

10ème Congrès Français d'Acoustique

Lyon, 12-16 Avril 2010

Détermination du temps de gel par mesures de la vitesse de phase et de l'atténuation d'une onde ultrasonore

G. Robin¹, F. Vander Meulen¹, N. Wilkie-Chancellier², L. Martinez², L. Haumesser¹,
J. Fortineau¹, P. Griesmar², G. Feuillard¹

¹ Université François Rabelais de Tours, CNRS FR 3110, INSERM U 930, École Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire,

Rue de la Chocolaterie BP 3410, F-41034 Blois Cedex, guillaume.robin@univ-tours.fr

² Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie, 61 Av Du Président Wilson 94235 Cachan Cedex

La gélification est due à la croissance et l'agrégation d'espèces polymères, durant la formation de la matrice sol-gel. Le temps de gel se définit par un brusque changement des propriétés viscoélastiques qui correspond à la formation du réseau macro-moléculaire se tissant au sein du matériau. La rhéologie ultrasonore par résonateur à quartz permet de retrouver un temps caractéristique en lien direct avec ce temps de gélification défini à partir de la rhéologie de Couette.

Ce temps de gélification dépend en particulier du taux d'hydrolyse (rapport entre la concentration de l'eau et celle du précurseur) et de la température. Il s'agit dans ce travail d'évaluer le temps de gel de matériaux à base de tetraméthoxysilane par une technique ultrasonore. Le dispositif expérimental est installé dans une enceinte thermique fixant une température assurant l'équilibre thermique des constituants avant et pendant la réaction. La célérité et l'atténuation des ondes ultrasonores sont calculées par transformée de Fourier des signaux reçus. Une mesure de référence est effectuée au premier instant de la réaction. L'évolution des paramètres mesurés au cours de la réaction permet d'identifier deux temps caractéristiques directement corrélés au temps de gel référencé dans la littérature.

Les résultats, présentés en fonction du taux d'hydrolyse et de la température, permettent d'extraire l'énergie d'activation de la réaction de gélification. Une comparaison entre les temps caractéristiques ainsi déterminés et ceux de la littérature montre une bonne adéquation.

1 Introduction

Les matériaux "sol-gel" se forment en créant un réseau macromoléculaire qui lie les particules en suspension et emprisonne le solvant. Au cours de sa formation, le matériau à l'origine liquide (état sol) va se solidifier (état gel). Le procédé sol-gel permet une polymérisation à température ambiante du précurseur moléculaire en solution. L'avantage d'une polymérisation à basse température permet son utilisation dans une gamme d'applications variées comme la bio-encapsulation [1], l'agroalimentaire, l'optique [2].

En conséquence, le suivi du processus de gélification revêt un grand intérêt. Ce suivi consiste à la détermination d'un temps caractéristique lié à la transition sol-gel. Cette transition correspond au début de la formation du réseau macro-moléculaire se tissant au sein du matériau.

La formation de ce réseau modifie les propriétés viscoélastiques du matériau, initialement en solution. Pour évaluer le temps de gélification (t_g), les méthodes rhéologiques de type Couette à basses fréquences entre 0,1 et 10Hz sont classiquement utilisées. Le temps de gélification a été défini par Winter [3], critère faisant référence. Les méthodes acoustiques constituent une alternative aux méthodes rhéologiques.

Une technique basée sur des mesures acoustiques dans la gamme de fréquence de l'audible (50 à 10kHz)

est apparue et a permis de déterminer le temps de gélification pour des gels à base de silice [4]. Une méthode de rhéologie ultrasonore consistant en un résonateur à quartz qui sonde les paramètres élastique et viscoélastique du matériau sol-gel sur ces modes propres et harmoniques [5]. Une application agroalimentaire issue de ces travaux a vu le jour permettant le suivi de la formation du yaourt [6]. Des méthodes utilisant des ondes de Lamb permettent également de caractériser des matériaux viscoélastiques de type sol-gel [7]. D'autre part des mesures de propriétés linéaires (atténuation et vitesse) en hautes fréquences ($\geq 100MHz$) permettent de suivre la formation de gels acryliques [8].

