

GREMAN

matériaux microélectronique
acoustique nanotechnologies

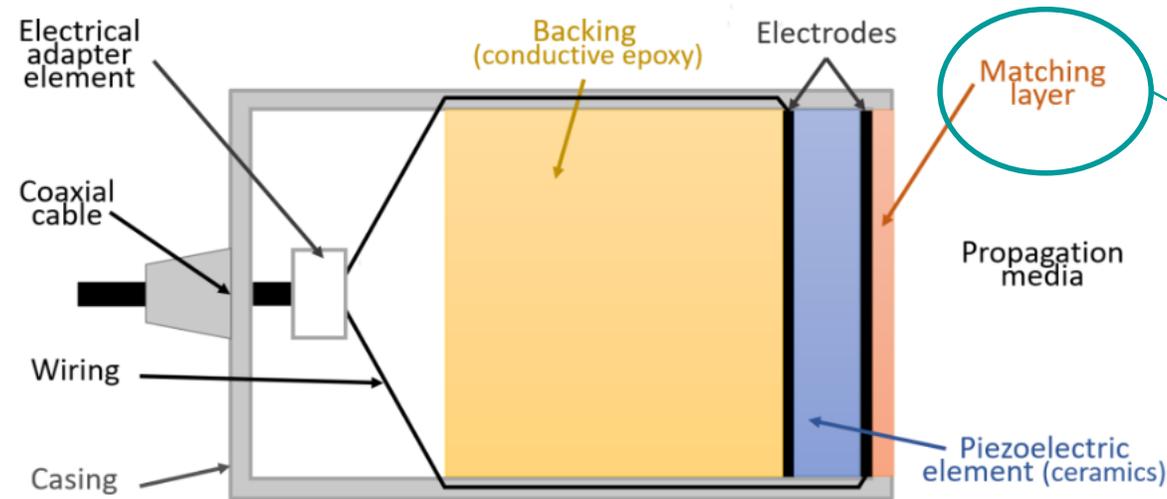
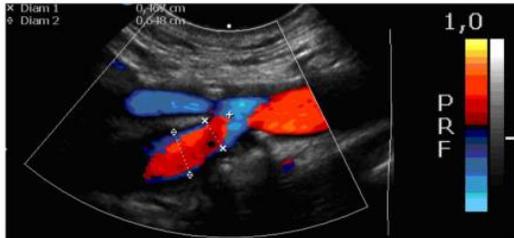
Caractérisation de polymères fonctionnels pour des applications de diagnostic médical

S. Boucaud Gauchet, T. Devaux, A. Angermuller, B. Jismy, L. Attar, N. Breton, B. Schmaltz, F. Tran Van, F. Vander Meulen



UMR 7347

Projet POLYSONS « Polymères fonctionnels pour capteur ultrasonores innovants »



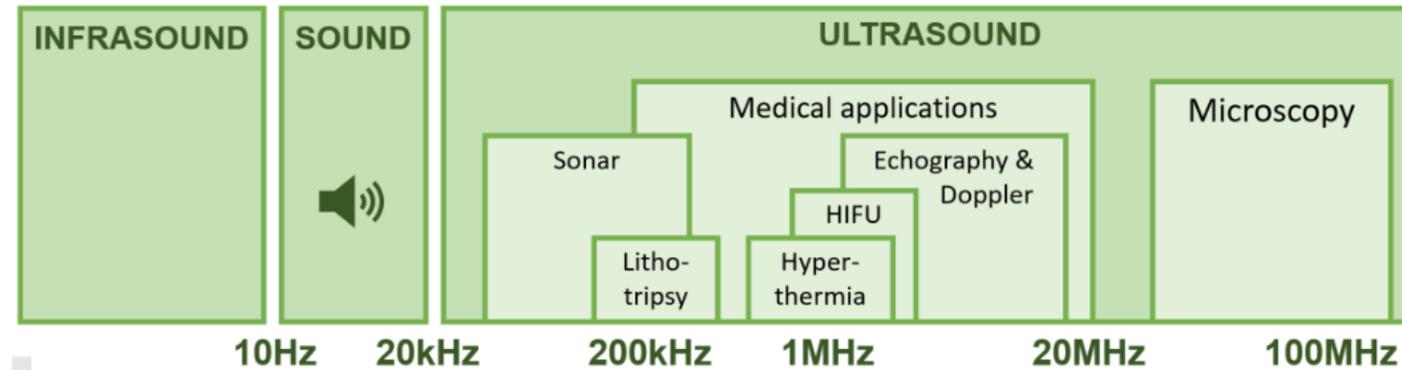
Transmettre efficacement les ondes émises

Objectifs : Nouveau polymère avec une fonction de lame adaptatrice pour le diagnostique médicale haute résolution → Hautes fréquences de travail > 30MHz

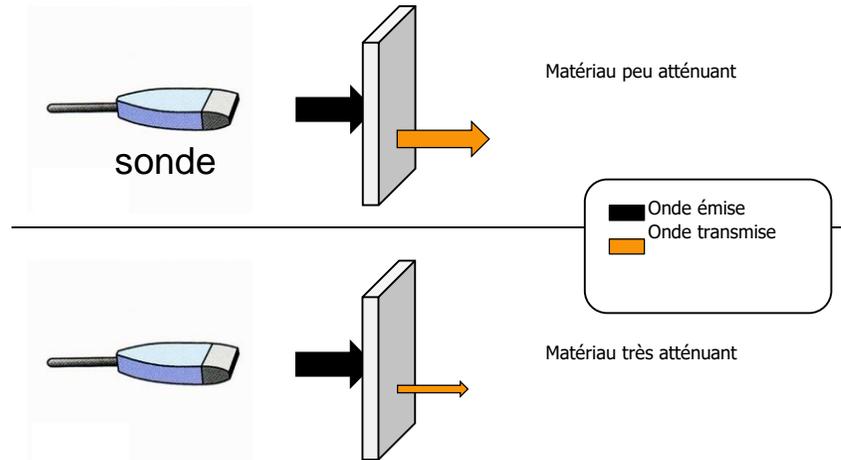
Cahier des charges matériau :

- ** une impédance proche de l'eau : [1,5-1,7] MRay,
- ** une atténuation la plus faible possible @30MHz : <50 dB/cm,
- ** matériau conformable (faible module d'élasticité)

