HAL
open science

Élaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane

Noémie Diascorn

▶ **To cite this version:**

Noémie Diascorn. Élaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane. Thermique [physics.class-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0079 . tel-01151554

HAL Id: tel-01151554

https://pastel.hal.science/tel-01151554

Submitted on 13 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : SMI – Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Energétique et Procédés "

Présentée par

Noémie DIASCORN

le 18 décembre 2014

Elaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane

Elaboration and characterization of silica and polyurethane based thermal superinsulating hybrid aerogels

Directeurs de thèse : **Arnaud RIGACCI et Patrick ACHARD**

Jury

Mme Bénédicte LEBEAU, Directeur de Recherche, IS2M-Université de Haute Alsace	Présidente
Mme Sylvie CALAS-ETIENNE, Maître de Conférence, HDR, L2C-Université Montpellier 2	Rapporteur
Mme Geneviève FORAY, Maître de Conférence, HDR, MATEIS-INSA Lyon	Rapporteur
Mr Michel PERRUT, Professeur honoraire, SEPAREX	Examinateur
Mr Patrick ACHARD, Directeur de Recherche, HDR, PERSEE-MINES ParisTech	Examinateur
Mr Arnaud RIGACCI, Maître Assistant, HDR, PERSEE-MINES ParisTech	Examinateur

T H È S E

MINES ParisTech
Centre Procédés, Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques
Rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Arnaud Rigacci et Patrick Achard, respectivement directeur du centre PERSEE et chercheur à PERSEE. Tout d'abord pour m'avoir accueilli dans leur équipe en stage dans un premier temps, puis pour m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse par la suite. Je leur suis particulièrement reconnaissante d'avoir dirigé cette thèse avec patience et un grand intérêt, pour les compétences scientifiques qu'ils ont partagé avec moi et pour leur disponibilité.

Mes remerciements vont aux membres du jury pour l'attention qu'ils ont accordé à ce travail et les questions et remarques pertinentes qui ont été soulevées. Je remercie Bénédicte Lebeau pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens également à remercier Michel Perrut pour le point de vue pointu d'industriel qu'il a porté sur ces travaux académiques. Je remercie tout particulièrement les deux rapporteurs de cette thèse, Geneviève Foray et Sylvie Calas, pour leur lecture attentive de ce manuscrit de longueur conséquente.

Je remercie sincèrement l'ensemble des partenaires du projet SIPA-BAT, avec qui les réunions de projets se sont toujours déroulées dans la bonne humeur et m'ont énormément apportés, grâce à leur écoute, leurs remarques et leur conseils avisés. Merci à Bernard Yrieix pour sa culture pointue et ses remarques judicieuses. Merci également à Sophie Chausson, Pierre-Antoine Bonnardel, Pierre-André Marchal qui m'ont permis d'avoir un aperçu du potentiel industriel des matériaux étudiés et pour leur expérience. Je remercie chaleureusement Hébert Sallée, pour toutes les caractérisations thermiques et pour sa connaissance poussée des problématiques liées aux isolants dans le bâtiment. Je tiens enfin à remercier Samira Kherrouf pour avoir apporté un regard plus global par rapport à la problématique de l'isolation, et à travers elle l'ADEME qui m'a soutenu financièrement tout au long de ce travail de recherche au sein du projet SIPA-BAT.

Merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au centre PERSEE et au CEMEF, du côté scientifique mais aussi de coté administratif, pour leur conseils judicieux et leur enthousiasme. Ils ont largement contribué à cette thèse grâce à leur expérience et leur maîtrise de nombreux outils qu'ils ont pris le temps de me faire découvrir. Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Pierre Ilbizian, pour les séchages supercritiques et ses inestimables conseils sur toute la partie expérimentale. Je remercie Frédéric Georgi pour son aide sur l'analyse XPS, Suzanne Jacomet pour toutes les observations au MEB, Cyrille Collin, Gilbert Fiorucci et Christophe Pradille pour tout ce qui concerne les caractérisations mécaniques. Je remercie chaleureusement Tania Budtova, chercheur au CEMEF à MINES ParisTech, pour ses grandes compétences scientifiques et la pertinence de ses conseils lors de discussions toujours très fructueuses.

Je tiens également à remercier Kassem Amro pour les analyses de porosimétrie mercure et de pycnométrie Hélium, ainsi que Sylvie Calas pour avoir rendu possible cette collaboration avec le L2C de l'Université de Montpellier. Ensuite, un grand merci à toute l'équipe de tomographie RX du laboratoire MATEIS pour m'avoir permis d'utiliser ce coûteux appareil et leurs explications patientes : Anouk Perret, Jérôme Adrien et Joël Lachambre. Merci également à Eric Maire et Geneviève Foray pour leurs conseils sur l'exploitation de ces résultats.

Mes pensées vont ensuite tout naturellement à mes collègues, doctorants et post-doctorants sur le site de Sophia, dans le désordre Valentine, Edwige, Stéphanie, Théo, Benjamin, Christophe, Alice, Romain, Romain et Romain, Dorian, Xavier, Massiel, Fiona, Arthur, Laetitia, Arnaud ... Merci tout particulièrement à mes collègues de bureau, Claudia, Mohammad et Caroline qui m'ont supportée au quotidien au cours de ces années. Une pensée spéciale va à Cyrielle, partenaire de la *team aerogel*, pour son optimisme et son aide précieuse qui m'a permis de surmonter bien des difficultés.

Un grand merci à mon compagnon, pour ses encouragements, son soutien indéfectible, et tout simplement sa présence tout au long de ces années.

Pour terminer, je remercie le lecteur qui se prépare à lire ce manuscrit, pour l'intérêt qu'il prêtera, je l'espère, à son contenu.

Sommaire

ABREVIATIONS **4**

INTRODUCTION GENERALE **7**

I. ETAT DE L'ART **10**

Introduction **12**

I. 1. Eléments de contexte **12**
I. 1. 1. Contribution du bâtiment à la consommation énergétique nationale 12
I. 1. 2. Matériaux et composants avancés pour la superisolation thermique 16

I. 2. Matériaux Aérogels **18**
I. 2. 1. Superisolants thermiques de type aérogels 18
I. 2. 2. Aérogels de silice 28
I. 2. 3. Aérogels organiques 35

I. 3. Principales voies d'amélioration du comportement mécanique **44**
I. 3. 1. Méthodes physiques : voies « composites » 45
I. 3. 2. Méthodes chimiques : voie *ORMOSILs* 48
I. 3. 3. Méthodes chimiques : hybridation organique-inorganique 54
I. 3. 4. Résumé 61

II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES **64**

Introduction **66**

II. 1. Caractérisations **66**
II. 1. 1. Caractérisation des sols et des gels 66
II. 1. 2. Caractérisation structurale 70
II. 1. 3. Analyses des propriétés texturales 73
II. 1. 4. Caractérisation hydrique 88
II. 1. 5. Mesures de conductivité thermique 91
II. 1. 6. Caractérisation mécanique 97

II. 2. Séchage supercritique **104**
II. 2. 1. Procédure de séchage au CO_2 supercritique 104
II. 2. 2. Descriptif de la boucle de séchage expérimentale 106

Conclusions **108**

III. ELABORATION ET CARACTERISATION D'AEROGELS DE SILICE SUPERISOLANTS 110

Introduction 112

III. 1. Choix d'un milieu réactionnel adapté à l'élaboration des matrices minérale et organique 112
III. 1. 1. Principaux inconvénients des solvants classiques 112
III. 1. 2. Sélection de l'acétonitrile 113

III. 2. Synthèse des gels de silice dans l'acétonitrile 117
III. 2. 1. Première étape sol-gel en catalyse acide 117
III. 2. 2. Seconde étape sol-gel en catalyse basique 118

III. 3. Caractérisation et comparaison des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile et dans l'isopropanol 122
III. 3. 1. Caractérisation du gel de silice 122
III. 3. 2. Caractéristiques structurales 125
III. 3. 3. Caractéristiques morphologiques et texturales 128
III. 3. 4. Conductivité thermique 137
III. 3. 5. Caractérisation mécanique 138

III. 4. Hydrophobisation et comportement thermo-hydrique 146
III. 4. 1. Procédé de silylation 146
III. 4. 2. Caractérisation du caractère hydrophobe de la matrice minérale 148

III. 5. Extension aux *blankets* et aux granules 154
III. 5. 1. Conductivité thermique sous forme de lit granulaire 154
III. 5. 2. Conductivité thermique sous forme de *blanket* en conditions ambiantes 157
III. 5. 3. Conductivité thermique en fonction de la température et de la pression 161
III. 5. 4. Synthèse des conductivités thermiques des différentes formes d'aérogels de silice élaborés 166

Conclusions 168

IV. ELABORATION ET CARACTERISATION D'AEROGELS DE POLYURETHANE TRES ISOLANTS 170

Introduction 172

IV. 1. Sélection d'un milieu réactionnel adapté à l'hybridation visée 172
IV. 1. 1. Critères de choix du milieu réactionnel 172
IV. 1. 2. Prise en compte des paramètres de solubilité 173

IV. 2. Synthèse sol-gel de polyuréthane superisolant 177
IV. 2. 1. Choix des composants 177
IV. 2. 2. Paramètres de la formulation 179
IV. 2. 3. Chaîne d'élaboration des échantillons 180

IV. 3. Etude comparative des aérogels de polyuréthane élaborés dans les milieux alternatif et de référence 184
IV. 3. 1. Caractéristiques structurales, morphologiques et texturales 184

IV. 3. 2. Etude de la conductivité thermique 196
IV. 3. 3. Caractérisation mécanique 199
IV. 3. 4. Conclusion partielle 205

IV. 4. Impact de la catalyse sur les aérogels de polyuréthane synthétisés dans le milieu ATD 207
IV. 4. 1. Evolution de la cinétique de gélification en fonction de la concentration en catalyseur 207
IV. 4. 2. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de retrait volumique et la masse volumique 209
IV. 4. 3. Impact de la concentration en catalyseur sur les caractéristiques texturales, thermiques et mécaniques 212
IV. 4. 4. Corrélations et discussion 224

Conclusions 231

V. ELABORATION D'AEROGELS HYBRIDES A BASE DE SILICE ET DE POLYURETHANE 234

Introduction 236

V. 1. Etude des composites à base d'aérogels de silice et de polyuréthane 236
V. 1. 1. Procédé d'élaboration 236
V. 1. 2. Caractérisations 238
V. 1. 3. Etude de l'interface entre les phases minérale et organique 246

V. 2. Synthèse d'une interface intime entre silice et polyuréthane 249
V. 2. 1. Démarche d'hybridation mise en place 249
V. 2. 2. Fonctionnalisation du gel silicé avec un agent de couplage 253
V. 2. 3. Fonctionnalisation d'une matrice de silice par greffage p-MDI 261
V. 2. 4. Propriétés des matrices de silice fonctionnalisées 271
V. 2. 5. Interface entre la silice fonctionnalisée et la matrice polyuréthane 279

V. 3. Etude de faisabilité d'un superisolant thermique hybride à base de silice et de polyuréthane sol-gel 287
V. 3. 1. Stratégie basée sur l'élaboration d'un matériau architecturé à base de *blankets* de silice fonctionnalisés 287
V. 3. 2. Elaboration de matériaux architecturés à base de lits de silice granulaires fonctionnalisés 291

Conclusions 301

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 303

REFERENCES 307

A. ANNEXE : EXPLOITATION D'ANALYSES PAR TOMOGRAPHIE RX 328
A.1 Echantillon composite 328
A.2 *Blanket* de silice 330

PRODUCTION SCIENTIFIQUE 335

Abréviations

La liste d'abréviations suivante rassemble les principaux symboles employés dans ce document, sans pour autant être exhaustive.

Abréviations générales

$\%_{at}$	%	Pourcentage atomique
$\%_{m}$	%	Pourcentage massique
$\%_{vol}$	%	Pourcentage volumique
%HR	%	Humidité relative
év		Séchage par voie évaporative
G'	Pa	Composante élastique de la viscosité
G''	Pa	Composante visqueuse de la viscosité
n	-	Indice de réfraction
P	bar	Pression
P_r	-	Pression relative d'un gaz
r_H	%	Reprise hydrique
$R_{N/Si}$	-	Ratio molaire entre atomes d'azote (N) et de silicium (Si) dans les F-gels
$R_{NCO/NH2}$	-	Ratio molaire entre fonctions isocyanates (NCO) et fonctions amines (NH_2) dans les F-gels
SC	-	Séchage par voie supercritique
T	K (ou °C)	Température
t_g	s (ou min)	Temps de gélification
γ_{lv}	$N.m^{-1}$	Tension de surface (liquide-vapeur)
δ	cm^{-1}	Déplacement chimique en analyse infrarouge
δ_d, δ_p, δ_h, δ_t	$MPa^{1/2}$	Paramètres de solubilité de Hansen : dispersif, polaire, hydrogène, total
$\delta_{Hildebrand}$	$MPa^{1/2}$	Paramètre de solubilité de Hildebrand
η^*	Pa.s	Viscosité dynamique
θ	°	Angle de contact
Λ	Nm	Longueur d'onde

Caractéristiques thermiques

λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
λ_{cv}	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Contribution de la convection à la conductivité thermique
λ_{cg}	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Contribution de la conduction gazeuse à la conductivité thermique
λ_{cs}	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Contribution de la conduction solide à la conductivité thermique
λ_r	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Contribution du rayonnement à la conductivité thermique

Caractéristiques morphologiques et texturales

S_{BET}	$m^2.g^{-1}$	Surface spécifique déterminée par méthode BET
V	cm^3	Volume
V_p	$cm^3.g^{-1}$	Volume poreux spécifique
ε	%	Porosité apparente
ρ	$g.cm^{-3}$	Masse volumique apparente
ρ_S	$g.cm^{-3}$	Masse volumique du squelette solide
τ	%	Taux de retrait volumique
τ_s	%	Taux de retrait volumique lors du séchage
τ_v	%	Taux de retrait volumique lors du vieillissement du gel
Φ	nm	Taille de pores

Caractéristiques mécaniques

E	MPa	Module d'élasticité (i.e. module de Young)
E_c	MPa	Module en compression uniaxiale
K	MPa	Module de compressibilité volumique
k_f	$nm.MPa^{0,25}$	Constante de flambement
$W_{50\%}$	$J.m^{-3}$	Energie absorbée par unité de volume de 0 à 50 % de déformation uniaxiale
$W_{él}$	$J.m^{-3}$	Energie absorbée par unité de volume de 0 à $\varepsilon_{él}$ en compression uniaxiale
W_r	$J.m^{-3}$	Energie absorbée par unité de volume de 0 à ε_r en compression uniaxiale
$\varepsilon_{él}$	Sans unité ou en %	Déformation à la limite élastique en compression uniaxiale
ε_r	Sans unité ou en %	Déformation à la rupture en compression uniaxiale
σ	MPa	Contrainte
$\sigma_{50\%}$	MPa	Contrainte à 50 % de déformation
$\sigma_{él}$	MPa	Contrainte à la limite élastique
σ_r	MPa	Contrainte à la rupture
ν	-	Coefficient de Poisson

Techniques expérimentales

BET	Traitement Brunauer-Emmett-Teller d'isotherme de sorption de gaz
BJH	Traitement Barrett-Joyner-Talenda d'isotherme de sorption de gaz
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
Poro Hg	Porosimétrie Mercure
Pycno He	Pycnométrie Hélium
Tomo-RX	Tomographie aux rayons X
XPS	Spectrométrie photo-électronique X

Espèces chimiques et matériaux

Ac	Acétonitrile	CH_3CN
APTES	(3-Aminopropyl)triéthoxysilane	$H_2N–(CH_2)_3–Si–(OC_2H_5)_3$
ATD	Milieu réactionnel ternaire : acétonitrile/tétrahydrofurane/diméthylsulfoxyde	-
Dabco (ou Dabco TMR)	Tris(diméthylaminométhyl)phénol	$OH–C_6H_5–(CN(CH_3)_2)_3$
DMSO	Diméthylsulfoxyde	$OS–(CH_3)_2$
F-gel	-	Gel de silice formé à partir d'APTES et de P75E20
HCl	Acide chlorhydrique	H–Cl
HMDSO	Hexaméthyldisiloxane	$(CH_3)_3–Si–O–Si(CH_3)_3$
HMDZ	Hexaméthyldisilazane	$(CH_3)_3–Si–NH–Si(CH_3)_3$
IPA	Isopropanol	$(CH_3)_2–CH_2–OH$
MDI	4,4-méthylènebis(phénylisocyanate) monomérique	$NCO–C_6H_5–CH_2–C_6H_5–NCO$
MTMS	Méthyltriméthoxysilane	$CH_3–Si(OCH_3)_3$
-NCO	Groupement isocyanate	$–N≡C≡O$
NH_4OH	Ammoniaque	$NH_4–OH$
P75E20	Précurseur de silice de type polydiéthylsiloxane	$[Si–(OCH_2CH_3)_2–O]_n$
PDMS	Polydiméthylsiloxane	$[Si(CH_3)_2–O]n$
Penta	Pentaérythritol	$C(CH_2OH)_4$
p-MDI	MDI polymérique	$[CH_2–C_6H_5(NCO)]_n$
Pu	Polyuréthane	-
RF	Résorcinol-formaldéhyde	-
SiO_2	Silice	-
TEOS	Triéthoxysilane	$Si–(OCH_2CH_3)_4$
THF	Tétrahydrofurane	C_4H_8O
TMOS	Triméthoxysilane	$Si–(OCH_3)_4$

Introduction générale

Dans un contexte où la limitation des dépenses énergétiques et des émissions de gaz à effet de serre ainsi que la maîtrise de la demande d'énergie apparaissent comme des enjeux, aussi bien environnementaux qu'économiques majeurs, il est nécessaire d'améliorer les performances thermiques des bâtiments. Ils consomment en effet beaucoup d'énergie, notamment du fait des déperditions thermiques au travers de leur enveloppe. Afin d'éviter la mise en œuvre de fortes épaisseurs de matériaux isolants et donc la perte de surface habitable que cela entrainerait (dans le cas de l'isolation par l'intérieur), il apparait crucial de développer des matériaux innovants et plus performants dits « superisolants ». Ces nouveaux matériaux devraient permettre une isolation thermique efficace des bâtiments à moindre épaisseur, en conformité avec les nouvelles réglementations thermiques en vigueur.

Les aérogels, des matériaux très légers et mésoporeux, ont un rôle majeur à jouer aux côtés des panneaux d'isolation sous vide dans la réduction des déperditions thermiques à travers les enveloppes de bâtiment et celles des équipements électrodomestiques grâce à leurs performances thermiques exceptionnelles dès les conditions ambiantes. Dans le domaine des superisolants à pression atmosphérique, l'aérogel de silice fait toujours figure de « champion » potentiel, avec une conductivité thermique pouvant atteindre 0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ce matériau s'avère cependant mécaniquement très fragile et les solutions apportées à l'heure actuelle présentent notamment l'inconvénient du poudrage, par exemple par attrition. En parallèle, certains aérogels organiques présentent des performances thermiques prometteuses, bien que sensiblement moins bonnes que celles de l'aérogel de silice, et des propriétés mécaniques encourageantes. C'est par exemple le cas des aérogels de polyuréthane.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de développer un matériau conciliant une conductivité thermique très faible et des propriétés mécaniques compatibles avec une utilisation dans ce secteur applicatif. Afin de parvenir à un tel matériau, un procédé de couplage entre un aérogel de silice et un aérogel de polyuréthane est envisagé, afin de parvenir à un « bon » compromis entre les performances thermiques et mécaniques de chacune de ces matrices. Les procédés de couplage sous forme de composites, ne créant pas de liaisons fortes entre les deux matrices, n'assurent généralement pas de réelle cohésion au sein des matériaux. Ce travail de thèse est donc d'emblée axé sur l'association des phases de silice et de polyuréthane sous forme d'hybrides qui devront présenter une cohésion forte entre les deux phases, via une modification chimique de la matrice de silice.

Dans ce cadre, cette thèse est organisée en cinq chapitres comme suit.

- Le premier chapitre dresse un état de l'art subdivisé en deux parties. Après une introduction du contexte général, l'élaboration des aérogels − *via* la synthèse sol-gel et le séchage au CO_2 supercritique − est décrite de manière générale, puis les aérogels de silice et quelques principaux aérogels organiques sont présentés plus en détails. Dans une seconde partie, on s'intéresse à la description des principales méthodes de renforcement mécanique des aérogels de silice, qu'il s'agisse de méthodes physiques ou chimiques, par la voie *Ormosil* ou par *cross-linking*.

- Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales employées pour caractériser les aérogels élaborés, tant du point de vue de la morphologie, de la structure chimique et de la texture que du point de vue des performances thermiques et mécaniques au travers de mesures de conductivité thermique et d'essais de compression uniaxiale. On y décrit également le principe du séchage au CO_2 supercritique,

une étape clé de l'élaboration d'aérogels superisolants et cohésifs. Si la plupart de ces méthodes de caractérisation ont pu être mises en œuvre sur le site du laboratoire PERSEE, certaines caractérisations ont dû être réalisées dans des laboratoires extérieurs, notamment dans les laboratoires L2C de l'Université de Montpellier et MATEIS de l'INSA de Lyon.

- Dans un troisième chapitre, après la sélection d'un solvant adapté à l'ensemble de la chaîne d'hybridation organique-inorganique envisagée, les aérogels de silice élaborés par voie sol-gel *via* une double catalyse « acide-base » selon une formulation de référence sont présentés. Les caractéristiques des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile et dans l'isopropanol sont comparées. Un procédé d'hydrophobisation est ensuite mis en œuvre, pour élaborer des aérogels de silice sous forme de *blankets* ou de lits granulaires.

- Le quatrième chapitre décrit l'élaboration d'aérogels de polyuréthane par voie sol-gel dans deux milieux réactionnels adaptés à la formation d'un réseau mésoporeux. Les matériaux organiques obtenus à l'issue du séchage supercritique sont comparés au travers de caractérisations identiques à celles employées dans le chapitre III. L'influence de l'un des paramètres clef de la formulation, la concentration en catalyseur, sur les propriétés du matériau final est ensuite étudiée en détails, afin de faire émerger un aérogel de polyuréthane présentant un compromis thermo-mécanique plus performant que la matrice organique de référence.

- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des matériaux élaborés par couplage entre les matrices de silice et de polyuréthane issues des deux chapitres précédents. Des matériaux sous forme de composites à base de lits de silice granulaire liantés sont d'abord étudiés. Dans une deuxième partie, une méthode d'hybridation est mise en place *via* deux étapes successives de fonctionnalisation de la matrice minérale, tout d'abord par co-condensation entre un précurseur de silice classique et un agent de couplage, puis par greffage de molécules organiques et réticulation d'un réseau organique secondaire, étapes qui doivent permettre *in fine* de créer une interface covalente entre les phases de silice et de polyuréthane. Enfin, la faisabilité d'un superisolant hybride à base de silice et de polyuréthane est évaluée, sous forme de *blankets* et de lits granulaires de silice par double fonctionnalisation puis liantage polyuréthane.

Ces travaux de thèse ont été menés dans le groupe Matériau et Procédé pour l'Energie (MATPRO) du Centre Procédé, Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques (PERSEE) sur le site de MINES ParisTech à Sophia Antipolis. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'action partenariale SIPA-BAT (« Superisolants à pression atmosphérique, pour l'isolation par l'intérieur des enveloppes de bâtiments »), un projet de type PACTE[1]mis en place avec le soutien de l'Agence de l'environnement et de maîtrise de l'énergie (ADEME).Les partenaires du projet SIPA-BAT sont d'une part, des partenaires industriels avec le Département Matériaux et Mécanique des Composants d'EDF R&D et l'entreprise de chimie fine PCAS (au travers de sa filiale « superisolants » ENERSENS) et d'autre part, des partenaires institutionnels avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'ADEME, outre le Centre PERSEE. Il fait suite aux projets ANR ISOCOMP et NANO-PU. Ce projet vise à moyen terme le développement de « Super-Isolants à Pression Atmosphérique » (SIPA) industriellement viables. Il a pour objectif de conduire à une offre industrielle d'un ou de plusieurs systèmes d'isolation thermique par l'intérieur (ITI), de faible épaisseur intégrant des matériaux « âme » avec une conductivité thermique comprise entre 0,012 et 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en conditions ambiantes, conçus pour une durée de vie de l'ordre de 35 ans.

[1] Programme d'Action Concertée en Technologie de l'Energie.

Chapitre I : Etat de l’art

I. Etat de l'art

Introduction **12**

I. 1. **Eléments de contexte** **12**
I. 1. 1. Contribution du bâtiment à la consommation énergétique nationale 12
I. 1. 1. A. Enjeu de l'isolation thermique par l'intérieur 13
Notion d'isolant thermique 13
Coût des matériaux isolants et coût du foncier 14
I. 1. 2. Matériaux et composants avancés pour la superisolation thermique 16
I. 1. 2. A. Panneaux d'Isolation sous Vide 16
I. 1. 2. B. SuperIsolants à Pression Atmosphérique 17

I. 2. **Matériaux Aérogels** **18**
I. 2. 1. Superisolants thermiques de type aérogels 18
I. 2. 1. A. Elaboration des aérogels 18
Synthèse sol-gel : obtention du gel 19
Séchage par voie supercritique : obtention de l'aérogel 19
I. 2. 1. B. Transferts de chaleur dans les matériaux de type aérogel 22
Aperçu de la texture des matériaux de type aérogels 22
Mécanismes de transfert de chaleur 23
Evolution des transferts thermiques en fonction de la masse volumique apparente 25
I. 2. 1. C. Caractéristiques mécaniques des matériaux de type aérogel 26
Evolution du comportement mécanique avec la masse volumique apparente 27
I. 2. 2. Aérogels de silice 28
I. 2. 2. A. Elaboration 28
Synthèse classique : alkoxysilanes 28
Influence de la catalyse 29
Synthèse alternative : voie « silicate de sodium » 30
I. 2. 2. B. Mécanismes de vieillissement 31
I. 2. 2. C. Traitement post-gélification 31
Séchage évaporatif 31
I. 2. 2. D. Principales caractéristiques des aérogels de silice 32
Propriétés typiques 32
Comportement mécanique 32
Antagonisme entre performances thermique et mécanique 33
I. 2. 2. E. Principales applications des aérogels de silice 34
Applications commerciales en tant qu'isolant thermique 34
Autres exemples d'application 35
I. 2. 3. Aérogels organiques 35
I. 2. 3. A. Exemple d'aérogels organiques issus de la pétrochimie 35
Résorcinol-Formaldéhyde 35
Polydicyclopentadiène 36
Polyimides 37
I. 2. 3. B. Aérogels de polyuréthane 37

Mousses polyuréthanes 38
Synthèse des gels de polyuréthane 38
Influence de la formulation 39
Performances thermiques et mécaniques 40
I. 2. 3. C. Aérogels biosourcés 40
Aérogels à base de pectine 41
Aérogels à base d'acétate de cellulose 41
I. 2. 3. D. Comparatif des performances thermiques et mécaniques 42

I. 3. **Principales voies d'amélioration du comportement mécanique** **44**
I. 3. 1. Méthodes physiques : voies « composites » 45
I. 3. 1. A. Renforts fibreux 45
Dispersion de microfibres 45
« Dispersion » de nanofibres 46
Imprégnation de mats fibreux 47
I. 3. 1. B. Liantage et imprégnation 47
Liantage de lit granulaire de silice 47
Imprégnation de mousses organiques 48
I. 3. 2. Méthodes chimiques : voie *ORMOSILs* 48
I. 3. 2. A. Organo-trialkoxysilanes 49
Aérogel de méthyltriméthoxysilane 49
I. 3. 2. B. Formation d'*Ormosils* par réactions de co-condensation entre tétra-alkoxysilane et organo-trialkoxysilanes 50
Association d'un tétra-alkoxysilane et d'un organo-trialkoxysilane de type « agent de couplage » 50
Agent de couplage aminopropyltriéthoxysilane 51
I. 3. 2. C. Silsesquioxanes oligomèriques polyédriques (POSS) 52
I. 3. 2. D. Bis-silanes polyfonctionnels 53
I. 3. 3. Méthodes chimiques : hybridation organique-inorganique 54
I. 3. 3. A. Réseaux interpénétrés 54
Silice-Cellulose [157] 54
Résorcinol-Formaldéhyde-APTES [158] 55
I. 3. 3. B. *Cross-linking* 56
Revêtement enrobant le squelette minéral : présentation générale 56
Revêtement enrobant le squelette minéral : cas de la polyurée 59
I. 3. 4. Résumé 61

Introduction

Après une présentation du contexte mettant en évidence la nécessité d'employer des matériaux et des systèmes isolants thermiques très performants, cet état de l'art est structuré en deux parties.

La première concerne les aérogels superisolants. Les éléments principaux de l'élaboration des matériaux de type aérogels sont présentés, en particulier la synthèse par voie sol-gel et le séchage en conditions supercritiques. Les aérogels de silice et, à un degré moindre, quelques aérogels organiques emblématiques font ensuite l'objet d'une présentation plus détaillée, comportant en particulier leurs principales caractéristiques mécaniques et leur conductivité thermique.

La deuxième partie présente un état de l'art actualisé des pistes physiques et chimiques d'amélioration des propriétés mécaniques des aérogels de silice superisolants. Parmi les pistes physiques, l'accent est mis sur l'utilisation de fibres, par dispersion dans un sol ou imprégnation d'un réseau fibreux et sur la dispersion d'objets particulaires. Parmi les voies chimiques, les principales méthodes de modification de la matrice minérale sont évoquées : la modification du squelette de silice *via* l'utilisation de précurseurs de type organosilanes par voie *Ormosils* et la modification post-gélification par greffage, réticulation et croissance d'un réseau organique secondaire.

I. 1. Eléments de contexte

Jusqu'à la seconde moitié du 20ème siècle, les préoccupations environnementales ainsi que les économies d'énergie n'apparaissaient pas comme une problématique majeure. A la suite du premier choc pétrolier en 1973, l'augmentation brutale du prix des ressources fossiles a déclenché une prise de conscience globale sur les limites de ces réserves et la nécessité d'économiser l'énergie. A ces questions d'économie d'énergie au sens large se sont ajoutées la prise en compte des impacts environnementaux et la lutte contre le changement climatique. La diminution des consommations énergétiques pour lutter contre les émissions de gaz à effet de serre (GES) associées est alors devenue une nécessité dans l'esprit public et politique. Une partie de la solution se trouve dans le remplacement des sources d'énergies fossiles et émettrices de GES polluants (charbon, pétrole, gaz) par des sources d'énergies dites décarbonées (nucléaire, énergie solaire, éolien, géothermie, hydraulique, pompes à chaleur, biomasse, …). Parallèlement, la réduction de la consommation énergétique s'avère cruciale, notamment *via* la maîtrise des déperditions thermiques. Le domaine du bâtiment est l'un des principaux secteurs concernés par ces déperditions et représente ainsi un très grand gisement potentiel d'économies d'énergies.

I. 1. 1. Contribution du bâtiment à la consommation énergétique nationale

Le secteur du bâtiment est le plus consommateur d'énergie dans le monde à l'heure actuelle. En 2010, en France, cela a représenté une consommation de 68 millions de tonnes d'équivalent pétrole (*MTep*[2]), soit 43% de l'énergie totale finale consommée. Cela a également représenté une émission de 32,8 millions de tonnes d'équivalent carbone[3], soit 25 % des émissions de GES. En particulier, 85% des consommations nationales de chauffage sont dues aux déperditions à travers l'enveloppe des bâtiments, que ce soit à travers les fenêtres, les

[2] Tep ou tonne équivalent pétrole : il s'agit de la quantité d'énergie contenue dans une tonne de pétrole brut, soit 42 gigajoules (GJ). Cette unité permet d'exprimer dans une unité commune la valeur énergétique des diverses sources d'énergie.

[3] Mesure « officielle » des émissions de GES, une tonne de CO_2 étant par exemple équivalente à 0,27 tonne de carbone.

toits, les murs ou les planchers bas. Parmi les bâtiments du parc résidentiel (qui représentent 2/3 du poids énergétique du secteur soit 2,55 milliards de m² au sol), un grand nombre a été construit avant 1974, c'est-à-dire avant la première réglementation thermique[4]. Ils sont considérés comme peu voire non isolés thermiquement et sont généralement qualifiés de « passoires thermiques » [1].

Depuis 1974, plusieurs réglementations thermiques (RT) se sont succédées. Elles ont permis de faire passer la consommation énergétique moyenne d'un logement neuf d'environ 370 kWh/m²/an à moins de 250 kWh/m²/an en une trentaine d'années. Depuis 2012, la RT exige de tous les bâtiments neufs qu'ils soient des « bâtiments basse consommation » (bâtiments dits BBC présentant une consommation maximale de 50 kWh/m²/an) et cette exigence doit se généraliser pour les constructions existantes d'ici 2020[5]. Ces règlementations thermiques participeront également à atteindre l'objectif du « Facteur 4 », c'est-à-dire la division par 4 des émissions de GES d'ici 2050 par rapport aux niveaux de 1990 [2], ainsi que l'un des objectifs du programme européen Horizon 2020 (H2020)[6] selon lequel les bâtiments neufs devront fournir plus d'énergie qu'ils n'en consomment.

Le défi de la massification de la rénovation exige désormais le développement de nouveaux matériaux et composants présentant des performances thermiques accrues par rapport à l'existant. Afin de répondre à ce défi, de nombreux projets de recherche, aux échelles nationale et européenne, ont été lancés, notamment avec une volonté d'harmonisation des normes et des performances comme cela est le cas dans le cadre du programme EBC – *Energy for Building and Communities* – de l'AIE (Agence internationale de l'énergie)[7].

I. 1. 1. A. Enjeu de l'isolation thermique par l'intérieur

Notion d'isolant thermique

Un isolant thermique est un matériau qui réduit par son intégration l'intensité des échanges thermiques à travers une paroi. Sa performance est caractérisée par sa résistance thermique R, qui est définie ainsi [3] :

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{e}}{\mathbf{S}} \times \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\lambda}} \qquad \textbf{Équation I-1}$$

avec :

- R la résistance thermique ($K.W^{-1}$),
- e l'épaisseur de la couche d'isolant (m),
- S la surface de l'isolant perpendiculaire au flux thermique (m²),
- λ sa conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

Cette valeur dépend intimement de la nature du matériau au travers de la conductivité de ce dernier. Elle dépend donc de sa morphologie (masse volumique, texture, …) et de sa nature chimique. A épaisseur constante, l'isolant performant (*i.e.* possédant une conductivité thermique faible) présentera une résistance

[4] *http://www.diplomatie.gouv.fr/fr/politique-etrangere-de-la-france/environnement-et-developpement/lutter-contre-le-dereglement/les-negociations-internationales/article/infographie-chronologie-des-négociations-climat-depuis-1988*.

[5] Chiffres ADEME 2010 (*http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12846*).

[6] *http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/h2020-section/climate-action-environment-resource-efficiency-and-raw-materials*.

[7] C'est par exemple l'objectif de l'annexe 65 de l'IEA-EBC « *Long term performance of super-insulating materials in building components and systems* » (*http://www.iea-ebc.org/projects/ongoing-projects/ebc-annex-65/*) dont la réunion de lancement s'est tenue à Grenoble en septembre 2014.

thermique plus importante qu'un isolant moins efficace. A contrario, à résistance thermique équivalente, l'isolant performant présentera une épaisseur plus faible. On a d'ailleurs désormais coutume de parler d' « isolants minces ». Parmi les isolants thermiques, on distingue la catégorie des matériaux *superisolants* des isolants dits traditionnels (0,030 – 0.040 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Selon la définition originelle, les superisolants thermiques présentent dans les conditions ambiantes une conductivité thermique inférieure à celle de l'air, c'est-à-dire inférieure à 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Dans la mesure où de nombreux matériaux sur le modèle de mousses classiques atteignent voire dépassent aujourd'hui cette limite, il parait plus pertinent d'utiliser désormais la limite de 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour définir les matériaux superisolants *i.e.* présentant des conductivités thermiques significativement inférieures à celles des isolants traditionnels « optimisés ».

Pour bien remplir leur rôle et répondre aux normes en vigueur, les matériaux d'isolation utilisés dans le domaine du bâtiment doivent être non seulement isolants, mais également performants sur une longue durée, sans être dégradés par exemple par des cycles « chaud-froid » ou l'humidité ambiante. De même, ils ne doivent pas émettre de fumées toxiques en cas d'incendie. D'autre part, leur coût doit être compétitif et leur impact écologique faible. Les critères de choix associés à la robustesse mécanique et à l'adaptabilité des matériaux à l'emploi sont regroupés sous les propriétés d'aptitude à l'emploi ISOLE[8], pour lesquels des niveaux de performance sont fixés en fonction de l'intégration de l'isolant (mur, plancher, combles, toiture, terrasse, …).

Coût des matériaux isolants et coût du foncier

Les solutions d'isolation thermique par l'extérieur (ITE), plus répandues que les solutions d'isolation thermique par l'intérieur (ITI) dans le reste du monde, n'ont guère été développées en France jusqu'à très récemment. Elles présentent l'avantage de permettre une pose en site occupé, mais elles ne peuvent plus s'appliquer dès lors que la façade existante doit être préservée, comme dans le cas de monuments historiques ou d'immeubles anciens classés par exemple de type haussmanniens. Dans ces cas, l'isolation thermique de la paroi par l'intérieur s'impose. De plus, si pour certaines parois ou certaines parties de l'habitat (toiture dans les combles, planchers), la perte d'espace due à d'importantes épaisseurs d'isolant n'est pas cruciale, cela peut s'avérer être un facteur critique pour l'isolation thermique des murs, en particulier dans les zones urbaines denses et à valeur foncière élevée.

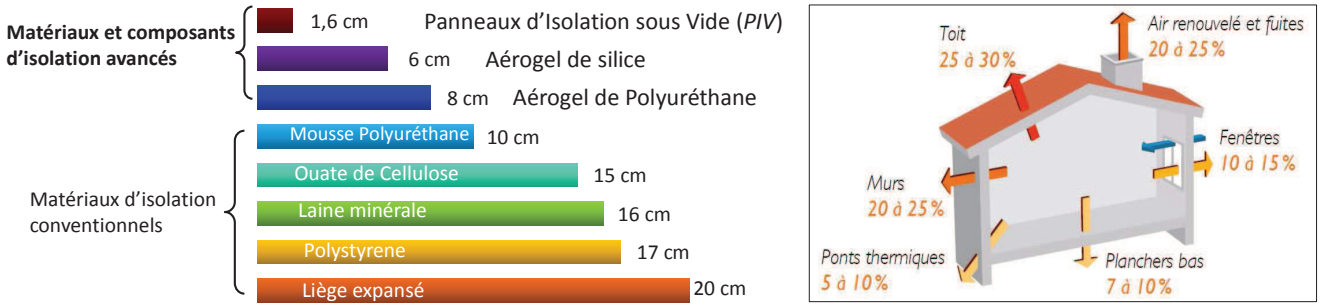


Figure I-1 : A gauche : épaisseur nécessaire de différents isolants thermiques pour atteindre une résistance thermique surfacique de 4m².(K.W)$^{-1}$, requise en France pour les bâtiments BBC selon les recommandations de la RT 2012 ; à droite : schéma des principales déperditions thermiques pour une maison construite avant 1974 et non-isolée (source ADEME[9]).

[8] ISOLE : Incompressibilité, stabilité dimensionnelle, comportement à l'eau, cohésion et flexion, perméance à la vapeur d'eau (*http://www.acermi.com/isolation-batiment/enjeux-pour-tous/#*)

[9] Guide ADEME « Isoler son logement », Réf. : 7935, Novembre 2013.

Les matériaux isolants traditionnellement utilisés dans le bâtiment tels que la laine minérale, le polystyrène, le polyuréthane voire le liège …, sont bon marché mais peu performants (0,030 à 0,050 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [4,5]). Ils ne sont plus adaptés aux nouveaux enjeux car ils imposent d'utiliser de trop grandes épaisseurs de matériau (Figure I-1). La perte patrimoniale induite par ces fortes épaisseurs d'isolants peut en effet être importante lors d'opération de rénovation pour respecter les normes de résistance thermique, ce qui apparait comme un frein conséquent à la politique d'efficacité énergétique [6]. Des matériaux et composants superisolants thermiques, tels les panneaux d'isolation sous vide (PIV ou *VIP* en anglais) ou sous gaz peu conducteur (*GFP*), ou encore les aérogels de silice, ont fait leur apparition sur le marché ces dernières années. Ces nouveaux composants et matériaux présentent un coût encore élevé par rapport aux solutions traditionnelles. Cependant, si on rapporte le coût global de la rénovation (prix du matériau, du système d'isolation, de la pose, …) à la valeur foncière, on peut aisément établir le seuil à partir duquel ces superisolants peuvent devenir avantageux économiquement (Tableau I-1).

		IT	PIV	SiO_2
λ [7]	$W.m^{-1}.K^{-1}$	0,030	0,007	0,015
e ($R = 4m^2.K.W^{-1}$) [7]	cm	16	4	8,5
Coût matière (en 2012) [8]	$€.m^{-2}$	20	200	270
Seuil de rentabilité (en 2012)	$€.m^{-2}$	-	> 2200	> 3300

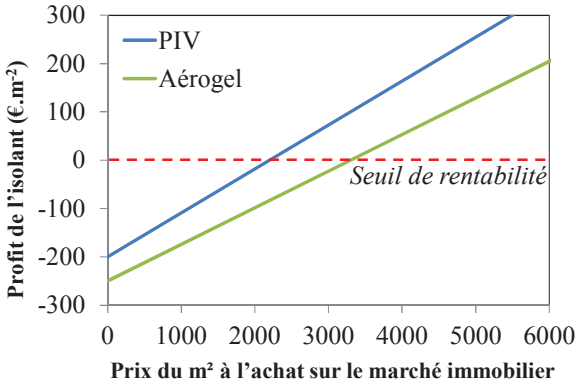


Tableau I-1 : Caractéristiques économiques pour trois types d'isolants : un aérogel de silice (SiO_2), un panneau d'isolation sous vide (VIP) et un IT, un matériau d'isolation traditionnel (de type laine minérale). Représentation schématique du seuil de rentabilité du PIV et de l'aérogel en terme de coût d'achat du m² de surface habitable par rapport à un isolant traditionnel, d'après le gain d'épaisseur (e) et le coût du matériau en 2012, d'après [7,8].

B. P. Jelle *et al* [8] ont ainsi montré qu'en gagnant 20 cm d'épaisseur par rapport à un isolant thermique conventionnel pour atteindre une résistance thermique conforme aux réglementations thermiques, le PIV devenait rentable dès que le prix du m² à l'achat dépasse les 2200 $€.m^{-2}$. Ce niveau de prix concerne déjà une grande partie du territoire français, il existerait donc un gisement de rénovation très important par les isolants minces [1]. Un calcul similaire réalisé pour les aérogels montre que le seuil de rentabilité se situe autour de 3300 $€.m^{-2}$. L'intérêt économique des superisolants de type aérogels devrait s'améliorer encore, grâce à l'accroissement des capacités de production faisant imparablement chuter le coût des matériaux à (moyen) terme et à la percée de nouveaux développements technologiques.

Ainsi, le développement de systèmes d'isolation à haute performance énergétique, à faible épaisseur et à coût acceptable, adaptés aux systèmes d'isolation par l'intérieur, apparait comme un enjeu majeur de la problématique nationale d'amélioration de l'efficacité énergétique pour le parc des bâtiments existants et bientôt du parc « neuf ».

I. 1. 2. Matériaux et composants avancés pour la superisolation thermique

Les familles principales de matériaux et composants avancés pour la superisolation et quelques-unes des applications déjà développées dans ce domaine à l'heure actuelle sont présentées ici, parmi lesquelles certaines sont déjà commercialisées[10].

I. 1. 2. A. Panneaux d'Isolation sous Vide

Les panneaux d'isolation sous vide (PIV) représentent une catégorie de composants superisolants pour le bâtiment plus mature que les matériaux aérogels et ont déjà clairement fait leur entrée sur le marché, en particulier au niveau européen [9]. On peut citer, parmi les principaux PIV actuellement sur le marché de l'isolation thermique pour le bâtiment : le SlimVac de Microtherm[11], le SwissporVIP de Swisspor[12] ou encore les panneaux Vacupor de Porextherm[13] par exemple [10].

Les PIV sont les composants les plus performants existants à l'heure actuelle pour les parois opaques de l'enveloppe, avec une conductivité thermique utile[14] moyenne des PIV évaluée à environ 0,007 $W.m^{-1}.K^{-1}$à ce jour. Ils sont structurés en un matériau cœur (originellement appelé « âme » du PIV) entouré par un complexe barrière (souvent appelé « enveloppe »), qui permet de maintenir le vide et de résister à la perméation d'eau sous forme de vapeur. Le matériau cœur est généralement constitué de silice pyrogénée et opacifiée peu conductrice, mélangée à un liant en faible quantité et compressée. Le complexe barrière, plus conducteur, est une enveloppe multicouche d'une épaisseur totale de 100 µm environ, généralement composée d'aluminium, de polyéthylène téréphtalate et/ou de polyéthylène (à gauche Figure I-2). Ces enveloppes protectrices sont distribuées par des acteurs industriels spécialisés dans les films barrière, tels que TORAY[15] ou REXOR[16].

Le point faible de ce type de composant thermiquement très performant réside dans le maintien de l'intégrité du matériau « cœur », directement liée à sa durée de vie, c'est-à-dire de sa capacité à isoler au niveau requis dans le temps (normalement pour une durée visée de l'ordre de 35 ans pour le bâtiment). Les PIV sont en effet sujets à un vieillissement irréversible lié à la dégradation de leur enveloppe selon les conditions d'exposition (cyclage en température en particulier), qui conduit à une augmentation de la pression et de l'humidité relative au sein du matériau cœur [11]. Bien entendu, les PIV peuvent par ailleurs voir leur résistance thermique fortement abaissée s'ils sont percés, dans ce cas la pression remonte très rapidement. De plus, la mise en place de ce type de composant est relativement peu adaptable à des surfaces « torturées » (panneaux non découpables et assez rigides).

---

[10] Les matériaux dits « superisolants » étant relativement récents, il n'existe pas encore de norme, que ce soit au niveau français ou européen, pour valider l'aptitude à l'emploi de ces matériaux pour une utilisation dans l'isolation thermique du bâtiment. Les recherches actuellement effectuées sur ces matériaux ont pour objectif principal d'améliorer les différentes propriétés d'usage ou l'économie du procédé de production, mais pour l'heure, on le répète, sans norme précise à atteindre.

[11] *http://www.microthermgroup.com/low/EXEN/site/downloads-overview.aspx?k=194&l=8*

[12] *http://www.swisspor.ch/index.php?section=datasheet&cmd=productPage&id=235*

[13] *http://www.porextherm.com/en/products/vacupor.html*

[14] *Conductivité thermique utile* : valeur de conductivité thermique tenant compte des conditions de mise en œuvre du matériau, notamment de la température et de l'humidité ambiante, de la présence de l'enveloppe et des ponts thermiques.

[15] *http://www.torayfilms.eu/?toray-simple-page=claryl*

[16] *http://www.rexor.com/produits/batiment/economies-denergie/civ*

D'autres solutions basées sur le principe d'une réduction de la conduction gazeuse par des panneaux hermétiquement clos par des enveloppes barrières sont recensées dans la littérature, comme les panneaux appelés GFP (pour *gas-filled panels*) [12] (*cf.* centre Figure I-2). Ce type de panneaux contenant un gaz très peu conducteur est sujet au même vieillissement que les PIV mais peut par contre se présenter sous forme rigide ou souple, contrairement aux PIV dans lesquels la différence de pression entre l'extérieur et le cœur du panneau impose de fait une structure rigide. D'autres concepts de systèmes appelés matériaux d'isolation sous vide (*vacuum insulation materials* ou VIM) sont à l'étude à l'heure actuelle [13]. Ces objets doivent permettre de conserver les performances des PIV et des GFP sans leurs inconvénients, c'est-à-dire sans barrière susceptible d'être percée ou dégradée au cours du temps. Les VIM se présentent sous forme d'un matériau cœur, sans enveloppe, qui est constitué de pores de faibles dimensions, fermées et sous vide (à droite Figure I-2). Il s'agit tout de même à ce stade plus d'un concept que d'un matériau à proprement parlé.

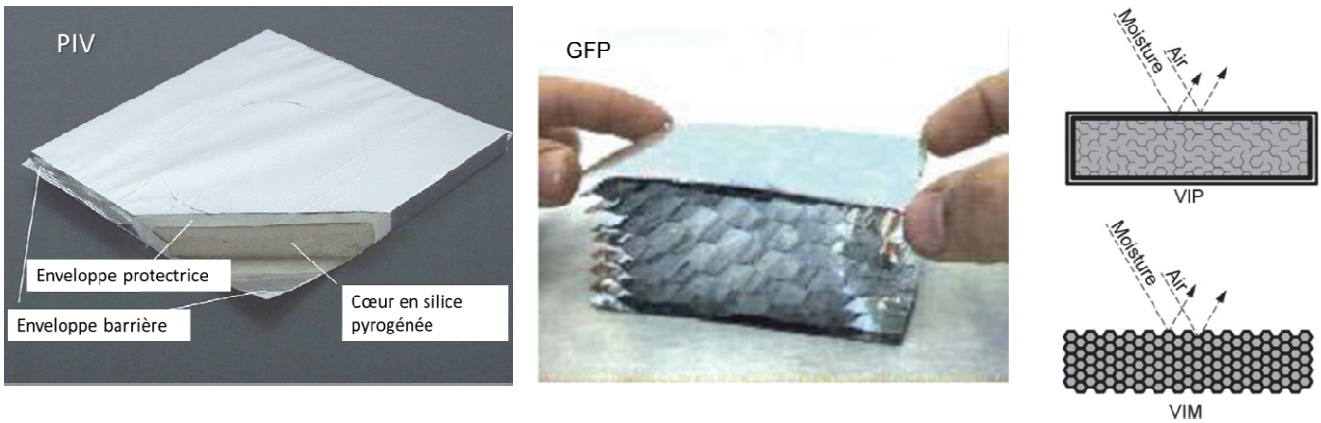


Figure I-2 : Photographies en coupe d'un panneau d'isolation sous vide (PIV) à gauche et d'un panneau rempli d'un gaz isolant (GFP)[17] au centre; schéma comparatif d'un panneau sous vide dans lequel les pores sont ouverts et d'un matériau d'isolation sous vide (VIM) dans lequel les pores sont fermés [12] **à droite.**

I. 1. 2. B. SuperIsolants à Pression Atmosphérique

Les différentes familles de superisolants au sens large s'appuient sur différentes manières de réduire drastiquement la conductivité thermique du matériau. Dans le cas des PIV, le transfert de chaleur est limité en agissant à la fois sur la conduction gazeuse par la pression très basse de l'air interstitiel, sur la conduction solide par l'emploi de matériaux de cœur poreux et sur le transfert radiatif *via* une enveloppe peu émissive et un cœur opacifié.

A l'inverse, dans le cas des superisolant à pression atmosphérique (désormais appelés SIPA), les pores, ouverts ou fermés, se trouvent à pression ambiante et la conduction gazeuse est limitée uniquement par la taille des pores. Comme nous le verrons plus loin, l'air est dit confiné dans les pores de très petites dimensions caractéristiques. Actuellement, les matériaux de type aérogels apparaissent comme la solution SIPA la plus prometteuse.

[17] *http://gfp.lbl.gov/default.htm*

I. 2. Matériaux Aérogels

I. 2. 1. Superisolants thermiques de type aérogels

Les premiers aérogels ont été élaborés par S. Kistler en 1931 [14]. L'objectif était de remplacer la phase liquide présente dans un gel par une phase gazeuse tout en limitant le rétrécissement de ce dernier lors de cette étape. Si les premiers aérogels étaient à base de silice, Kistler a rapidement diversifié ces matériaux, avec d'autres aérogels de type minéral, par exemple à base d'alumine, d'oxyde de tungstène ou encore des aérogels de type organique à base de cellulose, de gélatine, de caoutchouc notamment [15]. Cependant, les méthodes employées à cette époque s'avéraient très fastidieuses et très longues. Le domaine des aérogels bénéficie d'un regain d'intérêt en 1968, quand la procédure d'élaboration des matériaux est simplifiée par l'équipe de Teichner à l'Université Claude Bernard de Lyon [16], grâce au remplacement de l'eau par un solvant organique éliminé ensuite en conditions supercritiques. Dans les années 1970, la production de plusieurs mètres cubes d'aérogels de silice sous forme de tuiles monolithiques et transparentes pour des détecteurs de radiation Cerenkov [17] stimule la recherche et le développement des aérogels à échelles fondamentale puis appliquée. Depuis, le champ d'application des aérogels n'a cessé de s'étendre, associé à des progrès constants réalisés notamment au niveau de leurs méthodes d'élaboration.

I. 2. 1. A. Elaboration des aérogels

Avant de décrire la manière dont gels et aérogels sont obtenus (Figure I-3), il est nécessaire de s'arrêter sur la définition des objets concernés [18].

- **Un sol** est une suspension colloïdale de particules solides dans un milieu liquide, les particules solides dispersées étant de petite taille (généralement de 1 à 1000 nm).

- **Un gel** est défini comme un système biphasique thermodynamiquement stable, constitué d'un réseau solide continu et tridimensionnel interpénétré par un liquide. Ces gels peuvent être de type organique ou inorganique. Lorsque la cohésion de la phase solide est assurée par des liaisons covalentes, le gel est dit *chimique*, tandis que lorsque les liaisons de la phase solide sont secondaires ou *faibles*, le gel est dit *physique*. Les gels dont le solvant présent dans le réseau poreux est aqueux sont parfois qualifiés d'hydrogels, ils peuvent être appelés alcogels lorsque le solvant est un alcool.

- **Un aérogel** peut être défini comme un matériau poreux issu d'un gel, dont le liquide a été remplacé par de l'air. Le terme d'aérogel est historiquement réservé à des matériaux obtenus à l'issue d'une extraction de la phase liquide en conditions supercritiques. Les termes de xérogel et cryogel ont été initialement utilisés pour des matériaux obtenus après extraction du liquide en conditions subcritiques, respectivement par évaporation du solvant ou lors d'une étape de cryodessiccation. Cependant, on élargira ici l'appellation d'aérogel pour des matériaux séchés en conditions subcritiques lorsque le séchage n'entraîne pas de densification et de modifications importantes de la morphologie et de la texture des gels initiaux. Ces matériaux sont désormais communément appelés *ambient-dried aerogels*.

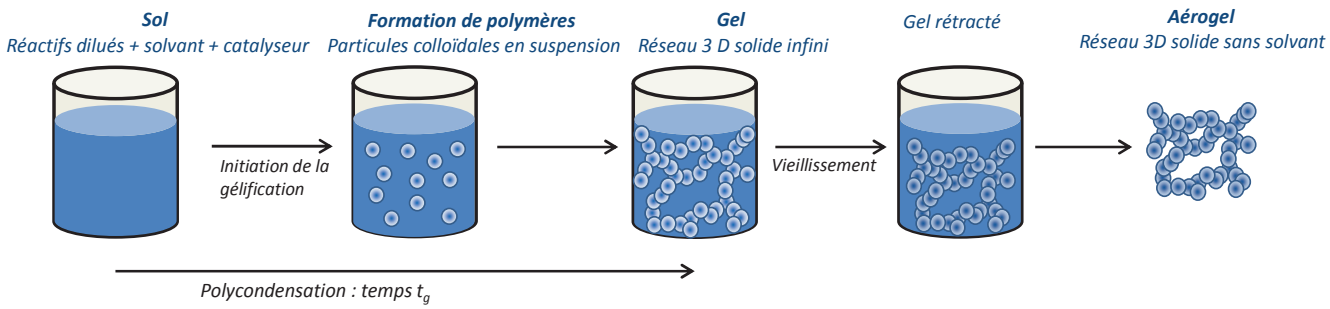


Figure I-3 : Description schématique du processus d'élaboration d'un aérogel *via* la synthèse sol-gel.

Synthèse sol-gel : obtention du gel

La synthèse sol-gel est un procédé dit de « chimie douce », qui peut s'effectuer en conditions ambiantes [19]. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être très versatile, avec un grand nombre de paramètres susceptibles de modifier significativement la morphologie des gels (par exemple, polarité et force ionique du solvant, pH de la solution, concentration des réactifs, …). Il s'agit d'un processus de polycondensation qui fait apparaitre au sein d'un milieu liquide une phase solide, qui s'organise pour constituer *in fine* un réseau continu tridimensionnel. Un tel processus n'est possible que si certains critères sont remplis, tels que la fonctionnalité des précurseurs *f* qui doit être supérieure à 2 pour obtenir un gel tridimensionnel réticulé [20].

A la transition sol-gel, le milieu réactionnel passe d'une phase de *sol* à la phase de *gel*, rigide et non déformable. Cette transition intervient à la percolation de la phase solide, c'est-à-dire lorsqu'au moins une macromolécule constitutive a atteint une taille suffisante pour former un chemin continu liant les extrémités du milieu[18]. Le point de gélification est ainsi identifiable par une augmentation brusque de la viscosité du milieu [20]. Il est généralement associé au temps de gélification t_g. Après gélification, les réactions de polymérisation (polycondensation ou polyaddition) se poursuivent lors de l'étape dite de vieillissement, étape donnant lieu à un retrait du matériau, que l'on peut quantifier par la mesure d'un retrait volumique. Ce retrait est communément appelé synérèse. Il peut parfois être conséquent.

Séchage par voie supercritique : obtention de l'aérogel

L'emploi des fluides supercritiques ne se limite pas à l'extraction de solvants dans des matériaux poreux. Les fluides supercritiques, en particulier le CO_2, sont en effet à l'heure actuelle utilisés majoritairement dans de nombreux autres domaines, parmi lesquels on peut citer la dépollution (traitement de boues toxiques, purification de polymères, extraction d'arômes ou de principes actifs à partir de végétaux, respectivement pour l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, …) [21]. Par ailleurs les fluides supercritiques peuvent également être employés comme milieu réactionnel alternatif, leurs propriétés particulières (pouvoir solvant élevé, coefficients de diffusion ou de transferts de chaleur modifiés) ouvrant de nouvelles perspectives, par exemple en permettant un contrôle très précis des propriétés finales des matériaux ainsi synthétisés [22].

Dans le cas présent de l'élaboration des matériaux de type aérogels, l'extraction du liquide contenu dans la porosité du gel est une étape clé du procédé global, car elle doit permettre de conserver la délicate texture du réseau solide, tridimensionnel et nanostructuré, constitutif du gel.

[18] Dans le cas pratique de cette étude, les frontières du milieu sont les surfaces des moules dans lesquelles se déroulent les réactions.

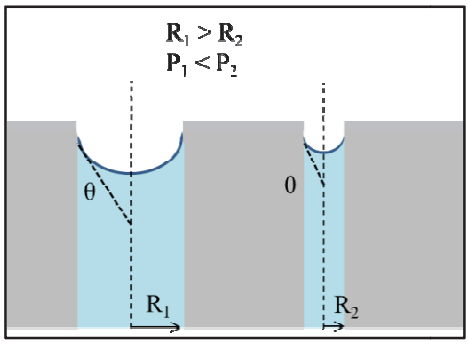
Pression capillaire dans des pores

Lors d'un séchage en conditions subcritiques de type évaporatif, lorsque le liquide contenu dans les pores s'évapore, il apparait des tensions superficielles au niveau du ménisque concave liquide / vapeur. Les contraintes capillaires qui s'exercent alors dans les pores des gels sont très intenses en raison de la forte proportion volumique des pores et surtout, de leur très faible taille caractéristique (généralement nanométrique). Cette pression capillaire est généralement représentée par la loi de Laplace:

$$\mathbf{P_{cap}} = -\frac{2\gamma_{lv}}{r_m}\cos\theta \qquad \text{Équation I-2}$$

avec :

- P_{cap} la pression capillaire ($N.m^{-2}$),
- r_m le rayon du ménisque (m),
- γ_{lv} la tension de surface du liquide ($mN.m^{-1}$),
- θ l'angle de mouillage de la phase liquide à la surface des pores.



Ainsi, pour des pores représentés schématiquement comme des cylindres (Figure I-4) et en considérant que le ménisque reste hémisphérique, plus le pore est petit, plus le rayon du ménisque sera faible et plus la pression capillaire sera importante. Dans le cas des gels considérés dans ce travail de thèse (gels de silice par exemple), les pores sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, le liquide exerce donc une pression très importante, de l'ordre de 850 MPa[19].

Figure I-4 : Ménisques liquide-vapeur pour des pores de rayons R_1 et R_2 différents, conduisant à des pressions capillaires P_1 et P_2 différentes.

Parallèlement, la faible quantité de matière solide dans le gel rend ses propriétés mécaniques très faibles. Un séchage en conditions subcritiques a alors pour effet un effondrement des pores et de la texture macroscopique, résultant généralement en des échantillons de gels secs fissurés, cassés et très denses, qui ne présentent alors plus leur caractère superisolant. Cette densification participe en effet à une augmentation – parfois importante – des transferts thermiques, comme nous pourrons le voir plus en détails dans la partie bibliographique concernée (*cf.* p. 22, Transferts de chaleur dans les matériaux de type aérogel).

Contournement de l'interface liquide-vapeur

Il s'avère donc nécessaire de s'affranchir de l'interface liquide-vapeur (Figure I-5). Pour cela, deux méthodes principales existent : la cryodessiccation et le séchage supercritique.

- L'extraction par cryodessiccation consiste à contourner le point triple (point T). Lors de ce séchage le solvant est sublimé après avoir été solidifié [23]. L'utilisation de solvants organiques nécessite de descendre à des températures très basses. Le solvant employé doit tout d'abord présenter un coefficient d'expansion faible mais également une pression de vapeur saturante élevée pour limiter le temps de

[19] Calcul réalisé respectivement pour l'acétone, l'éthanol et l'isopropanol, prenant en compte des tension de surface respectives de 25,2, 22,1 et 23 $mN.m^{-1}$ telles que recensées dans [250], un pore de 50 nm et un angle de mouillage inférieur à 10 ° [203] pour le mouillage d'une surface de silice, donnant respectivement pour résultats en valeur absolue 880 kPa, 934 kPa et 855 kPa

séchage. Cette technique ne permet pas toujours de conserver des monolithes. Les gels, aussi bien minéraux [24] qu'organiques [25,26], se présentent au final soit sous forme de poudre, à cause de la destruction du réseau avant le séchage par la formation de cristaux, soit sous forme de macroporeux (Figure I-6).

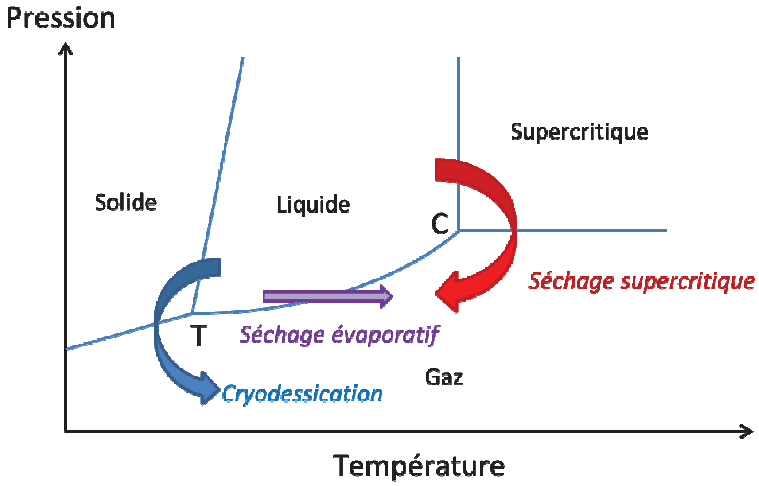


Figure I-5 : Représentation schématique du diagramme d'état d'un solvant quelconque et des trois principaux[20]procédés de séchage de gels (T : point Triple, C : point critique).

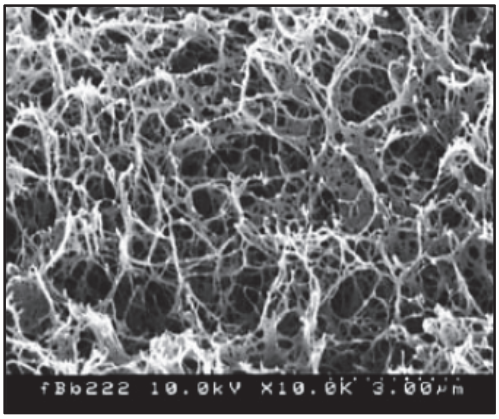


Figure I-6 : Micrographie MEB d'un cryogel à base de nanofibres de cellulose [25]**.**

- L'extraction en conditions supercritiques consiste à contourner le point critique (point critique C). A l'état supercritique, c'est-à-dire dans au-delà de la température et de la pression critiques de la phase liquide contenue dans les pores, la tension superficielle devient nulle. Cela permet d'éliminer les contraintes mécaniques et donc d'éviter la fissuration, la densification ou même l'effondrement du gel induits durant l'étape de séchage associée. C'est encore aujourd'hui la seule méthode qui permet d'obtenir des aérogels monolithiques, peu denses et de dimensions importantes, sans recours à des traitements chimiques de surface ou à l'utilisation de réseaux fibreux, aussi bien pour des matrices minérales qu'organiques.

