

from HH

File
Abstracts
Technical
Report

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 1^{er} trimestre 1972.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

N° 8. — Dérivés organiques des silicates.

II. — Les dérivés vinyliques et allyliques du chrysotile et de la vermiculite,

par L. ZAPATA (*), J. CASTELEIN (**), J. P. MERCIER (**) et J. J. FRIPIAT (***).

(Laboratoire de physico-chimie minérale,
Institut des Sciences de la Terre et Laboratoire des hauts polymères,
Université de Louvain, 3030, Heverlee, Belgique.)
(Manuscrit reçu le 20.7.71.)

Dans cette note, nous décrivons les procédés d'obtention des dérivés vinyliques et allyliques du chrysotile et de la vermiculite. Le magnésium est extrait par l'acide chlorhydrique et le greffage s'effectue par réaction progressive du méthyl-vinyl-dichlorosilane ou diméthyl-allylchlorosilane avec les groupes silanols créés.

En changeant la température et la concentration, il est possible d'obtenir des dérivés dans lesquels le nombre de radicaux organiques varie dans une gamme très large.

Les compositions chimiques et les spectres infrarouge de ces dérivés sont interprétés aussi bien que le changement de l'aire de surface.

La cinétique de la réaction de formation de ces dérivés peut se représenter par l'équation suivante :

$$\% C = \sqrt{t} - b(1 - e^{-kt^2}).$$

Elle traduit le caractère limitatif du processus de diffusion et le ralentissement provoqué par la formation au sein du solide d'îlots ayant réagi.

Introduction.

En 1964, LENTZ (1) a décrit une méthode qui permet l'obtention de dérivés méthylés de silicates tels que l'olivine ou l'hémimorphite. Une des caractéristiques importantes de cette synthèse est de conserver intact le squelette silicique fondamental. Le milieu réactionnel est constitué par une solution d'acide chlorhydrique dans l'isopropanol et l'eau à laquelle on ajoute une certaine quantité d'hexaméthylidisiloxane.

La première étape de cette réaction consiste en une élimination des cations du minéral par une attaque acide qui crée sur le solide des groupements silanols. Dans les conditions où cette réaction a été réalisée, cette étape est irréversible.

Dans une deuxième étape, il y a formation de triméthylsilanol par hydrolyse acide de l'hexaméthylidisiloxane. Ce produit, après protonation, réagit avec les silanols créés en surface du minéral par une réaction de condensation et donne le dérivé méthylé.

D'après LENTZ, la présence d'isopropanol dans le milieu de la réaction a pour but d'éviter le processus de condensation entre les groupements silanols créés en surface du minéral (2).

Depuis 1965, notre groupe a mis à profit le mécanisme proposé par LENTZ pour synthétiser au départ d'architectures siliciques complexes, des composés organo-minéraux d'une structure entièrement nouvelle. La structure ainsi que les propriétés du dérivé méthylé de l'asbeste chrysotile ont été décrites (3). En utilisant le même type de réaction, nous avons réussi à préparer des dérivés organiques de la vermiculite. Des radicaux organiques actifs ont été greffés à partir du méthyl-vinyl-dichloro-silane et du diméthyl-allyl-chlorosilane.

Les recherches ont été orientées tout d'abord vers la préparation et l'étude de ces dérivés organiques de l'asbeste chrysotile et de la vermiculite, en vue d'obtenir une explication rationnelle de la cinétique qui régit l'enlèvement des cations et le greffage des radicaux organo-siliciques sur le squelette minéral. Ultérieurement la réaction de greffage de monomères vinyliques sur le dérivé vinylique du chrysotile et de la vermiculite a été étudiée ainsi que les propriétés mécaniques de ces systèmes copolymériques et d'un élastomère dérivé du greffage du radical allyl sur les squelettes du chrysotile et de la vermiculite (4, 5). C'est la première partie de ces travaux qui constitue le sujet de cet article.

(*) Boursier OCD, adresse présente : Superm. 7, Bloc 24 Apté 210 C. Kennedy (Ciudad Kennedy), Bogota, D. E., Colombie, S.A.

(**) Université de Louvain.

(***) Université de Louvain et MRAC, Tervuren.

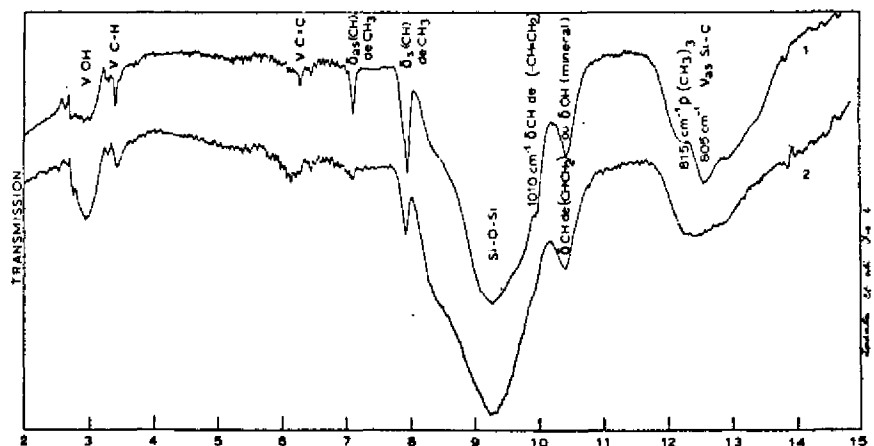


Fig. 2. — Spectres infrarouge de la fibre JM traitée 56 h au méthyl-vinyl-dichlorosilane : 1. Non extraite ; 2. Extraite.

Si — O — Si ($1\,081\text{ cm}^{-1}$). Ce dernier effet est explicable si l'on tient compte de ce que le méthyl-vinyl-polysiloxane se caractérise par une bande large correspondant au groupement Si — O — Si ainsi que par des composantes à $9,66\text{ }\mu$ ($1\,035\text{ cm}^{-1}$) et $9,05\text{ }\mu$ ($1\,105\text{ cm}^{-1}$). L'extraction affaiblit la bande à $9,66\text{ }\mu$ car le squelette silicique obtenu par la seule attaque acide présente la bande Si — O — Si vers $9,25\text{ }\mu$.

La surface spécifique à l'azote du dérivé non extrait est très faible (inférieure à $5\text{ m}^2/\text{g}$) ; elle augmente considérablement après l'extraction (jusqu'à environ $60\text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas du dérivé vinylique de la fibre JM). Pour des dérivés similaires obtenus à partir de la fibre Cassiar AK, la surface spécifique de l'échantillon extrait s'élève à quelques $160\text{ m}^2/\text{g}$. La présence du méthyl-vinyl-polysiloxane non greffé sur le solide est donc responsable de la diminution importante de la surface spécifique.