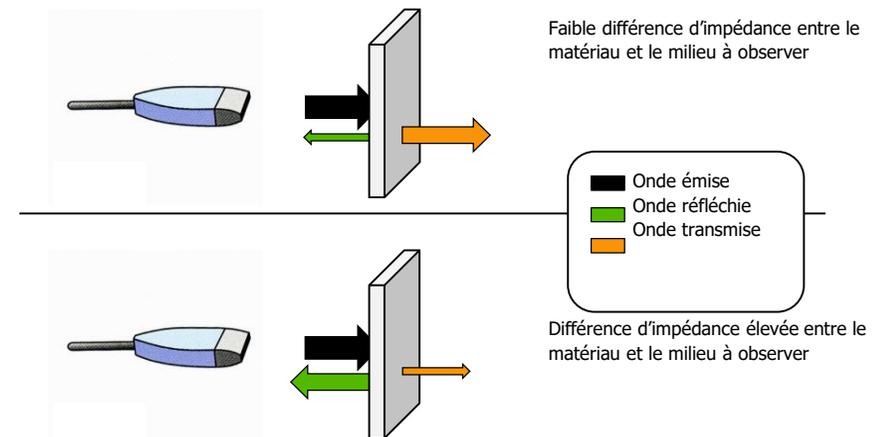
Rappel de Notions d'Acoustiques



Atténuation



Impédance acoustique



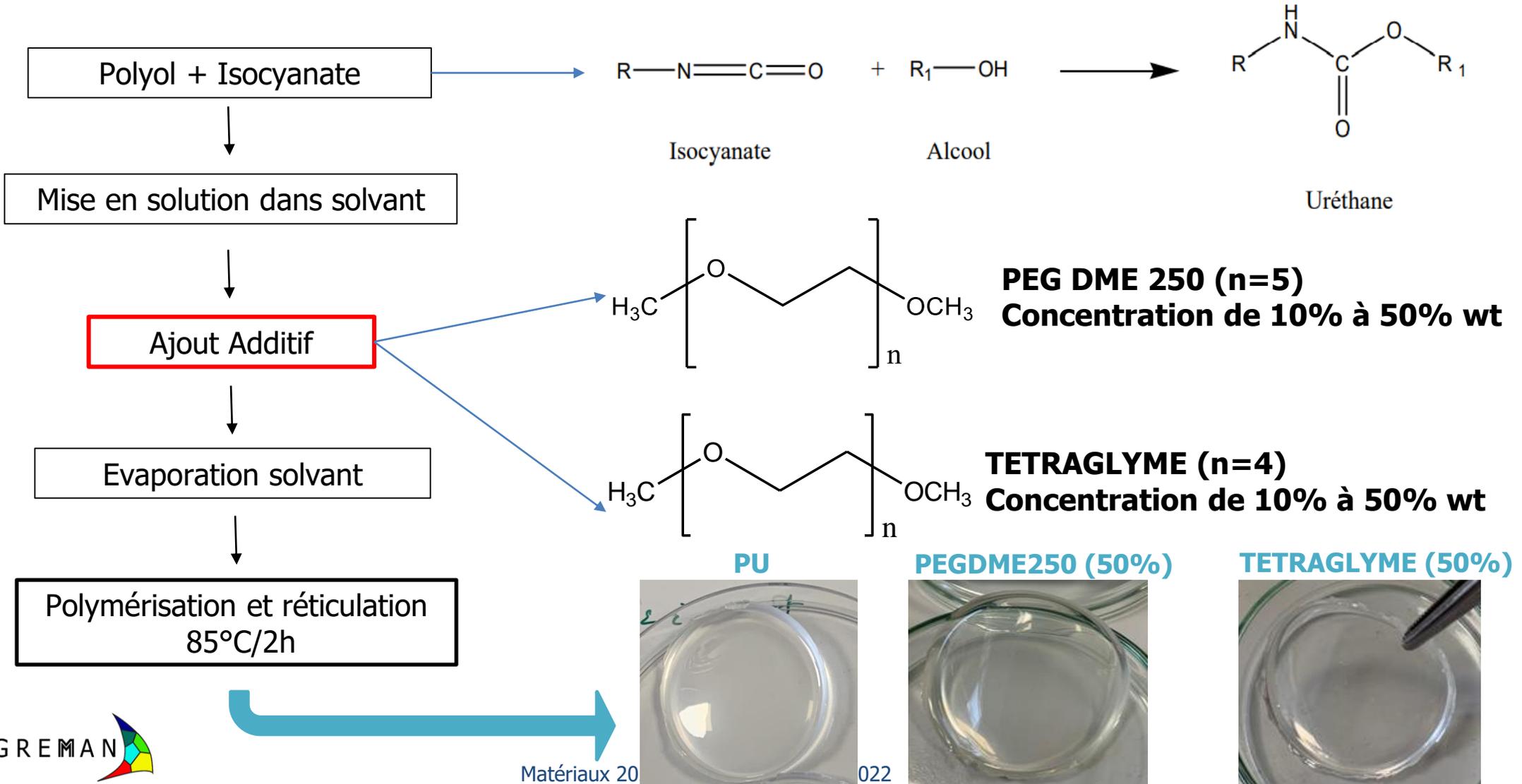
Calculée par des mesures acoustiques
Exprimée en dB/cm à une fréquence donnée