[20] D'autres types de séchage plus « exotiques » existent, les matériaux mésoporeux étant alors obtenus via un séchage par micro-ondes de très courte durée [285].

Remplacement du solvant par du CO_2

S'il est techniquement possible d'extraire le solvant des gels en passant directement dans les conditions supercritiques dudit solvant, cela présente des inconvénients. Les solvants usuels (eau, solvants organiques) peuvent généralement présenter des températures et pressions critiques très élevées, ce qui s'avère particulièrement gênant dans le cas de matrices organiques dont la température de décomposition peut être inférieure à la température critique du solvant. Cela représente également une dangerosité plus ou moins accrue en fonction de la nature chimique des solvants considérés. Divers liquides tels que l'eau ou le méthanol peuvent tout de même être utilisés lors d'un séchage supercritique [27] mais le CO_2 s'est désormais imposé comme solvant de référence vis-à-vis de ce mode de séchage [28]. Cela est en grande partie dû à sa température et à sa pression critiques qui sont relativement basses (respectivement 31 °C et 7,4 MPa) [29]. De plus, il n'est ni inflammable ni toxique. Cela n'élimine toutefois pas le problème principal rencontré par le séchage supercritique des gels mésoporeux à l'échelle industrielle : i) une production en continu n'est pas réellement possible à cause du côté *batch* du procédé et ii) les étapes principales peuvent s'avérer très longues et ce d'autant plus que les objets à sécher sont de grandes dimensions caractéristiques [30].

I. 2. 1. B. Transferts de chaleur dans les matériaux de type aérogel

Aperçu de la texture des matériaux de type aérogels

Comme nous venons de le voir, les aérogels forment une catégorie de matériaux très légers et très poreux, constitués d'un côté d'un réseau solide nanostructuré organisé à plusieurs échelles : schématiquement, des particules élémentaires de taille inférieure à 1 nm, reliées les unes aux autres par des contacts interparticulaires, formant des particules secondaires (environ 5 nm) qui se rassemblent parfois en agrégats de plus grandes dimensions. Ce réseau solide est complémentaire d'un réseau poreux occupant la plus grande fraction volumique et formé de pores de taille pouvant aller de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. On peut voir à la Figure I-7 ci-dessous l'exemple d'un aérogel de silice observé par microscopie électronique en transmission (MET) ainsi que le schéma de texture admise pour ce type d'aérogel, souvent qualifiée de « collier de perles ».

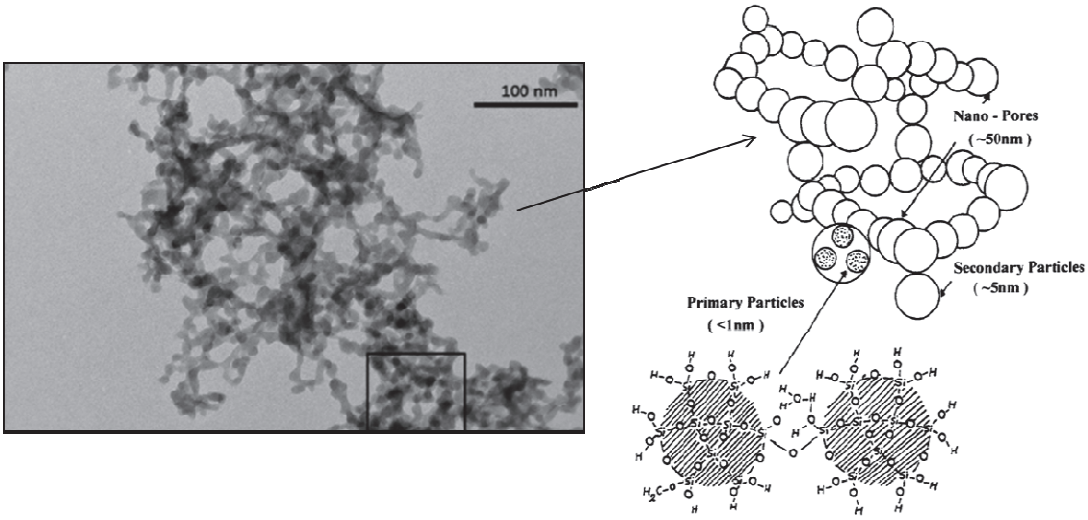


Figure I-7 : Micrographie obtenue par MET d'un aérogel de silice [32]**, texture supposée du squelette solide de silice** [33]**.**

Cette nanostructure intime, en particulier le caractère mésoporeux[21] des aérogels est à l'origine des phénomènes physiques permettant à ces matériaux de présenter une conductivité thermique inférieure - parfois nettement - à la conductivité du gaz remplissant les pores du matériau, généralement l'air ($\lambda_{air\ libre}$= 0,025 W.m^{-1}.K^{-1} à 20 °C et 1 atm [31]).

Mécanismes de transfert de chaleur

Pour obtenir un isolant thermique efficace à pression atmosphérique, la stratégie en vigueur consiste généralement à confiner un gaz peu conducteur dans des pores de petites dimensions caractéristiques d'un matériau poreux présentant une fraction solide la plus faible possible et intrinsèquement peu conductrice.

Le transfert de chaleur dans les matériaux poreux s'effectue théoriquement suivant les trois mécanismes classiques :

- la convection λ_{cv},
- la conduction (au sein de la phase solideλ_{cs} et de la phase gazeuse λ_{cg})
- le rayonnement λ_r.

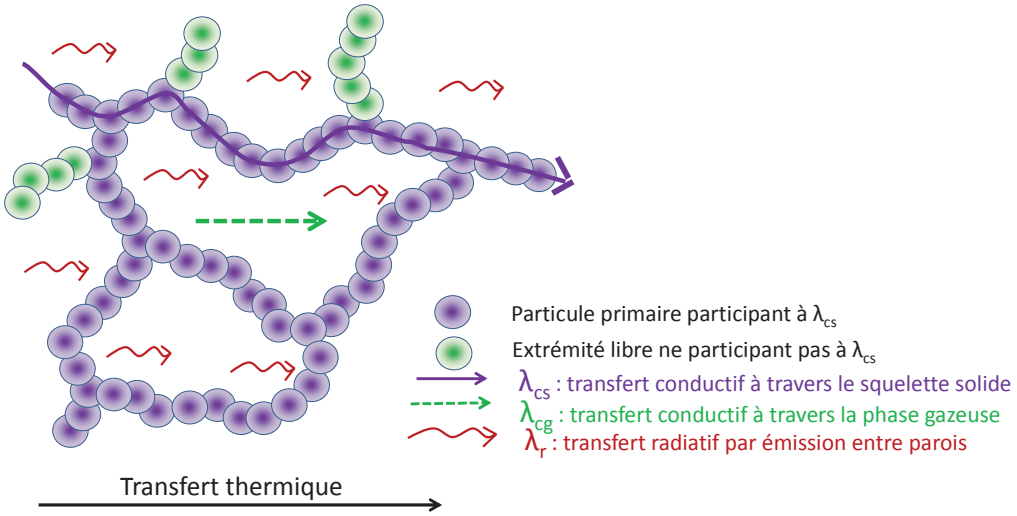


Figure I-8 : Schéma des mécanismes de transferts de chaleur dans la texture d'un matériau poreux (d'après [4]).

En première approche, la conductivité effective totale λ_{eff} peut être considérée comme la somme de ces trois contributions, si l'on considère des mécanismes de transferts thermiques découplés et en mode parallèle, pour des matériaux isotropes[22]:

$$\lambda_{eff} = \lambda_{cv} + \lambda_{cs} + \lambda_{cg} + \lambda_r \qquad \text{Équation I-3}$$

Convection

Dans ces matériaux, le transfert par convection est nul, du fait de la très faible taille caractéristique des pores. Le nombre de Rayleigh Ra, dépendant notamment de la dimension caractéristique des pores, permet de quantifier le phénomène de convection. L'absence de convection est liée à un nombre de Rayleigh très faible,

[21] Les échantillons qualifiés de mésoporeux comportent des pores compris entre 2 et 50 nm, tandis que les matériaux macroporeux comportent des pores de taille supérieure à 50 nm, selon la définition de l'IUPAC [184].

[22] λ_r représentant ici la contribution du rayonnement à la conductivité thermique effective du matériau.

de l'ordre de 10^{-14} dans le cas de pores de 50 nm de diamètre rempli d'air à température ambiante pour une différence de température de 1 K [34].

Conduction gazeuse λ_{cg}

Le transfert thermique par conduction gazeuse s'effectue par des chocs élastiques entre molécules de gaz voisines. La conduction gazeuse fait intervenir le nombre de Knudsen k_n qui permet de décrire le régime de raréfaction dans des pores.

$$\mathbf{k_n} = \frac{\mathbf{l_{pm}}}{\boldsymbol{\delta}} \qquad \text{Équation I-4}$$

avec :

- l_{pm} le libre parcours moyen, qui décrit la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux chocs successifs (74 nm à 1 bar et 300 K pour l'air),
- δ la dimension caractéristique du pore.

k_n étant de l'ordre de 1 dans les aérogels, le régime est qualifié de régime de transition, les molécules de gaz entrent en collision à la fois avec les parois solides et d'autres molécules de gaz environnantes. La conduction gazeuse en milieu confiné λ_{cg} à pression et température données peut alors se calculer selon l'équation suivante proposée par Kaganer [35].

$$\boldsymbol{\lambda_{cg}}(\mathbf{P},\mathbf{T}) = \frac{\boldsymbol{\lambda_{cg0}}\ (\mathbf{P},\mathbf{T})\times\boldsymbol{\varepsilon}}{\mathbf{1}+\mathbf{2}\times\boldsymbol{\beta}(\mathbf{T})\times\mathbf{k_n}} \qquad \text{Équation I-5}$$

avec :

- λ_{cg0} la conductivité du gaz libre immobile à une pression P (en bar) et une température T (en K) données,
- ε la méso- et macroporosité de l'aérogel,
- β un coefficient mesurable expérimentalement qui dépend des propriétés intrinsèques du gaz et de l'échange thermique entre le gaz et la phase solide (par exemple, dans le cas du couple air-silice, cette valeur parfois appelée "facteur d'accommodation" est de 3,3 environ.)
- k_n le nombre de Knudsen.

Comme nous le verrons plus loin dans ce document, il est possible d'évaluer expérimentalement la contribution de la conduction gazeuse d'un matériau poreux en général et d'un aérogel en particulier, en mesurant la conductivité thermique du matériau sous vide et à pression atmosphérique, à une température donnée [36].

Conduction solide λ_{cs}

La contribution de la conduction solide dépend de la texture du squelette, de sa tortuosité et de sa composition chimique. Le flux thermique est transporté par les phonons *via* les chaînes constituant le squelette. Les extrémités libres du réseau solide (représentées en vert sur la Figure I-8) forment des « impasses » qui ne permettent pas le transfert de chaleur par voie solide. La conduction solide λ_{cs} peut être exprimée selon une loi semi-empirique en fonction des propriétés du matériau massif constituant le squelette solide. En supposant que le parcours libre moyen des phonons est petit devant les dimensions du réseau solide, la conduction solide λ_{cs} peut alors être décrite par analogie avec la vélocité acoustique, par la formule suivante :

$$\boldsymbol{\lambda_{cs}} = \boldsymbol{\lambda_{cs0}} \times \frac{\boldsymbol{\rho}}{\boldsymbol{\rho_S}} \times \frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{v_S}} \qquad \text{Équation I-6}$$

avec :

- λ_{cs0} la conductivité thermique du matériau constituant le squelette solide ($W.m^{-1}.K^{-1}$),
- ρ la masse volumique apparente du matériau poreux ($g.cm^{-3}$),
- ρ_S la masse volumique du squelette solide ($g.cm^{-3}$),
- v_S la vitesse moyenne des ondes élastiques ($m.s^{-1}$) dans le matériau massif,
- v la vitesse du son dans ce même milieu poreux ($m.s^{-1}$).

Contribution radiative

La nature du transfert par rayonnement, c'est-à-dire s'il est diffusif ou non pour une longueur d'onde Λ donnée, dépend de l'épaisseur optique du matériau (τ), qui est une mesure statistique du nombre d'interactions entre les photons et la matière. Dans le cas d'aérogels optiquement épais (c'est-à-dire quand $\tau >> 1$, ce qui est le cas de la plupart des aérogels organiques), le rayonnement est absorbé sur une couche superficielle très mince puis est gouverné par des mécanismes de diffusion de photons[23]. La contribution radiative au transfert de chaleur peut alors s'écrire :

$$\boldsymbol{\lambda_r = \frac{16n^2\sigma T_r^3}{3E^*(\Lambda)}} \qquad \textbf{Équation I-7}$$

avec :

- n, l'indice de réfraction (de l'ordre de 1 pour la silice), qui s'exprime en fonction de la masse volumique apparente de l'aérogel d'après la loi de Gladstone ($n = 1 + 0{,}25 \times \rho$),
- T_r la température radiative moyenne (K) :
  $T_r^3 = 0{,}25\times(T_1+T_2)\times(T_1^2+T_2^2)$, avec T_1 et T_2 les températures des parois du milieu (K),
- σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5{,}67.10^{-8}$ $W.m^{-2}.K^{-4}$),
- $E^*(\Lambda)$, le coefficient d'extinction spécifique du matériau poreux (m^{-1}).Ce coefficient E* est déterminé par la méthode de Rosseland, ou méthode de moyenne spectrale, à partir du spectre d'absorption infrarouge du matériau [37].

Comme nous le verrons dans les parties dédiées aux résultats, il est possible d'évaluer expérimentalement la contribution radiative d'un aérogel, en mesurant sa conductivité thermique en fonction de la température à une pression de gaz donnée [38].

Evolution des transferts thermiques en fonction de la masse volumique apparente

Comme nous venons de le voir, la taille des pores et la taille des particules primaires, ainsi que leur connectivité, influent très clairement sur la conductivité thermique. En fonction de ces paramètres, directement corrélés à la masse volumique apparente d'un aérogel, les transferts de chaleur évoluent parfois significativement [39,40]. Si la masse volumique est faible, les contributions gazeuse et radiative sont favorisées, tandis que si elle est plus importante c'est le transfert par conduction solide qui augmente. Il existe donc pour chaque type d'aérogel une plage de masse volumique apparente optimale pour laquelle la

[23] Les aérogels de silice sont pour leur part des milieux semi-transparents, avec un indice de réfraction relativement faible. Les phénomènes d'absorption et réémission s'effectuent sur une épaisseur plus importante. Il existe alors un intervalle de longueurs d'ondes comprises entre 3 et 5 µm, correspondant à des températures supérieures à 370 K, dans laquelle le rayonnement IR est faiblement absorbé. Le rayonnement IR et la conduction ne peuvent alors plus être considérés comme découplés. Toutefois, à température ambiante, correspondant à une longueur d'onde d'environ 7 µm, les aérogels de silice sont considérés comme optiquement épais et le couplage conduction-rayonnement peut être négligé [42].

conductivité du matériau est minimale. Cette plage dépend de la texture interne du matériau et de sa nature chimique.

Par exemple, dans le cas des aérogels de silice, cette plage se situe généralement autour de 0,1 g.cm^{-3} [7,41]. En conditions ambiantes, la conduction gazeuse est le mode de transfert thermique principal (≈ 65 %), le rayonnement et le transfert conductif en phase solide représentant chacun 15 à 20% environ des transferts thermiques [42]. La Figure I-9 illustre des exemples d'aérogels organiques à base de résorcinol-formaldéhyde (à gauche), avec une plage optimale se situant alors autour de 0,15 à 0,20 g.cm^{-3} [39], ou à base de polyuréthane (à droite) avec une plage optimale autour de 0,20 g.cm^{-3} [43]. Cette dernière courbe montre également l'évolution expérimentale des conductions solide et gazeuse avec la masse volumique apparente.

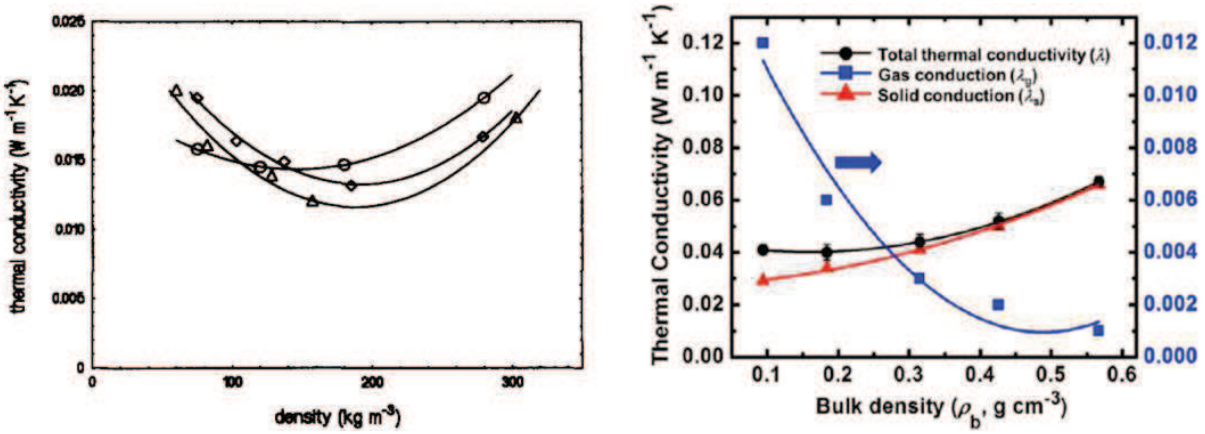


Figure I-9 : Conductivité thermique en conditions ambiantes en fonction de la masse volumique pour des aérogels de résorcinol-formaldéhyde de différentes formulations [39] **(à gauche) et des aérogels de polyuréthane** [43] **(à droite).**

I. 2. 1. C. Caractéristiques mécaniques des matériaux de type aérogel

Pour de très nombreuses applications, il est indispensable de prendre en compte le comportement des matériaux étudiés dans les conditions de contraintes mécaniques et d'environnement auxquelles ils seront soumis. Il en va ainsi du domaine de la superisolation thermique.

Les aérogels peuvent être considérés au niveau mécanique comme une classe spécifique de matériaux cellulaires, nanostructurés et de très faible densité, dans lequel le réseau solide interconnecté est formé de chaines de type colloïdales, formant des cellules ouvertes polyédriques de très petite taille. Les propriétés mécaniques d'un matériau de type « mousse » sont liées à sa texture d'une part (notamment le ratio ρ/ρ_S, la forme des cellules) et aux propriétés intrinsèques de la phase solide d'autre part [44]. Les aérogels superisolants présentant généralement un volume poreux très important, leurs caractéristiques mécaniques sont très médiocres. Dans le cas spécifique des aérogels de silice, le comportement est fragile et cassant, à l'instar de matériaux céramiques, tandis que dans le cas des aérogels organiques, le comportement observé est généralement élastique, avec un certain degré de compressibilité s'accompagnant d'une densification sous contrainte du matériau.

Evolution du comportement mécanique avec la masse volumique apparente

Les matériaux poreux présentent une relation de type "loi de puissance" entre masse volumique apparente et propriétés mécaniques, par exemple pour le module d'élasticité E :

$$\mathbf{E \propto \rho^n} \qquad \textbf{Équation I-8}$$

Le modèle proposé par Gibson et Ashby, pour un matériau de type « mousse » comportant des cellules cubiques ouvertes, monodisperses et isotropes, permet d'appréhender l'évolution des diverses caractéristiques mécaniques en fonction de la masse volumique apparente d'un aérogel. Ce modèle décrit également la déformation du pore au fur et à mesure de l'augmentation de la charge appliquée [45], liée à différentes allures de courbes contrainte-déformation en fonction de la nature et de la texture du matériau [46]. Les pores sont définis par le ratio de la section du cube élémentaire sur la longueur de son arête *t/l*, le ratio ρ/ρ_S étant proportionnel à $(t/l)^2$. Le modèle proposé permet alors de lier les propriétés mécaniques du matériau solide et le ratio ρ/ρ_S *via* une loi en puissance avec un exposant *n* égal à 2 dans le cas du module de Young E.

Ce modèle simple et très usité, adapté à des mousses classiques de porosité homogène, est cependant inadapté aux aérogels, qui présentent des exposants bien plus élevés. Plus l'exposant *n* est grand, plus le matériau poreux est déformable par rapport au matériau massif correspondant. La déviation du modèle par rapport aux mousses rigides est généralement attribuée à la présence dans le réseau solide de chaînes pendantes, c'est-à-dire liée au squelette par un point seulement. Ces chaines ne participent alors pas à la résistance du matériau sollicité mécaniquement, bien que contribuant par ailleurs à la masse volumique apparente. Plus l'aérogel est poreux et léger, moins il y a de chaines partageant la charge mécanique.

Le modèle proposé par Pirard *et al* [47] de l'Université de Liège permet de prendre en compte la polydispersité des tailles de pores dans une gamme allant de 1 nm à 1 µm et se base sur un mécanisme de flambement préférentiel des arêtes des plus grands pores. L'exposant liant module de compression volumique K et masse volumique apparente ρ atteint alors une valeur de 3 dans le cas des aérogels de silice, ce modèle n'étant applicable qu'à des essais de compression isostatique. Les travaux plus anciens de Scherer *et al* [44] avaient montré par ailleurs que dans le cas d'une compression uniaxiale, en prenant en compte la connectivité du réseau la simulation de la valeur de l'exposant par la méthode des éléments finis atteignait plutôt 3,6, ce que confirment les très récents travaux expérimentaux de M. Koebel *et al* [48] à l'EMPA Zurich (à gauche sur la Figure I-10 ci-dessous). On peut noter que cet exposant *n*, lié intimement à la texture du réseau solide et à sa connectivité, varie non seulement en fonction des conditions de synthèse du gel [49] et d'éventuels traitements de greffage post-synthèse [50], mais également en fonction de la méthode de caractérisation employée [51]. On rajoutera ici que bien d'autres caractéristiques mécaniques des matériaux de type aérogels suivent une loi en puissance en fonction de la masse volumique apparente sur le même modèle, comme la résistance à la traction par exemple (graphique de droite de la Figure I-10) [48], mais avec un exposant *n* différent.

Un grand nombre d'études concernant les aérogels de silice a désormais permis d'établir avec une certaine précision le lien entre comportement mécanique et texture interne de cet aérogel.

Parallèlement, il est possible d'élargir ces observations à des aérogels organiques. Les travaux de Pekala portant sur des aérogels organiques à base de résorcinol et de formaldéhyde par exemple font état d'un exposant *n* de l'ordre de 2,7 [53], tandis que des aérogels de polyuréthane présentent plutôt un exposant *n* de 3,7 [43], la méthode de caractérisation mécanique restant dans les deux cas la compression uniaxiale.

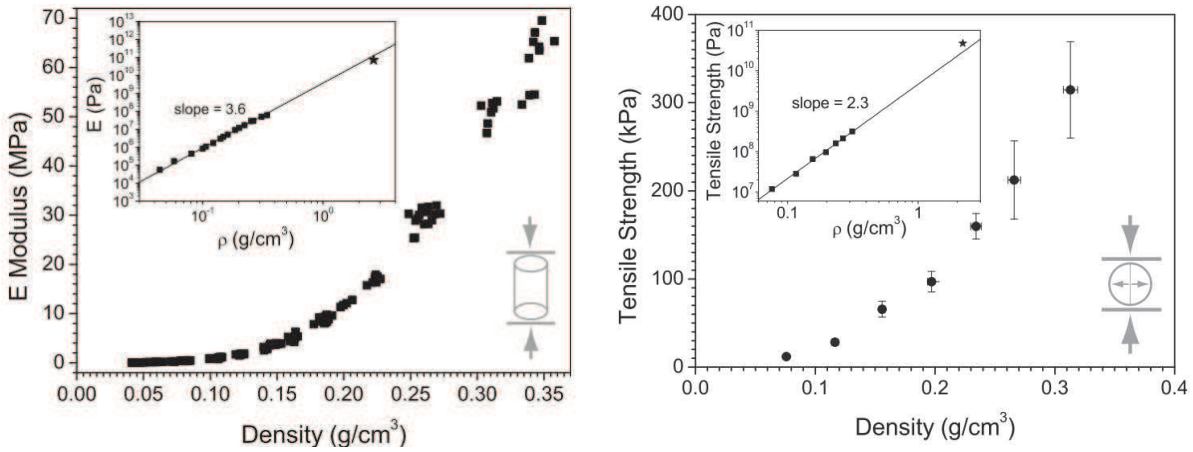


Figure I-10 : Module de Young E mesuré par compression uniaxiale (à gauche) et résistance à la traction mesurée par essai de fendage dit « test Brésilien » [52] **(à droite) en fonction de la masse volumique d'aérogels de silice** [48]**.**

I. 2. 2. Aérogels de silice

Les aérogels de silice forment la classe d'aérogels la plus largement étudiée dans la littérature concernée, à la fois en raison de leurs performances et de leur antériorité historique. Grâce à leurs caractéristiques texturales remarquables, ils peuvent présenter des propriétés exceptionnelles. Ils sont en particulier les meilleurs isolants thermiques à pression atmosphérique connus à l'heure actuelle. Ils ont notamment fait l'objet de plusieurs articles de synthèse [54,55] dont certains relativement récents [56–58] illustrant une bonne partie de leur potentiel. Dans le cadre de ce chapitre, seuls les éléments les plus importants (et pertinents par rapport à ce travail de thèse) seront présentés.

I. 2. 2. A. Elaboration

Les paramètres influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à un gel de silice sont nombreux. La nature du précurseur, le taux d'hydrolyse (l'eau étant ici un réactif), le pH de la solution, la présence d'un catalyseur ou encore la température du solvant affectent significativement les réactions en jeu et donc la morphologie finale du matériau.

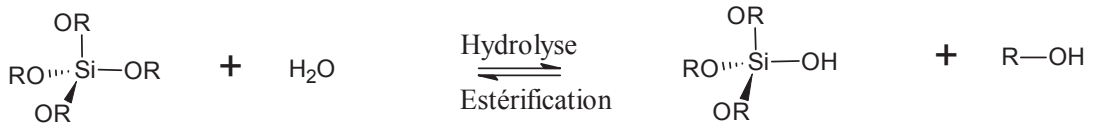
Synthèse classique : alkoxysilanes

Le précurseur de silice, qui représente le réactif de départ de la synthèse sol-gel, influe tout d'abord sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Les alcoxydes de silice sont les précurseurs les plus communément employés pour la synthèse de gels de silice. Ce sont des réactifs de formule brute générale $Si(OR)_4$, avec R un groupement alkyle. Les réactifs les plus couramment utilisés sont le tétraméthoxysilane (*TMOS*) ou le tétraéthoxysilane (*TEOS*), les groupements alkyles de plus grande taille présentant une gêne stérique qui ralentit notablement la gélification [59]. Le TEOS est le précurseur le plus couramment utilisé, car le sous-produit de la réaction de condensation est l'éthanol et non le méthanol (comme dans le cas du TMOS), qui est toxique.

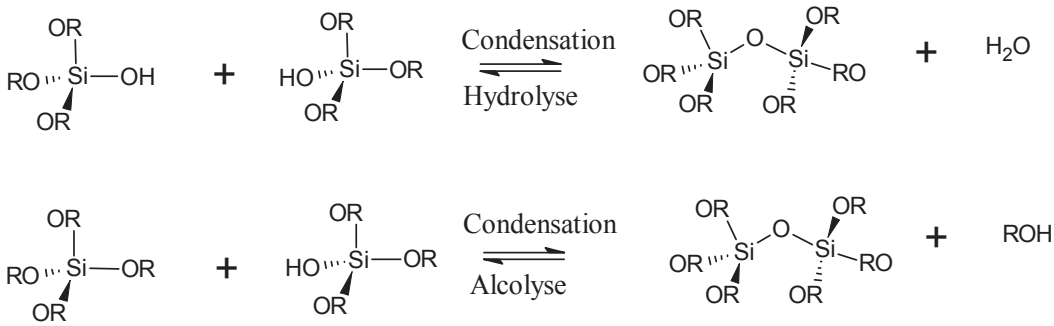
Réactions d'hydrolyse-condensation

A partir d'une solution de monomères dans un solvant organique (généralement un alcool pour éviter les réactions de trans-estérification), des réactions d'hydrolyse et de condensation des fonctions alcoxydes se déroulent plus ou moins simultanément, en présence d'eau et d'un catalyseur, selon 3 réactions [56,60]:

- Les précurseurs monomériques subissent des réactions d'hydrolyse suivant un mécanisme de substitution nucléophile, en présence de catalyseurs acides (HCl, $C_2O_4H_4$, H_2SO_4, …) ou basiques (NH_4OH, …).



- Les réactifs subissent de façon « simultanée » des réactions de condensation entre les groupements silanol (≡Si − OH) ainsi formés, suivant deux mécanismes : l'oxolation (élimination d'eau) ou l'alcoxolation (élimination d'une molécule d'alcool R−OH).



Globalement, on voit qu'une molécule d'eau peut hydrolyser deux fonctions organosilanes. Le gel est le fruit de ces réactions. Sa phase solide est un réseau tridimensionnel formé principalement de ponts siloxanes ≡Si–O–Si≡ qui comporte une certaine quantité résiduelle de groupements silanol ≡Si–OH et alcoxysilane ≡Si–OR [61].

Influence de la catalyse

En fonction du pH du milieu réactionnel[24], le procédé de polymérisation, le mode d'agrégation et donc la morphologie finale des gels sont modifiés (Figure I-11) [62]. En effet, les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse (favorisées en conditions acides) et de condensation (favorisées en conditions basiques) dépendent fortement du pH [57].

A pH acide, les gels formés sont de nature plutôt polymérique : les chaînes en cours de formation sont tout d'abord linéaires ou ramifiées de manière aléatoire, la création de branches supplémentaires aboutit à la transition sol-gel. Dans ce cas, on obtient au final un polymère faiblement réticulé. A l'inverse, les gels formés

[24] Le catalyseur agit sur la cinétique de gélification et sur la texture du réseau, à la fois par l'imposition d'un pH et *via* l'apport d'un contre-ion.

dans une solution basique sont de nature colloïdale. Les chaines ne s'enchevêtrent pas en cours de formation mais forment des *clusters* (ou « amas ») fortement ramifiés. La transition sol-gel intervient à la percolation de ces *clusters*, *i.e.* lorsque les *clusters* finalement reliés forment un réseau solide continu à travers tout le volume. On aboutit alors dans ce cas à un polymère fortement ramifié et réticulé.

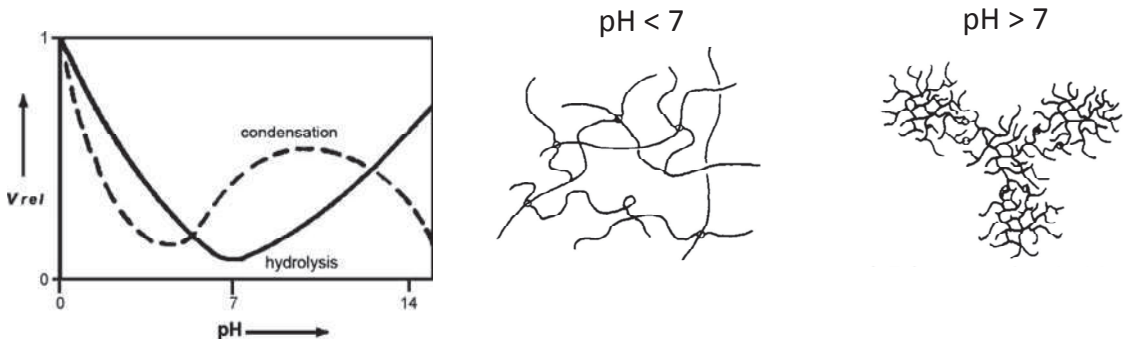


Figure I-11 : Illustration de l'évolution des vitesses relatives des réactions de condensation et d'hydrolyse en fonction du pH (à gauche), menant à différentes grandes tendances morphologiques, schématisées pour un gel de silice formé en milieu acide (au centre) ou basique (à droite) [62].

Catalyse acide-base en deux étapes

Des travaux ayant pour objectif initial l'amélioration des propriétés optiques des aérogels de silice ont montré que la synthèse de gels de silice *via* deux étapes de catalyse (acide puis basique) permettait d'obtenir des aérogels de silice très transparents [63–66]. Dans ce cas, on favorise lors de la première étape les réactions d'hydrolyse du TEOS, pour obtenir des oligomères de type polyéthoxydisiloxane (*PEDS),* qui forment ensuite le gel de silice en conditions basiques. L'intérêt d'une telle technique de synthèse réside dans le contrôle plus poussé des mécanismes d'agrégation, ce qui permet notamment de réduire les hétérogénéités du réseau en termes de tailles de (macro-)pores et d'agrégats et ainsi d'améliorer la transparence par réduction de la diffusion de type dispersion de Rayleigh.

Synthèse alternative : voie « silicate de sodium »

Une voie de synthèse alternative à la voie alcoxysilane est la voie silicate de sodium ou *waterglass.* Le précurseur de silice est alors le silicate de sodium Na_2SiO_3. La source de ce précurseur est majoritairement du sable que l'on fait réagir à haute température en présence d'une base (NaOH ou Na_2CO_3). De nombreux travaux se sont intéressés ces dix dernières années à la formation d'aérogels de silice à bas coût grâce à l'extraction de la silice soluble présente sous diverses formes dans la nature, telles que la balle de riz, qui est riche en silice et présente l'avantage d'être un déchet agricole [67], ou encore les cendres issues de la calcination de schistes bitumineux par exemple [68].

Les réactions se déroulent en milieu aqueux et acide, le silicate de sodium réagit avec l'eau pour former l'acide silicique, qui polymérise ensuite par des réactions de condensation pour former le gel de silice[69].Le fait d'être en milieu aqueux semble avantageux à première vue d'un point de vue industriel, mais une étape de lavage est souvent nécessaire pour remplacer l'eau par un milieu organique. C'est notamment le cas pour pouvoir pratiquer un séchage supercritique ou une étape de silylation. De plus, si les nouvelles sources de silice sont apparemment très peu coûteuses, les procédés d'extraction du silicate de sodium (opérations de lavage sur résine échangeuse d'ions pour les sources végétales et à hautes températures − environ 1000 °C − pour les sables) rend le processus global finalement assez peu rentable [70].

I. 2. 2. B. Mécanismes de vieillissement

Une fois la transition sol-gel achevée, des réactions peuvent se poursuivre dans le gel de silice. Plusieurs mécanismes peuvent agir durant le vieillissement, affectant la texture et les propriétés du gel. Ces mécanismes agissent simultanément mais à des vitesses différentes, qui dépendent − encore une fois − de la température, du pH de la solution ou encore du solvant utilisé. Ces mécanismes de vieillissement ont pour effet une diminution du volume des gels, liée généralement à un renforcement du réseau solide et à une modification de la taille des pores. Ci-dessous quelques mots sur les phénomènes pouvant apparaitre lors du vieillissement des gels de silice.

- Les réactions de polymérisation se poursuivent bien après la transition sol-gel, car de l'eau est toujours présente dans le milieu et les groupements réactifs restent nombreux à ce stade. Dans le cas de la silice, cette évolution peut être suivie grâce à des analyses RMN Si^{29} (proportion d'atomes Q^2, Q^3 et Q^4 présents) qui montrent que la connectivité du réseau continue d'augmenter avec le temps, tant que les chaînes restent suffisamment flexibles pour que des groupements voisins puissent réagir ensemble [20]. Ce mécanisme dit de synérèse est associé à la poursuite des réactions de condensation, avec pour effet une diminution du volume du gel (retrait volumique de synérèse) qui conduit à une expulsion du liquide contenu dans les pores[25].

- Le second mécanisme de vieillissement est le mûrissement d'Ostwald. La force motrice de ce processus est la différence de solubilité existant entre des surfaces présentant différents angles de courbure. Le résultat textural de ce processus de dissolution-reprécipitation est la réduction des rayons de courbures des contacts entre particules, la disparition des plus petites particules au profit des plus grosses et l'augmentation de la taille moyenne des pores [19].

I. 2. 2. C. Traitement post-gélification

Les aérogels de silice obtenus sans modification de la surface de la silice sont des matériaux fortement hydrophiles. Cela pose plusieurs problèmes pour une application en tant qu'isolant thermique (notamment pour bâtiment, où les matériaux utilisés sont susceptibles d'être au contact de l'humidité). Les aérogels de silice hydrophiles sont rapidement dégradés en atmosphère humide, l'eau adsorbée à la surface des pores pouvant mener jusqu'à la condensation capillaire, dégradant de manière irréversible la texture et par voie de conséquence les performances thermiques du matériau [56]. Le caractère hydrophile de l'aérogel de silice est lié à la présence résiduelle d'un grand nombre de groupements silanol ≡Si–OH [71] (on considère généralement 4 à 5 groupements ≡Si–OH par nm²), fortement hydrophiles et par ailleurs condensables. Des traitements dits de « silylation » permettent de remplacer les silanols par des groupements silyles, hydrophobes et non-condensables à la surface des gels de silice [72].

Séchage évaporatif

Une conséquence importante de ce traitement de silylation est qu'il s'avère possible de s'affranchir dans certains cas du séchage par voie supercritique. On obtient non plus des matériaux monolithiques à proprement parler mais des échantillons divisés de type granulaires. Le greffage de groupements hydrophobes et non condensables permet en effet de rendre réversible la densification apparaissant au cours du séchage évaporatif, grâce au phénomène appelé « effet ressort » ou *spring-back effect* [73,74]. Les réactifs utilisés pour ce

[25] Dans le cas des gels organiques, la force motrice n'est généralement plus la polycondensation mais la plus grande affinité du polymère avec lui-même qu'avec le solvant interstitiel.

traitement de surface peuvent être par exemple le triméthylchlorosilane (TMCS), l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO) ou l'hexaméthyldisilazane (HMDZ). Ils permettent de greffer à la surface des pores des groupements triméthysilyles $Si{\equiv}(CH_3)_3$, connus pour être les plus efficaces en terme d'hydrophobicité et de faible masse volumique apparente de la matrice de silice obtenue après séchage évaporatif [41,74,75].

I. 2. 2. D. Principales caractéristiques des aérogels de silice

Propriétés typiques

Il a été largement démontré dans la littérature que le précurseur de silice et la méthode de synthèse influencent non seulement sur la texture de l'aérogel de silice, mais également ses propriétés macroscopiques [49]. Pour des raisons de cohérence avec les résultats qui seront présentés plus loin dans ce manuscrit, les valeurs listées ici concernent donc majoritairement des aérogels de silice élaborés à partir de TEOS selon une synthèse sol-gel conduite en double catalyse (acide puis basique). Quelques propriétés remarquables relevées dans ce cadre sont présentées dans le Tableau I-2 ci-dessous.

Propriété	Valeurs typiques
Masse volumique apparente	0,03 – 0,35 $g.cm^{-3}$
Surface interne	600-1000 $m^2.g^{-1}$
Porosité	85-95 %
Diamètre de pore moyen	≈ 20 nm
Diamètre de particule primaire	2-5 nm
Indice de réfraction	1,00-1,08
Coefficient d'expansion thermique	2-4 $\times 10^{-6}$ K^{-1}
Constante diélectrique	≈ 1,1
Vitesse du son	100 $m.s^{-1}$
Conductivité thermique	0,012-020 $W.m^{-1}.K^{-1}$

Tableau I-2 : Quelques propriétés typiques d'aérogels de silice élaborés dans des conditions cohérentes avec celles pratiquées dans le cadre de la partie expérimentale de cette thèse [7,56,76].

Comportement mécanique

S'il est communément admis que les aérogels de silice présentent un comportement élastique pur, du même type que celui d'un verre conventionnel, en particulier lors de sollicitations en compression [4], des études récentes montrent que ce n'est pas nécessairement le cas pour des aérogels de silice élaborés *via* une synthèse sol-gel en 2 étapes à partir de précurseur de type alkoxysilane [77,78]. Ces aérogels se déforment de manière élastique jusqu'à leur limite de contrainte élastique puis peuvent supporter une déformation plastique, irréversible, jusqu'à la rupture. Leurs caractéristiques mécaniques restent tout de même faibles, avec par exemple une déformation à la limite élastique d'environ 4%, une déformation à la rupture de 10 % et un module de Young inférieur à 1 MPa pour une masse volumique apparente de 0,08 $g.cm^{-3}$ (à gauche Figure I-12).

Comme nous l'avons vu plus tôt dans ce chapitre, il est important de garder à l'esprit que les valeurs obtenues *via* différents types d'essais mécaniques ne sont pas directement comparables entre elles car la réponse du

matériau dépend du type de sollicitation appliquée (compression uniaxiale, compression volumique isostatique, flexion 3 (ou 4) points, nano-indentation, traction, etc.) [51].

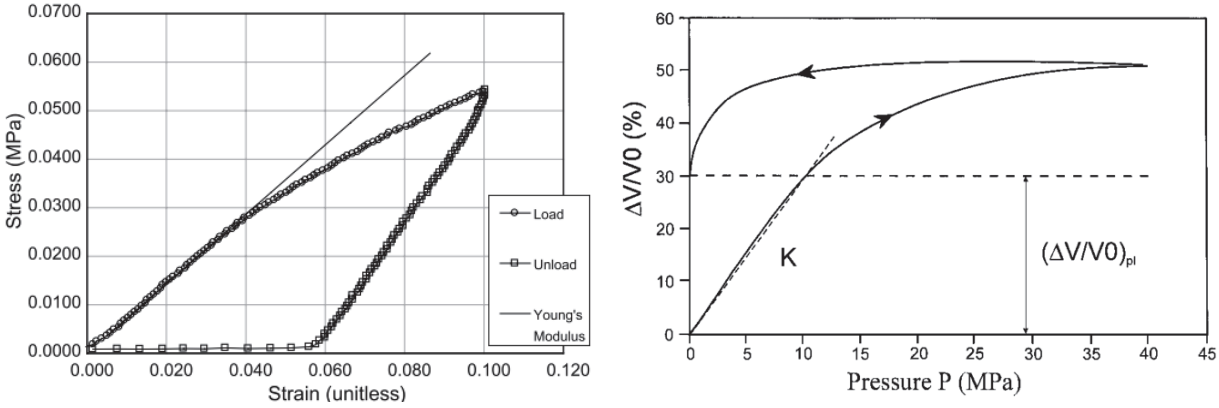


Figure I-12 : Courbe contrainte-déformation pour un aérogel de silice élaboré *via* une synthèse sol-gel en 2 étapes :
- **Evaluée par un essai de compression mécanique, à gauche** [77]**,**
- **Evaluée par compression isostatique au mercure, à droite** [78]**.**

Antagonisme entre performances thermique et mécanique

Etant donné les observations précédentes sur la relation entre module de Young et masse volumique apparente régie par des lois de puissance, il semble aisé de renforcer mécaniquement les aérogels de silice, en augmentant simplement leur masse volumique apparente. Par exemple, par le biais d'une augmentation des concentrations en précurseur dans le sol, le nombre de points de connections entre particules secondaires pourrait augmenter, tandis que la taille des pores et la porosité pourrait diminuer. Cette approche est cependant limitée : comme cela a été montré plus haut, la conductivité thermique est également liée à la masse volumique apparente ρ de l'aérogel de silice. Il existe ainsi une gamme optimale de ρ où la conductivité thermique est minimale. Une forte augmentation de ρ est donc inenvisageable si l'on veut rester dans le domaine de la superisolation (Figure I-13), tandis qu'une augmentation modérée pour rester dans le domaine visé ne permet pas de dépasser un E de 2 MPa. Il existe donc un antagonisme évident entre les performances thermiques et mécaniques. Tout l'enjeu actuel des études conduites à l'échelle laboratoire sur les aérogels superisolants concerne l'amélioration des performances mécaniques sans augmentation excessive du niveau de conductivité thermique.

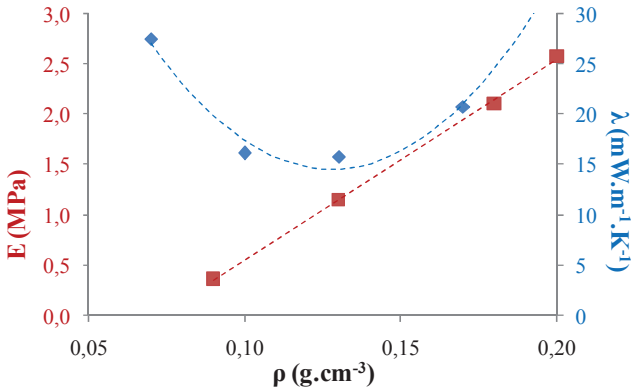


Figure I-13 : Evolution du module de Young d'aérogels de silice monolithiques caractérisé par compression uniaxiale (d'après [51]**) et de leur conductivité thermique effective en conditions ambiantes (d'après** [7]**) en fonction de la masse volumique apparente.**

I. 2. 2. E. Principales applications des aérogels de silice

Applications commerciales en tant qu'isolant thermique

Les aérogels de silice ayant été les premiers aérogels créés et étudiés, ils sont pour l'heure largement majoritaires parmi les applications commerciales des SIPA. Quelques exemples de ces isolants thermiques sont présentés ici, les principaux fournisseurs étant les entreprises américaines Cabot[26] et Aspen[27].

On peut trouver les aérogels de silice sous forme de lits granulaires, généralement hydrophobes, pouvant servir au remplissage de panneaux verriers ou de murs creux grâce à leur aspect transparent, notamment pour des applications d'isolation translucide avec une utilisation passive de l'énergie solaire (à gauche Figure I-14). On peut citer les produits Nanogel®, Lumira®, ou encore Enova® de Cabot (λ = 0,022 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Les aérogels de silice peuvent aussi se présenter sous forme de rouleaux appelés « blankets »[28], parmi lesquels le Spaceloft® d'Aspen (au centre Figure I-14) fait encore aujourd'hui office de référence pour ce type de composite (λ = 0,016$W.m^{-1}.K^{-1}$).

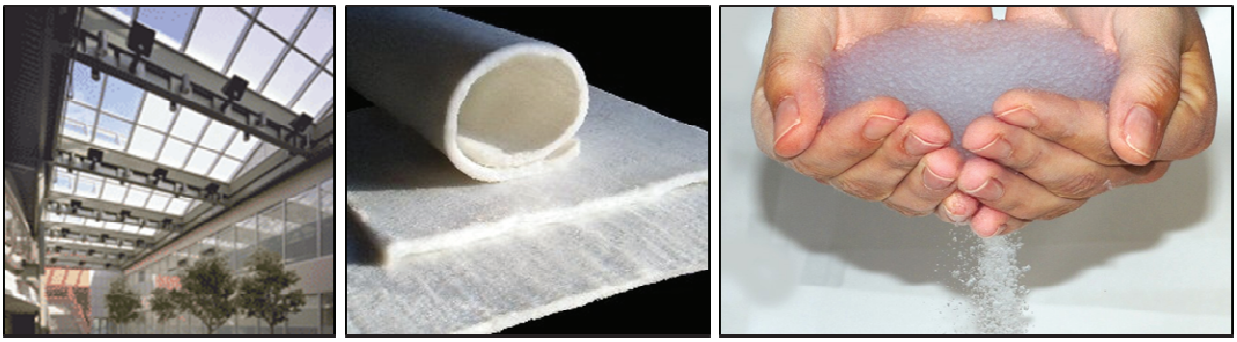


Figure I-14 : Quelques exemples commerciaux d'aérogels de silice sous plusieurs formes, de gauche à droite : panneaux comprenant des aérogels granulaires Lumira® (anciennement Nanogel®), commercialisé par Cabot, blanket d'aérogel de silice Spaceloft® (Aspen) et aérogel sous forme granulaire Isogel® (Enersens).

D'autres acteurs ont plus récemment fait leur apparition sur ce marché au fort potentiel, comme Rockwool, avec l'Aerowool®[29], composant se présentant sous forme de panneaux à 0,019 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ou encore le composant *Stotherm in aevero (*So Sta[30]), à 0,016 $W.m^{-1}.K^{-1}$. A l'échelle nationale, Enersens (la filiale « superisolants » du groupe PCAS) s'est positionnée comme la première entreprise française à parier sur ces matériaux, avec par exemple un lit granulaire d'aérogel de silice superisolant, l'Isogel®[31] [79] (à droite Figure I-14). Par ailleurs, une solution d'isolation originale par l'extérieur, à base d'aérogel de silice de type *Isogel®* enrobé dans une matrice cimentaire, est en cours de développement pré-industriel, notamment le produit Parex.it de Parexgroup [80,81] ou encore le Fixit 222 développé en Suisse par l'EMPA[32] [82]. Ce système est

[26] *http://www.cabot-corp.com/Aerogel/Building-Insulation/Products*

[27] *http://www.aerogel.com/*

[28] Le terme de *blanket* décrit, dans le domaine des superisolants thermiques, un matériau composite qui se présente sous forme de mats fibreux sur lequel a été coulé la phase isolante sous forme de sol, qui subit ensuite la transition sol-gel et l'ensemble du procédé d'élaboration *in situ*.

[29] *http://www.aerowool.be/fr/*

[30] *http://www.stoag.ch/131212_FR-Isolation_int%C3%A9rieure-StoTherm_In_Aevero.htm*

[31] *http://www.enersens.fr/produits/*

initialement conçu comme un complément d'isolation pour la rénovation, avec des niveaux de conductivité thermique très bas (λ compris entre 0,025 et 0,030 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Autres exemples d'application

Les aérogels de silice ne sont pas destinés uniquement à l'isolation thermique dans le bâtiment, où leurs propriétés optiques peuvent également être mises à profit pour des parois translucides voire transparentes [83]. Leurs propriétés thermiques sont aussi utilisées pour des applications en conditions extrêmes (sous très haute ou très basse température, ou dans des applications aérospatiales par exemple [76]). Ce sont également de bon isolants acoustiques. Ils sont également utilisés dans d'autres domaines de niche. Grâce à leurs pores de très faibles dimensions caractéristiques et leur très grande surface spécifique, les aérogels de silice superhydrophobes sont étudiés comme absorbants de solvant organiques [56]. On peut aussi citer leur utilisation lors de missions spatiales où les aérogels de silice permettent la capture des particules cosmiques à grande vitesse, paradoxalement grâce à la faible résistance du matériau [84,85] ; ainsi que leur utilisation dans les détecteurs de type Cerenkov [17,86], dans l'électronique [87] ou en tant que barrière acoustique [88] (vitesse du son abaissée à 100 $m.s^{-1}$) [70].

I. 2. 3. Aérogels organiques

Les premiers aérogels organiques ont également été développés dès les années 1930 par S. Kistler [15]. Ils ont à nouveau suscité l'intérêt dans les années 1990 au travers des aérogels organiques pyrolysables issus de la chimie des plastiques thermodurcissables, en particulier grâce aux travaux de référence de R. Pekala [39,89,90]. Les propriétés principales d'aérogels organiques qui peuvent être potentiellement employés en tant qu'isolants thermiques sont présentées dans cette partie, avec une présentation plus détaillée dans le cas des aérogels de polyuréthane compte-tenu des travaux expérimentaux conduits dans le cadre de cette thèse.

De manière générale, le même jeu de facteurs influence la formation des gels chimiques de nature organique, quelles que soient les réactions considérées, comme par exemple le ratio entre les différents réactifs (avec leur fonctions chimiques réactives propres), la concentration totale de réactifs en solution, le pH du milieu réactionnel, ou encore la présence d'eau. Bien entendu des paramètres physiques comme la température peuvent également jouer un rôle non négligeable.

I. 2. 3. A. Exemple d'aérogels organiques issus de la pétrochimie

Résorcinol-Formaldéhyde

Les polymères à base de résorcinol formaldéhyde (couramment abrégés « RF ») représentent les tout premiers polymères synthétiques commercialisés au début du 20ème siècle. Dès les années 1980, la synthèse d'aérogels organiques à base de phénols, issus de la chimie des thermodurcissables, a été très étudiée notamment dans le cadre des travaux de R. Pekala [89].

Synthèse

Le résorcinol (noté « R », de fonctionnalité $f = 3$) réagit avec le formaldéhyde (noté « F », de fonctionnalité $f = 2$) *via* une réaction de polycondensation, en milieu aqueux et sous conditions basiques pour former un gel

[32] Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche en Suisse, *http://www.fixit.ch/aerogel/*

organique [89]. La cinétique réactionnelle étant assez lente, il s'avère nécessaire de chauffer le milieu réactionnel – scellé – à 85 °C.

La taille, la distribution des pores, ainsi que le degré de réticulation du réseau et la nature des liaisons chimiques présentes dépendent particulièrement du résorcinol employé, de la concentration en réactifs et de la nature et la concentration du catalyseur. En particulier le ratio molaire R/F est capital car il contrôle le degré de réticulation. Après un séchage des gels au CO_2 supercritique, les matériaux obtenus présentent généralement un aspect transparent, tirant sur le rouge foncé (Figure I-15). La littérature montre que la conductivité thermique de l'aérogel de RF peut descendre jusqu'à 0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes pour un ratio molaire R/F de 2 et une masse volumique apparente inférieure à 0,10 $g.cm^{-3}$ [39].

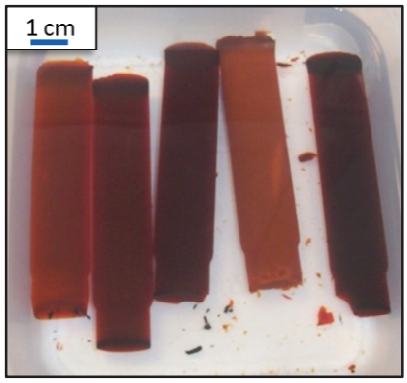


Figure I-15 : Photographies d'aérogels RF non pyrolysés (S. Berthon-Fabry, PERSEE, MINES ParisTech).

Applications

Jusqu'à présent, les aérogels de type RF n'ont pas été développés en vue d'une application de type superisolation thermique. Ces matériaux sont principalement étudiés comme précurseurs organiques pour la préparation d'une nouvelle famille de matrices carbonées nanostructurées appelées aérogels de carbone. *Via* une étape de pyrolyse (traitement thermique sous atmosphère inerte), des aérogels de carbone monolithiques, peu denses et conducteurs électriques peuvent être obtenus (préparés par exemple à base de gels de phénol-furfural ou de mélamine-formaldéhyde aussi bien que de résorcinol-formaldéhyde), l'étape de séchage supercritique n'étant pas nécessairement indispensable [26]. Ces matériaux sont également étudiés comme matériaux alternatifs d'électrode support de catalyseur dans des piles à combustibles de type PEM-FC[33] [91], pour lesquels la surface spécifique, la distribution de taille des pores et le degré de connectivité sont cruciaux. Quelques-uns des principaux freins au développement des aérogels RF restent actuellement le coût trop élevé des réactifs et leur caractère toxique ainsi que leur corrosion trop rapide pour ce qui concerne les carbones utilisés comme matériaux d'électrode de PEM-FC.

Polydicyclopentadiène

Des recherches plus récentes pour l'élaboration d'aérogels organiques portent sur les aérogels de polydicyclopentadiène [92]. Ces aérogels - plus exotiques - sont élaborés à partir de monomères de dicyclopentadiène (DCPD), un sous-produit de l'industrie pétrochimique très bon marché. Ils sont formés par voie sol-gel à pression et température ambiantes, *via* une polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (*ROMP : Ring-Opening Metathesis Polymerization*), effectuée dans un solvant peu polaire (Figure I-16). Pour

[33] Piles à combustible de type membranes échangeuse de protons ou *proton exchange membrane fuel cells.*

cela, le catalyseur utilisé est un catalyseur de Grubbs de 1ère génération. Après un séchage au CO_2 supercritique, certains des aérogels ainsi obtenus présentent une conductivité thermique minimale de 0,017 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour une masse volumique de 0,28 $g.cm^{-3}$.

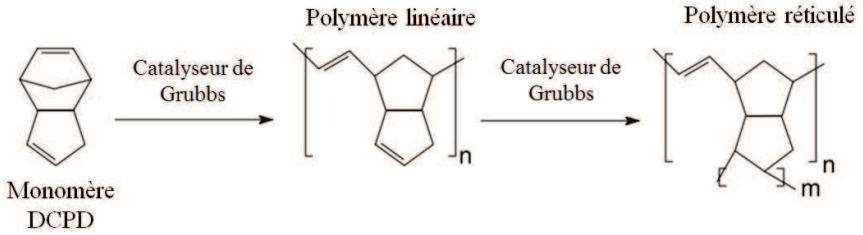


Figure I-16 : Schéma réactionnel de synthèse d'un gel de polydicyclopentadiène [92].

Polyimides

D'autres recherches, plus récentes encore, du groupe de M-A. Meador (conduites en partie à la NASA) font état d'aérogels très prometteurs à base de polyimide. Ces aérogels peuvent en effet être élaborés sous forme de monolithes ou de films fins, qui peuvent être repliés sur eux-mêmes et dépliés sur plusieurs cycles sans dommage apparent (Figure I-17). L'application visée pour l'heure porte très clairement sur l'isolation thermique à températures modérées pour des systèmes dits EDL (*Entry, Descent, Landing pour «* entrée-sortie d'atmosphère et atterrissage ») pour des navettes spatiales. En effet, les matrices polyimides peuvent supporter de relativement hautes températures (jusqu'à 300°C) sans se dégrader, à l'inverse d'autres polymères à la base d'aérogels organiques plus conventionnels [93].

Figure I-17 : Photographie d'un aérogel de polyimide [93].

Ces aérogels de polyimides peuvent être synthétisés à partir de divers précurseurs et selon diverses réactions sol-gel, par exemple par synthèse *ROMP* (*cf.* aérogels de polycyclopentadiène) à partir d'un diimide [94] ou par réactions entre des dianhydrides et des diisocyanates [93,95], avec l'avantage d'une réaction à température plus modérée et d'une contraction volumique plus faible. Après un séchage par voie supercritique, ces aérogels peuvent présenter, pour une masse volumique de 0,18 $g.cm^{-3}$, un module de Young très élevé pour des aérogels, de l'ordre de 100 MPa, associé à une conductivité thermique très basse de 0,014 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ils sont actuellement considérés comme des superisolants thermiques potentiellement très pertinents.

I. 2. 3. B. Aérogels de polyuréthane

Parmi les aérogels organiques très prometteurs pour la superisolation thermique, on trouve bien évidemment les aérogels de polyuréthane. On peut citer ici les travaux précurseurs de M. Perrut et G. Biesmans [29,96].

D'autres aérogels organiques également synthétisés à partir de réactifs de type oligomères d'isocyanates, les polyisocyanurates [97] et les polyurées [98], présentent des caractéristiques similaires à celles des aérogels de polyuréthane, notamment du point de vue de leur méthode de synthèse. Pour ne pas alourdir le propos, ils ne seront pas abordés ici.

Mousses polyuréthanes

Cette famille de polymères, découverte par Bayer dès 1937 [99], est employée dans une vaste gamme d'applications (revêtements, adhésifs, élastomères thermodurcissables, ...) et peut présenter une grande variété de propriétés. Les mousses de polyuréthane sont couramment utilisées à l'heure actuelle dans le domaine de l'isolation thermique pour le bâtiment ; il semble pertinent de s'inspirer de la même chimie pour obtenir des matériaux encore plus finement texturés et plus performants. Ces mousses très poreuses contiennent généralement des additifs de type surfactants, agents de gonflage ou agents ignifuges. De synthèse très flexible, elles peuvent se présenter sous forme de panneaux, de rouleaux ou de spray (gamme Baytherm® de Bayer[34] ou produits Walltite® et Enertite® de BASF[35]). Les mousses de polyuréthane présentent, pour les plus performantes, une conductivité thermique de l'ordre de 0,020 à 0,029 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes, bien inférieure à la conductivité thermique des autres types de mousses polymériques et très proche pour certaines d'entre elles des performances superisolantes [4].

Synthèse des gels de polyuréthane

Formation de liaisons urée et uréthane

La synthèse de polyuréthane repose sur une réaction de polyaddition entre un isocyanate polyfonctionnel et un polyol monomérique. Les précurseurs peuvent être des polyols naturels ou issus de la pétrochimie. La réaction de condensation entre un groupement alcool –OH et un groupement isocyanate –N=C=O forme une liaison uréthane (Figure I-18).

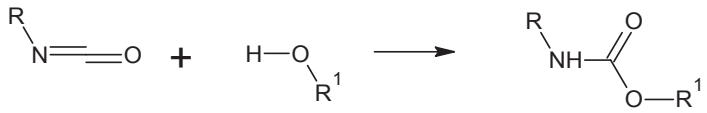


Figure I-18 : Schéma de la formation d'une liaison uréthane par réaction entre un isocyanate et un alcool.

La cinétique de condensation dépend de la nature de l'alcool : des alcools primaires réagiront dix fois plus vite que des alcools avec des groupements hydroxyles secondaires, par exemple.

Catalyse

La réaction de polycondensation menant à la formation d'un gel de polyuréthane par voie sol-gel est catalysée par des molécules utilisées pour la catalyse des polyuréthanes classiques, des sels métalliques et des amines tertiaires. Le mécanisme de polymérisation varie alors en fonction de ce catalyseur. L'utilisation de sels métalliques, comme le dibutyldilaurate d'étain, mène à la formation de complexes ternaires entre le catalyseur, le polyol et l'isocyanate. La condensation est alors très sensible à la gêne stérique entre ces trois ligands. En ce qui concerne l'utilisation d'amines tertiaires, elle peut conduire à deux mécanismes différents : la première voie consiste en la formation d'un complexe entre l'amine et l'isocyanate, suivie d'une attaque du polyol. La

[34] *http://www.polyurethanes.bayer.com/Products/Polyurethane-Systems/BAYTHERM.aspx*

[35] *http://www.spf.basf.com/productinformation.php*

seconde voie est basée sur la formation d'un complexe entre l'amine et le groupement hydroxyle de l'alcool, suivie d'une réaction avec l'isocyanate. Dans les deux cas, la gêne stérique autour de l'atome d'azote et le caractère basique du solvant sont les deux facteurs limitants de la réaction.

Réactivité des groupements isocyanates

Les groupements isocyanates sont très réactifs et peuvent réagir avec divers groupements fonctionnels, soit par des réactions d'addition avec des composés contenant un hydrogène réactif, soit par des réactions de polymérisation. A température ambiante, ils peuvent s'auto-condenser, pour former des dimères et trimères. Ils peuvent également réagir avec la plupart des réactifs protiques à cause du caractère très électrophile du carbone de la fonction –N=C=O, en particulier dans les systèmes aromatiques. Les groupements isocyanates peuvent également réagir avec des groupements uréthanes pour former des allophanates. En présence d'eau, un acide carbamique instable est formé, suivi de la perte d'un groupement CO_2 et la formation d'une urée di-substituée. Cette urée peut alors réagir à son tour avec un groupement isocyanate pour former un biuret. Il est d'ailleurs possible de former des polyuréthanes en milieu aqueux à partir d'oligomères isocyanates uniquement [100]. Cette méthode de synthèse est cependant difficilement applicable à l'élaboration d'un matériau de type aérogel superisolant, le CO_2 dégagé agit comme agent gonflant et crée des pores de trop grande taille, notamment pour une application de type superisolation thermique. En résumé, toutes ces réactions entrent en compétition avec la formation de groupements uréthanes, ce qui peut influencer les propriétés finales du matériau.

Influence de la formulation

Comme pour tout polymère, les caractéristiques du matériau et ses propriétés d'usage dépendent du poids moléculaire des chaines et de la nature chimique des monomères. Les principaux paramètres de la formulation d'un polyuréthane sont la concentration en réactifs, le ratio entre groupements –OH et –NCO, qui contrôle le degré de réticulation des chaines polymériques, ainsi que le type de polyols et d'oligomères isocyanates utilisés, qui forment les segments « mous » et les segments « durs » du réseau et contrôlent ainsi le comportement mécanique du matériau final. Les segments « durs » agissent en tant que charges et agents réticulants, ils assurent une stabilité dimensionnelle en restreignant le mouvement des segments « mous », qui apportent le caractère élastomérique au matériau. L'influence de ces nombreux paramètres est directement observable sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des matériaux secs (Figure I-19), avec une conductivité thermique qui varie par exemple dans cette étude entre 0,027 et 0,066 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en fonction de la concentration en réactifs dans le sol initial et donc de la masse volumique et de la microstructure de l'aérogel organique [101].

Les solvants employés ont également une influence notable sur la morphologie finale du matériau et ce, à double titre. D'une part, une solubilité incomplète des précurseurs du gel (polyol et poly-isocyanate) dans le solvant conduit à la formation d'un réseau macroporeux avec des particules solides de très grande taille caractéristique [102]. D'autre part, une fois le réseau solide formé, il subit un gonflement ou un retrait volumique lié à l'affinité chimique entre le gel et le solvant, quantifié par un paramètre de solubilité [103].