La présence de polysiloxane non lié au solide a également été mise en évidence lors de la préparation des dérivés de la vermiculite. Les dérivés obtenus en utilisant comme intermédiaire le méthyl-vinyl-dichlorosilane ont dû être extraits au benzène pour éliminer la fraction soluble lors des études de la cinétique du greffage. Dans le cas du dérivé obtenu à partir de l'hexaméthyl disiloxane, l'extraction au benzène ne produit pas de changement du solide, ce qui est logique car cet intermédiaire est monofonctionnel. L'élimination de la fraction soluble du dérivé vinylique de la vermiculite ne produit pas d'élévation de la surface spécifique. Ceci serait explicable par la structure en triple couches du feuillet élémentaire ainsi que par les taux de greffage plus élevés que l'on obtient. En effet, l'examen au microscope électronique montre que les feuillets du minéral traité sont fortement agglomérés. Ils sont probablement reliés entre eux par des ponts constitués par les silanes difonctionnels.

D. — Préparation des dérivés allyliques.

L'unique variante avec le mode opératoire précédent est la substitution du méthyl-vinyl-dichlorosilane par le diméthylallyl chlorosilane. Avec ce dérivé monofonctionnel, à l'instar de ce qui a été observé précédemment (3), la réaction de greffage est plus simple comme on le montrera ultérieurement.

Étude cinétique de la réaction de greffage.

A. — Dérivé vinylique des asbestes.

Dans le but d'étudier de façon plus complète l'évolution de la structure du minéral lors du greffage des radicaux

méthyl-vinyl-siloxy aux étapes intermédiaires du traitement, on a préparé des dérivés de la fibre Cassiar AK à différents temps d'attaque : 3 h, 8 h, 16 h, 24 h et 56 h. L'évolution de la teneur en carbone, de la teneur en magnésium et des surfaces spécifiques sont représentées par les figures 3 et 4 aussi bien pour les échantillons extraits, que pour les échantillons non extraits.

Les formules de structure établies à partir des données de l'analyse chimiques sont reproduites au tableau II pour les échantillons extraits. Pour établir ces formules, on suppose que la couche tétraédrique n'est pas attaquée par le milieu réactionnel. On divise la formule de structure en deux parties : l'une est relative à la fraction du minéral qui n'a pas subi l'attaque acide et l'autre qui tient compte des modifications introduites par le traitement. Les groupements $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si} =$ représentent chacun une chaîne qui est liée par les deux extrémités au solide.

Dans le réseau modifié, l'hydrogène se trouve sous la forme de silanols créés dans la couche tétraédrique par l'attaque acide ou de silanols terminaux des chaînes organo-

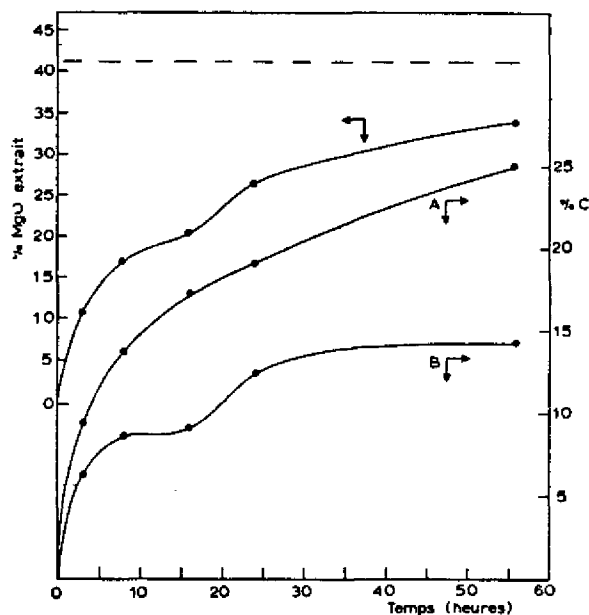


Fig. 3. — Dérivés vinyliques de la fibre Cassiar AK Extraction du magnésium et teneur en carbone en fonction de la durée de traitement : Échantillon extrait (B) et non extrait (A).

Nous appelons dérivés organiques ou dérivés greffés des asbestes-chrysotiles ou de la vermiculite, les composés obtenus par la substitution partielle ou totale des couches octaédriques magnésiennes de ces minéraux par des radicaux organo-siliciques.

Méthodes expérimentales.

1) Réactifs et produits de départ.

A. — Les asbestes-chrysotiles.

Les asbestes-chrysotiles sont des phyllosilicates qui se présentent sous la forme de tubes creux. Cette morphologie tubulaire résulte de l'enroulement d'un feuillet composé d'une couche tétraédrique silicique et d'une couche octaédrique magnésienne autour d'un pore central de quelques 45 Å de diamètre. Le diamètre de la fibre élémentaire oscille entre 140 et 220 Å (6). Comme l'épaisseur d'une couche silico-magnésienne est de 7,3 Å (7, 8), 7 à 12 feuillets sont donc enroulés dans une fibre élémentaire. Les fibres élémentaires sont rassemblées en « buchettes ». Les espaces creux entre les fibres individuelles sont remplis dans une proportion de 80 % par des matériaux amorphes de composition voisine de celle de la partie cristalline. Le pore central des fibres élémentaires serait également rempli en partie par le même type de matériaux.

Dans nos expériences, nous avons utilisé les fibres JM (4 T 30) et Cassiar AK. Les propriétés de surface et la texture de ces fibres ont été décrites par FRIPIAT et della FAILLE (9) ainsi que par la S. A. ETERNIT (10). Les caractéristiques essentielles de ces fibres ont été données dans la première contribution de cette série (3). La figure 1 reproduit les spectres infrarouges correspondant aux fibres JM et Cassiar AK.

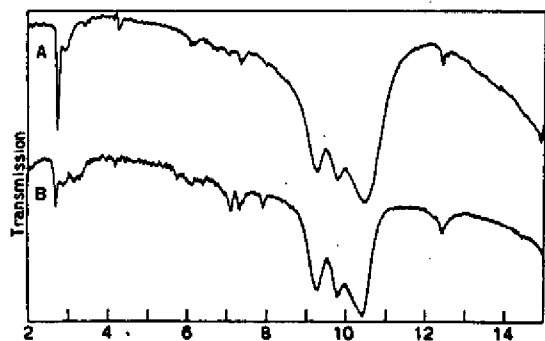


Fig. 1. — Spectres infrarouge des asbestes-chrysotiles de départ: A, JM (4 T 30); B, Cassiar AK Pastilles de KBr, dilution 2 %.

Ces spectres sont caractérisés notamment par une bande d'absorption large et complexe entre 9 et 11 μ (1100 et 900 cm^{-1}), qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si — O — Si de la couche tétraédrique, perturbées par les liaisons Si — O — Mg de la couche octaédrique. La bande étroite, située vers 2,8 μ (3600 cm^{-1}) correspond à la vibration de valence des hydroxyles de la couche octaédrique.

B. — La vermiculite.

La vermiculite est un phyllosilicate résultant de l'empilement de feuillets plans constitués d'une couche octaédrique principalement magnésienne placée entre deux couches tétraédriques essentiellement siliciques. Entre les feuillets se trouvent des cations hydratés qui neutralisent les charges négatives du réseau.

Les échantillons utilisés dans nos expériences sont des vermiculites commerciales. Elles présentent une interstratification mica-vermiculite apparemment régulière. Par un traitement thermique adéquat qui expulse l'eau d'hydratation présente entre les feuillets, on obtient la vermiculite expansée.