Dans ce travail, nous nous proposons de déterminer la célérité et l'atténuation des ondes ultrasonores afin d'évaluer un temps caractéristique de la structuration du matériau. L'étude est menée dans la gamme du mégahertz pour des gels à base de silice. Le dispositif auto-calibré permet d'évaluer la célérité et l'atténuation du matériau en s'affranchissant des fonctions de transfert du transducteur. En effet, l'impédance acoustique du matériau sol-gel varie au cours de la gélification. Ce paramètre influant sur les fonctions de transfert du transducteur doit donc être pris en compte. Une comparaison est effectuée avec les données issues de la littérature.

2 Matériaux d'études

Dans ce travail, le matériau sol-gel a été choisi à base de TétraméthoxySilane (TMOS). En effet, l'évolution de ce matériau aux cours du temps est bien connue grâce à des travaux précédents [5] ce qui permettra une validation de notre dispositif.

La synthèse de ce matériau s'effectue suivant deux réactions chimiques simultanées : l'hydrolyse et la condensation.

Le procédé sol-gel mène à un réseau macromoléculaire d'oxyde au cours de la transition entre la phase sol et la phase gel (figure 1). En effet, l'ajout de l'eau dans le précurseur active la réaction (phase sol). Dès la première percolation de la chaîne macromoléculaire, le matériau entre dans sa phase gel. Le temps de gélification est défini par ce moment où le réseau macromoléculaire débute sa formation.

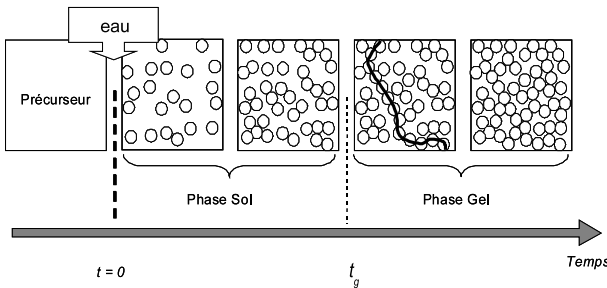


FIGURE 1 – Processus de gélification

Ce temps de gélification dépend en particulier du taux d'hydrolyse et de la température. Le taux d'hydrolyse (équation 1) est le rapport entre la concentration massique initiale de l'eau et celle du précurseur.

$$h = \frac{[H_2O]_0}{[Si(OC_2H_5)_4]_0} \quad (1)$$

L'échantillon est placé avant et pendant les mesures dans une enceinte thermostatée. En effet, les réactions chimiques sont exothermiques, la température de la solution augmente donc rapidement dans les premiers instants, puis diminue vers la température de consigne de l'enceinte. La température correspond à la température des réactifs avant mélange et à celle à la fin de la réaction. Notons que la vitesse de réaction augmente avec la température de l'enceinte.

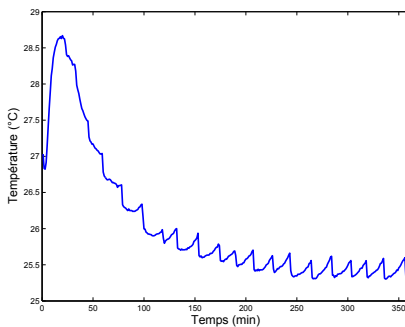


FIGURE 2 – Mesure de la température dans un gel en formation pour une température de consigne de 25°C

La figure 2 montre l'évolution de la température dans la solution au cours de la gélification pour un gel avec un taux d'hydrolyse de $h = 4$ et une température de consigne de 25°C.

La célérité et l'atténuation ont été mesurées dans ces gels en fonction du taux d'hydrolyse ($h = 4$ et $h = 2$) et de la température, permettant ainsi de corréler les comportements des paramètres ultrasonores à la vitesse du processus de gélification.