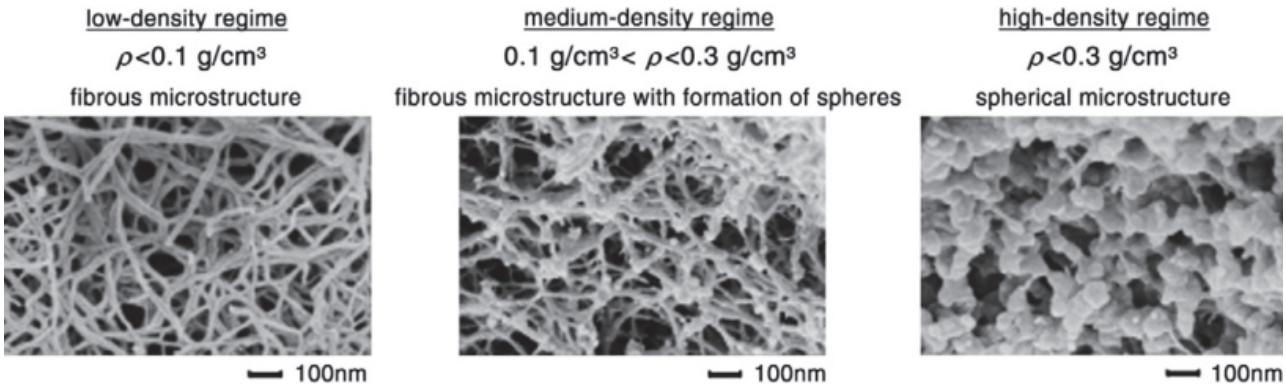


Figure I-19 : Influence de la concentration en réactifs dans le milieu réactionnel initial sur la texture d'aérogels organiques à base d'oligomères d'isocyanates [101].

Performances thermiques et mécaniques

La conductivité thermique d'aérogels de polyuréthane peut descendre jusqu'à 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [96] et leurs caractéristiques mécaniques sont prometteuses (Figure I-20), car ils peuvent s'avérer à la fois flexibles et résistants à une contrainte en compression (E = 2,8 MPa pour ρ = 0,18 $g.cm^{-3}$). Contrairement aux aérogels de silice, ils présentent un comportement mécanique de type élastomérique, avec une déformation plastique importante, allant au-delà de 50 % et une densification du matériau sans rupture fragile.

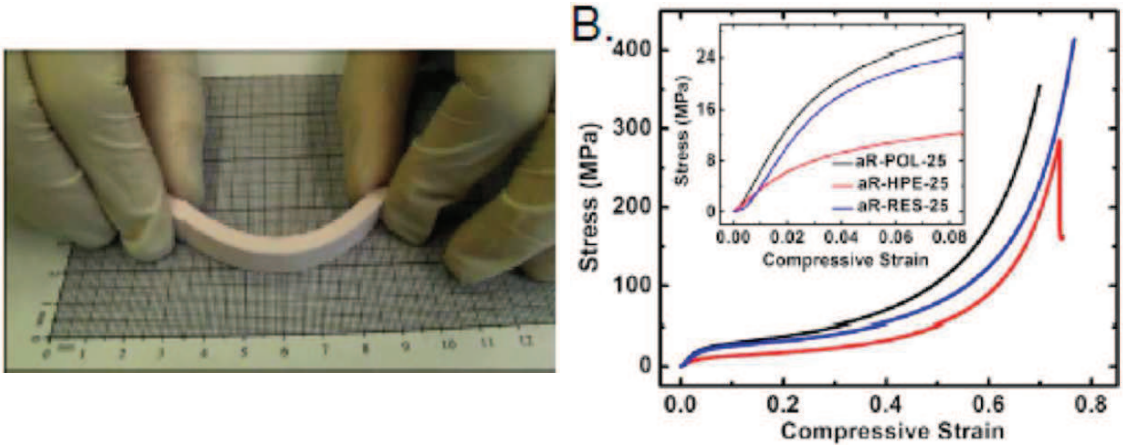


Figure I-20 : Exemple d'aérogels de polyuréthane [43] **:**
- A gauche, illustration du caractère flexible,
- A droite, courbes contraintes-déformation en compression uniaxiale d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir de polyols de rigidités différentes.

I. 2. 3. C. Aérogels biosourcés

Au niveau industriel, il n'existe pas à l'heure actuelle de matrices organiques suffisamment performantes thermiquement en dehors de la sphère pétrochimique. C'est aussi le cas dans le champ des aérogels organiques. Des aérogels organiques élaborés à partir de précurseurs provenant de la biomasse, parfois appelés "bio-aérogels", font toutefois progressivement leur apparition dans cette sphère et plus particulièrement dans le domaine de la superisolation. Les précurseurs de ces aérogels biosourcés ont pour avantage d'être issus de ressources abondantes et peu coûteuses, voire de matières de type "déchets". Il s'agit principalement des polysaccharides, comme l'amidon (enveloppes de céréales), la pectine (pommes, agrumes, …), la cellulose

(bois, coton, …) ou encore la lignine [104] par exemple. Les aérogels obtenus peuvent être biocompatibles et biodégradables, ce qui permet d'envisager pour ces derniers des applications dans le domaine biomédical ou la pharmacologie. A l'instar des aérogels RF, les aérogels biosourcés peuvent être pyrolysés pour former des carbones monolithiques nanostructurés avec parfois des propriétés intéressantes pour la catalyse et les applications électrochimiques [105,106].

Les aérogels de cellulose représentent la référence en matière d'aérogels biosourcés, ils ont notamment été décrits lors des travaux successifs de R. Gavillon, R. Sescousse et C. Rudaz menés par MINES ParisTech [107–109], mais leur niveau de conductivité thermique (0,031 $W.m^{-1}.K^{-1}$) n'est pas suffisamment bas sans recours à des procédés de réticulation ou d'hybridation. Ci-dessous sont seulement présentés les aérogels biosourcés possédant à l'heure actuelle des niveaux de conductivité thermique permettant de les considérer comme de nouveaux superisolants thermiques en puissance.

Aérogels à base de pectine

Après une élaboration *via* des étapes de dissolution, gélification et coagulation dans une solution acide, puis un séchage au CO_2 supercritique, des travaux très récents montrent que les bio-aérogels à base de pectine peuvent présenter des propriétés intéressantes [110], telles qu'une très grande porosité, un module de Young pouvant atteindre 30 MPa et une déformation plastique jusqu'à 60-70% avant densification du réseau poreux. L'Aéropectine – nom donné à cette famille d'aérogel élaborée au CEMEF à Sophia Antipolis – présente une texture interne très fine (*cf.* Figure I-21) et une conductivité thermique qui peut descendre jusqu'à 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes pour une masse volumique de l'ordre de 0,09 à 0,13 $g.cm^{-3}$.

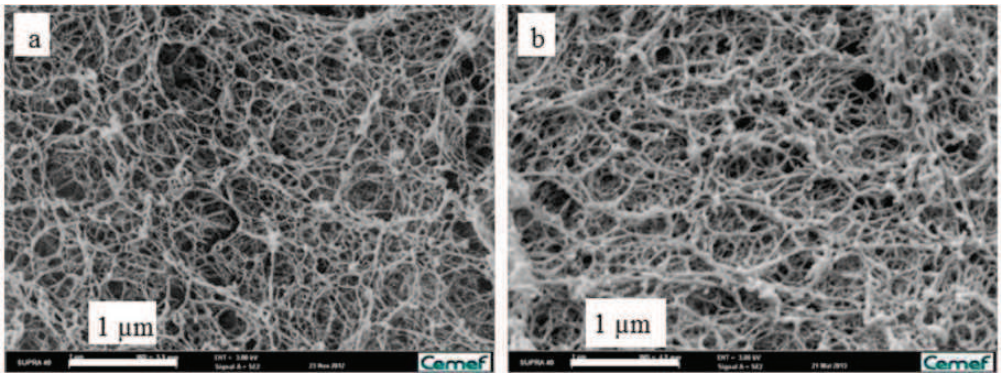


Figure I-21 : Micrographies MEB d'Aéropectines issus de deux sources de pectine différentes [110].

Aérogels à base d'acétate de cellulose

Les aérogels à base d'acétate de cellulose sont formés par des réactions de polycondensation entre polyols et polyisocyanates, menant à la création de liaisons uréthanes selon un système chimiquement très proche de celui des aérogels de polyuréthane. Les travaux successifs de F. Fisher et C. Hildebrand, également conduits dans les laboratoires de MINES ParisTech [111–114], ont permis d'obtenir des aérogels à base d'acétate de cellulose finement texturés après séchage au CO_2supercritique (*cf.* Figure I-22). Les travaux de F. Fischer ont permis de "faire exister" ces matériaux, sur la base des travaux menés par Tan e*t al* à l'orée des années 2000 [115],suivis des travaux de C. Hildenbrand qui ont permis d'évaluer leur performance en tant qu'électrodes de supercondensateurs après pyrolyse.

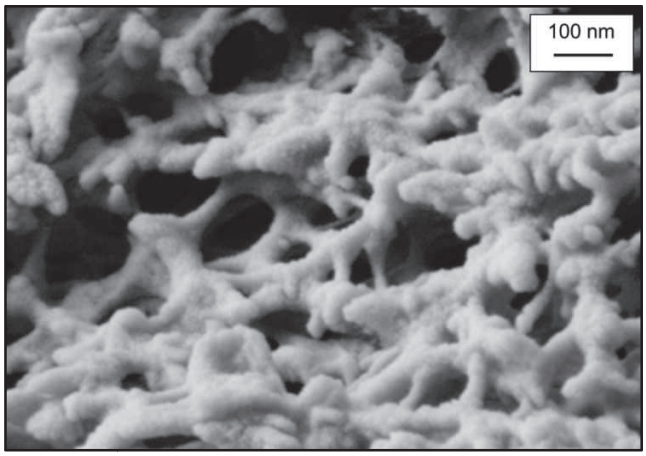


Figure I-22 : Micrographie MEB illustrant la texture macroporeuse d'un aérogel bio-sourcé à base d'acétate de cellulose[36].

A l'issue du projet ANR NANOCEL, les premiers aérogels d'acétate de cellulose ont été obtenus en 2013 (Figure I-22). Ils présentent des conductivités thermiques, pour les plus isolants d'entre eux, de l'ordre de 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes. Nativement nettement moins hydrophiles que leurs homologues à base de cellulose (du simple fait de l'acétylation du motif originel), il a été montré en collaboration avec les laboratoires de EDF R&D aux Renardières que certaines formulations s'avéraient relativement peu sensibles aux premiers tests de vieillissement thermo-hydrique. Mécaniquement significativement plus résistants que les aérogels de silice, les aérogels d'acétate de cellulose apparaissent donc aujourd'hui comme potentiellement très pertinents pour la superisolation thermique[37].

I. 2. 3. D. Comparatif des performances thermiques et mécaniques

Si les aérogels de silice sont très performants d'un point de vue thermique, ils présentent des inconvénients qui entravent encore à l'heure actuelle leur utilisation à grande échelle, notamment comme matériau d'isolation pour le bâtiment. L'un des principaux écueils au niveau « procédé » reste aux yeux des industriels le séchage supercritique, nécessaire à la préservation de la très fragile texture des aérogels et qui représente avec l'intrant matière le second poste de coût. Côté « matériau », leur faiblesse mécanique et le poudrage associé, principalement par attrition, sont des inconvénients majeurs à leur manipulation. Il s'agit là de la contrepartie directe de la faible proportion volumique de solide et de la nano-structuration du réseau solide de silice qui confèrent toutes deux aux aérogels de silice leurs propriétés thermiques exceptionnelles. Aussi, il est crucial i) d'améliorer les propriétés mécaniques des aérogels de silice, tout en préservant leur très faible conductivité thermique, ii) d'évaluer le potentiel d'autres familles d'aérogels et iii) de continuer à réfléchir à des voies de séchage permettant d'envisager des procédés d'élaboration « continus ». Pour les deux premiers points, les aérogels organiques, aussi bien issus de la sphère pétrochimique que bio-sourcée, représentent une source potentielle d'amélioration à creuser.

---

[36] Rigacci, A., Diascorn, N., Berthon-Fabry, S., Beauger, C., Achard, P. (2014) Organic-inorganic composite and hybrid aerogels for thermal superinsulation, Communication présentée lors de *l'International Seminar on Aerogels : Properties - Manufacture – Applications*, Hamburg.

[37] Ces résultats ont été exposés pour la première fois lors des 5ème Journées Techniques "Matériaux superisolants thermiques" du GEsSI, Lyon, 2014 (Groupe d'Etudes sur la Super Isolation) : Aérogels organiques : état de l'art et illustration au travers du projet NANOCEL, A. Rigacci.

Le Tableau I-3 ci-dessous propose un aperçu des performances thermiques et mécaniques des aérogels de silice superisolants et des principaux candidats organiques, avec la sélection de la conductivité thermique la plus basse trouvée dans la littérature et le module de Young associé mesuré par compression uniaxiale, dans la mesure du possible pour un matériau de même masse volumique apparente, lorsque ces données sont disponibles.

Nature du squelette solide	ρ $g.cm^{-3}$	λ $W.m^{-1}.K^{-1}$	E MPa
***Silice* [48]**	*[0,10-0,15]*	*~0,015*	*1 (C)*
Résorcinol Formaldéhyde [39,116]	0,19	0,012	33 (C) pour ρ = 0,24 $g.cm^{-3}$ [116]
Polyuréthane [43,96,102]	0,21	[0,015-0,030]	2,8 *(C)*
Polyurée [98,117]	0,15	0,018	20 (C) pour ρ = 0,13 $g.cm^{-3}$
Polyimide [93]	0,18	0,014	100 (C)
Polyisocyanurate [97]	0,05	0,029	-
Polydicyclopentadiène [92]	0,28	0,017	-
Acétate de cellulose [112]	0,15	0,015	7 *(Hg)*[38]
Cellulose [109,118]	0,18	0,026	15 (*Hg)*
Pectine [110]	0,09	0,024	4 (C)

Tableau I-3 : Performances thermique et mécanique d'aérogels de différentes natures, avec :
- ρ masse volumique apparente,
- λ conductivité thermique dans les conditions ambiantes,
- E le module de Young évalué selon différentes méthodes : *C* compression uniaxiale, *Hg* porosimétrie mercure.

Plusieurs aérogels à base de précurseurs organiques, tels que l'aérogel d'acétate de cellulose réticulé et l'aérogel de polyuréthane, s'avèrent ainsi prometteurs en matière d'isolation thermique, avec une conductivité thermique se rapprochant de celles affichées par les aérogels de silice et des propriétés mécaniques qui peuvent s'avérer plus intéressantes. Par contre, en tant que matériaux organiques, ils présentent quelques faiblesses à des températures relativement peu élevées par rapport à la silice (dégradation, inflammabilité). En cela l'aérogel de polyimide présente un potentiel avéré.

[38] Module élastique calculé à partir de la mesure du module de compression isostatique K et du coefficient de Poisson ν de 0,4 disponible dans la littérature pour des matrices cellulosiques [273].

I. 3. Principales voies d'amélioration du comportement mécanique

La substitution des isolants thermiques traditionnels dans le bâtiment par un SIPA implique que ce dernier remplisse un cahier des charges proche, hormis du point de vue de la conductivité thermique qui doit bien entendu être nettement plus faible. Par exemple, en ce qui concerne les propriétés mécaniques des isolants sous forme de lit granulaire (« vrac »), l'aptitude à remplir des cavités, pour celles d'un rouleau, un module et une contrainte à la limite élastique en compression très bas (respectivement environ 0,4k Pa et 4 kPa selon la norme ISOLE[39]) ou encore, pour un panneau, un module et une résistance en flexion (respectivement supérieures à 0,8 MPa et 10 kPa).

La problématique de la modification - chimique en général et organique en particulier - de matrices de silice concerne un grand nombre de domaines applicatifs pour lesquels on cherche à créer une synergie entre les propriétés de différents éléments couplés [119]. Il peut s'agir par exemple de propriétés optiques (dispositifs électroluminescents, lasers par introduction d'espèces organiques colorantes dans des matrices sol-gel amorphes [120]), dispositifs catalytiques ou adsorbants comme les matrices mésoporeuses de type MCM [121,122]). La qualité de l'interface et la préservation de la texture poreuse des différentes phases jouent un rôle crucial dans ces domaines, à l'instar des matériaux composites ou hybrides destiné à être employés en tant qu'isolants thermiques.

La très basse conductivité thermique des aérogels de silice en fait un matériau très prometteur dans le domaine de l'isolation thermique pour le bâtiment, mais leur faiblesse mécanique retarde notablement leur application. De leur côté, certains aérogels organiques présentent des performances thermiques prometteuses également et leurs caractéristiques mécaniques sont bien supérieures à celles des aérogels de silice, mais leur propriétés se dégradent à des températures modérées et leur conductivité thermique reste en général légèrement plus élevée que celle des aérogels de silice. Dans le cadre d'une recherche de solutions permettant d'améliorer le comportement mécanique des superisolants sous forme d'aérogels de silice, tout en préservant leur très faible conductivité thermique, le couplage de ces phases sol-gel minérale et organique apparait donc comme une réponse potentielle à cette problématique.

De manière générale, les matériaux organiques-inorganiques peuvent être classés selon le type d'interaction à l'interface entre les deux phases en présence. Les matériaux de classe I, que l'on appellera ici « composites », résultent d'interactions faibles entre leurs composants (liaisons hydrogène, forces de Van der Walls, interactions ioniques). Les matériaux de classe II, que l'on appellera par la suite « hybrides », mettent en jeu des liaisons covalentes et donc des interactions plus fortes entre leurs composants organiques et minérales [123]. Les exemples de composites ou d'hybrides organiques-inorganiques présentés dans cette partie − qui ne prétend aucunement à l'exhaustivité − représentent autant de pistes potentielles de renforcement mécanique des aérogels de silice pour l'isolation thermique[40].

---

[39] Valeur minimale requise pour l'emploi d'un isolant ne portant pas de charge et devant répondre au niveau I1 du critère « incompressibilité », *cf.* note de bas de page n° 8 p.4.

[40] Peu d'études ont pour objectif l'élaboration de matériaux qui soient à la fois très isolants thermiquement et mécaniquement résistants. Il n'est donc pas toujours possible de relever à la fois la conductivité thermique et les caractéristiques mécaniques du même matériau. Toutefois, il est possible de se faire une idée de ces caractéristiques indirectement grâce à d'autres paramètres(si l'on se réfère à l'évolution de la conductivité thermique et des caractéristiques mécaniques en fonction de la texture du matériau exposée dans la partie qui précède). Par ailleurs, les caractérisations mécaniques réalisées ne mettent pas toujours en avant les mêmes propriétés mécaniques. Nous avons privilégié le module

I. 3. 1. Méthodes physiques : voies « composites »

I. 3. 1. A. Renforts fibreux

Le recours à des renforts fibreux est une solution relativement simple permettant d'améliorer assez significativement le comportement mécanique des aérogels de silice. L'un des avantages de ce type de méthode est la possibilité de manipuler la matrice de silice de manière similaire à un gel monolithique sans renforts fibreux. Cela permet également d'obtenir un matériau superisolant cohésif, hydrophobe et de grande taille, *via* un séchage évaporatif après un traitement de silylation. Les fibres maintiennent la cohésion macroscopique du matériau, même lorsque la matrice de silice se fissure au cours du séchage subcritique. L'inconvénient de cette solution réside dans le poudrage observé lors de la manipulation de tels composites. Si la présence de fibres améliore le comportement mécanique global, la phase de silice reste tout de même extrêmement fragile et se fissure aisément sous faible contrainte.

Dispersion de microfibres

La dispersion de fibres courtes (longueur maximale de l'ordre de 10 µm, généralement avec un facteur de forme minimal de 10 environ) dans une matrice de silice avant la transition sol-gel est une méthode relativement simple de renforcement mécanique. L'un des paramètres cruciaux est la dispersion des fibres, *via* une séparation ou défloculation, pour qu'elles restent en suspension de manière homogène dans le milieu réactionnel. Il est également essentiel de contrôler le temps de mélange (souvent par ultrasons) et de gélification [124]. L'accroissement du facteur de forme est également une possibilité permettant d'améliorer le *process*.

Ces fibres peuvent être de type inorganique (par exemple à base de kaolinite, d'attapulgite ou de fibres céramiques). Une dispersion de ces fibres dans une matrice minérale à hauteur de 10 $\%_m$[41], a par exemple permis de passer d'une résistance à la rupture en compression de 0,018 MPa pour l'aérogel monolithique seul (ρ = 0,14 $g.cm^{-3}$) à 0,12 MPa pour un composite renforcé par ces fibres céramiques (formées d'alumine, de silice et d'oxyde ferrique). En parallèle, la conductivité thermique de ces matériaux a par contre sensiblement augmenté, passant de 0,014 à 0,019 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [125]. Il a par ailleurs été théoriquement montré que la présence de fibres dans une matrice de silice impactait à la fois la conduction solide (les fibres inorganiques étant bien plus conductrices que l'aérogel de silice) et le rayonnement, les fibres pouvant contribuer à l'opacification sous certaines conditions (coefficient d'extinction intrinsèque et dimension caractéristique). La conduction gazeuse reste pour sa part peu impactée, les fibres ne modifiant pas sensiblement la texture poreuse de la matrice de silice synthétisée en leur présence [126].

L'introduction de fibres organiques, intrinsèquement moins conductrices que des fibres minérales, généralement plus flexibles et moins fragiles, permet de limiter la hausse de conductivité thermique due à l'ajout de fibres minérales dans la matrice sol-gel. Si le comportement mécanique du composite final dépend des propriétés de la matrice minérale et des fibres, l'interaction entre ces deux phases peut également jouer un rôle. Par exemple, sur le comportement mécanique de l'hybride ainsi généré.

---

de Young, si possible lors d'essais en compression uniaxiale [51], car c'est la caractéristique mécanique la plus disponible dans la littérature et celle que nous avons le plus étudiée expérimentalement.

[41] Les pourcentages massiques indiqués pour ce type de matériaux concernent le matériau sec, c'est-à-dire qu'ici les fibres représentent 10% de la masse du matériau obtenu après séchage.

« Dispersion » de nanofibres

Des nanofibres[42] dispersées mécaniquement dans le sol peuvent mener à un renforcement accru des performances mécaniques, qu'il s'agisse de nanofibres de cellulose qui permettent la formation de liaisons faibles entre matrice de silice et renforts fibreux [127], ou de nanofibres minérales, par exemple à base de sépiolite. Dans les deux cas, une interaction chimique existe entre la matrice de silice et les renforts fibreux [128]. Les matériaux composites ainsi élaborés peuvent présenter un compromis thermo-mécanique digne d'intérêt, avec par exemple pour un composite dans lequel 1,5 $\%_{vol}$ de nanofibres de sépiolite ont été introduites, une contrainte à la rupture en compression qui s'élève à 1,2 MPa et une conductivité thermique limitée à 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (valeurs respectives de 0,1 MPa et 0,021 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour l'aérogel de silice natif *i.e.* sans fibres).

Une autre méthode d'introduction de fibres en tant que renfort mécanique dans la matrice minérale est l'électrospinning, qui permet d'obtenir des fibres de diamètre extrêmement fin (jusqu'à 20 nm), mais nécessite un contrôle très précis de la cinétique de gélification et de la viscosité du polymère déposé. Le fait d'introduire des fibres de faible diamètre réduit alors l'apparition de fissures lors du séchage (notamment évaporatif) et augmente la stabilité mécanique du matériau final. Ce faible diamètre permet parallèlement de réduire la contribution de la conduction solide par rapport à des fibres plus épaisses, en se rapprochant du libre parcours moyen des phonons qui est de l'ordre du nm [129]. Deux méthodes d'élaboration coexistent : les réseaux fibreux sont élaborés par électrospinning, puis peuvent être séchés avant l'imprégnation par la phase minérale sous forme de sol. Ces fibres peuvent provenir de différents polymères, tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [130], qui permet une amélioration nette des caractéristiques mécaniques, notamment une contrainte à la rupture de 5,23 MPa (contre 0,75 MPa pour l'aérogel de silice natif) et une grande flexibilité (Figure I-23, à gauche), associé à une hausse modérée de la conductivité thermique de 0,003 $W.m^{-1}.K^{-1}$. La seconde méthode porte sur l'introduction de nanofibres (ici de polyuréthane) par synthèse sous électrospinning *in situ*, formant un réseau fibreux dans la matrice de silice avant la transition sol-gel [131]. Le composite mis en œuvre sous forme de couche mince (de 0,5 à 2 mm), présente une conductivité thermique identique à celle de l'aérogel de silice natif, à 0,013 $W.m^{-1}.K^{-1}$, tandis que le comportement en flexion est nettement amélioré, avec un module d'élasticité en flexion de 5 à 10 MPa et une résistance à la rupture en flexion de 0,15 à 0,20 MPa (Figure I-23, à droite).

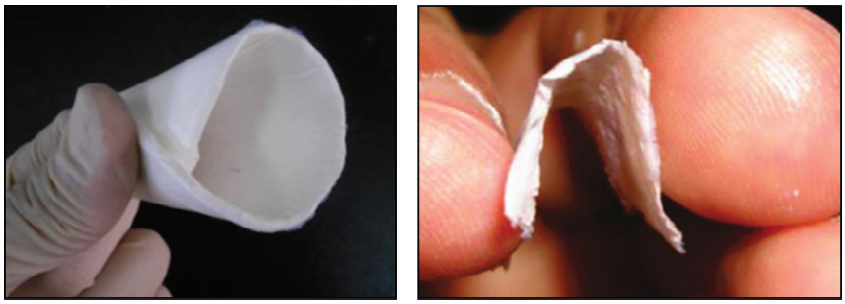


Figure I-23 : A gauche, composite monolithique élaboré à partir d'un mat fibreux de PVDF imprégné par le sol de silice [130] **; à droite, pliage à 180 ° d'un film composite « aérogel de silice /nanofibres de polyuréthane » synthétisées directement dans le sol de silice** [131]**. Produits séchés par voie supercritique.**

[42] C'est-à-dire des fibres présentant un diamètre inférieur à 100 nm [286].

Imprégnation de mats fibreux

Une autre solution consiste à imprégner un mat fibreux formé de fibres beaucoup plus longues, par la matrice minérale sous forme de sol, pour former des composites appelés *blankets* après un séchage supercritique ou de type évaporatif. Cette solution fait déjà partie des produits à base d'aérogel de silice commercialisés pour l'isolation thermique, comme les *blankets* Spaceloft® présentés précédemment (Figure I-14).

Si les performances mécaniques en compression (à droite Figure I-24) ne sont pas significativement améliorées par l'utilisation de ces réseaux fibreux non-tissés, il en va différemment pour le comportement sous d'autres types de sollicitation (par exemple, en flexion Figure I-24, à gauche) [132]. Dans un premier temps, la courbe de déformation du composite présente une allure identique à celle d'un matériau monolithique. Lorsque la contrainte à la rupture « classique » est dépassée, la matrice se fissure et ce sont les fibres qui supportent la charge [133].

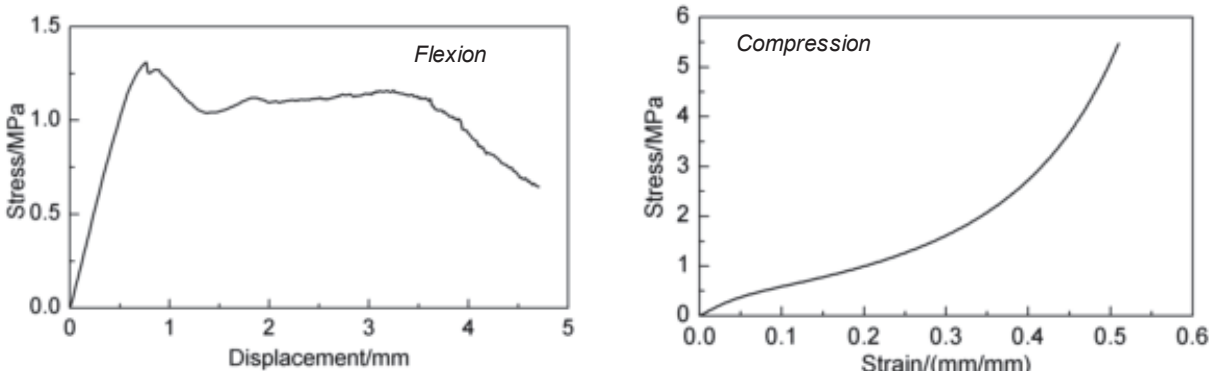


Figure I-24 : *Blanket* d'aérogel de silice sollicité mécaniquement selon différents tests :en flexion (à gauche) et en compression (à droite) [132].

Des travaux portant sur l'utilisation de plusieurs mats fibreux unidirectionnels, superposés selon plusieurs arrangements, ont montré qu'une combinaison de mats orientés à 90 ° par rapport aux couches voisines permettait effectivement d'atteindre de meilleures performances mécaniques en termes de flexion [134], jusqu'à un module de flexion de 12 MPa quelle que soit la direction de sollicitation, pour une conductivité thermique pouvant cependant atteindre 0,032 $W.m^{-1}.K^{-1}$. D'un point de vue thermique, il s'avère en effet nettement plus efficace d'employer des mats « non-tissés », c'est-à-dire formés de fibres simplement reliées les unes aux autres en quelques nœuds, pour conserver une conductivité thermique très faible, de l'ordre de 0,016 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [135]. La tortuosité du réseau non tissé contribue dans ce cas à limiter la conduction solide en son sein. Toutefois, sous cette forme de *blanket*, comme nous l'avons souligné en introduction, les échantillons composites subissent, au même titre que les lits granulaires, un poudrage par attrition lorsque le matériau est soumis à des cycles de type charge-décharge. Cette perte de matière isolante mène directement à une dégradation conséquente de la performance thermique du *blanket*, dont la conductivité thermique peut passer de 0,016 à 0,023 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [135].

I. 3. 1. B. Liantage et imprégnation

Liantage de lit granulaire de silice

Une autre famille de composites qui commence à voir le jour est basée sur le liantage de granules d'aérogel de silice par un sol organique. Des agents compatibilisants peuvent être ajoutés pour améliorer l'interface entre

matrices organique et silice. Lorsque la phase minérale est majoritaire, la phase organique joue plutôt le rôle de liant, permettant d'obtenir un matériau plus résistant tout en conservant une très bonne conductivité thermique, inférieure à 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [136]. Par ailleurs, on peut souligner ici qu'il existe également des travaux dans lesquels la silice est employée en tant que phase minoritaire pour conférer d'autres propriétés (dureté, résistance aux chocs, tenue en température) à des matrices organiques comme des résines polyuréthane ou des matrices polyester [137,138], l'effet sur les propriétés mécaniques n'étant pas le même en fonction des proportions respectives des deux phases.

Imprégnation de mousses organiques

Une autre option, moins développée à ce stade, consiste à partir de mousses organiques, généralement de type polyuréthane (parfois polyoléfines), présentant des pores ouverts et assez larges, à les imprégner avec le sol minéral, qui subit la transition sol-gel *in situ*. En fonction du taux de silice imprégnant les pores (contrôlé par la concentration en silice dans le sol minéral), les propriétés mécaniques du matériau sont significativement impactées, que ce soit pour des sollicitations en compression ou en traction [139], avec par exemple un module élastique en tension qui peut atteindre 420 MPa.

I. 3. 2. Méthodes chimiques : voie *ORMOSILs*

La synthèse sol-gel permet une grande flexibilité dans le processus d'élaboration des aérogels à base de silice et les matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par cette méthode de synthèse représentent un champ d'étude très vaste [140,141]. Il est par exemple possible de contrôler l'architecture du réseau, hiérarchisé ou amorphe, ou de modifier la nature chimique de surface par greffage ou par l'emploi de précurseurs de silice de diverses natures. Dans ce cadre, certaines méthodes d'hybridation consistent à introduire des groupements organiques dans une matrice de silice dès la synthèse sol-gel. Les réseaux de silice ainsi modifiés sont appelés « *Ormosils* ».

- **Ormosil :** *Organically modified silica,* solide hybride organique-inorganique composé d'une matrice de silice avec des composants organiques liés chimiquement. La structure du réseau de silice est alors modifiée par la présence de ces groupements[43] [142].

L'appellation *Ormosils* regroupe plusieurs types de matériaux hybrides. Soit le précurseur de silice contient déjà un groupement de type organique, soit des réactions se déroulent lors de la synthèse sol-gel, entre deux types de précurseurs. La vaste gamme des propriétés finales des *Ormosils* dépend à la fois de la nature et de la concentration des groupements organiques utilisés. Un grand nombre de molécules peuvent réagir avec des groupements silanol et former un réseau de silice [143] pour créer un réseau hybride *via* une synthèse sol-gel. Sont uniquement évoquées ici les méthodes permettant la modification des propriétés mécaniques des aérogels de silice. Les recherches engagées dans cette voie à l'heure actuelle se concentrent majoritairement sur les méthodes de synthèse de ces matériaux plutôt que sur leurs applications. Les résultats portant sur la caractérisation de ces matériaux sont donc fréquemment « incomplets » dans la littérature au vu de notre objectif applicatif.

[43] Les aérogels obtenus à l'issue d'un séchage supercritique sont parfois eux-mêmes appelés « *aéromosils* » [142].

I. 3. 2. A. Organo-trialkoxysilanes

La classe la plus connue d'*Ormosils* regroupe des matériaux formés exclusivement à partir d'un seul précurseur de silice. Ici, les précurseurs de silice « classiques », de type tétra-alkoxysilane (TEOS ou TMOS) sont remplacés par des monomères de type organo-trialkoxysilanes, de formule générale $R'Si(OR)_3$, avec R un groupement organique hydrolysable et R' un groupement organique non hydrolysable. Ce groupement R' ne formera donc pas de liaisons avec le reste du réseau tridimensionnel et restera « pendant » à la surface du réseau de silice final.

Aérogel de méthyltriméthoxysilane

L'aéromosil élaboré à partir de méthyltriméthoxysilane (*MTMS*) de formule $CH_3Si(OCH_3)_3$ est constitué d'un réseau solide qui comprend des liaisons siloxanes (≡Si−O−Si≡) et de nombreux groupements méthylsilyles (≡Si−CH_3) [144]. Le choix de substituants méthyle et méthoxy permet une cinétique réactionnelle relativement rapide par rapport à des substituants comportant une chaîne carbonée plus longue.

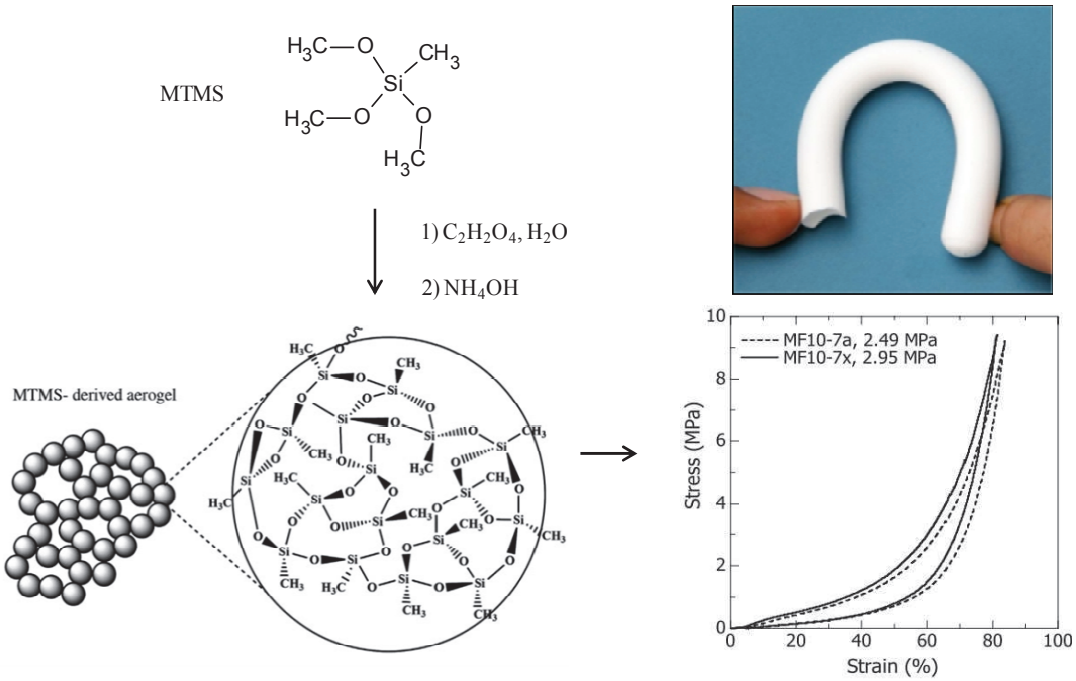


Figure I-25 : Formation d'un réseau de silice à partir de MTMS *via* une catalyse acide-base en 2 étapes, menant à un aérogel (*échantillon MF10-7a, courbes en pointillés*) ou un xérogel (*échantillon MF10-7x, courbes en traits plein*) très flexible (d'après [57,144,145]**).**

L'aéromosil de MTMS est classiquement formé après une synthèse sol-gel par catalyse acide-base en deux étapes et un séchage par voie supercritique. Il s'avère très flexible, grâce à un degré de réticulation moindre qu'un aérogel « conventionnel », puisque chaque molécule du précurseur de silice peut former seulement 3 liaisons au lieu de 4 (*cf.* schéma à gauche sur la Figure I-25). La déformation élastique, réversible, peut ainsi atteindre 60 % en flexion et l'échantillon peut être replié jusqu'à un angle de quasiment 180° (en haut à droite sur la Figure I-25). La déformation en compression est également très importante, associée à un module de Young extrêmement faible (0,06 MPa pour ρ de 0,06 $g.cm^{-3}$) comme on peut le voir sur la courbe contrainte-déformation, en bas à droite de la Figure I-25. Le matériau présenté ici s'avère très hydrophobe, il est même

qualifié de « super-hydrophobe » (angle de contact d'une goutte d'eau de 164°) [146], les groupements méthyle très nombreux à la surface des pores étant par essence hydrophobes. La texture de cet aérogel est cependant très macroporeuse (Figure I-26), sa conductivité thermique reste donc élevée, de l'ordre de 0,060 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [144].

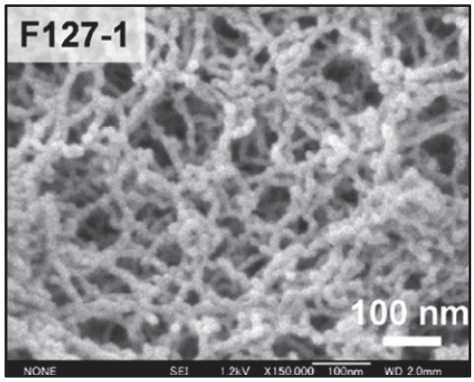


Figure I-26 : Micrographie d'un *Ormosil* élaboré à partir de MTMS, séché au CO_2 supercritique [147].

En utilisant le principe de l'effet ressort, les travaux de K. Kanamori [145] sur ces matrices macroporeuses ont par ailleurs permis d'obtenir par voie évaporative des monolithes transparents (indice de transmission de 90 %) à base de MTMS, les groupements méthyle présents en surface du squelette de silice n'étant pas hydrolysables. Les échantillons ainsi obtenus par voie subcritique sont alors légèrement plus denses ($\rho \approx 0{,}20$ $g.cm^{-3}$) que leurs homologues issus du séchage supercritique et présentent donc un module de Young plus élevé (respectivement 2,5 MPa pour l'aérogel « échantillon MF10-7a » et 3 MPa pour le xérogel « échantillon MF10-7x » de la Figure I-25).

I. 3. 2. B. Formation d'*Ormosils* par réactions de co-condensation entre tétra-alkoxysilane et organo-trialkoxysilanes

Un compromis possible entre les aéromosils de MTMS très flexibles mais trop macroporeux et les aérogels de silice conventionnels, mésoporeux mais mécaniquement fragiles, repose sur la combinaison des deux précurseurs de silice employés pour leur synthèse respective. Un tétra-alkoxysilane de formule $SiOR_4$ comportant 4 groupements hydrolysables R (classiquement, TMOS ou TEOS), peut être associé à un trialkoxysilane de formule $R'Si(OR)_3$, avec 3 groupements hydrolysables R et un groupement organo-fonctionnel R' non-hydrolysable (classiquement MTMS, MPTMS ou GLYMO[44]), pour former un polysilsesquioxane. Ainsi le réseau tridimensionnel final comportera un nombre modulable de groupements R' dépendant du ratio entre les deux précurseurs [148].

Association d'un tétra-alkoxysilane et d'un organo-trialkoxysilane de type « agent de couplage »

Formation d'un gel de silice par co-condensation

L'emploi d'un organo-trialkoxysilane de type « agent de couplage » a pour objectif de disposer à la surface du réseau de silice de groupements organiques autres que les hydroxyles et susceptibles de réagir sur d'autres fonctions organiques. Ici les agents de couplage comportent d'une part des groupements -R hydrolysables, pouvant réagir avec les groupements silanol du précurseur de silice, d'autre part un groupement -R' qui est

[44] Organotrialkoxysilanes : MTMS :méthyltriméthoxysilane ; MPTMS : 3-mercaptopropyltriméthoxysilane ; GLYMO : 3-glycidoxy-propylméthyldiéthoxysilane.

cette fois plus réactif que les groupements alkyls, pouvant réagir sur diverses fonctions organiques. La grande variété des groupements -R' que peuvent comporter ces agents de couplage permet d'envisager le greffage et le revêtement de la texture minérale par différentes molécules organiques.

Les deux types de précurseurs réagissent par réaction de copolymérisation, pour former un gel portant à sa surface des fonctions organiques. Il a été montré par spectroscopie Raman que dans des systèmes basiques, le tétra-alkoxysilane réagit en premier, formant le squelette de la structure de silice [148]. Le trialkoxysilane est ensuite hydrolysé et se greffe à la surface du squelette de silice déjà existant *via* une réaction de condensation. Ce mécanisme permet aux groupements organo-fonctionnels de rester accessibles en surface du réseau de silice. En parallèle, l'agent de couplage influence les propriétés du squelette de silice : en particulier plus le ratio « agent de couplage/ tétra-alcoxyde » est grand, plus le retrait volumique et la vitesse de réaction seront élevés et plus le matériau final sera compressible.

A titre d'information complémentaire, la silylation post-gélification évoquée dans la partie I.2 précédente peut être réalisée par voie *Ormosil* avant gélification. Il est en effet possible d'introduire des groupements hydrophobes de type alkyl ou aryl directement lors de la synthèse sol-gel, par exemple avec le MTMS. L'aérogel obtenu est alors à la fois plus souple (module d'élasticité plus faible et déformation à la rupture plus importante) par rapport à un aérogel « natif » et hydrophobe [149].

Agent de couplage aminopropyltriéthoxysilane

L'inclusion de groupements amines $–NH_2$ est particulièrement utilisée pour l'élaboration de gels de silice présentant ces groupements organiques alternatifs à leur surface. En effet, les groupements amines sont très nucléophiles, ils sont donc à même de réagir avec une grande variété de fonctions chimiques à température ambiante, tels que les groupement cétones ou époxydes [143]. L'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, *cf.*

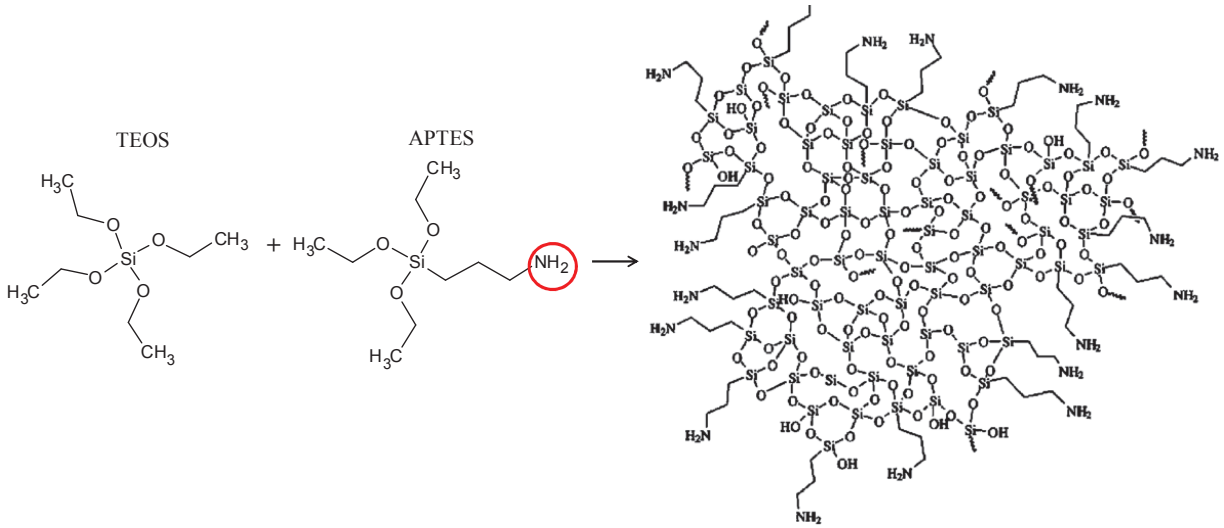


Figure I-27) est l'agent de couplage le plus largement présent dans la littérature pour ce type de solutions d'hybridation entre une phase de silice et une phase organique. Malgré son caractère fortement hygroscopique et son coût élevé, il est moins toxique que d'autres agents de couplage. Ce précurseur de silice comporte 3 groupements R hydrolysables de type silanols (≡Si–OH) et un groupement R' de type amine (–NH_2). Il présente un caractère très basique, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un catalyseur lors de la synthèse sol-gel car l'APTES joue le rôle de catalyseur basique interne au système. En contrepartie, la réaction est alors tellement rapide qu'elle nécessite généralement l'utilisation d'un bain de refroidissement.

Les amines ainsi greffées à la surface de la silice sont des fonctions chimiques versatiles et elles permettent de recouvrir de façon conformationnelle *(revêtement enrobant)* la surface de la silice sans altérer le caractère mésoporeux du réseau.

Parallèlement, on notera que la modification du squelette solide *in-situ* grâce à la formation d'un gel par des réactions de co-condensation évite la réduction de la porosité par diffusion d'espèces réactives dans les pores, habituellement engendrée par d'autres méthodes d'hybridation. Dans cette perspective, la synthèse sol-gel joue un rôle primordial, car elle permet d'intégrer les fonctions organiques dans une matrice inorganique selon des conditions « douces », sans dégradation texturale patente et laisse ainsi envisager un mélange homogène à un niveau nanométrique.

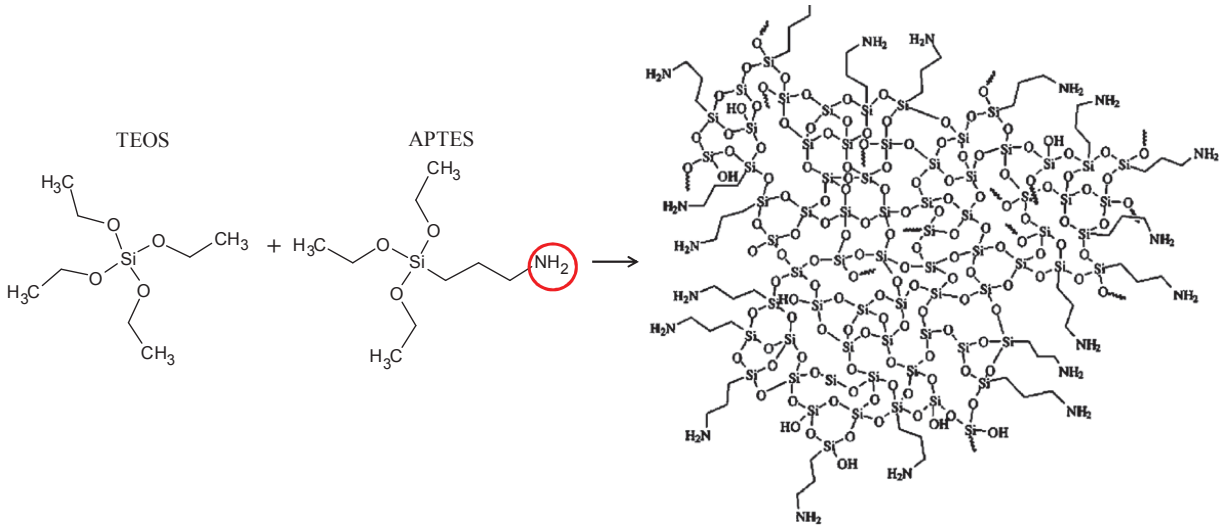


Figure I-27 : Formation d'un réseau de silice comportant des fonctions amines par réaction de co-condensation entre des molécules de TEOS et d'APTES (d'après [150]**).**

I. 3. 2. C. Silsesquioxanes oligomèriques polyédriques (POSS)

Les silsesquioxanes[45] oligomèriques polyédriques forment une autre famille d'*Ormosils*. Le degré d'oligomérisation des silsesquioxanes dépend notamment de la concentration des réactifs en solution, des substituants organiques, de la catalyse, de la nature du solvant et de la solubilité de la structure chimique dans ce solvant. Une fois formés, les POSS peuvent ensuite être reliés entre eux, soit directement lorsque les groupements organo-fonctionnels peuvent réagir entre eux, soit *via* d'autres molécules (TEOS par exemple), pour former des structures tridimensionnelles de plus grande dimension caractéristique (Figure I-28) [151].

[45] Silsesquioxane : composé organo-silicié de formule $RSiO_{1,5}$, avec R un substituant organo-fonctionnel. La structure minérale obtenue, de formule générale $SiO_{1,5}$, est couverte à l'extérieur de substituants organiques réactifs et peut être aléatoire, en échelle ou encore sous forme de cage ou de « cage partielle ». Dans ces deux derniers cas, la structure forme un POSS (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane,* ou silsesquioxane oligomèrique polyédriques) [152].

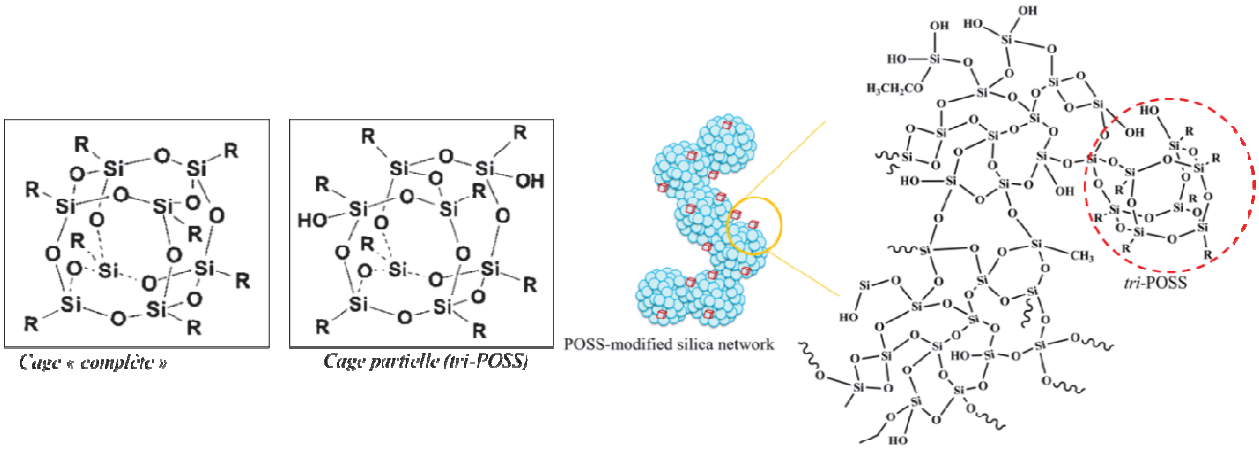


Figure I-28 : POSS en structure de cage complète (plus petit arrangement possible permettant d'obtenir une cage fermée) ou partielle [152]**, intégration du POSS en cage partielle (*tri-POSS*) dans un réseau de silice formé au préalable** [151]**.**

Ces molécules peuvent être aisément mélangées à diverses matrices, telles que des époxy ou du PMMA. Ils permettent notamment d'augmenter la température d'usage grâce à leur grande stabilité thermique (propriétés hydrophobes conservées au-delà de 500 °C), ou encore d'améliorer certaines propriétés mécaniques (dureté de surface).

I. 3. 2. D. Bis-silanes polyfonctionnels

L'objectif de ce type de synthèse est d'introduire des chaînes flexibles au sein de la matrice de silice, grâce à des silanes constitués d'une chaîne alkyl flexible, de longueur variable, qui se termine à ses deux extrémités par un groupement alkyl $–Si≡(OR)_3$. Ces molécules possédant 6 groupements alkyl peuvent réagir classiquement lors de la synthèse sol-gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation avec des alkoxysilanes pour former des ponts siloxanes ≡Si–O–Si≡ [76].

Le système le plus courant pour cette classe d'hybrides est l'association de polydiméthylsiloxane (*PDMS,* polymère présentant un motif de répétition $[Si(CH_3)_2\text{-}O]_n$) avec le TEOS [153]. Le matériau final comporte alors des pores de très petite taille. Il peut présenter, sous forme de revêtements séchés en conditions subcritiques, une surface spécifique atteignant 540 $m^2.g^{-1}$ pour une masse volumique de 1,14 $g.cm^{-3}$.

Les travaux de Mackenzie [154] montrent que la proportion de PDMS présent dans le milieu affecte la texture et les propriétés mécaniques du matériau final. A faible ratio PDMS/TEOS, ces réactifs forment un réseau tridimensionnel, où les liaisons continues ≡Si−O−Si≡ prédominent. Lorsque le taux de PDMS augmente, la texture est formée de clusters de silice liés par des chaînes de PDMS flexibles (Figure I-29). L'introduction de faibles quantités de PDMS (< 10 $\%_m$) dans une solution de TEOS permet d'obtenir un matériau dur, qui peut être utilisé pour des applications de revêtement par exemple. A de plus fortes quantités de PDMS, le matériau devient de type « caoutchouteux », il est plus souple et présente un module de Young plus faible (diagramme de droite Figure I-29), avec une résilience et un module de compression similaire à celle des caoutchoucs organiques classiques, pour une masse volumique inférieure. Par exemple, un matériau comportant 40 $\%_m$ de PMDS présente une masse volumique de 0,45 $g.cm^{-3}$, un module élastique de 20 MPa et peut supporter une élongation de 25 %.

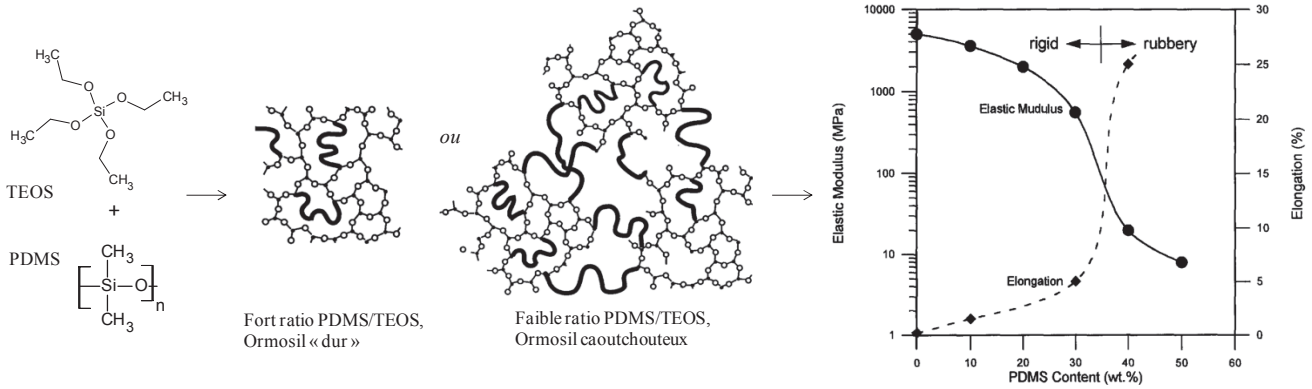


Figure I-29 : Aéromosil formé à partir de TEOS et de PDMS (d'après [154]**):**

- **Schéma de la structure de l'aéromosil pour deux ratios PDMS : TEOS, respectivement représentés par un trait noir symbolisant la chaîne alkyl et par des liaisons ≡Si–O–Si≡ symbolisées par ○-•-○.**
- **Evolution du comportement mécanique - module élastique (MPa) et élongation (%) à la rupture - en fonction du ratio massique PDMS : TEOS.**

I. 3. 3. Méthodes chimiques : hybridation organique-inorganique

I. 3. 3. A. Réseaux interpénétrés

Une manière directe de combiner les réseaux organiques et inorganiques dans un même matériau est la formation de plusieurs réseaux enchevêtrés ou interpénétrés. Ces matériaux hybrides (couramment appelés IPN pour *Interpenetrating Polymer Networks* [155]) sont constitués de 2 réseaux interpénétrés ou plus. Ils peuvent par exemple être élaborés par des réactions qui peuvent se dérouler simultanément, lors d'une synthèse dite « one-pot », ou successivement, par exemple par imprégnation d'un réseau réticulé, mésoporeux et nanostructuré. Dans la pratique, il y a généralement lors de la synthèse une étape lors de laquelle les phases sont immiscibles. La morphologie globale de l'hybride dépend de leur morphologie et de leur affinité. Il est par ailleurs possible d'utiliser des compatibilisants (agents de couplage, par exemple APTES, IPTES ou TMSPM[46] [156]) pour mieux contrôler la morphologie de l'hybride synthétisé (au niveau de la dispersion et de la texture interne de chacune des phases). L'association d'un réseau comportant de la silice peut se faire avec divers réseaux organiques, possédant de préférence des caractéristiques mécaniques permettant d'améliorer celles de la matrice de silice seule. Deux exemples représentatifs sont donnés ci-dessous.

Silice-Cellulose [157]

On a ici l'exemple d'un réseau organique imprégné par une phase minérale sous forme de sol. Dans un premier temps, un réseau poreux de cellulose est synthétisé par dissolution-coagulation, sous la forme d'un hydrogel. Seul, ce matériau possède une bonne résistance mécanique (E en compression de 12 MPa) et une macroporosité ouverte[47].

[46] TMSPM : triméthoxysilyl propylméthacrylate.

[47] Ce matériau pourrait être considéré comme un composite au même titre que les mousses organiques imprégnées décrites précédemment. La différence réside dans la taille des pores, qui sont ici à l'échelle nanométrique, ce qui mène à de fortes interactions entre les deux réseaux interpénétrés.

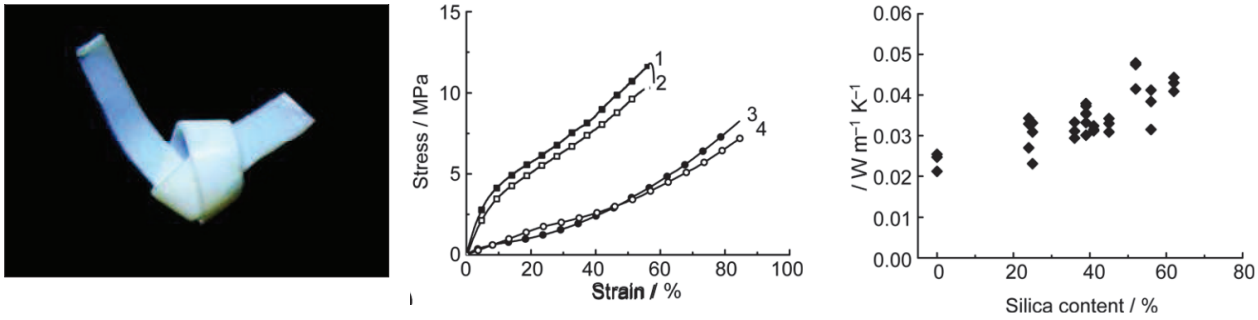


Figure I-30 : Aérogel hybride à base de réseaux de cellulose et de silice interpénétrés [157]**:**

- **A gauche : photographie d'un échantillon d'Aérocellulose comportant un gel de silice à base de TEOS,**
- **Au centre : courbe contrainte-déformation obtenue par flexion 3 points, avec : 1 et 3, échantillon sans TEOS, respectivement essai de traction et de compression ; 2 et 4,essais à 30 $\%_m$ TEOS, respectivement essai de traction et de compression,**
- **A droite : conductivité thermique en conditions ambiantes en fonction du taux volumique de silice dans le sol lors de l'imprégnation de l'Aérocellulose.**

Après des échanges de solvants pour remplacer l'eau par un milieu organique, la matrice de cellulose est imprégnée par un sol de TEOS qui subit la transition sol-gel *in situ* et peut représenter jusqu'à 60 $\%_m$ du matériau final. Après un séchage au CO_2 supercritique du gel hybride, le matériau obtenu est relativement dense (ρ compris entre 0,2 et 0,6 $g.cm^{-3}$) et sa conductivité thermique assez élevée, avec 0,045 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Comme on peut le voir sur la Figure I-30, il est par contre remarquablement flexible et présente pour 30 $\%_m$ de silice un module élastique de 7,9 MPa en compression et de 48,2 MPa en traction.

Résorcinol-Formaldéhyde-APTES [158]

L'élaboration de ce type d'hybride met en jeu une synthèse « one-pot » en une seule étape, avec pour réactifs des molécules de résorcinol, de formaldéhyde et d'APTES. L'agent de couplage aminé joue ici deux rôles. Il remplace les précurseurs classiques comme source de silice (TEOS, …) et évite l'utilisation de catalyseurs basiques incompatibles avec le résorcinol et le formaldéhyde, de par son caractère intrinsèque très basique. Le choix de l'APTES permet ainsi une certaine compatibilité entre tous les réactifs, qui peuvent alors être mélangés en même temps et dans un même milieu réactionnel.

A l'issue de la synthèse sol-gel, une étape de vieillissement et un séchage au CO_2 supercritique sont pratiqués. L'aérogel hybride obtenu est homogène d'un point de vue textural (Figure I-31). Cette synthèse est pour l'heure optimisée dans la perspective de l'élaboration de matériaux présentant de grandes surfaces spécifiques après traitement thermiques, par exemple pour des applications de type catalyseurs ou pour le stockage d'énergie. Le matériau, léger (ρ = 0,10 $g.cm^{-3}$) et qui présente une grande surface spécifique ($S_{BET} \approx 400$ $m^2.g^{-1}$), est prometteur malgré l'absence de données de caractérisations thermiques ou mécaniques[48]. Un matériau hybride semblable, élaboré à partir de résorcinol, formaldéhyde et TEOS, selon une synthèse plus fastidieuse présente par ailleurs des propriétés mécaniques intéressantes (E = 2,4 MPa pour ρ = 0,16 $g.cm^{-3}$) associées à une conductivité thermique qui reste élevée (λ = 0,039 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [159].

[48] Travaux prometteurs actuellement conduits par le Centre PERSEE dans le cadre du programme européen AerSUS aboutissant à des aérogels flexibles présentant une masse volumique de 0,06 $g.cm^{-3}$, un comportement mécanique de type *blanket* et une conductivité thermique de l'ordre de 0,019 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes; *http://web.spi.pt/aersus/index.htm.*

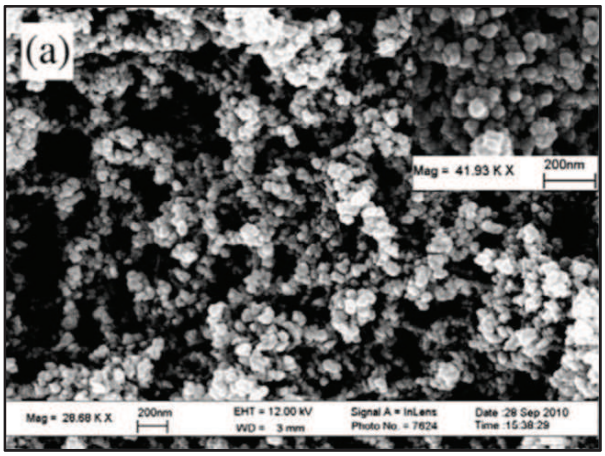


Figure I-31 : Micrographie MEB d'un aérogel formé de réseaux de silice et de résorcinol-formaldéhyde interpénétrés [158] **.**

I. 3. 3. B. *Cross-linking*

Une autre stratégie de couplage par hybridation de phases organique et inorganique est le procédé de *cross-linking*. Il consiste en un greffage de molécules organiques sur un gel de silice formé au préalable, suivi de réactions de réticulation entre ces mêmes molécules organiques ou avec d'autres. Ces dernières peuvent par exemple former un revêtement enrobant (*conformal coating,* qui se forme selon un profil conforme au profil de la matrice de silice). Un réseau organique réticulé peut alors croître autour du réseau minéral, ce qui permet entre autres de renforcer et densifier le matériau. Les groupes de recherche de N. Leventis et M.A. Meador, au sein de laboratoires associés à la NASA, ont publié de nombreux travaux très prometteurs sur ce type d'hybrides organiques-inorganiques à base d'alkoxysilanes [76,160–165].

Revêtement enrobant le squelette minéral : présentation générale

Pour rappel, l'aérogel de silice peut être considéré schématiquement comme un solide cellulaire, dont la résistance mécanique est directement liée à la taille des pores et des parois : cette résistance augmente avec l'épaisseur des parois et diminue lorsque la taille des pores augmente [166]. La stratégie i) de greffage de fonctions chimiques à la surface des nanoparticules et ii) de réticulation d'un réseau organique autour du réseau minéral ainsi fonctionnalisé a pour but d'augmenter l'épaisseur des parois (notamment au niveau des contacts interparticulaires au sein du squelette solide) et donc d'augmenter leur rigidité, selon un principe proche du mûrissement d'Ostwald [167]. Il est important que cette couche organique se greffe de manière covalente aux contacts interparticulaires de la silice, qui représentent des points faibles du réseau.