L'analyse chimique de la vermiculite expansée est la suivante ($\text{Si}_{5,832}\text{Al}_{1,584}\text{Fe}_{0,804}$) ($\text{Ti}_{0,079}\text{Fe}_{0,017}\text{Ca}_{0,071}\text{Mg}_{0,333}$) ($\text{Mg}_{0,596}\text{K}_{0,747}\text{Na}_{0,010}$) (OH_4) O_{20} .

La surface spécifique mesurée à l'azote par la méthode BET est de 74 m^2/g pour l'échantillon séché à 105 °C. Cette valeur correspond à la surface spécifique externe des microcristaux. La surface interne est de l'ordre de 800 m^2/g .

Les vermiculites sont caractérisées par un degré de substitution élevé du silicium par l'aluminium et le fer dans la couche tétraédrique. Ce phénomène de substitution les différencie nettement des chrysotiles. Dans le spectre infrarouge de la vermiculite on observe que la bande Si — O — Si se situe à une fréquence relativement basse, explicable par l'effet bathochrome dû au fer et au magnésium (11).

C. — Préparation des dérivés vinyliques du chrysotile et de la vermiculite.

Le dérivé vinylique a été préparé comme suit.

Dans un ballon chauffé à 50 °C et muni d'un réfrigérant à reflux, on fait réagir pendant des temps variables 3 g de chrysotile, séchée à 100 °C à l'étuve, 120 ml d'acide chlorhydrique (37 % p.a.), 120 ml d'isopropanol (p.a.) et 15 ml de méthyl-vinyldichlorosilane (93 % Fluka).

Le produit solide est récupéré par décantation et centrifugation, lavé à l'alcool et séché à l'étuve à 60 °C.

Pour extraire le méthyl-vinyl-polysiloxane, le solide est extrait au soxhlet à l'aide de benzène pendant 24 h et séché à 60 °C à l'étuve.

Au tableau I sont reproduites les analyses des dérivés de la Fibre J M traitée 56 h, avant et après extraction au benzène. L'extraction élimine pratiquement 46 % des groupements méthyl-vinyl-siloxy.

Les conditions dans lesquelles le traitement du minéral est réalisé ne permettent pas la formation de longues chaînes siloxaniques.

TABLEAU I

Dérivés vinyliques du chrysotile 4 T 30 après 56 h de traitement.

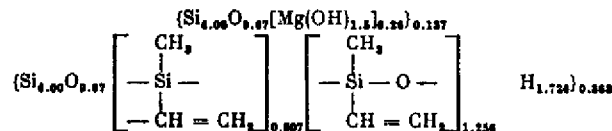
Avant extraction au benzène:

SiO_2 : 77,63 %; MgO : 4,63 %; C: 20,98 %; H: 4,11 %.

Après extraction au benzène:

SiO_2 : 75,72 %; MgO : 7,56 %; C: 13,97 %; H: 2,96 %.

Formule de structure:



Dans un milieu fortement acide et contenant une forte proportion d'eau, l'hydrolyse des silanes difonctionnels ne produit généralement que des siloxanes cycliques à 3 ou 4 atomes de silicium ou des chaînes polysiloxaniques courtes contenant au maximum 10 atomes de silicium (12, 13, 14).

A la figure 2 sont reproduits les spectres infrarouge correspondant aux dérivés vinyliques extraits et non extraits. On observe que l'extraction au benzène entraîne la diminution de l'intensité de toutes les bandes attribuables aux groupements organiques et un affinement de la bande correspondante à la vibration de valence de la liaison

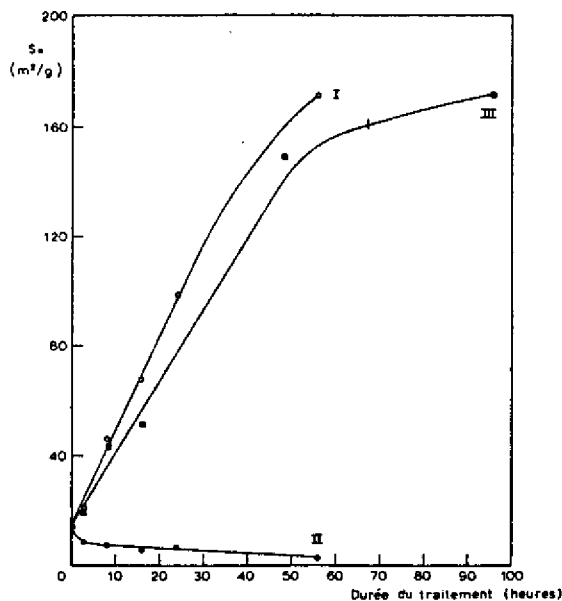


Fig. 4. — Variation de la surface spécifique en fonction de la durée du traitement: I: Dérivé vinylique de la Cassiar AK, extrait; II: Dérivé vinylique de la Cassiar AK, non extrait; III: Dérivé allylique de la Cassiar A.

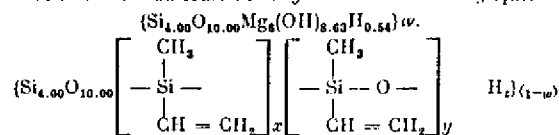
siliciques liées par une de leurs extrémités à la couche silicique du chrysotile ou de la vermiculite.

La figure 5 reproduit les spectres infrarouge des préparations du tableau II. On peut observer que l'avancement de la réaction se marque par l'intensification des bandes se situant vers 690, 775, 795, 815, 1 010, 1 262, 1 409, 1 600 et 2 967 cm^{-1} , qui correspondent aux différentes vibrations des groupements organiques et dont l'attribution est indiquée à la figure 2.

On constate également l'affaiblissement progressif des bandes attribuables aux vibrations des liens constitutifs de la couche octaédrique.

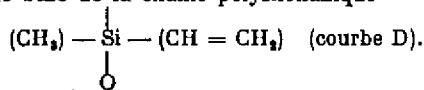
TABLEAU II

Évolution de la structure du chrysotile en fonction du temps de traitement au cours de la synthèse du dérivé vinylique.



Durée du traitement (h)	w	1 - w	x	y	z
0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,728	0,272	1,705	1,909	0,590
8	0,591	0,409	1,578	1,682	0,844
16	0,506	0,494	1,724	1,021	0,553
24	0,361	0,639	1,711	1,064	0,577
56	0,179	0,821	1,442	0,837	1,116

Les variations des teneurs en ces diverses unités structurales (tableau II) sont représentées graphiquement à la figure 6. Les résultats sont rapportés aux atomes de silicium de la couche tétraédrique. C'est ainsi que l'on a porté en diagramme le nombre de groupements méthylvinyl-siloxy greffés (courbe B); ces unités méthylvinyl-siloxy sont de deux types: il y a d'abord les unités $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (courbe C) qui sont présentes dans les chaînes liées aux deux extrémités, viennent ensuite les unités de base de la chaîne polysiloxanique



On a également porté la variation du nombre de silanols résiduels (courbe E) ainsi que le nombre de silanols créés par l'attaque acide (courbe A).

