

## ETUDE DE LA STRUCTURE DES GELS PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE. CAS DE LA GELIFICATION DE UNDECANE PAR DES SILICES PIGMENTAIRES

FRANÇOISE EHRBURGER, VÉRONIQUE GUÉRIN et JACQUES LAHAYE

*Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, 24, Av. du Président Kennedy, 68200 Mulhouse (France)*

(Reçu le 17 janvier 1984)

### ABSTRACT

The melting behaviour of undecane gelified by different silicas is studied by differential thermal analysis. The experimental curves exhibit two thermal effects. A first peak is located at the normal melting temperature  $T_0$  of pure undecane. The second peak is located at  $T_1$ , below  $T_0$ , and is attributed to the melting of undecane filling the intra-aggregate voids of silica. The analysis of the experimental results gives information about the structure of the gel state.

### RESUME

La fusion de undécane gélifié par différentes silices est étudiée par analyse thermique différentielle. Les courbes obtenues permettent de mettre en évidence l'existence de deux pics. Un premier pic est situé à la température normale  $T_0$  de fusion du undécane pur. Le second pic, situé à une température  $T_1$  inférieure à  $T_0$  est attribué à la fusion de undécane contenu dans des volumes intra-agrégats de la silice. L'analyse des résultats expérimentaux permet l'étude de la structure du gel.

### INTRODUCTION

La gélification des liquides permet de conférer à un milieu, préalablement fluide, des propriétés d'un solide mou. Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, le système redevient fluide. Ces propriétés rhéologiques particulières font que la gélification présente un intérêt considérable dans des domaines très divers [1]. Les silices, et plus particulièrement les silices pyrogéniques sont fréquemment utilisées comme agents de gélification [2,3].

Le choix d'une silice donnée sera d'une part fonction des caractéristiques rhéologiques qu'elle permet de conférer au système gélifié et d'autre part de la quantité de silice nécessaire à la gélification du liquide. Pour des raisons évidentes, il est souhaitable de minimiser la valeur du seuil de gélification. Nous avons montré précédemment [4,5] que la valeur du seuil de gélification

(quantité minimale de silice nécessaire à la gélification d'un volume unitaire de liquide) de liquides non polaires, tel le undécane, dépendait essentiellement de la morphologie de la silice et, plus particulièrement, de son volume spécifique apparent.

La gélification d'un liquide par la silice est généralement attribuée à la formation, au sein du liquide, d'un réseau tridimensionnel de particules de silices [2,3], dont nous nous proposons d'étudier la structure. L'objet de notre travail est de montrer comment l'analyse thermique différentielle, au voisinage du point de fusion du liquide gélifié (préalablement porté à basse température), permet d'atteindre ce but. Cette publication est exclusivement consacrée à l'étude des systèmes silice-undécane. Le cas de l'eau et en particulier la comparaison des structures des systèmes sol et gel sera abordée séparément. Ajoutons qu'une partie des résultats décrits dans la présente publication avait été présentée à ESTA 2 en 1981 [6].

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Préparation des gels*

Les caractéristiques morphologiques des silices utilisées dans cette étude sont résumées dans le Tableau 1. Les silices pyrogéniques de type Aérosil (Degussa) et TK 900 (Degussa) ne présentent pas de microporosité intraparticulaire. Le terme "volume poreux" est utilisé pour caractériser le volume libre intra-agrégats ou inter-agrégats. Les valeurs de  $V_{po}$  indiquées dans le Tableau 1 représentent le volume poreux total initial de la poudre. La silice XOB 75 est une silice de chromatographie formée de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 40 et 80  $\mu\text{m}$ ; elle présente une porosité intra-particulaire dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 2.

Le choix du undécane comme échantillon de liquide non polaire est justifié par les motifs suivants:

TABLEAU 1

Caractéristiques morphologiques des silices pyrogéniques utilisées, valeurs des seuils de gélification  $m_s^*$  pour le undécane et du volume de liquide  $V_l^*$  par unité de mass de silice

Aérosil	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{po}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$m_s^*$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$V_l^*$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
A OX 50	69	15.4	0.105	9.5
A 130	125	20.4	0.065	15.4
A 150	120	27.3	0.055	18.2
A 200	202	28.1	0.055	18.2
A 300	271	26.6	0.065	15.4
A 380	335	28.1	0.065	15.4
TK 900	125	13.4	0.115	8.7