En matière de comportement mécanique des hybrides silice-polymère réticulés, il est considéré que la raideur du matériau final (qui s'exprime par le module élastique E) est contrôlée par le squelette de silice, tandis qu'à l'inverse la résistance du matériau (exprimée par la contrainte à la rupture σ_r) dépend du polymère mais également de son degré de réticulation [76]. Or les groupements hydroxyles présents à la surface du gel de silice « conventionnel » (*i.e.* natif) ne permettent pas le greffage covalent d'une grande variété de précurseurs organiques, potentiellement à l'origine de la création du réseau réticulé et susceptibles de présenter une palette de propriétés physiques variées.

L'association d'une hybridation organique-inorganique de type *Ormosil* avec une stratégie de greffage et de réticulation d'un réseau organique autour du squelette de silice permet de contourner cette première limitation.

Les matrices de type *Ormosils* synthétisées à partir de tétra-alkoxysilanes et d'un organo-trialkoxysilane de type agent de couplage comportent un squelette de silice et des groupements fonctionnels de diverses natures. En fonction des groupements organiques R' présents dans cette matrice *Ormosil*, il est ensuite possible de greffer diverses molécules organiques, menant par exemple à des réseaux de polyurée, de polystyrène, de polyacrylate ou encore de polyimide (Figure I-32) [57]. L'APTES n'est pas le seul agent de couplage permettant de lier une phase de silice avec des groupements organiques, mais il s'agit de la molécule la plus couramment employée pour ce type d'hybridation. On peut notamment citer encore une fois le GLYMO, permettant par exemple de lier une phase époxy à la phase de silice [168], ou encore l'IPTES[49], grâce auquel silice et polyurée peuvent être couplés directement [169].

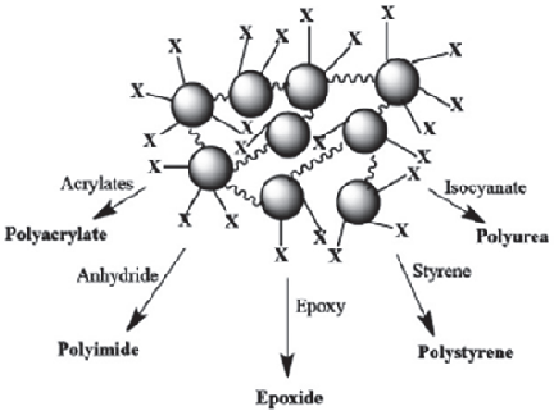


Figure I-32 : Palette de fonctionnalisation d'une matrice de silice (groupements fonctionnels notés ici X) en vue d'une étape de croissance de différents types de matrices polymériques pour un renforcement mécanique de type *cross-linking* [57].

Certaines approches combinent plusieurs types de stratégies de modification du réseau poreux. Par exemple, dans un premier temps, le squelette de silice est modifié, à la fois par l'introduction d'un polydiméthylsiloxane pour former un réseau plus flexible – toujours de type *Ormosil* – et par l'ajout d'un agent de couplage comme l'APTES pour y greffer des groupements amines. Dans un deuxième temps, le matériau est renforcé par le greffage et l'enrobage du réseau minéral par un réseau organique, par exemple de type époxy [76].

Enrobage du squelette minéral par greffage de groupements époxydes

Un premier exemple de cette double hybridation concerne le greffage et la réticulation d'un réseau époxy autour du réseau de silice (Figure I-33) [170]. Les gels de silice sont élaborés *via* une co-condensation entre le TMOS et l'APTES, qui comporte des groupements amines. Les sites $-NH_2$ servent alors d'accroche pour la réticulation d'époxydes trifonctionnelles. La formation d'un revêtement enrobant autour de la matrice de silice et la croissance et la réticulation des groupements époxydes résiduels ont pour effet d'augmenter à la fois la performance mécanique jusqu'à un module de 126 MPa et la masse volumique jusqu'à 0,59 $g.cm^{-3}$. L'aérogel présente alors une surface spécifique de 290 $m^2.g^{-1}$ et une taille de pores moyenne très faible de 12 nm. Cette étude stipule une concentration « optimale » d'APTES (30 $\%_{vol}$) permettant le greffage d'une quantité maximale d'époxy. Au-delà, il y a « saturation » de la surface du squelette minéral et les amines ne sont plus réactives.

[49] IPTES : 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane.

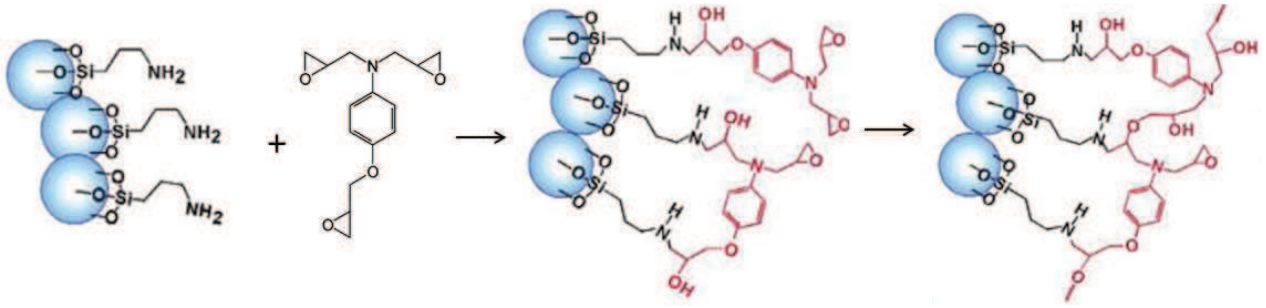


Figure I-33 : Réactions de greffage d'époxydes trifonctionnelles sur la matrice de silice puis d'auto-condensation des groupements époxydes libres (d'après [170]).

Une étude paramétrique plus récente, orientée vers l'optimisation des performances mécaniques, a été dédiée à la nature et à la concentration en époxy ainsi qu'à la concentration en agent de couplage. Le matériau hybride obtenu présente alors, pour une masse volumique toujours assez élevée de 0,85 g.cm^{-3}, un module élastique en compression E de 327 MPa mais une porosité de 36 % et une surface spécifique de 36 m².g^{-1} [171]. Cette modification, aussi remarquable soit-elle d'un point de vue mécanique, va à l'encontre d'un matériau très isolant thermiquement.

Enrobage du squelette minéral par greffage de groupements styrènes

A partir du même squelette de silice fonctionnalisé avec des groupements amines (après co-condensation du TMOS et de l'APTES), d'autres travaux de N. Leventis *et al* [172,173] montrent qu'il est également possible de faire croitre un réseau de polystyrène à sa surface pour renforcer le matériau minéral initial. Des groupements styrènes sont ainsi attachés au squelette de silice par réaction avec des molécules de p-chlorométhylstyrène. Ces greffons sont ensuite réticulés à 75 °C grâce à une polymérisation radicalaire initiée avec de l'AIBN (*azobisisobutyronitrile*) et des molécules de styrène (ou de p-chlorométhylstyrène voire de poly-pentafluorostyrène) introduits dans les pores du gel de silice (Figure I-34). Un réseau secondaire de polystyrène est alors formé *in situ* dans le réseau mésoporeux.

Les aérogels opaques obtenus après séchage par voie supercritique présentent une masse volumique comprise entre 0,4 et 0,8 g.cm^{-3}. Ils conservent une grande porosité, avec une surface spécifique de l'ordre de 210 à 400 m².g^{-1}, à comparer au 650 m².g^{-1} pour le matériau « natif » (à ρ = 0,19 g.cm^{-3}), les pores n'ayant pas été obstrués ici par le procédé d'hybridation (*cf.* micrographies à droite Figure I-34). La caractérisation mécanique par flexion 3 points indique un module élastique compris entre 39 et 160 MPa et une contrainte à la rupture comprise entre 0,06 et 0,39 MPa. Une conductivité thermique de 0,041 W.m^{-1}.K^{-1} est mentionnée dans les conditions ambiantes pour une masse volumique ρ de 0,47 g.cm^{-3}.

Cette méthode de réticulation a pour avantage de produire un matériau très hydrophobe (angle de contact entre eau et surface de l'aérogel supérieur à 120 °), mais le procédé d'élaboration est relativement long et comprend un nombre élevé d'étapes, par comparaison avec d'autres synthèses sol-gel plus classiques. Un mode de synthèse alternatif simplifié d'hybrides silice-polystyrène a par la suite été mis en œuvre selon un schéma assez différent [165] mais le renforcement mécanique est alors limité, avec un module E final assez faible (de l'ordre de 3 MPa).

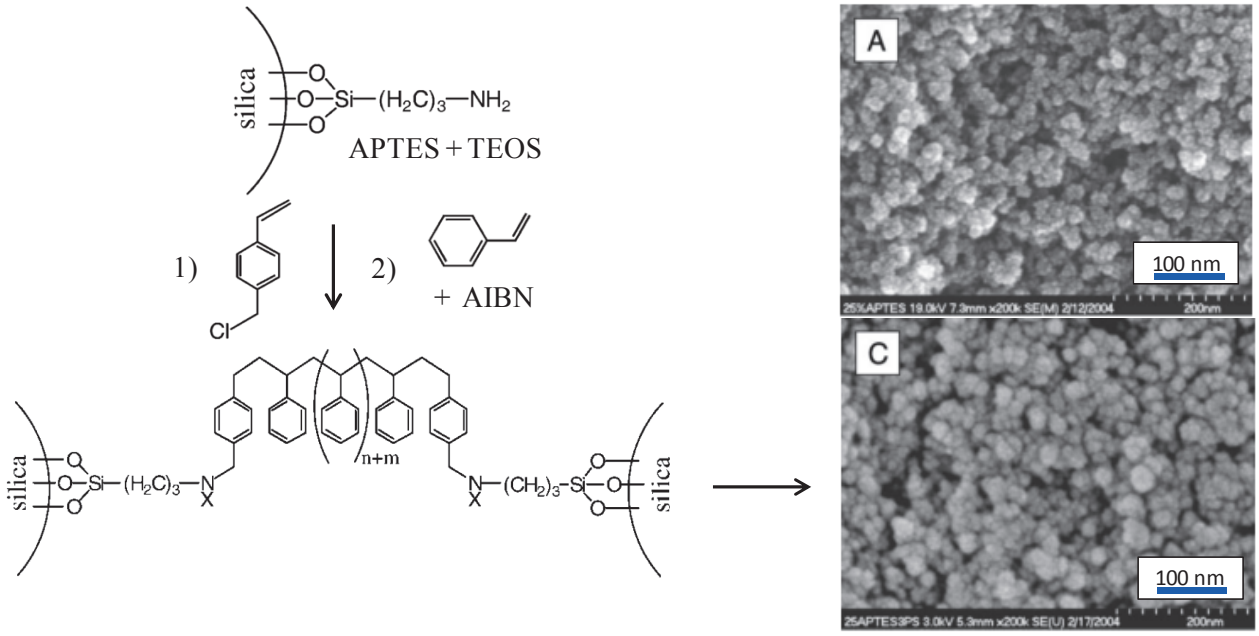


Figure I-34 : (d'après [172]**) :**

- **A gauche : schéma de formation d'un aérogel hybride composé d'un gel de silice (APTES+TMOS) avec greffage de p-chlorométhylstyrène (1) suivi de la réticulation d'un réseau polystyrène par polymérisation radicalaire (styrène + AIBN, 2), résultant en un aérogel mésoporeux,**
- **A droite : observations micrographiques de l'aérogel final :**
  - **En haut : réseau minéral « natif » (TEOS+APTES, sans réticulation),**
  - **En bas : réseau hybride avec greffage et réticulation du réseau polystyrène.**

Revêtement enrobant le squelette minéral : cas de la polyurée

La fonctionnalisation de la silice par un agent de couplage de type APTES permet de réticuler la phase inorganique avec plusieurs systèmes chimiques, en particulier les époxys et les styrènes mais également les isocyanates [173]. Ces trois systèmes principaux permettent la formation d'un réseau solide organique *in situ* dans le gel de silice qui a fait ses preuves en matière de renforcement mécanique. Cependant, la formation du styrène s'avère un procédé trop long, tandis que la phase époxy engendre une densification trop élevée et *in fine* une moindre résistance à la compression, par rapport à des hybrides de type silice-isocyanate. Nous nous baserons donc sur ce dernier système, qui est présenté plus en détails ici.

Greffage sur une matrice de silice conventionnelle à base de TEOS

Lorsque la matrice de silice n'est pas modifiée par l'addition d'un agent de couplage, les groupements hydroxyles présents à la surface du gel de silice peuvent théoriquement jouer le rôle de l'alcool dans la formation de liaisons uréthanes par réaction avec les groupements isocyanates [173].

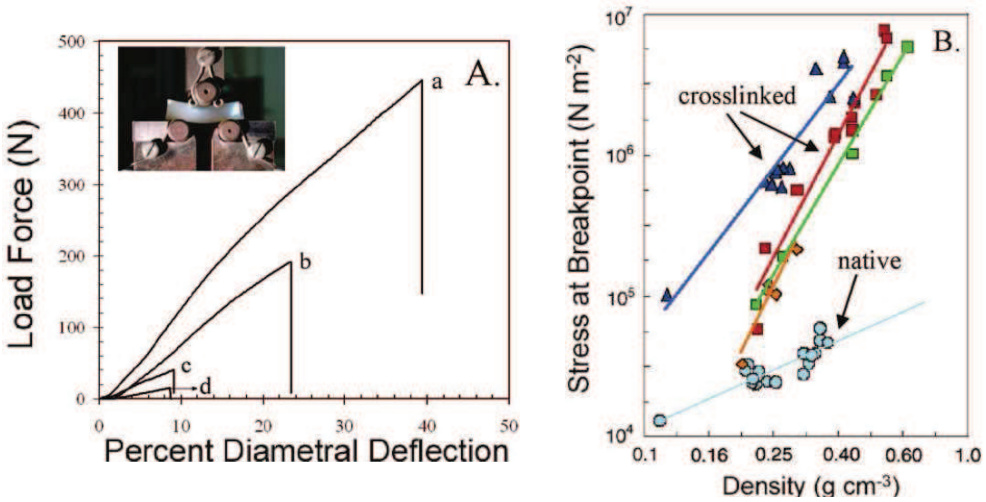


Figure I-35 : Evolution de caractéristiques mécaniques d'aérogels de silice avec ou sans hybridation, traités par différents agents de réticulation de type isocyanate et caractérisés par un essai de flexion trois points :

- **A gauche : courbe contrainte-déformation d'aérogels hybrides (masses volumiques des échantillons : $\rho(a) = 0{,}63$ g.cm^{-3}, $\rho(b) = 0{,}44$ g.cm^{-3}, $\rho(c) = 0{,}38$ g.cm^{-3}, $\rho(d) = 0{,}28$ g.cm^{-3}).**
- **A droite : contrainte à la rupture en fonction de la masse volumique d'aérogels de silice sans modifications *(native,* en bleu clair*)* et des échantillons réticulés (*cross-linked)*** [173]**.**

On observe sur la Figure I-35 une augmentation des différentes caractéristiques mécaniques (module de Young, contrainte à la rupture) avec l'augmentation de la masse volumique des aérogels hybrides, selon des lois en puissance habituellement observées pour les matériaux poreux [173]. On observe également que ces valeurs croissent avec la masse volumique selon une pente plus forte pour les matériaux hybrides que pour l'aérogel de silice natif. L'aérogel hybride peut ainsi atteindre, pour une masse volumique « modérée » de 0,28 g.cm^{-3}, un module de Young en flexion de 32 MPa. Par contre, cette augmentation de masse volumique va de pair avec une augmentation de la conductivité thermique, qui atteint 0,036 W.m^{-1}.K^{-1} pour une masse volumique de 0,28 g.cm^{-3}.

Greffage sur une matrice de silice chimiquement modifiée

Afin de créer des sites plus réactifs et plus variés pour le greffage ultérieur de molécules organiques à la surface du squelette de silice, l'intégration de groupements amines sur le squelette de silice (par réaction entre alcoxydes et APTES) est effectuée par réaction de copolymérisation. La présence de groupements $-NH_2$ à la surface de la silice permet la formation de liaisons urées, par réaction avec des groupements isocyanates. La polymérisation des oligomères d'isocyanates ne dépend alors pas uniquement de la réactivité des groupements réactionnels de surface, mais également des amines qui sont générées *in situ* quand l'eau présente dans le milieu réagit avec les isocyanates (on rappelle que les groupements isocyanates peuvent en effet réagir en présence d'eau pour former un acide carbamique instable, qui se décompose ensuite pour produire un groupement amine).

Le schéma réactionnel présenté sur la Figure I-36 décrit la formation d'un matériau hybride formé d'un réseau de polyurée et d'un réseau de silice liés par des liaisons covalentes, grâce aux fonctions amines présentes à la surface du squelette de silice [164]. Le précurseur du réseau organique est ici le *Desmodur N3200*, un oligomère à base de 1,6 hexaméthylène diisocyanate comportant plusieurs fonctions -NCO, produit par Bayer Corporation Coatings.

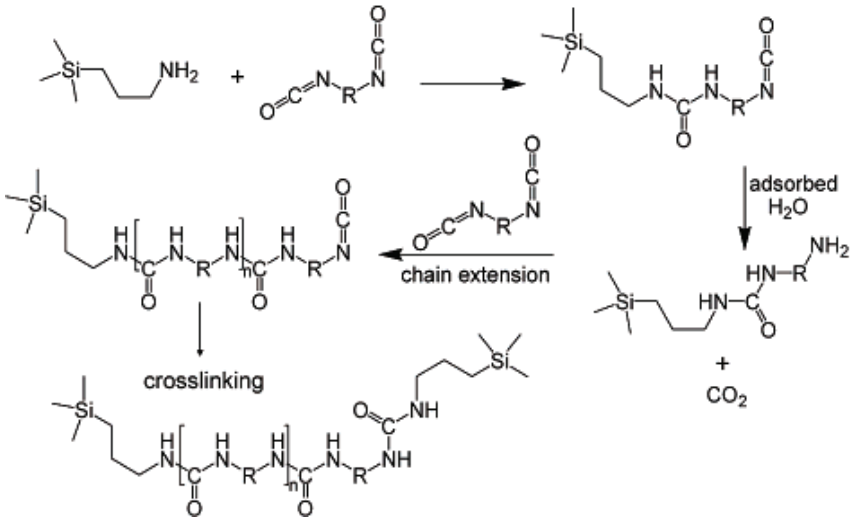


Figure I-36 : Schéma de réticulation d'une matrice de polyurée autour d'une matrice de silice fonctionnalisée avec des groupements amines [164].

La masse volumique des matériaux hybrides obtenus après séchage supercritique dépend du taux de réticulation du réseau de polyurée, dont le nombre d'unité de répétition semble idéalement compris, selon les auteurs, entre 18 et 25 pour un renforcement mécanique optimal. Ce degré de polymérisation dépend directement de la quantité de groupements organiques introduits dans le milieu, *via* la concentration en *Desmodur N3200* dans le bain de réticulation, ainsi que de la concentration en eau (concentration liée au nombre de lavages effectués avant l'étape de réticulation). C'est d'ailleurs pour limiter la présence d'eau – et donc mieux contrôler la croissance du réseau organique – que l'acétonitrile anhydre est parfois employé comme milieu réactionnel.

La présence de groupements $–NH_2$ dans le réseau de silice rend ainsi possible un renforcement mécanique du matériau initial avec un apport limité de molécules comportant des fonctions –NCO dans le milieu. Il est ainsi envisageable de limiter la densification de l'aérogel final par rapport à une matrice de silice ne présentant initialement que des groupements silanol à sa surface. La concentration en –NCO dans le bain de réticulation peut alors être réduite dans une gamme de 2 à 13 $\%_m$ dans le bain de réticulation (7 à 33 $\%_m$ en l'absence d'APTES lors de la formation du gel de silice). L'hybride obtenu possède alors une contrainte à la rupture (σ_r) de 186 MPa et un module d'élasticité en compression (E) de 47 MPa pour une masse volumique apparente de 0,45 $g.cm^{-3}$ [162]. A titre de comparaison, la contrainte à la rupture (σ_r) en compression uniaxiale est de 24 MPa seulement pour l'aérogel de silice natif élaboré dans cette même étude (masse volumique de 0,25 $g.cm^{-3}$). Par contre, ces résultats soulignent tout de même une densification qui reste importante, la masse volumique des matériaux passant de 0,11 à 0,63 $g.cm^{-3}$. Cela conduit inévitablement à une forte augmentation de la conductivité thermique du matériau final. Si la conductivité thermique est « contenue » à 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la formulation la plus isolante associée à un module de Young de 6,5 MPa, elle remonte à 0,036 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la formulation la plus dense, donc la plus robuste.

I. 3. 4. Résumé

Le Tableau I-4 ci-dessous présente des éléments de comparaison entre différentes voies d'hybridation, en résumant les performances thermiques et mécaniques qu'il est possible d'atteindre en couplant la phase de silice à un renfort, qu'il soit de type composite – comme lors d'ajouts de fibres ou d'un liant organique – ou bien de type hybride – comme avec les *Ormosils* ou la réticulation d'un réseau secondaire organique. Les

méthodes présentées dans ce tableau sont celles pour lesquelles il a été possible de relever une conductivité thermique dans la littérature, afin de rendre la comparaison pertinente au vu du présent sujet de thèse.

Techniques de renforcement		ρ g.cm^{-3}	λ W.m^{-1}.K^{-1}	E MPa	ε_r %	σ_r MPa	*Références*
Silice native	*TEOS, catalyse 2 étapes*	*0,12*	*0,015*	*1,0 (c)* *1,5 (f)*	*[30-50]*	*2 (c)* *0,5 (t)*	[48,51]
Composites	Fibres (électrospinning) : PVDF polyuréthane	 0,20 0,17	 0,027 0,013	 - 4,5 (c)	 - 10	 - 5,2 (c)	 [130] [131]
	Blanket	0,15	0,016	5 (c)	≥ 50	0,5 (c)	[132,135]
	Liant organique et silice granulaire	0,16	0,015	-	-	-	[136]
Ormosils	MTMS	0,06	0,060	0,06 (c)	≥ 50	-	[144]
Réseaux interpénétrés	Cellulose (30 $\%_m$ TEOS)	0,34	0,030	7,9 (c)	≥ 80 (c)	-	[157]
	RF (60 $\%_m$ TEOS)	0,16	0,039	2,4 (c)	49	4,2 (c)	[159]
Greffage-réticulation d'un réseau organique	Epoxy	0,59	-	126 (f)	-	0,9(f)	[170]
	Styrène	0,47 0,37	0,041 -	- 32	- -	- -	[173] [165]
	Isocyanate	0,30	0,036	32 (f)	≥ 50	237 (f)	[164]

Tableau I-4 : Regroupement des performances thermiques et mécaniques (mesurées par compression uniaxiale (*c*), flexion 3 points (*f*) ou traction (*t*)) associées à diverses méthodes de renforcement mécanique potentielles d'aérogel de silice superisolant, avec :

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **λ la conductivité thermique en conditions ambiantes,**
- **E le module d'élasticité,**
- **ε_r la déformation à la rupture,**
- **σ_r la contrainte à la rupture.**

Les renforts de type fibreux permettent d'atteindre des performances thermiques similaires à celles de l'aérogel de silice natif, mais ils ne renforcent que modérément la résistance mécanique en compression et la conductivité thermique des composites ainsi élaborés peut rapidement augmenter à cause du phénomène de poudrage. Pour leur part, les hybrides de type *Ormosils* conduisent à des échantillons très voire trop flexibles (E très faible) et dont la conductivité thermique reste élevée à cause de leur caractère macroporeux. Ils sont cependant à la base d'une stratégie de renforcement par greffage et réticulation d'un réseau secondaire organique autour de la matrice de silice, grâce à la co-condensation entre un précurseur de silice classique et un précurseur bi-fonctionnel tel que l'APTES. La croissance d'un réseau réticulé grâce à l'introduction de groupements époxy, styrène ou isocyanate mène à des conductivités souvent élevées, mais l'augmentation du comportement mécanique est souvent spectaculaire. Des travaux visant à obtenir des matériaux isolants montrent cependant qu'il est possible de modérer la densité finale des aérogels en couplant un procédé de type *Ormosil* et une croissance contrôlée du réseau organique secondaire. En conclusion, il semble donc possible de renforcer significativement la matrice de silice, tout en obtenant un matériau très isolant.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II. Méthodes expérimentales

Introduction **66**

II. 1. **Caractérisations** **66**
II. 1. 1. Caractérisation des sols et des gels 66
II. 1. 1. A. Temps de gélification 66
Principe de la mesure du temps de gélification par rhéométrie 66
Appareillage 67
Conditions de mesure 67
II. 1. 1. B. Réfractométrie 68
Principe de la mesure de l'indice de réfraction avec un réfractomètre d'Abbe 68
Conditions opératoires 69
II. 1. 2. Caractérisation structurale 70
II. 1. 2. A. Spectrométrie de photo-électrons rayons X (*XPS)* 70
Principe de la mesure 70
Appareillage et paramètres de la mesure 71
II. 1. 2. B. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*) 72
Principe de l'analyse 72
Appareillage 72
II. 1. 3. Analyses des propriétés texturales 73
II. 1. 3. A. Masses volumiques 74
Masse volumique apparente 74
Pycnométrie mercure 74
Pycnométrie à poudre 75
Masse volumique du squelette solide 76
Evaluation de la porosité et du volume poreux 77
II. 1. 3. B. Microscopie électronique à balayage (MEB) 78
Principe 78
Appareillage et paramètres de mesure 79
Métallisation des échantillons 79
II. 1. 3. C. Tomographie rayons X 79
Principe 80
Appareillage 81
II. 1. 3. D. Adsorption/désorption d'azote 81
Classification des isothermes 82
Calcul de la surface spécifique (S_{BET}) 83
Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution de tailles de pores 83
Appareillage et conditions de mesure 84
Conditions de dégazage 85
II. 1. 3. E. Porosimétrie mercure non-intrusive 85
Mécanisme en jeu 85
Application de la méthode aux aérogels : porosimétrie Hg non intrusive 85
Appareillage 88
II. 1. 4. Caractérisation hydrique 88

II. 1. 4. A. Reprise hydrique 88
Principe de la mesure 88
Appareillage et conditions de mesure 89
II. 1. 4. B. Angle de contact 89
II. 1. 5. Mesures de conductivité thermique 91
II. 1. 5. A. Méthode fluxmétrique 91
Principe de la mesure 91
Conditions de mesures avec le FOX150 92
Adaptation du fluxmètre FOX200 pour des échantillons de faible taille caractéristique 93
II. 1. 5. B. Méthode du fil chaud 95
Mesures à basse pression et basse température 96
II. 1. 6. Caractérisation mécanique 97
II. 1. 6. A. Compression uniaxiale 97
Critères de choix de la méthode de caractérisation mécanique 97
Courbes contraintes-déformation 98
Appareillage 100
II. 1. 6. B. Analyse par corrélation d'images 100
Principe de la méthode 100
Calcul du coefficient de Poisson 101
Conditions de mesure et d'exploitation des données 102
II. 1. 6. C. Compression par porosimétrie mercure non-intrusive 103

II. 2. **Séchage supercritique** **104**
II. 2. 1. Procédure de séchage au CO_2 supercritique 104
II. 2. 2. Descriptif de la boucle de séchage expérimentale 106

Conclusions **108**

Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales employées durant cette thèse. Il est constitué d'une première partie portant sur les méthodes de caractérisations utilisées pour l'étude des aérogels et d'une seconde partie traitant d'une étape capitale d'élaboration de ces matériaux, le séchage supercritique.

Les méthodes de caractérisations employées au cours de ce travail permettent d'appréhender les caractéristiques morphologiques, texturales et structurales des matériaux ainsi que certaines des propriétés physiques en relation directe avec l'application visée (ici, conductivité thermique, propriétés mécaniques et caractère hydrophobe).

II. 1. Caractérisations

II. 1. 1. Caractérisation des sols et des gels

II. 1. 1. A. Temps de gélification

Au cours de la synthèse sol-gel, le milieu réactionnel passe d'une phase liquide (sol) à un milieu biphasique comportant des phases liquide et solide (gel) lors de la transition sol-gel, à un temps appelé temps de gélification (t_g) [20].Cette transition peut être étudiée au travers de la caractérisation du comportement du sol par rhéométrie. La gélification a ainsi été étudiée grâce à la méthode développée par Winter et Chambon [174], qui permet de déterminer le temps de gélification lors d'une réaction de réticulation.

Principe de la mesure du temps de gélification par rhéométrie

Après mélange de tous les composants du sol (solvants, réactifs et catalyseur), ce dernier est introduit dans l'appareillage et le comportement viscoélastique du milieu est suivi par rhéométrie. Il est alors possible de suivre au cours du temps l'évolution de la viscosité dynamique η* à fréquence constante. Durant la réaction de réticulation, la viscosité tend subitement vers l'infini lorsqu'on se rapproche du point de gel. Le temps de gélification que l'on peut mesurer grâce à cette courbe n'est cependant pas très précis. Il est plus précis de prendre en compte le module de cisaillement complexe G* = G' + iG'' et de mesurer en fonction du temps l'évolution des modules G' et G'', respectivement modules de conservation et de perte. Ces deux modules sont fonction des propriétés viscoélastiques du milieu, ils correspondent respectivement à la composante élastique et à la composante visqueuse.

Le temps de gélification t_g mesuré selon cette méthode correspond au moment où le milieu réactionnel passe d'un comportement à dominante visqueuse (sol) à un comportement à dominante élastique (gel).Cet instant peut ainsi être déterminé par l'intersection des courbes G' et G''. La Figure II-1 ci-dessous montre l'évolution des composantes élastique G' et visqueuse G'' au cours du temps lors du suivi d'une réaction de gélification. Les valeurs de G' et G'' continuent d'augmenter après t_g car le système n'a pas atteint son état d'équilibre et des liaisons continuent de se former dans le réseau.

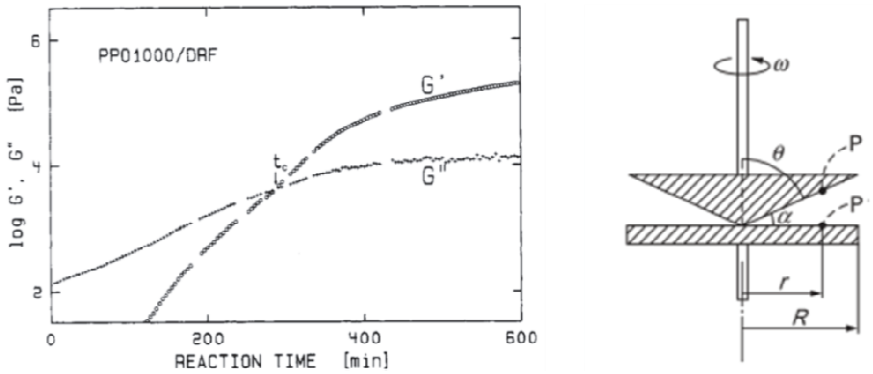


Figure II-1 : Mesure du temps de gélification par rhéométrie :
- A gauche : évolution des modules de conservation G' et de perte G" durant la réaction de réticulation sol-gel d'un polyuréthane (réaction entre dihydroxypoly(propylène oxyde) et triisocyanatophényl thiophosphate), avec t_c le temps de gélification estimé [174]**,**
- A droite : schéma d'un rhéomètre cône-plan employé pour la détermination du temps de gélification [175]**.**

Appareillage

L'appareillage utilisé pour cette mesure (Figure II-2) est le rhéomètre rotatif Bohlin Instruments Gemini (Malvem Instruments®), équipé d'une platine Peltier pour le contrôle de la température et d'une cellule de mesure de géométrie cône-plan [175] (Figure II-1 : angle α de 4 ° entre le plan et le cône et épaisseur θ de 2 mm, avec une distance de 70 µm entre l'extrémité du cône et le plan).

Figure II-2 : Photographie du rhéomètre rotatif Bohlin Instruments Gemini (Malvem Instruments), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

Conditions de mesure

Afin de se placer dans le domaine viscoélastique linéaire lors de la mesure et donc de s'assurer que la mesure dépend uniquement du temps, un étalonnage en contrainte et en fréquence est réalisé[50]. Dans un premier temps, un balayage en fréquence est effectué à contrainte faible (0,1 Pa) entre 0,01 Hz et 1 Hz. Une fois identifiée une plage de fréquence dans laquelle la mesure de viscosité reste stable, un balayage en contrainte est effectué entre

[50] L'étalonnage est effectué sur des échantillons liquides comportant tous les éléments du sol à l'exception du catalyseur, afin d'obtenir un liquide de comportement rhéologique constant et ne dépendant pas de réactions en cours. Les catalyseurs manquants représentant de faibles fractions volumiques, la viscosité du milieu n'est pas altérée de manière significative par leur absence.

0,01 et 1 Pa, à une fréquence fixée dans le domaine linéaire (0,1 Hz). Ainsi, les paramètres de la mesure de viscosité sont une fréquence de 0,1 Hz et une contrainte de 0,1 Pa pour l'ensemble des mesures réalisées. La température est fixée à 22 °C, ce qui correspond à la température moyenne du laboratoire dans lequel sont habituellement synthétisés les gels dans le cadre de ce travail. Le milieu réactionnel étudié étant volatil, une huile de silicone (Dow Corning Corporation 200®, viscosité de 60 000 centistokes, Sigma Aldrich) est déposée aux bords de la cellule de mesure pour réduire l'évaporation du solvant. Il est important de préciser que cette huile immiscible avec les milieux réactionnels étudiés ne modifiera pas leur comportement rhéologique.

II. 1. 1. B. Réfractométrie

L'objectif de cette analyse est de mesurer des concentrations de réactifs dans un milieu liquide grâce à la mesure de l'indice de réfraction. La caractérisation est effectuée sur un réfractomètre d'Abbe, qui est l'un des réfractomètres optiques commerciaux les plus fréquemment utilisés. Les réfractomètres d'Abbe sont très répandus dans les industries chimiques et alimentaires où ils sont utilisés pour des contrôles très précis de concentrations, en particulier de sucres [176]. Dans le cadre de cette étude, cette caractérisation sera employée pour suivre l'évolution de la concentration d'une solution en contact avec une phase poreuse, imprégnée ou non de solvant.

Principe de la mesure de l'indice de réfraction avec un réfractomètre d'Abbe

Indices et angles de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction est basée sur la mesure de l'angle avec lequel un rayon lumineux qui traverse un corps liquide se réfracte dans un prisme de mesure. Sur la base de la loi de Descartes, on peut lier les indices de réfraction de deux milieux n_1 et n_2 aux angles d'incidence i_1 et de réfraction i_2 d'un rayon lumineux arrivant sur la surface de séparation (appelée « interface ») de ces deux milieux [177] :

$$\mathbf{n_1 \times \sin^2 i_1 = n_2 \times \sin^2 i_2} \qquad \text{Équation II-1}$$

La mesure des angles permet d'en déduire l'indice relatif du milieu analysé par rapport au milieu d'indice connu.

Réfractomètre d'Abbe

Le réfractomètre d'Abbe comprend deux prismes identiques taillés dans des verres optiques très homogènes et d'indice $n_{réf}$ connu de manière très précise (à 0,0001 près pour notre appareillage).

Le principe de la mesure de l'indice de réfraction sur le réfractomètre d'Abbe est représenté sur la Figure II-3 [176,178]. Le corps dont on veut mesurer l'indice de réfraction est déposé sur la surface de base du prisme P_m (dit de mesure),placée horizontalement. Un second prisme P_e (dit d'éclairage) vient recouvrir l'échantillon liquide pour le répartir de manière uniforme sur P_m, tout en prenant soin de ne pas y emprisonner de bulles d'air. A la sortie des prismes d'Abbe P_e et P_m, la lumière est réfléchie par le miroir plan M vers la lunette collimatrice. Dans l'oculaire de cette lunette, la limite de séparation entre deux zones, l'une claire et l'autre sombre, est projetée sur un réticule. Ce réticule comprend un trait rectiligne parallèle à la ligne de séparation (ou « interface »), on peut alors faire correspondre ces deux lignes par rotation du prisme, ce qui revient à trouver l'angle limite θ_l.

Les rayons lumineux éclairant l'échantillon sont en effet réfractés dans le prisme de mesure sous un angle inférieur à l'angle limite θ_l tel que :

$$\sin \theta_l = {}^{n_{éch}}/_{n_{réf}} \qquad \text{Équation II-2}$$

Cette échelle graduée permet de lire directement l'indice de réfraction de la substance analysée (situé entre 1,3 et 1,7 pour la grande majorité des liquides).

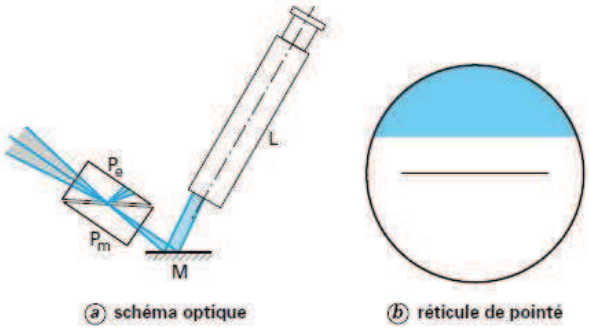


Figure II-3 : Schéma optique du trajet du rayon lumineux dans un réfractomètre d'Abbe (à gauche) et réticule dont la graduation permet de relever directement l'indice de réfraction du milieu étudié (à droite) [176].

Etalonnage

Dans une solution d'indice initial n_0, l'indice change dès qu'un composant est introduit ou qu'un des composants de la solution voit sa concentration varier. Ainsi, lorsque la proportion d'un seul des corps présents dans la solution est modifiée, il est possible d'établir une courbe d'étalonnage pour convertir l'indice de réfraction mesuré en concentration du composant étudié dans un milieu réactionnel donné, à une température, une pression et une longueur d'onde données. Cette courbe d'étalonnage est simplement réalisée en mesurant l'indice de réfraction de la solution avec une concentration connue (avec précision) du composant variable.

Conditions opératoires

L'appareillage utilisé pour la mesure de l'indice de réfraction est le réfractomètre d'Abbe (Carl-Zeiss Jena) présenté sur la Figure II-4. L'indice de réfraction mesuré varie avec le liquide caractérisé, la température et la longueur d'onde Λ de la source lumineuse. Une source lumineuse monochromatique forte est placée de manière à éclairer suffisamment le prisme P_e, la température de 22 °C est celle du laboratoire (ce qui permettra de mesurer directement la concentration en soluté par la mesure de l'indice de réfraction *via* la courbe d'étalonnage tracée auparavant pour un milieu réactionnel et un soluté donnés). La précision de la mesure de l'indice de réfraction est de 0,0005, la précision sur la détermination de la concentration dépendant ensuite de l'influence du réactif que l'on cherche à doser sur l'indice de réfraction du milieu.

Figure II-4 : Réfractomètre d'Abbe (Carl-Zeiss Jena), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

II. 1. 2. Caractérisation structurale

Les deux méthodes de caractérisation structurale employées lors de cette étude mettent en jeu des interactions entre un rayonnement et la matière, permettant de connaître soit la nature des atomes présents dans l'échantillon dans le cas de la spectroscopie XPS, soit la nature des liaisons chimiques dans le cas de la spectroscopie infrarouge (FTIR). Ces méthodes seront utilisées dans ce travail d'une part, pour caractériser l'interface entre les matrices organique et minérale au sein d'échantillons hybrides et d'autre part, pour analyser les diverses réactions de réticulation et de greffage.

II. 1. 2. A. Spectrométrie de photo-électrons rayons X (*XPS*)

Principe de la mesure

Le principe général des méthodes spectrométriques est basé sur l'interaction entre un faisceau incident et le matériau analysé, qui réagit en émettant des particules. Ces particules sont collectées par le détecteur et on obtient, après traitement des données, un spectre représentant l'intensité des particules réémises en fonction de leur énergie.

Dans le cas de la spectrométrie XPS, la particule incidente est un photon X et la particule collectée est un électron (photoélectron ou électron Auger). Lors de l'émission d'électrons par l'échantillon, il y a une importante perte d'énergie, les électrons réémis sont de faible énergie. Ainsi, les photons incidents peuvent généralement pénétrer dans l'échantillon jusqu'à une profondeur de 10 µm, mais seuls les électrons émis par des atomes situés à moins de 10 nm de la surface de l'échantillon peuvent être analysés. On a ici affaire à une méthode d'analyse d'extrême surface.

On obtient un spectre représentant un nombre d'électrons émis (en coups par seconde) en fonction de l'énergie de ces électrons (en eV). L'énergie du photoélectron réémis est caractéristique des éléments présents dans les premières couches atomiques. L'intensité du pic, au facteur de sensibilité F_i près, permet d'obtenir des informations quantitatives sur la composition chimique en surface d'un échantillon [179]. Le rendement de la mesure −c'est-à-dire le nombre de coups par seconde générés par un élément de l'échantillon par rapport au nombre de photons émis − dépend de l'énergie des électrons incidents (ici, des photons d'une source monochromatique), de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface de l'échantillon (dans la mesure du possible, cet angle doit se rapprocher de 90°) et de la nature des atomes. En effet, selon l'atome analysé, la section efficace d'ionisation pour un niveau d'énergie donnée diffère. Les énergies de liaison des atomes

d'hélium et d'hydrogène étant trop basses, on ne peut pas observer les pics correspondants à ces éléments, ils ne peuvent donc pas être caractérisés par cette méthode.

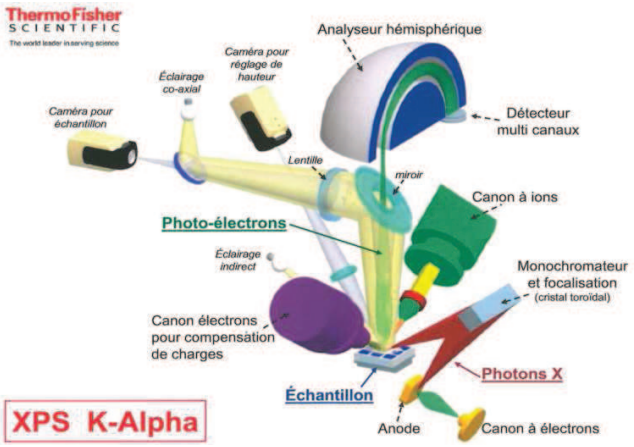


Figure II-5 : Schéma de fonctionnement de l'appareillage XPS K-Alpha (Thermo-Scientific)[51].

Appareillage et paramètres de la mesure

L'appareillage utilisé est le spectromètre XPS K-Alpha (Thermo-Scientific), équipé d'une source de photons-X Al Kα, d'énergie 1486,6 eV (Figure II-6). La limite de détection de cette méthode est de l'ordre de 0,1 à 0,3 $\%_{at}$ et la précision est de l'ordre de 2 $\%_{at}$.

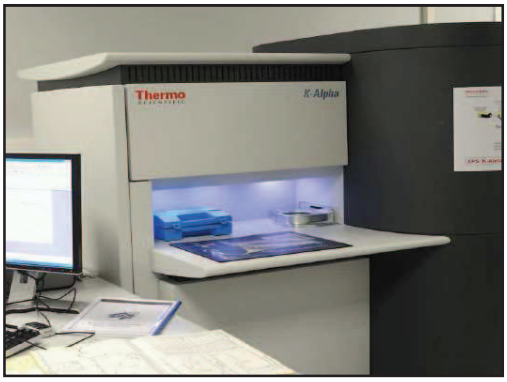


Figure II-6 : Spectromètre XPS K-Alpha (Thermo Scientific), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

Il est nécessaire d'effectuer l'analyse XPS sous ultravide (pression inférieure à 10^{-6} Pa), pour obtenir un signal suffisant : on évite ainsi que les électrons soient dispersés par un gaz résiduel et on évite toute pollution à la surface des échantillons. Les échantillons doivent donc être dégazés en antichambre durant 24 h avant l'analyse, à température ambiante. Les échantillons n'étant pas conducteurs, l'accumulation de charges positives à la surface des échantillons, qui auraient pour effet un décalage des pics vers de plus grandes énergies, doit être compensée [180]. La mesure est donc réalisée sous un flux d'électrons de basse énergie (argon) pour obtenir une charge négative uniforme à la surface de l'échantillon, qui est ensuite aisément corrigée lors du traitement de données.

[51] *http://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/product/k-alpha-x-ray-photoelectron-spectrometer-xps-system.html*

Les échantillons sont tout d'abord analysés de manière « globale », afin de détecter tous les éléments qui pourraient se trouver à leur surface. A l'issue de l'analyse de ces spectres globaux (analyse de 5 scans), les éléments qui ont été détectés sont à nouveau analysés de manière plus précise (analyse de 8 scans). Une fois obtenus les pics correspondants à chacun des éléments, leur proportion atomique est calculée *via* la surface des pics et le facteur de sensibilité F_i.

II. 1. 2. B. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*)

Principe de l'analyse

Lors de cette analyse structurale, les particules incidentes sont des photons qui peuvent être absorbés par le milieu traversé. L'absorption du photon est possible si les niveaux d'énergie de l'onde et du milieu traversé par cette onde vérifient certaines règles dites « *« règles de sélection ».* Les molécules passent alors d'un état d'énergie « bas » à un état d'énergie supérieur. En fonction de l'énergie de la radiation incidente, différentes énergies de liaison de la molécule peuvent être modifiées. Dans le cas de l'infrarouge (IR), c'est-à-dire pour des longueurs d'ondes de l'ordre du micromètre, ce sont les énergies vibrationnelles et rotationnelles des liaisons de la molécule qui sont affectées [181].

Les liaisons entre atomes peuvent être représentées par des mouvements de translation, de rotation et de vibration. Les fréquences de ces différents mouvements dépendent des masses et des forces de liaisons entre atomes, ainsi que du mode de déformation ou d'élongation [182]. Il est ainsi possible d'obtenir des spectres infrarouges sur lesquels les fréquences des pics correspondent à des liaisons bien précises. Les fréquences des pics observés peuvent alors être associés à des liaisons entre atomes, permettant ainsi d'identifier les groupes fonctionnels responsables des absorptions observées dans le matériau caractérisé. On notera que les forces de liaison entre deux atomes ne sont pas constantes, elles dépendent également de l'environnement proche de ces atomes. On considère jusqu'à 3 liaisons l'influence de l'environnement, qui peut avoir pour effet un déplacement chimique des pics δ de plusieurs cm^{-1}.

Appareillage

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectroscope Tensor 27 (Bruker®)[52], équipé d'un cristal de Germanium (Pike Technology®) et d'un accessoire Pike MIRacle, permettant des mesures en mode réflexion totale atténuée (ATR) (Figure II-7). L'analyse IR, pratiquée dans notre cas grâce au logiciel Opus (Bruker Optics), n'est que qualitative [39].

Figure II-7 : Tensor 27 (Bruker) pour l'analyse par spectroscopie IR, appareillage de PERSEE-MINES ParisTech.

[52] *http://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/tensor/*

L'analyse est effectuée en 16 scans entre 4000 et 700 cm^{-1}après correction du bruit de fond. Cette gamme de nombre d'ondes correspond à l'énergie des IR moyens, les énergies mesurées correspondent donc aux modes de rotation-vibration des liaisons. Les échantillons sont analysés sous forme de poudre après un broyage dans un mortier avec un pilon en agate.

II. 1. 3. Analyses des propriétés texturales

Les aérogels sont définis par deux milieux : leur squelette solide et leur réseau poreux. Chacun de ces milieux peut être caractérisé par différentes méthodes physiques et chimiques, à différentes échelles. Dans le domaine des aérogels, les méthodes de caractérisation traditionnelles doivent être appliquées avec précaution car elles ont habituellement été développées pour des matériaux plus « classiques », les propriétés particulières des aérogels pouvant fausser l'interprétation de certains résultats. Etant donné leur nature complexe, il s'avère souvent nécessaire d'associer plusieurs méthodes de caractérisation pour décrire texturalement les aérogels de manière assez précise. La Figure II-8 représente schématiquement les différentes zones dont est constitué le matériau poreux étudié, ainsi que les méthodes et les caractéristiques associées à chacune de ces zones.

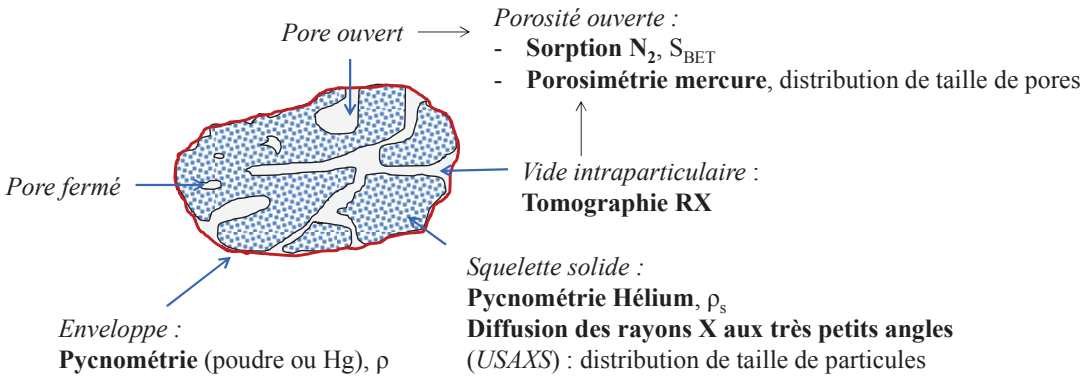


Figure II-8 : Représentation schématique d'un échantillon poreux (d'après [183]), principales méthodes de caractérisation et caractéristiques texturales associées à chaque zone de l'échantillon.

Ce matériau comporte une grande majorité de pores ouverts mais également des pores fermés, ces derniers n'étant pas accessibles aux liquides ou aux gaz. Ces pores peuvent être classés en trois catégories selon leur taille caractéristique, d'après la classification IUPAC [184] : les macropores, de taille caractéristique supérieure à 50 nm, les mésopores, compris entre 2 et 50 nm et enfin les micropores de taille inférieure à 2 nm. La porosité ouverte du matériau (pores ouverts et vide intraparticulaire) peut être classiquement caractérisée *via* un isotherme de sorption de gaz (généralement l'azote), qui permet d'évaluer notamment la surface spécifique S_{BET}. Elle peut également être caractérisée par porosimétrie mercure, méthode qui permet de décrire la distribution de la taille des pores. Le réseau solide peut pour sa part être caractérisé *via* des mesures de pycnométrie hélium donnant accès à la masse volumique de squelette ρ_S, tandis que le volume de l'enveloppe est caractérisé *via* des mesures de pycnométrie à poudre ou au mercure. L'observation des aérogels par microscopie électronique à balayage ou par tomographie aux rayons X (pour les plus grands éléments) permet également de décrire qualitativement certains éléments de texture de ces matériaux poreux. L'association de l'ensemble de ces méthodes de caractérisation permet de dresser un portrait-robot assez précis de la texture interne du matériau, à la fois en ce qui concerne la morphologie de la phase solide et le réseau poreux.

II. 1. 3. A. Masses volumiques

Masse volumique apparente

La masse volumique apparente d'un échantillon est définie par le rapport entre sa masse (g) et le volume (cm^3) de son enveloppe géométrique. La caractérisation de cette masse volumique apparente peut être réalisée selon différentes méthodes.

Dans le cas d'échantillons de forme régulière, telle que les cylindres qui seront utilisés pour les caractérisations mécaniques et thermiques (que l'on qualifiera de disques pour les cylindres de faible épaisseur utilisés pour les caractérisations thermiques), il suffit de mesurer la masse *m* de l'échantillon avec une balance de précision et ses dimensions (diamètre *D* et hauteur *h* dans le cas de cylindres) grâce à un pied à coulisse (précision à 0,1 mm) pour calculer son volume d'enveloppe (*V*), permettant d'en déduire la masse volumique apparente ρ ($g.cm^{-3}$) selon le calcul suivant.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{(D/2)^2 \times h \times \pi}$$ **Équation II-3**

Dans le cas d'échantillons de forme irrégulière, la mesure du volume est plus délicate. On peut alors employer deux méthodes dites de pycnométrie, basées toutes deux sur la mesure d'une différence de volume.

Pycnométrie mercure

A basse pression, le mercure (un liquide non-mouillant) ne pénètre pas dans la porosité ouverte de l'échantillon. Comme le montre la Figure II-9 ci-dessous, la mesure de la masse volumique apparente de l'échantillon nécessite trois mesures successives.

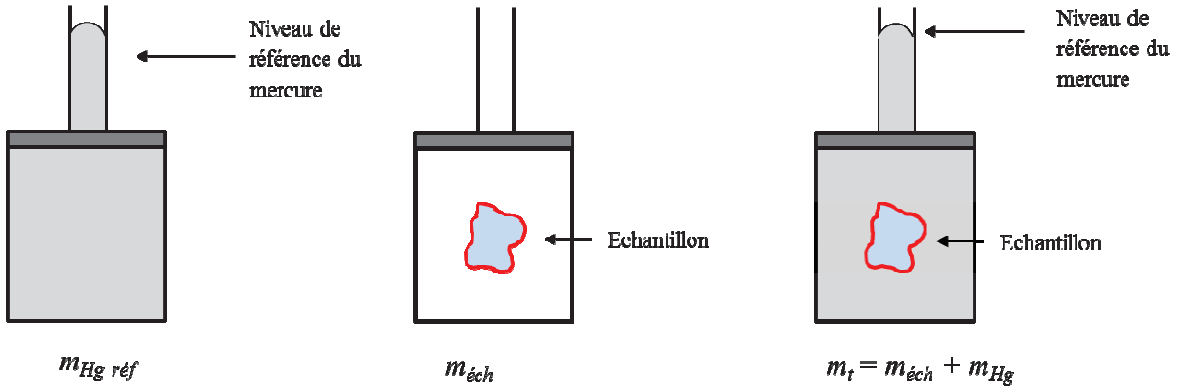


Figure II-9 : Schéma du pycnomètre mercure aux trois étapes de mesure.

Tout d'abord, le dilatomètre est rempli de mercure (Hg) jusqu'au niveau de référence. La masse totale « de référence » $m_{Hg\ réf}$ est alors mesurée. Ensuite l'échantillon est introduit dans le système vide (sans mercure) et la masse $m_{éch}$ est mesurée. Dans un troisième temps, le pycnomètre contenant toujours l'échantillon est rempli de mercure jusqu'au niveau de référence et la masse est mesurée à nouveau (m_t). Un léger vide est appliqué dans le dilatomètre lors du remplissage par le mercure pour remplir correctement le dilatomètre, sans pour autant dégrader l'échantillon.

Le volume total est identique lors des première et 3ème étapes, le calcul consiste alors à évaluer le volume de l'échantillon *via* le volume de mercure « manquant » entre ces deux étapes.

$$V_{éch} = \frac{m_{Hg\ réf} - (m_t - m_{éch})}{\rho_{Hg}} = \frac{m_{Hg\ réf} - m_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$ **Équation II-4**

avec :

- $V_{éch}$ le volume de l'échantillon,
- $m_{Hg\ réf}$ la masse de référence de mercure remplissant seul le dilatomètre jusqu'au niveau de référence,
- $m_{éch}$ la masse de l'échantillon,
- m_{Hg} la masse du mercure remplissant le dilatomètre en présence de l'échantillon,
- m_t la masse totale égale à $m_{éch} + m_{Hg}$,
- ρ_{Hg} la masse volumique du mercure, soit 13,53 g.cm^{-3}.

On obtient ainsi la masse volumique apparente ρ de l'échantillon.

$$\rho = \frac{m_{éch}}{V_{éch}} = \frac{m_{éch} \times \rho_{Hg}}{m_{Hg\ réf} - (m_t - m_{éch})}$$ **Équation II-5**

Les mesures de masse volumique par pycnométrie mercure ont été effectuées sur l'appareil Macropore Unit 120 (CE Instruments Macropore, Carlos Erba) au laboratoire Charles Coulomb (L2C) de l'Université de Montpellier II.

Pycnométrie à poudre

L'appareillage utilisé est le pycnomètre à poudre Géopyc 1360 (Micromeritics)[53]. La poudre utilisée pour cette caractérisation est le DryFlo®[54] (Micromeritics), composé de microsphères de céramique et de graphite de granulométrie hétérogène (de 40 à 230 µm), non volatile ni toxique. On mesure tout d'abord le volume de cette poudre placée dans un tube, dans lequel avance un piston de même taille que le diamètre intérieur du tube (*D*). Le déplacement l_0 du piston dans le tube est relevé à la compression de la poudre seule soumise à une force de tassement prédéfinie. On pèse ensuite l'échantillon sous forme fragmentée et on le place dans le tube avec la poudre que l'on a préalablement caractérisée, en prenant garde « d'envelopper » correctement l'échantillon avec le DryFlo®. La mesure du déplacement *l* du piston dans le tube est à nouveau effectuée. Connaissant la différence de déplacement longitudinal du piston dans le tube à une certaine force de tassement exercée sur le DryFlo®, sans puis avec l'échantillon ; et connaissant le diamètre du tube *D*, il est aisé de calculer le volume de l'enveloppe de l'échantillon :

$$V = \left(D/_2\right)^2 \times (l - l_0) \times \pi$$ **Équation II-6**

L'équation II-3 ci-dessus permet ensuite d'obtenir la masse volumique apparente de l'échantillon.

D'un point de vue pratique, la mesure du déplacement du piston dans le tube du Géopyc est effectuée avec un diamètre intérieur de tube et de piston de 19,1 mm, permettant d'évaluer des échantillons d'environ 1 à 2 cm^3 de volume. La force de tassement sélectionnée est de 20 N, ce qui permet d'évaluer correctement le volume d'échantillons légèrement compressibles, le cycle de compression est répété 5 fois pour chaque mesure.

---

[53] *http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/GeoPyc-1360-Envelope-Density-Analyzer.aspx*

[54] Fiche de sécurité de la poudre « DryFlo® » :*http://www.micromeritics.com/library/Material-Safety-Data-Sheets.aspx*

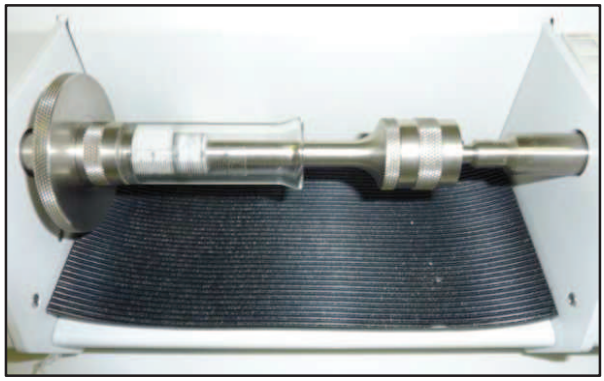


Figure II-10 : Pycnomètre à poudre Géopyc (Micromeritics) : piston et tube de 19,1 mm avec poudre DryFlo® lors de la mesure du volume « blanc », appareillage de PERSEE-MINES ParisTech.

Masse volumique du squelette solide

Principe de la mesure

Grâce à la très petite taille de l'atome d'hélium[55] et du fait que ce gaz ne s'adsorbe pas sur une surface solide à température ambiante, la pycnométrie hélium (He) rend possible la mesure du volume du squelette solide [185]. La méthode d'analyse consiste en l'injection d'un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, suivie d'une détente de ce gaz dans la cellule de mesure en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette cellule (Figure II-11).

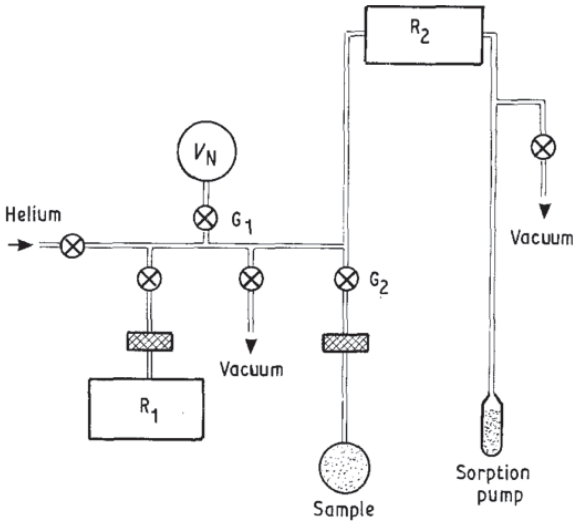


Figure II-11 : Représentation schématique du circuit gazeux pour la mesure de masse volumique du squelette solide par pycnométrie hélium [186]**.**

Cela permet tout d'abord de connaitre le volume de la cellule de mesure. L'opération est répétée en introduisant l'échantillon dans la cellule de mesure.

[55] Une petite partie du volume reste inaccessible même pour ces atomes de petite taille. Ce volume est lié au plus petit chemin « d'approche » h_{He} qui est de l'ordre de 0,05 nm. La pycnométrie hélium néglige donc le volume contenu dans les pores les plus petits, ainsi que dans les pores fermés, dont on considèrera la fraction volumique comme négligeable pour nos matériaux.

L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir les relations suivantes :

$$\mathbf{V_T} = \mathbf{V_N} \times \left(\frac{\mathbf{P_1}}{\mathbf{P_1'}} - \mathbf{1}\right) \qquad \text{Équation II-7}$$

$$\mathbf{V_S} = \mathbf{V_N} \times \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{P_2}}{\mathbf{P_2'}}\right) + \mathbf{V_T}) \qquad \text{Équation II-8}$$

avec :

- V_T le volume de la cellule de mesure,
- V_N le volume de l'enceinte de référence,
- P_1 la pression initiale du gaz,
- P'_1 la pression dans l'appareillage une fois la cellule remplie,
- V_S le volume du squelette solide de l'échantillon,
- P_2 la pression du gaz avant l'injection dans la cellule de mesure contenant l'échantillon,
- P'_2 la pression du gaz après l'injection dans la cellule de mesure contenant l'échantillon.

Il est ensuite aisé de déduire ρ_S, la masse volumique de squelette du matériau, connaissant le volume de squelette solide V_S et la masse *m* de l'échantillon :

$$\boldsymbol{\rho_S} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{V_S}} \qquad \text{Équation II-9}$$

Appareillage

Les caractérisations par pycnométrie He sont réalisées sur l'appareillage Accupyc 1330 (Micromeritics) au laboratoire Charles Coulomb (L2C) de l'Université de Montpellier II. Les échantillons sont préalablement dégazés durant 48 heures à 70 °C sous vide primaire. Lors de la mesure, la pression de l'hélium est comprise entre 40 et 55 kPa et la précision de la mesure est de l'ordre de 1 Pa. La précision de la mesure du volume atteint 10^{-4} cm^3 pour l'analyse d'un échantillon de 1 cm^3.

Evaluation de la porosité et du volume poreux

Les mesures de masse volumique apparente ρ (*via* la pycnométrie à poudre ou la pycnométrie mercure) couplées aux mesures de masse volumique du squelette solide ρ_S permettent de calculer la porosité apparente ε (*i.e.* la porosité ouverte accessible par pycnométrie He) ainsi que le volume poreux spécifique V_p (en $cm^3.g^{-1}$) des aérogels caractérisés comme suit :

- Porosité

$$\boldsymbol{\varepsilon}\,(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{\rho}}{\boldsymbol{\rho_s}}\right) \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-10}$$

- Volume poreux spécifique

$$\mathbf{V_p} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\rho}} - \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\rho_s}} \qquad \text{Équation II-11}$$

II. 1. 3. B. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation microscopique des échantillons à une échelle suffisamment petite permet d'appréhender la texture des réseaux mésoporeux et solide. La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des deux méthodes (avec la microscopie électronique à transmission ou MET) les plus utilisées pour l'observation microscopique des matériaux de type aérogels.

Principe

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires réémis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Pour être détectés, les électrons réémis doivent avoir suffisamment d'énergie pour pouvoir sortir de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépendent de l'énergie des rayonnements. Cette énergie dépend elle-même de la tension d'accélération et de l'intensité du courant (taille du spot, diaphragme) et des numéros atomiques des éléments présents dans l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le flux d'électrons diffuse peu et génère un volume d'interaction (appelé « poire d'interaction ») (Figure II-12).

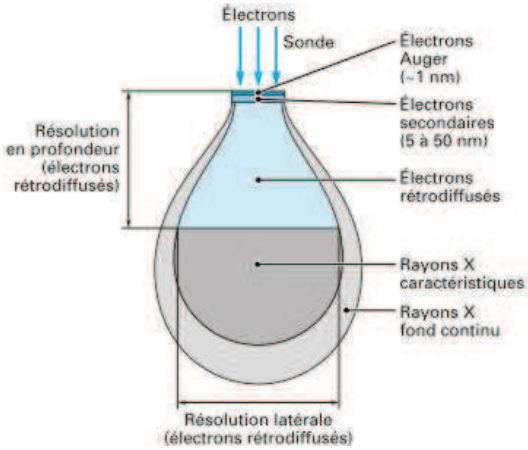


Figure II-12 : ‹‹ Poire d'interaction ››, représentation schématique des signaux principaux dans le MEB et le MET, avec l'indication de leur provenance dans l'échantillon [187].

