References

[1] F. Xi, J. Wu, Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent, J. Chromatogr. A 1057 (2007) 41-47.

[2] W. Wasiak, I. Rykowska, A. Voelkel, Ketoimino groups as silica surface modifiers, J. Chromatogr. A 969 (2002) 133-141.

[3] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, Characterization and chemical modification of the silica surface, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 93, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[4] L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic Groups, Colloids Surf. A 154 (1999) 285–294.

[5] J.J. Sagiv, Organized monolayers by adsorption. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 92–98.

[6] N.R.E.N. Impens, P. van der Voort, E.F. Vansant, Micropor. Mesopor. Mater. 28 (1999) 217.

[7] A. Karli, G. Larsen, Catal. Lett. 77 (1–3) (2001) 107.

[8] M.D. Skowronska-Ptasinska, M.L.W. Vorstenbosch, R.A. van Santen, H.C.L. Abbenhuis, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (4) (2002) 637.

[9] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, J. Catal. 189 (1) (2000) 40.

[10] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, Effect of the reaction conditions on the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by silica-supported titanium derivatives, J. Catal. 204 (2001) 146-156.

[11] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, Appl. Catal. A Gen. 245 (2) (2003) 363-376.

[12] F.Villiéras, J.M. Cases , M. François, L. Michot, F. Thomas, Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, Langmuir 8 (1992) 1789-1795.

[13] F. Villiéras, L.J. Michot, J.M. Cases, I. Berend, F. Bardot, M. François, G. Gérard, J. Yvon, In: Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces, Rudzinsky W., Steele W.A., Zggrablich G. (Eds), Elsevier, Amesterdam, (1997) 573.

[14] T. Hamieh and J. Schultz, New approach to characterize physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution, Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces, Journal of Chromatography A 969 (2002) 17-25.

[15] T. Hamieh, J. Toufaily, M.B. Fadlalah, Study of superficial properties of some polymers and oxides, Advanced Powder Technol. 14 (2003) 547-558.

[16] L. Cossarutto, C. Vagner, G. Finqueneisel, J.V. Weber, T. Zimny, Surface free energy (γ_s^d) of active carbons determined by inverse gas chromatography: influences of the origin of precursors, the burn off level and the chemical modification, Applied surface Science 177 (2001) 207-211.

[17] M. Ruckirem, A. Inayat, D. Enke, R. Glaser, W.-D. Einicke, R. Rockmann, Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica, Colloids and surfaces 357 (2010) 21-26.

[18] M. Chamerois, Ph.D. Thesis, University of Nancy, France, 2000.

[19] H. Ridaoui, J.B. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gotteschalk-Gaudig, A.P. Legrand, Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: Influence of grafting ratio and temperature, Colloids Surf. A 330 (2008) 80-85.

[20] J.B. Donnet T.K. Wang, Y.J. Li, H. Balard, G.T. Burns, Characterization of silica xerogels surfaces by inverse gas chromatography (IGC), Rubber Chem. Technol. 73 (2000) 634-646.

[21] G.E. Beredensen, L. de Galan, Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phase for reversed-phase liquid chromatography, J. Liq. Chromatogr. 1 (1978) 561-586.

[22] Brunauer. S., Emmet P. H., Teller E., Adsorption of gases in intermolecular layers, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

[23] Gregg S. J., Sing K. S. W., Adsorption, surface area and porosity, second edition, Academic Press, London (1982) p 303.

[24] J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Brokhoff, A. Van Der Heuvel, Th. J. Osinga, The t-curve of multimolecular N_2 adsorption, J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405-414.

[25] F.Villiéras, J.M. Cases , M. François, L. Michot, F. Thomas, Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, Langmuir 8 (1992) 1789-1795.

[26] L.J. Michot, M. François, J.M. Cases, Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure, Langmuir 6 (1990) 677.

[27] F. Villiéras, R. Leboda, B. Charmas, F. Bardot, G. Gérard, W. Rudzinski, High resolution argon and nitrogen adsorption of the surface heterogeneity of carbosils, Carbon 36 (1998) 1501-1510.

[28] W. Rudzinski, R. Charmas, W. Piasecki, B. Prélot, F. Thomas, F. Villiéras and J. M. Cases, Calorimetric effects of simple ion adsorption at the silica/electrolyte interface: quantitative analysis of surface energetic heterogeneity, Langmuir 15 (1999) 5977-5983.

[29] F. Villiéras, M. Chamerois, F. Bardot, L. J. Michot, Wettability and Adhesion, Volume 2, K.L. Mittal Ed. (2002) 435-447, VSP, Utrecht.

[30] A. Saada, H. Gaboriau, S. Cornu, F. Bardot, F. Villiéras, J.P. Croué, Adsorption of humic acid onto a kaolinitic clay studied by high-resolution argon adsorption volumetry, Clay Minerals 38 (2003) 433-443.

[31] F. Villiéras, M. Chamerois, J. Yvon, J.M. Cases, Surface heterogeneity at the solid-gas interface of hydrophilic solids modified by water repellent molecules, Adsorption Sci. and Technol. 25 (2007) 561-571.

[32] F. Villiéras, L.J. Michot, F. Bardot, J.M. Cases, M. François, W. Rudzinski, An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, Langmuir 13 (1997) 1104-1117.

[33] J.R. Conder, C.L. Young, physical Measurements by Gas Chromatography, J. Wiley, New York, 1979.

[34] F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 40.

[35] T. Hamieh and J. Schultz, New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution, Study of the transition temperatures of poly(methyl methacrylate) at various tacticities and of poly(methyl methacrylate) adsorbed on alumina and silica. Journal of Chromatography A 969 (2002) 27-36.

[36] T. Hamieh, M. Rezzaki, J. Schultz, Study of the transition temperatures and acid-base properties of poly (methyl methacrylate) adsorbed on alumina and silica, by using inverse gas chromatography technique, Colloids and Surfaces A 189 (2001) 279-291.

[37] F.M. Fowkes, J. Phys. Chem. 66 (1982) 382.

[38] D. Brunel, A. Cauvel, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Chiche, E. Garrone, New J. Chem. 24 (2000) 807.

[39] Philippe Trens, Renaud Denoyel, Jean Christophe Glez, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004) 93–98.

[40] Thèse M. Rezzaki, University Haute Alsace (UHA), Mulhouse, France, 1998.

[41] P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below Tg, Macromolecules 26 (1993) 6391-6396.

[42] B. Bilinski, L. Holysz, Some theoretical and experimental limitations in the determination of surface energy of siliceous solids, Powder Technol. 102 (1999) 120-126.

[43] J.C. Berg, in: D.A. Dillard, A.V. Pocius, M. Chaudhury (Eds.), Adhesion Science and Engineering, The Mechanics of Adhesion/Surfaces, Chemistry Applications, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 2002 (Chapter 1).

[44] T.Panczyk, F. Villiéras, W. Rudzinski, M. Pelletier, A.Razafitianamaharavo, A Quantitative Study of Solid Surface Heterogeneity Based on the Statistical Rate Theory for Analyzing Spectra of Controlled-Rate Thermal Analysis, Physical Chemistry and Chemical Physics 6 (2004) 3684-3693.

Supporting information.

Controlled rate thermal analysis (CRTA).

1. Experimental procedure

Thermal stability of HTS grafted on silica surface was studied using a lab-built setup. Prior to the experiment, the solid sample was outgassed under a residual pressure of 10^{-4} Pa at ambient temperature overnight. Pressures were measured using PKR 251 pressure sensors provided by Pfeiffer. The sample was heated up to 1000 °C. In the course of the heating process, the liberated gases are evacuated through a calibrated micro-leak and then detected using a Balzers mass spectrometer (QMS, QMA and QME 200 Pfeiffer Vacuum). The spectrometer allows the estimation of the relative quantity of each molecular alkyl chain produced due to the decomposition of the carbon chain found in the HTS molecules in the modified silica with respect to temperature [18,44].