3 Dispositif expérimental

La détermination de la célérité et de l'atténuation des ondes ultrasonores est effectuée en émission-réception dans une cellule creusée dans un bloc d'aluminium. Le transducteur utilisé a une fréquence centrale de 2,25MHz et de diamètre actif 0,5" (Technisonic, ISL-0204-HR). La distance entre le transducteur et la paroi de la cellule est $d = 20mm$.

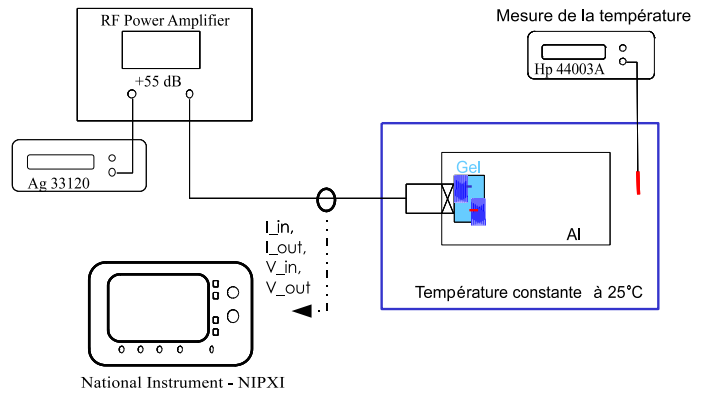


FIGURE 3 – Schéma du dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif - transducteur, cellule, sol-gel - est placé dans une étuve thermostatée (figure 3).

L'excitation électrique est créée par un générateur de fonctions arbitraires (Agilent 33250A) couplé à un amplificateur de puissance (RF Power Amplifier, ENI A150 +55dB, Rochester). Cette excitation électrique est une arche de sinusoïde de fréquence 2,25MHz.

Les tensions et les courants d'entrée et de sortie respectivement V_{in} , I_{in} et V_{out} , I_{out} aux bornes du transducteur sont mesurés toutes les minutes grâce au numériseur de la carte d'acquisition (National Instrument, NIPXI 14bits 100MHz) piloté par ordinateur.

4 Principe de mesures

Le courant de sortie aux bornes du transducteur I_{out} est donné par :

$$I_{out} = I_{in} \cdot T_e \cdot e^{-jk2d} \cdot e^{-\alpha 2d} \cdot R \cdot T_r \cdot D \quad (2)$$

Où T_e et T_r sont les fonctions de transfert en émission et en réception du transducteur, $k = \omega/c$ le nombre d'onde dans le milieu, α l'atténuation dans le milieu et D la correction de diffraction.

Le coefficient de réflexion à l'interface entre le gel et l'aluminium s'écrit :

$$R = \frac{Z_{al} - Z_{gel}}{Z_{al} + Z_{gel}} \quad (3)$$

avec l'impédance acoustique de l'aluminium $Z_{al} = \rho_{al} \cdot c_{al}$ et celle du matériau sol-gel $Z_{gel} = \rho_{gel} \cdot c_{gel}$.

L'expression exacte de la fonction de diffraction de Lommel [9] a donné l'expression analytique de la diffraction d'un piston circulaire rigide en émission-réception.

$$D = 1 - e^{-2j\pi/s} \cdot \left[J_0 \left(\frac{2\pi}{s} \right) + jJ_1 \left(\frac{2\pi}{s} \right) \right] \quad (4)$$

Où s est égale à $4\pi d/(ka^2)$ et J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel respectivement à l'ordre 0 et 1.

Pour obtenir la vitesse et l'atténuation, le courant de sortie I_{out} est comparé au courant de sortie mesuré sur une référence. Cette référence est un mélange eau-méthanol inactif simulant l'état sol initial du matériau sol-gel considéré.

$$I_{out}^{ref} = I_{in} \cdot T_e^{ref} \cdot e^{-jk^{ref}2d} \cdot e^{-\alpha^{ref}2d} \cdot R^{ref} \cdot T_r^{ref} \cdot D^{ref} \quad (5)$$

Le rapport entre la fonction de diffraction au cours de la gélification et la fonction de diffraction de la référence a été évalué figure 4. Ce rapport évolue de 3% au cours de la gélification. Cette variation est négligeable. Dans la suite de ce document, le rapport des fonctions de diffraction sera considéré égal à 1.