$$Z = \rho * v$$

ρ = masse volumique
 v = vitesse des US dans le matériau

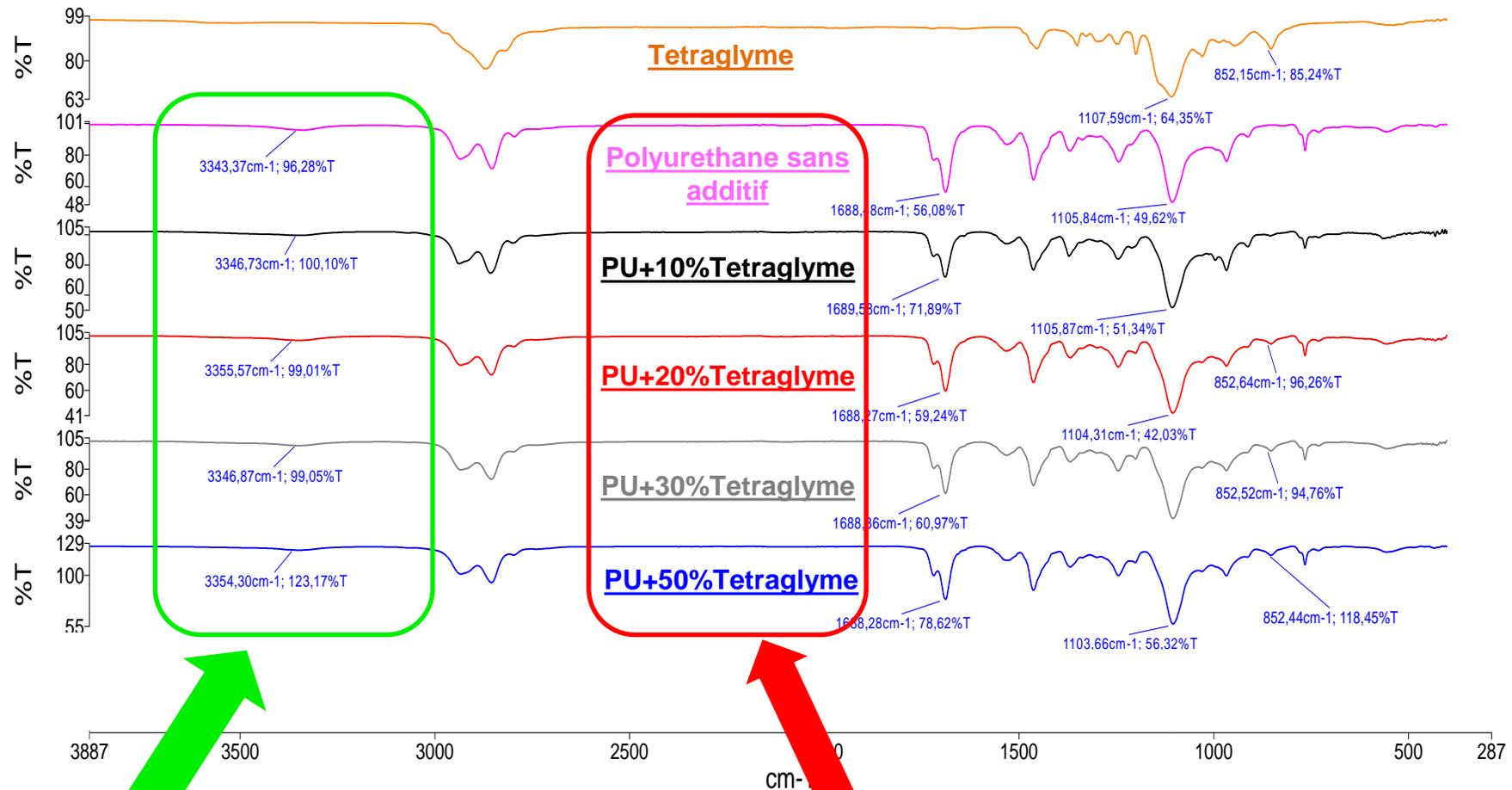
Fabrication des films minces

Fabrication de films minces par coulée dans un moule (diamètre 30 mm ; épaisseur comprise entre 500 et 1000 μm)



Caractérisations physico-chimiques des films

Analyse FTIR



-Apparition De la Bande N-H (urethane)
-Disparition De la Bande O-H (polyol)

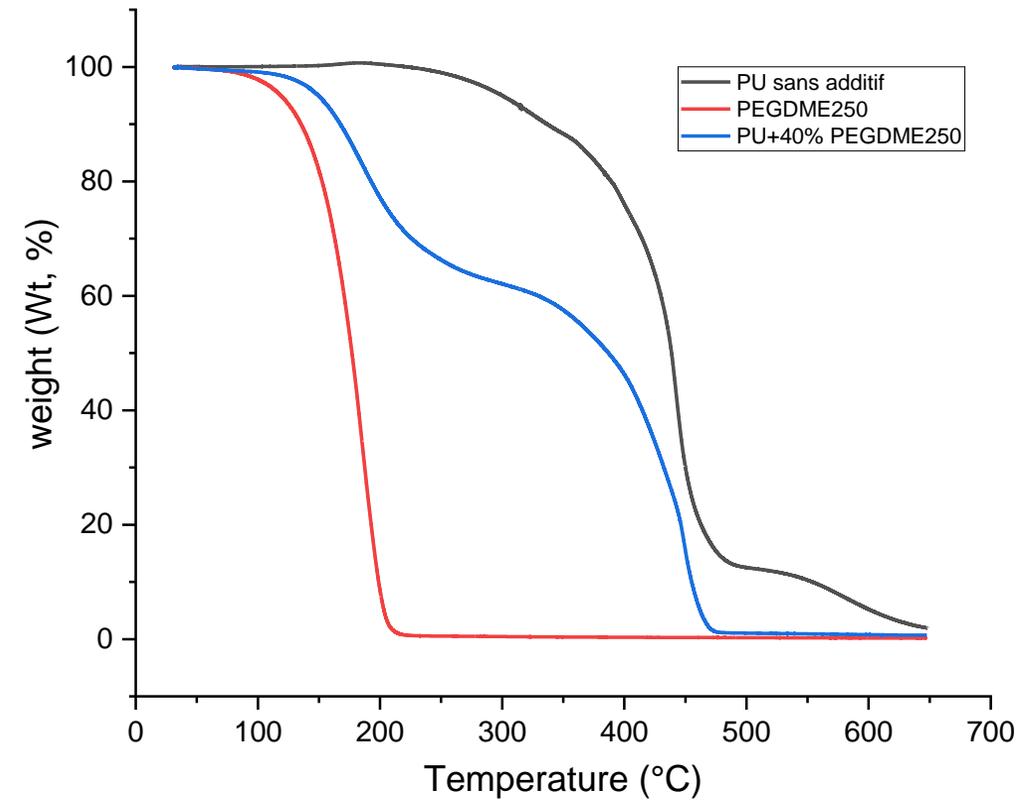
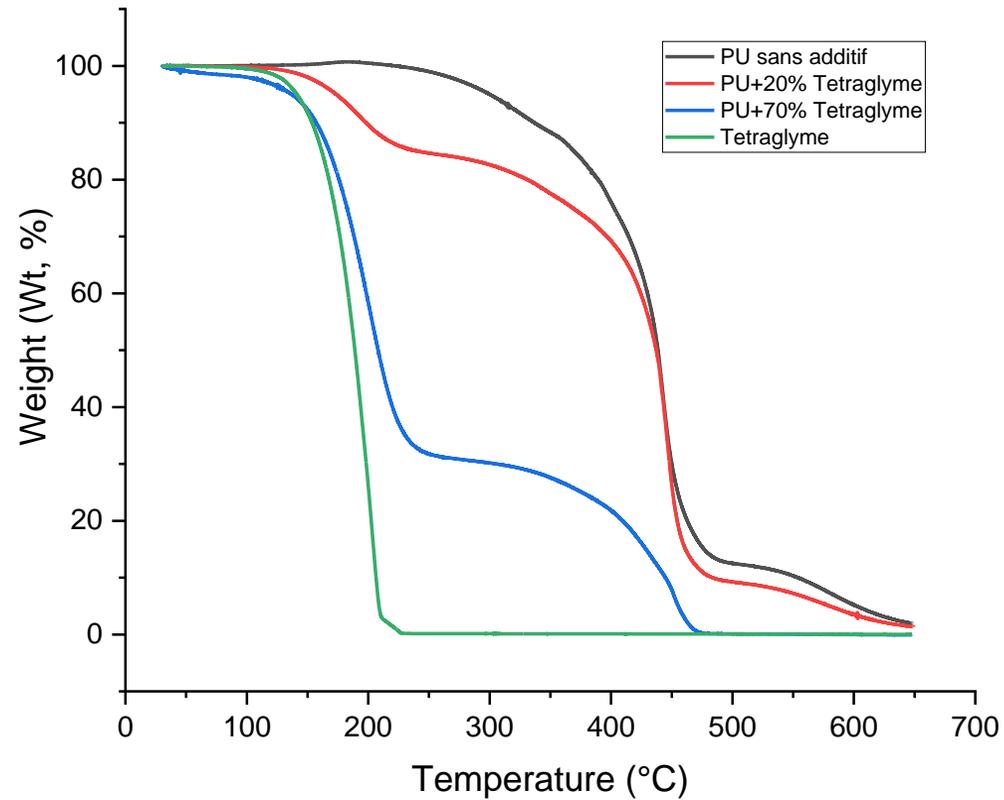
Disparition De la Bande CO (isocyanate) vers
2257,30 cm^{-1}