TABLEAU 2

Caractéristiques morphologiques de la silice de chromatographie XOB 75 et valeur du seuil de gélification pour le undécane;  $V_{p(Hg)}$  et  $v_{p(Hg)}$  représentent respectivement le volume poreux total (interparticulaire + intraparticulaire) et le volume poreux intraparticulaire mesuré par porosimétrie au mercure

	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{p_0}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{p(Hg)}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$v_{p(Hg)}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$m_s^*$ ( $g cm^{-3}$ )	$V_1^*$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
XOB 75	69	2.3	2.0	0.87	0.5	2

(1) sa tension de vapeur, à température ambiante est faible ( $< 133$  Pa) ce qui limite l'évaporation du liquide gélifié au cours du temps et donc la modification de la composition du gel;

(2) il s'agit d'un alcane de rang impair dont le point de fusion est situé à 247.5 K qui ne présente pas de préfusion mais une transition solide-solide située à 237 K [7].

Au seuil de gélification  $m_s^*$ , le gel est formé spontanément et ne démixe pas lors de l'application d'une contrainte de cisaillement. Pour des teneurs en silice supérieures à  $m_s^*$ , une dispersion mécanique de la silice est nécessaire à la formation du gel. Lorsque la teneur en silice atteint une valeur  $m_p \approx 2m_s^*$ , la formation d'un gel n'est plus possible, malgré une dispersion prolongée. Le système obtenu n'est plus macroscopiquement homogène et sera caractérisé par le terme "poudre humide".

#### *Analyse thermique différentielle*

Les mesures d'ATD sont effectuées à l'aide du microanalyseur M4 (Setaram) équipé d'un cryostat mis au point au laboratoire. Un régulateur-programmateur de température (Thermanalyse) permet d'obtenir des vitesses de réchauffement faibles ( $\sim 0.3$  K  $min^{-1}$ ) et sensiblement constantes. Ce dispositif ne permet pas de linéariser les vitesses de refroidissement (l'ordre de grandeur est voisin de quelques degrés par minute). La précision sur les mesures de température est estimée à  $\pm 0.25$  K. Les quantités de gel introduites dans la cellule de mesure sont très faibles ( $\sim 4$  mg) ce qui permet d'éliminer l'effet d'un gradient thermique au sein de l'échantillon.

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### *Exemple de diagramme ATD obtenu lors du réchauffement d'un gel XOB 75-undécane*

Les Figs. 1a and 1b montrent respectivement le diagramme de fusion du undécane pur et d'un gel XOB 75-undécane contenant 0.5 g de silice par  $cm^3$  de liquide. L'existence d'un pic supplémentaire situé à une température

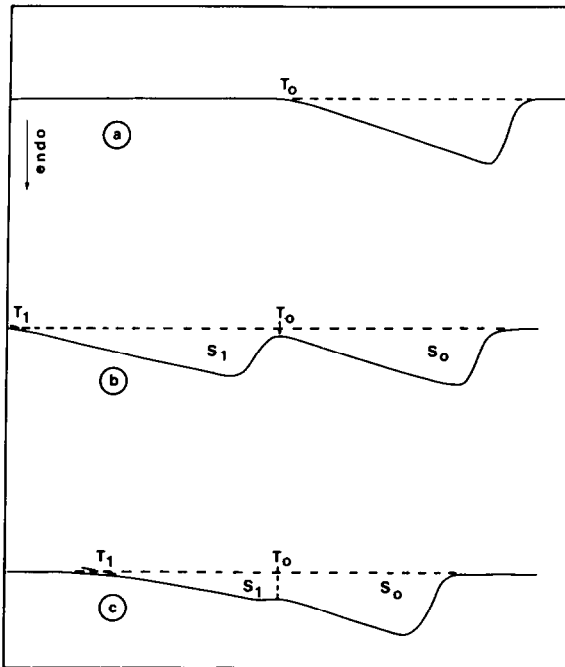


Fig. 1. Diagrammes ATD de la fusion de undécane dans les cas suivants: (a) undécane pur; (b) undécane gélifié par la silice XOB 75 ( $0.5 \text{ g cm}^{-3}$ ); (c) undécane gélifié par la silice Aérosil 200 ( $0.055 \text{ g cm}^{-3}$ ). Vitesse de chauffe  $\sim 0.2 \text{ K min}^{-1}$ .