Les électrons rétrodiffusés (*EBSD : electron back scattered diffusion)*, sont des électrons primaires qui ont subi une ou plusieurs collisions élastiques avec le noyau des atomes. Du fait de leur grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur relativement importante (parfois jusqu'à 300 nm) et la résolution de l'image est moins bonne qu'en électrons secondaires. Cette analyse donne des informations sur la nature des atomes rencontrés : plus les éléments rencontrés ont un numéro atomique élevé, plus le rendement (c'est-à-dire la fraction des électrons du faisceau qui sont effectivement rétrodiffusés) sera élevé et plus la surface observée apparaitra selon une teinte claire sur la micrographie[56].

[56] L'analyse élémentaire habituellement réalisée par le biais du détecteur EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) n'est pas pertinente dans le cadre de notre étude. Elle ne permet pas de détecter les atomes d'hydrogène (H) ni de distinguer correctement les éléments de faible numéro atomique, en particulier les atomes de carbone (C), d'azote (N) et d'oxygène (O). Or les matériaux caractérisés au cours de notre étude seront principalement composés de ces quatre éléments et de silicium (Si).

Les électrons secondaires ont pour leur part une énergie inférieure à celle des électrons du faisceau. De manière arbitraire, la frontière entre émissions secondaire et rétrodiffusée est fixée à 50 eV. Ces électrons sont émis dans une zone proche de la surface de l'échantillon (généralement jusqu'à 50 nm de profondeur), ce qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon avec une grande précision. On utilisera quasi-uniquement ce mode de détection dans le cadre de cette étude.

Appareillage et paramètres de mesure

Les observations morphologiques ont été réalisées au CEMEF (MINES ParisTech, Sophia Antipolis), sur un MEB FEG (*field emission gun)* Supra 40 (Zeiss) équipé d'une colonne Gemini (Figure II-13).La résolution maximale du MEB dont on dispose est théoriquement de l'ordre de 1 nm, cependant les échantillons électriquement très isolants de ce travail ne permettent généralement pas de dépasser une résolution de 10 nm. L'ouverture du diaphragme est de 5,0 mm, la tension d'accélération est de 1,0 kV et le détecteur employé est le SE2 (électrons secondaires).

Figure II-13 : MEB Supra40 (Zeiss), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

Métallisation des échantillons

L'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Dans le cas d'un échantillon conducteur, tel qu'un métal, ces charges sont aisément évacuées de la surface de l'échantillon. En revanche, dans le cas d'un échantillon isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective. Il est donc nécessaire de déposer une couche très mince d'un élément conducteur à la surface de l'échantillon en procédant à sa métallisation. Ceci consiste ici en un dépôt de fines particules d'or-palladium (formation d'une couche d'environ 20 nm) avec le métalliseur *Fine Coat Ion sputter* JFC-1100 (JEOL®), ou de platine (couche d'environ 7 nm) avec le métaliseur Q150 T ES (Quorum®), sous argon. De plus, il est préférable que l'échantillon soit suffisamment fin voire étudié sous forme pulvérulente, pour créer un contact entre la surface métallisée et le support permettant d'évacuer les charges.

II. 1. 3. C. Tomographie rayons X

L'analyse par tomographie aux rayons X (RX) a initialement été développée pour l'imagerie médicale dans les années 1970, avant de connaître un essor pour des applications industrielles dans les années 1990 [188]. Les images 2D obtenues par microscopie optique ou électronique ne permettent pas d'observer la structure « interne » d'un matériau optiquement opaque sans l'endommager. En revanche, la tomographie est une technique d'analyse non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'échantillon en 3 dimensions.

Principe

Le principe de la tomographie RX repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière [189]. L'échantillon est placé sur la trajectoire d'un faisceau de rayons X (polychromatique ou monochromatique). Une partie des RX est absorbée tandis qu'une autre partie est transmise et convertie en lumière visible grâce à un scintillateur, puis est à son tour enregistrée par une caméra. Cela correspond ainsi à une projection de l'échantillon pour une position angulaire. L'échantillon est ensuite tourné d'un pas de rotation sur 180° et une projection est enregistrée à chaque position angulaire (Figure II-14). L'ensemble des projections (appelé scan) est utilisé pour reconstruire mathématiquement l'image 3D de l'échantillon en niveaux de gris. Ces niveaux de gris, donc les contrastes entre différentes zones de l'échantillon, sont liés aux différents coefficients d'absorption, qui dépendent eux-mêmes de la densité et du numéro atomique des éléments composant le milieu traversé, ainsi que de l'énergie des RX incidents.

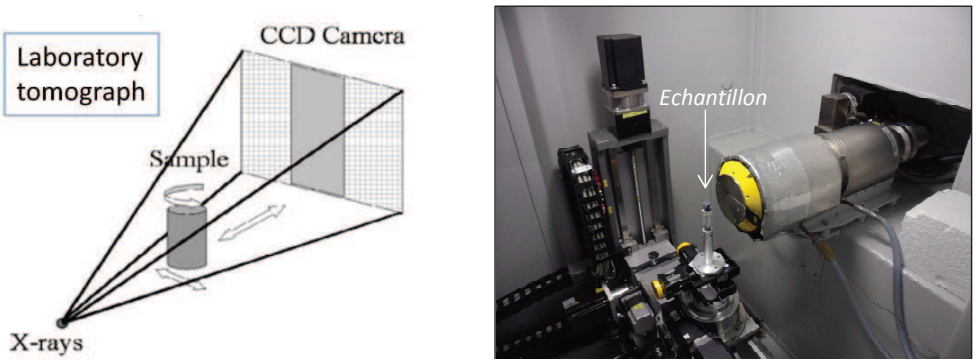


Figure II-14 :Schéma de principe d'un tomographe de laboratoire [189] **et photographie d'un échantillon de 1×1×1 cm^3 dans le tomographe v|tome|x s, *Phoenix x-ray*®, MATEIS[57], INSA Lyon.**

D'après la loi de Beer, l'atténuation des rayons X par la matière obéit à :

$$\mathbf{I_x = I_o \times e^{-\mu x}} \qquad \textbf{Équation II-12}$$

avec :
- I_x l'intensité transmise par une épaisseur x de matière,
- I_o l'intensité incidente,
- μ le coefficient linéaire d'extinction (m^{-1}),
- x l'épaisseur de matière traversée par le rayonnement (m).

Le coefficient linéaire d'extinction est lié à la nature chimique des éléments traversés par la relation :

$$\boldsymbol{\mu = \sum_{i=1}^{n} N_i \sigma_i} \qquad \textbf{Équation II-13}$$

avec :
- N_i la densité atomique de l'élément i,
- σ_i sa section efficace, qui représente le nombre d'interactions par unité de volume, par atome de la cible et par particule incidente.

[57] MATEriaux : Ingénierie et Science : *http://mateis.insa-lyon.fr/fr*

L'atténuation des rayons X se fait selon trois processus, qui décrivent les évènements susceptibles de survenir qui empêcheraient le photon X d'atteindre le détecteur. Le premier est la diffusion cohérente (ou élastique) : le faisceau change de direction après interaction avec des atomes du matériau, sans perte d'énergie et sans modification de la longueur d'onde. Le deuxième est la diffusion incohérente ou inélastique : le faisceau dévie légèrement par rapport à sa direction incidente, avec transfert d'énergie (excitation, ionisation, …). Le troisième processus est l'absorption d'un photon incident suivie de l'éjection d'un électron (ou d'un photon).

Dans le cas de tomographes pour des applications industrielles, le détecteur et la source de rayons X restent fixes tandis que la pièce tourne sur elle-même autour d'un axe vertical. En ayant recours à un logiciel d'analyse d'images, il est théoriquement possible de quantifier la proportion des différentes phases en présence, la connectivité et la taille des éléments, tels que des fibres, des pores ...

Appareillage

Les analyses par tomographie RX ont été effectuées sur l'appareillage Phoenix x-ray v|tome|x s (GE)[58] associé au logiciel de reconstruction d'image phoenix datos|x 2.0[59], au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Le logiciel d'analyse d'images employé est le logiciel ImageJ,.

Une étape de calibration des détecteurs précède l'analyse : tout d'abord sans faisceau puis avec le faisceau et sans l'échantillon. Il est alors important de bien régler l'intensité, pour avoir suffisamment de signal sans saturer les détecteurs. Les différents paramètres de mesure sont les suivants :

- Faisceau RX: voltage à 80 kV et courant à 280 µA.
- Temps d'analyse : pour chaque position angulaire, 5 images sont réalisées avec un temps de pause de 500 ms par image, ce qui représente environ 50 min pour une analyse complète.
- Résolution spatiale : pour un échantillon de 1 cm^3, la résolution est de 5 µm, la limite étant imposée par la distance minimale à respecter entre l'échantillon et le détecteur. Il est donc important de n'analyser que des échantillons de petites tailles pour atteindre une résolution spatiale assez basse.
- Résolution en densité (aussi appelée « résolution en opacité ») : le plus petit écart appréciable entre deux zones de masses volumiques différentes est généralement compris entre 0,5 et 1 %. Ainsi, plus les échantillons présentent des phases de densité différente, meilleur sera le contraste.

II. 1. 3. D. Adsorption/désorption d'azote

La caractérisation par sorption de gaz, ici du diazote (N_2), met en jeu l'interaction entre le gaz à sa température de liquéfaction (77 K pour N_2) et l'adsorbant. Un échantillon est exposé à un changement de pression du gaz d'analyse. Dans un premier temps, lorsque la pression augmente, l'interaction entre le gaz et l'adsorbant a pour effet une adsorption d'une quantité caractéristique du gaz à la surface de l'échantillon. A l'équilibre et à une température donnée T, cette quantité est fonction de la pression relative du gaz :

$$\mathbf{P_r = P/P_0}$$

avec P la pression partielle et P_0 la pression de saturation à la température T.

[58] *http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computed-tomography/vtomex-s.html*

[59] *http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computed-tomography/datosx-ct-software.html*

De manière similaire, lorsque la pression diminue, la désorption du gaz a lieu. On obtient ainsi un isotherme d'adsorption-désorption, pour lequel on considère que le système (constitué de l'adsorbant, *i.e.* l'échantillon, de l'azote gazeux et de l'azote adsorbé), est à l'équilibre en chaque point. Une fois tracés les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, les données brutes donnant le volume d'azote adsorbé en fonction de P_r, peuvent être utilisées afin de déterminer la surface spécifique, la distribution de taille de (méso-)pores (DTP) et le volume poreux spécifique.

Classification des isothermes

L'allure des isothermes de sorption physique est révélatrice des caractéristiques texturales du matériau étudié. Elle permet d'apporter des informations sur la présence d'une micro, méso et/ou macroporosité. L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en six types, décrite par l'IUPAC [190] (à gauche Figure II-15).

L'isotherme d'adsorption du type I, présentant une pente raide à de faibles pressions, correspond à une condensation du gaz dans un échantillon microporeux. Les isothermes de type II et III correspondent à des adsorbants non poreux ou macroporeux avec une adsorption multimoléculaire, respectivement sur une surface mouillante (II) ou non mouillante (III). Les isothermes de type IV et V, présentant une boucle d'hystérèse, révèlent une condensation capillaire, non réversible, dans un échantillon mésoporeux, sur une surface respectivement mouillante (VI) et non mouillante (V). La position de la boucle d'hystérèse est alors un indicateur de la taille des mésopores : plus elle est située à P_r élevée, plus les mésopores sont de grandes dimensions. L'isotherme de type VI est observé dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre et est représentatif d'un matériau très ordonné.

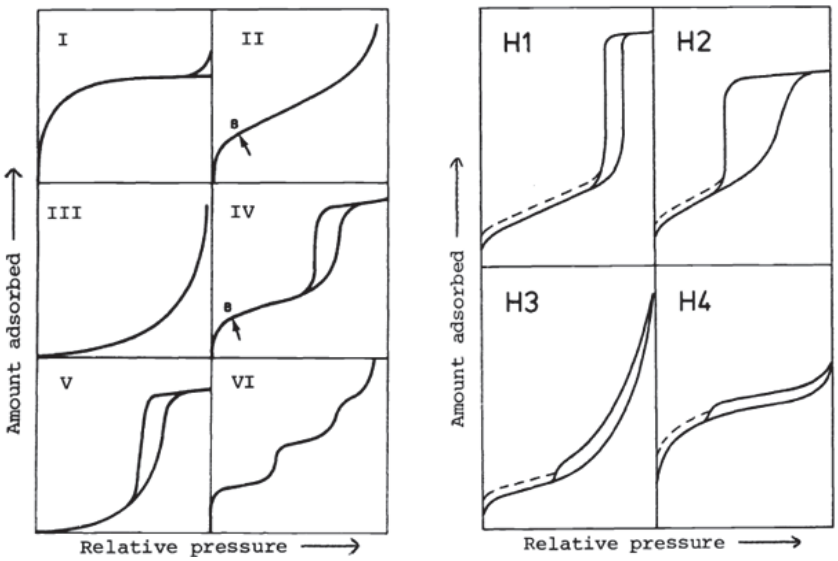


Figure II-15 : Types d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote (à gauche) et les différentes formes de boucles d'hystérèse (à droite) selon la recommandation IUPAC [190].

En fonction de l'allure de la boucle d'hystérèse, il est possible d'obtenir des informations plus précises sur la texture mésoporeuse. D'après la classification IUPAC, on peut distinguer 4 types de boucles (à droite Figure II-15). Le type H1 correspond à des adsorbants avec une distribution étroite de taille de pores uniformes. Le

type H2 est signe d'un réseau de pores interconnectés de différentes tailles et formes. Les types H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II : H3 peut être associé à des agrégats de particules lamellaires tandis que H4 est observé pour des adsorbants microporeux en feuillets.

Calcul de la surface spécifique (S_{BET})

La mesure de la surface spécifique S_{BET} est réalisée par la méthode BET sur la branche d'adsorption d'azote [191,192]. Cette méthode, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller [193] s'appuie sur la théorie de Langmuir, qui décrit un phénomène de chimisorption monomoléculaire et étend le mécanisme à un phénomène de physisorption multimoléculaire. On obtient alors une relation entre la quantité de gaz adsorbée dans la monocouche par quantité d'adsorbat et la pression d'équilibre relative P_r.

A partir des données de l'isotherme d'adsorption, le calcul de la surface spécifique est appliqué entre les pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3, plage sur laquelle l'isotherme d'adsorption est quasi-linéaire. L'équation connue sous le nom d'équation BET permet d'estimer la valeur de la capacité de la monocouche V_m, c'est-à-dire la quantité d'adsorbat nécessaire à la couverture complète de la surface avec une seule couche de molécules :

$$\frac{P_r}{(P_0 - P_r) \times V} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P_r}{P_0}$$ **Équation II-14**

avec :
- P_r la pression relative,
- P_0 la pression de saturation à 77 K,
- V le volume total adsorbé à P_0,
- V_m la quantité de gaz adsorbé à la pression P_r,
- C un paramètre constant dépendant de l'interaction entre la surface et l'adsorbat.

Connaissant V_m, la surface spécifique est ainsi calculée :

$$S_{BET} = V_m \times N_a \times \sigma$$ **Équation II-15**

avec :
- N_a la constante d'Avogadro,
- σ la section de surface de la molécule de N_2 (0,162 nm²) [192].

Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution de tailles de pores

La distribution de taille des mésopores peut être estimée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, communément appelée méthode BJH [194]. Cette méthode s'applique sur la branche de désorption de l'isotherme et repose sur l'application de l'équation de Kelvin :

$$r_M = \frac{2\gamma \times V_{L,mol}}{R_G \times T \times \ln(P_r)} = \frac{-0{,}415}{\ln(P_r)}$$ **Équation II-16**

avec :
- r_M le rayon du ménisque formé par un liquide complètement mouillant,
- γ la tension de surface du liquide condensé (8,85 $m.Nm^{-1}$),
- $V_{L,mol}$ son volume molaire (34,71 $cm^3.mol^{-1}$),
- R_G la constante des gaz parfaits,
- T la température (77 K),
- P_r la pression relative.

Ce calcul s'appliquant sur la branche de désorption, il faut prendre en compte l'épaisseur *t* de la multicouche déjà adsorbée dans les pores à la pression P_r pour déterminer la taille des pores r_p :

$$\mathbf{r_p = r_M + t} \qquad \text{Équation II-17}$$

La méthode BJH repose également sur un certain nombre d'hypothèses, telles qu'une texture poreuse indéformable et une adsorption multimoléculaire se produisant sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane. Il est ainsi possible de reconstruire la distribution de tailles de pores (DTP) à partir de la pression relative.

Remarque :

Pour le cas de matériaux de type aérogels et présentant une porosité très importante (> 90 %), Scherer [195] et Reichenauer [196] ont démontré que l'analyse par sorption d'azote ne permettait pas de détecter le volume poreux complet (calculé théoriquement à l'aide de la masse volumique apparente et de la masse volumique du squelette solide). Les volumes poreux sont alors (parfois très) largement sous-estimés et la distribution de taille de pores est sérieusement erronée. Cela est dû à la contraction et à l'éventuelle déformation plastique du réseau compressible, due aux forces capillaires intenses exercées par l'azote dans les pores. La correction des données de cette analyse nécessiterait un temps d'équilibre bien plus long à chaque pas d'analyse, ce qui pourrait mener par exemple à des temps d'analyse de 150 heures pour un échantillon d'aérogel de 50 mg [196].

Appareillage et conditions de mesure

Les analyses par adsorption d'azote à 77 K sont réalisées avec un appareil ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosymetry System*) de Micromeritics, au CEMEF MINES ParisTech à Sophia Antipolis (Figure II-16). Les branches de sorption sont composées chacune d'une trentaine de points, correspondant à un compromis acceptable entre précision et temps d'analyse.

Figure II-16 : Appareil ASAP 2020 (Micromeritics) comportant deux entrées avec manchons chauffants (à gauche) pour le dégazage des échantillons et une entrée pour l'analyse (à droite), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

La masse des échantillons analysés doit correspondre à l'analyse d'environ 50 m² au minimum, en prenant garde à analyser une quantité de matière suffisamment représentative de l'échantillon et à effectuer une pesée très précise de ce dernier. Dans le cas d'échantillons présentant une grande surface spécifique tels que les aérogels, une masse d'environ 100 mg est donc classiquement analysée [192].

Conditions de dégazage

Les aérogels sont placés dans une enceinte climatique en conditions « sèches » (20 °C et 20 % d'humidité relative %*HR*) durant 48 h pour limiter l'adsorption d'eau. Les échantillons sont analysés après un dégazage pendant 5 h sous un vide de 10^{-5} mbar et à 100 °C dans le cas des aérogels de polyuréthane, ou à 140 °C dans le cas des aérogels à base de silice, les matrices organiques étant plus sensibles aux hautes températures que les matrices minérales [197].

II. 1. 3. E. Porosimétrie mercure non-intrusive

Dans le cadre de ce travail, cette méthode de caractérisation permet dans un premier temps d'évaluer tout ou partie du volume poreux spécifique, qui correspond à la variation du volume de l'échantillon à la pression maximale de l'essai[60]. Dans un second temps, la distribution de taille de pores des échantillons est déterminée au moyen d'une modélisation de leur comportement mécanique *via* l'identification d'une constante de flambement.

Mécanisme en jeu

La porosimétrie mercure est une méthode classiquement utilisée pour caractériser la texture de matériaux poreux. Cette technique est basée sur le fait que, grâce à sa tension superficielle élevée, le mercure ne pénètre pas spontanément dans un réseau poreux. L'intrusion du mercure dans des pores est obtenue par l'application de pressions croissantes.

L'équation d'intrusion du mercure proposée par Washburn [198] est généralement utilisée pour décrire la pénétration du mercure à des pressions croissantes dans des pores considérés comme cylindriques de plus en plus petits :

$$\mathbf{r_p = -\frac{2 \times \gamma \times \cos\theta}{P}} \qquad \text{Équation II-18}$$

avec :

- r_p le rayon de pores (nm),
- γ la tension de surface du mercure (0,485 $N.m^{-1}$ à 25 °C),
- θ l'angle de contact entre le ménisque du mercure et la surface de l'échantillon (environ 140° [61]),
- P la pression à laquelle le mercure pénètre dans les pores (MPa).

La distribution du volume cumulé des pores en fonction de leur rayon peut alors être établie à partir de la courbe du volume en fonction de la pression. L'application de pressions allant de 10^{-3} à 400 MPa permet de couvrir une gamme de pores allant de 400 µm à quelques Å.

Application de la méthode aux aérogels : porosimétrie Hg non intrusive

Dans le cas des matériaux de type aérogels de silice, qui présentent un très grand volume poreux et sont compressibles, le mécanisme de variation du volume n'est pas l'intrusion de mercure dans les pores.

[60] On estime par cette méthode le volume poreux correspondant aux pores de « grande taille », entre 15 et 300 nm environ [200].

[61] Comme précisé par la suite, la chimie de surface des aérogels est susceptible de modifier cet angle de contact. Une incertitude de 2° mène alors à une erreur de ± 0,045/P, soit 0,045 nm à une pression de 1 MPa.

Schématiquement, il a en effet été démontré qu'avec la plupart des aérogels, les pores s'effondrent sous l'effet de la compression isostatique de mercure. Ainsi, il n'est pas possible d'employer l'équation de Washburn avec des matériaux subissant de tels phénomènes d'effondrement. La méthode de caractérisation alternative employée dans le cadre de ce travail, associée à un modèle de flambement d'agrégats, a été élaborée par R. Pirard à l'Université de Liège [199]. Elle constitue désormais une référence pour la caractérisation de la distribution de taille de pores par porosimétrie Hg pour les matériaux de type aérogels.

Ce modèle est basé sur la représentation du réseau poreux par des cellules cubiques de taille variable, avec des arêtes matérialisées comme des barreaux cylindriques. Lors de l'application de la pression de mercure, les cellules cubiques subissent une variation de volume, pouvant théoriquement se produire selon 3 mécanismes : l'écrasement, le flambement ou l'intrusion (Figure II-17). Pour chaque mécanisme, on peut observer un porosigramme d'allure différente et appliquer des lois spécifiques reliant la pression au diamètre des pores.

Remarque :

S'il est possible d'assimiler la microstructure à des arêtes de cubes dans le cas d'aérogels modèles très ordonnés, on peut tout de même remarquer que cette description n'est pas adaptée aux aérogels très isolants étudiés dans le cadre de cette étude, tels que montrés plus haut (*cf.* p. 22). La même méthode est tout de même utilisée par souci de simplicité.

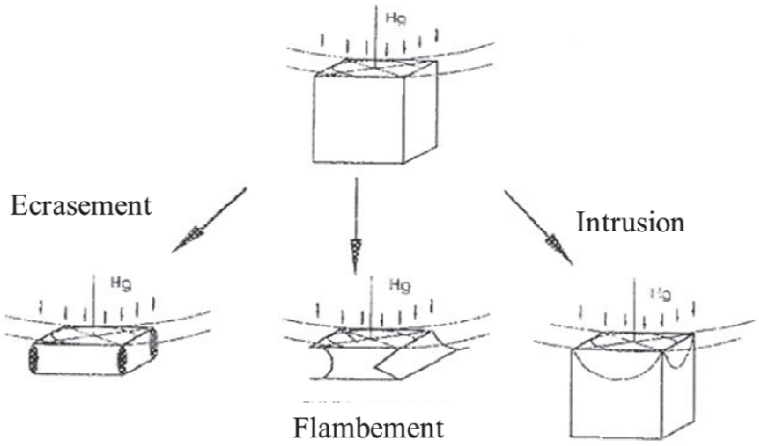


Figure II-17 : Schéma des trois mécanismes considérés pour la variation du volume d'un réseau de pores cubiques [200].

Comme nous l'avons souligné plus haut, certains matériaux peuvent subir une intrusion du mercure, d'autres de la compression seulement, ou encore une compression suivie d'une intrusion. En deçà d'une certaine pression, les matériaux de type aérogels subissent un mécanisme de compression par flambement des arêtes des cubes représentatifs. Il est alors possible de calculer une constante de flambement k_f qui dépend du matériau considéré, qui permettra de reconstruire la distribution de taille de pores (DTP). Le mécanisme retenu pour la contraction du volume est l'effondrement latéral des arêtes à la pression P sous un effort de compression uniaxiale [200], ce qui permet de déterminer une puissance liant la constante de flambement au module de Young des arêtes égale à 0,25, menant à l'équation II-19 ci-dessous.

$$\mathbf{k_f = d \times (n^2 \times \pi^2 \times E)^{0.25}/2}$$ **Équation II-19**

avec :

- k_f la constante de flambement (nm.MPa^{0,25}),
- *d* la dimension caractéristique des agrégats (nm),
- *n* un nombre entier exprimant le mode de flambement,
- E le module de Young (MPa).

Lors de la densification sous contrainte, il est convenu que la pression de mercure isostatique détruit entièrement les pores dont la taille excède une taille L, qui est fonction de la pression P. Les pores de moindre taille ne sont pas affectés. La relation entre L (nm) et P (MPa) est l'équation de flambement.

Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\mathbf{L = k_f/P^{0.25}}$$ **Équation II-20**

La constante de flambement k_f est caractérisée de manière expérimentale pour chaque type de matériau. Sa valeur dépend du module de Young des agrégats composant le squelette solide, du diamètre de ses filaments et de leur arrangement dans l'espace, données qui ne sont pas nécessairement évidentes à caractériser. La plupart des matériaux classiques présente un changement brutal de mécanisme entre la compression et l'intrusion à une pression de transition P_t (Figure II-18). Les équations II-18 et II-20 sont alors valables simultanément au point de transition et permettent un calcul direct de k_f. C'est parfois le cas pour les aérogels de polyuréthane.

Par contre, ce n'est pas le cas des aérogels compressibles de type aérogels de silice dans la plage de pression utilisée. Dans ce cas, il est donc nécessaire de faire appel à une caractérisation supplémentaire. Pour cela, des analyses d'isothermes de sorption d'azote sont réalisées sur les échantillons préalablement densifiés à une pression isostatique P_i donnée. On considère que du point de vue textural, ces échantillons restent identiques au matériau soumis à P_i et leur volume poreux ne varie plus durant l'adsorption d'azote. Il est ainsi possible de déterminer la taille L des plus grands pores subsistant dans l'échantillon pour la pression appliquée P_i. Cette mesure est répétée pour différentes pressions de mercure, permettant ainsi le tracé de P en fonction de L, dont on peut extraire la valeur de k_f.

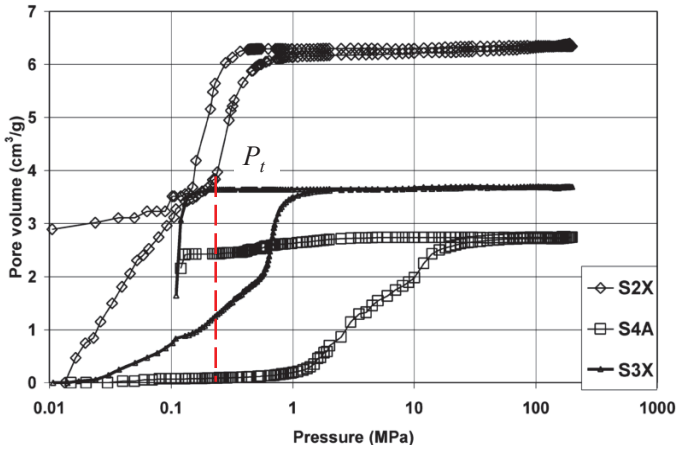


Figure II-18 : Courbe de porosimétrie mercure (variation du volume en fonction de la pression) pour des aérogels de polyuréthane, dont un présente une pression de transition P_t à une pression de 0,2 MPa [198].

Enfin, on peut noter que la taille des pores que l'on peut analyser quantitativement est limitée par la pression maximale de mercure. On l'obtient une fois la constante de flambement caractérisée. Il s'agit d'une limitation concernant les plus petits et les plus grands pores présents dans le réseau.

Appareillage

Les caractérisations par porosimétrie mercure sont également réalisées au laboratoire Charles Coulomb (L2C) de Montpellier sur l'appareillage « Pascal 240 » (CE Instruments) pour une plage de pression allant de 0,1 à 10 MPa (Figure II-19)[62]. Les isothermes de sorption d'azote associées à ces caractérisations sont réalisées au L2C au moyen de l'appareillage ASAP 2000 (Micromeritics).

Figure II-19 : Porosimètre Pascal 240 (Thermo Scientific).

II. 1. 4. Caractérisation hydrique

Le caractère hydrophobe des aérogels élaborés lors de cette étude, en particulier des aérogels de silice ayant subi un traitement de silylation, sera évalué au moyen des mesures de la reprise hydrique et de l'angle de mouillage. Ces caractérisations hydriques permettront de se faire une première idée du comportement des matériaux aux conditions climatiques rencontrées dans un bâtiment et de leur dégradation potentielle dans le temps.

II. 1. 4. A. Reprise hydrique

Principe de la mesure

L'humidité de l'air est caractérisée par son humidité relative (%HR), qui est le rapport entre la masse de vapeur d'eau contenue dans un certain volume d'air humide et la masse d'eau qu'il pourrait contenir au maximum, *i.e.* à la saturation [201]. %HR est donc définie de la façon suivante :

$$\%\mathbf{HR} = \frac{\mathbf{P_{vap}}}{\mathbf{P_{sat}}} \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-21}$$

avec P_{vap} la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air et P_{sat} la pression de vapeur saturante.

D'une manière générale, de l'eau peut être adsorbée par un échantillon poreux par chimisorption (par exemple pour des aérogels de silice, *via* une réaction d'hydroxylation d'un groupement siloxane par une molécule d'eau)

[62] *http://www.thermoscientific.com/en/product/pascal-mercury-porosimeters.html.*

ou par physisorption, c'est-à-dire par adsorption en surface d'une molécule d'eau par liaison H sur un site polaire [202].

Pour quantifier l'eau adsorbée par le matériau, on procède à la mesure de sa reprise hydrique notée r_H, paramètre correspondant au pourcentage massique d'eau adsorbée par le matériau par rapport à sa masse initiale « sèche » et calculée grâce aux mesures de la masse de l'échantillon placé dans une enceinte climatique dans deux conditions climatiques différentes[63] [74].

$$\mathbf{r_H = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100} \qquad \text{Équation II-22}$$

avec :

- m_0 la masse de l'échantillon au point « bas » *i.e.* le point « sec »,
- m_f la masse de l'échantillon au point « haut », *i.e.* le point « humide ».

Appareillage et conditions de mesure

Dans ce travail, les mesures sont systématiquement réalisées à pression atmosphérique. Les échantillons sont placés en enceinte climatique (chambre de simulation environnementale MKF 230, Binder[64]), à une humidité relative et une température contrôlées (Figure II-20). La masse des échantillons est mesurée une première fois après un séjour de 48 heures dans la chambre d'essai climatique à 20 % d'humidité relative (HR) et 20 °C (masse m_0), représentant le point initial « sec ». Les échantillons sont ensuite pesés après un second séjour de 48 heures dans l'enceinte climatique, à 80 %HR et 30 °C (masse m_f) correspondant au point « humide ».

Figure II-20 : Chambre d'essai climatique MKF 230 (Binder), appareillage de PERSEE-MINES ParisTech.

II. 1. 4. B. Angle de contact

La seconde méthode de caractérisation employée pour étudier les propriétés hydriques de nos matériaux est la détermination de l'énergie de surface, grâce à des mesures d'angles de contact réalisées à l'aide de deux liquides. La méthode utilisée est celle de la goutte sessile, c'est-à-dire une goutte statique de volume connu déposée à la surface de l'échantillon [203].

---

[63] Par exemple, l'atmosphère de l'enceinte climatique peut contenir 72 g d'eau par m^3 à 20 °C et 20 %HR et 500 g d'eau par m^3 à 30 °C et 80 %HR.

[64] *http://www.binder-world.com/fr/produits/chambres-dessais-climatiques/serie-mkf/mkf-240/*

Les mesures d'angle de contact peuvent être reliées aux tensions ou énergies de surface *via* l'équation de Young (Figure II-21):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos\theta \qquad \text{Équation II-23}$$

avec :
- γ l'énergie de surface, respectivement pour l'interface solide-vapeur (γ_{SV}), l'interface solide-liquide (γ_{SL}) et l'interface liquide-vapeur (γ_{LV}), en $mN.m^{-1}$,
- θ l'angle de contact mesuré (°).

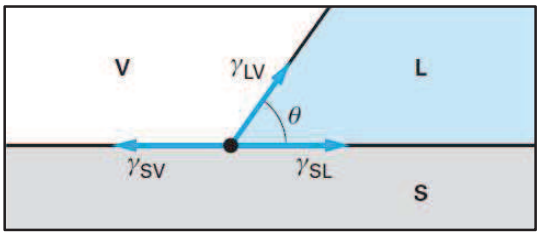


Figure II-21 : Construction de Young au point de contact entre le domaine solide S (correspondant à la surface de l'échantillon), le domaine liquide L (goutte d'eau) et le domaine gazeux V (air ambiant) [204].

Ne connaissant pas γ_{SV}, le calcul de l'énergie de surface est réalisé grâce à la méthode *OWRK* (Owens, Wendt, Rabel et Kaelble) [203]. Ce calcul nécessite l'utilisation de deux solvants, dont l'un présente une forte composante polaire et l'autre une composante polaire nulle. Connaissant l'énergie de surface globale des solvants ainsi que leurs composantes dispersives et polaires, il est possible d'en déduire l'énergie de surface du matériau après mesure de l'angle de contact d'une goutte à la surface du matériau. Cette méthode permet également de distinguer les composantes dispersives γ_{SV}^{d} et polaires γ_{SV}^{p} de l'énergie de surface du solide γ_{SV} [205] :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{d} + \gamma_{SV}^{p} \qquad \text{Équation II-24}$$

Les solvants sélectionnés pour cette caractérisation sont classiquement l'eau distillée et le diiodométhane, dont l'énergie de surface et ses composantes polaires et dispersives sont rassemblées dans le Tableau II-1 :

	γ_{SV} $mN.m^{-1}$	γ_{SV}^{d} $mN.m^{-1}$	γ_{SV}^{p} $mN.m^{-1}$
Eau distillée	72,8	21,8	51
Diiodométhane	50,8	50,8	0

Tableau II-1 : Energie de surface γ_{SV}, composantes dispersives γ_{SV}^{d} et polaires γ_{SV}^{p}de l'eau distillée et du diiodométhane [206].

Les mesures sont réalisées sur un tensiomètre DSA 100, Krüss[65] (Figure II-22) en atmosphère climatisée (20 °C, 50 %HR). Des gouttes de 50 mm^3 sont déposées sur la surface plane et horizontale d'échantillons préalablement étuvés à 30 °C et 20 %HR.

[65] *http://www.kruss.de/products/contact-angle/dsa100/drop-shape-analyzer-dsa100/*

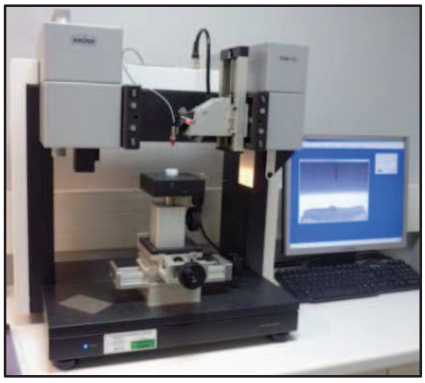


Figure II-22 : Tensiomètre Drop Shape Analysis System DSA100 (Krüss), appareillage CEMEF MINES-ParisTech.

II. 1. 5. Mesures de conductivité thermique

Les méthodes courantes permettant de caractériser la conductivité thermique sont généralement classifiées selon la nature du régime, *i.e.* en méthodes dites« en régime permanent » telles que la plaque chaude gardée ou dites « en régime transitoire » telles que la méthode du fil chaud. Il est également possible de faire la distinction entre méthodes de mesures dites « directes », telles que la méthode fluxmétrique et le fil chaud et des méthodes dites « indirectes », telles que la méthode Flash, le plan chaud, le ruban chaud ou le disque chaud [207]. Les deux types de mesures employées dans le cadre de cette thèse sont des méthodes directes, c'est-à-dire qu'elles permettent de mesurer la conductivité thermique sans recours à des caractérisations complémentaires[66]. L'une se déroule en régime permanent, l'autre en régime transitoire.

II. 1. 5. A. Méthode fluxmétrique

Principe de la mesure

Le principe général de la caractérisation de la conductivité thermique par méthode fluxmétrique est basé sur l'établissement en régime permanent d'une densité de flux thermique unidirectionnelle et uniforme dans l'espace et le temps. On mesure alors simultanément le flux de chaleur traversant l'échantillon et la différence de température entre deux plaques situés de chaque côté de l'échantillon (norme NF EN 12667[67]), ce qui permet de calculer la résistance thermique. Connaissant l'épaisseur géométrique de l'échantillon, il est ensuite aisé de calculer sa conductivité thermique.

La détermination du flux thermique au travers de l'échantillon, de la plaque chaude vers la plaque froide, est réalisée grâce à un capteur de flux thermique (Figure II-23). Les deux plaques situées de part et d'autre de l'échantillon peuvent être chauffées ou refroidies, par exemple grâce à un système Peltier qui régule précisément leur température, ce qui permet de connaître précisément la différence de température ΔT entre la

[66] Contrairement aux méthodes indirectes nécessitant la mesure de plusieurs propriétés physiques et donc le recours à plusieurs appareillages spécifiques. De manière classique, le couplage des mesures de la diffusivité thermique *a* par méthode Flash, de la masse volumique apparente ρ et de la chaleur massique C_p obtenue par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), permet de calculer la conductivité thermique d'un matériau comme suit : $\lambda_{indirecte} = a \times \rho \times C_p$ [32].

[67] Norme NF EN 12667 : « Performance thermique des matériaux et produits pour le bâtiment – Détermination de la résistance thermique par la méthode de la plaque chaude gardée et la méthode fluxmétrique – Produits de haute et moyenne résistance thermique », AFNOR, 2001.

plaque dite « chaude » (T_c) et la plaque « froide » (T_f). Un système d'acquisition de données permet de suivre l'évolution des flux et des températures et de déterminer la conductivité thermique selon les relations suivantes.

- Grâce à la loi unidimensionnelle de Fourier-Biot, on peut relier de manière générale la densité de flux thermique et la résistance thermique surfacique comme suit:

$$\boldsymbol{\varphi} = \frac{\Delta \mathbf{T}}{\mathbf{R}} \qquad \text{Équation II-25}$$

avec :
- φ la densité de flux thermique ($W.m^{-2}$),
- $\Delta T = T_c - T_f$ la différence de température entre la plaque chaude et la plaque froide sur une surface plane isotherme (K),
- R la résistance thermique surfacique ($m^2.K.W^{-1}$).

- La résistance thermique est liée à la conductivité thermique selon l'équation :

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{e}}{\boldsymbol{\lambda}} \qquad \text{Équation II-26}$$

avec :
- e l'épaisseur de l'échantillon (m),
- λ la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

Ici, le flux de chaleur considéré étant unidirectionnel, on ne tient pas compte de la surface S de l'échantillon. On obtient ainsi la relation suivante :

$$\boldsymbol{\lambda} = \frac{\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{e}}{\Delta \mathbf{T}} \qquad \text{Équation II-27}$$

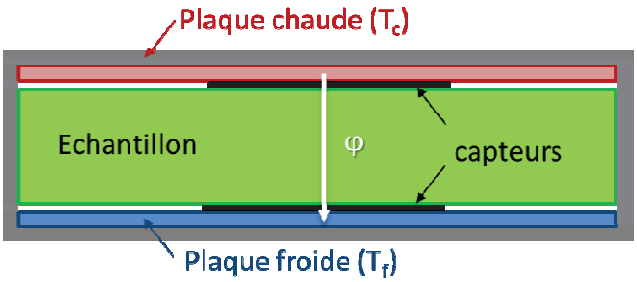


Figure II-23 : Principe de la méthode fluxmétrique.

Du point de vue de la réalisation pratique des mesures, l'échantillon − le plus plan possible − est placé entre deux plaques isothermes planes et parallèles maintenues à des températures différentes.

Conditions de mesures avec le FOX150

La mesure de la conductivité thermique est réalisée dans notre laboratoire sur le fluxmètre "FOX150 Vacuum" (LaserComp) (Figure II-24), à pression atmosphérique sur une gamme de températures comprises entre -10 et + 40 °C.

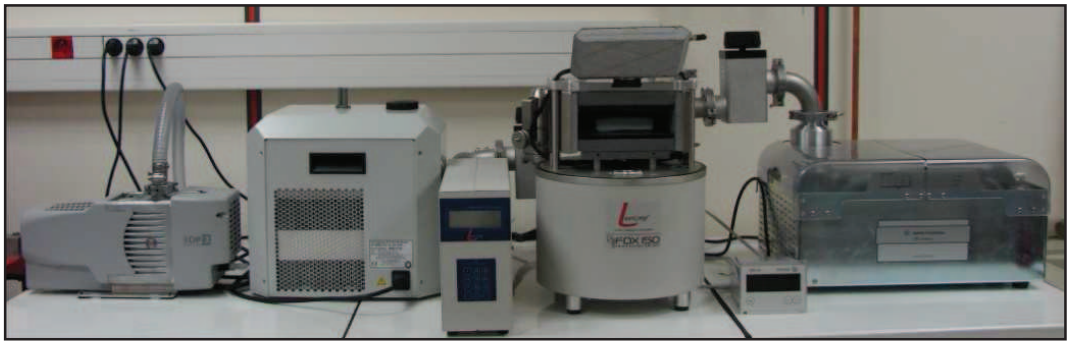


Figure II-24 : Photographie de l'appareillage FOX150 Vacuum, appareillage de PERSEE-MINES ParisTech.

Selon les recommandations de la norme EN 12667[67], il est nécessaire de respecter certains ratios géométriques :

- les côtés de l'échantillon carré doivent être supérieurs à 1,5 fois le côté du capteur afin d'éviter les effets de bords et d'obtenir des flux unidirectionnels. Les dimensions des capteurs de flux du FOX150 étant de 50 × 50mm², les échantillons à caractériser doivent donc présenter des dimensions latérales de 75 × 75 mm² au minimum[68],
- les côtés de l'échantillon carré doivent être supérieurs à 8 fois son épaisseur, pour que le champ de température soit considéré uniforme [208].

Les échantillons doivent donc être suffisamment grands et peu épais. Ils doivent également être plans pour éviter toute erreur liée à l'épaisseur géométrique et ne doivent pas dégazer durant la mesure. Afin de tenir compte de ce dernier point, les échantillons sont placés dans l'enceinte climatique à 30 °C et 20 %HR durant 48 heures avant la mesure.

Une fois les échantillons disposés dans le FOX, la mesure de conductivité thermique est effectuée lorsque les signaux des transducteurs de flux de chaleur sont stables[69]. Une différence de température entre les plaques ΔT de 20 °C est choisie pour l'ensemble des mesures afin d'obtenir des mesures stables dans des temps raisonnables. Le logiciel associé au fluxmètre FOX150, *WinTherm 32*, calcule ainsi directement les valeurs de conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$ à partir d'une mesure de tension et de l'écartement entre les plaques.

Adaptation du fluxmètre FOX200 pour des échantillons de faible taille caractéristique

De manière générale, les appareillages commercialisés, comme la plaque chaude gardée ou les dispositifs fluxmétriques, ne permettent pas de caractériser la conductivité d'échantillons de dimensions inférieures à 100 × 100mm². Or il n'est pas toujours aisé de préparer des aérogels homogènes, plans et sans fissures de grande taille, loin s'en faut. Aussi, pour répondre à cette limitation, le CSTB Grenoble a mis au point un dispositif basé sur l'implémentation de mini-capteurs de flux thermique d'un diamètre de 10 mm, adaptés aux appareillages de type FOX [209]. On précise que le fluxmètre dans lequel ce dispositif est implémenté est le FOX200

[68] Les dimensions latérales maximales sont de 150 ×150 mm², ce qui correspond aux dimensions des plaques chaude et froide.

[69] Les critères de stabilité pour la mesure au fluxmètre FOX150 sont les suivants : i) la température de chacune des plaques ne doit pas dévier de plus de 0,2 °C entre deux blocs de mesures, ii) la mesure du flux de chaleur en µV ne doit pas varier de plus de 3% entre deux blocs successifs et iii) la tendance ne doit pas témoigner d'une dérive de plus de 3 % sur l'ensemble des blocs de mesure. On définit aussi un nombre minimum de blocs de mesure consécutifs de 4 pour lesquels ces critères doivent être satisfaits avant de démarrer une mesure, qui est réalisée sur au moins 3 blocs successifs.

(LaserComp), tandis que les mesures sur de plus grands échantillons sont réalisées dans notre laboratoire sur un FOX150.

La Figure II-25 ci-dessous montre le montage réalisé par H. Sallée au CSTB Grenoble pour effectuer des mesures sur de petits échantillons d'aérogels (dans cet environnement, 20 < Ø < 30 mm, épaisseur de 2 à 5 mm). On utilise dans cette expérimentation des « mini capteurs » de flux thermique de 10 mm de diamètre, qui mesurent simultanément le flux thermique et la température. Les capteurs sont encastrés dans une plaque d'aluminium de 200 × 200 × 2 mm^3 afin de ne pas créer de surépaisseur. Afin d'atténuer les effets des bords et éviter toute convection entre les plaques au voisinage de l'échantillon, l'échantillon à analyser est inséré dans une garde constituée d'un isolant fin[70]. La deuxième plaque d'aluminium (dans laquelle est enchâssé le deuxième capteur de flux) est positionnée sur l'échantillon.

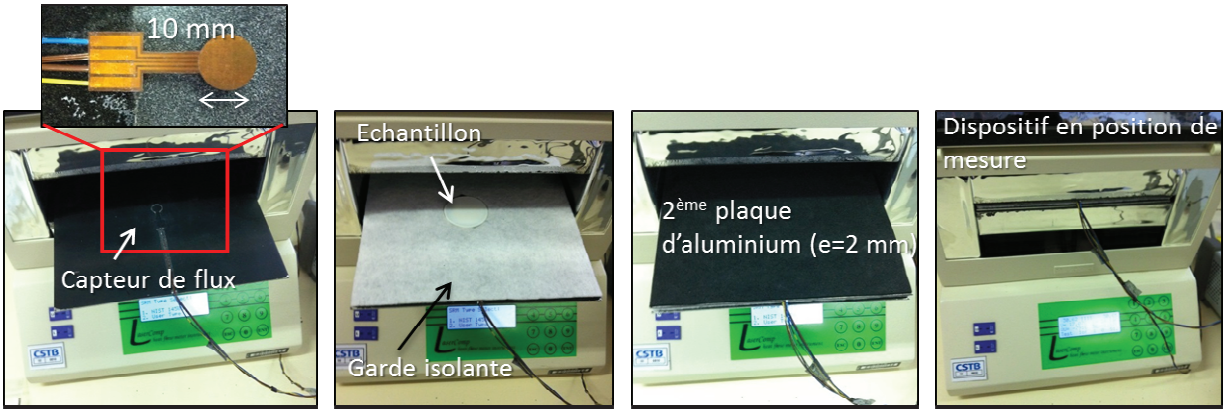


Figure II-25 : Dispositif de mesure de conductivité de petits échantillons dans unFOX200 rééquipé de mini-fluxmètres pour la caractérisation d'échantillons de très petites dimensions caractéristiques, placé dans un laboratoire climatisé à 23 °C (images reproduites avec l'aimable autorisation de H. Sallée, CSTB Grenoble).

Le fluxmètre FOX200 est tout d'abord été étalonné par une laine de verre étalon (référence IRMM-440 A)[71], puis une mesure sur un échantillon mince, un *blanket* Spaceloft® (ASPEN) de conductivité thermique connue, permet d'étalonner les microfluxmètres[72] pour des flux plus adaptés à la caractérisation d'échantillons très isolants, avant une mesure de la conductivité thermique de la laine de verre étalon IRMM-440 A dans l'appareil équipé des microfluxmètres pour vérification.

La précision sur la détermination de la conductivité thermique est en grande partie liée à la précision sur la mesure d'épaisseur de l'échantillon. Plus l'échantillon est mince, plus cette épaisseur doit être connue avec grande précision. La précision de la mesure d'épaisseur peut être estimée à ± 0,2 mm, ce qui correspond pour un échantillon de 4 mm d'épaisseur à une erreur de 10 %. Les autres sources principales d'incertitudes de la caractérisation sont un état de surface imparfait de l'échantillon et son éventuelle compressibilité. En effet, un variation de la pression appliquée peut mener à une variation du volume de l'échantillon (par exemple 2 $\%_{vol}$ dès 1 MPa [77]).

---

[70] Suivant l'épaisseur de l'échantillon, il peut s'agir d'un mat fibreux (λ = 0,040 $W.m^{-1}.K^{-1}$), de polyuréthane en plaque (λ = 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$) ou de mousse de silicone ou de caoutchouc (λ = 0,045$W.m^{-1}.K^{-1}$) pour les plus faibles épaisseurs d'échantillons (1,5 mm).

[71] λ (référence) = 0,0319 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et λ (mesurée) = 0,0317 ± 0,0002 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

[72] λ (référence) = 0,0160 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et λ (mesurée) = 0,0160 ± 0,0003 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

II. 1. 5. B. Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud s'applique en régime transitoire selon la norme ISO 22007[73] . Il s'agit d'une méthode de mesure relativement simple mais qui nécessite deux échantillons « identiques » de dimensions « assez » grandes (80 × 40 × 10 mm^3).

Le principe de cette méthode de mesure consiste à délivrer un créneau de puissance P_o dans l'échantillon grâce à un fil métallique chauffant par effet Joule, pris en sandwich entre les deux échantillons (Figure II-26). Cette puissance est mesurée ainsi que la réponse du matériau en température en fonction du temps à l'interface sonde/matériau à l'aide d'un capteur (thermocouple ou fluxmètre) soudé sur le fil chauffant [210].

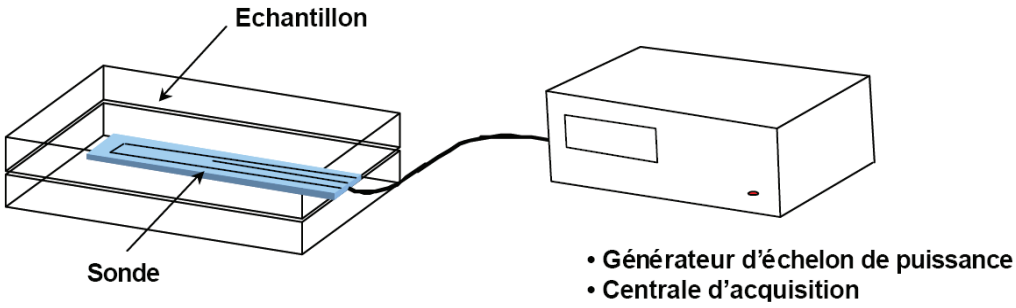


Figure II-26 : Schéma du dispositif de mesure de conductivité thermique par fil chaud (reproduit avec l'aimable autorisation de H. Sallée, CSTB Grenoble).

Si l'hypothèse du milieu semi-infini est respectée (surfaces externes isothermes, géométrie cylindrique infinie dont l'axe est le fil chauffant de la sonde), la méthode classique consiste à considérer la réponse aux « temps longs » (Figure II-27). Il existe alors pour l'équation de la chaleur une solution asymptotique de la forme :

$$\Delta T = \frac{P_o}{4\times\pi\times\lambda} \times (\ln t + Cte) \qquad \text{Équation II-28}$$

Pour identifier λ, connaissant la puissance P_o délivrée, il suffit d'effectuer une régression linéaire :

$$\lambda = \frac{P_o}{4\pi L\times\alpha} \qquad \text{Équation II-29}$$

avec :
- P_o la puissance dissipée ($W.m^{-1}$),
- L la longueur de la sonde (m, distance entre le fil chaud et le thermocouple),
- α la pente de l'asymptote linéaire aux « temps longs ».

La masse linéique de la sonde utilisée est réduite pour diminuer son inertie et ainsi avoir des temps de réponse suffisamment courts pour la mesure. De plus la longueur du fil chauffant doit être suffisamment grande par rapport à la distance fil chauffant/thermocouple, afin que les lignes de flux de chaleur soient perpendiculaires à l'élément chauffant. Les sources d'erreurs de mesure peuvent provenir de l'inertie du fil chauffant ou de la résistance de contact entre la sonde et l'échantillon. Il s'agit d'une mesure locale, seule la zone située proche du fil est impliquée dans la mesure. Il est donc important de s'assurer que le matériau caractérisé est isotrope et homogène.

[73] Norme ISO 22007-1:2009 « Plastiques — Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique ».

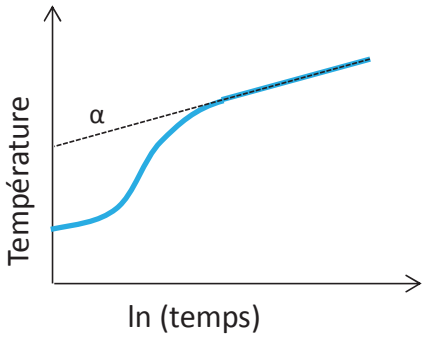


Figure II-27 : Réponse de la température mesurée par le thermocouple en fonction du temps.

La mesure est réalisée au moyen d'un CT-Mètre (appareillage développé au CSTB dans les années 90puis commercialisé par la société Teleph[74]). La sonde plane monofilaire est ici constituée de l'élément chauffant en constantan[75] et du thermocouple en cuivre/constantan, gravés sur un support polyimide (kapton) de faible inertie. L'échelon de chauffage de puissance utilisé dans le cadre des mesures est de 0,05 W avec une durée de chauffe de 180 secondes, la longueur de la sonde est de 50 mm.

Mesures à basse pression et basse température

La méthode du fil chaud permet de déterminer relativement aisément l'évolution de la conductivité thermique d'un échantillon en fonction de la pression du gaz à l'intérieur de la porosité et de la température. Ces paramètres permettent d'estimer les contributions respectives du transfert radiatif λ_r, de la conduction solide λ_{cs} et de la conduction gazeuse λ_{cg}.

- Grâce à des mesures de conductivité thermique en fonction de la température, il est possible d'isoler d'un côté la contribution radiative λ_r et de l'autre la contribution conductive considérée comme découplée ($\lambda_{cs} + \lambda_{cg}$). En effet, en extrapolant le tracé $\lambda = f(T^3)$ à 0 K, on considère que le rayonnement est nul et, en première approximation, que les conductions gazeuse et solide restent constantes [42].
- Parallèlement, grâce à des mesures de conductivité thermique à basse pression, λ_{cg} est annulé, ce qui permet d'isoler $\lambda_{cs} + \lambda_r$ [129]. Si l'on travaille sous vide et à froid, on peut également supprimer la contribution radiative et isoler ainsi la contribution de conduction solide.

Dans le cadre de ce travail, les mesures de conductivité thermique à basses pressions sont réalisées à 23 °C dans une enceinte permettant d'atteindre une pression comprise entre 10^{-6} et 1000 hPa. Les mesures de conductivité thermique en fonction de la température sont également réalisées à basse pression (10^{-6} hPa) entre -130 °C et 23 °C. Les échantillons sont placés avec la sonde dans une enceinte sous vide conditionnée en température par un dispositif cryogénique. La « mise en froid » de l'ensemble est assurée par de l'azote liquide (Figure II-28).

[74] *http://www.smee.fr/*

[75] Le constantan est un alliage métallique constitué de cuivre et de nickel, dont la résistivité est quasiment indépendante de la température.

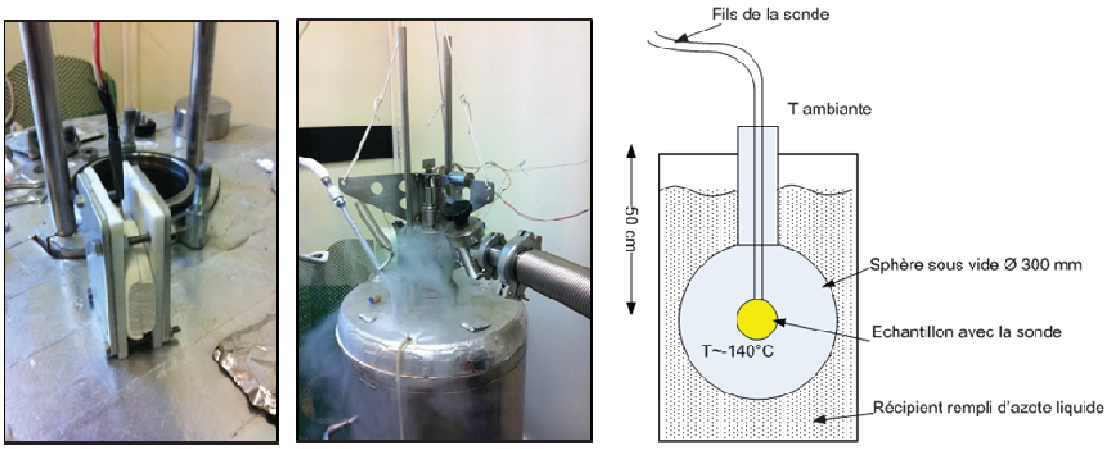


Figure II-28 : Photographie de la sonde et des échantillons (à gauche), photographie de « la mise en froid » (au centre) et schéma de principe de la mesure à basse température et basse pression (reproduit avec l'aimable autorisation de H. Sallée, CSTB Grenoble).

II. 1. 6. Caractérisation mécanique

Diverses techniques peuvent être utilisées pour la caractérisation mécanique des aérogels, telles que la flexion trois points [51,211], la nano-indentation [212] ou encore la traction [213]. La compression uniaxiale [53] et la compression isostatique de mercure [47] peuvent être envisagées, notamment pour accéder au module d'élasticité (E), aux caractéristiques à la rupture en compression et au module de compressibilité volumique (K).

II. 1. 6. A. Compression uniaxiale

Critères de choix de la méthode de caractérisation mécanique

Le premier critère de choix de la compression uniaxiale est lié à la mise en forme des échantillons, qui sont fragiles et ne peuvent pas être redécoupés ou élaborés selon des formes complexes (ce qui est nécessaire pour des éprouvettes de traction par exemple). En effet, lors de l'essai de compression, les échantillons analysés se présentent sous forme de simples cylindres. Les seules contraintes dimensionnelles sont l'obtention de deux surfaces planes et non rugueuse, parallèles, normales à la hauteur du cylindre, ainsi que le respect d'un ratio hauteur/diamètre garantissant une application uniforme des contraintes sur la surface de l'échantillon (de l'ordre de 1,5 [107]), obtenus par ponçage lorsque les échantillons sont suffisamment résistants mécaniquement. Dans le cas d'un mauvais alignement (par exemple dû à un défaut de parallélisme), le déplacement en fonction de la force ne serait plus linéaire, même à de faibles niveaux de contraintes, entraînant à la fois une mauvaise évaluation des caractéristiques dans le domaine élastique de la déformation et une rupture prématurée à de plus forts niveaux de contraintes, c'est-à-dire une sous-évaluation des valeurs de contrainte et déformation à la rupture [214].

Le deuxième critère métrologique concerne les charges maximales que peut supporter l'échantillon. Par exemple, dans le cas d'essais en flexion 3 points avec les appareillages à disposition au laboratoire, la charge initiale appliquée sur l'échantillon d'aérogel avant même le début de la caractérisation suffirait pour initier la rupture [51].

Remarque

L'ensemble des contraintes mécaniques auxquelles peuvent être exposés les matériaux étudiés en conditions applicatives ne peut pas être représenté par ce seul essai de caractérisation (lors du transport, de la manipulation, de la pose, …) mais il s'agit d'une méthode à même de permettre la caractérisation du comportement mécanique de l'ensemble des matériaux testés avec une précision suffisante. Cela permettra donc *in fine* la comparaison entre les différents matériaux élaborés.

Courbes contraintes-déformation

Les courbes contrainte-déformation sont calculées à partir des données brutes de force F et de déplacement Δh obtenues à l'issue de l'essai de compression uniaxiale. Afin de tracer la courbe contrainte-déformation (Figure II-29), on calcule ces deux valeurs grâce aux équations suivantes.

$$\textbf{Contrainte } \sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{F}{(D_0/2)^2 \times \pi} \qquad \text{Équation II-30}$$

avec :
- σ la contrainte (MPa),
- F la force appliquée à l'échantillon (N),
- S_0 (mm²), la surface de l'échantillon, calculée à partir de son diamètre initial,
- D_0 le diamètre initial de l'échantillon (mm).

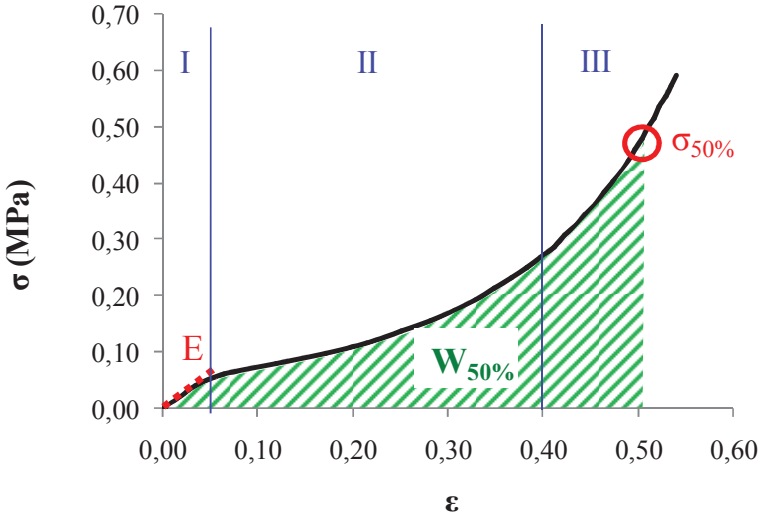


Figure II-29 : Courbe contrainte-déformation typique d'un aérogel de polyuréthane.

On peut voir sur la Figure II-30 ci-dessous que le diamètre D_0 – donc la section S_0 de l'échantillon – ne varient pas au cours de l'essai de compression, même pour de fortes déformations. Il semble donc correct de conserver cette section initiale pour le calcul sur l'ensemble de l'essai de déformation.

$$\textbf{Déformation longitudinale } \varepsilon_l = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h-h}{h_0} \qquad \text{Équation II-31}$$

avec :

- h_0 la hauteur initiale de l'échantillon (ici la hauteur du cylindre),
- h la hauteur réelle (*i.e.* évoluant au cours de l'essai de compression),
- Δh la différence entre h_0 et h, est donnée directement par le déplacement de la jauge au cours du test.

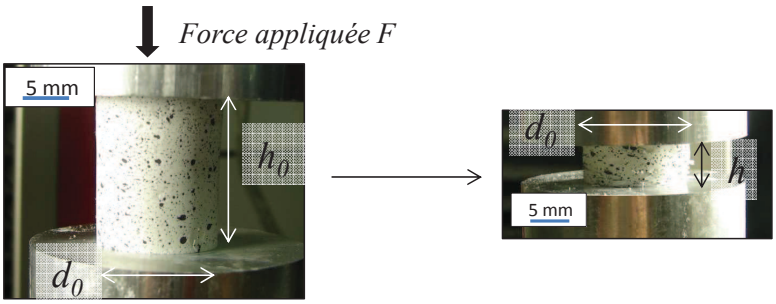


Figure II-30 : Photographie d'un aérogel de polyuréthane avant déformation par compression uniaxiale (à gauche) et à la fin de l'essai de déformation (à droite, pour ε = 70 %).

En fonction du type de comportement mécanique que présente le matériau, on peut retirer plusieurs informations de la courbe contrainte-déformation dans son ensemble. Dans tous les cas, on identifie une première zone linéaire sur la courbe contrainte-déformation qui correspond à la déformation élastique du matériau (Figure II-31). La pente initiale, dans cette zone linéaire de déformation, permet de pour calculer le module élastique en compression E, appelé module de Young. L'intersection entre cette pente initiale et la pente de la zone II est utilisée pour déterminer la limite élastique, dont les coordonnées représentent la déformation à la limite élastique ($\varepsilon_{él}$) et la contrainte à la limite élastique ($\sigma_{él}$). En ce qui concerne la déformation irréversible, une rupture de l'échantillon peut être observée. On identifie alors la contrainte (σ_r) et la déformation (ε_r) à la rupture, ainsi que l'énergie (W_r, en $J.m^{-3}$) qu'a absorbé le matériau par unité de volume avant de rompre. Dans le cas contraire, lorsque l'échantillon se déforme et se densifie sans fissuration jusqu'à la contrainte maximale appliquée, on retient de manière arbitraire la contrainte ($\sigma_{50\%}$) ainsi que l'énergie ($W_{50\%}$) absorbée par le matériau à 50 % de déformation.