Il faut remarquer ici que les simplifications introduites dans le calcul des formules et les imprécisions inhérentes aux analyses chimiques ne permettent pas de calculer

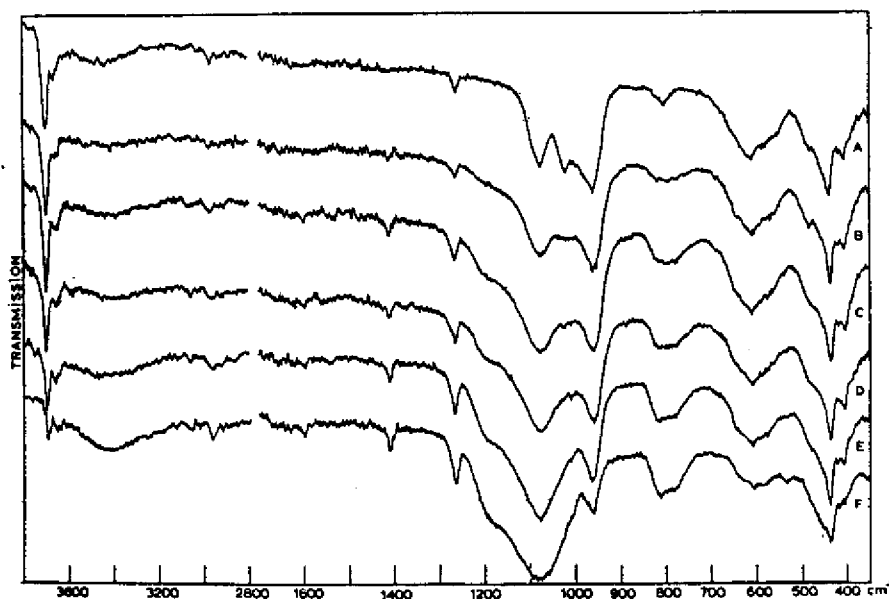


Fig. 5. — Spectres infrarouge des dérivés vinyliques de l'asbeste Cassiar AK, extraits au benzène, aux étapes intermédiaires du traitement. A. Fibre de départ; B. 3 h; C. 8 h; D. 16 h; E. 24 h; F. 56 h.

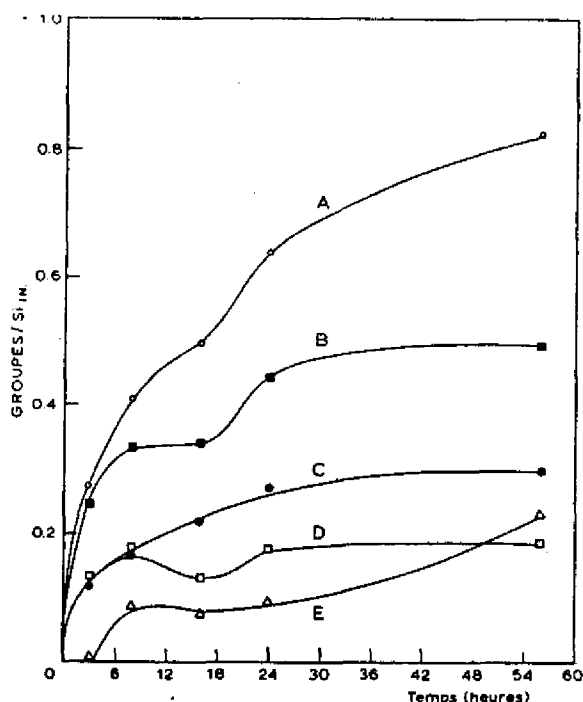


Fig. 6. — Évolution de la composition des dérivés vinyliques de la fibre Cassiar AK suivant le temps de traitement. A. Silanols créés par l'attaque acide; B. Groupes organo-siliciques fixés; C. Chaînes fixées par les deux extrémités au plan silicique; D. Groupes méthyl-vinyl-siloxy fixés; E. Silanols résiduels.

la longueur et la structure moléculaire exacte des chaînes greffées.

B. — Dérivé allylique des asbestes.

Nous avons préparé des dérivés allyliques de la variété Cassiar AK des asbestes chrysotiles après des durées de réaction respectives de 3, 8, 16, 24, 48 et 96 h. L'utilisation de l'allyl-diméthylchloro-silane comme vecteur de la réaction de greffage limite les réactions de condensation siloxanique à la formation du seul dimère. Ceci résulte de la présence dans ce silane d'un seul groupement hydrolysable. Cette étude permet de faire des comparaisons intéressantes avec la partie du travail de MENDELLOVICI (3) qui traite du greffage de radicaux triméthylsilyl sur

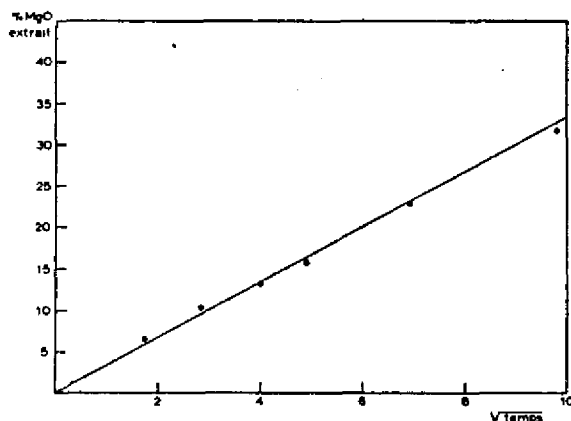


Fig. 7. — Dérivé allylique de l'asbeste Cassiar AK. Extraction du magnésium en fonction de la racine carrée du temps de traitement.

l'asbeste chrysotile ainsi qu'avec le travail que CASTELEIN (4) a réalisé sur la vermiculite.

Nous avons soumis les échantillons à l'extraction au benzène pendant 24 h. L'analyse des échantillons extraits et non extraits a révélé la présence d'une fraction soluble formée probablement de sym-diallyltétraméthylidisiloxane dont le point d'ébullition est très élevé.

Le processus d'enlèvement du magnésium est représenté à la figure 7, en fonction de la racine carrée du temps de traitement. L'enlèvement des cations, aussi bien que la fixation du carbone, suivent la cinétique caractéristique d'un processus limité par la diffusion.

Des résultats tout à fait analogues avaient été obtenus (3) pour le greffage de radicaux triméthylsiloxy.

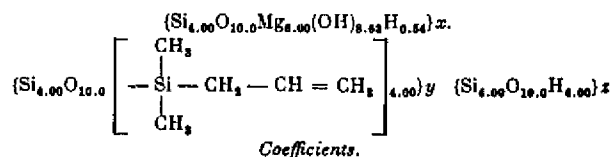
Il faut cependant noter que le greffage du radical allyl-diméthylsiloxy procède beaucoup plus lentement. Ceci résulte vraisemblablement de l'encombrement stérique plus grand de ce dernier.

Les formules de structure calculées à partir des données de l'analyse sont indiquées au tableau III. Nous supposons que la couche tétraédrique reste intacte pendant le traitement et qu'il se forme un résidu silicique auquel nous attribuons une formule schématique $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_4$.

TABLEAU III

Dérivés allyliques extraits (Cassiar AK).

Formule de structure :



Durée du traitement (h)	x	y	z
0	1,000	0,000	0,000
3	0,825	0,128	0,047
8	0,745	0,177	0,078
16	0,661	0,248	0,091
24	0,622	0,275	0,103
48	0,447	0,312	0,241
96	0,235	0,293	0,472

L'évolution des surfaces spécifiques mesurées à l'azote pour les échantillons extraits, est indiquée à la figure 4.