$T_1$  inférieure à la température normale de fusion,  $T_0$ , est un phénomène bien connu dans le cas des milieux poreux. L'analyse théorique des diagrammes obtenus en analyse enthalpique différentielle, due entre autres à Brun et al. [8] est à l'origine de la méthode de la thermoporométrie qui permet la corrélation entre l'abaissement du point de fusion et le rayon des pores.

En admettant que la totalité du undécane contenu dans l'échantillon est solidifiée et que l'abaissement d'enthalpie de fusion est négligeable, la surface totale du pic  $S_1 + S_0$  est proportionnelle à la quantité totale de liquide dans l'échantillon. La fraction  $I_1 = S_1 / (S_1 + S_0)$  correspond alors à la fraction de liquide contenu dans les pores. Dans le cas étudié, on trouve,  $I_1 = 0.44$ , ce qui correspond à un volume poreux égal à  $0.88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , en bon accord avec le volume poreux déterminé par porosimétrie au mercure ( $v_p = 0.87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) (Tableau 2).

Contrairement au pic correspondant à la fusion du undécane pur, caractérisé par une température  $T_0$  bien définie, le pic correspondant à la fusion dans les pores résulte de la superposition des effets thermiques se produisant dans un intervalle de température  $T_{1(a)} - T_{1(b)}$  dépendant de la répartition des rayons des pores. Le principe même des mesures d'ATD ne permet pas une analyse de thermoporométrie. La valeur de  $T_1$  obtenue par extrapolation n'a donc pas de signification physique réelle.

*Exemple de diagramme ATD obtenu pour un gel Aérosil 200–undécane.*

La Fig. 1c montre le diagramme obtenu pour un gel Aérosil 200–undécane au seuil de gélification ( $m_s^* = 0.055 \text{ g cm}^{-3}$ ). Bien que moins bien résolu que dans l'exemple précédent, ce diagramme montre clairement l'existence d'une fraction de liquide dont la température de fusion est abaissée.

L'existence de cette fraction, dans le cas d'une silice ne présentant pas de porosité intraparticulaire, peut être attribuée à la fusion du undécane contenu dans les espaces inter-agrégats de la silice qui apparaissent clairement sur des clichés de microscopie électronique (transmission et balayage) [4,5].

La mesure de la fraction  $I_1 = S_1/(S_1 + S_0)$  peut, comme dans le cas précédent, être considérée comme une mesure du volume poreux intra-agrégats de la silice. Dans ce cas on trouve  $I_1 = 0.33$ , ce qui correspond à un volume intra-agrégats voisin de  $6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Nous nous proposons maintenant d'étudier de façon systématique l'évolution de la valeur de  $I_1$  en fonction des paramètres suivants:

- (1) la quantité de silice dans le gel (dans le cas de l'Aérosil 200);
- (2) les propriétés chimiques superficielles de la silice (dans le cas de l'Aérosil 200);
- (3) la morphologie de la silice (pour des silices Aérosil de différentes surfaces spécifiques dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1).

*Evolution de  $I_1$  en fonction de la quantité de silice dans le gel (cas de l'Aérosil 200)*

Dans le domaine de formation du gel, la fraction de liquide  $I_1$ , occupant

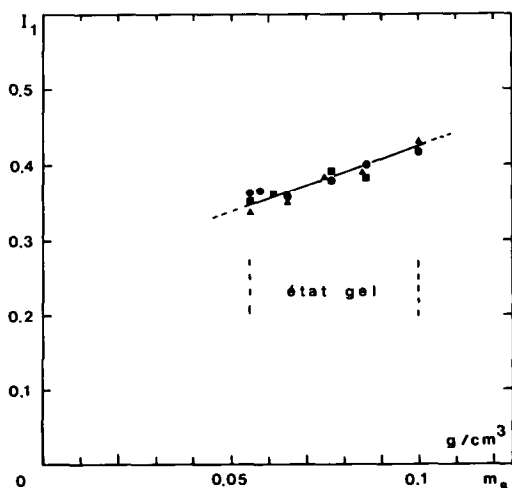


Fig. 2. Evolution de la fraction  $I_1$  en fonction de la teneur en silice Aérosil 200 dans le undécane, pour différents traitements thermiques de la silice: (●) Aérosil 200 (initiale); (▲) Aérosil 200 (traitée pendant 12 h à 393 K); (■) Aérosil 200 (traitée pendant 5 h à 1073 K).

les volumes intra-agrégats augmente, passant de 0.33 au seuil de gélification à 0.42 (Fig. 2). Le volume poreux intra-agrégats, ramené à 1 gramme de silice varie donc entre  $6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et  $4.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Cette diminution suppose une réduction de la taille des agrégats lors de l'agitation mécanique indispensable pour disperser la silice au-delà du seuil de gélification. La diminution simultanée de  $T_1$  [4,6] indiquerait une diminution préférentielle des volumes intra-agrégats de grandes dimensions.