Caractérisations physico-chimiques des films

Analyse TGA

TETRAGLYME, $T_{eb} = 275.00 \text{ °C}$

PEGDME250, $T_{eb} > 250.00 \text{ °C}$



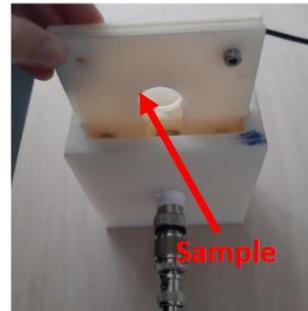
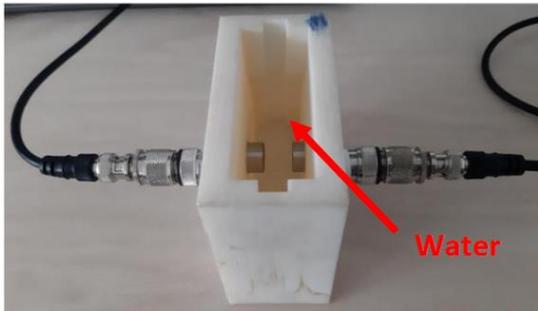
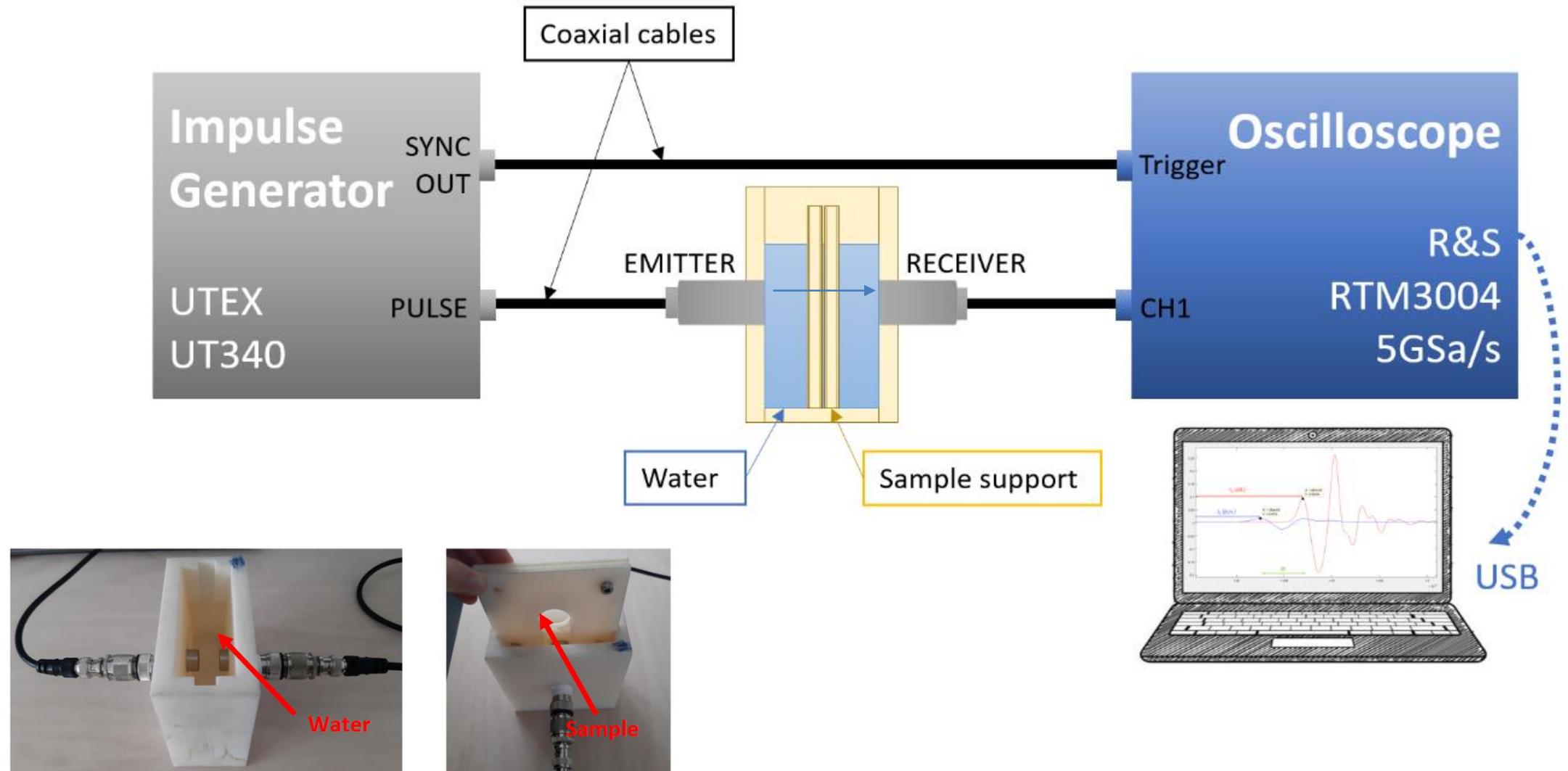
L'additif est bien incorporé dans la matrice après réticulation



Pas d'évaporation de l'additif au cours de la réticulation

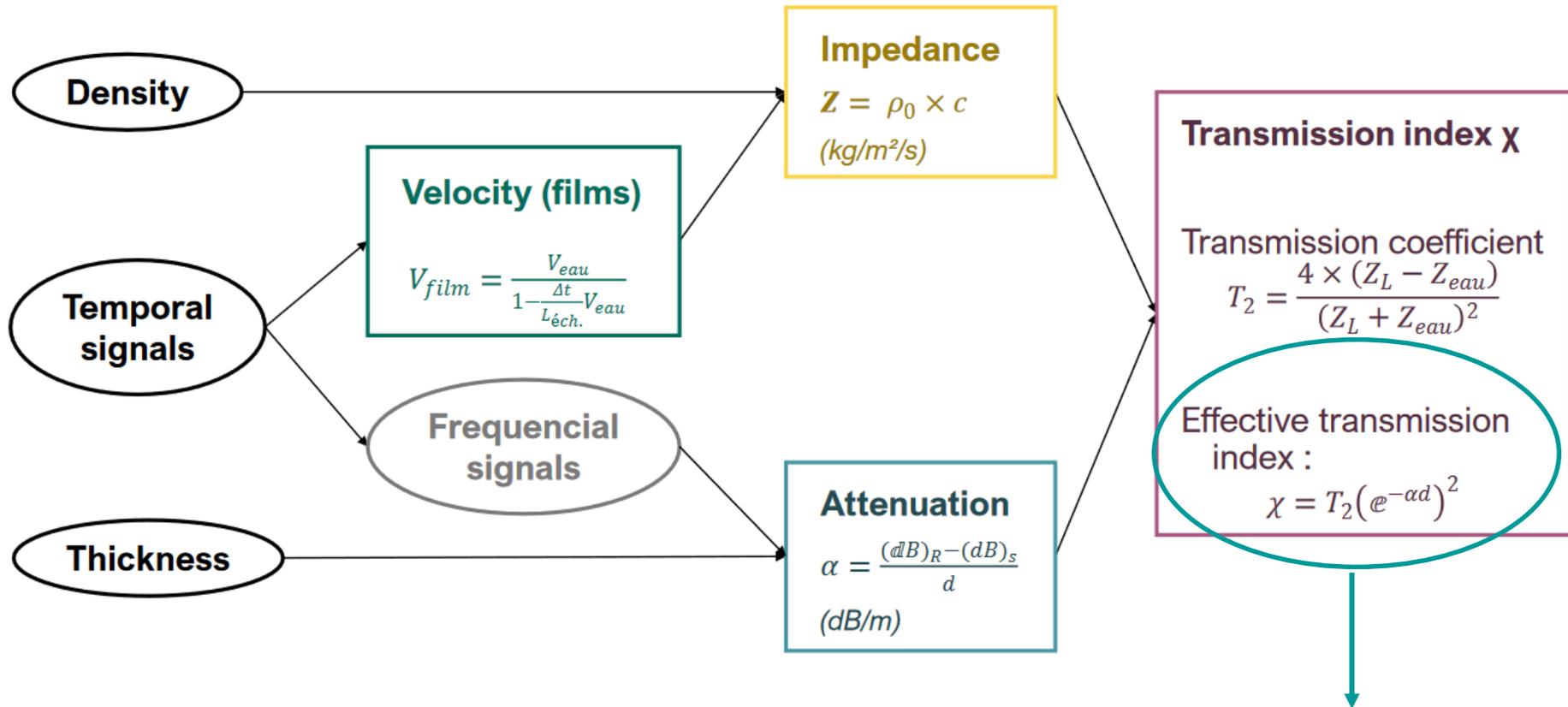
Caractérisations des propriétés acoustiques des films