Les spectres infrarouge des dérivés non extraits sont reproduits à la figure 8. Les spectres obtenus sur des échantillons extraits présentent exactement les mêmes bandes, mais l'intensité des absorptions qui correspondent aux liens organiques est considérablement réduite. L'attribution des bandes est reproduite au tableau IV.

On remarque que les bandes à 600, 957, 1 025 et 3 700 cm^{-1} , imputables au réseau minéral, diminuent d'intensité parallèlement à l'avancement de la réaction. L'intensité de la bande à 1 025 cm^{-1} diminue de façon continue dans les échantillons qui ont subi par après l'extraction, tandis que dans les échantillons non extraits, elle diminue au début de réaction mais elle reste pratiquement stationnaire par après. Nous associons donc la bande à 1 025 cm^{-1} aux vibrations de valence des liens $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ du sym-diallyl-tétraméthyl-disiloxane, produit par la condensation de l'allyl-diméthyl-chlorosilane.

Les bandes vers 2 900 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence $\text{C} - \text{H}$, la composante la plus intense étant centrée à 2 967 cm^{-1} ; elle correspond aux groupements méthyles. Les bandes à 850 et 1 265 cm^{-1} sont aussi attribuables à ce groupement (15). L'épaulement vers

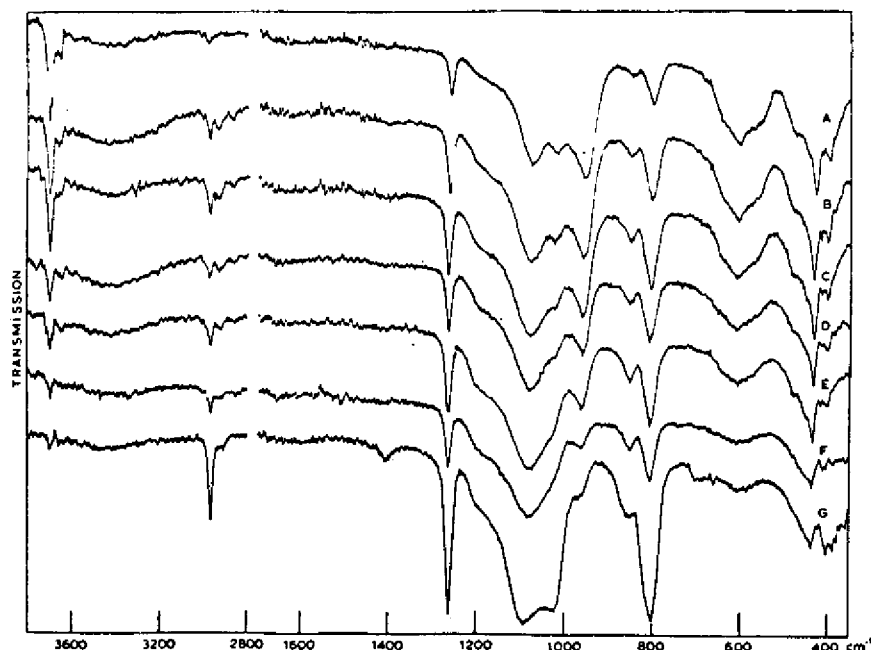


Fig. 8. — Spectres infrarouge du dérivé allylique de l'asbeste Cassiar AK (extrait) aux étapes intermédiaires du traitement. A. 3 h; B. 8 h; C. 16 h; D. 24 h; E. 48 h; F. 96 h; G. 96 h, non extrait.

TABLEAU IV. — Attribution des bandes infrarouge. Dérivé allylique (Cassiar AK).

Bandes		Int.	Attribution
$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})		
24,7	405	m	$\nu_2 \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$
22,7	440	m	
16,7	600	w	
15,9	630	w	$\nu_2 \text{Si} - \text{C}$
14,45	692	w	
12,50	800	s	$\rho(\text{CH}_2)$ (dans $-\text{Si}(\text{CH}_2)_2-$)
11,75	850	m	$\rho(\text{CH}_2)$
10,42	957	ep	$\delta(\text{Si} - \text{OH})$
10,15	987	ep	$\delta(\text{CH})$ hors du plan dans $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$
9,75	1 025	s	$\nu_2 \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$
9,17	1 090	s	dans sym-diallil tétraméthyl disiloxane
8,45	1 197	ép	$\nu_2 \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$
7,90	1 265	s	$\delta(\text{CH})$ dans $-\text{Si} - \text{CH}_2 \text{R}$
7,11	1 407	w	$\delta\text{CH}(\text{CH}_2)$ ou $\delta_2\text{CH}$ dans $(\text{CH}_2)_2$
6,11	1 637	vw	$\delta\text{CH}(=\text{CH}_2)$ dans le plan
3,42	2 905	vw	$\nu\text{C} = \text{C}$
3,37	2 967	m	$\nu\text{C} - \text{H}$
2,70	3 700	w	νOH

957 cm^{-1} est probablement dû à la vibration de déformation des OH silanoliques. La bande à 987 cm^{-1} qui, dans notre cas, est à peine perceptible pourrait être due à la vibration de déformation hors du plan du lien C — H du groupement $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (15). La bande à 800 cm^{-1} correspond aux groupements méthyles liés au silicium (16). La vibration de valence de la double liaison devrait apparaître vers 1 618 cm^{-1} (17); nous n'observons dans cette région qu'une bande assez large et très faible se centrant vers 1 637 cm^{-1} . En outre, il existe une bande faible vers 1 407 cm^{-1} que BAILEY et PINES (27) associent à la déformation dans le plan du lien C — H du groupe $=\text{CH}_2$ de l'allyltrichlorosilane.

C. — Dérivés de la vermiculite.

L'attaque acide (en absence d'intermédiaire organosilicique) de la vermiculite se déroule à une vitesse plus grande que celle des asbestes chrysotiles. Les surfaces spécifiques des produits de la seule attaque acide sont très élevées (de l'ordre de 1 000 m^2/g) dans le cas de la vermiculite, tandis que pour les chrysotiles ces surfaces sont d'environ 300 m^2/g . La morphologie lamellaire de la vermiculite semble se conserver lors de l'attaque acide; la cristallinité disparaît cependant progressivement lors de l'enlèvement des cations.

L'attaque de la vermiculite en présence de l'hexaméthyl disiloxane produit un ralentissement marqué de la vitesse d'extraction des cations, contrairement à ce qui avait été observé pour le chrysotile (3). La réaction se fait plus lentement lorsqu'il s'agit de la vermiculite non expansée. Les vitesses de greffage dans le cas de la vermiculite non expansée sont, cependant, plus élevées que pour le chrysotile. La surface spécifique de la vermiculite diminue de façon continue à mesure que la réaction de greffage progresse, elle atteint un minimum lorsque le carbone fixé arrive à son maximum; le traitement ultérieur provoque une élévation continue de la surface. Les spectres infrarouge montrent l'apparition progressive des bandes correspondantes aux vibrations des groupes organiques et la disparition graduelle des bandes attribuables aux vibrations $\text{Si} - \text{O}$ perturbées par les cations de la couche octaédrique.