L'énergie absorbée par le matériau correspond à l'aire (en vert sur les figures ci-dessous) sous la courbe contrainte-déformation, selon l'équation :

$$W_a = \int_0^a \sigma(\varepsilon).d\varepsilon \qquad \text{Équation II-32}$$

La borne a correspond à la limite élastique, à la rupture ou à 50 % de déformation selon le cas considéré. Ces énergies sont calculées par la méthode des trapèzes appliquée à chaque pas de mesure :

$$W_a = \sum_0^a (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}) \times \frac{\sigma_i + \sigma_{i-1}}{2} \qquad \text{Équation II-33}$$

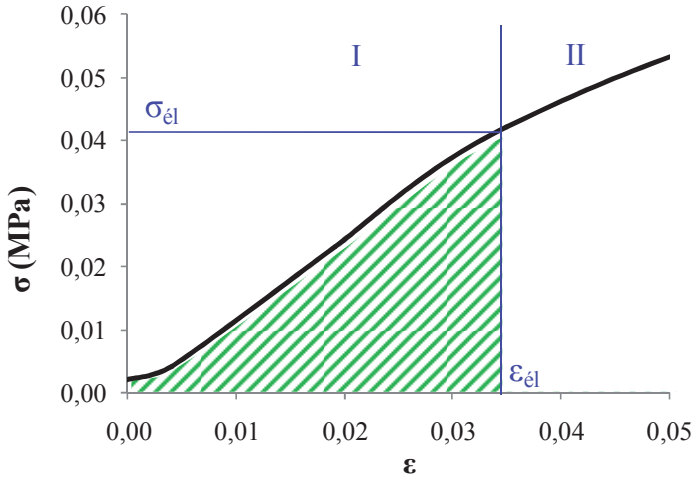


Figure II-31 : Courbe contrainte-déformation typique d'un aérogel de polyuréthane, zoom sur le début de la déformation.

Appareillage

Les essais de compression uniaxiale sont réalisés sur la machine de compression uniaxiale ZwickiLine Z2.5 (ZwickRoell, Instron 1121) présenté sur la Figure II-32, dans les laboratoires du CEMEF MINES ParisTech dans les conditions ambiantes. Le capteur de charge de 2 kN permet de couvrir l'ensemble de la gamme de charges appliquées aux échantillons et permet une précision de 1 N. La vitesse d'essai est de 1 ou 2 $mm.min^{-1}$ selon le type d'échantillons analysés.

Figure II-32 : Machine de compression uniaxiale ZwickiLine Z2.5 (ZwickRoell), appareillage du CEMEF MINES-ParisTech.

II. 1. 6. B. Analyse par corrélation d'images

Principe de la méthode

Cette méthode d'analyse mécanique est non-intrusive, elle permet de mesurer des champs de déformation sur une large échelle de tailles (10^{-9} à 10^{2} m) et de temps (du mode quasi-statique jusqu'à 200 MHz). L'analyse par corrélation d'images (*DIC* en anglais pour *Digital Image Correlation*) est basée sur le calcul d'une déformation de surface, grâce à un ensemble d'images numériques acquises sur un échantillon et présentant l'évolution d'un motif de surface au cours de sa déformation sous contrainte [215].

En partant d'une zone associée à une « signature » connue dans une image non-déformée, on suit cette zone dans une image déformée. Un logiciel associe ces deux zones grâce à l'analyse d'un ensemble de pixels voisins appelé « subset ». A ce *subset* est associée une matrice comportant des valeurs de niveaux de gris compris entre 0 (pour le noir) et 256 (pour le blanc). Une fonction de corrélation permet de calculer des scores de similarité entre la zone analysée sur l'image initiale et la zone de l'image déformée, ce qui permet de suivre les zones de l'échantillon au cours de leur déformation. Comme on peut le voir sur la Figure II-33, chaque zone suivie à la surface de l'échantillon se déplace et se déforme au cours du temps.

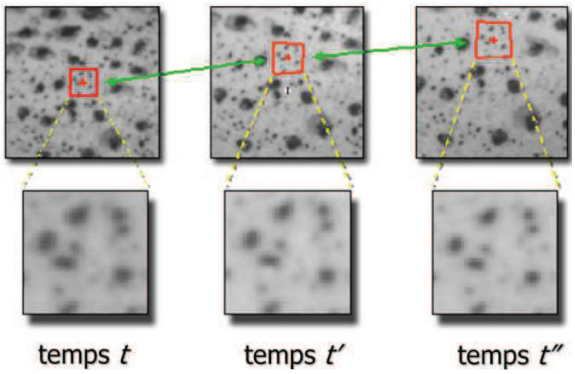


Figure II-33 : Suivi du déplacement et de la déformation d'une zone (*subset*) d'un échantillon par une caméra en fonction du temps (t → t' → t'') [216].

L'analyse par corrélation d'images en 2D est limitée à l'analyse d'échantillons plans subissant des déformations planes. Afin de suivre des déplacements hors du plan sur des échantillons non plans (tels que les cylindres caractérisés lors de la compression uniaxiale), il est nécessaire d'employer deux caméras, placées à des angles différents par rapport à l'échantillon. La reconstruction 3D du champ de déplacements et de déformations dans l'espace est alors réalisée au travers d'une étape de stéréo-corrélation puis d'une étape de stéréo-triangulation. Une étape de calibration permet aux deux caméras de se placer dans un système de coordonnées commun lors du suivi de la déformation de l'échantillon.

Calcul du coefficient de Poisson

Cette technique sans contact peut être couplée à la mesure de compression uniaxiale, ce qui permet de générer des données précises, par exemple pour affiner les mesures du module de compression ou de la limite élastique ou encore pour mesurer le coefficient de Poisson (ν), qui n'est pas accessible avec précision par de simples observations visuelles sur l'échantillon durant le test de compression [217].

On peut aussi vérifier si le comportement en déformation est uniforme au cours de l'essai, ce qui permet de valider les mesures. Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'essais réalisés sur de petits échantillons, pour lesquels l'erreur de mesure peut être importante. Grâce au montage de corrélation d'images, il est ainsi possible d'obtenir la déformation transverse, ce qui est en tant que tel une information supplémentaire par rapport au test de compression :

$$\textbf{Déformation transverse } \varepsilon_t = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_0 - d}{d_0} \qquad \text{Équation II-34}$$

avec d_0 le diamètre initial de l'échantillon et d son diamètre réel.

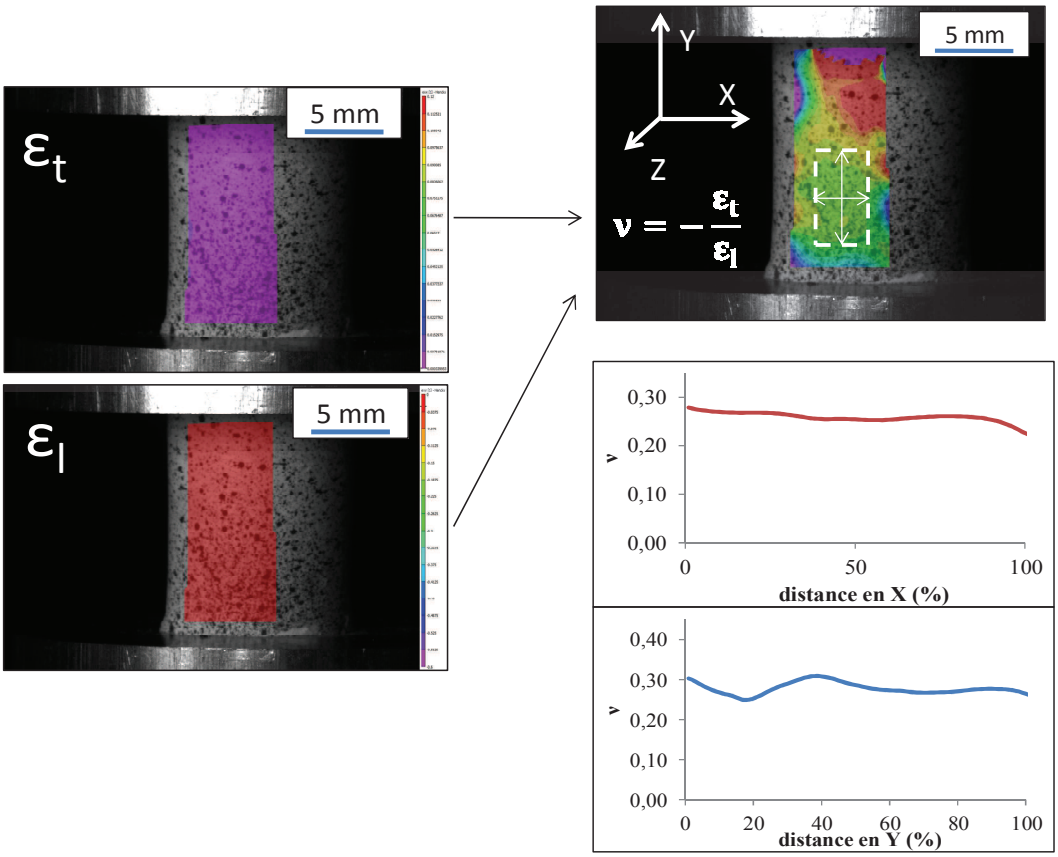


Figure II-34 : Exemple d'exploitation des données de corrélation d'images pour un essai de compression uniaxiale à une déformation globale longitudinale de 5 % :

- **A gauche : champ de déformation transverse (ε_t en haut) et longitudinale (ε_l en bas),**
- **A droite : mesure du coefficient de Poisson ν calculé à partir des champs de déformation, dans une zone délimitée de la surface de l'échantillon (rectangle blanc en haut), puis tracé en fonction de X et de Y (en bas).**

Grâce à la mesure simultanée de la déformation longitudinale et transversale, il est possible de déterminer de façon précise le coefficient de Poisson (ν) (Figure II-34) :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \qquad \text{Équation II-35}$$

avec :

- ε_t déformation mineure, dans la direction transverse par rapport à la contrainte,
- ε_l déformation majeure, dans la direction longitudinale par rapport à la contrainte.

Conditions de mesure et d'exploitation des données

Afin d'obtenir une image et donc des données exploitables de manière suffisamment précise sur l'ensemble de la déformation, il est primordial de respecter certains critères :

- Les caméras doivent être monochromes, elles sont choisies en fonction de leur sensibilité (pour la taille des pixels et les niveaux de gris) et de leur vitesse d'acquisition, selon la vitesse du phénomène analysé. Dans notre cas la vitesse de déformation est faible, une caméra quasi statique (30 images par seconde) est suffisante.

- Ces caméras sont fixées sur un montage rigide afin de ne pas bouger l'une par rapport à l'autre lors de la mesure.
- Un éclairage fort est installé en direction de la surface analysée, de manière à ce que les conditions d'éclairage et donc les niveaux de gris des différentes zones, ne varient pas au cours de la mesure.
- Le motif appliqué ne doit pas présenter d'orientation préférentielle, il ne doit pas être répétitif et il doit présenter un fort contraste. De plus il doit suivre la déformation de l'échantillon et ne doit pas le renforcer mécaniquement. Etant donné la fragilité des matériaux analysés, il est donc exclu de recouvrir l'ensemble de l'échantillon avec une couche blanche avant d'y appliquer un motif. L'application d'un motif aléatoire par projection d'un mouchetis de petite taille d'une peinture noire, mate (pour éviter toute réflexion spéculaire) sur l'ensemble de la surface d'échantillons opaques de couleur claire permet de répondre à ces critères.

II. 1. 6. C. Compression par porosimétrie mercure non-intrusive

Lors de l'analyse texturale d'un aérogel par porosimétrie Hg, il a été préalablement montré que le mercure n'entrait pas dans les pores mais exerçait une pression isostatique sur les parois des pores, engendrant ainsi la réduction du volume de l'aérogel *via* un mécanisme de flambement conduisant à l'écrasement de l'échantillon [47,199].

Le module de compressibilité volumique K (en MPa) peut être défini comme la constante reliant la variation de la pression appliquée P et la déformation volumique relative ΔV/V dans le domaine élastique de ce processus de déformation [218].

$$\Delta \mathbf{P} = -\mathbf{K} \times \frac{\Delta \mathbf{V}}{\mathbf{V}} \qquad \text{Équation II-36}$$

Le module de compressibilité correspond donc à la pente de la courbe linéaire dans une gamme de pression généralement comprises entre 0 et 1 MPa.

Il est théoriquement possible de relier K et le module de Young E grâce au coefficient de Poisson ν, en supposant celui-ci indépendant de la masse volumique apparente de l'échantillon :

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{E}}{3\times(1-2\nu)} \qquad \text{Équation II-37}$$

Cela peut permettre *in fine* de confronter les modules élastiques mesurés par les deux méthodes de caractérisations employées lors de cette étude (compressions uniaxiale et isostatique), *via* l'utilisation d'un module de Poisson tiré de la littérature.

La mesure du module de compressibilité volumique est réalisée au laboratoire Charles Coulomb (L2C) de Montpellier sur le même appareillage que celui permettant la détermination de la distribution de taille de pores, le « Pascal 240 » (CE Instruments) (*cf.* p. 88).

II. 2. Séchage supercritique

L'étape d'extraction du solvant des pores des gels préparés par voie sol-gel *via* le séchage par voie supercritique est primordiale pour la préservation de la fine (et fragile) texture interne des matériaux de type aérogels et de leur exceptionnel niveau de conductivité thermique. Le développement d'un banc de séchage supercritique au CO_2 a été réalisé au laboratoire à la fin des années 90 dans le cadre du projet européen HILIT[76]. Ces travaux ont ensuite été prolongés lors de la thèse de Y. Masmoudi durant le projet européen HILIT+ [219,220]. C'est cet outil de laboratoire qui a été utilisé dans le cadre de ma thèse.

II. 2. 1. Procédure de séchage au CO_2 supercritique

On rappelle ici que le procédé de séchage par voie supercritique a pour but de remplacer le solvant interstitiel présent dans les pores des gels par de l'air, sans dégrader leur texture. Il s'agit d'éliminer l'impact de la tension de surface de la phase liquide contenue dans les pores en dépassant le point critique du « solvant » interstitiel, afin de passer dans le domaine supercritique, monophasique, où la tension superficielle du milieu se trouve de fait annulée. On rappelle également que le séchage « indirect » avec l'utilisation de CO_2, permet d'effectuer un séchage dans les conditions supercritiques du CO_2 plus modérées que celles des solvants qui remplissent classiquement la porosité des gels (éthanol, isopropanol, acétone, …) [18,21]. De manière très schématique, le procédé de séchage au CO_2 supercritique suivi dans ce travail de thèse est présenté sur la Figure II-35.

1 : Echantillons placés dans l'autoclave avec excès de solvant de recouvrement, à P et T ambiantes
2 : Purge, chauffage et pressurisation pour dépasser T_c et P_c du mélange ; débit de CO_2 : 5,25 kg.h^{-1}
3 : Lavage en régime dynamique (80 bars et 37,5 °C, 1 h) débit de CO_2 : 5,25 kg.h^{-1}
4 : Dépressurisation lente et isotherme, vitesse maximale de 6 bar. h^{-1}

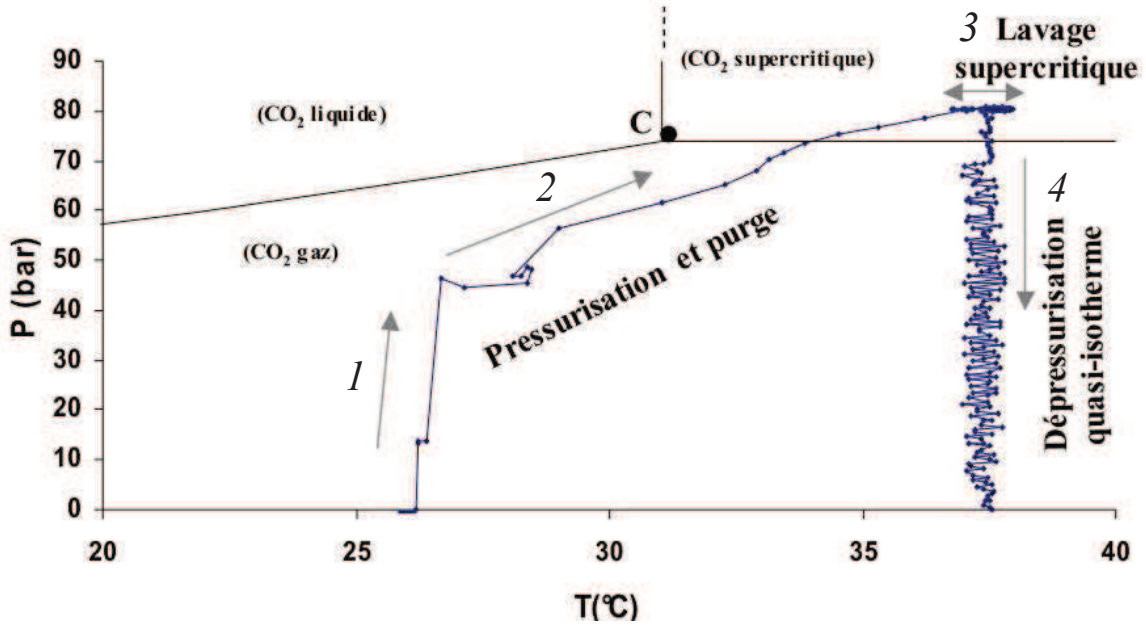


Figure II-35 : Relevé expérimental (enregistré par le logiciel Vee-test®) de l'évolution de la pression et de la température au cours du séchage, replacée dans le diagramme de phase du CO_2, et étapes du séchage associées [219].

[76] Highly Insulating and Light Transmitting Aerogel glazing for Window (HILIT Aerogel Window): *http://orbit.dtu.dk/en/projects/highly-insulating-and-light-transmitting-aerogel-glazing-for-window-hilit-aerogel-window*

- 1) **Remplissage**
  Introduction des échantillons dans l'autoclave avec un excès de solvant dit « de recouvrement »[77] afin d'éviter toute évaporation, et donc un début de séchage subcritique prématuré du gel, durant la fermeture de l'autoclave et la mise en régime du système (environ 1 l de solvant de recouvrement pour 0,15 l de solvant interstitiel à extraire).

- 2) **Accès au domaine supercritique**
  Cette seconde étape a pour but de placer le système au-dessus du point critique du mélange solvant/CO_2 (on rappelle que le point critique du CO_2 est atteint à 31 °C et 73,8 bars [22] et que les points critiques des mélanges CO_2/IPA et CO_2/Acétone sont atteints respectivement à 79,3 bar [219] et à 77 bars pour une température de 35 °C [111]). Le solvant de recouvrement est tout d'abord chassé de l'autoclave par « effet piston » au moyen d'un débit continu de CO_2 liquide à une pression de 50 bars et une température de 37,5 °C. Une fois ce dernier quasi-totalement éliminé, le système est chauffé et pressurisé jusqu'à 37,5 °C et 80 bars avec du CO_2 supercritique.

- 3) **Extraction dynamique sous flux de CO_2 supercritique**
  Après élimination de l'excès de solvant liquide, l'autoclave est alimenté en continu avec un débit de CO_2 supercritique pur (37,5 °C et 80 bars) à 5,25 $kg.h^{-1}$, tandis que le même débit de mélange solvant/CO_2 est purgé par la vanne pneumatique de sortie. Le solvant interstitiel est extrait du gel tout d'abord *via* un phénomène de convection surfacique puis de diffusion moléculaire [30]. La durée d'échange peut être prédite par les lois de la diffusion [28]. Elle dépend de la nature du solvant, des dimensions caractéristiques de l'échantillon et de sa texture interne. La température est maintenue à 37,5 °C, d'une part par le biais de la régulation de la température du CO_2 alimentant l'autoclave et d'autre part par des coquilles chauffantes. La pression (80 bars) reste également constante dans l'autoclave durant cette étape grâce à la régulation réalisée au moyen d'une vanne pneumatique. Au cours des étapes 2 et 3, le système dans l'autoclave évolue donc d'un état constitué majoritairement du solvant de recouvrement vers un mélange CO_2/ solvant interstitiel pour aboutir à une phase CO_2 majoritaire.

- 4) **Dépressurisation**
  Une fois le solvant interstitiel extrait de la porosité des gels, une dépressurisation est réalisée pour revenir à la pression atmosphérique dans et autour des gels secs. Elle doit être isotherme afin d'éviter la réapparition d'une phase liquide par recondensation du CO_2. La dépressurisation doit également être suffisamment lente (vitesse maximale de 6 $bar.h^{-1}$) pour ne pas causer de dégradation du réseau solide nanostructuré, par apparition d'un gradient de pression trop important entre le cœur du matériau et son environnement gazeux à cause de la très faible perméabilité des gels [221–223]. En effet, d'après la loi de Darcy :

$$\mathbf{J} = -\frac{\mathbf{D}}{\boldsymbol{\eta}} \times \boldsymbol{\nabla}\mathbf{P} \qquad \text{Équation II-38}$$

  avec :
  - J le flux de liquide à travers le milieu poreux ($m.s^{-1}$),
  - D la perméabilité du milieu poreux (m²) : environ 15 nm² dans le cas des aérogels de silice,
  - η la viscosité du liquide (Pa.s) [223],
  - ∇P le gradient de pression dans la phase liquide ($N.m^{-3}$).

[77] On appelle ici solvant « de recouvrement », le solvant majoritairement présent dans les pores après l'étape de lavage. S'il n'y a pas lavage, c'est celui utilisé lors de la synthèse sol-gel.

Ce qui soumet le gel à une contrainte qui peut être évaluée ainsi :

$$\boldsymbol{\sigma} \approx \frac{\mathbf{l \times \eta \times J}}{\mathbf{D}} \qquad \text{Équation II-39}$$

avec :

- σ la contrainte créée par le gradient de pression ($N.m^{-2}$),
- *l* la dimension caractéristique du gel (m), c'est-à-dire le rayon dans le cas d'un cylindre allongé et la demi-épaisseur pour une plaque plane.

Le retour de l'échantillon à la température ambiante est ensuite piloté par inertie thermique. Le CO_2 contenu dans la porosité de l'aérogel est progressivement remplacé par de l'air par simple diffusion moléculaire.

II. 2. 2. Descriptif de la boucle de séchage expérimentale

Le schéma de la Figure II-36 donne un aperçu du banc expérimental utilisé. La boucle de séchage supercritique utilisée est composée de trois blocs en série : une alimentation en CO_2, un compresseur puis un extracteur.

L'alimentation en CO_2 gazeux consiste en 2 couples de bouteilles B50 Air Liquide de qualité industrielle (à une pression d'équilibre de 50 bars à 15 °C). Le CO_2 est détendu en sortie des bouteilles à 18 bars avant d'être re-comprimé grâce à un compresseur (Brooks 5851S) et refroidi dans un bain thermostaté (cryostat Julabo FP50), pour contrôler sa température avant de pénétrer dans l'autoclave au couple pression-température désiré. La ligne d'alimentation est équipée d'un surpresseur à piston (Haskel AA-15), commandé par de l'air comprimé à 6 bars. Il permet potentiellement d'amener le CO_2 jusqu'à une pression de 90 bars.

L'extracteur est un autoclave d'une capacité de 1 l, de diamètre interne de 10 cm (Parr Instruments), dont la température est régulée grâce à des coques chauffantes externes (système PID, Eurotherm) et suivie par une sonde de température (Pt-100). Sa pression est régulée grâce à une vanne autorégulatrice (vanne pneumatique à pointeau Krammer), asservie à la pression dans l'autoclave grâce à un capteur de pression à membrane (Keller PAZ1-200). Cette pression ne doit jamais dépasser 90 bars pour des raisons de sécurité propres à l'équipement utilisé. La vanne est chauffée à l'aide d'un système de chauffage à trois résistances (300 W) afin de compenser la chute brutale de température causée par la détente des fluides évacués lors du passage rapide de la pression de travail (80 bars) à la pression atmosphérique.

L'alimentation en CO_2 est placée en extérieur, tandis que le reste de la boucle est confiné dans un local de sécurité fermé, vitré, ventilé et placé en dépression permanente. Les fluides extraits de l'autoclave sont captés à la source et rejetés après filtration.

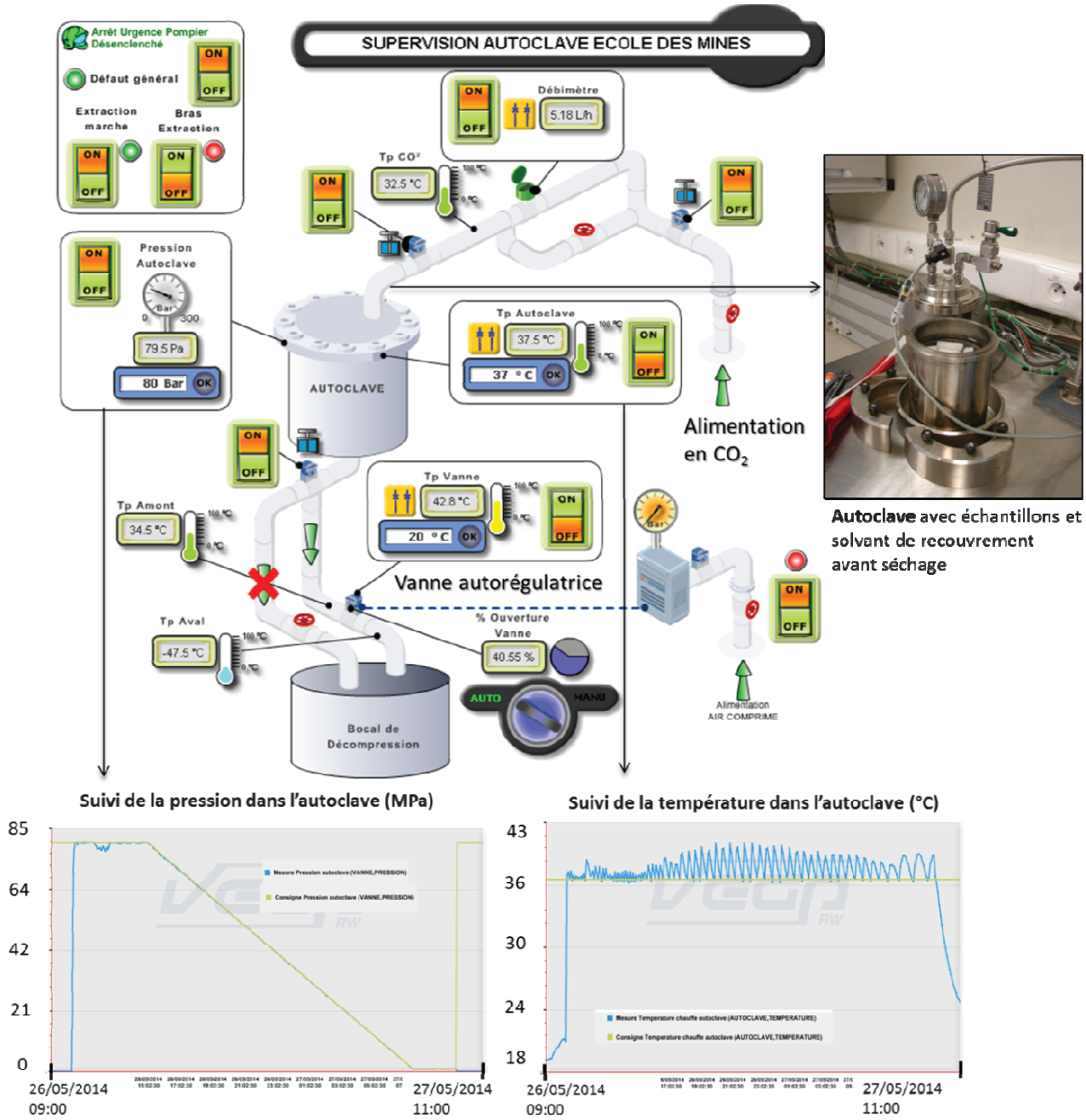


Figure II-36 : Schéma de fonctionnement de la boucle de séchage au CO_2 supercritique, avec le suivi de la pression et de la température au cours du temps durant le séchage, appareillage de PERSEE-MINES ParisTech.

Conclusions

Dans ce chapitre, les méthodes employées pour caractériser les matériaux de type aérogel ont été décrites. Ces méthodes sont adaptées aux spécificités de ces matériaux très poreux et très fragiles. Le procédé de séchage supercritique suivi pour ce travail est également présenté.

La caractérisation des sols conduisant aux matériaux de cette étude est réalisée par réfractométrie, technique permettant de déterminer la concentration de certains éléments en solution. La transition sol-gel est déterminée par rhéométrie de type cône-plan. L'ensemble des autres méthodes décrites concerne les matériaux secs.

Les propriétés structurales sont analysées par des méthodes spectroscopiques : par spectrométrie de photo-électrons rayons X (*XPS*) pour l'analyse élémentaire de surface et par spectroscopie infrarouge *(IR*) pour l'analyse des liaisons chimiques.

L'analyse des propriétés texturales permet tout d'abord de déterminer la masse volumique apparente des échantillons, par pycnométrie à poudre ou pycnométrie mercure, et la masse volumique du squelette solide par pycnométrie Hélium, ces deux caractéristiques permettant de déterminer le volume poreux spécifique et la porosité des échantillons. La morphologie des matériaux est analysée par microscopie électronique à balayage *(MEB*). La détermination de la surface spécifique est réalisée grâce à la méthode BET sur la branche d'adsorption d'un isotherme d'azote, tandis que la distribution de taille de pores est déterminée par porosimétrie mercure non-intrusive. Enfin, l'analyse par tomographie X d'échantillons multiphasiques donne accès de manière non destructive à l'organisation interne d'échantillons à l'échelle du micron.

La performance thermique des matériaux est évaluée par la mesure de leur conductivité thermique, soit par méthode fluxmétrique, en régime permanent, soit par la méthode du fil chaud, en régime transitoire. Cette dernière méthode peut être employée relativement aisément à basse pression et basse température, ce qui permet d'évaluer les contributions des différents modes de transferts de chaleur à l'œuvre dans ces matériaux.

La caractérisation du comportement mécanique est réalisée par compression uniaxiale, associée dans le cas des aérogels de polyuréthane à une analyse par corrélation d'images (*DIC)*. Les courbes de contraintes déformation obtenues permettent notamment de déterminer le module de Young ainsi que la déformation et contrainte élastique ou à la rupture des échantillons. La compression isostatique par porosimétrie mercure non-intrusive permet parallèlement de déterminer expérimentalement le module de compressibilité volumique.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'aérogels de silice superisolants

III. Elaboration et caractérisation d'aérogels de silice superisolants

Introduction **112**

III. 1. **Choix d'un milieu réactionnel adapté à l'élaboration des matrices minérale et organique** **112**
III. 1. 1. Principaux inconvénients des solvants classiques 112
III. 1. 2. Sélection de l'acétonitrile 113
III. 1. 2. A. Diagramme de phase CO_2/acétonitrile 114
III. 1. 2. B. Limitations de l'utilisation d'acétonitrile au laboratoire 115

III. 2. **Synthèse des gels de silice dans l'acétonitrile** **117**
III. 2. 1. Première étape sol-gel en catalyse acide 117
III. 2. 2. Seconde étape sol-gel en catalyse basique 118
III. 2. 2. A. Paramètres de la formulation 118
III. 2. 2. B. Etapes d'élaboration des aérogels de silice à partir du précurseur P75E20 119
Produits chimiques 119
Synthèse du gel de silice 119
Vieillissement 119
Echanges de solvant 119
Séchage supercritique 120
Aérogels de silice obtenus 120

III. 3. **Caractérisation et comparaison des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile et dans l'isopropanol** **122**
III. 3. 1. Caractérisation du gel de silice 122
III. 3. 1. A. Temps de gélification 122
III. 3. 1. B. Taux de retrait volumique 124
III. 3. 2. Caractéristiques structurales 125
III. 3. 2. A. Analyse élémentaire par spectrométrie XPS 125
III. 3. 2. B. Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie IR 126
III. 3. 3. Caractéristiques morphologiques et texturales 128
III. 3. 3. A. Observations macroscopique et microscopique 128
Aspect macroscopique des deux types d'aérogels de silice 128
Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 130
III. 3. 3. B. Masses volumiques et porosité 132
Masse volumique apparente 132
Masse volumique du squelette solide 132
III. 3. 3. C. Texture poreuse 133
Isothermes de sorption d'azote 133
Caractérisation par porosimétrie Hg non intrusive 134
Comparaison des volumes poreux 135
Distribution de tailles de pores 135
Synthèse des caractéristiques texturales 136
III. 3. 4. Conductivité thermique 137

III. 3. 5. Caractérisation mécanique 138
III. 3. 5. A. Module de compression volumique *K* 138
III. 3. 5. B. Courbe de contrainte-déformation en compression uniaxiale 139
III. 3. 5. C. Caractéristiques mécaniques mesurées par compression uniaxiale 141
III. 3. 5. D. Discussion des résultats de compression uniaxiale 142
Comparaison des modules de Young avec ceux de la littérature 142
Influence de la masse volumique apparente sur le module de Young 143
Déformation à la rupture 144

III. 4. **Hydrophobisation et comportement thermo-hydrique** **146**
III. 4. 1. Procédé de silylation 146
III. 4. 1. A. Principe général et agents de silylation 146
III. 4. 1. B. Traitement de silylation 147
Produits chimiques spécifiques 147
Formulation suivie pour l'étape de silylation 147
III. 4. 2. Caractérisation du caractère hydrophobe de la matrice minérale 148
III. 4. 2. A. Présence de groupements triméthysilyles 149
III. 4. 2. B. Comportement au séchage évaporatif 150
III. 4. 2. C. Reprise hydrique 151
III. 4. 2. D. Mesure d'angle de contact 152

III. 5. **Extension aux *blankets* et aux granules** **154**
III. 5. 1. Conductivité thermique sous forme de lit granulaire 154
III. 5. 1. A. Granulométrie du lit 154
III. 5. 1. B. Résultats 155
Mesures dans les conditions ambiantes 155
Mesures de la conductivité thermique en fonction de la température 156
III. 5. 2. Conductivité thermique sous forme de *blanket* en conditions ambiantes 157
III. 5. 2. A. Elaboration 158
Mats fibreux utilisés 158
Aperçu du procédé 159
III. 5. 2. B. Résultats 160
Conductivité thermique moyenne à pression et température ambiantes 160
Impact de la nature du blanket, du mode de séchage et du solvant 160
Comparaison des mesures de conductivité thermique sur deux fluxmètres 160
III. 5. 3. Conductivité thermique en fonction de la température et de la pression 161
III. 5. 3. A. Mesures en régime permanent 161
III. 5. 3. B. Mesures en régime transitoire 163
Mesures dans les conditions ambiantes 163
Mesures à température ambiante et pression variable 163
Mesures à basse pression et à température variable 164
Contributions des trois types de transferts de chaleur 165
III. 5. 4. Synthèse des conductivités thermiques des différentes formes d'aérogels de silice élaborés 166

Conclusions **168**

Introduction

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'un des deux matériaux de référence qui composeront *in fine* le matériau hybride, l'aérogel de silice, synthétisé dans un milieu réactionnel alternatif.

Dans le cadre de cette thèse, l'élaboration des aérogels de silice est basée sur les recherches engagées au laboratoire sur les aérogels de silice durant la thèse de A. Bisson [41] puis le projet ANR / PREBAT ISOCOMP [224]. L'élaboration des aérogels de polyuréthane s'appuie pour sa part sur les travaux développés dans le cadre des projets ADEME PU1 à PU3 puis ANR / PREBAT NANO-PU [102,225].

Afin de simplifier la chaîne d'élaboration du futur matériau hybride (qui sera décrite dans le chapitre V)[78] et pour des raisons de compatibilité chimique entre les solvants et les matrices organique et inorganique, les aérogels de silice et de polyuréthane ont été élaborés par voie sol-gel dans un milieu réactionnel composé principalement d'un solvant commun. L'acétonitrile a été retenu à cet effet.

Par souci de comparaison, le système minéral à base de silice a été élaboré dans deux milieux réactionnels : d'un côté de manière « classique » dans un milieu réactionnel principalement composé d'alcool, en l'occurrence l'isopropanol (IPA), d'un autre côté, dans l'acétonitrile. Après une phase de vieillissement et un séchage par voie supercritique, les aérogels minéraux obtenus dans le milieu principalement formé d'acétonitrile ont été comparés à leurs homologues élaborés dans l'IPA. Ces matériaux ont tout d'abord été caractérisés du point de vue de leur morphologie et de leur texture (essentiellement, masse volumique apparente, masse volumique du squelette solide, surface spécifique, taille des pores, texture micrographique…). Des mesures de conductivité thermique ont également été effectuées afin d'évaluer les performances des matériaux au vu de l'application ciblée. Enfin, des essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur les matériaux les plus pertinents afin de déterminer les caractéristiques mécaniques élémentaires. En conclusion de ce chapitre, les résultats de ces diverses caractérisations seront discutés en vue de corréler la texture interne de l'aérogel de silice synthétisé dans le milieu réactionnel alternatif avec sa performance thermique et ses propriétés mécaniques.

III. 1. Choix d'un milieu réactionnel adapté à l'élaboration des matrices minérale et organique

III. 1. 1. Principaux inconvénients des solvants classiques

Les deux types de matrices aérogels que l'on cherche à associer dans le cadre de cette thèse, à base de silice ou de polyuréthane, sont élaborées dans deux milieux réactionnels très différents : isopropanol dans le cas de l'aérogel de silice et un mélange acétone/diméthylsulfoxyde (*DMSO*) dans le cas de l'aérogel de polyuréthane. Dans le cadre de la stratégie retenue pour la préparation d'un matériau hybride avec un unique séchage en fin de chaîne d'élaboration, cela apparait clairement comme un inconvénient majeur. De plus, comme cela sera détaillé par la suite, ces deux types de milieux réactionnels ne sont pas compatibles avec l'ensemble des réactifs utilisés au long de la chaine d'élaboration telle qu'elle a été édifiée. Or il importe de travailler dans un milieu réactionnel commun, qui soit compatible à la fois : i) avec l'élaboration des phases de silice et de polyuréthane (incluant les éventuelles étapes de modification chimiques des gels) sans réactions secondaires incontrôlées et ii) avec le procédé de séchage au CO_2 supercritique.

[78] Notamment en vue de réduire le nombre et la durée des échanges de solvants.

Les aérogels de silice sont connus pour présenter des conductivités thermiques tout à fait remarquables, de l'ordre de 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes. Dans la grande majorité des cas, le choix du milieu réactionnel pour l'élaboration d'aérogels se porte sur des alcools, de type méthanol, éthanol ou isopropanol [7]. En particulier, lors d'études précédentes ayant abouti à un matériau superisolant [41,224], l'isopropanol *(IPA)* avait été sélectionné en raison de ses propriétés physiques et chimiques. En effet, les réactifs y sont très solubles, il présente une tension superficielle relativement faible et une volatilité compatible avec une utilisation en milieu industriel. De plus, les réactions d'hydrolyse des fonctions éthoxysilanes lors de la formation du précurseur de silice pré-polymérisé puis du gel de silice ont pour sous-produit l'éthanol [226]. Or l'éthanol et l'IPA présentent des propriétés physiques très proches.

Les principales propriétés des différents solvants envisagés lors de cette étude sont les suivantes (Tableau III-1).

	Formule semi-développée	**γ**	**T_f**	**$T_{éb}$**	**T_c**	**P_c**
		($mN.m^{-1}$)	(°C)	(°C)	(°C)	(MPa)
Isopropanol	$CH_3CH(OH)–CH_3$	21,3	-89	83	258	5,8
Acétone	CH_3COCH_3	24,0	-95	56	235	4,7
Diméthylsulfoxyde	C_2H_6OS	43,7	19	191	447	5,7
Acétonitrile	CH_3CN	29,3	-46	82	272	7,4

Tableau III-1: Principales propriétés des solvants utilisés dans cette étude [227–229] **: γ_{LV} la tension superficielle liquide-vapeur, T_f la température normale de fusion, $T_{éb}$ la température normale d'ébullition, T_c et P_c les température et pression critiques.**

Parmi les trois solvants utilisés lors des études précédentes (IPA, acétone et DMSO), le seul qui ne soit pas susceptible d'entraîner des réactions secondaires à la fois vis-à-vis des différents réactifs et des gels de silice et de polyuréthane est le DMSO. Par contre, ce solvant ayant un point de fusion assez haut (19 °C) et n'étant miscible avec le CO_2 que sous certaines conditions de pression et de température [230], il n'est pas aisément compatible − d'un point de vue pratique − avec notre processus de séchage au CO_2 supercritique. En effet, lorsque le solvant contenu dans les pores du gel est solubilisé par le dioxyde de carbone dans l'autoclave et qu'il est extrait de ce dernier, il subit une forte détente (de 85 bars à la pression atmosphérique), ce qui abaisse drastiquement la température locale, jusqu'à environ - 40 °C (telle que mesurée par une sonde en surface de la tubulure concernée). Sans apport conséquent d'énergie thermique, l'utilisation du DMSO peut provoquer un dysfonctionnement de la vanne de dépressurisation et donc du procédé de séchage dans son ensemble. Le choix de ce solvant nécessiterait donc de procéder à de nombreux échanges de solvant pour éliminer totalement le DMSO dans les gels.

III. 1. 2. Sélection de l'acétonitrile

L'étude bibliographique a montré que l'acétonitrile pouvait répondre à ces critères [29]. Ce solvant est parfois utilisé pour l'élaboration d'aérogels de silice à partir de précurseurs classiques (TEOS) pour des applications de superisolation thermique transparente par exemple [231]. L'acétonitrile est par ailleurs le solvant le plus utilisé dans la littérature de référence pour la synthèse de matériaux hybrides du type visé, mettant en jeu un couplage entre une phase de silice et une phase organique comportant notamment des groupements isocyanates [232].

Les températures de fusion et d'ébullition de ce solvant (respectivement - 46 °C et 82 °C) sont compatibles avec les étapes du procédé d'élaboration. On peut également noter que l'acétonitrile est totalement miscible avec l'eau et avec l'isopropanol en conditions ambiantes[79] (ce qui a son importance dans la problématique des échanges de solvant voire d'hydrolyse, pour les gels de silice) ainsi qu'avec le CO_2 sous certaines conditions de température et de pression comme nous allons le voir dans la section suivante [227].

III. 1. 2. A. Diagramme de phase CO_2/acétonitrile

Pour s'assurer que le fluide contenu dans l'autoclave est bien monophasique dans les conditions de température et de pression du séchage que l'on effectue (et ce pour éviter tout risque de condensation capillaire dans la porosité des gels), il est nécessaire de connaitre le diagramme de phase binaire entre le CO_2 et l'acétonitrile. Le fluide contenu dans l'autoclave est en effet non du pas CO_2 pur mais un mélange acétonitrile/CO_2, dont la composition varie au cours du séchage.

On peut voir dans la Figure III-1 ci-dessous le diagramme de phase du mélange CO_2/acétonitrile, en fonction de la pression, de la température et de la fraction molaire de CO_2 dans le mélange [233]. La partie supérieure de l'espace correspond à un mélange monophasique. Comme dit précédemment, dans nos conditions expérimentales, la température dans l'autoclave est de 37 °C et la pression est de 80 bars. Dans ces conditions de pression et de température, le mélange binaire – à l'équilibre – est donc toujours en conditions monophasiques, quelle que soit la charge initiale en acétonitrile. Cela permet théoriquement de ne pas se trouver en présence de ménisques liquide/vapeur, synonyme de contraintes capillaires (*cf. chapitre II pour les détails du procédé de séchage supercritique*).

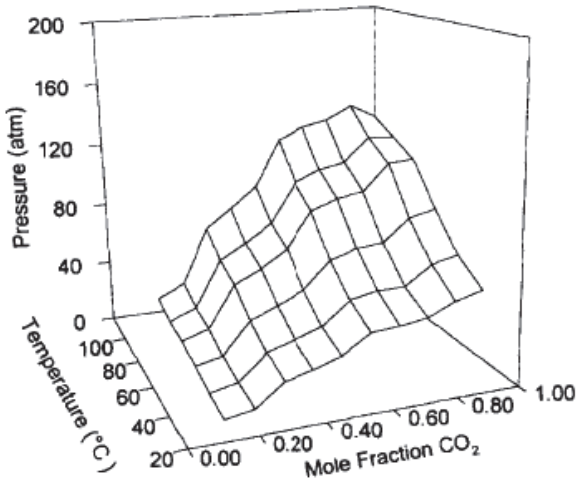


Figure III-1 : Diagramme de phase liquide/vapeur tridimensionnel du mélange CO_2/acétonitrile en fonction de la pression, la température et la fraction molaire de CO_2 liquide [233].

Ainsi, le séchage au CO_2 supercritique est en pratique réalisable pour des gels imprégnés d'acétonitrile et immergés dans un volume d'acétonitrile de recouvrement [233].

[79] Sigma-Aldrich MSDS Search and Product Safety Center *http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html*

III. 1. 2. B. Limitations de l'utilisation d'acétonitrile au laboratoire

Lors du séchage au CO_2 supercritique, les gels imbibés du solvant à extraire sont immergés dans un solvant de recouvrement, présent en relativement grande quantité (environ 0,6 l). L'appareillage dont on dispose au laboratoire ne permet pas d'extraire l'acétonitrile des gels en grande quantité. La température est abaissée à environ - 40 °C lors de l'évacuation du solvant du fait de la détente, ce qui est trop proche de la température de fusion de l'acétonitrile. Pour ne pas risquer une dégradation de l'appareillage, il faut limiter significativement le débit d'acétonitrile à évacuer, à défaut d'augmenter notablement la puissance de chauffe sur la ligne de détente. Il est alors préférable d'immerger les échantillons dans un autre solvant « de recouvrement », de préférence l'IPA (dans le cas des matrices à base de silice) ou l'acétone (dans le cas des matrices polyuréthanes), dont les températures de fusion sont bien plus basses. Cela ne nécessite cependant pas d'étape d'échange de solvant supplémentaire, puisqu'il s'agit seulement de réduire le débit d'acétonitrile à évacuer.

Ces deux solvants sont également compatibles avec une extraction au CO_2 supercritique, du point de vue de leurs températures de fusion et d'ébullition (Tableau III-1) et de leur solubilité avec le CO_2. Les diagrammes binaires IPA/CO_2 (Figure III-2) et acétone/CO_2 (Figure III-3) ont été obtenus, respectivement dans le cadre des thèses de Y. Masmoudi [219] et de F. Fischer [111], par le CTP de Fontainebleau[80]. Dans les conditions de séchage pratiquées dans ce travail, on peut voir que l'on se trouve bien en conditions monophasiques à la pression de 80 bars, et ce quel que soit le ratio molaire entre le CO_2 et le solvant de substitution (IPA ou acétone).

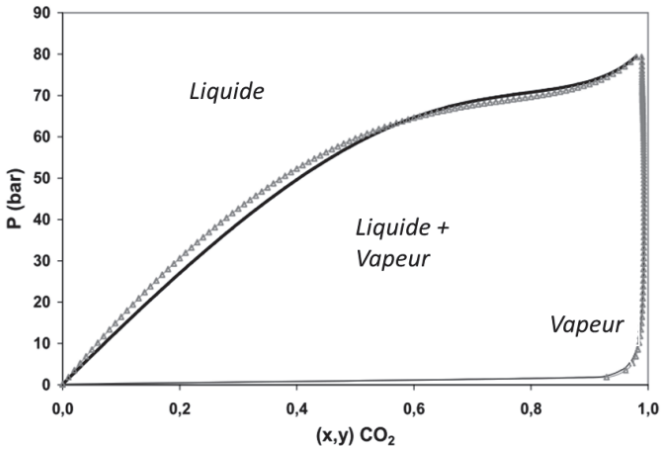


Figure III-2 : Diagramme d'équilibre liquide/vapeur pour le mélange CO_2/IPA à 38 °C [219].

[80] Centre Thermodynamique des Procédés, *http://www.dep.mines-paristech.fr/Recherche/Centres/CTP/*. Anciennement laboratoire TEP du CEP – MINES ParisTech.

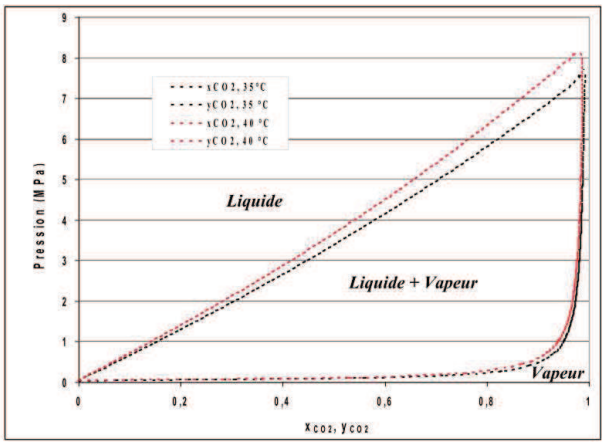


Figure III-3 : Diagramme d'équilibre liquide/vapeur pour le mélange CO_2/acétone à 35 °C (en noir) et à 40 °C (en rouge) [111].

En résumé, les échantillons, qu'ils soient minéraux ou organiques, seront donc élaborés dans un milieu réactionnel comportant un solvant commun, l'acétonitrile, qui est compatible avec l'ensemble des étapes de la chaîne d'élaboration. Lors de l'étape de séchage par voie supercritique réalisée au laboratoire, l'acétone ou l'IPA pourront être utilisés comme solvant de recouvrement.

III. 2. Synthèse des gels de silice dans l'acétonitrile

Les aérogels de silice de cette étude sont élaborés lors d'une synthèse sol-gel selon une catalyse en deux étapes, à partir d'un précurseur de silice fourni par le partenaire industriel. Pour rappel, ce procédé en deux étapes permet de mieux contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation et de fait, la texturation interne des gels [58]. Les étapes de synthèse du gel de silice sont décrites ci-dessous.

III. 2. 1. Première étape sol-gel en catalyse acide

Les gels de silice sont synthétisés au laboratoire à partir d'un précurseur de silice commercial de type polyéthoxydisiloxane appelé « P75E20 ». Ce précurseur nous est fourni par le partenaire industriel du projet, PCAS[81], sous forme d'oligomères de silice dilués dans une solution alcoolique à base d'éthanol. Ces oligomères sont synthétisés par PCAS en catalyse à l'acide sulfurique (H_2SO_4) par addition contrôlée d'eau dans une solution éthanolique de TEOS, selon un procédé dont les étapes sont présentées dans la Figure III-4 ci-dessous.

$$Si(OC_2H_5)_4 + 1{,}5\ H_2O \rightarrow [SiO_x(OH)_y(OR)_z]_n + (q\text{-}z)\ ROH$$

où $x + y + z = 4$ et $n < 10$.

Des réactions d'hydrolyse et de condensation se succèdent [56] pour obtenir à cette étape l'oligomère de silice commercialement appelé « P750 » (Figure III-4). Le choix du degré d'hydrolyse (un ratio molaire de 1,5 entre H_2O et TEOS) est le résultat de nombreuses études expérimentales sur la texture et les performances des aérogels obtenus [226,234]. Ce mélange est mis au reflux pour évacuer l'excès de solvant, puis le précurseur de silice concentré est dilué dans l'éthanol.

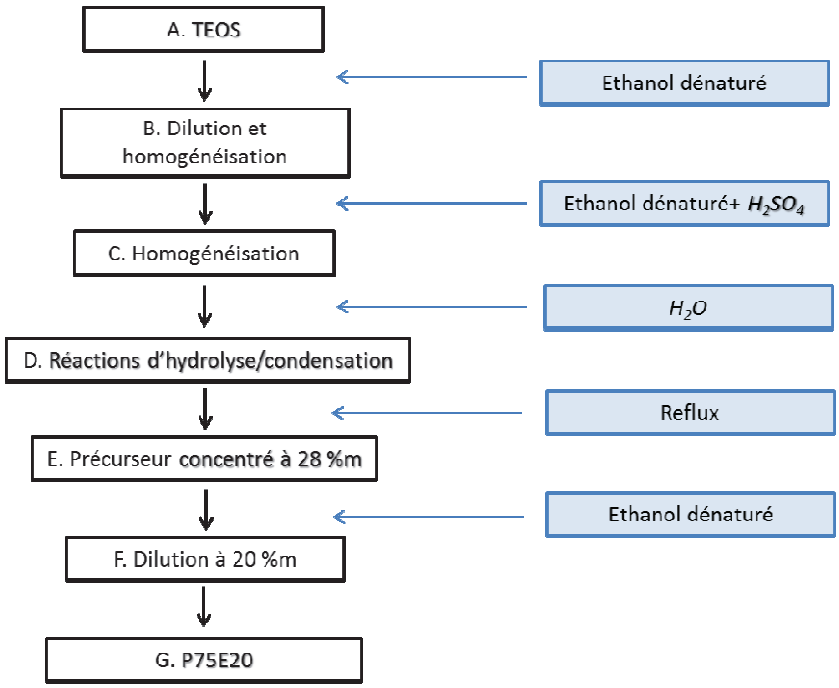


Figure III-4 : Procédé de synthèse de l'oligomère de silice P75E20 à partir de TEOS [224]**. Le précurseur P750 concentré à 28%$_m$ de silice est hydrolysé avec un ratio molaire [H_2O]/[TEOS] de 1,5 (étape D).**

[81] Produits Chimiques et Auxiliaires de Synthèse : *http://www.pcas.com/advanced_materials_precursors.html*

Le fait de passer par une étape de mise au reflux en fin d'hydrolyse pour arriver à une concentration massique de silice en solution de 28 $\%_m$ permet une homogénéisation des précurseurs. Cette étape permet effectivement d'obtenir *in fine* un aérogel présentant une texture plus régulière avec moins de grands macropores, conduisant à un « bon » compromis entre performances thermiques et optiques [63,65]. Ce précurseur « P750 » est ensuite dilué à 20$\%_m$ de silice en solution afin d'améliorer les conditions de stockage et de conservation du précurseur de silice (durant 1 an, contre 6 mois pour le P750 non-dilué). Le précurseur de silice porte alors le nom commercial de « P75E20 », cette appellation sera conservée dans la suite du document.

III. 2. 2. Seconde étape sol-gel en catalyse basique

III. 2. 2. A. Paramètres de la formulation

La seconde étape du procédé de synthèse sol-gel suivi dans ce travail est conduite dans l'acétonitrile[82] ou l'isopropanol en catalyse basique à l'ammoniaque (NH_4OH) à partir du P75E20 synthétisé préalablement. Des réactions d'hydrolyse et de condensation se succèdent à nouveau pour aboutir à une texture de type colloïdal.

Les paramètres de la formulation retenue pour cette étape sont résumés dans le Tableau III-2. On notera que la concentration finale en silice est calculée à partir de la concentration en P75E20 dans le sol et de la concentration en silice dans le précurseur de silice (20 $\%_m$ selon les données PCAS).

Paramètres de formulation de la seconde étape de synthèse		
Concentration P75E20	$g.l^{-1}$	308,5
***dont* concentration en silice**	$g.l^{-1}$	61,7
Concentration en NH_4OH	$mol.l^{-1}$	0,12
Taux d'hydrolyse	n_{H2O}/n_{SiO2}	1,195

Tableau III-2 : Paramètres de formulation du gel de silice à partir du précurseur de silice P75E20.

Ces paramètres, inspirés de l'étude de A. Bisson [41,224], puis optimisés par nos partenaires industriels d'ENERSENS[83], doivent permettre d'obtenir, après séchage au CO_2 supercritique, un aérogel de silice qui présentera une masse volumique apparente entre 0,10 à 0,14 $g.cm^{-3}$. Cela correspond à la gamme de masse volumique optimale permettant de se situer dans la partie la plus basse de la courbe d'évolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique, telle qu'elle a été établie expérimentalement à de nombreuses reprises dans la littérature [4,7]. Il n'est pas dans nos objectifs de raffiner encore cette formulation car elle a fait ses preuves vis-à-vis de l'application visée [235], en particulier au niveau de la conductivité thermique qui est proche des minima recensés dans la littérature, comme on le verra dans la suite de ce chapitre.

[82] Compte tenu de la composition de la solution de P75E20 (oligomères dilués à 370 $g.l^{-1}$ dans l'éthanol), on se trouve en fait lors de l'étape de gélification dans un mélange acétonitrile/alcool (proportions volumiques respectives de 3 : 1). Nous appellerons simplement – par abus de langage – « acétonitrile » ce milieu réactionnel, au vu des dilutions successives de l'éthanol dans l'acétonitrile au fur et à mesure des étapes de la chaîne d'élaboration.

[83] Filiale « superisolants » du groupe PCAS, créée en 2010, *http://www.enersens.fr/*

III. 2. 2. B. Etapes d'élaboration des aérogels de silice à partir du précurseur P75E20

Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés lors de cette élaboration sont les suivants :

- le réactif est le P75E20, dilué dans l'éthanol à 20 $\%_m$ (PCAS),
- les solvants sont l'acétonitrile (Fisher Scientific, 99,8 %) et l'isopropanol (Alfa Aesar, 99+%),
- les catalyseurs sont l'ammoniaque NH_4OH (NH_3, 28-30 $\%_m$ en solution aqueuse, Sigma-Aldrich), et de l'eau distillée directement au laboratoire,
- le CO_2 utilisé lors du séchage supercritique provient d'Air Liquide sous forme liquide, qualité industrielle (99,7 %).

Synthèse du gel de silice

La solution du précurseur P75E20 est diluée dans l'acétonitrile. La solution catalytique contenant H_2O et NH_4OH est préparée séparément. La solution catalytique est ensuite ajoutée au mélange constitué du P75E20 et de l'acétonitrile et le milieu réactionnel est agité mécaniquement à température ambiante durant environ 90 s (500 tr/min). Le barreau aimanté est ensuite retiré et la gélification se poursuit jusqu'à la transition sol-gel, avec un temps de gélification évalué – visuellement – à environ 350 s. On obtient à l'issue de la transition sol-gel un gel de silice parfaitement transparent et rigide (à gauche Figure III-5).

Vieillissement

Les gels de silice ainsi obtenus sont recouverts d'acétonitrile (avec un volume de solvant équivalent à deux fois le volume du gel). Lors de cette étape, ils subissent un vieillissement à 60 °C durant 16 h, durant laquelle les phénomènes de synérèse et de mûrissement d'Ostwald se déroulent, rigidifiant et densifiant le réseau de silice synthétisé durant l'étape sol-gel[84].

Echanges de solvant

Il est indispensable de procéder au lavage des gels de silice avant le séchage au CO_2 supercritique afin d'éliminer les espèces chimiques telles que l'eau et l'ammoniaque. L'eau n'est pas miscible avec le CO_2 et l'ammoniaque peut générer des sels dans la matrice finale. Pour cela, l'acétonitrile recouvrant l'échantillon durant la phase de vieillissement est remplacé par un volume identique d'acétonitrile « frais » (c'est-à-dire deux fois le volume de gel initial), et ce à trois reprises à 24 h d'intervalle[85]. Tous les lavages sont effectués à température ambiante sans convection forcée, c'est-à-dire que la force motrice de l'échange de solvant réside uniquement dans la diffusion moléculaire des espèces.

Il n'est pas observé de retrait volumique durant l'étape de lavage, ce qui témoigne de réactions de synérèse et de vieillissement d'Ostwald complètes.

Etant donné les faibles dimensions caractéristiques des gels de silice (demi-épaisseur maximale de 11 mm), on considère que la durée des lavages est suffisante pour que la concentration en diverses espèces s'équilibre dans la solution et dans la porosité du gel. Ainsi, on divise au final par 80 la concentration en espèces dans le solvant (succession de 4 dilutions « par trois » en prenant en compte le solvant utilisé lors de l'étape de vieillissement,

[84] On observe à l'issue de cette étape un retrait volumique de vieillissement, il n'y a ensuite plus de retrait volumique jusqu'à l'étape de séchage supercritique.

[85] Dans le cas où l'on cherche à obtenir des échantillons sous forme de lits granulaires, le gel de silice est morcelé avant ces échanges de solvant afin d'améliorer encore leur efficacité.

si l'on tient compte du retrait volumique et de la porosité du gel tels qu'ils sont mesurés par la suite, la dilution atteint théoriquement un facteur de 130).

Séchage supercritique

Ces gels sont finalement séchés au CO_2 supercritique (à 80 bars et 37 °C, sous un débit de 5 kg_{CO2}/h) afin d'extraire le solvant présent dans les pores. On rappelle que la vitesse de dépressurisation est lente, de 5 $bars.h^{-1}$, afin d'éviter des différences de pression trop importantes entre les pores des monolithes et le volume libre de l'autoclave.

Aérogels de silice obtenus

On obtient ainsi un aérogel de silice très transparent et très léger (au centre et à droite sur la Figure III-5), que l'on va pouvoir caractériser par la suite. Afin de comparer les aérogels de silice élaborés avec l'acétonitrile à des aérogels de silice élaborés dans un milieu réactionnel plus traditionnel, des échantillons ont également été élaborés dans l'isopropanol. Les autres paramètres d'élaboration demeurent identiques (précurseur de silice P75E20 à une concentration de 62 $g.l^{-1}$, même taux d'hydrolyse et concentration en NH_4OH).

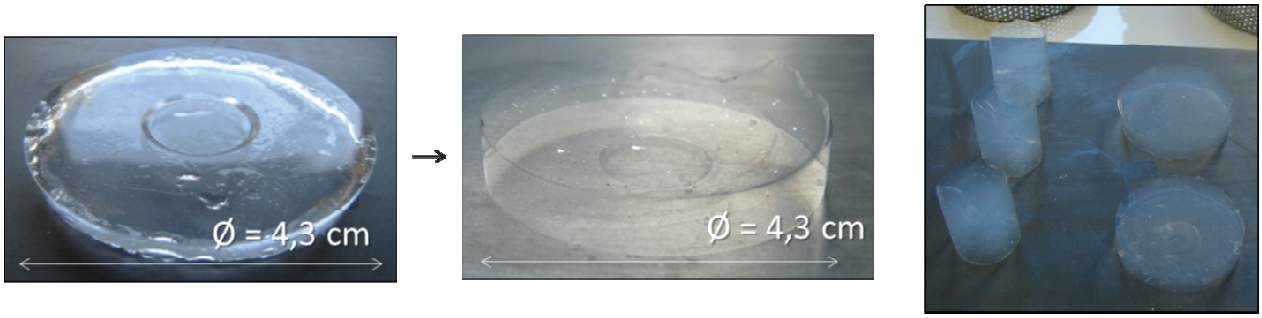


Figure III-5 : Photographie d'un gel silice élaboré dans l'acétonitrile (à gauche), de l'aérogel correspondant obtenu après séchage au CO_2 supercritique (au centre) et d'une collection complémentaire d'objets monolithiques de formes et de dimensions variées (à droite).

Le procédé d'élaboration est identique pour les gels élaborés dans l'acétonitrile ou dans l'isopropanol. Dans ce dernier cas, le précurseur de silice est dilué dans l'isopropanol en présence de NH_4OH et d'eau distillée, puis le gel de silice est recouvert après la transition sol-gel par de l'isopropanol. Après l'étape de vieillissement du gel, c'est encore une fois de l'isopropanol qui est utilisé pour les échanges de solvant, puis le gel de silice est séché par voie supercritique avec de l'isopropanol pour solvant de recouvrement. Les aérogels de silice élaborés dans ces deux milieux réactionnels seront caractérisés selon les mêmes méthodes, des points de vue morphologique et textural, thermique et mécanique.

L'élaboration de gels de silice, réalisée au laboratoire à partir de l'oligomère P75E20, est résumée dans la Figure III-6 ci-dessous. Cette figure reprend à titre d'exemple les quantités de matières nécessaires à l'élaboration de 100 ml de gel de silice.

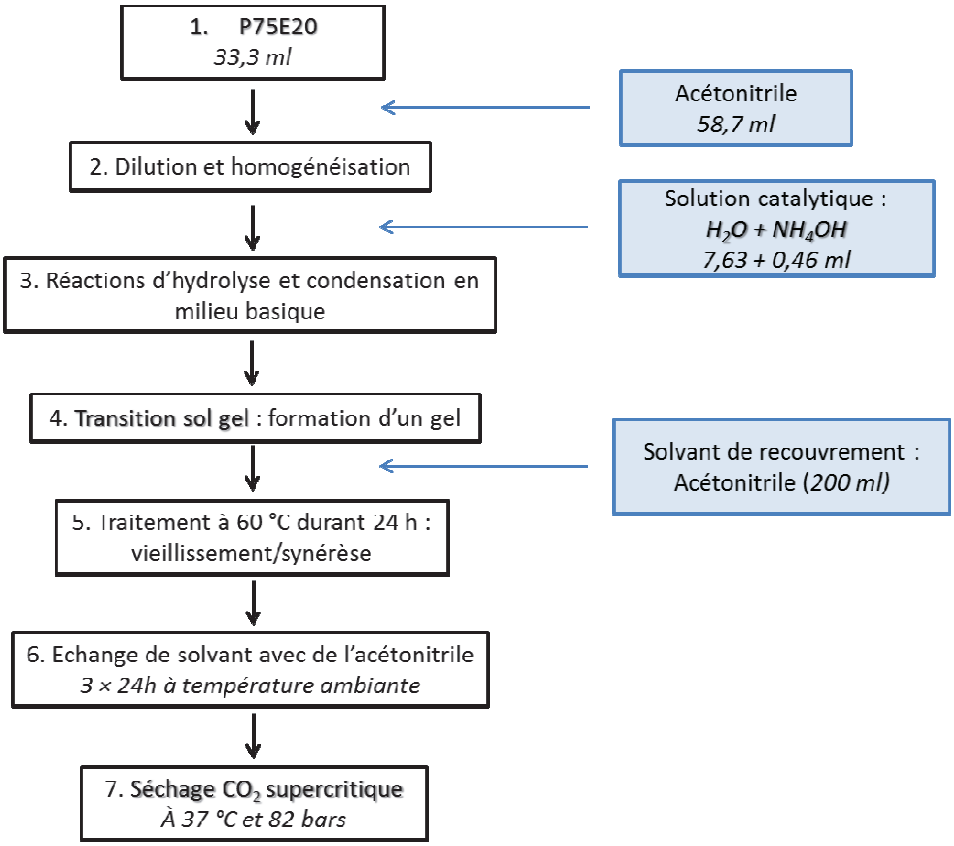


Figure III-6 : Procédure d'élaboration des aérogels de silice à partir de P75E20, avec en italique les quantités de matière utilisées à titre d'exemple pour la préparation de 100 ml de gel de silice.