2. Thermal stability of HTS grafting.

The CRTA experiments were carried out in order to demonstrate the thermal stability of the adsorbed HTS molecules in the temperature range from 20 to 1000 °C. Fig. 11 shows the relative masses (m/e) of some evacuated gases due to the thermal degradation of the HTS molecules anchored to the silica surface with respect to the temperature. The relative masses (m/e) corresponding to the HTS molecules are equal to, 41, 43, 69, and 97. These fragments are detected by the mass spectrometer at temperature higher than 400 ℃ in the range between 400 °C and 550 °C. This result confirms the thermal stability of HTS grafted at 120 °C which is the temperature for which all the analyses are performed. Furthermore, the spectrometer revealed the presence of water molecules (relative mass = 18) released in the same range of temperature. These molecules are associated to the alkyl chains present at the surface.

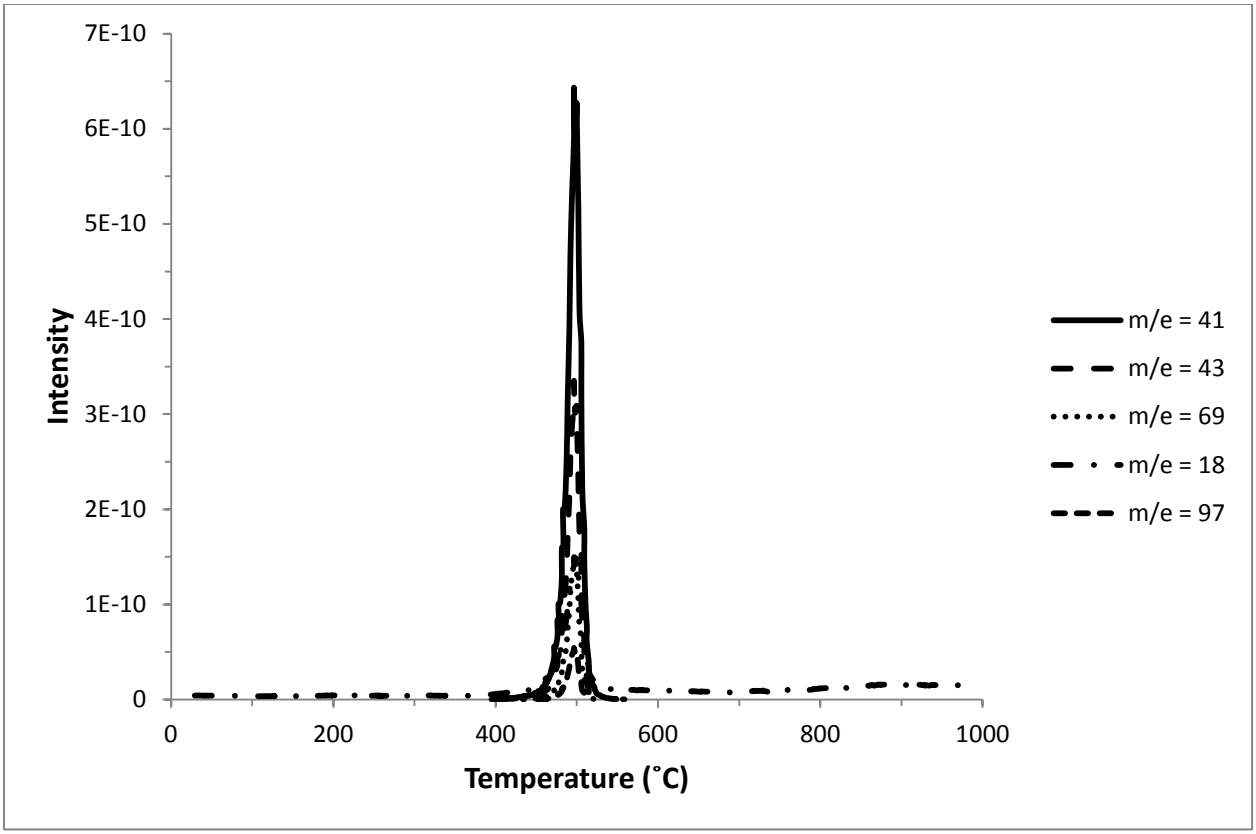


Fig. 1. Thermal stability of modified OX50 studied with CRTA.

V.3. Conclusion

L'analyse des propriétés superficielles à l'interface solide-gaz par volumétrie en très basse pression d'adsorption montre que le profil d'adsorption d'argon et d'azote change avec la quantité croissante d'HTS adsorbée à la surface de la silice. Ceci est traduit par une diminution dans le volume adsorbé à la monocouche (V_m) correspond aux sites les plus énergétique. Les analyses quantitatives des résultats donnent une quantité maximale de 2,2 µmol/m^2 estimée avec l'argon et 2,25 µmol/m^2 estimée avec l'azote. Ces valeurs sont en bon accord avec celle obtenue dans le premier article. L'isotherme de ces échantillons est modélisé avec un seul isotherme local de basse énergie suivant l'équation du Dubnin-Astakov. La surface devient de plus en plus recouverte avec l'HTS.

L'estimation de la composante dispersive de l'énergie de surface estimée avec la chromatographie gazeuse inverse (CGI) permet d'étudier les changements superficiels au cours de la réaction chimique en fonction de. On observe que γ_s^d diminue avec la quantité croissante d'HTS pour les différentes températures expérimentales réalisées au cours des manipes.

Finalement, La volumétrie d'adsorption point par point ne montre pas une modification significative dans la texture de la silice OX 50. Cependant on remarque que la constante énergétique 'C_{BET}' diminue aussi avec la modification chimique d'adsorption

On peut démontrer que ces techniques moléculaires se corrèlent dans le même sens de diminution d'énergie de surface. Ceci est en accord parfait avec les résultats estimés avec la montée capillaire qui est une méthode macroscopique.

Détermination de l'énergie de surface par AFM et mouillabilité

VI. Détermination de l'énergie de surface par AFM et mouillabilité

VI.1. Introduction

La connaissance des interactions intermoléculaires représente un moyen pour étudier plusieurs phénomènes microscopique comme la friction et l'adhésion [1]. Dans cette étude la microscopie à force atomique (AFM) est proposée pour déterminer la force d'adhésion hydrophobe entre une pointe modifiée chimiquement et wafers de silicium modifiées chimiquement hydrophile et hydrophobe, [2]. C'est une technique qui permet d'accéder, in situ, et à une échelle locale aux propriétés adhésives d'une surface. Le travail thermodynamique d'adhésion dans le cas d'un contact hydrophobe/hydrophobe et hydrophobe/hydrophile entre la pointe et les deux surfaces respectivement étudiées et par suite la composante dispersive de l'énergie de surface.

Classiquement, la détermination de l'énergie de surface s'effectue par mouillabilité. Cette méthode dépend en effet largement de la nature des liquides utilisés et ne représente la valeur de l'énergie de surface du solide que si le solide est apolaire, ce qui est rarement le cas. Dans le cas d'une surface hydrophile, la mesure est limitée à la monocouche d'eau adsorbée sur la surface et l'obtention de la composante polaire n'a pas de fondement théorique unaniment reconnu. Expérimentalement on mesure des interactions entre la goutte de liquide déposée et la monocouche d'eau en surface. Dans ce travail, l'AFM est utilisée pour déterminer les interactions entre la pointe et la surface analysée dans une cellule d'eau où la contribution de la force capillaire est éliminée.

A la fin de cet article une comparaison générale entre les différentes composantes de l'énergie de surface de la silice OX 50 (système nanométrique) et les surfaces planes des wafers de silicium (système millimétrique) modifiés chimiquement. Cet étude est réalisée en corrélant les différentes techniques nano et macroscopiques. Les paramètres qui peuvent qui peuvent affectés ces composantes sont aussi discutés.

[1] C. Dupont Gillain, B. Nysten, V. Hlady, P. G. Rouxhet, Atomic force microscopy and wettability study of oxidized patterns at the surface of polystene, J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 163-169.

[2] D. Alsteens, E. Dague, P. G. Rouxhet, A. R. Baulard, Y. F. Dufrêne, Direct measurement of hydrophobic forces on cell surfaces using AFM, Langmuir 23, (2007) 11977-11979.