Le greffage s'effectuerait par conséquent non seulement sur les faces planes des feuillets, mais aussi aux endroits où l'aluminium et le fer de la couche tétraédriques ont été extraits. Il y a donc fragmentation probable du squelette silicique.

Le greffage de radicaux méthylvinyl-siloxy entraîne un ralentissement de la vitesse d'extraction des cations métalliques: le fer n'est extrait qu'en proportion de 50 % et l'aluminium n'est extrait qu'à raison de 73 % de ce qui est observé en présence d'hexaméthyl disiloxane (fig. 9).

La courbe d'extraction de l'aluminium est marquée par un palier analogue à celui observé au cours de l'extraction du magnésium de la chrysotile en présence du méthylvinyl-dichlorosilane.

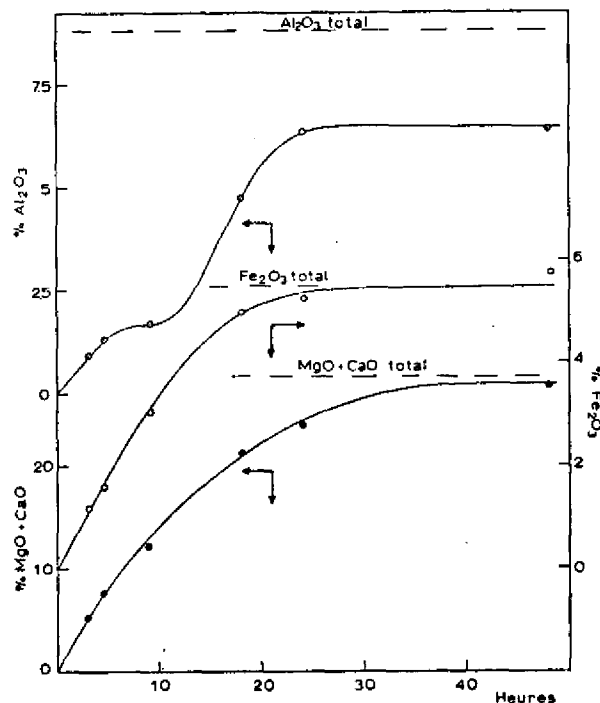


Fig. 9. — Vermiculite expansée, traitée. au méthyl-vinyl-dichlorosilane. Processus d'extraction des cations.

La surface spécifique diminue avec le traitement; elle est très faible en fin de réaction et contrairement à ce qui est observé pour le dérivé méthylé, elle ne se relève pas lorsque le traitement se poursuit.

Les plaquettes de vermiculite traitée donnent des diagrammes de diffraction électronique excellents tant que la durée du traitement ne dépasse pas le palier, ce qui indique qu'une fraction appréciable de la structure initiale est bien conservée jusqu'à ce stade de la réaction. Après un temps de traitement prolongé, il n'est plus possible d'obtenir un diagramme de diffraction électronique.

Discussion des résultats.

Nous avons observé que la réaction de greffage des radicaux organiques ainsi que la cinétique d'extraction des cations se déroulent en deux étapes lorsqu'on utilise comme réactif un silane difonctionnel comme le méthyl-vinyl-dichlorosilane (*).

Ce phénomène se manifeste aussi bien pour le chrysotile que pour la vermiculite. Par contre, lors de la réaction de greffage de réactifs monofonctionnels, la cinétique est régulière en sens que les courbes d'extraction des cations et de fixation du carbone varient de façon monotone en fonction du temps, le processus étant limité par une diffusion. Ce résultat montre que la fonctionnalité du silane joue un rôle important. Les silanes difonctionnels sont susceptibles, dans des conditions appropriées, de donner lieu à un processus de polycondensation. Par contre, les réactifs monofonctionnels comme l'allyl-méthylchlorosilane ne peuvent donner lieu à une réaction de polymérisation.

L'encombrement stérique des substituants organiques

(*) La même observation a été faite au cours de réactions similaires en présence de diméthyl-dichlorosilane (Castelein, résultats non publiés).

joue un rôle dans le déroulement de la réaction comme le montre la comparaison des cinétiques de greffage des deux groupements monofonctionnels allyldiméthyl-silyle et triméthyl-silyle (3) : la réaction est plus lente pour le premier que pour le second. Par contre, pour les deux silanes difonctionnels, méthylvinyl-dichlorosilane et diméthyl-dichlorosilane, la réaction est plus lente en présence du groupement le moins volumineux.

En vue d'interpréter quantitativement ces observations, nous avons tracé la variation de la teneur en carbone en fonction de la racine carrée du temps de traitement, pour la réaction de la fibre Cassiar avec le méthyl vinyl-dichlorosilane (fig. 10). Cette représentation montre sans ambiguïté que le processus se décompose en réalité en trois étapes; les deux extrêmes sont probablement limitées par un même processus de diffusion comme le suggère la linéarité de l'accroissement de la teneur en carbone en fonction de $\sqrt{t}$. L'étape intermédiaire se singularise par un très faible accroissement de la teneur en carbone.

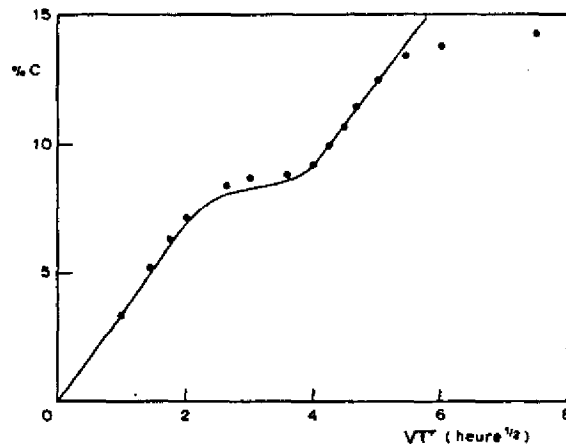


Fig. 10. — Asbeste Cassiar AK traitée au méthyl-vinyl-dichlorosilane et extraite au benzène. Fixation du carbone calculée suivant la relation: $[a\sqrt{t} - b(1 - e^{-kt^2})]$ et résultats expérimentaux correspondants.

Les résultats expérimentaux obéissent à une expression du type :

$$\% C = a\sqrt{t} - b(1 - e^{-kt^2})$$

où, dans l'exemple calculé, les coefficients ont respectivement les valeurs suivantes: $a = 3,51$ (% C/heure^{1/2}); $b = 5$ % et $k = 0,78 \times 10^{-3}$ (heure⁻³). Le tracé de la figure 10 est obtenu en introduisant ces valeurs dans l'équation précédente: il épouse raisonnablement bien la variation observée, matérialisée par les points expérimentaux.

Dans le cas de la vermiculite traitée en présence du méthyl-vinyl-dichlorosilane, il est possible de rendre compte de la cinétique de la fixation du carbone moyennant le même type d'expression. Les coefficients prennent alors les valeurs suivantes: $a = 5,12$ (% C/heure^{1/2}), $b = 2,5$ %, $k = 2,15 \times 10^{-3}$ (heure⁻³) (fig. 11).

Une fonction du type $b(1 - e^{-kt^2})$, a été proposée par AVRAMI et EROFEEV (20, 21, 22), pour expliquer la période de décroissance de la vitesse de nucléation dans les solides par suite du recouvrement des nuclei en expansion.