Banc de mesure



Caractérisations des propriétés acoustiques des films

Traitement des données



Quantité d'énergie transmise
tenant compte des effets de
l'impédance et l'atténuation

Caractérisations des propriétés acoustiques des films

Masse volumique ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Additif			Vitesse acoustique (m/s)	Impédance acoustique (Mrayl)	Indice χ	Atténuation acoustique (dB/cm)		
	Numéro Formulation	Nom	Fraction massique				7 MHz	20 MHz	30 MHz
1029	Matrice PU	-	0	1681	1,6	0,01	89	257	438
1035	PEG_1	PEGDME250	0,1	1617	1,67	0,05	39	156	282
1031	PEG_2	PEGDME250	0,2	1579	1,63	0,11	20	102	197
1033	PEG_3	PEGDME250	0,3	1550	1,6	0,21	14	70	136
1035	PEG_4	PEGDME250	0,4	1552	1,61	0,26	14	63	121
1029	PEG_5	PEGDME250	0,5	1541	1,59	0,39	10	42	81
	PEG	PEGDME250	1	1418	-	-	4	11	22
1034	TETRA_1	TERAGLYME	0,1	1578	1,63	0,43	23	126	223
1028	TETRA_2	TERAGLYME	0,2	1542	1,59	0,19	7	72	140
1021	TETRA_3	TERAGLYME	0,3	1508	1,54	0,38	6	44	83
1015	TETRA_4	TERAGLYME	0,4	1491	1,51	0,51	6	30	58
1020	TETRA_5	TERAGLYME	0,5	1499	1,53	0,6	-	18	43
	TETRA	TERAGLYME	1	1380	1,39	-	-	2	5
2%				1%	1%	20%			10%
VALEURS CIBLES				1500 ± 1,5%	[1,5 - 1,7]	> 0,5618	-	< 30	< 50

Ajout additif



- vitesse
- atténuation
- impédance (faible)

Nature additif



Impact différent sur les 3 paramètres US

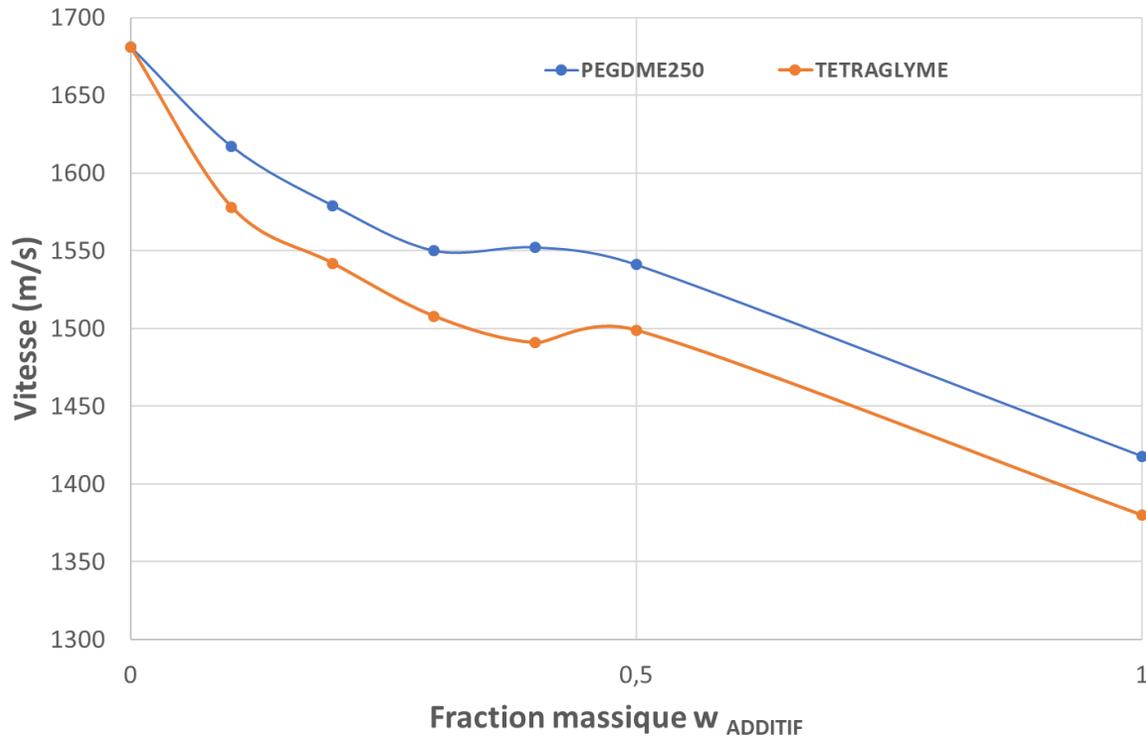
A iso-concentration, le Tétraglyme présente les meilleures performances