Lorsque la teneur en silice atteint une valeur voisine de  $0.10 \text{ g cm}^{-3}$  (dans le cas de l'Aérosil 200) le système est à l'état de poudre humide. Il apparaît que dans ces conditions le pic normal de fusion de undécane pur a disparu. La valeur de  $I_1$  est alors égale à 1.

*Influence du traitement thermique de la silice sur la valeur de  $I_1$  (cas de l'Aérosil 200)*

L'eau physisorbée, dont la quantité est inférieure à la monocouche dans le cas des silices pyrogéniques, est effectuée par chauffage à  $130^\circ\text{C}$  pendant 12 h. Une deshydroxylation partielle de la surface est obtenue lors d'un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$ . La surface BET n'est pas modifiée lors de ces traitements. Nous avons montré que le seuil de gélification  $m_s^*$  restait inchangé [4]. L'analyse des diagrammes ATD obtenus pour ces gels montrent que les valeurs de  $I_1$  c'est-à-dire du volume intra-agrégats sont sensiblement les mêmes pour une teneur en silice donnée (Fig. 2).

*Influence de la morphologie de la silice sur la valeur de  $I_1$  (au seuil de gélification)*

Les valeurs de la fraction de liquide contenu dans les espaces intra-agrégats ( $I_1$ ) mesurées pour des gels obtenus par les différentes silices (au seuil de

TABLEAU 3

Valeur de la fraction ( $I_1$ ) de undécane contenu dans les espaces intra-agrégats, volume poreux ( $v_p$ ) correspondant et valeur de la fraction consolidée ( $\phi_1$ ) mesurés au seuil de gélification pour les différentes silices

Silice	$I_1 = S_1 / (S_1 + S_0)$ ( $\pm 0.02$ )	$v_p$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$\phi_1$ ( $\pm 0.02$ )
A OX 50	0.32	3.05	0.35
A 130	0.34	5.23	0.36
A 150	0.32	5.82	0.34
A 200	0.33	6.0	0.35
A 300	0.35	5.38	0.37
A 380	0.32	4.92	0.34
TK 900	0.33	2.87	0.36
XOB 75	0.44	0.88	0.54

gélification) sont rassemblées dans le Tableau 3. Il apparaît que  $I_1$  reste compris entre 0.32 et 0.35, pour les silices pyrogéniques. Compte tenu des incertitudes de mesure de  $m_3^*$  et de  $I_1$  il est possible de conclure que la valeur de  $I_1$  reste constante. La valeur moyenne obtenue est égale à 0.33.

Dans ce même tableau nous avons fait figurer la valeur de  $\phi_1$  fraction volumique des éléments consolidés, c'est-à-dire le rapport entre le volume des agrégats (volume poreux intra-agrégat + volume occupé par la silice ( $0.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )) et le volume total du gel. Il est évident que les valeurs de  $\phi_1$  ( $\sim 0.35$ ) sont peu différentes de celles de  $I_1$  en raison de la valeur très faible du volume réel occupé par les particules de silice. Dans le cas de la silice XOB 75 dont la morphologie est très différente de celle des silices pyrogéniques,  $\phi_1$  est supérieur à 0.5.

## DISCUSSION ET CONCLUSION

L'utilisation de l'analyse thermique différentielle pour l'étude de la structure des gels a permis de mettre en évidence deux points importants:

(a) l'existence de deux processus de fusion qui montre qu'au sein du gel une fraction du liquide gélifié est contenue dans des "pores" dont il est possible de déterminer le volume;

(b) le fait que la valeur de cette fraction de liquide reste inchangée (aux incertitudes expérimentales près), au seuil de gélification, pour les différentes silices pyrogéniques.