VI.2. Determination of surface free energy components using atomic force microscopy (AFM) and wettability experiments: the case of hydrophobic/hydrophobic and hydrophobic/ hydrophilic contact

Haytham Alloul [a,b], Frédéric Villiéras [a*], Tayssir Hamieh [b], Thibault Roques-Carmes [c], Angelina Razafitianamaharavo [a], Odile Barrès [a], Mohamed-Baker Fadlallah [b], Gregory Francius [d], Joumana Toufaily [b,e]

[a] Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS, Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

[b] Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

[c] Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

[d] Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France.

[e] School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America

[*]Corresponding author:

Frédéric Villiéras , e-mail address: frederic.villieras@ensg.inpl-nancy.fr, Telephone: +33 3 83 59 62 89, Fax: +33 3 83 59 62 55

Abstract

The atomic force microscopy (AFM) was used for determine the dispersive component of surface energy (γ_s^d) for chemically modified hydrophobic and hydrophilic silicon wafers. In order to achieve that, the hydrophobic force of adhesion was measured between a chemically modified hydrophobic AFM tip and the studied surface (hydrophobic/hydrophobic and hydrophobic/hydrophilic contact). The technique is set as chemical force microscopy (CFM). AFM force-distance curves were carried out in contact mode within a water cell. It was possible, to calculate the work of adhesion in vacuum between the AFM tip and the studied sample by combining values of the hydrophobic force of adhesion to those of contact angle measured via wettability technique. This approach allows the estimation of the dispersive component of surface energy (γ_s^d). γ_s^d for CH_3 grafted was 28.9 mJ/m^2. As for OH grafted surface, the estimation of (γ_s^d) was difficult in the case of hydrophobic/hydrophilic contact across a water cell. The obtained (γ_s^d) for hydrophobic surface is then notably compared to the dispersive energy component obtained using contact angle measurements. Atomic force microscopy (AFM) was also used to study the topography of the chemically modified surface in tapping mode.

Keywords: Atomic force microscopy (AFM), contact angle measurement, surface energy components.

1. Introduction

The knowledge of intermolecular forces may enhance our understanding of microscopic phenomena, such as adhesion, friction and lubrification [1]. Several measuring techniques, such as biomolecular force probe (BFP) [2], surface force apparatus (SFA) [3,4], interfacial force microscopy (IFM) [5], colloid probe microscopy [6], and optical tweezers [7-9] are used to detect intermolecular forces. While these techniques can be applied to investigate intermolecular interactions, many of them lack the force resolution necessary to measure discrete molecule-molecule interaction. In this respect, chemical force microscopy (CFM) [10], exploits chemically functionalized atomic force microscope (AFM) tips to study interactions on a nanometer scale. As a derivation of (AFM), CFM combines the sensitivity and resolving power of AFM with such features as flexibility in controlling the tip chemistry and eliminating uncertainties in the AFM tip terminal functionality. In addition to that, working in a contact mode within a water cell helps eliminating the capillary force. More accurate force of adhesion is measured. These advantages of CFM make it a powerful and suitable tool for studying chemically modified surfaces. The hydrophobic force of adhesion and contact angle values are then used to calculate the work of adhesion and finally the dispersive component of surface energy for the investigated surfaces. In the same context, wettability technique is also used to characterize the hydrophobic/hydrophilic nature of the surface and to calculate the different components of surface energy on the basis of van Oss et al. approach [10,11].

2. Theory

2.1. Wettability: contact angle and surface energy

Contact angle measurement on flat surfaces is a simple, efficient and practical tool set to characterize and study chemical modifications. The contact angle '$\theta_{sample,liquid}$' estimated for a liquid droplet applied to OH modified and CH_3 grafted surfaces, allow calculating the different components of the surface energy. This was achieved on the basis of van Oss et al. calculations [10,11]. These authors gave an expression for Lewis acid-base interactions, i.e. electron donor and acceptor interactions (AB):

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2(\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2} \quad (1)$$

where γ_s^{LW} is the apolar Lifshitz-van der Waals component, γ_s^+ is the electron acceptor and γ_s^- is the electron donor parameters of the studied surface. Using Eq. (1), the interfacial free-energy (γ_{sl}) between a solid (s) and a liquid (l) can be written as:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{1/2} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{1/2}] \quad (2)$$

Applying the Young's equation:

$$\gamma_s = \gamma_l \cos\theta_{\text{sample,liquid}} + \gamma_{sl} \quad (3)$$

Knowing that:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_{sample,liquid} \quad (4)$$

where $W_{liquid,surface}$ is the work of adhesion of the liquid to the solid surface.

The Eqs. (2) and (3) yield:

$$W_{\text{sample,liquid}} = \gamma_l(1 + \cos\theta_{\text{sample,liquid}}) = 2\left[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (5)$$

Then, the experimental determination of $\theta_{\text{sample,liquid}}$ with different liquids allow the calculation of the different components of surface energy.

2.2. Atomic force microscopy (AFM): work of adhesion and surface energy

The hydrophobic force of adhesion is measured, in contact mode, between a CH_3 grafted AFM tip and respectively the CH_3 and OH grafted silicon wafers. The Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) theory of contact [12,13] is adopted to describe the relation between the force of adhesion (F_{adh}) and the work of adhesion (W_{adh}) as follows:

$$F_{adh} = 2\pi R W_{adh} \quad (6)$$

where R is the radius of curvature of the AFM tip. The total work of adhesion in water, $W_{adh,}$ is written as [14-16]:

$$W_{adh} = \gamma_{sample,water} + \gamma_{tip,water} - \gamma_{tip,sample} \quad (7)$$

$$= W_{tip,sample} - W_{sample,water} - W_{tip,water} + 2\gamma_{water} \quad (8)$$

where $W_{X,Y}$ is the work of adhesion in vacuum. The $W_{sample,water}$ and $W_{tip,water}$ can be deduced from water contact angles θ determined via wettability experiments [14-16]:

$$W_{sample,water} = \gamma_{water}(1 + cos\theta_{sample,water}) \quad (9)$$

$$W_{tip,water} = \gamma_{water}(1 + cos\theta_{tip,water}) \quad (10)$$

Substituting Eqs. (6), (9) and (10) in Eq. (8), one can obtain:

$$\frac{F_{adh}}{2\pi R} = W_{tip,sample} - \gamma_{water}(1 + cos\theta_{sample,water}) - \gamma_{water}(1 + cos\theta_{tip,water}) + 2\gamma_{water} \quad (11)$$

Finally Eq. (11) yields:

$$W_{tip,sample} = \frac{F_{adh}}{2\pi R} + \gamma_{water}(cos\theta_{tip,water} + cos\theta_{sample,water}) \quad (12)$$

In the case of hydrophobic contact, between the CH_3 functionalized tip and studied surfaces, only dispersive interactions are taken into consideration [15,16], $W_{tip,sample}$ reads as:

$$W_{tip,sample} \approx 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_t^d} \quad (13)$$

where γ_s^d is the dispersive component of surface energy of the studied surface and γ_t^d is that of the grafted tip. When the contact between two identical hydrophobic materials (CH_3 terminated tip/CH_3 grafted surface) is involved, the Eq. (13) gives:

$$W_{tip,sample} \approx 2\gamma_s^d \quad (\gamma_s^d = \gamma_t^d) \quad (14)$$

Now, Eqs. (12) and (14) allow calculating the dispersive component of surface energy of both the tip and CH_3 grafted surfaces.

When the contact is studied between different hydrophobic/hydrophilic materials (CH_3 terminated tip/OH modofoed surface), $W_{tip,sample}$ estimated via Eq. (12) and previously calculated γ_t^d allow the estimation of γ_s^d for OH grafted surfaces using Eq. (13).

It is worth mentioning that the contact angle $\theta_{tip,water}$ for CH_3 grafted tip is considered to be equal to the contact angle $\theta_{sample,water}$ for CH_3 modified surfaces. They are grafted with an organic molecule that consists of the same aliphatic chain of 16 alkyl groups. The two surfaces are identical from a thermodynamic point of view.