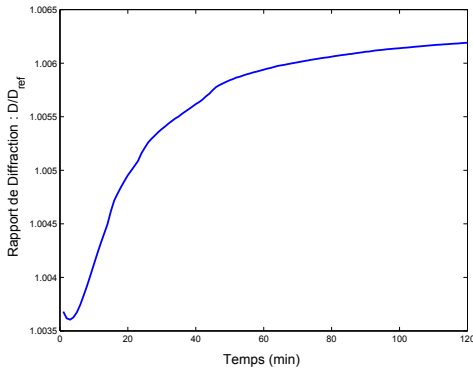


FIGURE 4 – Rapport des fonctions de diffraction entre le gel et la référence pour un gel $h = 4$ à $25^\circ C$

De plus, deux mesures de temps de vol à deux distances calibrées nous ont permis de mesurer la célérité initiale du mélange eau-méthanol inactif ainsi que l'atténuation. Le tableau 1 met en évidence l'ensemble de ces mesures.

	$c(m/s)$	$\alpha(Np/m)$
$h = 4$	1130	$30.2 \cdot 10^{-15} \cdot f^2$
$h = 2$	1070	$30.2 \cdot 10^{-15} \cdot f^2$

TABLE 1 – Célérité et atténuation des mélanges eau-méthanol simulant l'état initial des gels $h = 4$ et $h = 2$

4.1 Calibration

Afin de s'affranchir des variations des fonctions de transferts en émission et en réception T_e et T_r dues aux variations d'impédances acoustiques des milieux lors de la gélification, une procédure d'étalonnage du transducteur est mise en place.

Maclean [10] est à l'origine de l'utilisation du principe de réciprocité. D'après ce principe, le rapport des sensibilités en réception et en émission est indépendant du transducteur et ainsi, ne traduit que l'effet de la propagation dans le milieu. Il a été par la suite étendu par Foldy et Primakoff [11, 12, 13] et adapté aux solides en contact [14].

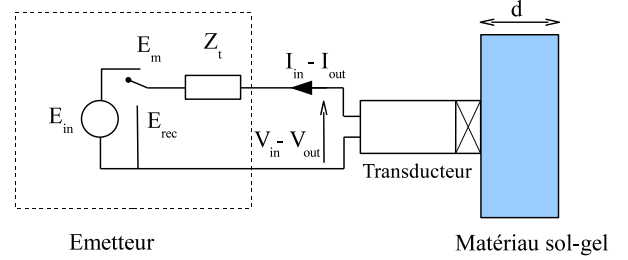


FIGURE 5 – Schéma de principe de la calibration électrique en contact

Un réflecteur acoustique permet de réfléchir le champ de pression émis. Le schéma électrique montre le sens des courants et des tensions entrants et sortants est disponible figure 5 avec E_{in} étant la source de tension de Thevenin équivalente et Z_t son impédance électrique.

La sensibilité du transducteur est définie en réception :

$$M(Z_t) = \left(\frac{I_{out}}{P_{rec}} \right)_{E_{in}=0} \quad (6)$$

Et en émission :

$$S(Z_t) = \left(\frac{P_{emi}}{E_{in}} \right)_{p_b=0} \quad (7)$$

Dans notre cas, nous considérons la propagation ultrasonore en onde plane, hypothèse valable car le rayon du transducteur est très grand devant la longueur d'onde. Ainsi, le rapport des sensibilités s'exprime :

$$\frac{M(Z_t)}{S(Z_t)} = J \cdot e^{j2kd} \quad (8)$$

Avec $J = \frac{2A}{Z_{mat}}$. Où J est le paramètre de réciprocité, $A = \pi a^2$ la surface active du transducteur de rayon a .