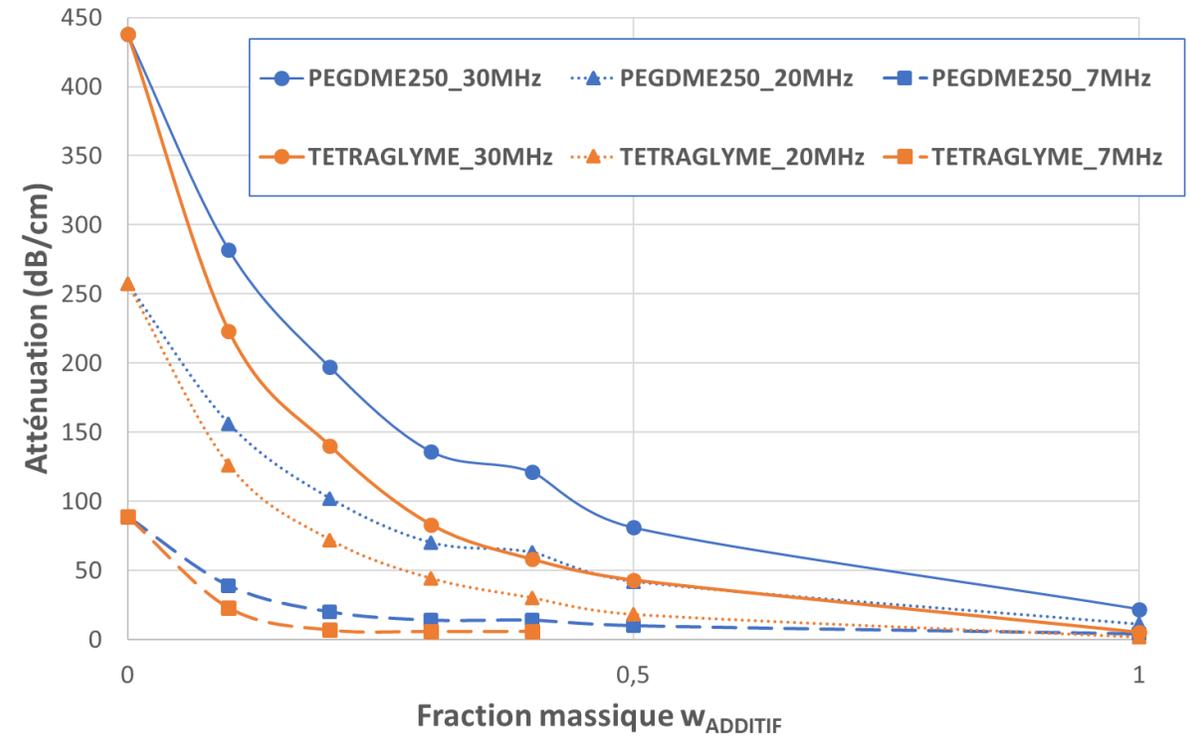
Non biocompatible

Caractérisations des propriétés acoustiques des films

Vitesse (m/s) = $f(w_{\text{ADDITIF}})$



Atténuation (dB/cm) = $f(w_{\text{ADDITIF}})$



- * Mêmes allures de courbes pour les 2 additifs
- * Atténuation plus faible pour le Tétraglyme aux 3 fréquences

Plusieurs modèles possibles : Modèles de physique statistique de Bragg-Williams (l'étude de la thermodynamique des solutions régulières et des alliages)

** Interaction entre deux constituants

$$X = x.X_{AA} + (1-x).X_{BB} + x.(1-x).X_{ww}$$

$$X_{ww} = 2X_{AB} - X_{AA} - X_{BB}$$

Nature de l'interaction	A-A	B-B	A-B	B-A
Probabilité	x^2	$(1-x)^2$	$x(1-x)$	$(1-x)x$

X : propriété du mélange binaire AB

X_{AA} , X_{BB} : propriétés des produits purs (correspondant à l'interaction A-A et B-B)

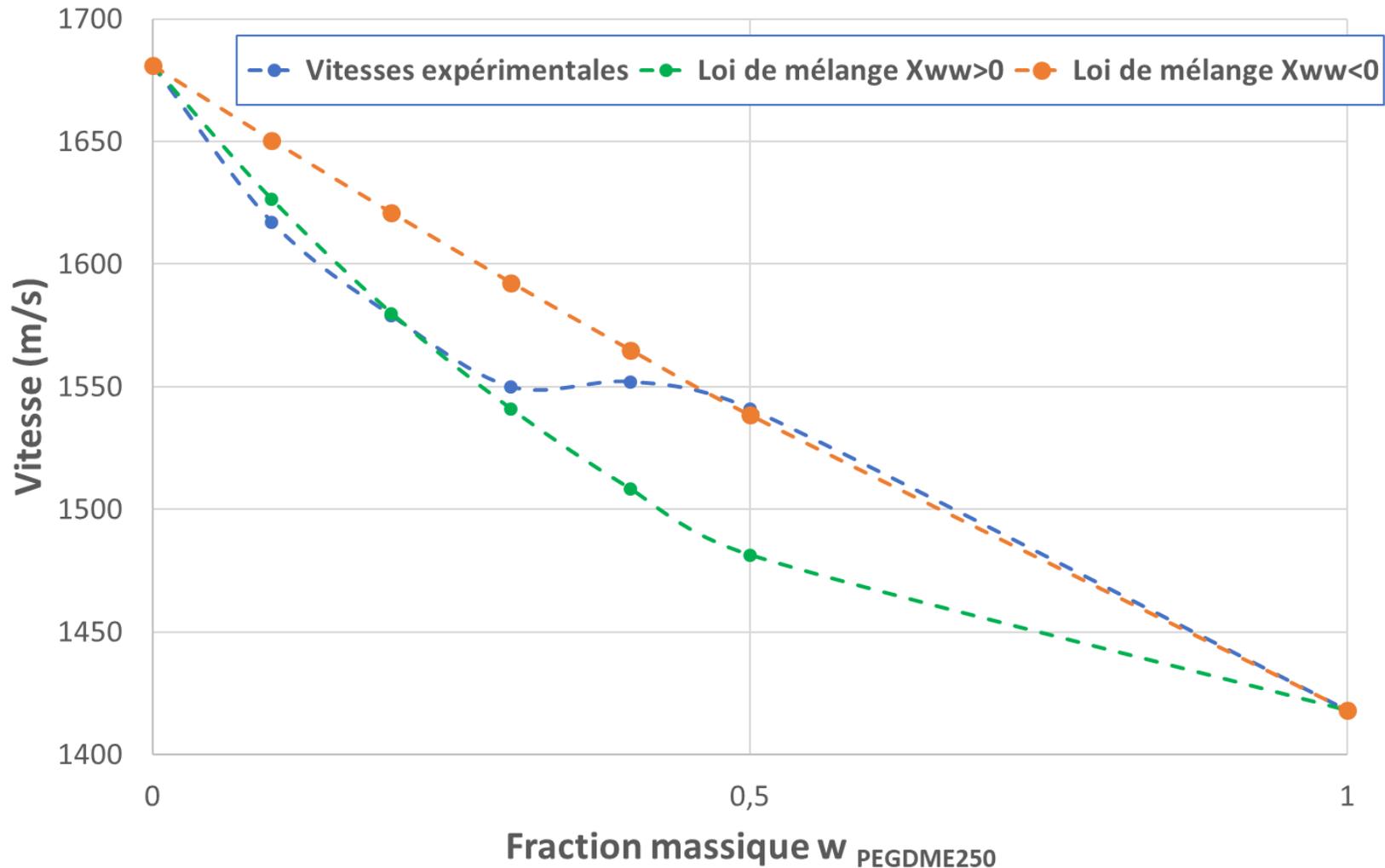
X_{AB} : propriété de l'interaction A-B (propriété de même nature que X)

* Quand $X_{ww} < 0$, on observe une déviation négative par rapport à la loi de mélange simple. La liaison A-B est plus défavorable que les liaisons A-A et B-B.