III. 3. Caractérisation et comparaison des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile et dans l'isopropanol

III. 3. 1. Caractérisation du gel de silice

III. 3. 1. A. Temps de gélification

Le temps de gélification peut être évalué directement par une « méthode » visuelle, qui consiste à suivre avec un chronomètre le temps séparant l'introduction de tous les réactifs de l'instant où le milieu devient rigide et ne se déforme plus à l'œil nu quand on le perturbe significativement par exemple, en penchant simplement le moule transparent. Les photographies de la Figure III-7 ci-dessous illustrent le comportement de la phase de silice selon l'avancement de la réaction, avec *t* le temps écoulé depuis le mélange de tous les réactifs.

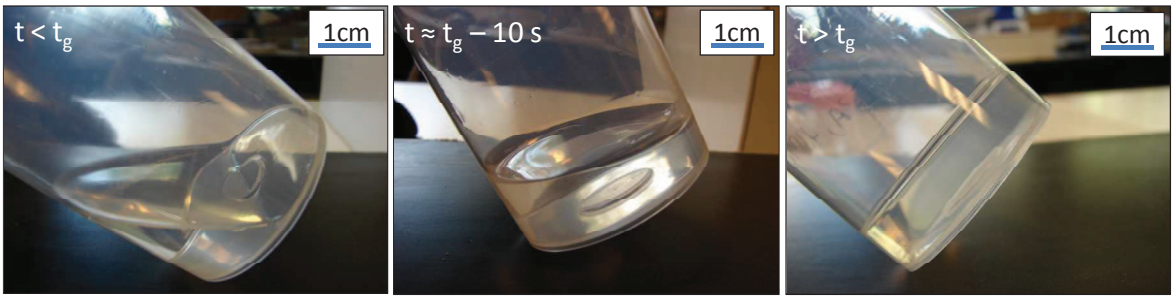


Figure III-7 : Photographie de la phase de silice sous forme de sol ($t < t_g$), au seuil de la transition sol-gel ($t \approx t_g$ -10 s) et immédiatement après la transition sol-gel ($t > t_g$).

En parallèle, des mesures sont effectuées au rhéomètre Bohlin Gemini® à une fréquence de 0,1 Hz et une contrainte de 0,1 Pa, avec un cône de 4 ° et 40 mm, afin de connaître plus précisément le temps de gélification de la matrice de silice. Cette grandeur cinétique est par exemple importante vis-à-vis du recouvrement du gel avec le solvant en excès. Introduit trop tôt dans le système, ce dernier peut générer des déformations superficielles et des gradients de composition en surface. La Figure III-8 ci-dessous montre l'évolution au cours du temps de la viscosité η* dynamique et des composantes élastique G' et visqueuse G'' pour le milieu réactionnel correspondant à la formulation décrite plus tôt (Tableau III-2). La mesure du temps de gélification, classiquement réalisée à l'intersection des courbes G' et G'' [236], donne pour cet échantillon un temps de gélification de 320 s ± 10 s.

La mesure est répétée à 4 reprises et comparée au temps de gélification estimé visuellement sur un échantillon dont on suit simultanément l'évolution au rhéomètre. On observe systématiquement (Figure III-9) une différence de l'ordre de 120 secondes entre le temps de gélification mesuré au rhéomètre et le temps de gélification observé à l'extérieur de l'appareil (même solution de départ, dont 1 à 2 ml sont prélevés pour être placés dans le rhéomètre). Cela s'explique par l'influence de la mesure sur le phénomène que l'on observe, même si les mouvements de cisaillement sont de faible amplitude. On observe également une dispersion de l'ordre de 60 secondes entre les différents essais. Le temps de gélification pour la phase de silice élaborée dans l'acétonitrile est donc de 350 s ± 30 s tel que mesuré par le rhéomètre et il est de 200 s ± 30 s pour l'estimation visuelle, comme on peut le voir dans le Tableau III-3.

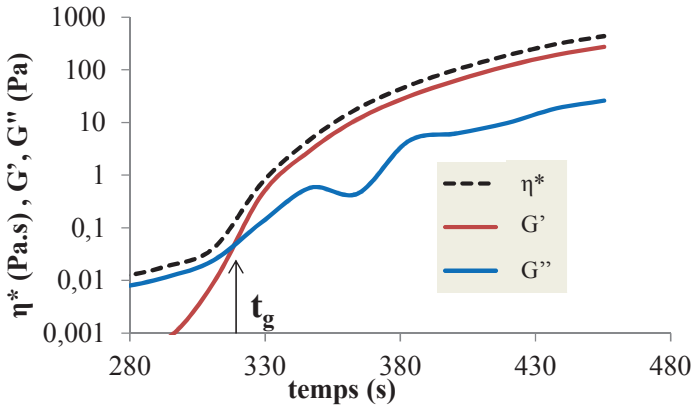


Figure III-8 : Evolution temporelle de la viscosité dynamique η* et des composantes élastique G' et visqueuse G'' d'un sol (puis d'un gel) de silice.

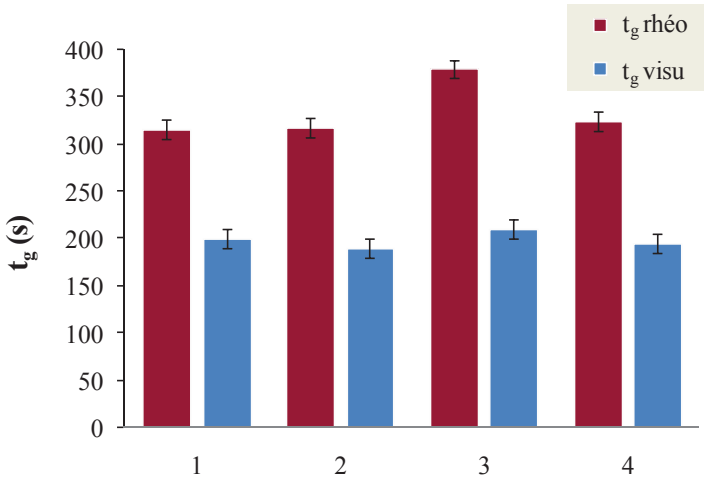


Figure III-9 : Temps de gélification (t_g) évalués visuellement (en bleu) et par rhéométrie (en rouge), pour 4 essais réalisés sur une même formulation silicique de référence.

N° Essai	t_g rhéo s ± 10 s	t_g visu s ± 10 s	Δt_g absolu s ± 20 s	Δt_g relatif %
1	316	200	116	37
2	318	190	128	40
3	380	210	170	45
4	325	195	130	40

Tableau III-3 : Temps de gélifications mesurés dans le rhéomètre (t_g rhéo) et en dehors du rhéomètre (t_g visu), différence absolue et relative entre les deux temps de gélification :

- **Δt_g absolu = t_g rhéo - t_g visu,**
- **Δt_g relatif (%) = [(t_g rhéo– t_g visu)/t_g rhéo] ×100.**

On retiendra par la suite le temps de gélification "t_g visu", même s'il s'avère moins précis, car il est plus représentatif de la cinétique réactionnelle "au laboratoire", ce qui est important dans la perspective de la mise en œuvre de la phase minérale sous diverses formes.

III. 3. 1. B. Taux de retrait volumique

On peut considérer le taux de retrait volumique des aérogels de silice comme le résultat de deux phénomènes de retrait apparaissant tout d'abord lors du vieillissement puis lors du séchage par voie supercritique.

- Après l'étape de vieillissement, on peut observer à l'œil nu la réduction de volume isotrope appelé taux de retrait volumique de vieillissement τ_v du gel de silice. Le calcul est effectué comme suit.

$$\tau_v = 1 - \frac{V_v}{V_o} \times 100 \qquad \text{Équation III-1}$$

  avec V_o le volume de gel initial, qui correspond au volume de sol préparé et V_v le volume du gel mesuré après l'étape de vieillissement.

- Le taux de retrait volumique de séchage τ_s est calculé ainsi :

$$\tau_s = 1 - \frac{V_s}{V_v} \times 100 \qquad \text{Équation III-2}$$

  avec V_s le volume de l'aérogel, après le séchage. La différence de volume entre les deux étapes est de l'ordre de 10%.

- Afin de diminuer l'erreur sur la mesure, le taux de retrait volumique « final » τ_f est calculé directement en comparant le volume final V_f et le volume initial V_o :

$$\tau_f = 1 - \frac{V_f}{V_o} \times 100 \qquad \text{Équation III-3}$$

Par exemple, pour un gel de silice élaboré dans l'acétonitrile, de V_o égal à 20 ml initialement, on obtient en moyenne, après vieillissement et séchage supercritique, un aérogel monolithique de volume V_f égal à 14 ml, ce qui aboutit à un retrait volumique de l'ordre de 30 % environ.

Les taux de retrait volumique moyens sont rassemblés dans le Tableau III-4 ci-dessous, pour des aérogels élaborés dans l'acétonitrile et dans l'isopropanol. Les valeurs ont été obtenues en calculant les retraits moyens pour 5 échantillons. On observe ainsi un retrait volumique final légèrement plus élevé pour des échantillons préparés dans l'acétonitrile, par rapport à des matériaux préparés dans l'isopropanol, qui semble essentiellement dû à une différence lors de l'étape de vieillissement.

	τ_v ± 10 %	τ_s ± 10 %	τ_f ± 10 %
Acétonitrile	20	10	30
IPA	15	10	25

Tableau III-4 : Taux de retrait volumique de vieillissement τ_v, de séchage τ_s et final τ_f, pour des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile ou l'isopropanol. Moyennes calculées sur 5 échantillons.

Cette différence est directement liée à la nature du solvant. Dans le cas de l'isopropanol, un alcool employé de manière classique pour ce type de synthèse, le solvant est polaire protique. Les liaisons H stabilisent alors les espèces polaires, ce qui a tendance à inhiber les réactions de condensation lors du vieillissement du gel, et par là même « amortit » le retrait de synérèse et le renforcement du réseau [237]. A l'inverse, l'acétonitrile est un solvant polaire mais aprotique. Cette différence de solvant est donc susceptible de conduire à des cinétiques réactionnelles sensiblement différentes entre les réactions d'hydrolyse et de condensation, aboutissant théoriquement à une texture finale du matériau elle-même différente [238].

III. 3. 2. Caractéristiques structurales

Dans le cadre de ce travail, les aérogels de silice sont caractérisés par deux types d'analyse chimique. L'analyse par spectrométrie photo-électronique X (*X-ray photo-electron spectrometry* ou *XPS*) permettra d'une part de connaître de manière quantitative la composition chimique du matériau du point de vue de la majorité des éléments atomiques théoriquement présents (silicium, oxygène et carbone)[86]. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge (IR) permettra de connaître la nature des groupements fonctionnels présents dans le matériau.

III. 3. 2. A. Analyse élémentaire par spectrométrie XPS

Après un dégazage de 24h, l'échantillon est analysé par XPS (appareillage XPS K-Alpha, ThermoScientific®, analyse sous ultravide avec $P < 10^{-6}$ Pa, source de photoélectrons X : Al Kα avec monochromateur 1486,6 eV). L'analyse est réalisée sur deux échantillons, en 3 points de chaque échantillon. Chaque point de mesure correspond à l'analyse de la surface d'une ellipse de 500 × 400 µm².

Une analyse globale de l'échantillon (Figure III-10) portant sur tous les éléments chimiques a tout d'abord été effectuée pour vérifier de manière qualitative que les éléments atomiques présents sont uniquement le carbone (C), l'oxygène (O) et le silicium (Si), c'est-à-dire qu'on vérifie si l'échantillon n'a pas été pollué. Cette analyse permet notamment de s'assurer que l'échantillon ne contient pas d'azote (N) et donc qu'il n'y a pas de sels d'ammoniac résiduels dus à une élimination incomplète du catalyseur lors de la préparation de l'échantillon.

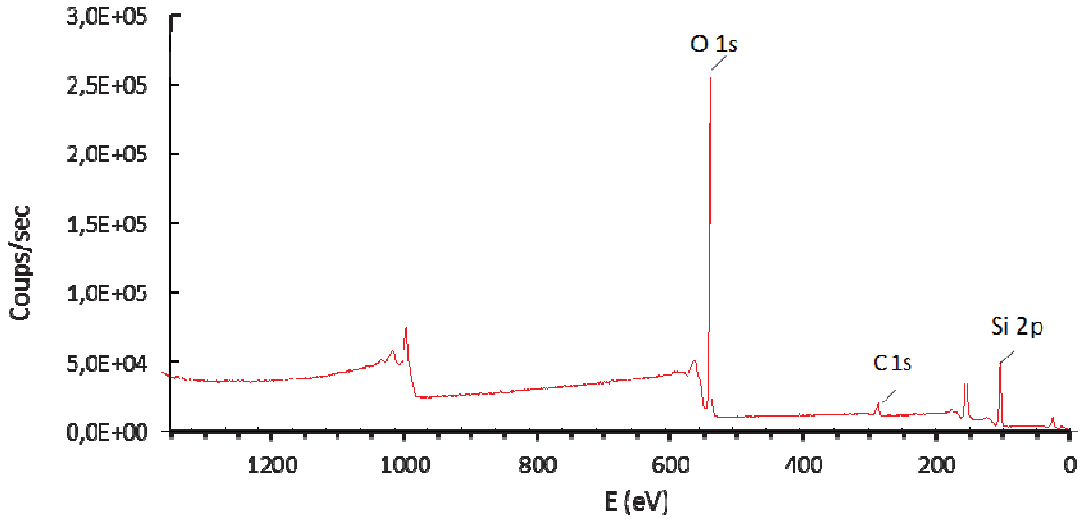


Figure III-10 : Spectre XPS de l'aérogel de silice par analyse XPS en unité arbitraire, avec E, l'énergie de liaison.

[86] On rappelle que cette méthode d'analyse ne permet pas la détection de l'atome d'hydrogène (H), de section trop petite.

Une analyse XPS plus fine, sur une gamme d'énergie de liaison restreinte, a ensuite été réalisée « élément par élément » afin de quantifier de manière plus précise chacun des trois éléments détectés lors de l'analyse globale présentée ci-dessus (Figure III-11). Le calcul du pourcentage atomique est automatiquement réalisé grâce au calcul de l'aire de chaque pic, dans la gamme d'énergie de liaison correspondant à chaque élément.

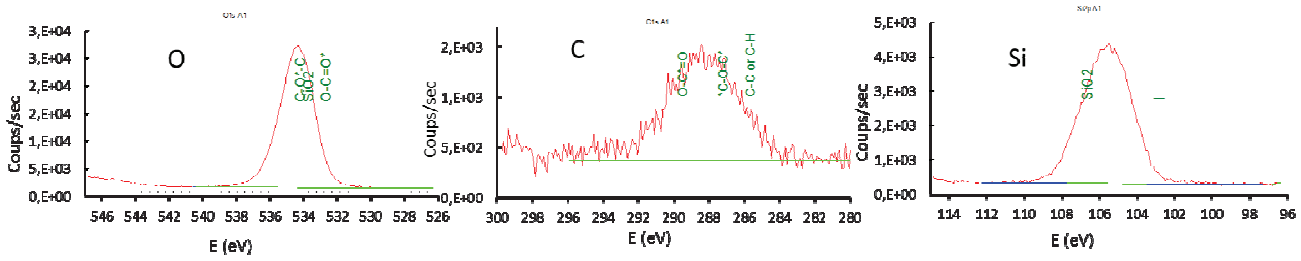


Figure III-11 : Analyse XPS élément par élément pour l'oxygène (O), le carbone (C) et le silicium (Si).

Les résultats d'analyse par XPS réalisée « élément par élément » donnent les pourcentages atomiques suivants (Tableau III-5).

	O $\%_{at}$	C $\%_{at}$	Si $\%_{at}$	O/Si
Mesure ± 2 $\%_{at}$	59	7	34	1,7
Energie de liaison (eV)	[530-538]	[284-292]	[102-110]	-

Tableau III-5 : Pourcentages atomiques en oxygène (O), carbone (C) et silicium (Si), rapport entre pourcentages atomiques de l'oxygène et du silicium (O/Si).

On peut remarquer que la proportion de carbone est assez importante. Cela peut être lié à la présence de groupements éthoxy non hydrolysés en nombre conséquent dans l'échantillon, ou à une éventuelle pollution de l'échantillon. On peut également remarquer que la mesure de l'aire sous le pic du carbone est assez imprécise, étant donné la faible taille de ce pic, lié au faible facteur de sensibilité de cet élément. Par contre, le taux d'oxygène parait très sous-évalué : il devrait être au minimum deux fois supérieur à la proportion atomique de silicium, étant donné la composition du squelette de silice (≡Si−O−Si≡). Cette erreur est probablement liée à l'imprécision de l'analyse expérimentale. Les aérogels de silice étant particulièrement fragiles, il est peu aisé d'avoir des surfaces parfaitement horizontales normales au faisceau de rayons X. Cette analyse est donc à interpréter avec prudence du point de vue quantitatif.

III. 3. 2. B. Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie IR

Une faible quantité d'échantillons (environ 10 mg) est réduite en poudre avant d'être analysée par spectroscopie infrarouge (IR), selon une analyse en transmission en mode ATR. Les spectres typiques de l'aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (Figure III-12) et dans l'isopropanol (Figure III-13) sont présentés ci-dessous.

Les spectres infrarouges des aérogels de silice comportent plusieurs pics correspondants aux différentes vibrations des liaisons covalentes du pont siloxane (≡Si–O–Si≡) : à 800 cm^{-1}, 1200 cm^{-1} et1060 cm^{-1}. Cela révèle l'existence d'un réseau dense de silice (*i.e.* le squelette solide de l'aérogel) [185,239].

Cette analyse permet également d'identifier les groupements chimiques présents à la surface des pores, en particulier les groupements silanol ≡Si–OH [71]. Ces groupements apparaissent généralement sous la forme d'une large bande d'absorption, située entre 3700 et 3400 cm^{-1} selon la concentration en groupements silanol, et diffèrent selon que les groupements OH sont proches les uns des autres (et donc qu'ils sont plus ou moins liés entre eux par des liaisons hydrogènes). La bande d'absorption observée ici est centrée autour de 3460 cm^{-1}, ce qui correspond à la superposition de deux types de liaisons. D'un côté la bande O–H (vibration d'élongation des molécules d'eau physisorbées, avec liaisons hydrogène de type « H–O–H ··· H ») et de l'autre la bande correspondant à ≡Si–O–H (vibration d'élongation des groupements silanol de surface liées par liaisons hydrogènes avec des molécules d'eau de type ≡Si–O–H ··· H–O–H). Le pic à 1650 cm^{-1} correspond également à la bande d'absorption des molécules d'eau physisorbées. L'adsorption de ces molécules d'eau à la surface des aérogels est due à l'existence de groupements silanol de surface, par essence très hydrophiles. Enfin, le pic à 960 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation dans le plan de la liaison ≡Si–O du groupement silanol ≡Si–OH.

Nombre d'onde cm^{-1}		Liaison	Type de vibration
Ac	**IPA**		
3460	3400	–OH adsorbée et Si–OH	Elongation ν
1637	1634	O–H de H_2O	Déformation δ
1200	1200	≡Si–O–Si≡	Elongation asymétrique, mode optique longitudinal $\nu_{as\ LO}$
1065	1070	≡Si–O–Si≡	Elongation asymétrique, mode optique transverse $\nu_{as\ TO}$
965	968	≡Si–O de ≡Si–OH	Elongation ν
800	798	≡Si–O–Si≡	Elongation symétrique ν_{sym}

Tableau III-6 : Vibrations observées sur le spectre IR d'un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (Ac) et dans l'isopropanol (IPA).

Cette analyse permet ainsi de vérifier que les échantillons préparés sont bien constitués d'un squelette de silice à la surface duquel apparaissent des liaisons silanols sur lesquels peuvent s'adsorber des molécules d'eau par liaison H. Cela met en lumière le fait que les aérogels de silice ainsi préparés sont intrinsèquement hydrophiles. On peut également relever le fait que les pics correspondant à la présence des groupements éthoxy ≡Si–O–CH_2–CH_3 n'apparaissent pas sur le spectre infrarouge. Les liaisons concernées apparaissent classiquement avec un pic vers 2855 cm^{-1} correspondant à la liaison Si–O–C d'une part et avec des pics à 2950 et 1400 cm^{-1} correspondants à la liaison C–H d'autre part [240,241].

En conclusion, la présence de groupements silanol et l'absence de groupements éthoxy laissent donc penser que les réactions d'hydrolyse sont relativement complètes, même s'il reste des groupements une certaine quantité de silanols non condensés. Somme toute, cette analyse révèle des spectres IR que l'on retrouve de manière très classique dans la littérature pour des aérogels de silice de ce type [239]. Cela confirme donc que les liaisons chimiques présentes dans un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile sont de même nature que celles présentes le même matériau élaboré dans l'isopropanol.

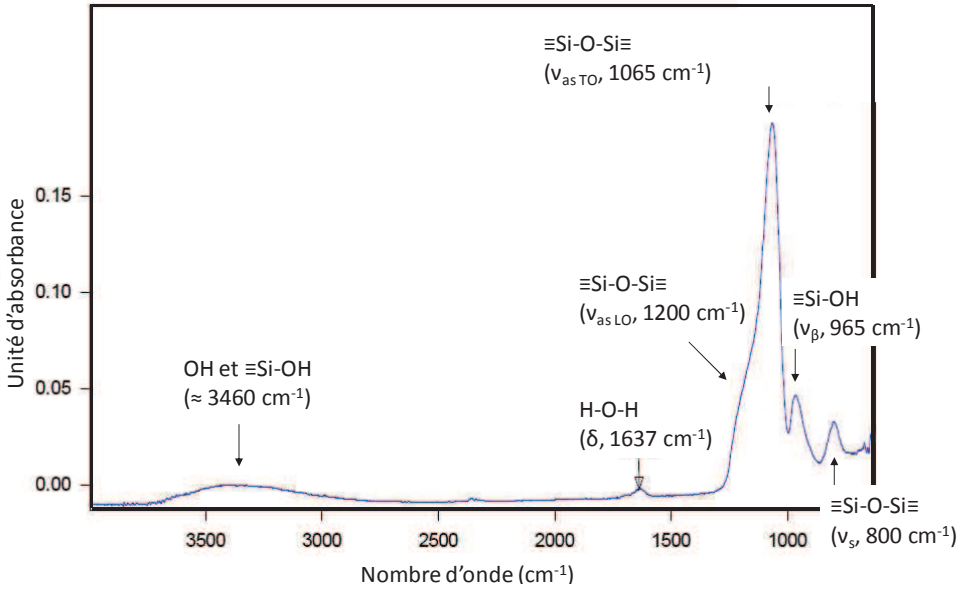


Figure III-12 : Spectre IR d'un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile.

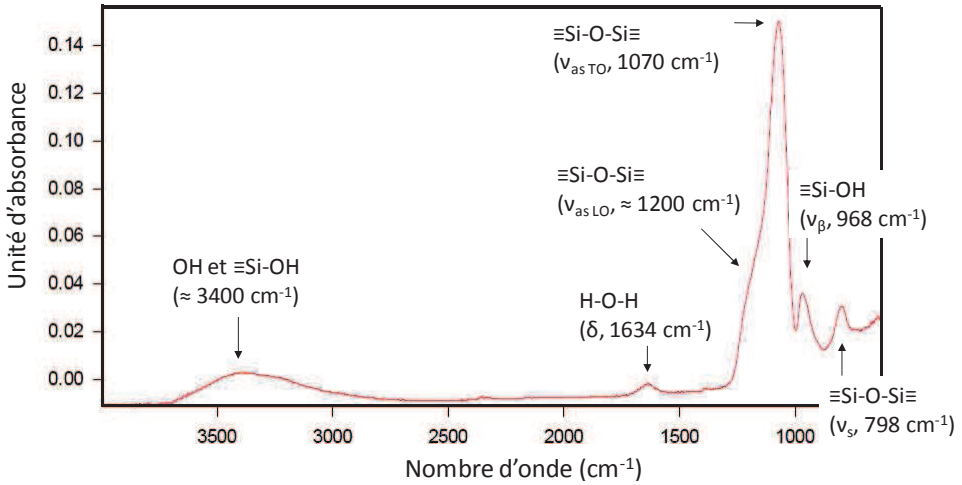


Figure III-13 : Spectre IR d'un aérogel de silice élaboré dans l'isopropanol.

III. 3. 3. Caractéristiques morphologiques et texturales

III. 3. 3. A. Observations macroscopique et microscopique

Aspect macroscopique des deux types d'aérogels de silice

Les deux types d'aérogels présentent un aspect légèrement différent : l'aérogel élaboré dans l'isopropanol présente une coloration particulière selon le point de vue d'un observateur (respectivement bleutée pour la lumière réfléchie et orangée pour la lumière transmise) bien connue pour les aérogels de silice [64]. Par contraste, les aérogels de silice que l'on obtient dans l'acétonitrile ne présentent pas de coloration particulière en réflexion ou en transmission. Les échantillons présentés à gauche et au centre de la Figure III-14 présentent pourtant la même épaisseur de 9,5 mm. Si cette propriété n'est pas directement liée à la problématique de cette

thèse, elle constitue un aspect important dans la recherche sur les aérogels de silice, en particulier en ce qui concerne des applications semi-transparentes [242–244], pour lesquelles les propriétés optiques et la transmittance du matériau sont capitales. Des hétérogénéités de l'ordre du micron peuvent être responsables du caractère « flouté » des images [4], ce qui est généralement évité dans le cadre d'un procédé en 2 étapes à partir de TEOS [234].

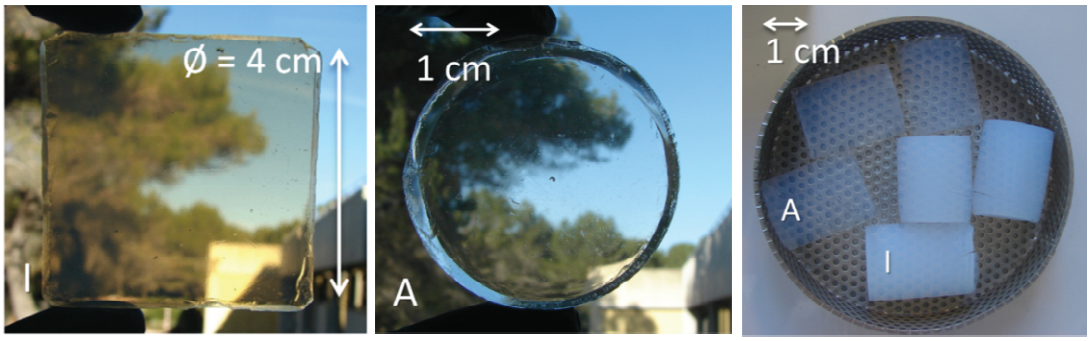


Figure III-14 : Photographies d'aérogels de silice élaborés au laboratoire dans l'isopropanol (I) et dans l'acétonitrile (A), sous différentes formes et selon deux angles d'observations : à gauche et au centre en lumière transmise, à droite en lumière réfléchie.

La différence en termes de transmission optique entre les deux types d'aérogels de silice peut s'expliquer par une différence de texture poreuse. La silice pure, dense, n'absorbe pas dans le spectre visible, mais dans le cas des aérogels de silice, on a une dispersion de particules de dimensions colloïdales (nanoparticules) dans un milieu transparent, l'air, ce qui a pour effet une dispersion de la lumière visible et donc une légère coloration. Cette dispersion est décrite par la théorie de Rayleigh-Gans, qui considère que l'atténuation de l'intensité lumineuse peut être décrite par un coefficient d'extinction α selon l'équation suivante.

$$\alpha = 32 \times \pi^4 \times \frac{\rho}{\rho_{SiO_2}} \frac{a^3}{\Lambda^4} \times \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \qquad \textbf{Équation III-4}$$

avec :
- ρ la densité apparente de l'aérogel de silice et ρ_{SiO2}, la densité de la silice amorphe (2,2 g.cm^{-3}),
- *a* la dimension caractéristique de la particule dispersante,
- *n* l'indice de réfraction relatif : $n = n_1/n_2$, avec n_1 l'indice de réfraction de la particule de silice et n_2 celui de l'air,
- Λ la longueur d'onde du rayonnement lumineux (entre 380 et 780 nm dans le visible).

Le coefficient d'extinction αest donc directement lié à la densité apparente et à la taille des particules Ainsi, pour qu'il y ait dispersion, la particule dispersant le rayon lumineux doit être de dimension 10 fois inférieure à la longueur d'onde Λ. Les aérogels de silice synthétisés dans l'isopropanol et l'acétonitrile diffèrent très peu en terme de masse volumique apparente et ils sont constitués tous deux d'un squelette solide de même nature chimique, comme on l'a montré de manière qualitative par spectroscopie IR. La différence entre ces deux matériaux semble donc se situer principalement au niveau de la texture poreuse.

De plus, il a été montré que l'on observe uniquement une dispersion incohérente (et dans le volume), c'est-à-dire créée par des inhomogénéités en terme de fluctuations locales de densité ou de taille de pores. L'amélioration de la transparence de l'aérogel final passe donc par la diminution du phénomène de dispersion de Rayleigh et des hétérogénéités [64]. Les pores de l'aérogel élaborés dans l'isopropanol seraient donc a priori

moins homogènes et/ou de plus grande taille que les pores de l'aérogel de silice élaborés dans l'acétonitrile. Nous allons vérifier dans les paragraphes suivants si cette différence optique est effectivement liée à une telle différence de texture.

Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après métallisation, l'aérogel de silice est observé au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'appréhender la texture poreuse du matériau à différentes échelles (Figure III-15).

On peut voir grâce à ces trois micrographies que l'aérogel de silice de référence présente une texture de type mésoporeuse : la texture parait très lisse à faible grandissement (A) tandis que quelques macropores se distinguent au milieu d'une texture assez homogène (B) et des mésopores apparaissent ensuite à plus forts grandissements (C). A ce grandissement, la porosité parait assez homogène, avec une taille des pores visibles aux alentours de 10 à 100 nm.

L'aérogel de silice élaboré dans l'isopropanol est également observé au MEB (Figure III-15). Ces clichés MEB montrent aussi une texture assez fine dans l'ensemble (cliché E), mais sur laquelle on peut distinguer des macropores de quelques centaines de nm dès les faibles grandissements (cliché D). Les plus forts grandissements laissent également entrevoir des morphologies sensiblement différentes de celles observées avec l'acétonitrile. Cependant, à ce stade, on peut simplement relever en conclusion que les aérogels de silice, élaborés aussi bien dans l'isopropanol ou l'acétonitrile, semblent présenter une texture poreuse contenant une certaine quantité de macropores qu'il conviendra par la suite d'analyser.

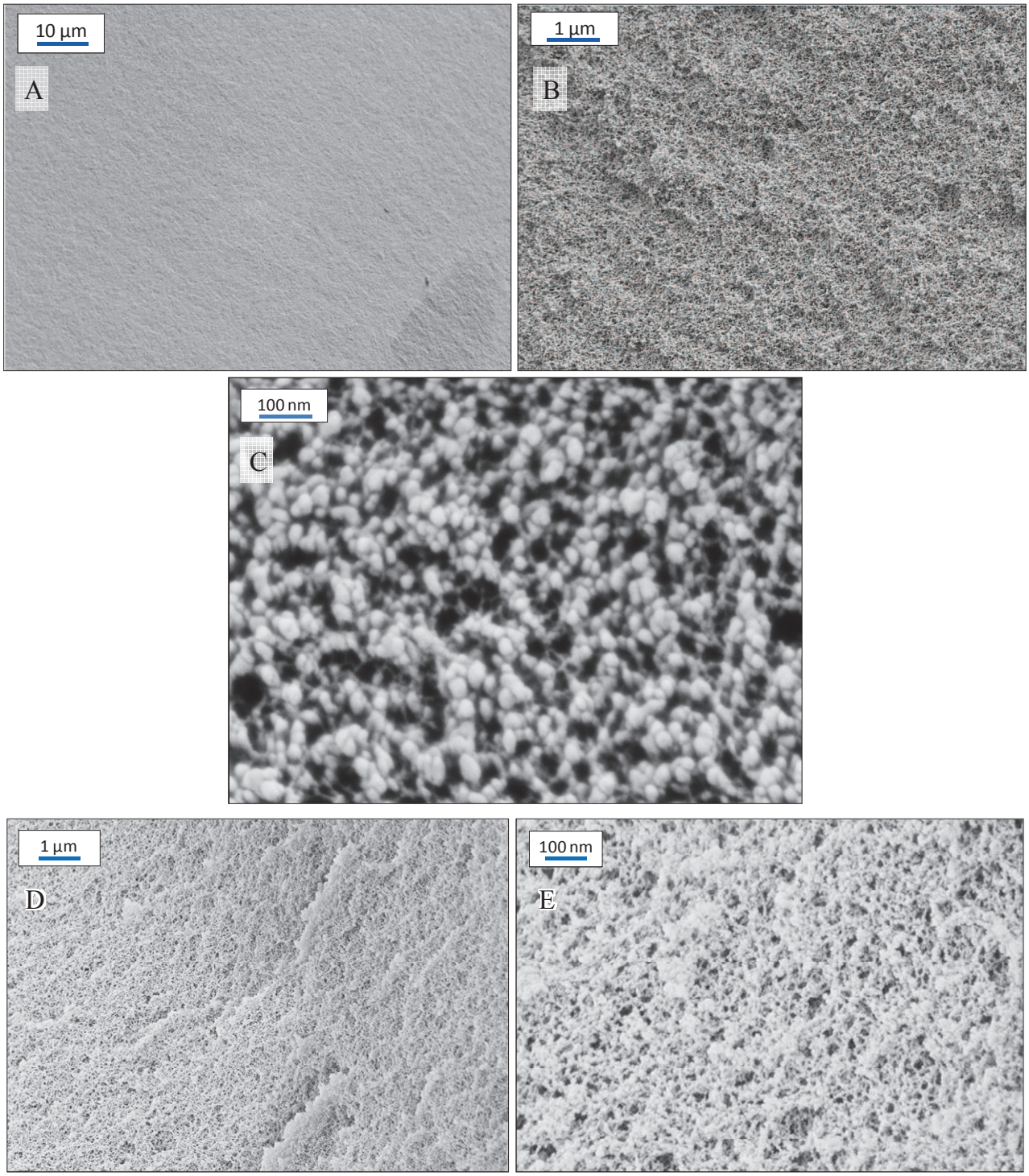


Figure III-15 : Micrographies MEB (Supra40, ZEISS®) d'un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (A, B, C) et dans l'isopropanol (D et E) après séchage au CO_2 supercritique, à plusieurs grandissements.

III. 3. 3. B. Masses volumiques et porosité

Masse volumique apparente

Pour rappel, on peut classiquement caractériser la masse volumique apparente des aérogels de silice selon deux méthodes. Dans le cas d'échantillons de forme régulière, on peut directement mesurer la masse et les dimensions finales du matériau (*méthode manuelle*). Dans le cas d'échantillons de forme irrégulière ou de petite taille, on peut effectuer une caractérisation par pycnométrie. Concernant cette méthode, deux techniques sont disponibles : la pycnométrie à poudre (Géopyc®, Micromeritics) et la pycnométrie Hg au L2C[87] (Macropore Unit 120, Carlos Erba®).

Les mesures par méthode « manuelle » et par pycnométrie à poudre ont été répétées sur 5 échantillons. Les mesures ont été effectuées successivement par les trois techniques sur un même échantillon (monolithique et de forme régulière par la méthode manuelle dans un premier temps, puis brisé en plusieurs morceaux irréguliers pour les méthodes pycnométriques). Ces mesures montrent une faible différence entre la mesure manuelle et la pycnométrie à poudre, avec des masses volumiques respectives de 0,12 et 0,115 $g.cm^{-3}$ et une variation de 5 % en moyenne. La masse volumique apparente mesurée par pycnométrie mercure est respectivement de 0,107 $g.cm^{-3}$ et de 0,099 $g.cm^{-3}$ pour des matériaux élaborés dans l'acétonitrile et l'isopropanol, ce qui est cohérent avec les mesures réalisées par les deux autres méthodes. Les résultats obtenus par cette méthode sont toutefois assez dispersés et les mesures ne sont pas suffisamment nombreuses pour s'assurer de leur répétabilité.

On retient comme mesure celle obtenue *via* la pycnométrie à poudre, qui s'avère proche de la méthode « manuelle » et qui reste plus précise que cette dernière. Les aérogels de silice obtenus ont donc une masse volumique apparente moyenne ρ de 0,115 $g.cm^{-3}$ ± 0,01 $g.cm^{-3}$ pour les échantillons élaborés dans l'acétonitrile. Dans le cas d'échantillons élaborés dans l'isopropanol, la valeur est légèrement plus faible mais reste très proche, avec ρ = 0,105 $g.cm^{-3}$ ± 0,01 $g.cm^{-3}$. Si la différence entre les deux familles d'aérogels peut sembler être comprise dans la marge d'erreur, il se dégage tout de même une tendance relativement claire, avec des valeurs comprises entre [0,105-0,125] $g.cm^{-3}$pour l'acétonitrile et des valeurs comprises entre [0,095-0,110] $g.cm^{-3}$ pour l'isopropanol.

Masse volumique du squelette solide

La mesure de la densité de squelette de deux aérogels de silice (l'un élaboré dans l'acétonitrile et l'autre dans l'isopropanol) est réalisée, au L2C, par pycnométrie hélium sur un appareillage Accupyc 1330 (Micromeritics). Connaissant la masse volumique apparente du matériau ρmesuré par pycnométrie à poudre et la masse volumique de son squelette ρ_S mesurée par pycnométrie He, on peut calculer le volume poreux spécifique V_p ainsi que la porosité apparente ε du matériau (*cf.* Equations II-10 et II-11).

On obtient des masses volumiques de squelette assez éloignées l'une de l'autre. Les échantillons présentent une porosité très proche, légèrement plus important pour l'échantillon élaboré dans l'isopropanol (noté IPA dans le tableau) que pour l'échantillon élaboré dans l'acétonitrile (noté Ac). Les masses volumiques ρ_S généralement retrouvés dans la littérature pour les aérogels de silice varient entre 1,7 et 2 $g.cm^{-3}$ [245]. Dans le cas plus spécifique d'aérogel de silice élaborés à base de TEOS, par catalyse 2 étapes et dans l'acétonitrile [231], on trouve des résultats de l'ordre de 1,9 $g.cm^{-3}$, résultat tout à fait conforme aux gammes bibliographiques.

[87] L2C : Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier II.

Les résultats de ces mesures de masse volumique sont présentés dans le Tableau III-7 ci-dessous :

Solvant	ρ g.cm^{-3}	ρ_S g.cm^{-3}	ε (%)	V_p cm^3.g^{-1}
Ac	0,12	1,76	93,2	7,76
IPA	0,11	1,91	94,2	8,57

Tableau III-7 : Caractéristiques d'aérogels de silice élaborés soit dans l'acétonitrile (Ac) soit dans l'IPA, avec :
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **ρ_S la masse volumique du squelette solide mesurée par pycnométrie He,**
- **ε la porosité et V_p le volume poreux calculés à partir de ρ et ρ_S.**

III. 3. 3. C. Texture poreuse

Isothermes de sorption d'azote

Les aérogels de silice « de référence »ont été caractérisés par sorption d'azote sur un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) afin de déterminer d'une part, le type de pores présents et d'autre part, leur surface spécifique S_{BET}.

L'allure de l'isotherme de sorption d'azote (Figure III-16) est révélatrice des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'isotherme est ici de type IV selon la classification de l'IUPAC [191] : il présente un palier de saturation sous forme d'une droite et une hystérèse, le phénomène de désorption par capillarité n'étant alors pas réversible. Ce type d'isothermes correspond à des adsorbants mésoporeux [183]. L'analyse de la branche d'adsorption selon la méthode BET permet d'obtenir la surface spécifique : elle est ici de 1020 m².g^{-1} pour l'aérogel élaboré dans l'acétonitrile. L'analyse portant sur l'aérogel de silice élaboré dans l'isopropanol donne une courbe d'allure tout à fait similaire et une surface spécifique de 1000 m².g^{-1}, témoignant de caractéristiques texturales de même type.

L'analyse de la branche de désorption pour l'échantillon noté « Ac » donne un volume poreux (Figure III-17) de 3,4 cm^3.g^{-1} (contre 4,2 cm^3.g^{-1} pour l'échantillon noté « IPA ») et une taille de pores moyenne (mesurée par la méthode BJH) de l'ordre de 20 à 60 nm (entre 20 et 80 nm pour l'échantillon « IPA »).

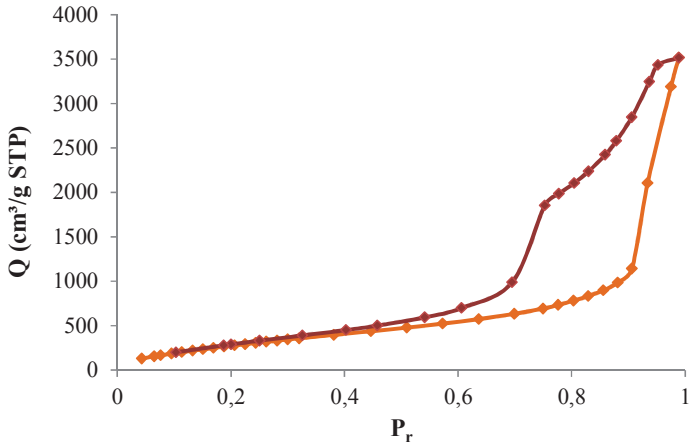


Figure III-16 : Isotherme d'adsorption et désorption d'azote d'un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (bleu : branche d'adsorption, rouge : branche de désorption) avec P_r la pression relative et Q la quantité d'azote adsorbée.

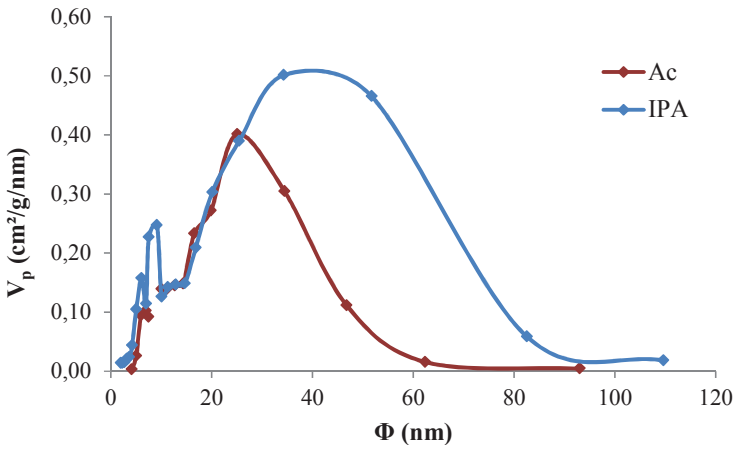


Figure III-17 : Distribution du volume de pores V_p par diamètre de pore moyen Φ, calculé grâce à la méthode BJH sur la branche de désorption, pour un aérogel de silice élaboré dans le milieu acétonitrile (Ac) et dans l'isopropanol (IPA).

Caractérisation par porosimétrie Hg non intrusive

La caractérisation par porosimétrie mercure est réalisée au Laboratoire Charles Coulomb (L2C) de l'Université de Montpellier II, sur un appareillage de type Macropore Unit 120 (Carlos Erba).

Dans un premier temps, on mesure la variation du volume de l'échantillon en fonction de la pression de mercure exercée (Figure III-18). Le volume de l'échantillon diminue de 4,7 $cm^3.g^{-1}$ à 10,5 MPa, qui est la pression maximale exercée. Le volume poreux de l'échantillon caractérisé par cette méthode est donc de 4,7 $cm^3.g^{-1}$. On peut voir que cette compression est quasiment totalement irréversible : lorsque la pression de mercure est relâchée, l'échantillon ne regagne qu'une faible partie du volume perdu lors de la compression, puisqu'il reste réduit de 3,8 $cm^3.g^{-1}$. L'échantillon n'a donc "regagné" que 14,8 % de son volume comprimé.

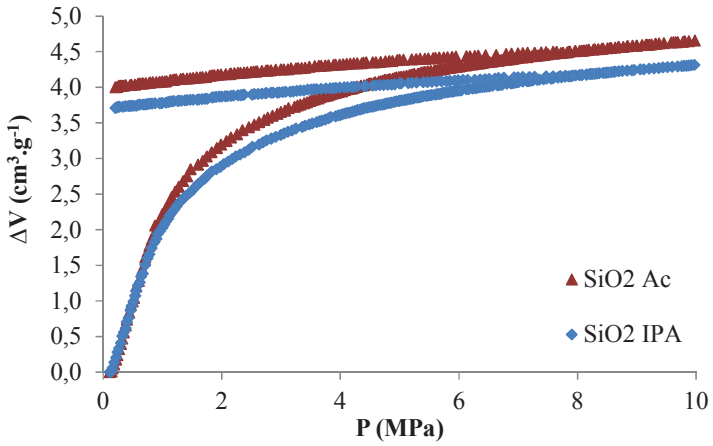


Figure III-18 : Courbe expérimentale de compression isostatique par porosimétrie Hg non-intrusive d'un échantillon « SiO2 Ac », un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (ρ = 0,11 $g.cm^{-3}$) et d'un échantillon« SiO2 IPA », un aérogel de silice élaboré dans l'isopropanol, (ρ = 0,11 $g.cm^{-3}$).

Comparaison des volumes poreux

On peut comparer le volume poreux calculé par la méthode BJH sur l'isotherme de désorption ($V_{p\ N2}$) au volume poreux volume poreux analysé par la porosimétrie Hg non-intrusive ($V_{p\ Hg}$). On peut également estimer la fraction de volume poreux analysée par ces deux méthodes ($\%V_{est}$) par rapport au volume poreux "réel" ($V_{p\ pycno}$), qui est calculé par couplage de la masse volumique apparente obtenue par pycnométrie à poudre et de la masse volumique du squelette mesurée par pycnométrie He (1,8 $cm^3.g^{-1}$) :

- Pourcentage estimé par la méthode BJH : $\%\mathbf{V_{p\ est}}\ (\boldsymbol{N_2}) = \frac{\mathbf{V_{p\ N2}}}{\mathbf{V_{p\ pycno}}} \times \mathbf{100}$ **Équation III-5**

- Pourcentage estimé par la porosimétrie Hg : $\%\mathbf{V_{p\ est}}\ (\mathbf{Hg}) = \frac{\mathbf{V_{p\ Hg}}}{\mathbf{V_{p\ pycno}}} \times \mathbf{100}$ **Équation III-6**

Les résultats de ces calculs sont résumés dans le Tableau III-8 ci-dessous pour les deux types d'aérogels de silice :

	Méthode	Acétonitrile		Isopropanol	
		V_p $cm^3.g^{-1}$	$\%V_{est}$ %	V_p $cm^3.g^{-1}$	$\%V_{est}$ %
$\mathbf{V_{p\ pycno}}$	Pycnométrie He + pycnométrie à poudre	7,8	-	8,6	-
$\mathbf{V_{p\ N2}}$	Sorption N_2	3,4	43 %	4,2	48 %
$\mathbf{V_{p\ Hg}}$	Porosimétrie Hg	4,7	60 %	4,3	50 %

Tableau III-8 : Volumes poreux spécifiques V_p mesurés par différentes méthodes et fractions volumiques associées $\%V_{est}$ calculées par rapport à $V_{p\ pycno}$.

L'analyse de l'isotherme de sorption d'azote permet d'estimer environ 45 % du volume poreux $V_{p\ pycno}$ calculé grâce aux mesures de pycnométries He et poudre. Ces valeurs sont légèrement inférieures au volume poreux estimé par porosimétrie mercure non-intrusive, qui prend en compte environ 50 à 60 % de $V_{p\ pycno}$. Dans les deux cas, les échantillons sont comprimés et les plus grands pores sont écrasés dès les premiers instants de la manipulation, ce qui peut contribuer à sous-estimer significativement le volume poreux, comme cela a été expliqué précédemment dans le chapitre II. Ni l'analyse de la branche de désorption de l'isotherme de sorption N_2 d'une part, ni la compression isostatique de mercure d'autre part ne sont donc parfaitement adaptées à l'analyse du volume poreux de ces échantillons.

Distribution de tailles de pores

Après une correction des données, faisant intervenir la constante de flambement du matériau k_f (respectivement de 53 et 57 $nm.Pa^{0.25}$ pour une élaboration dans l'acétonitrile et l'isopropanol), on obtient une distribution de taille des pores ou DTP (Figure III-19). Les pores caractérisés par porosimétrie Hg non intrusive sont majoritairement compris entre 20 et 90 nm de diamètre[88]. La fraction poreuse non caractérisée correspond à la microporosité (la pression de 10 MPa est trop faible pour que les plus petits pores, de taille inférieure à 15 nm, soient caractérisés) ou à des macropores de plus grande taille qui s'écrasent prématurément (pores > 160 nm). On note toutefois que les DTP obtenues pour les échantillons synthétisés dans l'IPA ou l'acétonitrile sont superposables.

[88] Bornes de la distribution de taille de pores relevées à mi-hauteur, c'est à dire à $(DV/DL)_{max}$ /2.

L'analyse par porosimétrie Hg non intrusive permet donc de comparer les caractéristiques suivantes pour deux aérogels élaborés dans l'acétonitrile ou l'isopropanol (Tableau III-9) :

Solvant	ρ	V_p	τ_{REV}	k_f	Φ
	$g.cm^{-3}$ ± 0,01	$cm^3.g^{-1}$ ± 0,05	% ± 5%	$nm.Pa^{0.25}$ ± 1	nm ± 2
Ac	0,12	4,69	14,8	53	[16-91]
IPA	0,11	4,32	14,2	57	[17-92]
Δ_{rel}	8,3 %	7,9 %	4,1 %	7,5 %	3,4 %

Tableau III-9 : Propriétés texturales de l'aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (Ac) et dans l'isopropanol (IPA) à partir du porosigramme mercure, avec :

- **Δ_{rel} la différence relative entre les deux types d'aérogels de silice,**
- **ρ la masse volumique apparente,**
- **$V_{p\ Hg}$ le volume poreux mesuré par porosimétrie mercure,**
- **τ_{REV} le taux de réversibilité de la compression isostatique, *i.e.* le volume regagné à la relaxation de la pression de mercure par rapport au volume poreux maximal mesuré,**
- **k_f la constante de flambement déterminée par porosimétrie Hg,**
- **Φ la distribution de taille pores, mesurée par porosimétrie Hg après correction.**

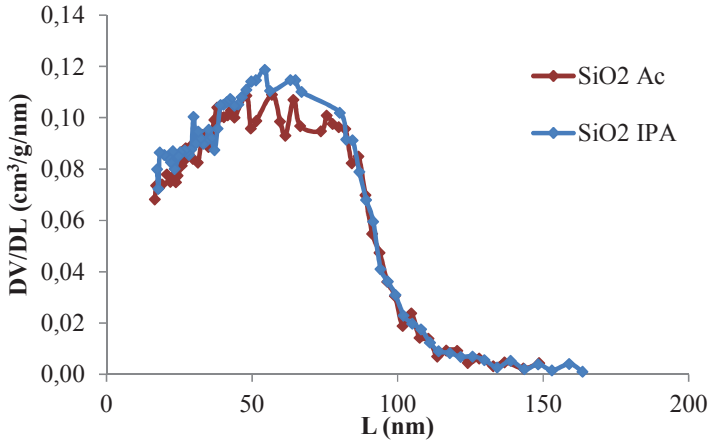


Figure III-19 : Distribution de taille de pores obtenue par la théorie du flambement [200]**.**

Synthèse des caractéristiques texturales

En résumé, les aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile ou dans l'isopropanol présentent des caractéristiques texturales tout à fait similaires. Ce sont des matériaux de très faible masse volumique apparente, avec une grande fraction poreuse constituée à la fois de mésopores et de macropores. Les aérogels élaborés dans l'acétonitrile sont cependant légèrement plus denses. L'ensemble des caractéristiques texturales de l'aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile ou dans l'isopropanol sont résumées dans le Tableau III-10 ci-dessous.

Méthode	Solvant	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	ρ_S g.cm^{-3} ± 0,01	S_{BET} m².g^{-1} ± 50	ε % ± 2 %	V_p cm^3.g^{-1} ± 0,05	Φ nm ± 2
Pycnométrie à poudre	Ac	0,12					
(1)	*IPA*	*0,11*					
Pycnométrie Hg	Ac	0,11					
(2)	*IPA*	*0,10*					
Pycnométrie He	Ac		1,76		93	7,6	
(2)	*IPA*		*1,91*		*94*	*7,7*	
Sorption N_2	Ac			1020		3,3	[20-60]
(1)	*IPA*			*1000*		*4,2*	*[20-80]*
Porosimétrie Hg	Ac					3,1	[16-91]
(2)	*IPA*					*3,2*	[17-92]

Tableau III-10 : Résumé des caractéristiques texturales des échantillons de silice élaborés dans le milieu acétonitrile (Ac) ou isopropanol (IPA), mesurées au laboratoire PERSEE (1) ou au L2C (2), avec :

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **ρ_S la densité du squelette solide,**
- **ε la porosité,**
- **V_p le volume poreux,**
- **S_{BET} la surface spécifique, mesurée par méthode BET,**
- **Φ la distribution de taille de pores.**

A présent, il s'agit de vérifier que ces légères différences texturales n'ont pas d'impact marqué sur les propriétés thermiques et mécaniques.

III. 3. 4. Conductivité thermique

Des échantillons monolithiques sous forme de disques peu épais (44 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur, voir Figure III-20) ont été analysés au CSTB Grenoble grâce à un microfluxmètre adapté à des échantillons de « faibles dimensions caractéristiques » (voir chapitre II).

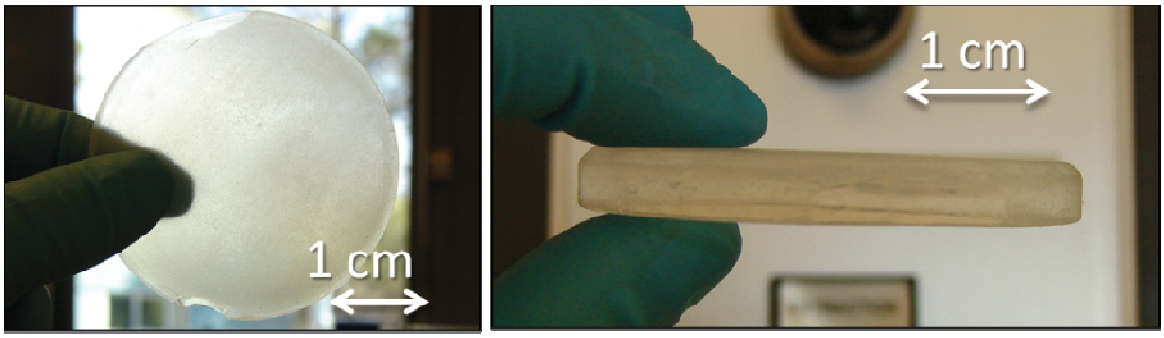


Figure III-20 : Aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile, après ponçage pour la mesure de conductivité thermique en régime permanent.

Les conductivités thermiques mesurées en conditions ambiantes (pression atmosphérique et 20 °C) sont très basses, avec une moyenne de 0,0125 ± 0,001 W.m^{-1}.K^{-1}, et sont comprises dans une gamme restreinte de 0,0117 à 0,0130 W.m^{-1}.K^{-1}. On remarque que la conductivité thermique est en moyenne légèrement plus élevée pour les aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile par rapport aux aérogels de silice élaborés dans

l'isopropanol. On note toutefois une différence de conductivité thermique moyenne inférieure à 0,001 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la précision de la mesure. Le détail des mesures est donné dans le Tableau III-11 :

Solvant	Echantillon	λ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001
Acétonitrile	SiO_2-A-01	0,013
	SiO_2-A-02	0,012
	SiO_2-A-03	0,012
	SiO_2-A-04	0,013
	SiO_2-A-05	0,012
	Moyenne	**0,013**
Isopropanol	SiO_2-I-01	0,012
	SiO_2-I-02	0,012
	SiO_2-I-03	0,012
	Moyenne	**0,012**

Tableau III-11 : Conductivité thermique d'aérogels de silice monolithiques, élaborés dans l'acétonitrile ou dans l'isopropanol.

La comparaison avec la littérature montre que ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres travaux mettant en œuvre un procédé d'élaboration très proche du nôtre. On peut notamment citer les travaux de l'équipe de M. Koebel à l'EMPA [48] où des aérogels de silice monolithiques (synthétisés dans l'éthanol selon une formulation très proche, d'une masse volumique de 0,12 $g.cm^{-3}$) présentent une conductivité thermique moyenne de 0,0135 $W.m^{-1}.K^{-1}$. On peut également citer les travaux préalablement réalisés par A. Bisson au laboratoire [235] qui mesure une conductivité thermique de l'ordre de 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sur des aérogels de silice de masse volumique apparente comprise entre 0,10 et 0,15 $g.cm^{-3}$, obtenus selon un procédé d'élaboration similaire au nôtre et dans un milieu réactionnel comportant principalement de l'isopropanol.

En résumé, les aérogels de silice que l'on a élaborés présentent donc une conductivité thermique très faible, les plaçant non seulement de plain-pied dans la catégorie des matériaux superisolants, mais également dans la partie des superisolants de très faible conductivité thermique (*i.e.* $\lambda < 0{,}015$ $W.m^{-1}.K^{-1}$) et ce, quelle que soit la nature du milieu réactionnel : isopropanol ou acétonitrile.

III. 3. 5. Caractérisation mécanique

III. 3. 5. A. Module de compression volumique *K*

La caractérisation par porosimétrie mercure permet d'évaluer un module de compression volumique, K. Ce module est déterminé à partir de la pente α de la partie linéaire de la courbe de porosimétrie, ici dans le domaine de pression inférieur à 1 MPa, et de la masse volumique apparente du matériau ρ (Figure III-21) :

$$\mathbf{K} = \frac{\alpha}{\rho}$$ **Équation III-7**

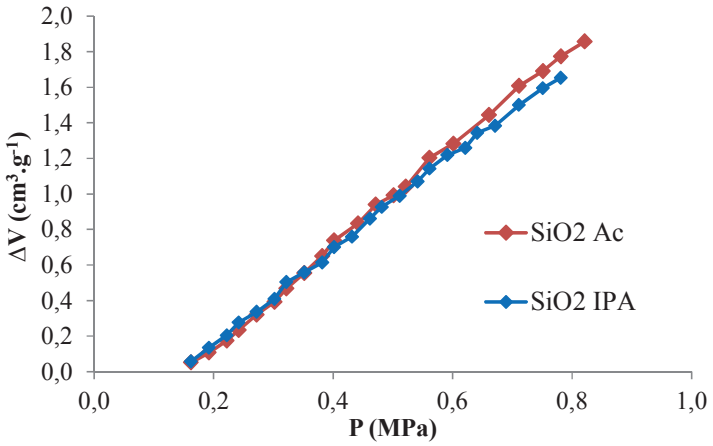


Figure III-21 : Zoom sur la partie linéaire de la compression isostatique pour un aérogel de silice élaboré dans l'acétonitrile (Ac) et dans l'isopropanol (IPA).

L'analyse de la courbe donne, pour des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile ou dans l'isopropanol, respectivement une valeur de la pente α de 0,38 et 0,35 MPa.g.cm^{-3}. La masse volumique apparente de ces matériaux étant respectivement de 0,12 et 0,11 g.cm^{-3}, on obtient un module K de 3,2 MPa environ dans les deux cas. Là encore, la nature du milieu réactionnel utilisé n'a pas de réelle influence sur la propriété caractérisée.

III. 3. 5. B. Courbe de contrainte-déformation en compression uniaxiale

Les aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile présentent des performances thermiques remarquables, liés à leur texture, notamment à la taille de leurs pores et à la faible proportion volumique de squelette solide, comme on l'a vu dans la partie précédente.

Afin de compléter la connaissance de ces nouveaux matériaux, une campagne de caractérisation mécanique a été menée. Des essais de compression uniaxiale ont ainsi été effectués sur des aérogels de silice monolithiques de forme cylindrique, présentant un ratio hauteur/diamètre proche de 3/2, grâce à la machine d'essais universelle ZwickiLine Z2.5 (ZwickRoell). Les paramètres d'essais retenus pour ces échantillons sont une pré-charge de 1 Newton et une vitesse de déformation de 1 mm.s^{-1} en conditions ambiantes.

Une courbe en contrainte-déformation typique de notre aérogel de silice de référence est présentée à la Figure III-22 ci-dessous. On voit sur la photographie du haut l'échantillon avant le début de la déformation et sur la photographie du bas l'échantillon avec une déformation de 22 % (déformation ε de 0,22), qui correspond à la déformation maximale supportée par l'échantillon avant la rupture. Cette courbe peut être décomposée en deux zones :

- la zone I, première phase de déformation du matériau correspond à une déformation élastique. Le matériau peut supporter une charge de compression et revenir à ses dimensions initiales une fois la contrainte relaxée.
- la zone II, zone où le matériau se déforme de manière plastique. Si la contrainte est relâchée, l'échantillon ne revient pas à son état initial. L'échantillon s'est alors densifié de manière irréversible. Dans cette zone, l'essai est mené jusqu'à la rupture de l'échantillon : des fissures apparaissent alors soudainement et l'échantillon « éclate ».

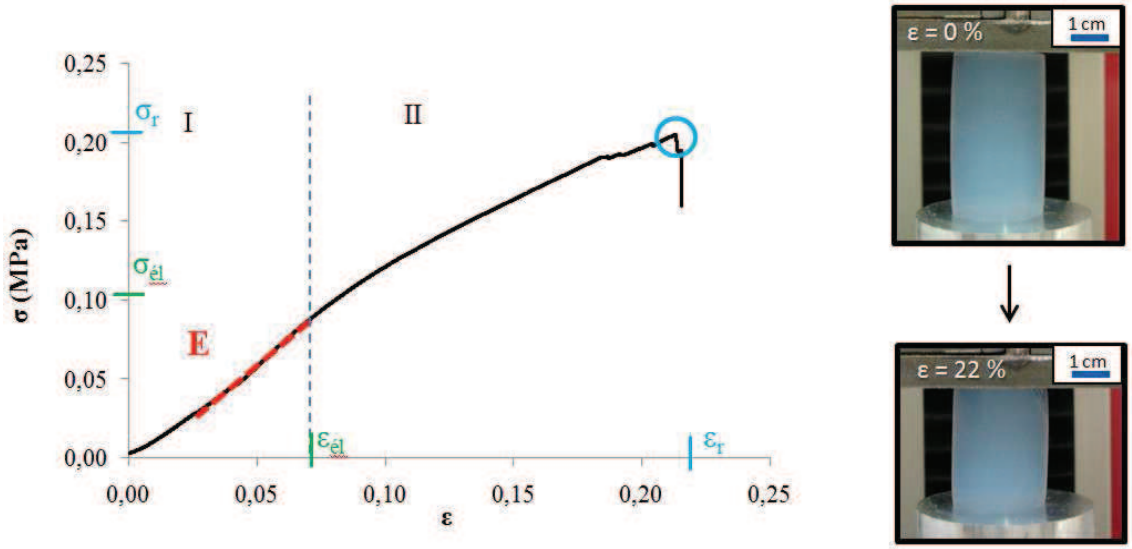


Figure III-22 : Courbe de contrainte en fonction de la déformation pour un aérogel de silice monolithique synthétisé dans l'acétonitrile, de masse volumique apparente 0,107 g.cm^{-3} (photographies de l'échantillon à 0 % et 22 % de déformation).

La Figure III-23 illustre le caractère irréversible de la déformation après relaxation. On peut ainsi comparer les dimensions d'un échantillon n'ayant pas subi de contrainte de compression (1) et d'un échantillon ayant subi une compression (2), les deux échantillons présentant les mêmes dimensions initiales. On voit ainsi que l'échantillon (2), comprimé à une contrainte de 0,20 MPa puis relaxé juste avant la fissuration, présente une hauteur de 14 % inférieure à celle de l'échantillon (1) non comprimé, ce qui correspond à la part de déformation irréversible. Cette différence est inférieure à la déformation maximale du matériau mesurée durant l'essai (22 %). Cela est tout à fait cohérent avec la mesure d'une déformation $\varepsilon_{él}$ (réversible) de l'ordre de 8 % mesurée à la limite élastique.