3. Materials and methods

3.1. Materials

Silicon wafers (100) were purchased from MAT technology, France. The AFM tips were provided by Veeco, Metrology Group, Santa Barbara, CA.

The chemicals used in the experiments included N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) supplied by ABCR Karlsruhe-Germany (purity 95%), cyclohexane (Sigma-Aldrich), 1-bromonaphthalene (Aldrich, purum), diiodomethane (Sigma-Aldrich, 99%) and glycerol (Sigma-Aldrich, 99.5%).

3.2. Chemical modification of silicon wafers and AFM tips

The silicon wafers were chemically modified with hydroxyl groups functionality (OH) to give hydrophilic surfaces. Piranha treatment (70% H_2SO_4, 30 % H_2O_2) is typically used to obtain naturally oxidized SiO_2 hydrophilic surfaces (50 ℃ for about 30 minutes) on silicon substrate. After the modification was completed the wafers were removed from solution, rinsed thoroughly with water and stored in water until use. CH_3 grafted surfaces were obtained by the immersion of the piranha pre-treated silicon wafers in a 2 mM solution of

HTS dissolved in cyclohexane [17]. Prior to use, modified wafers were dried under a nitrogen flow.

The grafting of the gold coated tips is carried out by immerging them for 18 hours in a 1 mM solution of methyl terminated '1-hexadecathiol' dissolved in absolute ethanol at ambient temperature. Functionalized tips are then rinsed with ethanol and dried under a nitrogen flow.

3.3. Wettability: Contact angle measurements

Contact angle measurements were realized using a DATAPhysics OCA 20 system. The volume of the liquid droplet is about 2-4 µL. The use of apolar liquids such as diiodomethane and 1-bromonaphthalene was helpful for the direct determination of γ_s^{LW} (one unknown, no polar terms) in Eq. (5). Consequently, the results obtained with two polar liquids allowed the determination of the two polar parameters from two Eqs. (5). Surface tensions of these liquids are given in the Table 1.

	γ_l^{LW}(mJ/m^2)	γ_l^+(mJ/m^2)	γ_l^- (mJ/m^2)	γ_l(mJ/m^2)
Water	21.8	25.5	25.5	72.8
Glycerol	34	3.92	57.4	64
1-Bromonaphtalene	44.4	0	0	44.4
Diiodomethane	50.8	0	0	50.8

TABLE 1. Surface tension components of used liquids in contact angle measurments [18-20].

3.4. Atomic force microscopy (AFM): measurement of the hydrophobic force of adhesion

Force-distance curves were recorded for OH and CH_3 grafted surfaces with an Asylum technologies MFP-3D AFM in contact mode. Gold coated triangular silicon nitride cantilevers with a spring constant of 0.06N/m to 0.58 N/m were used. The radius 'R' of the curvature of the tip = 10-20 nm). Results are presented as a histogram of the hydrophobic force of adhesion across the studied surface. The reported forces are subject to a possible systematic error of 10 %.

For contact mode AFM, the total amount of force exerted on a sample comes from two sources: the cantilever spring force and any adhesion force between the tip and the sample. These two consist of a 'total tracking force', which is the sum of capillary force, molecular interaction (e.g. hydrogen bond, van der Waals interactions, etc.), and applied load. To

investigate the hydrophobic adhesion force between the grafted tip and the modified silicon wafers, the measurements were preformed in water rather in air to eliminate this capillary force. The cantilever spring force was also minimized by adjusting the 'set point'. Also, the maximum applied force was kept as small as possible to minimize sample wear. This also kept the tip indentation depth and the tip-sample area constant. The reason for doing this was that the indentation depth can influence considerably the magnitude of the pull-off force. The pull-off forces increase with increased indentation.

Imaging of grafted surfaces was performed using the same microscopy in tapping mode with a silicon nitride tip integrated to a triangular cantilever provided from the same supplier of spring constant of 30 N/m. This mode allows investigating the surface topography due to surface modification.

4. Results and discussion

4.1. Characterization

4.1.1. Wettabiliy

Contact angle measurement has shown to be an effective way to characterize the surface hydrophilicity and hydrophobicity. The components of surface free energy are also accessible as previously discussed. The values of contact angles for different studied surfaces are collected in Table 3. These values are in good agreement with the literature [21-23]. One can observe that the contact angle with the water droplet decreases with hydrophilicity (OH modified surfaces) and increases with hydrophobicity (CH_3 grafted surfaces). The listed values are used to deduce the different components of the surface energy.

Liquids	Silicon wafer ($\theta \pm 2^{\circ}$)	OH modified surface ($\theta \pm 2^{\circ}$)	CH_3grafted surface ($\theta \pm 2^{\circ}$)
Water	64	10	105
Glycerol	47	10	90
1-Bromonaphtalene	32	12	60
Diiodomethane	48	40	69

TABLE 2. Contact angle obtained by wettability for different surfaces.

4.1.2. AFM tapping mode

Hydrophobic organic molecules such as HTS, are widely used in the modification of silica/silicon substrate. Once the surface is treated with piranha solution, a layer of hydroxyl groups is produced on the silicon surface. It contributes afterwards in the formation of HTS self assembled monolayer (SAM) as described in the experimental part. Tapping mode is interesting in studying the topography of the surface. Fig. 1 shows a 1.0 µm × 1.0 µm AFM image of the SiO_2 film chemically oxidized on silicon wafers. The RMS value for this area is 0.12 nm. The cross-section analysis for this image indicates that the surface is flat. Fig. 2 shows a 1.0 µm × 1.0 µm AFM surface plot of CH_3 grafted surface. The RMS roughness of this area is 0.3 nm, higher than the value of 0.12 for OH grafted surface. This result confirms the presence of packed HTS layer on the surface of studied silicon wafer at nanometer scale.

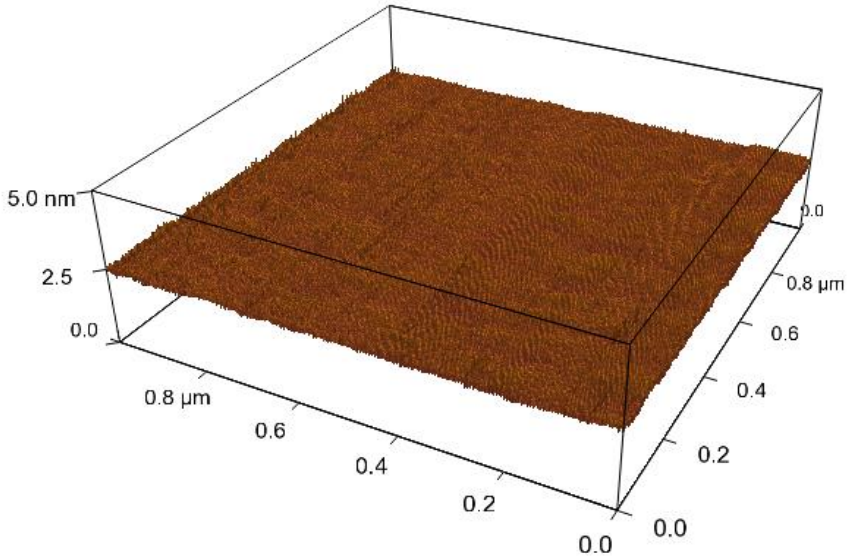


Fig. 1. AFM surface image of the activated silicon wafer with superficial hydroxyl groups.