La pression reçue par le transducteur en fonction de la pression émise s'exprime :

$$P_{rec} = P_{emi} \cdot e^{-j2kd} \cdot e^{-2\alpha d} \cdot D \cdot R \quad (9)$$

La sensibilité en émission peut s'exprimer :

$$S(Z_t) = \left(\frac{P_{emi}}{E_{in}} \right)_{p_b=0} = \frac{P_{rec}}{I_{out}} \cdot \frac{I_{out} \cdot e^{j2kd} \cdot e^{-2\alpha d}}{E_{in} \cdot D \cdot R} \quad (10)$$

D'où

$$S^2(Z_t) = \frac{I_{out} \cdot Z_{mat} \cdot e^{2\alpha d}}{2A \cdot E_{in} \cdot D \cdot R} \quad (11)$$

Ainsi, la fonction de transfert du transducteur en émission peut se déduire de la sensibilité en émission en exprimant la pression émise sous la forme :

$$P_{emi} = I_{out} \cdot H^{emi} \quad (12)$$

Ainsi,

$$H^{emi} = \frac{P^{emi}}{I_{out}} = \sqrt{\frac{Z_{mat} \cdot E_{in}}{2A \cdot I_{out} \cdot D \cdot R}} \cdot e^{\alpha d} \quad (13)$$

Avec

$$E_{in} = V_{in} - \frac{V_{out}}{I_{out}} \cdot I_{in} \quad (14)$$

Ainsi, les fonctions de transferts en émission et en réception sont déterminées pour le transducteur en contact avec le matériau à caractériser (référence ou gel en formation).

Ainsi, le rapport des courants s'écrit :

$$\frac{I_{out}}{I_{out}^{ref}} = \frac{T_e}{T_e^{ref}} \cdot e^{-j2d(k-k^{ref})} \cdot e^{(\alpha-\alpha^{ref})2d} \cdot \frac{R}{R^{ref}} \cdot \frac{T_r}{T_r^{ref}} \cdot \frac{D}{D^{ref}} \quad (15)$$

4.2 Célérité

A partir de l'équation 15, la célérité dans le gel en formation s'exprime par :

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c^{ref}} - \frac{\arg(I_{out}/I_{out}^{ref})}{\omega d}} \quad (16)$$

La figure 6 présente la célérité mesurée pour une gamme de température de l'enceinte allant de 15 à 30°C avec un taux d'hydrolyse de $h = 4$ en fonction du temps (un point par minute).

Le comportement de la célérité dépend de la température dans le gel. L'augmentation de la célérité lors des cinq premières minutes est liée au phénomène exothermique de la réaction.

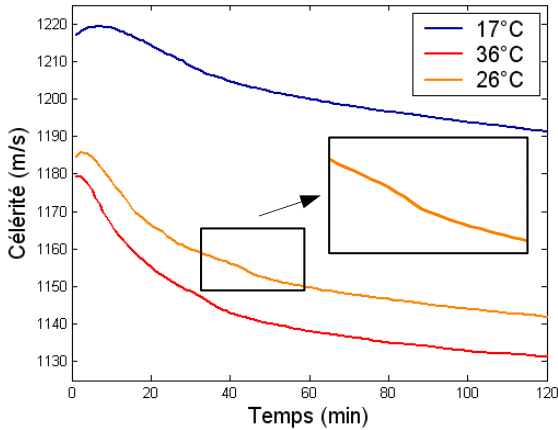


FIGURE 6 – Célérité au cours de la gélification ($h = 4$) pour différentes températures

Une rupture de comportement répétable entre deux mesures de célérité à la même température est constatée (zoom sur la figure 6). Cette rupture apparaît aussi entre deux mesures à différentes températures. Ce comportement est donc lié à la formation du matériau.