* Quand $X_{ww} > 0$, la déviation par rapport à la loi de mélange simple est positive et l'interaction A-B est plus favorable que les liaisons entre des constituants de même nature.

Loi de mélange PEGDME250

Vitesse (m/s) = $f(w_{\text{PEGDME250}})$



2 comportements observés

* $W_{(\text{PEGDME250})} < 0,3$

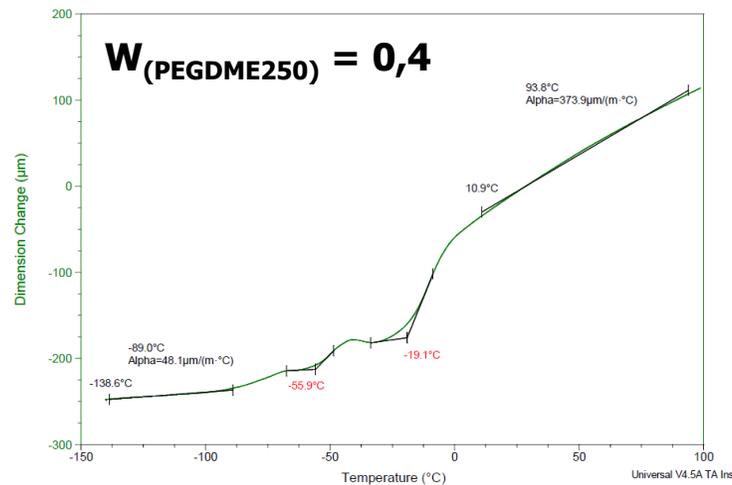
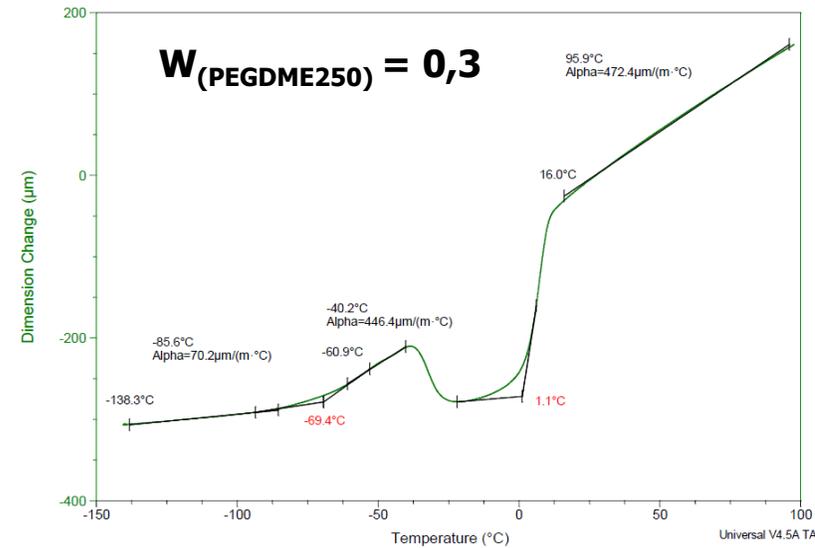
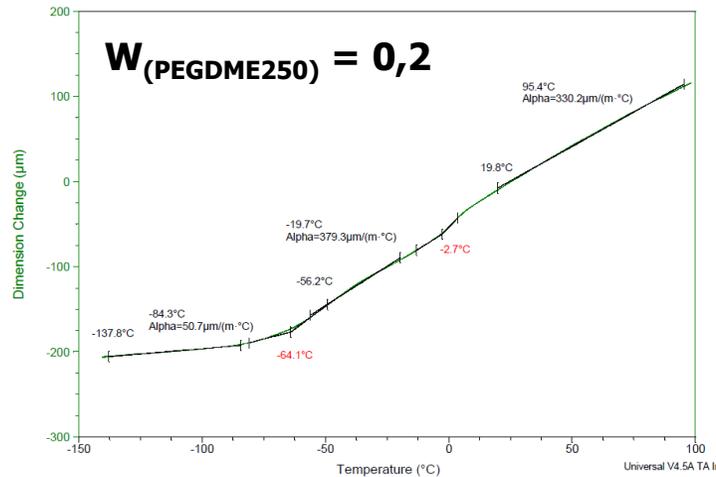
- $X_{ww} > 0$
- Interaction matrice/additif favorable
- $X_{AB} = 1429 \text{ m/s}$

* $W_{(\text{PEGDME250})} > 0,3$

- $X_{ww} < 0$
- Interaction matrice/additif défavorable
- $X_{AB} = 1528 \text{ m/s}$
- Suit une loi de mélange binaire avec $X_{ww} = 0$

Loi de mélange PEGDME250

Analyses TMA



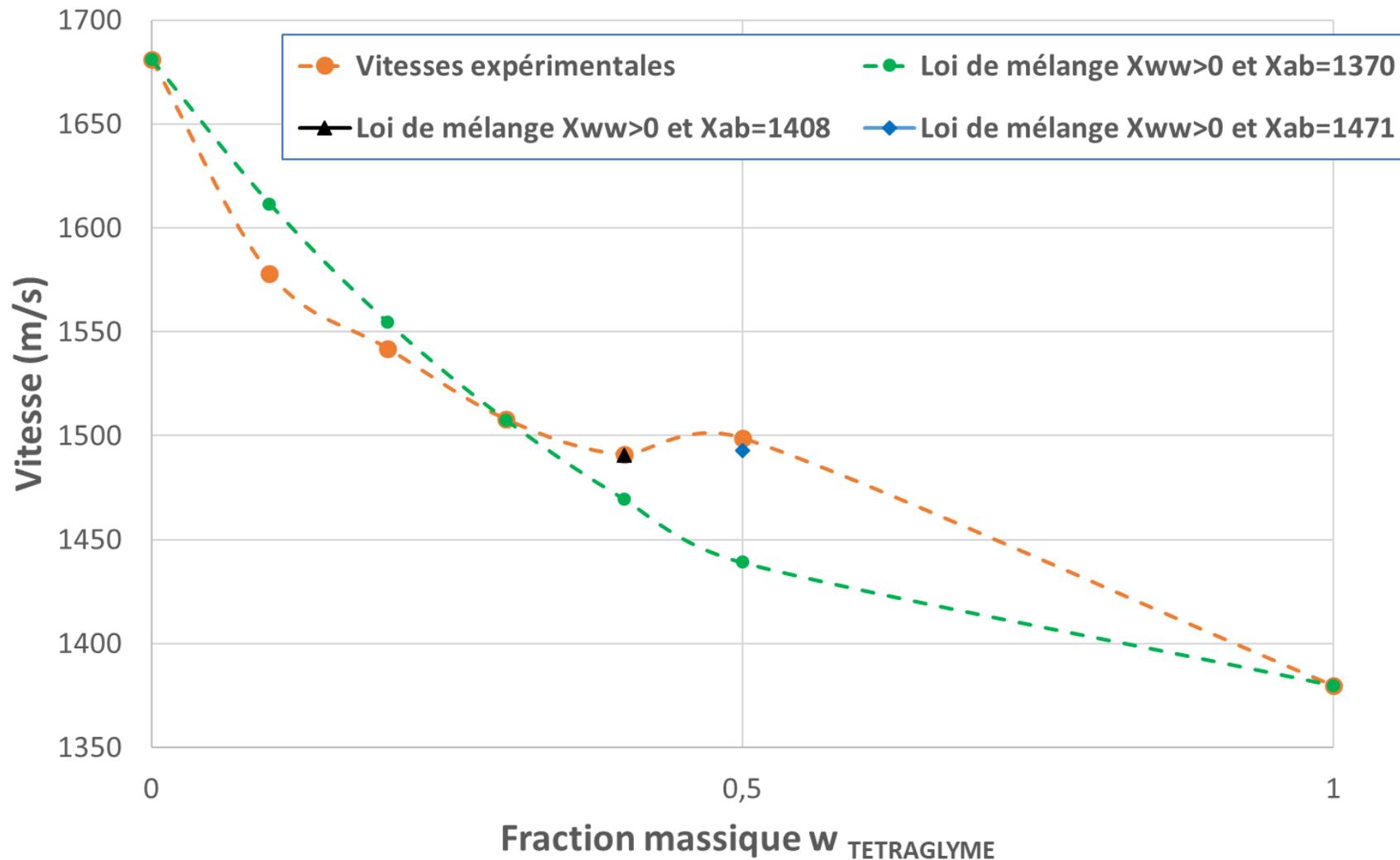
Changement de comportement à $W_{(PEGDME250)} = 0,3$