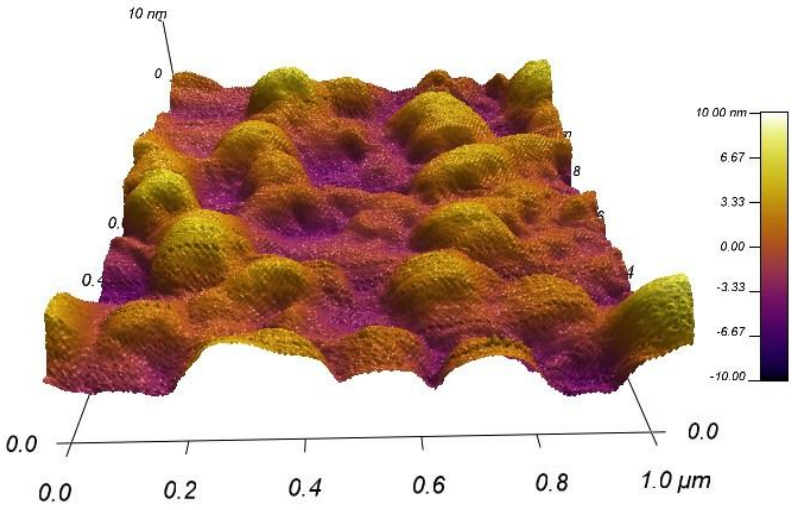


Fig. 2. AFM surface image of CH_3 grafted silicon wafers. The scan size is 1.0 µm x 1.0 µm.

4.2. Determination of surface energy components

4.2.1. Contact angle measurements

The calculation of surface energy components is carried out according to van Oss et al. approach as previously discussed in the theoretical part. Results are listed in Table 3.

Surfaces	γ_s^{LW}(mJ/m^2) ± 1 mJ/m^2 1-BRN	Diiodo	γ_s^+ (mJ/m^2) ± 1 mJ/m^2	γ_s^-(mJ/m^2) ± 1 mJ/m^2	γ_s (mJ/m^2) ± 3 mJ/m^2
Silicon wafer	37.9	35.4	2.4	10.4	46.7
	Average 36.7				
OH modified surface	43.4	39.6	4	45	69
	Average 41.5				
CH_3 grafted surface	25.0	23.4	0.1	0.2	24.5
	Average 24.2				

TABLE 3. Surface energy components for studied surfaces. "1-BRN" and "Diiodo" refer to 1-bromonaphthalene and diiodomethane respectively.

In the case of hydrophobic CH_3 grafted surface, the electron-acceptor (γ_s^+) and electron-donor (γ_s^-) parameters of surface energy are equal to 0.1 mJ/m^2 and 0.2 mJ/m^2 respectively. These components are negligible. The dispersive component of 24.2 mJ/m^2 represents roughly the total surface energy which is in good agreement with the value obtained in [21,23]. In the case of hydrophilic OH modified surface, the dispersive component is equal to 41.5 mJ/m^2. The electron-acceptor and the electron-donor parameters are 4 mJ/m^2 and 45 mJ/m^2 respectively. Similar results are reported by other research groups [18-20]. It is noticed

that the total surface energy is 69 mJ/m^2. It is of the same order as the surface tension of water (72.8 mJ/m^2).

4.2.2. Atomic force microscopy: dispersive component of surface energy

The hydrophobic force of adhesion is measured in contact mode inside a water cell as explained in the experimental section. Results are illustrated in Fig. 3.

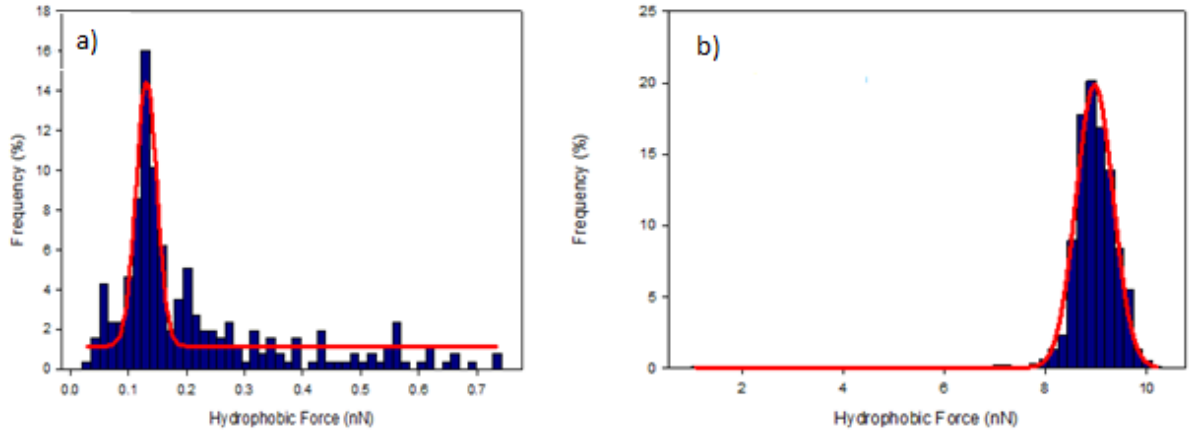


Fig. 3. Histograms of hydrophobic force of adhesion measured on a) OH modified surface and
b) CH_3 grafted surface using CFM with hydrophobic CH_3 tips.

The hydrophobic force of adhesion is equal to 0.11 nN for contact between the CH_3 terminated tip and OH modified surface and 9 nN in the case of contact between the later tip and CH_3 grafted surface. These values agree well with those reported by other research groups [16]. One can observe that the hydrophobic force of adhesion increases significantly when hydrophobic/hydrophobic contact is involved. At this stage, one can calculate the work of adhesion $W_{tip,sample}$ for each surface and finally (γ_s^d) the dispersive component of surface energy (Table 4).

	Tip CH_3-surface OH	Tip CH_3-surface CH_3
F_{adh} (nN)	0.11± 0.01	9 ± 1
R (nm)	15	15
$W_{tip,sample}$ (mJ/m^2) ± 3 mJ/m^2	54	57.8
$\boldsymbol{\gamma_s^d}$(mJ.m^{-2}) ±1 mJ.m^{-2}	25.3	28.9

TABLE 4. Hydrophobic force of adhesion and work of adhesion in water medium estimated between CFM CH_3-tip and OH-surface and CH_3-surface.

For CH_3 grafted surface, $W_{tip,sample}$ is 57.8 mJ and γ_s^d is 28.9 mJ/m^2. Knowing that (γ_s^d) represents the major part of surface free energy, it can be representative of the surface free energy (γ_s) in the case of hydrophobic surfaces. $\gamma_s \approx$ 28.9 mJ/m^2. It is in good accordance with values reported by other research groups using CFM technique [20,24]. The result validates the proposed approach of calculation in the case of hydrophobic surfaces. As for hydrophilic OH modofoed surface, the work of adhesion is 54.4 mJ/m^2. One can observe that this value is over estimated for such low adhesion force of 0.11 nN. As it is determined in a water cell, the Eq. 12 takes more into consideration; the high interaction between OH grafted surface and the water cell generating higher adhesion work when calculated according Eq. 12. This is due to the low value of contact angle $\theta_{water,sample}$ and consequently higher value of cos θ close to 1 giving access to high value of $W_{tip,sample}$ of 54.5 mJ/m^2 giving rise to a dispersive component of surface energy of 25.3 mJ/m^2 similar to that of water. The adopted strategy for the determination of the dispersive component of surface energy is showed to be inaccurate in the case of hydrophilic surfaces. Other research groups [23] used the direct hydrophilic/hydrophilic contact, in air, between OH modified tip and OH grafted surface. This procedure allows calculating the total surface energy (γ_s), after calculating and eliminating the contribution of the capillary force. The value of (γ_s) is 51 mJ/m^2 [23].

Next, the dispersive component of surface energy for CH_3 grafted surface is compared to that obtained from contact angle measurements (Table 4). The value of γ_s^d is 24.2 mJ/m^2 when determined with the CFM technique and 28.9 mJ/m^2 It is noticed that values of γ_s^d for CH_3 grafted surfaces are in the same range for both techniques. As for OH derivatized surface, the value of γ_s^d remains inaccurately estimated. This is due to water layers present at the SiO_2 surface as previously discussed in the above wettability section. The water droplet interacts with the external layer of water giving lower value of contact angle and consequently a higher value of surface energy. This result confirms the use of CFM with hydrophobic tip in studying chemically modified hydrophobic surfaces in terms of surface energy.