Les organodihalosilanes et les organohalosilanes se décomposent assez rapidement dans l'eau. Les organohalosilanes se décomposent pour donner les silanols correspondants et ces derniers se condensent pour former des siloxanes. En milieu acide, cette condensation est catalysée par la protonation du silanol. Nous admettons que les organodihalosilanes se transforment rapidement en organosilanediols dans le milieu réactionnel composé d'acide chlorhydrique, d'isopropanol et d'eau. Les molécules d'eau

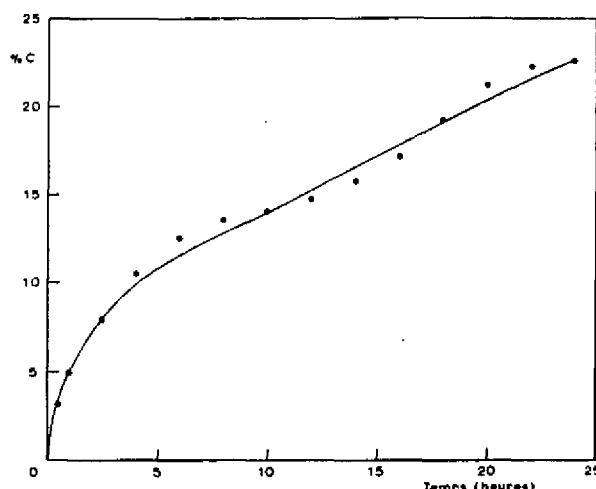
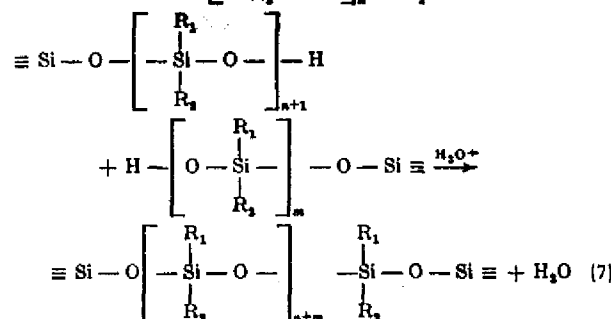
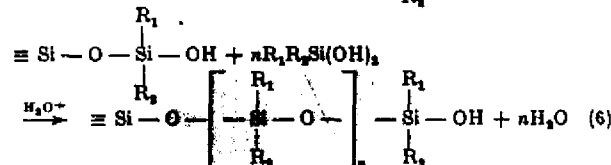
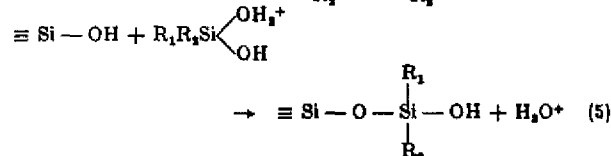
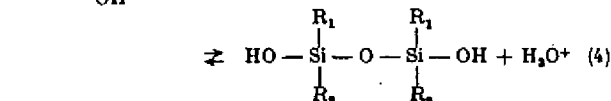
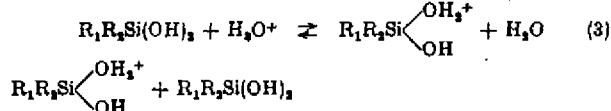
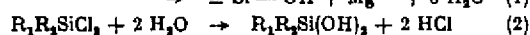
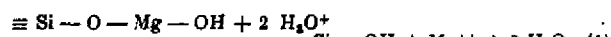


Fig. 11. — Vermiculite expansée traitée au méthyl-vinyl-dichlorosilane. Fixation du carbone calculée suivant la relation $[a\sqrt{t} - b(1 - e^{-kt^2})]$ et résultats expérimentaux correspondants.

ou d'isopropanol agissent comme des accepteurs de protons (18, 19). La réaction de condensation se fait par l'intermédiaire d'un groupement silanol protoné.

Les étapes élémentaires sont, dès lors, les suivantes :



où R_1 est un radical méthyl ou vinyl, R_2 est méthyl,

m et n sont des nombres petits (de l'ordre de 1 ou 2 au maximum, lorsque R_1 est vinyl).

L'attaque acide du minéral crée des sites silanols (réaction 1). Simultanément et à une vitesse relativement élevée, se produit l'hydrolyse du silane difonctionnel (19) (réaction 2). La condensation s'effectue entre une molécule d'organosilane protonée (réaction 3) et un groupement silanol (18). Cette réaction peut s'accomplir aussi bien en phase liquide (réaction 4), qu'en surface du solide (réaction 5) et elle limite la vitesse du processus (18). La répétition des processus 3 et 4 permet aussi bien le greffage de chaînes organo-polysiloxaniques sur le solide (réaction 6) que la polycondensation dans la phase liquide. Des chaînes greffées sur les silanols de la phase solide peuvent se condenser par le même mécanisme et créer des chaînes liées au squelette minéral par leurs deux extrémités (réaction 7).

D'après l'étude de FRIPIAT et MENDELOVICI (3), l'hydrolyse du silicate magnésien est un processus cinétique limité par une diffusion. La vitesse de création des sites $\text{Si} - \text{OH}$ susceptibles de se coupler avec l'organodichlorosilane est donc limitée par un processus de diffusion et le nombre de ces sites évoluera linéairement en fonction de la racine carrée du temps. Les sites silanols réagissent rapidement avec l'organosilane diol protoné et, de ce fait, l'introduction de la chaîne carbonée est limitée par un processus de diffusion. En se référant au mécanisme réactionnel adopté, le processus 5 accumule progressivement les radicaux carbonés dans le solide, tandis que la concentration en silanols reste basse.

De telles considérations expliquent très bien les résultats obtenus pour le greffage de silanes monofonctionnels comme l'allyl-diméthylchlorosilane.

Il convient maintenant de tenter d'expliquer la différence importante observée dans la cinétique de greffage des silanes difonctionnels.

Examinons en premier lieu le cas de l'asbeste chrysotile. L'attaque acide, la diffusion, et le greffage se réalisent d'abord sur la couche externe du minéral qui est directement accessible aux réactifs. On peut imaginer que l'attaque de la couche sous-jacente se fera à travers les défauts créés dans la couche tétraédrique externe. La réaction de greffage de la couche sous-jacente se fera préférentiellement au départ de ces sites et se propagera progressivement à toute la couche. Dans le cas de dérivés difonctionnels, les groupements organosilanols qui remplacent les unités $-\text{O} - \text{Mg} - \text{OH}$ de la couche octaédrique pourraient se lier, aux oxygènes de la couche tétraédrique silicique adjacente en formant des ponts d'hydrogène et assurer ainsi la cohésion entre les feuillets.

Des floes vont ainsi se développer dans la (ou les) couche(s) sous-jacente(s), empêchant la diffusion des réactifs vers les couches internes. Il faut noter que la réaction de greffage se ralentit fortement lorsqu'environ 18 % du MgO de la fibre ont été éliminés. Dans le langage de la cinétique en phase solide, on pourrait considérer que le développement de ces floes assure le recouvrement de nuclei et il n'est donc pas tellement étonnant qu'une expression telle que celle proposée par AVRAMI et EROFEEV (21, 22) intervienne dans l'expression cinétique globale.