→ Excédent d'additif qui se trouve hors réseau matriciel ?

Formulation	Fraction massique additif	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
PEGDME250_1	0,1	-59	-
PEGDME250_2	0,2	-64	-3
PEGDME250_3	0,3	-69	1
PEGDME250_4	0,4	-56	-19
PEGDME250_5	0,5	-53	-11

Loi de mélange TETRAGLYME

Vitesse (m/s) = $f(w_{\text{TETRAGLYME}})$

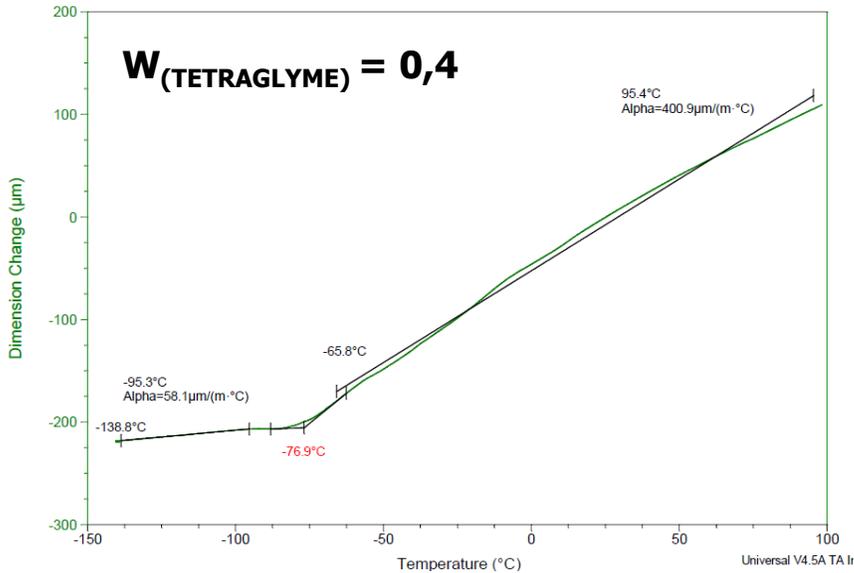


* **1 seul comportement observé avec des variations de X_{ww} et X_{AB} à partir de $W_{(\text{TETRAGLYME})} = 0,3$**

* **Changement de comportement pour $W_{(\text{TETRAGLYME})} > 0,5$?**

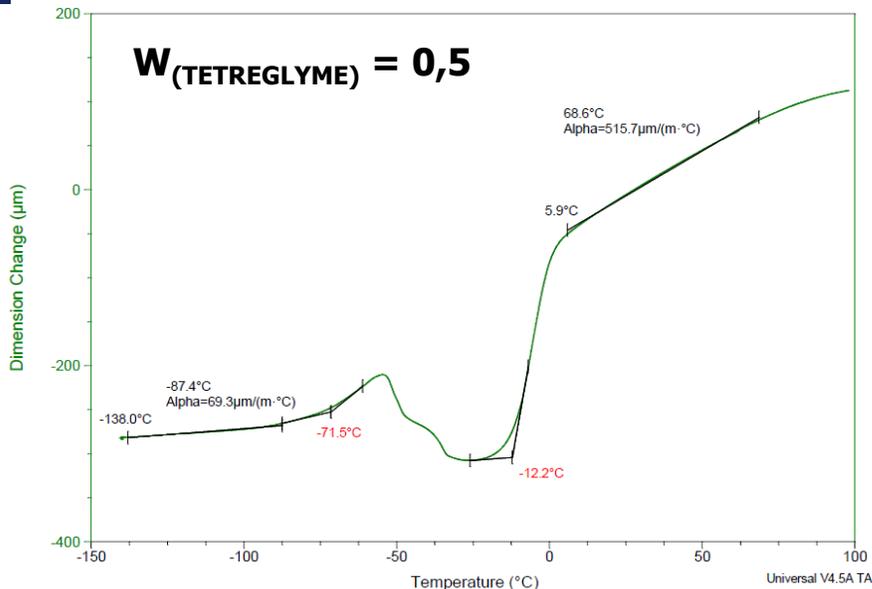
Loi de mélange TETRAGLYME

Analyses TMA



Changement de comportement à $W_{(TETRAGLYME)} = 0,5$

→ Excédent d'additif qui se trouve hors réseau matriciel ?



Formulation	Fraction massique additif	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
TETRAGLYME_1	0,1	-64	7
TETRAGLYME_2	0,2	-63	-1
TETRAGLYME_3	0,3	-75	8
TETRAGLYME_4	0,4	-77	
TETRAGLYME_5	0,5	-72	-12

Conclusion et Perspectives

- * Modulation des propriétés acoustiques d'une formulation PU par ajout d'additif sans dégradation de la réaction de réticulation
- * Propriétés sont fonction : de la concentration de l'additif
de la nature de l'additif
- * La formulation contenant 50% de Tétraglyme répond au cahier des charges. Néanmoins cet additif n'est pas compatible avec une utilisation médicale → Trouver une alternative biocompatible
- * L'évolution de la vitesse en fonction de la fraction massique d'additif a été modélisée avec une loi de mélange de type Bragg-Williams :
 - ** Interaction entre la matrice et l'additif dans les 2 cas étudiés
 - ** Changement de comportement US à partir d'une fraction massique critique d'additif
 - PEGDME250 : $W_c > 0,3$
 - TETRAGLYME : $W_c > 0,5$? → A confirmer
 - Les analyses TMA : Excédent d'additif hors réseau matriciel ?
- * Modélisation de l'évolution de l'atténuation en fonction de la fraction massique d'additif ?
 - Loi de mélange de type Bragg-Williams basée sur des interaction triangulaires ?

REMERCIEMENTS

Partenaires du projet



Financement



Projet labellisé par les pôles de compétitivité