At this stage it is interesting to compare the surface energy components for flat silica surfaces to others reported in chapters IV and V for powder Aerosil OX 50. OH modified surface is compared to native OX 50 and CH_3 grafted surface is compared to silica OX 50

modified with a maximum quantity of 2.1 μmol/m^2 of HTS. Results are summarized in Table 5 and in Table 6 respectively.

OH surface	γ_s^d(mJ.m^{-2})	γ_s^+ (mJ/m^2)	γ_s^- (mJ/m^2)	γ_s (mJ/m^2)
Silicon wafers				
Wettability	41.5	4	45	69
CFM	25.3	-	-	-
OX 50 silica powder				
Capillary rise	41.1	0.8	53.9	54.2
IGC	65.5	-	-	-

TABLE 5. Surface energy components for OH modified silicon wafers and native Aerosil X50.

CH_3 grafted surface	γ_s^d(mJ.m^{-2})	γ_s^+ (mJ/m^2)	γ_s^- (mJ/m^2)	γ_s (mJ/m^2)
Silicon wafers				
Wettability	24.2	0.1	0.5	24.5
CFM	28.9	-	-	28.9
OX 50 silica powder				
Capillary rise	35.8	1.08	27.5	46.6
IGC	45.6	-	-	45.6

TABLE 6. Surface energy components for CH_3 modified silicon wafers and Aerosil OX50.

Firstly, values issued from capillary rise are compared to contact angle measurements (wettability). These techniques are regarded as wetting techniques. The surface free energy for flat millimetric silica surfaces determined using wettability technique decrease from 69 mJ/m^2 for OH grafted surface to 24.2 mJ/m^2 for CH_3 grafted surface. The surface free energy for aerosil OX 50 determined via capillary rise technique decreases from 54.2 mJ/m^2 for native silica OX 50 to 46.5 mJ/m^2 for CH_3 grafted aerosil OX 50 modified of 2.1 μmol/m^2 of HTS. The OH flat surface is more energetic than native silica. This could be attributed to the difference in the hydroxyl group density for both substrates. It is 5 OH/nm^2 for fully hydrated OH grafted silicon wafers and lower 2 OH/nm^2 for the native aerosil OX 50 [25-28]. However the CH_3 grafted OX 50 is more energetic than CH_3 grafted flat surface. One can observe that the electron-donor parameter of surface energy for CH_3 modified silica OX 50 (27.5 mJ/m^2) is considerably higher than that of CH_3 grafted flat surface (0.2 mJ/m^2). The reason is the structural nature of the HTS layer on the surface. It is shown in chapters IV and V that grafting elaborates a non compact structure of superficial HTS layer on Aerosil OX 50 with large molecular diameter of 0.8 nm^2. The HTS adsorbed molecules and the Si-O-Si siloxane groups are exposed at the surface. Therefore two types of groups interact with

liquids used in capillary rise technique. Therefore, higher value of electron-donor parameter is estimated for CH_3 modified silica OX 50 when compared to CH_3 grafted silicon wafers. Another arguable factor is the bar of error reported for each used method. The capillary rise technique has the most important bare of errors of ± 5 mJ/m^2 among all used techniques. In addition to that, the IGC technique is reported to give values of dispersive component of surface free energy higher than those estimated via wettability or capillary rise techniques [29,30]. Summing all those discussed factors, one can understand the reasons for the difference in the surface energy values between flat and powder silica.

5. Conclusion

In this paper, it was possible to use the AFM in the quantification of the dispersive component of surface energy. The applied theoretical approach requires the knowledge of the hydrophobic force of adhesion measured in contact mode. Force-distance curves were recorded accurately due to the elimination of the capillary force engendered between the tip and notably the hydrophilic surface. Also, it depends on values of contact angles measured via wettability technique. The dispersive component of surface energy estimated for CH_3 grafted surface was 28.9 mJ/^{2} and that for OH grafted surface was 25.3 mJ/m^2. Furthermore, wettability technique was helpful in the determination of surface energy components on the basis van Oss approach by applying the values of measured contact angles. γ_s^d of CH_3 terminated surface was 24.3 mJ/m^2. γ_s^+ and γ_s^- were 0.1 mJ/m^2 and 0.5 mJ/m^2 respectively. For the OH grafted surface. γ_s^d, γ_s^+ and γ_s^+ were 41.5 mJ/m^2, 4 mJ/m^2 and 45 mJ/m^2 respectively. The comparison of dispersive component of surface energy issued from the two techniques has confirmed the use of chemical force microscopy (CFM) as an efficient tool in studying the hydrophobic chemical modification of surfaces. Finally, values of surface energy components reported for powder silica OX 50 and flat grafted silicon wafers were discussed. Wettability and capillary rise techniques were confronted. In this respect, many factors are detailed. The first is the hydroxyl groups surface density. The second is the structure, itself, varying from flat silicon wafers to powder OX 50 along with the non compact HTS layer elaborated at the surface of OX 50. As for the gas chromatography, higher values of surface energy was reported when compared to wetting techniques such as contact angle measurement or based on capillary rise. A last discussed factor was the relatively high estimated bar of error for this last technique. It is less accurate than CFM or wetting techniques.

References

[1] J. Isrealachvili, Intermolecular and surface forces, Academic press, New York, 1992.

[2] E. Evans, D. Berk, A. Leung, Detachment of agglutinin-bonded red blood cells. II. Mechanical energies to separate large contact areas, Biophys. J. 59 (1991) 849-860.

[3] H. Yoshizawa, Y.-L. Chen, J. Isrealachvili, Fundamental mechanisms of interfacial friction, 1. Relation between adhesion and friction, J. Phys. Chem. 97 (1993) 4128-414.

[4] H. Yoshizawa, P. Mc.Guiggan, J. Isrealachvili, Identification of a Second Dynamic State during Stick-Slip Motion, Science 259 (1993) 1305.

[5] R.C. Thomas, P. Tangyunyong, J.E. Houston, T.A. Michalske, R.M. Crook, Chemically sensitive interfacial force microscopy: Contact potential measurements of self-assembling monolayer films, J. Phys. 98 (1994) 4493.

[6] W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashely, Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, Nature 353 (1991) 239-241.

[7] S.C. Kuo, M.P. Sheetz, Force of single kinesin molecules measured with optical tweezers**,** Science 260 (1993) 232-234.

[8] K. Svoboda, C.F. Schmidt, B.J. Schnapp, S.M. Block, Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. Nature 365 (1993) 721-727.

[9] T.T. Perkins, D.E. Smith, S. Chu, Direct observation of tube-like motion of a single polymer-chain Science 264 (1994) 819-822.

[10] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angle, Langmuir 4 (1988) 884-891.

[11] C.J. van Oss, L. Ju, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, J. Colloid and Interface Sci. 128 (1989) 313-319.

[12] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Y.P. Toporov, , Effect of contact deformations on the adhesion of particles, Journal of Colloid and Interface Science, 53 (1975) 314-326.

[13] V.M. Muller, B.V. Derjaguin, Y.P. Toporov, On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane, Colloids and Surfaces, 7 (1983) 251-259.

[14] C. Dupont Gillain, B. Nysten, V. Hlady, P. G. Rouxhet, Atomic force microscopy and wettability study of oxidized patterns at the surface of polystene, J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 163-169.

[15] Isrealachvili, J.N. Intermolecular and surfaces. 2nd ed., Academic press: San Diego, CA, 1992, p 450.

[16] D. Alsteens, E. Dague, P. G. Rouxhet, A. R. Baulard, Y. F. Dufrêne, Direct measurement of hydrophobic forces on cell surfaces using AFM, Langmuir 23 (2007) 11977-11979.

[17] K. Mougin, H. Haidara, G. Castelein, Controlling the two-dimensional adhesion and organization of colloidal gold nanoparticles, Colloids Surf. 193 (2001) 231-237.

[18] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces, J. Colloid Interface Sci. 111 (1986) 378-390.

[19] C.J. van Oss, Interfacial forces in aqueous media, Marcel Dekker, New York, 1994.

[20] R.J. Good, C.J. van Oss, in "Modern Approaches to wettability: Theory and application" (G. Loeb, Ed.), Ch.1. Plenum Press, New York, 1992.