Afin de mettre en évidence l'influence de la gélification sur la célérité, un modèle décroissant inversement proportionnel au temps est ajusté à la courbe de la célérité. L'écart entre le modèle et la célérité mesurée est montré figure 7. Sur ces courbes, la rupture de comportement se traduit par une variation brutale autour

du passage à zéro. Le passage à zéro a été choisi comme critère pour déterminer notre temps caractéristique.

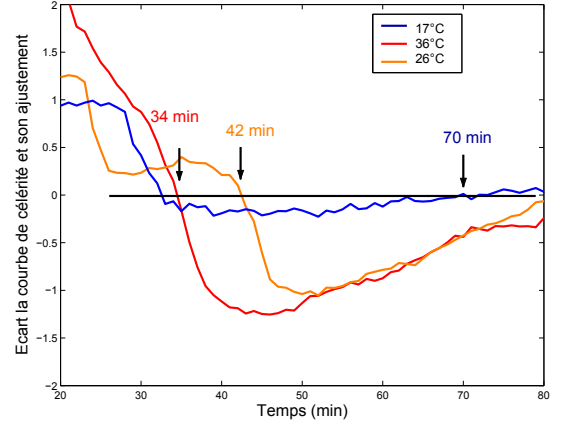


FIGURE 7 – Ecart entre la célérité pour le Gel $h = 4$ et son ajustement pour différentes températures

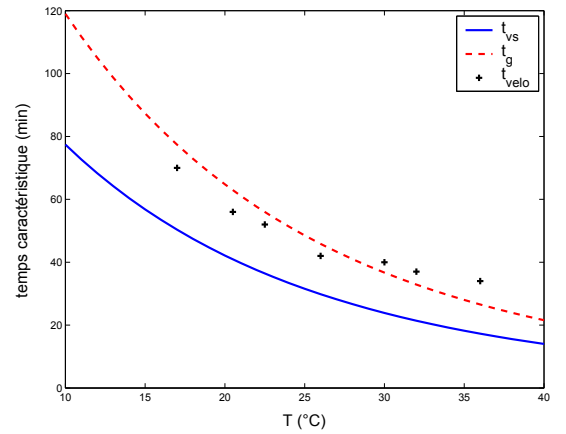


FIGURE 8 – Temps caractéristique extrait de la célérité comparé au temps de gel défini par Winter et celui défini par Ould Ehssein pour le Gel $h = 4$

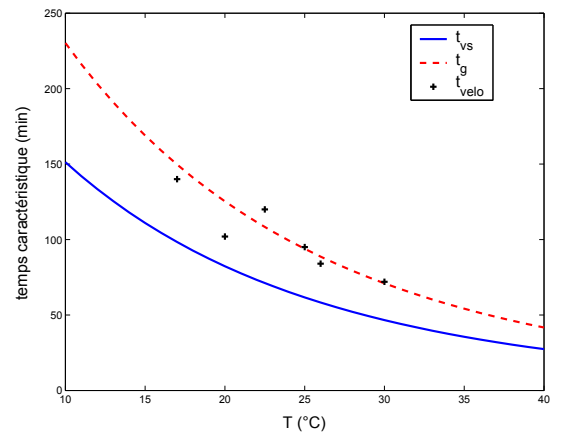


FIGURE 9 – Temps caractéristique extrait de la célérité comparé au temps de gel défini par Winter et celui défini par Ould Ehssein pour le Gel $h = 2$

Ce temps est comparé au temps de gel défini par la rhéologie de Couette et au temps caractéristique retrouvé par la rhéologie ultrasonore par résonateur à quartz. Les figures 8 et 9 montrent ces temps caractéristiques pour des gels avec un taux d'hydrolyse respectivement de $h = 4$ et de $h = 2$ en fonction de la température.