On peut imaginer que la diffusion réimposera son cours au phénomène cinétique globale lorsqu'un nombre suffisant de silanols terminaux se seront condensés, suivant la réaction 7. L'accès des couches internes au diol ne sera plus freinée de façon sensible puisque l'action de freinage serait exercée, en l'occurrence, par la formation de ponts d'hydrogène entre le silanol terminal d'une chaîne polysiloxanique et le diol. Il faut remarquer que d'après la figure 6 (courbe C) cette réaction de condensation qui affecte probablement deux groupements silanols voisins portés par un même plan silicique est la seule à ne pas être affectée par le ralentissement de la réaction globale.

Un mécanisme analogue s'applique probablement à la vermiculite. Dans ce cas cependant, la structure à trois couches (deux couches tétraédriques siliciques séparées

par une couche octaédrique magnésienne) du feuillet élémentaire du minéral entraîne vraisemblablement la formation de ponts siloxaniques entre les deux couches siliciques du même feuillet. Cette réaction qui est irréalisable avec les asbestes chrysotiles serait responsable de la diminution importante de la surface spécifique du minéral qui accompagne la réaction de greffage. Comme cette réaction de condensation entraîne la soudure irréversible des deux plans siliciques du feuillet élémentaire, nous pensons que la réaction de greffage ne pourra reprendre son cours que lorsqu'une fraction importante des cations étrangers — fer ou aluminium — de la couche silicique aura été éliminée.

Dans le cas des asbestes, d'après la figure 6, le rapport du nombre des unités méthyl-vinyl-siloxy greffées au nombre de chaînes liées par leurs deux extrémités au plan silicique s'élève à 1,7 en fin de réaction, tandis qu'en début de réaction il vaut 2 et vers 16 h, il est d'environ 1,5. Ces chiffres indiquent, de façon approximative, que les silanes greffés ont des chaînes très courtes contenant entre 1 et 2 unités méthyl-vinyl-siloxy.

Nous avons observé au microscope électronique quelques échantillons de chrysotile traité au méthyl-vinyl-dichlorosilane. Les microphotographies des asbestes non traitées et traitées à 8 h, 16 h et 24 h sont reprises à la figure 12. Une fragmentation des fibres devient apparent après 16 h de traitement. Le pore central qui est encore visible, sur les fibres traitées 8 h, n'est plus apparent sur les échantillons traités 16 h (3^e étape de la réaction) et 24 h. Il apparaît donc, qu'il se produit entre 8 et 16 h un changement important de la morphologie des fibres, en accord avec la cinétique. Comme l'avaient signalé FRIPIAT et MENDELLOVICI (3) l'enveloppe des fibres et apparemment intacte tandis qu'à l'intérieur de celles-ci, la structure semble avoir fortement évolué. L'accroissement de la surface spécifique des échantillons traités ne peut être expliquée qu'en supposant que cette dégradation structurale s'accompagne d'une accumulation du résidu silicique



Fig. 12a. — Fibres de chrysotile Cassiar non traitées.



Fig. 12b. — Fibres de chrysotile Cassiar traitées 8 h au méthyl vinyl dichlorosilane et extraites au benzène.



Fig. 12c. — Fibres de chrysotile Cassiar traitées 16 h au méthyl vinyl dichlorosilane et extraites au benzène.



Fig. 12d. — Fibres de chrysotile Cassiar traitées 24 h au méthyl vinyl dichlorosilane et extraites au benzène.

à l'intérieur des fibres. On a remarqué également l'apparition de stries parallèles à l'axe de la fibre. Ces stries deviennent plus définies lorsque le temps de traitement augmente. Cependant, il n'existe pas d'ordre, en apparence, dans leur arrangement.

Il y a également, sur quelques photos, des points de densité plus faible semblables à des cavités. Il est possible qu'ils correspondent à des lacunes créées par l'attaque acide.

L'étude au microscope électronique confirme, donc dans une certaine mesure les hypothèses émises pour expliquer le mécanisme réactionnel.

Remerciements.

Nous tenons à remercier le Professeur CLOOS pour d'intéressantes discussions et Monsieur L. RODRIQUE pour les microphotographies.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 574.
- (2) R. K. ILER, *The colloid chemistry of silica and silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955, p. 45.
- (3) Brevet français n° 6938216 du 6 novembre 1969 : « Matériaux polymériques composites » de la S. A. Eternit.
- (4) L. ZAPATA, J. J. FRIPIAT et J. P. MERCIER, A new type of elastomer derived from chrysotile-asbestos, Submitted for publication.
- (5) L. ZAPATA, A. VAN MEERBEEK, J. J. FRIPIAT, M. della FAILLE M. van RUSSELT et J. P. MERCIER, Synthesis and physical properties of graft copolymers derived from phyllosilicates. I. The chrysotile and vermiculite derivatives. Submitted for publication.
- (6) M. della FAILLE, Les propriétés de surface et la texture des chrysotiles, *Thèse Doct. Sci.*, Louvain, 1965.
- (7) J. ZUSSMAN, Proc. 4th Nat. Conf. on Clays and Clay Mine-

- rals, Nat. Acad. of Sci., Nat. Research Council, Publ., 1956, **80**, 456.
- (8) E. J. W. WHITTAKER et J. ZUSSMAN, *Min. Mag.*, 1956, **31**, 233, 407.
- (9) J. J. FRIPIAT et M. della FAILLE, *Clays and Clay Minerals*, 15th Conf., Pergamon Press, Oxford and New York, 1967, p. 305.
- (10) S. A. ETERNIT, *Recherches sur les propriétés physiques de l'asbeste-ciment en rapport avec les états de surface des composants*. A. Recherches sur les asbestes, Kapelle o/d Bos, Belgique, 1968.
- (11) J. J. FRIPIAT et M. C. GASTUCHE, Acid dissolution technique applied to determination of the structure of clays and determined by physical methods, *Science of Ceramics*, Ed. by J. M. Stewardt, Academic Press, London, 1962, p. 121.
- (12) C. EABORN, *Organosilicon compounds*, Butterworths, London, 1960.
- (13) E. G. ROCHOW, *An introduction to the chemistry of the silicones*, John Wiley and Sons, New York, 1951, p. 81.
- (14) R. R. MCGREGOR, *Silicones and their uses*, McGraw-Hill Book, Co., New York, 1954, p. 273.
- (15) R. Z. SCOTT et K. C. FRISCH, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 2599.
- (16) L. D. NASIAK et H. W. POST, *J. org. Chem.*, 1959, **24**, 489.
- (17) D. L. BAILEY et A. N. PINES, *Ind. Engng. Chem.*, 1954, **46**, 2363.
- (18) W. NOLL, *Chemie und technologie der silicones*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- (19) R. J. H. VOORHOLVE, *Organohalosilanes, precursors to silicones*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- (20) P. W. M. JACOBS et F. C. TOMPKINS, Classification and theory of solid reactions, dans W. E. Garner, Ed., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, London, 1955, p. 209.
- (21) M. AYRAMI, *J. chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103; *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 212; *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 177.
- (22) B. V. BROFEEYEV, *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1946, **52**, 511 (en Anglais).