[21] A. Torrii, M. Sasaki, K. Hane, S. Meas. Okuma, A method for determining the spring constant of cantilevers for atomic force microscopy, Sci. Technol. 7 (1996) 179-184.

[22] H. Haidara, K. Mougin, Colloidal nanoparticles: aggregation patterns at model molecular surfaces, Dekker Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, DOI: 10.1081/E-ENN 120014134.

[23] H. Awada, G. Castelein, M. Brogly, Quantitative determination of surface energy using atomic force microscopy: the case of hydrophobic/hydrophobic contact and hydrophilic/hydrophilic contact, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 755-764.

[24] J. Wood, R. Sharma, Preparation of a robust hydrophobic monolayer on mica, Langmuir, 10 (1994) 2307-2310.

[25] D.L. Allara, A.N. Patrikh, F. Rondelez, Evidence of a unique chain organization in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates, Langmuir, 11 (1995) 2357-2360.

[26] M. Chamerois, Ph.D. Thesis, University of Nancy, France, 2000.

[27] H. Ridaoui, J.B. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gotteschalk-Gaudig, A.P. Legrand, Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: Influence of grafting ratio and temperature, Colloids Surf. A 330 (2008) 80-85.

[28] J.B. Donnet T.K. Wang, Y.J. Li, H. Ballard, G.T. Burns, Characterization of silica xerogels surfaces by inverse gas chromatography (IGC), Rubber Chem. Technol. 73 (2000) 634-646.

[29] B. Bilinski, L. Holysz, Some theretical and experimental limitations in the determination of surface energy of siliceous solids.

[30] P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below Tg, Macromolecules 26 (1993) 6391-6396.

VI.3. Conclusion

Dans cet article deux techniques sont utilisées pour déterminer l'énergie de surface des wafers de silicium hydrophile (OH) et hydrophobe (CH_3).

L'AFM se présente comme une méthode efficace dans l'étude des interactions intermoléculaires à l'échelle locale. La force hydrophobe d'adhésion (F_{adh}) est mesurée entre une pointe hydrophobe el les différents wafers de silicium dans une cellule d'eau. L'analyse des courbes force-distance montrent que la force hydrophobe d'adhésion (F_{adh}) est plus importante pour le contact hydrophobe/hydrophobe que dans le cas d'un contact hydrophobe/hydrophile. Cette force est utilisée pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) pour la surface hydrophobe. On montre que γ_s^d, représente l'énergie totale de surface (γ_s) dans le cas de la surface hydrophobe (CH_3) étudiée.

La mesure d'angle de contact par mouillabilité est utile pour étudier les caractères hydrophile et hydrophobe des surfaces étudiées. L'angle de contact avec l'eau augmente lorsqu'on passe de la surface hydrophile à la surface hydrophobe. Les différentes valeurs d'angle de contact sont ensuite utilisées pour estimer les différentes composantes de l'énergie de surface qui sont des valeurs plus importantes dans le cas de la surface hydrophile étudiée (OH).

La comparaison des différentes composantes obtenues avec les deux technique nous montre l'efficacité d'utiliser l'AFM spécialement dans l'étude des surfaces hydrophiles. La force d'adhésion est mesurée par contact direct entre la pointe et la surface en absence de toute autre force capillaire.

A la fin de cet article, la comparaison des composantes de l'énergie de surface estimées pour l'OX 50 de taille nanométrique des particules et les surfaces planes des wafers de silicium est effectuée. On montre que la différence en densité surfacique des groupements hydroxyles, la structure non compacte de la couche d'HTS élaborée a la surface de l'OX 50 et les erreurs expérimentales de chaque technique jouent un rôle très important dans la l'estimation de l'énergie de surface de deux silices.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les conclusions de cette étude peuvent être divisées en deux parties:
- celles concernant l'étude de la modification chimique et les interactions entre l'hexadecyltrichlorosilane et la silice OX 50 en phase cyclohexane.
- celles concernant l'effet de la modification chimique sur l'énergie de surface déterminées avec des méthodes macroscopiques et microscopiques.

L'objectif a été de comparer les valeurs d'énergie de surface mesurées pour le système nanométrique (OX 50) avec celles du système micrométrique (surfaces planes des wafers de silicium) en tenant compte des tous les facteurs qui peuvent affectées ces valeurs tels que la nature des fonctions chimique leur distribution et leur densité.

Pour l'OX 50, les analyses IR en réflexion diffuse ont montré qu'il y a un greffage covalent de l'HTS sur la silice OX 50. Ensuite les quantités croissantes adsorbées (Q_{ads}) à la surface de la silice OX 50 sont estimées semi-quantitativement par Infrarouge en transmission et quantitativement en déterminant la masse de carbone organique des molécules HTS. Ces analyses ont mis en évidence un rapport stœchiométrique 1:1 de la réaction entre l'HTS et les groupements hydroxyles. On a proposé la formation d'une structure superficielle non compacte de l'HTS avec une quantité adsorbée maximale d'HTS de 2,1 µmol/m^2. On a démontré la présence d'une couche superficielle non compacte d'HTS dont la diamètre moléculaire est de 0,8 nm^2.

L'hétérogénéité énergétique superficielle rencontrée au cours de la réaction chimique avec l'HTS a été étudiée par la volumétrie continue à basse pression d'adsorption d'azote et d'argon. Les dérivées d'isothermes modélisées avec la méthode DIS ont permis d'étudier quantitativement et qualitativement le greffage de l'HTS à la surface de la silice. On a démontré que la quantité maximale de l'HTS estimée avec l'argon était 2,2 µmol/m^2 et avec l'azote était 2,25 µmol/m^2. Ces résultats ont été en bon accord avec ceux dans le premier article. La courbe de dérivée d'isotherme correspond à la quantité maximale adsorbée a été modélisée avec une seule isotherme locale. La surface est considérée totalement greffée avec l'HTS. Cependant une différence a été observée dans l'estimation de la surface spécifique entre l'argon et l'azote pour chaque échantillon. Cette différence est fréquente dans les cas des solides de basse énergie tel que la silice OX 50.

L'étude de l'évolution des propriétés superficielles de la silice OX 50 recouvert de quantités croissantes d'HTS a permis de progresser d'une part dans l'étude des interactions entre les molécules organiques et la surface, et d'autre part dans la compréhension des phénomènes régissant la mouillabilité des poudres.

A ce stade, deux techniques ont été utilisées pour déterminer les différentes composantes de l'énergie de surface. La première a été la montée capillaire. On a montré qu'elle représente une méthode macroscopique, facile, efficace. Elle ne nécessite qu'une balance analytique. La deuxième a été la chromatographie gazeuse inverse (CGI). Etant une méthode moléculaire. Les molécules sondes sont capables de balayer la surface de la silice. On a démontré que la valeur de la composante dispersive de l'énergie décroît avec la quantité adsorbée de l'HTS à la surface de l'OX 50. Cependant les valeurs obtenues avec la CGI, utilisée comme une méthode nanoscopique, ont été plus grandes que celles estimées avec la montée capillaire.. Les molécules sondes sont capables d'interagir plus fortement avec les différents sites énergétiques.

Pour les wafers de silicium, l'étude du greffage a été difficile due à la quantité infinitésimale adsorbée d'HTS. La mesure de l'angle de contact pour les surfaces hydrophiles et hydrophobes obtenues respectivement par oxydation des wafers de silicium (greffons OH) et greffage de l'HTS (greffons CH_3) a confirmé la présence des ces greffons en surface et de distribution homogène. Elle a été utilisée comme une technique macroscopique pour la détermination des différentes composantes de l'énergie de surface.