Les courbes rouge et bleu sont les modèles de cinétique de réaction respectivement avec le temps de gélification (rhéologie de couette) et le temps caractéristique retrouvé par la rhéologie ultrasonore par résonateur à quartz. Les points noir sont les différents temps déterminés par la mesure de la célérité. L'évolution de ce critère en fonction de la température pour un taux d'hydrolyse donné suit les lois de la cinétique (lois d'Arrhenius et modèle de Flory-Stockmayer). Ainsi, ce temps caractéristique (t_{velo}) est un critère pertinent et proche du temps de gel défini par Winter.

4.3 Atténuation

Une procédure récursive est utilisée pour déterminer l'atténuation du milieu. La valeur d'initialisation de l'atténuation est calculée à partir des grandeurs électriques. Cette valeur permet de déterminer les fonctions de transfert (équation 13). L'atténuation est ensuite recalculée à partir de l'équation 15 :

$$\alpha = \alpha^{ref} - \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{I_{out}}{I_{out}^{ref}} \cdot \frac{T_e^{ref}}{T_e} \cdot \frac{T_r^{ref}}{T_r} \cdot \frac{R^{ref}}{R} \cdot \frac{D^{ref}}{D} \right) \quad (17)$$

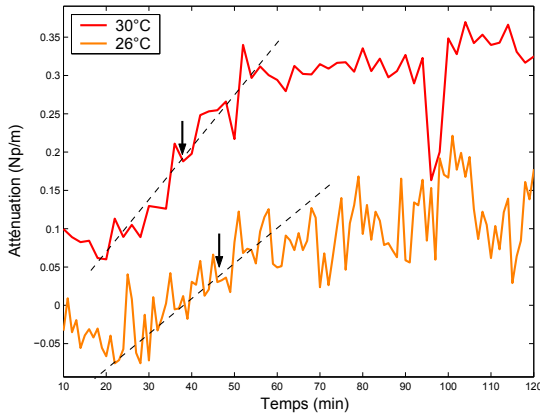


FIGURE 10 – Évaluation de l'atténuation pour le Gel $h = 4$ au cours de la gélification pour $30^\circ C$ et $25^\circ C$

La procédure récursive converge dès la première itération avec une précision de l'ordre de 0,5%.

La figure 10 montre l'atténuation pour un matériau sol-gel avec un taux d'hydrolyse $h = 4$ à $30^\circ C$ et à $25^\circ C$. Lors de sa formation, le matériau devient brusquement plus atténuant pour atteindre une valeur constante. Cette rupture de comportement permet d'identifier un temps caractéristique. Le temps caractéristique (t_{att}) est défini comme le point d'inflexion de la courbe d'atténuation.

Un tableau de synthèse (tableau 2) regroupe les différents temps caractéristiques issus de l'évolution

	t_g	t_{vs}	t_{velo}	t_{att}
$h = 4$	48	33	42	45
$h = 2$	93	62	94	85

TABLE 2 – Les temps de gel définis par la rhéologie de Couette et ultrasonore ainsi que les temps caractéristiques issues des mesures de vitesse et atténuation à $25^\circ C$ en fonction du taux d'hydrolyse (en minute)

de la célérité et de l'atténuation des ondes ultrasonores au sein du matériau sol-gel à une température de $25^\circ C$ ainsi que les temps de gélification issus de la littérature. Ce tableau permet de comparer pour une même température ($25^\circ C$) les différents temps caractéristiques. Nous constatons que les temps caractéristiques mis en évidence par la célérité et l'atténuation sont proches de ceux de la littérature.

Ainsi, l'adéquation entre ces résultats confirme la détermination par notre méthode d'un temps de gélification des matériaux type sol-gel.

5 Conclusion

Dans ce travail, une méthode auto-calibrée a été mise en oeuvre pour mesurer la célérité et l'atténuation de matériaux type sol-gel lors de sa formation. La variation d'impédance acoustique du matériau au cours du temps a été intégrée dans la calibration du transducteur afin de s'en affranchir. Les mesures ont permis de remonter à un critère. Ce critère a été comparé aux temps de gélification issu de la littérature. L'étude en fonction de la température, nous a permis de constater que les temps caractéristiques étaient en adéquation avec les lois d'Arrhenius et au modèle de Flory-Stockmayer. Ainsi, une bonne adéquation a été mise en évidence entre les temps caractéristiques déduit de célérité et de l'atténuation nommé respectivement t_{velo} et t_{att} et les temps de gélification de la littérature t_g et t_{vs} .