(a) La microscopie électronique permet de mettre en évidence l'existence d'agrégats formés par des enchainements de particules de silice. Or, l'influence du mode de préparation des échantillons destinés à la microscopie électronique sur la dimension des agrégats [9] montre que cette technique ne permet pas de rendre compte du volume "consolidé" réel intervenant lors de la gélification spontanée. Ce point sera discuté plus en détails dans le cadre de l'étude des systèmes silice-eau (en préparation).

D'autre part, les faibles valeurs de  $|T_0 - T_1|$  mesurées en ATD suggèrent que les dimensions des espaces intra-agrégats sont suffisamment grandes pour ne pas donner lieu à une hystérèse lors d'un cycle d'adsorption-désorption d'azote (ce qui fait que les silices pyrogéniques sont considérées comme non poreuses). De fait, des mesures effectuées en analyse enthalpique différentielle ont permis de montrer que les rayons moyens des "pores" varient entre 30 et 50 nm selon la morphologie de la silice [10]. Enfin, en raison de la fragilité de la "structure" de la silice à l'état de poudre, la méthode classique de la porosimétrie au mercure ne peut être utilisée car l'introduction du mercure dans l'échantillon en modifie, par compaction, le volume apparent [5].

Il apparaît donc que l'ATD est une méthode de choix dans la mesure de volume "poreux" de ce type.

(b) Comme il a été dit dans l'introduction, la gélification des liquides par des solides pigmentaires est généralement attribuée à l'existence d'un réseau continu de "particules solides". Ce travail permet de montrer que ces particules solides sont vraisemblablement des agrégats, plus ou moins consolidés, liés entre eux par des forces d'interaction solide-solide de plus faible intensité (telles des liaisons hydrogène entre groupes hydroxyles superficiels). Ces liaisons seraient détruites lors de l'application d'une contrainte de cisaillement lorsque le système redevient fluide.

Lors de l'étude de la formation des gels [4,5], nous avons souligné le caractère critique de la gélification, suggéré par l'existence d'un seuil bien déterminé, caractéristique de la morphologie de la silice. De plus, le fait que la fraction "consolidée"  $\phi_1$  reste constante, dans le cas des silices pyrogéniques, tend à montrer que ce seuil est lié à l'existence d'une fraction volumique "solide" bien déterminée au sein du gel. De cette observation il est possible d'envisager l'hypothèse de la similitude entre le mécanisme de la gélification par des solides pigmentaires et un phénomène de percolation. Cette analogie a par ailleurs déjà été envisagée dans le cas des gels de polymères [11]. Dans cette hypothèse, la différence observée entre la valeur de  $\phi_1$  pour les silices pyrogéniques ( $\phi_1 \sim 0.35$ ) et une silice formée de particules sphériques telle la silice XOB 75 ( $\phi_1 \sim 0.54$ ) pourrait s'expliquer par un facteur de forme.

En résumé, ce travail permet de montrer que l'analyse thermique différentielle permet de donner des informations nouvelles sur la structure des gels formés lors de la dispersion de silices pigmentaires dans un alcane.

## REFERENCES

- 1 P.H. Hermans, dans H.R. Kruyt (Ed.), *Colloid Science II*, Elsevier, Amsterdam, 1969, pp. 483-651.
- 2 D. Barby, dans G.D. Parfitt and K.S.W. Sing (Eds.), *Characterization of Powder Surfaces*, Academic Press, London, 1976, pp. 353-425.
- 3 R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979, pp. 462-621.
- 4 V. Guérin, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Haute-Alsace, 1983.
- 5 F. Ehrburger, V. Guérin and J. Lahaye, *Colloids Surf.*, à paraître.
- 6 F. Ehrburger, V. Guérin and J. Lahaye, dans D. Dollimore (Ed.), *Proc. 2nd European Symposium on Thermal Analysis*, Heyden, London, 1981, pp. 400-403.
- 7 A.R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter*, Wiley-Interscience, Chichester, 1978.
- 8 M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson and C. Eyraud, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 59.
- 9 J. Eisenlauer and E. Killmann, *J. Colloid Interface Sci.*, 74 (1980) 108.
- 10 F. Ehrburger, V. Guérin et J. Lahaye, dans *Calorimétrie et Analyse Thermique, Journées de Genève*, 1982, Vol. XIII.
- 11 E. Guyon, *C.R. Acad. Sci.*, 294 (1982) 27.