La microscopie à force atomique (AFM), a été utile dans la caractérisation des surfaces. L'étude de la morphologie et de la topographie de surface par AFM ont montré qu'il n'y avait pas d'agrégats qui se sont formés durant le greffage. C'est une technique très puissante pour étudier l'adhésion à une échelle locale. L'utilisation des pointes modifiées chimiquement nous a permis de mesurer le travail thermodynamique d'adhésion, dans une cellule d'eau lors d'un contact hydrophobe/hydrophobe et hydrophobe/hydrophile. Ceci a permis d'éliminer l'effet de la force capillaire. La détermination de l'énergie de surface de la surface hydrophobe (CH_3) a été réalisée. L'AFM a été capable de mesurer la force d'interaction de van der Waals dans le cas d'une surface hydrophobe, tandis que dabs le cas d'une surface hydrophile la mouillabilité et l'AFM ont été limitées aux interactions entre les couches d'eau adsorbées en surface et la goutte de liquide déposée, spécialement dans le cas

d'une surface hydrophile. Pour les deux techniques on a démontré une décroissance en énergie de surface en passant de la surface hydrophobe à la surface hydrophile

A la fin de cette étude, les valeurs d'énergie de surface obtenue pour l'OX 50 vierge et les surfaces planes hydrophiles fonctionnalisées avec des groupements OH ont été comparées. Nous avons montré que l'énergie de surface était d'une valeur plus grande pour les surfaces hydrophiles planes. Ceci a été attribué à la différence en densité des groupements hydroxyles à la surface de la silice OX 50 vierge (2 OH/nm^2) et le wafer de silicium (5 OH/nm^2). Cependant, dans les cas des surfaces hydrophobes, la valeur de l'énergie de surface obtenue pour la silice OX 50 modifiée avec une quantité maximale d'HTS (2,1 $\mu mol/m^2$) a été plus grande que celle des wafers de silicium hydrophobe modifiés avec la même molécule. Ceci a été attribué à la contribution des groupements siloxanes disponibles à la surface de l'OX 50 modifiée. On a montré que la structure non compacte de la couche d'HTS formée à la surface de la silice OX 50 a été la raison derrière cette contribution. Ainsi, trois facteurs peuvent influencer la valeur de l'énergie de surface : la différence en densité surfaciques en groupements hydroxyles, la nature structurale de chaque silice utilisée et enfin les erreurs expérimentales pour chaque techniques utilisée.

Perspectives

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible de mesurer d'une manière quantitative des propriétés thermodynamiques avec des méthodes macroscopiques et microscopiques selon la nature de la surface étudiée. Cependant le chois de deux silices, nanométrique et micrométrique de même densité surfaciques en groupements hydroxyles est envisageable.

Le couplage du traitement piranha avec un le traitement RCA (1:1:5, v/v, NH_4OH :H_2O_2 :H_2O) pour produire des surfaces extrêmement planes et propres. Une étude de l'influence du temps de traitement sur la formation et la densité de la couche SiOx est envisageable en couplant les analyse XPS et l'infrarouge par exemple.

Les interactions entre l'hexadecyltrichlorosilane et les surfaces sont à rapprocher du choix de cette molécule comme modèle de fonctions d'ancrages de composés siliconés. Ainsi, l'étude de l'adsorption de chaînes polydiméthylsiloxanes (PDMS) ou l'hexamethylenediamine

(HMDI) contenant des diverses fonctions d'ancrage est le prolongement intrinsèque de cette étude.

Les diverses voies de recherche à explorer dans ce cadre concernent :

- l'influence de la densité des fonctions d'ancrage dans les chaînes PDMS ou HMDI sur les propriétés hydrophobes des surfaces traitées,

- la stabilité des couches adsorbées, en relation avec le taux de fonctions d'ancrage en interactions avec les surfaces,

- enfin, l'application de ces molécules à des matériaux de construction.

Surfaces moléculaires hétérogènes : Un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets

Résumé

La connaissance des interactions interfaciales et l'énergie de surface est nécessaire pour étudier et modéliser les processus qui se déroulent dans le mouillage, l'adhésion ou la diffusion. Tels phénomènes sont rencontrés dans la préparation des suspensions, des émulsions et les peintures. Dans ce contexte, l'énergie de surface représente un paramètre important dans l'étude des propriétés interfaciales solide/liquide où plusieurs applications sont impliquées. Nous avons étudié l'effet de la modification chimique sur l'énergie de surface de deux silices choisies selon deux différentes échelles: l'OX qui présente un substrat nanométrique et les wafers de silicium qui est un substrat millimétrique.

Pour la silice OX 50, La modification chimique de la surface a été réalisée avec l'hexadecyltrichlosilane (HTS) à caractère hydrophobe. L'infrarouge en transmission et la quantification de carbone organique ont été efficaces pour estimer les quantités croissantes d'HTS greffées à la surface de la silice. Deux isothermes d'adsorption ont été tracées. Ensuite, la volumétrie d'adsorption continue d'argon et d'azote a été utilisée pour étudier l'évolution de l'hétérogénéité énergétique. Ceci a été achevé en faisant recours à une stratégie d'analyse de volume adsorbée à la monocouche (V_m) d'azote et d'argon. Les résultats obtenus ont servi pour tracer une troisième isotherme d'adsorption. La quantification de l'énergie de surface a été réalisée avec la montée capillaire (technique macroscopique) et la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI) (technique moléculaire).

Pour les wafers de silicium, deux types de surfaces ont été élaborées durant cette étude. Le premier hydrophile (traitement Piranha, formations des groupements OH). Cette surface a été obtenue par oxydation de ces wafers (traitement Piranha). La deuxième a été obtenue par le greffage d'HTS (greffons CH_3). La quantification de l'énergie de surface a été réalisée avec la mouillabilité (technique macroscopique) et la microscopie à force atomique (AFM) (technique nanoscopique).

Enfin, les différentes valeurs d'énergie de surface de la silice vierge OX 50 ont été comparées avec celles de la surface plane hydrophile (OH). Pour les surfaces hydrophobes, on a comparé les valeurs d'énergie de surface de la silice OX 50 modifiée d'une quantité maximale d'HTS avec le wafer de silicium à greffons CH_3.

Mots clés : Aérosil OX 50, wafers de silicium, modification chimique, composantes de l'énergie de surface

Heterogene molecular surfaces: A tool towards controlling the wetting morphologies and self-assembling of nano-objects

Abstract

The knowledge about interfacial free energy interactions and surface energy is necessary for understanding and modeling many surface and interface processes. The investigation of the surface properties of solids is very important in several applications such as wetting, spreading and adhesion processes. Such processes occur during the preparation of suspensions, emulsions, painting, printing and corrosion protection. Knowledge about surface free energy of solids appears as a very important parameter determining the interfacial properties in solid/liquid and solid/gas interfaces where many implementations are involved. We have studied the effect of the chemical modification on surface energy for two types of silica: Aerosil OX 50 is chosen as a nanometric substrate and the wafers of silicium chosen as micrometric substrate.

For silica OX 50, the chemical modification was carried out using the hydrophobic hexadecyltrichlorosilane (HTS). Transmission infrared and the quantification of organic carbon were helpful in the estimation of increasing quantities of HTS grafted to the surface. Two adsorption isotherms were drawn. Then, continuous adsorption isotherm of argon and nitrogen was used to study the evolution of energetic heterogeneity in the course of the chemical reaction. This was achieved by applying an analysis strategy of the monolayer volume (V_m) of adsorbed argon and nitrogen. Results enabled the drawing of a third adsorption isotherm. The quantification of surface energy for various samples was realize using capillary rise (macroscopic technique) and inverse gas chromatography (IGC) (molecular technique).

For silicon wafers, two types of surfaces were elaborated in this study. The first hydrophilic (OH grafting), was obtained by oxidation of silicon wafers (Piranha treatment), the second hydrophobic (CH_3 grafting), was obtained by grafting HTS molecules to the surface. The quantification of the surface free energy was achieved using the wettability (macroscopic technique) and the atomic force microscopy (AFM) (nanoscopic technique).

Finally the different values of surface free energy obtained for native silica are compared to those of hydrophilic (OH) flat surfaces. As for hydrophobic surfaces, the silica OX 50 modified with maximum quantity of HTS is compared to Hydrophobic (CH_3) flat surfaces.

Keywords: Aerosil OX 50, silicon wafers, chemical modification, componants of surface free energy