Notre méthode répond au suivi de gélification ainsi que la détermination du temps gélification par mesures de la célérité et de l'atténuation d'ondes ultrasonores. Cette étude préliminaire nous permet de poursuivre l'investigation des matériaux sol-gel par l'évaluation du coefficient non-linéaire au cours de leur formation par des méthodes non-linéaire auto-calibrées.

Références

- [1] A. Turniansky, D. Avnir, A. Bronshtein, N. Aharonson, and M. Altstein. Sol-gel entrapment of monoclonal anti-atrazine antibodies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 7(1-2) :135-147, august 1996.
- [2] L. C. Klein. *Sol Gel Optics : Processing and Applications*. Kluwer International Series in Engineering and Computer Science 259, Kluwer, 1994.
- [3] A. Ponton, S. Warlus, and P. Griesmar. Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1) :209 - 216, 2002.

- [4] S Serfaty, P Griesmar, M Gindre, G Gouedard, and P Figuiere. An acoustic technique for investigating the sol-gel transition. *Journal of material chemistry*, 8(10) :2229–2231, Octobre 1998.
- [5] C. Ould Ehssein, S. Serfaty, P. Griesmar, J.Y. Le Huerou, L. Martinez, E. Caplain, N. Wilkie-Chancellier, M. Gindre, G. Gouedard, and P. Figuiere. Kinetic study of silica gels by a new rheological ultrasonic investigation. *Ultrasonics*, 44(Supplement 1) :e881–e885, December 2006.
- [6] C. Ould-Ehssein, S. Serfaty, P. Griesmar, J.-Y. Le Hu  rou, E. Caplain, L. Martinez, N. Wilkie-Chancellier, and M. Gindre. Ultrasonic monitoring of yoghurt formation by using at-cut quartz : Lighting of casein micelles interactions process during the acidification. *Ultrasonics*, 44(Supplement 1) :e875–e879, December 2006.
- [7] N. Wilkie-Chancellier, L. Martinez, S. Serfaty, P. Griesmar, E. Caplain, J.-Y. Le Hu  rou, and M. Gindre. Lamb mode reflections at the end of a plate loaded by a viscoelastic material. *Ultrasonics*, 44(Supplement 1) :e863–e868, December 2006.
- [8] J.-C. Bacri, J.-M. Courdille, J. Dumas, and R. Rajanorison. Ultrasonic waves : a tool for gelation process measurements. *Journal de Physique Lettres*, 41 :L-369 –L-372, 1980.
- [9] Peter H. Rogers and A. L. Van Buren. An exact expression for the lommel-diffraction correction integral. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 55(4) :724–728, 1974.
- [10] W. R. MacLean. Absolute measurement of sound without a primary standard. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 12(1) :140–146, 1940.
- [11] Edwin L. Carstensen. Self-reciprocity calibration of electroacoustic transducers. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 19(6) :961–965, 1947.
- [12] Leslie L. Foldy and Henry Primakoff. A general theory of passive linear electroacoustic transducers and the electroacoustic reciprocity theorem. i. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 17(2) :109–120, 1945.
- [13] Cornelis J. Drost and G. Jan Milanowski. Self-reciprocity calibration of arbitrarily terminated ultrasonic transducers. *IEEE TRANSACTIONS ON SONICS AND ULTRASONICS*, SU-21(2) :65 – 71, March 1980.
- [14] O. Bou Matar, S. Dos Santos, M. Vila, and F. Vander Meulen. Acoustic nonlinear parameter measurement in solid with a contact phase modulation method. In *Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings. 2002 IEEE*, volume 1, pages 881–884vol.1, 8-11 Oct. 2002.