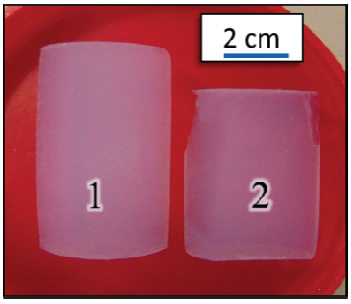


Figure III-23 : Photographie d'un aérogel de silice avant compression uniaxiale (1) et après compression lorsque l'essai est stoppé avant l'amorçage des fissures (2).

III. 3. 5. C. Caractéristiques mécaniques mesurées par compression uniaxiale

L'analyse de la première partie de la courbe de compression uniaxiale (*zone I)* permet de calculer le module de Young E dans cette partie linéaire (ci-dessus entre 3 et 7 % par exemple)[89]. La contrainte $\sigma_{él}$ et la déformation $\varepsilon_{él}$ à la limite élastique (en vert sur la Figure III-22) sont également relevées sur cette partie de la courbe. L'analyse de la zone II permet de calculer la contrainte σ_r et la déformation ε_r à la rupture (point indiqué par un cercle bleu sur la Figure III-22), ainsi que la ténacité (*i.e.* l'énergie absorbée par unité de volume) W_r par le matériau avant la rupture (*cf.* Equation A-26 du chapitre II). Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau III-12 ci-dessous pour les deux types d'aérogels de silice, pour des échantillons présentant des masses volumiques apparentes comprises entre 0,094 et 0,124 g.cm^{-3}.

Les courbes contrainte-déformation d'aérogels de silice monolithiques de forme cylindrique, élaborés soit dans l'acétonitrile soit dans l'isopropanol (avec un ratio hauteur/diamètre proche de 1,5), sont représentées dans la Figure III-24 ci-dessous. Les échantillons analysés ont été traités par un agent de silylation avant séchage pour des raisons de conservation, à l'exception des deux échantillons *acétonitrile* : SiO_2-A-16 et SiO_2-A-17.

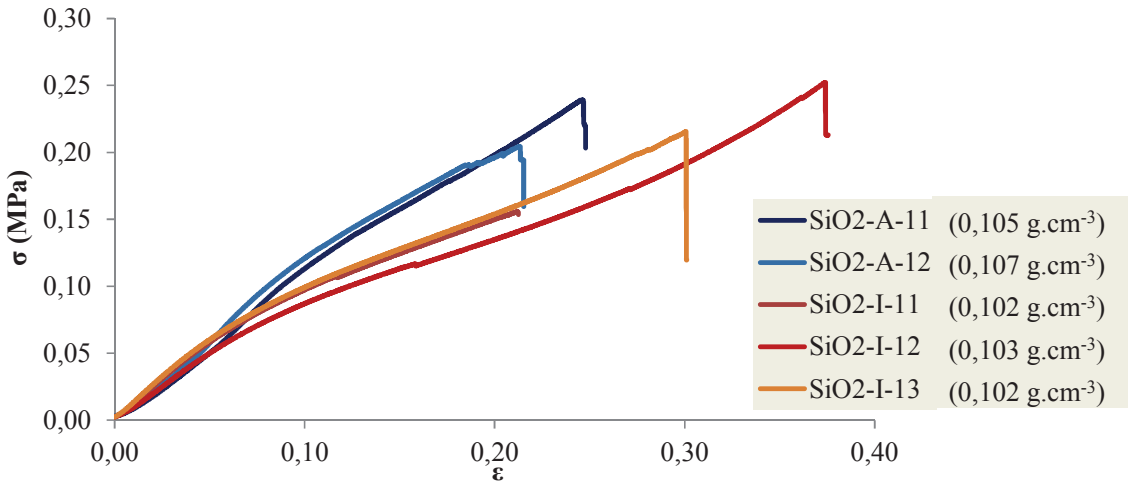


Figure III-24 : Courbes de contrainte-déformation obtenues par compression uniaxiale sur des aérogels de silice synthétisés dans l'acétonitrile (SiO_2-A-11 et SiO_2-A-12) et dans l'isopropanol (SiO_2- I-11, SiO_2- I-12, SiO_2- I-13) de masses volumiques proches.

On voit grâce à la Figure III-24 et au Tableau III-12[90] associé, que pour des échantillons de masses volumiques apparentes proches, le comportement mécanique est très proche pour chaque type d'aérogel (*respectivement échantillons SiO_2-A-11 et 12 pour l'acétonitrile et SiO_2-I-11, 12 et 13 pour l'isopropanol*), ce qui montre que la mesure est répétable, en particulier pour la mesure du module de Young. De plus ces deux types d'aérogels présentent globalement une déformation similaire si ρ est proche, avec la présence de deux zones : tout d'abord une déformation élastique puis une déformation plastique, irréversible.

[89] Les premiers points de la courbe ne sont pas pris en compte car la contrainte ne s'applique alors pas de manière uniforme sur la surface du matériau. En effet, il n'est pas possible de rectifier les échantillons d'aérogels de silice sans risquer de les briser et ils présentent généralement un léger rebord sur lequel s'applique la charge en tout début de mesure.

[90] Les valeurs correspondantes à la limite élastique, $\varepsilon_{él}$ et $\sigma_{él}$ ont été omises de ce tableau, car cette transition n'est pas suffisamment délimitée sur la plupart des courbes. De plus, certains échantillons fragiles présentent un comportement élastique uniquement, la limite élastique se confondant alors avec la limite à la rupture.

		ρ g.cm^{-3} ± 0,01	E MPa ± 10 %	ε_r % ± 10 %	σ_r MPa ± 10 %	W_r J.m^{-3} ± 10 %
Acétonitrile	SiO_2-A-11	0,11	1,4	25	0,24	0,032
	SiO_2-A-12	0,11	1,4	15	0,16	0,013
	SiO_2-A-13	0,11	1,5	22	0,20	0,025
	Moy-SiO_2-A	**0,11**	**1,4**	**21**	**0,20**	**0,02**
	SiO_2-A-14	0,11	1,8	10	0,12	0,006
	SiO_2-A-15	0,12	1,6	6	0,10	0,005
	SiO_2-A-16*	0,12	2,7	27	0,48	0,071
	SiO_2-A-17*	0,12	3,3	26	0,49	0,073
Isopropanol	SiO_2-I-11	0,10	1,3	21	0,16	0,02
	SiO_2-I-12	0,10	1,3	30	0,22	0,037
	SiO_2-I-13	0,10	1,1	38	0,25	0,048
	Moy-SiO_2-I	**0,10**	**1,2**	**30**	**0,21**	**0,04**
	SiO_2-I-14	0,10	0,85	17	0,11	0,010
	SiO_2-I-15	0,09	0,95	13	0,09	0,006
	SiO_2-I-16	0,10	0,74	25	0,13	0,020

Tableau III-12 : Propriétés mécaniques d'aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile (SiO_2-A, * échantillons non silylés) et dans l'isopropanol (SiO_2-I) obtenues par compression uniaxiale, avec :
- **ρ la masse volumique apparente,**
- **E le module de Young,**
- **ε_r la déformation à la rupture,**
- **σ_r la contrainte à la rupture,**
- **W_r l'énergie absorbée par unité de volume par le matériau avant la rupture.**

Les deux lignes « Moy-SiO_2-A » et « Moy-SiO_2-I » correspondent à la moyenne calculée sur 3 échantillons de chaque type, pour les ρ les plus proches possibles. Le module de Young E est comparable dans les deux cas. Les échantillons élaborés dans l'acétonitrile, globalement de masse volumique apparente légèrement plus élevée, sont toutefois plus rigides, puisque la pente de la courbe est légèrement plus raide dans la zone de déformation élastique puis plastique. Les échantillons élaborés dans l'isopropanol semblent pour leur part supporter une déformation plus importante, résultant en une résilience également plus importante. Il s'agit d'un impact sensible de la nature du milieu réactionnel.

III. 3. 5. D. Discussion des résultats de compression uniaxiale

Comparaison des modules de Young avec ceux de la littérature

Afin de comparer les caractéristiques mécaniques évaluées sur nos matériaux, on privilégie le module de Young, qui est la caractéristique la plus fréquemment présentée dans la littérature. Cette comparaison n'est effectuée que pour des résultats obtenus à l'issue d'un essai de compression uniaxiale car le résultat dépend significativement du type de contrainte appliquée au matériau [51]. De plus, il est important de comparer les modules de Young de matériaux de masses volumiques apparentes proches, car les caractéristiques mécaniques des matériaux de type aérogels suivent une loi en puissance avec leur masse volumique apparente [166]. On voit dans le Tableau III-13 ci-dessous quelques exemples de modules de Young mesurés par compression

uniaxiale sur des aérogels de silice « classiques » (catalyse acide-base dans l'éthanol à base de TEOS ou de TMOS) de ρ de 0,10 à 0,13 g.cm^{-3}. Les valeurs présentées sont généralement de l'ordre de 0,8 à 2 MPa. Les mesures effectuées au laboratoire PERSEE sont donc bien situées dans cette gamme pour les échantillons silylés.

Propriétés mécaniques	PERSEE	[185]	[48]	[51]	[246]	[44]
ρ (g.cm^{-3})	[0,10-0,12]	0,13	[0,10-0,12]	0,13	0,10	[0,01-0,10]
E (MPa)	[1,4-3,3]	2	[0,8-1]	1,15	0,9	-
n	3,8	[3,6-3,7]	3,6	2,89	-	3,6
Précurseur utilisé	P75E20	TEOS	TEOS	TMOS	TMOS	*Modélisation "DLCA"*

Tableau III-13 : Module de Young E recensés dans la littérature pour des aérogels de silice de masse volumique ρ proche de celle de l'aérogel de silice élaboré au laboratoire dans l'acétonitrile et caractérisés par compression uniaxiale, avec n l'exposant liant masse volumique et module de Young.

Influence de la masse volumique apparente sur le module de Young

On peut voir sur la Figure III-25 ci-dessous l'évolution du module de Young (E) avec la masse volumique apparente (ρ). Les valeurs mesurées pour les deux types d'aérogel de silice semblent se placer sur une même courbe de tendance[91]. On obtient ainsi une courbe de tendance exprimant le module de Young en fonction de ρ, de type loi en puissance de la forme :

$$\mathbf{E = a \times \rho^{n}} \qquad \text{Équation III-8}$$

avec le pré-facteur a égal à 6765 et l'exposant n égal à 3,8.

Pour rappel, la puissance observée est liée à de la connectivité du réseau et de la présence de chaînes pendantes peu connectées au reste du réseau, qui entraînent une augmentation de la masse volumique apparente mais ne participent pas à la résistance mécanique. Plus l'exposant est grand, plus le matériau poreux est souple par rapport au matériau dense correspondant (ici, la silice dense). En omettant les deux points correspondants aux ρ les plus grandes (SiO_2-A-16 et 17) [92], cet exposant est ramené à 3,8, ce qui se rapproche de valeurs trouvées dans la littérature. Comme on peut le lire dans le tableau III-13, ce coefficient est de 3,7 dans les travaux de Scherer *et al* [166] et de 3,6 pour M. Koebel *et al* [48] dont la méthode de synthèse est très similaire à celle employée ici. La valeur de 3,6 est d'ailleurs retrouvée par modélisation pour un réseau parfaitement connecté [44].

[91] Nous ne disposons pas de suffisamment d'échantillons de chaque type pour tracer deux courbes de tendance sur une gamme de ρ suffisamment large, les deux types d'échantillons ont donc été regroupés sur une même courbe de tendance.

[92] Les caractéristiques mécaniques des aérogels de silice présentent le risque d'être largement impactées si l'aérogel est hydrophile, à cause de l'humidité relative qui règne pendant la conservation et durant l'essai. A température ambiante, le module de Young peut alors augmenter de 60 % entre 30 et 70 % d'humidité relative [77]. Voilà pourquoi les aérogels non silylés (SiO_2-A-16 et SiO_2-A-17), sensiblement plus denses par rapport aux autres échantillons analysés, présentent un module de Young bien plus important et ne sont pas pris en compte pour l'établissement de la loi en puissance.

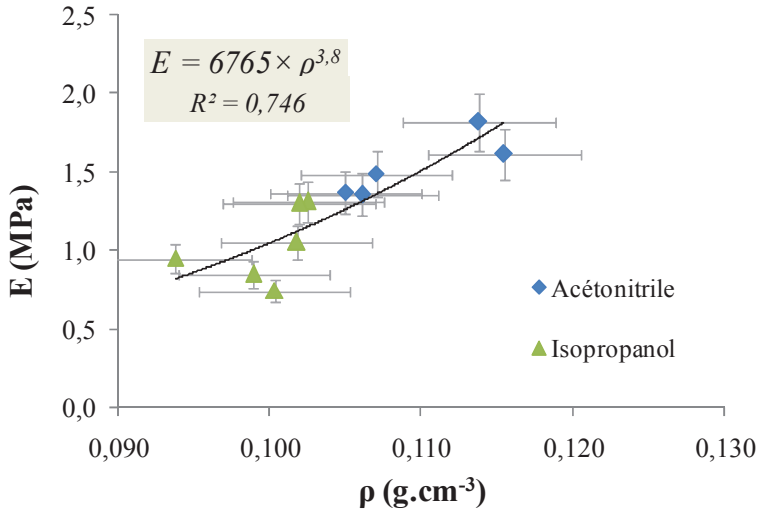


Figure III-25 : Module de Young E (obtenu par compression uniaxiale) en fonction de la masse volumique apparente ρ pour des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile (en bleu) et dans l'isopropanol (en vert).

Déformation à la rupture

Par ailleurs, on remarque des déformations à la rupture à des valeurs plutôt élevées pour des aérogels de silice « traditionnels », sans modification du squelette de silice (par exemple de type polydiméthylsiloxane (*PDMS*)). Cela va à l'encontre du comportement mécanique généralement attribué aux aérogels de silice, qui présentent un comportement de type fragile [4]. Les aérogels de silice obtenus présentent ainsi des propriétés mécaniques plus satisfaisantes qu'attendu, avec un matériau qui continue de supporter la contrainte mécanique au-delà de la zone de déformation élastique, ce qui s'accompagne d'une densification irréversible (zone II).

Ces résultats se retrouvent dans les récents travaux de M. Koebel *et al* [48] qui montrent, pour des aérogels de silice également préparés à partir du précurseur de silice P75E20 et selon une catalyse en deux étapes[93], une évolution drastique du comportement de l'aérogel de silice en fonction de sa masse volumique apparente. Pour des masses volumiques supérieures à 0,20 g.cm^{-3}, le comportement observé est de type fragile, avec une rupture que précède uniquement une déformation élastique. Cependant, pour des échantillons moins denses, le comportement mécanique du matériau est significativement modifié pour devenir élastique. Ainsi, on observe pour un aérogel de masse volumique apparente de 0,12 g.cm^{-3}, une déformation linéaire qui peut avoisiner les 50 %, pour une contrainte à la rupture de l'ordre de 1 MPa. Lorsque la masse volumique apparente diminue encore, en deçà de 0,10 g.cm^{-3}, les aérogels de silice peuvent atteindre une déformation de l'ordre de 80 % et sont de type compressible. D'autres travaux [247] confirment ces résultats, avec des déformations supérieures à 50 % pour des aérogels de silice très peu denses ($\rho < 0{,}02$ g.cm^{-3}).

Ces observations semblent donc cohérentes avec nos résultats : lorsque la masse volumique apparente de l'aérogel de silice est suffisamment faible, le module de Young E est faible mais le matériau présente un degré de flexibilité important et peut ainsi supporter une déformation plus importante que pour des aérogels de silice plus denses. La raison de cette compressibilité accrue de l'aérogel de silice est attribuée par Scherer *et al* [44] à un rapport entre la longueur des poutres formant le réseau et leur épaisseur, qui devient plus important aux

[93] Les aérogels des travaux cités [48] ont subi une étape de silylation avant le séchage et ont été élaborés dans l'éthanol.

faibles densités. Les poutres peuvent donc plier en réponse aux contraintes de compression plutôt que rompre, contrairement aux matériaux plus denses ou plus densément réticulés.

En conclusion, le comportement mécanique des aérogels de silice que l'on a caractérisés est tout à fait proche, qu'ils aient été élaborés dans l'acétonitrile ou l'isopropanol, les différences observées étant liées à la masse volumique apparente légèrement plus élevée pour les matériaux élaborés dans l'acétonitrile. On a également vérifié que le comportement mécanique observé est très cohérent avec celui d'aérogels de silice de la littérature (élaborés et caractérisés de manière similaire), c'est-à-dire une déformation élastique puis plastique, avec un module de Young de l'ordre de 1 à 2 MPa, et une déformation à la rupture qui peut dépasser les 20 %.

III. 4. Hydrophobisation et comportement thermo-hydrique

L'élaboration dans l'acétonitrile de gels minéraux séchés par voie supercritique a donné de bons résultats : conductivité thermique très basse, masse volumique apparente satisfaisante et, accessoirement, transparence accrue. Dans le cas de l'élaboration de gels de silice dans l'isopropanol, il est possible de modifier la surface de la silice par une réaction de silylation, afin de conférer un caractère hydrophobe aux aérogels de silice ainsi traités d'une part [41,74] et d'obtenir un matériau peu dense (mais fragmenté) *via* un séchage évaporatif dans des conditions modérées d'autre part. Pour certaines applications, il peut en effet être pertinent d'obtenir des matériaux superisolants sans passer par un séchage supercritique.

L'objectif est ici de vérifier si la réaction de silylation se déroule de façon similaire dans l'IPA et dans l'acétonitrile et si ce dernier solvant peut ensuite être aisément évacué lors un séchage évaporatif, comme cela semble être le cas d'après la littérature [248]. L'isopropanol et l'acétonitrile ne présentent pas la même affinité avec le gel et l'air (notamment en ce qui concerne la pression de vapeur saturante et la tension interfaciale liquide/vapeur), ces deux solvants sont donc notamment susceptibles d'exercer des contraintes capillaires différentes dans les pores du gel de silice.

Après un traitement de silylation des gels de silice dans ces deux solvants, les matériaux seront parallèlement séchés par voie évaporative et supercritique, puis leur caractère hydrophobe sera caractérisé par deux méthodes complémentaires : la reprise hydrique et la mesure de l'angle de mouillage.

III. 4. 1. Procédé de silylation

III. 4. 1. A. Principe général et agents de silylation

Pour rappel, la densification des gels au cours d'un séchage en conditions subcritiques de type évaporatif est due aux fortes contraintes capillaires exercées au niveau du front d'évaporation du solvant, dans des pores de très faibles dimensions caractéristiques. Les groupements silanol $\equiv Si-OH$ de surface, condensables (et par ailleurs hydrophiles) conduisent à une densification irréversible lors du séchage évaporatif. Le greffage de groupements non condensables et hydrophobes permet de rendre la densification réversible au cours du séchage (effet ressort) [74]. Les réactifs utilisés ici sont l'hexaméthyldisilazane (HMDZ) et l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), qui permettent de greffer des groupements triméthysilyles $-Si(CH_3)_3$, reconnus pour être les plus efficaces en termes d'hydrophobicité et de faible densité apparente de la matrice de silice obtenue après séchage évaporatif.

Le schéma réactionnel pour le HMDSO, de formule semi-développée $(CH_3)_3\equiv Si-O-Si\equiv(CH_3)_3$, est représenté ci-dessous à gauche Figure III-26. La réaction est catalysée par de l'acide chlorhydrique et le sous-produit de la réaction est de l'eau. Le schéma réactionnel pour le traitement de silylation avec le HMDZ (formule semi-développée $(CH_3)_3\equiv Si-N-Si\equiv(CH_3)_3$) est représenté à droite dans la Figure III-26. Le sous-produit de la réaction est alors l'ammoniaque (NH_3).

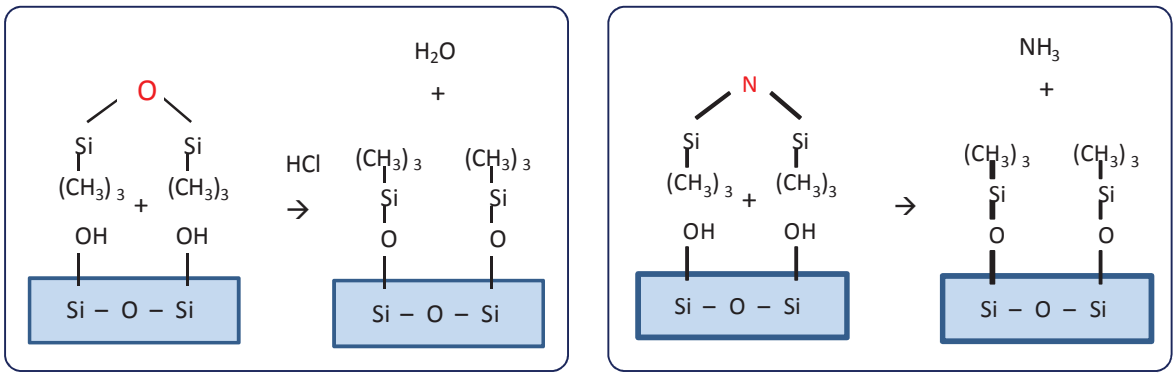


Figure III-26 : Schéma de substitution de groupements silanol par des groupements triméthysilyles à la surface d'un gel de silice (d'après [249]), soit par réaction avec HMDSO (hexaméthyldisiloxane) catalysée avec de l'acide chlorhydrique HCl (à gauche), soit par réaction avec HMDZ (hexaméthyldisilazane) sans catalyseur (à droite).

III. 4. 1. B. Traitement de silylation

Les grandes lignes du traitement de silylation pratiqué sont résumées ci-dessous.

Produits chimiques spécifiques

- Hexaméthydisiloxane HMDSO : Alfa Aesar, 98 +%,
- Hexaméthydisilazane HMDZ : Alfa Aesar, 98 +%,
- Acide chlorhydrique HCl : Alfa Aesar, Environmental Grade, dilué à 34-37 $\%_m$ dans H_2O.

Formulation suivie pour l'étape de silylation

Cette étape s'intercale entre les étapes de lavage et l'étape de séchage des gels (étapes 6 et 7 de la Figure III-6). Le procédé d'élaboration d'aérogels de silice incluant un traitement de silylation est représenté sur la Figure III-27.

- L'agent de silylation (et l'acide chlorhydrique dans le cas du HMDSO) est dilué à 20 $\%_{vol}$ dans le solvant (acétonitrile ou isopropanol). Le ratio volumique entre la solution de silylation (comprenant l'agent de silylation et le solvant) et le gel de silice est de 2:1. Le ratio molaire entre HMDZ (ou HMDSO) et la silice présente dans le gel est ainsi de 1,7, ce qui reste proche du protocole de silylation développé antérieurement (brevet conjoint ARMINES et PCAS [75]).

- Le gel ainsi recouvert est placé à 60 °C durant 24 h afin d'activer la réaction de greffage (il a par ailleurs été montré que le fait de laisser cette réaction se dérouler à température ambiante durant 6 jours donnait un résultat final similaire).

- Des échanges de solvant par du solvant "frais" (volume de solvant égal à deux fois le volume initial du gel de silice) sont réalisés à 3 reprises à 24h d'intervalle, afin d'éliminer toute espèce chimique résiduelle, en particulier H_2O, HCl et NH_3.

- Contrairement au cas du séchage par voie supercritique, pour lequel on utilise l'isopropanol en tant que solvant de recouvrement, le gel n'est pas immergé dans un solvant lors du séchage évaporatif, que le solvant présent dans les pores étant de l'acétonitrile ou de l'isopropanol. Les gels sont alors séchés à 140 °C durant 2 h dans une étuve ventilée.

Remarque

Dans le cas de l'utilisation du HMDZ, le mode opératoire classique décrit dans certains protocoles de la littérature [23] préconise de mener l'étape de silylation dans un alcane et non dans un alcool. Le cyclohexane est généralement retenu par les auteurs pour ce traitement, car il présente une tension superficielle relativement faible (25,24 $mN.m^{-1}$ [250]) laissant présager une bonne évacuation du solvant lors du séchage évaporatif. Cela représente l'inconvénient de procéder à des étapes de lavages supplémentaires pour remplacer le solvant initial par le cyclohexane, qui est également un solvant nocif[94]. Des essais consistant à réaliser l'étape de silylation dans du cyclohexane (après échanges de solvant), de l'isopropanol et de l'acétonitrile (solvants de gélification) ont donc été menés de front à titre comparatif. Les résultats obtenus au laboratoire ont montré qu'aux concentrations utilisées, il n'y avait pas de différence significative au niveau du caractère hydrophobe des matrices minérales et de leur masse volumique apparente. L'échange de solvant (IPA ou acétonitrile → cyclohexane) semble donc tout à fait superflu pour nos matériaux et seuls l'isopropanol et l'acétonitrile ont été utilisés pour cette étape de silylation.

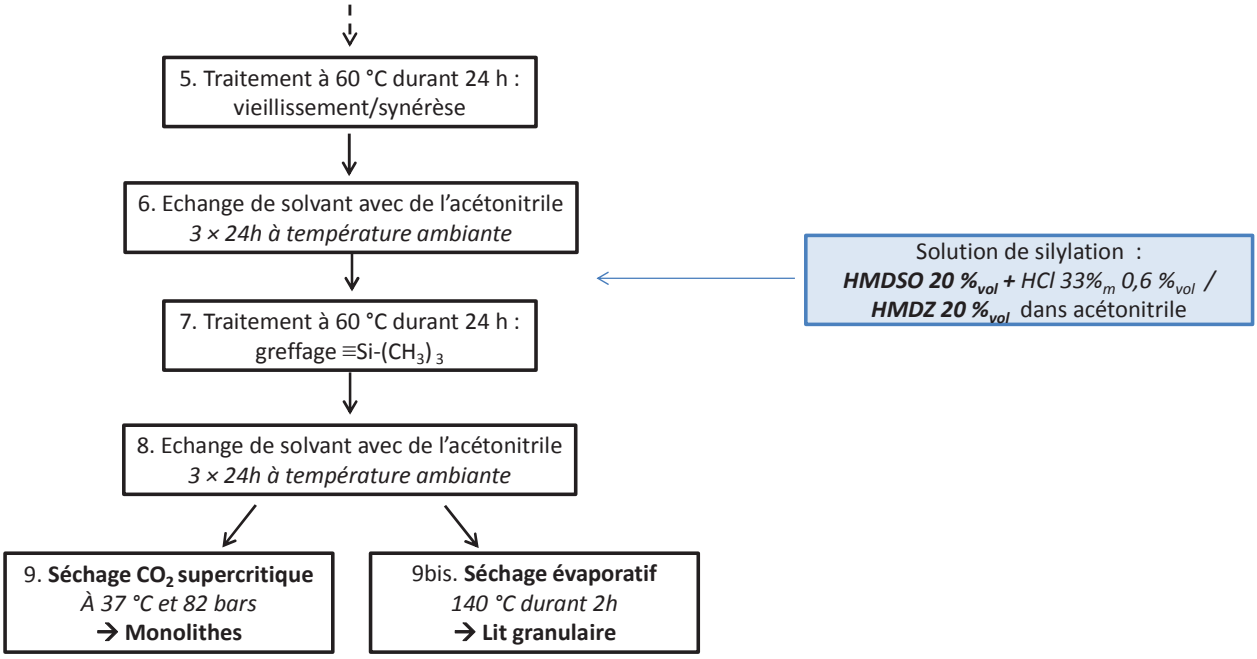


Figure III-27 : Procédure d'élaboration d'aérogels de silice silylés. Par souci de simplification, la chaîne d'élaboration n'est représentée ici qu'à partir de l'étape 5 de la procédure d'élaboration « classique » (Figure III-6).

III. 4. 2. Caractérisation du caractère hydrophobe de la matrice minérale

Dans un premier temps, les échantillons sont séchés par voie supercritique et sont caractérisés de manière à s'assurer i) de la présence effective de groupements triméthysilyles dans le matériau et ii) de l'effet du traitement de silylation sur le caractère hydrophobe des échantillons secs. Pour chacun des deux solvants, on a comparé les caractéristiques sans agent de silylation, avec HMDSO + HCl et avec HMDZ.

[94] *http://www.sigmaaldrich.com*

III. 4. 2. A. Présence de groupements triméthysilyles

Une analyse par spectroscopie IR est réalisée sur les différents aérogels élaborés. Les résultats sont présentés en Figure III-28 et dans le Tableau III-14.

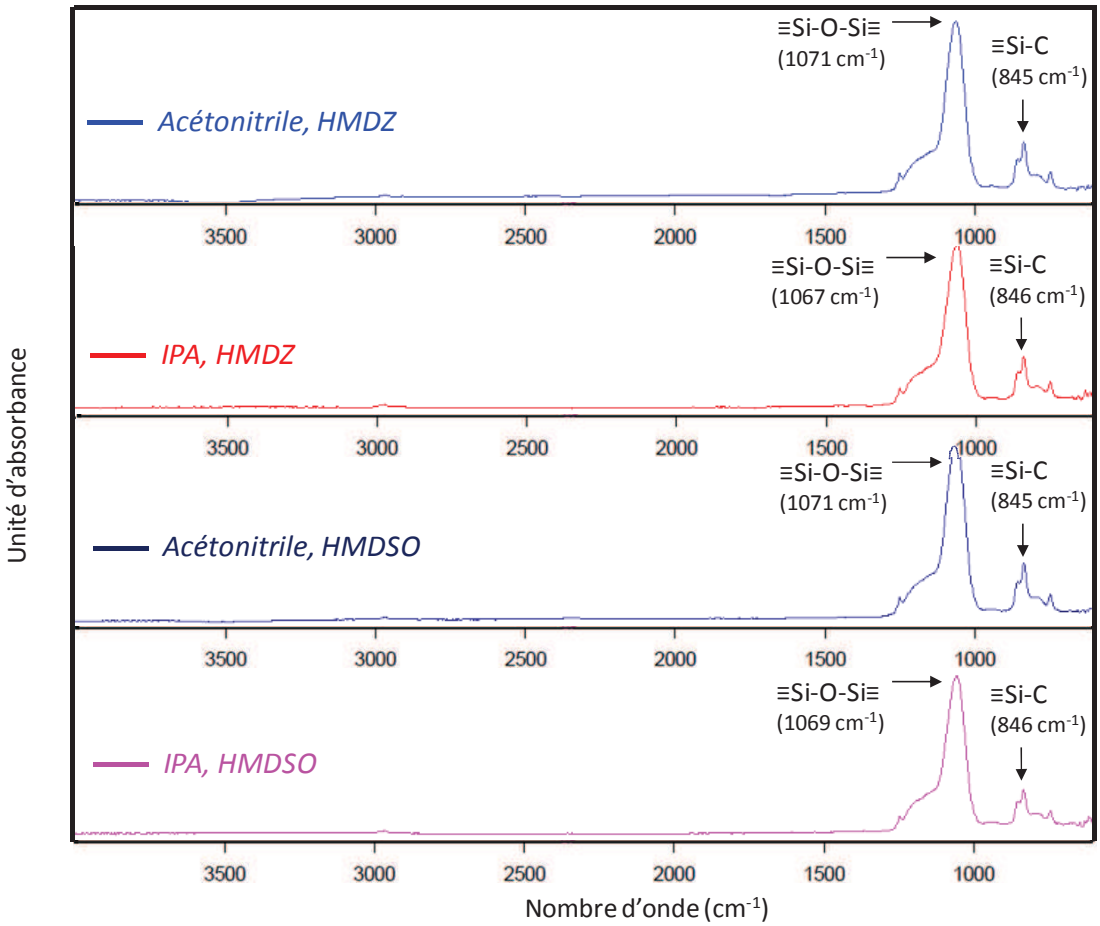


Figure III-28 : Spectres IR entre 3800 et 650 cm^{-1} d'aérogels de silice séchés par voie supercritique. De haut en bas : *i)* élaboré dans l'acétonitrile et traité avec HMDZ, *ii)* élaboré dans l'isopropanol et traité avec HMDZ, *iii)* élaboré dans l'acétonitrile et traité avec HMDSO, *iv)* élaboré dans l'isopropanol et traité avec HMDSO.

On remarque tout d'abord la présence des pics ≡Si−C (autour 850 cm^{-1}), confirmant ainsi la présence de groupements hydrophobes ≡Si−CH_3. Les pics correspondant aux liaisons O−H ont fortement diminué (≡Si–OH autour de 950 cm^{-1}, H_2O adsorbée autour de 1630 cm^{-1}), voire ont complètement disparu (massif correspondant aux liaisons O−H adsorbées et ≡Si−OH autour de 3400 cm^{-1}). Les liaisons ≡Si−C≡ (à 1255 et 845 cm^{-1}) ainsi que les liaisons C−H (2960 et 757 cm^{-1}) attestent du greffage de groupements triméthysilyles ≡Si−$(CH_3)_3$ dans la matrice de silice.

Les spectres IR de ces différents aérogels de silice sont tout à fait similaires, les mêmes pics sont présents, avec la même intensité et les décalages de pics entre les différents échantillons ne sont que de quelques cm^{-1}. Cela permet de vérifier que la substitution de l'isopropanol par l'acétonitrile d'une part et l'emploi du HMDZ ou du HMDSO d'autre part, n'ont pas d'effet significatif sur la nature chimique des matrices de silice finales. On vérifie ainsi que le greffage de groupements triméthysilyles reste efficace dans les quatre configurations étudiées.

Nombre d'onde cm^{-1}				Liaison
HMDZ		HMDSO		
Ac	IPA	Ac	IPA	
2960	2962	2960	2962	C–H
1255	1256	1256	1255	≡Si–C
1071	1067	1071	1069	≡Si–O–Si≡ élongation asymétrique
952	954	957	948	≡Si–O de ≡Si–OH
845	846	845	846	≡Si–C
805	806	799	803	≡Si–O–Si≡ élongation symétrique
757	758	757	758	C–H

Tableau III-14 : Nombre d'ondes et liaisons chimiques associées pour des gels de silice élaborés soit dans l'isopropanol (IPA) soit dans l'acétonitrile (Ac) puis ayant subi un traitement de silylation (avec HMDSO ou HMDZ) et enfin séchés par voie évaporative.

III. 4. 2. B. Comportement au séchage évaporatif

Pour évaluer l'action du traitement de silylation à l'issue du séchage évaporatif, on se base principalement sur la masse volumique apparente du matériau final, qui doit être faible si l'effet ressort a pleinement joué son rôle. Les tensions capillaires à l'œuvre lors du séchage évaporatif conduisent à une fissuration quasi-inévitable de l'échantillon qui perd généralement son caractère monolithique (essentiellement du fait des faibles perméabilité et ténacité des gels), que le traitement de silylation ait eu lieu ou non. En l'absence de renforts fibreux, on ne peut donc obtenir que des échantillons sous forme divisée. Après un séchage évaporatif à 140 °C durant 2 heures[95], on obtient classiquement des lits granulaires composés de grains de différentes tailles (Figure III-29)[96].

Les masses volumiques apparentes des différents lits granulaires sont regroupées dans le Tableau III-15 ci-dessous, tableau qui permet également de comparer ces résultats avec ceux issus du séchage supercritique. Les résultats sont calculés à partir de la moyenne sur 2 échantillons.

On voit clairement qu'en l'absence de traitement de silylation, le séchage évaporatif subcritique mène à des échantillons très denses, contrairement aux échantillons non traités séchés par voie supercritique. Dans le cas des échantillons silylés, on observe dans tous les cas une masse volumique apparente faible, quelle que soit la méthode de silylation, le solvant employé et le mode de séchage, à une exception notable. Les gels, traités par HMDZ et séchés par voie évaporative présentent en effet un ρ plus important, en particulier pour les matrices

[95] Afin de vérifier si les conditions de séchage évaporatif du protocole de référence [41] (2 h à 140 °C) permettent d'évacuer tout le solvant contenu dans la porosité des gels, ces derniers ont également séchés durant a) 8h et b) 24 h. Il n'a pas été observé de différence significative entre les différents temps de séchage. Le temps « court » a donc été retenu pour l'ensemble de l'étude.

[96] On retrouve pour les lits granulaires séchés par voie évaporative la différence de couleur et de transparence observée sur les monolithes séchés par voie supercritique. Les matériaux élaborés et séchés dans l'isopropanol présente une coloration bleutée ou orangée, tandis que les matériaux élaborés dans l'acétonitrile ne présentent pas de coloration particulière en transmission ou en réflexion. Les matériaux n'ayant pas subi de traitement de silylation ne présentent pas non plus de coloration particulière.

réalisées dans l'IPA. Dans ces conditions le HMDSO semble donc a priori plus efficace, mais le HMDZ permet tout de même d'obtenir des masses volumiques apparentes satisfaisantes.

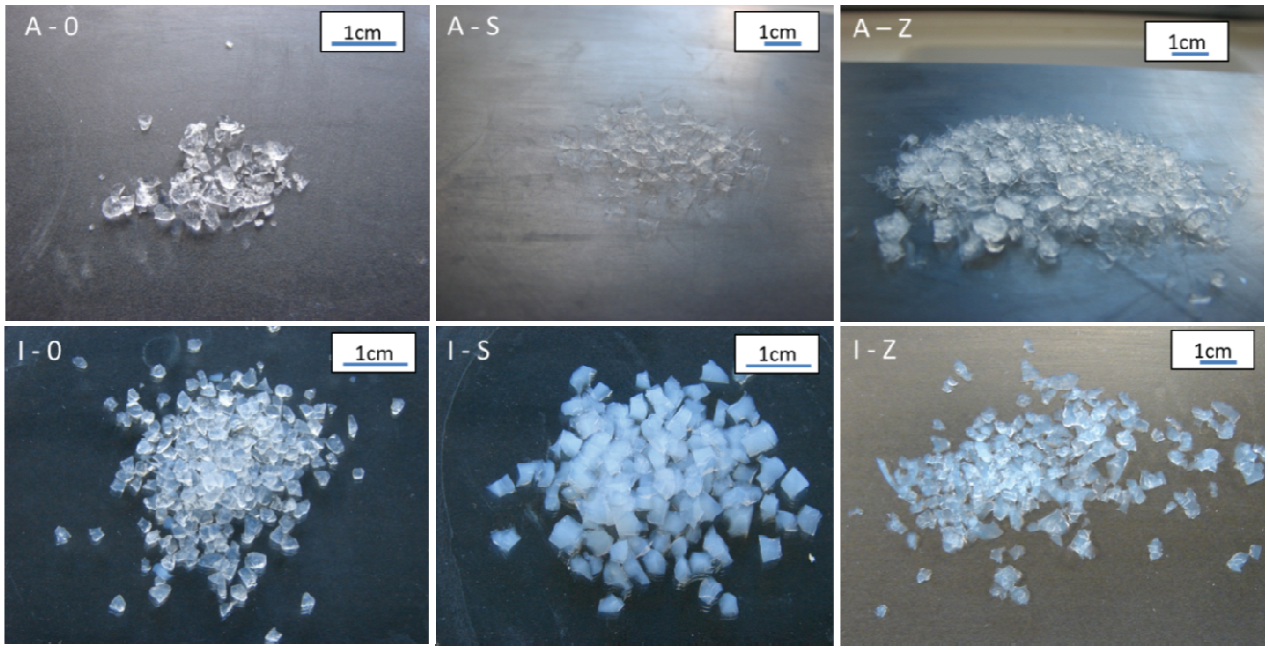


Figure III-29 : Lits granulaires de silice obtenus *via* un séchage évaporatif, élaborés dans l'acétonitrile (A) ou l'isopropanol (I), sans traitement de silylation (0), avec traitement HMDSO (S) ou traitement HMDZ (Z).

Séchage	-		HMDSO		HMDZ	
	ρ (g.cm^{-3}) ± 0,01					
	IPA	Ac	IPA	Ac	IPA	Ac
Evaporatif	≈ 0,80	≈ 0,75	0,10	0,11	0,14	0,13
SC	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,11

Tableau III-15 : Masse volumique apparente ρ pour des aérogels de silice élaborés soit dans l'isopropanol (IPA) soit dans l'acétonitrile (Ac), ayant subi un traitement de silylation (avec HMDSO ou HMDZ) ou sans traitement (-), séchés par voie supercritique (SC) ou par voie évaporative.

III. 4. 2. C. Reprise hydrique

Une fois vérifié que le greffage de fonctions triméthysilyles hydrophobes est effectif et qu'il permet d'obtenir des matériaux peu denses *via* un séchage évaporatif, on cherche à montrer que le traitement de silylation permet d'obtenir des matériaux hydrophobes, qui seront plus résistants à une dégradation thermo-hydrique dans le temps, contrairement à un aérogel qui n'aurait pas été traité (Figure III-30).

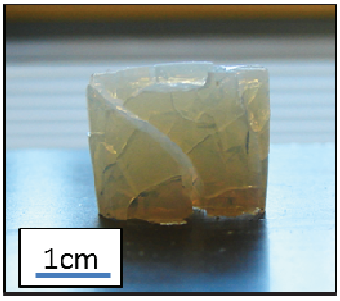


Figure III-30 : Aérogel de silice (synthétisé dans l'acétonitrile) sans traitement de silylation, séché par voie supercritique, après 48 h dans une enceinte climatique à 30 °C et 80 %HR.

Pour quantifier l'eau adsorbée par le matériau et ainsi juger de son caractère hydrophobe, on procède à une mesure dite « de reprise hydrique ». Pour cela, les échantillons ont été placés en enceinte climatique (chambre de simulation environnementale MKF 230, Binder[97]), en atmosphère contrôlée en température et en humidité relative (%HR).

Le Tableau III-16 résume les reprises hydriques (r_H) mesurées sur des aérogels de silice, obtenus *via* un séchage par voie évaporative ou par voie supercritique, élaborés dans l'acétonitrile ou l'isopropanol, ayant subi ou non un traitement de silylation. Les échantillons non traités présentent une reprise hydrique de l'ordre de 20 à 25 $\%_m$, ils sont donc susceptibles d'être dégradés rapidement en atmosphère humide. A l'inverse, tous les échantillons silylés présentent une reprise hydrique très faible, la reprise de masse se situant dans l'erreur de mesure de 2 %, ils sont donc bien hydrophobes et sont moins susceptibles de se dégrader dans le temps en atmosphère humide que leurs homologues non-silylés.

	r_H ± 2 $\%_m$					
	-		HMDSO		HMDZ	
	IPA	**Ac**	**IPA**	**Ac**	**IPA**	**Ac**
Evaporatif	25 $\%_m$	20 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$
SC	19 $\%_m$	22 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$	< 2 $\%_m$

Tableau III-16 : Reprise hydrique r_H (entre un point « sec » à 20 °C et 20 %HR et un point « humide » à 30 °C et 80 %HR) pour des gels de silice synthétisés soit dans l'isopropanol (IPA) soit dans l'acétonitrile (Ac), sans traitement (-) ou ayant subi un traitement de silylation (avec HMDSO ou HMDZ),puis séchés par voie supercritique (SC) ou par voie évaporative.

III. 4. 2. D. Mesure d'angle de contact

Pour compléter cette étude du procédé de silylation des gels de silice dans l'acétonitrile, des essais de mesure d'angle de contact ont été réalisés sur un tensiomètre DSA100 (Krüss). Pour ce faire, deux liquides ont été utilisés : l'eau et le diiodométhane (*cf.* Chapitre II).

Les échantillons ainsi caractérisés sont des aérogels de silice monolithiques, séchés par voie supercritique, élaborés dans l'isopropanol ou dans l'acétonitrile, avec pour agent de silylation le HMDSO ou le HMDZ. La

[97] *http://www.binder-world.com/fr/produits/chambres-dessais-climatiques/serie-mkf/mkf-240/*

Figure III-31 montre la forme que prend la goutte de chacun des solvants à la surface d'un aérogel de silice obtenu dans l'isopropanol après un traitement de silylation par HMDSO. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-17 ci-dessous. L'angle de mouillage retenu correspond à la moyenne de la mesure sur 5 gouttes posées sur différentes zones de l'échantillon.

Solvant	**Silylation**	**Angles de contact mesurés ± 5 °**		**Energie de surface ± 0,2 mN.m^{-1}**	**Composantes dispersives et polaires ± 0,2 mN.m^{-1}**	
		Eau distillée	Diiodo-méthane	γ_{SV} mN.m^{-1}	γ^{d}_{SV} mN.m^{-1}	γ^{p}_{SV} mN.m^{-1}
Acétonitrile	HMDSO	126 °	116 °	4,6	4,5	0,1
	HMDZ	141 °	128 °	1,9	1,8	0,1
Isopropanol	HMDSO	142 °	114 °	4,6	3,9	0,7
	HMDZ	129 °	117 °	4,1	3,7	0,4

Tableau III-17 : Résultats de mesures des angles de contact sur des monolithes d'aérogel de silice silylés, élaborés dans l'acétonitrile ou l'isopropanol, calcul de l'énergie de surface avec ses composantes dispersives et polaires.

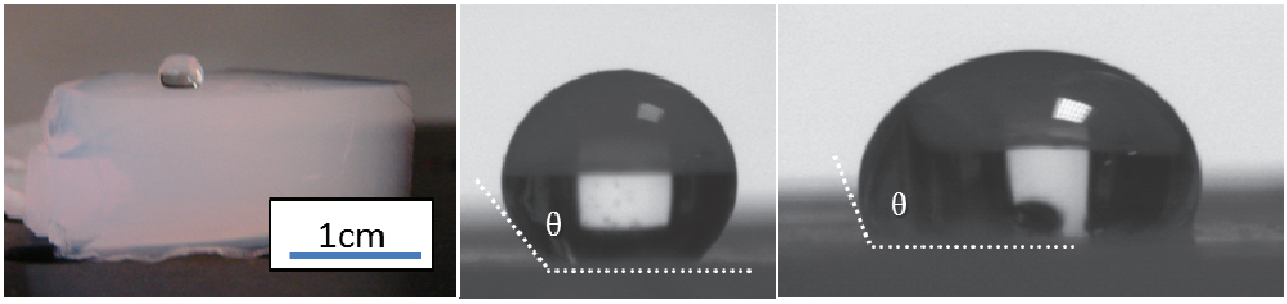


Figure III-31 : Goutte d'eau (gauche et centre) et de diiodométhane (droite) sur un aérogel de silice élaboré dans l'isopropanol et silylé avec HMDSO, angles de contact mesurés respectivement à 137 ° et 114 °.

On observe pour tous les échantillons un angle de contact entre l'eau et la surface bien supérieur à 90°. Parallèlement, on obtient au final une énergie de surface totale de l'ordre de 4 à 4,5 mN.m^{-1}, sauf dans le cas de l'aérogel élaboré dans l'acétonitrile et traité par le HMDZ, qui présente une énergie de surface encore plus faible. La décomposition de l'énergie de surface en composantes dispersive et polaire montre clairement que l'énergie de surface provient principalement de la composante dispersive, tandis que la composante polaire est très faible (< 1 mN.m^{-1}). Or plus l'énergie de surface et plus la composante polaire sont faibles, plus la surface est considérée comme apolaire et hydrophobe. Les aérogels de silice sont donc hydrophobes de manière tout à fait satisfaisante. On vérifie ainsi de nouveau que l'utilisation d'acétonitrile comme milieu réactionnel pour la synthèse et le traitement de silylation de gels de silice permet d'obtenir des matériaux secs présentant des propriétés similaires aux aérogels de silice élaborés dans l'isopropanol.

En conclusion, le traitement de silylation est donc possible dans l'acétonitrile et il permet, tout comme l'isopropanol, d'obtenir des aérogels de silice présentant une faible masse volumique et un caractère très hydrophobe, après séchage aussi bien par voie évaporative que par voie supercritique.

III. 5. Extension aux *blankets* et aux granules

A l'heure actuelle, les aérogels de silice sont essentiellement commercialisés sous deux formes : des lits granulaires et des *blankets*, qui sont principalement obtenus *via* un séchage évaporatif. Il parait donc intéressant de mesurer la conductivité thermique des aérogels de silice que nous avons élaborés avec l'acétonitrile sous forme de lit granulaire et de *blankets*. Cela permettra de situer la performance de ces échantillons alternatifs par rapport aux principaux produits commerciaux. Pour ce faire, des mesures de conductivités thermiques en fonction de la température et du vide partiel seront réalisées sur nos échantillons. Une représentation analytique simple des transferts de chaleur dans le matériau permettra parallèlement d'évaluer la part des différents modes de transfert de chaleur mis en jeu en leur sein.

III. 5. 1. Conductivité thermique sous forme de lit granulaire

La plupart des applications des aérogels de silice en tant qu'isolant thermique étant réalisées à partir d'un milieu divisé, l'étude de la conductivité de notre aérogel de silice sous forme de lit granulaire présente un intérêt dans le cadre de la comparaison de nos résultats avec les applications commercialisées, telles que l'Isogel® d'Enersens[98] ou encore le Nanogel® de Cabot[99]. Les aérogels de silice sous forme de lit granulaire présentent en effet l'avantage d'être plus faciles à produire et à utiliser, surtout dans le cas de formes géométriques relativement complexes à isoler[100].

III. 5. 1. A. Granulométrie du lit

L'aérogel de silice a été élaboré selon le procédé détaillé dans la partie précédente, *via* une étape de silylation, et a été séché par voie évaporative, afin d'obtenir un lit granulaire de granulométrie « aléatoire », semblable à ce qui peut être obtenu en conditions industrielles. Ce lit granulaire a été ensuite tamisé (tamis successifs de maillages 5; 4; 3; 2; 1 et 0,6 mm) pour évaluer la répartition massique pour plusieurs gammes de granulométrie. L'erreur moyenne sur cette mesure est ici de 1 % avec un volume de lit d'environ 200 cm^3 au total. La masse volumique moyenne des grains de chacun de ces lits granulaires de granulométrie "étroite" a été mesurée par pycnométrie à poudre (Géopyc), ce qui permet d'en déduire la répartition volumique des grains des différentes granulométries dans le lit granulaire global.

On voit sur la Figure III-32 ci-dessous que la distribution des granules, qu'elle soit représentée en pourcentage massique ou volumique, est relativement resserrée autour de 3 mm, avec 73 $\%_{vol}$ du lit granulaire composé de granules entre 2 et 4 mm, 7 $\%_{vol}$ de granules de plus grande taille et 20 $\%_{vol}$ de plus petites dimensions.

Parallèlement, connaissant la masse et le volume du lit granulaire analysé thermiquement, ainsi que la masse volumique de la matrice de silice, on peut estimer la porosité intergranulaire de l'échantillon (ε_{ip}).

[98] *http://www.enersens.fr/produits/*

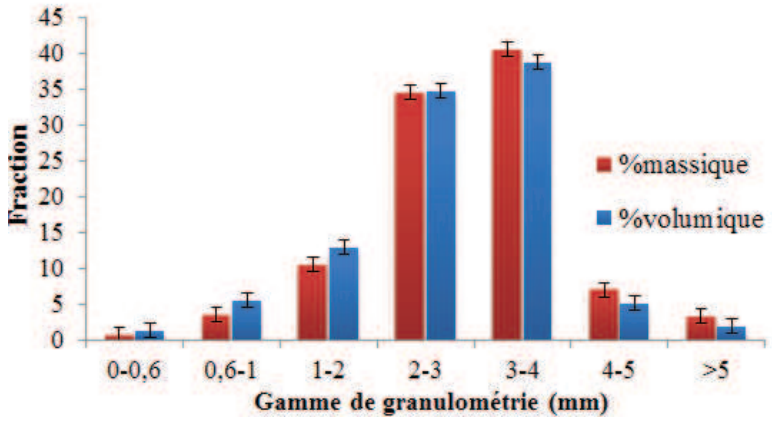
[99] *http://www.cabot-corp.com/Aerogel/Building-Insulation*

[100] Il ne faut cependant pas en omettre les inconvénients de cette forme (notamment problème de manipulation si les grains d'aérogels sont trop finement divisés, c'est-à-dire si on est en présence de poudres).

$$\varepsilon_{ip} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{app}} = 1 - \frac{m_{lit}/V_{lit}}{\rho_{app}}$$ **Équation III-9**

avec :
- ε_{ip} la porosité interganulaire,
- ρ la masse volumique apparente moyenne des granules de silice (0,012 g.cm^{-3}),
- ρ_{lit} la masse volumique moyenne de l'ensemble du lit granulaire (0,089 g.cm^{-3}, calculée grâce à m_{lit} et V_{lit}, respectivement la masse et le volume total du lit granulaire évalués dans un cadre en mousse, *cf.* Figure III-33).

On obtient ainsi une porosité intergranulaire (ε_{ip}) plutôt faible, de l'ordre de 24 %[101]. Il faut bien entendu distinguer cette valeur de la porosité d'une granule d'aérogel (ε) qui a été déterminée précédemment par pycnométrie He et qui est de l'ordre de 93 %.



G mm	ρ g.cm^{-3}	$\%_m$	$\%_{vol}$
0-0,6	0,08	0,7	1,3
0,6-1	0,09	3,5	5,5
1-2	0,12	10,7	12,9
2-3	0,14	34,7	34,7
3-4	0,15	40,6	38,7
4-5	0,19	6,6	5,0
>5	0,24	3,1	1,9

Figure III-32 : Répartition massique $\%_m$ et volumique $\%_{vol}$ de la granulométrie (notée G) d'un lit granulaire de silice de 20 g environ (200 cm^3), élaboré dans l'acétonitrile, traité avec HMDZ, séché par voie évaporative.

III. 5. 1. B. Résultats

Mesures dans les conditions ambiantes

Une fois que l'on s'est assuré visuellement que le lit de silice granulaire remplissait de manière homogène le cadre en mousse (Figure III-33), (c'est-à-dire une fois que les mesures thermiques apparaissent suffisamment stables), la mesure de conductivité thermique dans les conditions ambiantes a été effectuée à pression ambiante et à 20 °C avec notre fluxmètre FOX150.

Afin de s'assurer que la valeur relevée correspond à un arrangement aléatoire des grains de silice, le cadre de mousse a été vidé et rempli à nouveau pour chaque mesure, ceci à cinq reprises successives. Etant donné la large gamme de granulométrie évaluée, les résultats sont plutôt satisfaisants, avec une moyenne de 0,0217 W.m^{-1}.K^{-1} et une dispersion de 0,0011 W.m^{-1}.K^{-1} entre les 5 mesures. On peut noter que ces résultats sont en

[101] Cette valeur est notamment inférieure à la porosité maximale d'un milieu constitué de particules sphériques de taille homogène, qui est de l'ordre de 36 %, car des grains de plus petite dimension caractéristique ont notamment pu s'intercaler entre les plus gros, par ailleurs ces grains ne sont pas des billes sphériques. C'est peut être également dû au fait que lors de la mesure pratiquée, les plaques compriment légèrement le lit, sachant que les granules elles-mêmes peuvent être comprimées de manière élastique [34].

accord avec les travaux effectués précédemment au laboratoire par A. Bisson [235], qui montrent avec son système sol-gel que la conductivité thermique était de 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans le cas d'un lit granulaire d'une masse volumique de 0,09 $g.cm^{-3}$, composé de granules de 2 à 3 mm (ce qui est le cas le plus proche de notre lit granulaire) de masse volumique apparente de matrice de 0,15 $g.cm^{-3}$.

Figure III-33 : Lit granulaire d'aérogel de silice placé dans un cadre en mousse (dimensions intérieures du cadre : 90 × 90 × 11 mm^3) pour la mesure de conductivité thermique au fluxmètre (FOX150).

Mesures de la conductivité thermique en fonction de la température

Des mesures de conductivité thermique en fonction de la température ont ensuite été réalisées sur le lit granulaire au fluxmètre FOX150, pour des températures comprises entre -10 et 45 °C, à pression et humidité relative ambiantes. Ces mesures doivent permettre d'évaluer la contribution du transfert de chaleur par rayonnement. Les résultats sont présentés dans la Figure III-34 ci-dessous.

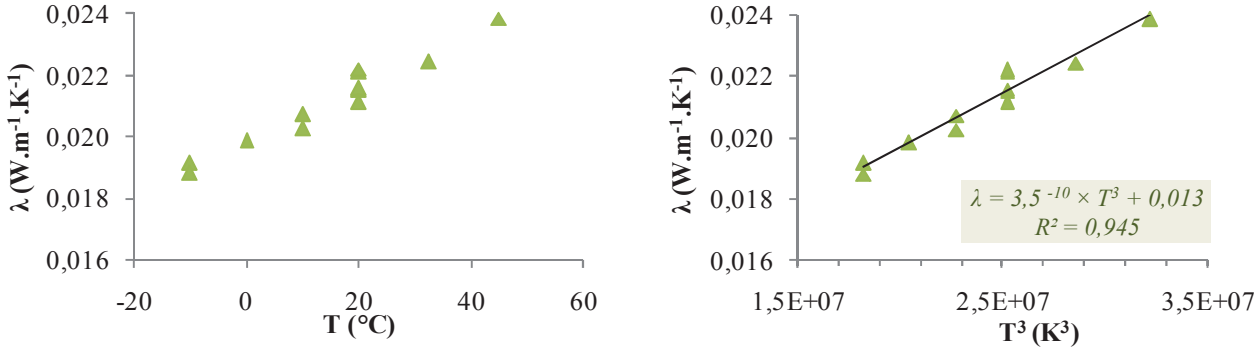


Figure III-34 : Conductivité thermique à pression ambiante, mesurée en régime permanent (FOX150), d'un lit granulaire d'aérogel de silice, synthétisé dans l'acétonitrile, traité avec HMDZ et séchés par voie évaporative :

- **A gauche :évolution de la conductivité thermique en fonction de la température, en °C,**
- **A droite : évolution de la température à la puissance 3, en K^3.**

On remarque que la conductivité thermique du lit évolue clairement avec la température, qui passe de 0,019 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à -10 °C à 0,024 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à + 45 °C, soit une augmentation de 26 %. En traçant l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température (en K) au cube, on observe une tendance linéaire (à droite Figure III-34).

Les contributions aux transferts de chaleur des aérogels décrites dans le chapitre I montrent que la conduction peut s'écrire en fonction de la température T, de la pression P et du diamètre des pores δ. On estime que sur la plage de température considérée (entre -10 et + 45 °C), la conduction (en phase solide et gazeuse) est constante [42]. Le rayonnement peut donc s'écrire en première approche en fonction de la température à la puissance 3 (Equation III-16). On peut ainsi séparer les contributions du rayonnement et de la conduction grâce à un modèle simplifié, de type modèle parallèle, basé sur le découplage des transferts conductifs et radiatifs dans cette gamme de températures très modérées [42] :

$$\lambda_{eff} = (\lambda_{cs} + \lambda_{cg}) + \lambda_r = a + b \times T^3 \qquad \text{Équation III-10}$$

où schématiquement *a* est la contribution globale de la conduction et $b \times T^3$ la contribution du transfert radiatif sur une plage de température comprise entre -10 et + 45 °C.

On a donc pour le cas présent :

$$\lambda_{eff} = 0{,}013 + 3{,}52 \times 10^{-10} \times T^3 \qquad \text{Équation III-11}$$

avec λ_{eff} la conductivité thermique effective ($W.m^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K).

On obtient ainsi une fraction de transfert radiatif à 20 °C de l'ordre de 41 %, ce qui apparait relativement élevé. L'hypothèse du transfert convectif nul reste correcte pour l'échantillon considéré, puisque la macroporosité intergranulaire présentée par le lit de silice reste bien inférieure à 8 mm (ce qui correspond au nombre de Rayleigh de filtration Ra* de 40 [31] en deçà duquel on considère que la convection est nulle à température ambiante). Si la macroporosité intergranulaire du lit granulaire de silice ne rend pas les transferts convectifs possibles, elle accentue le transfert radiatif, or celui-ci évolue également avec la température.

On remarque par ailleurs que la conductivité thermique du lit granulaire de silice à 20 °C et à pression atmosphérique est bien supérieure à la conductivité thermique des monolithes caractérisés précédemment[102]. En effet, si la part de transfert par conduction solide a diminué par rapport à un matériau monolithique (du fait de la diminution significative de la masse volumique globale de l'échantillon), l'autre contribution au transfert conductif a augmenté. Le transfert conductif gazeux augmente par rapport à un monolithe à cause : *i)* de la présence de grands macropores interparticulaires dans lesquels l'air se retrouve libre (et présente donc une conductivité de 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et *ii)* de la plus grande fraction volumique poreuse.

III. 5. 2. Conductivité thermique sous forme de *blanket* en conditions ambiantes

La seconde forme actuellement commercialisée d'aérogels de silice se présente sous forme de blankets[103]. Cette mise en forme permet de réaliser de manière plus aisée des échantillons de grandes tailles, car le réseau fibreux

[102] Il faut toutefois garder à l'esprit que cette mesure a été réalisée sur un appareillage différent, le microfluxmètre adapté sur le FOX200, au CSTB Grenoble et non le FOX150 de PERSEE. Comme cela sera détaillé par la suite, il a été constaté une différence de conductivité de l'ordre de 0,002 à 0,003 $W.m^{-1}.K^{-1}$ entre les résultats obtenus avec ces deux montages, avec une valeur systématiquement supérieure pour les mesures réalisées sur le FOX150. Ce biais n'a pas encore pu être analysé convenablement.

[103] On rappelle que l'appellation "*blanket*" correspond communément à des matériaux constitués d'un mat fibreux (ici non tissé) sur lequel a été coulée la matrice (ici une matrice de silice) sous forme de sol.

des mats permet de maintenir la cohésion globale de la matrice après séchage (même évaporatif) de l'échantillon.

Des aérogels de silice sous forme de *blankets* d'assez grande taille peuvent ainsi être caractérisés thermiquement par différents appareillages. D'une part, des mesures directes au FOX150 du laboratoire sont possibles. Nous pourrons ainsi comparer les résultats obtenus au laboratoire (synthétisé dans un milieu réactionnel constitué d'acétonitrile) avec les produits correspondants déjà sur le marché (synthétisés pour la plupart dans un milieu alcoolique). D'autre part, cette forme d'échantillon rend possible des mesures de conductivité thermique en fonction de la température ou de la pression grâce à la méthode du fil chaud. Il sera alors possible d'étudier les différentes contributions au transfert de chaleur dans ce matériau.

III. 5. 2. A. Elaboration

Mats fibreux utilisés

Les mats fibreux utilisés lors de cette étude sont de deux types (Figure III-35):

- Mats de Quartzel® (Saint-Gobain Quartz)[104], composés de fibres de quartz liées par de l'alcool polyvinylique (PVA), qui se présentent sous forme de feutres très flexibles. Ces mats sont très poreux (99,5 % de porosité) et très peu denses (10-20 kg.m^{-3}).
- Mats Velaphone® Fibre 22 (Soprema)[105] formés de fibres de polyester (environ 99 % de porosité, ≈ 20 kg.m^{-3}), initialement développés pour l'isolation acoustique.

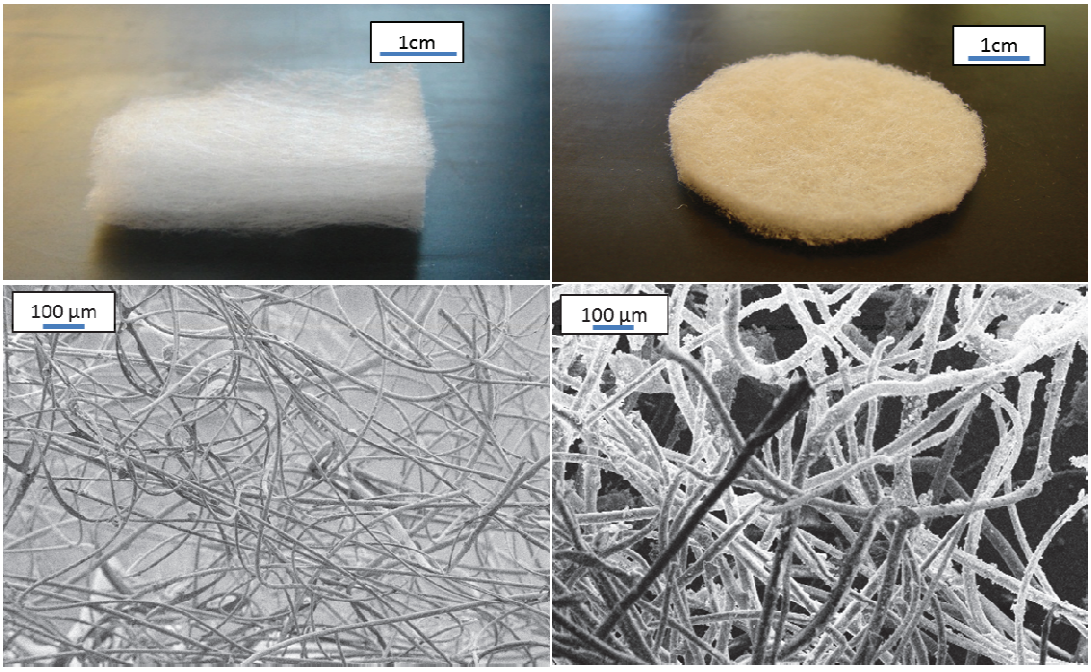


Figure III-35 : Photographie et micrographie (MEB Supra40) du mat de Quartzel® à gauche et du mat Velaphone® à droite.

[104] *http://www.quartz.saint-gobain.com/quartzel-felts.aspx*

[105] *http://www.soprema.fr/produits/fiche/1338069/1273/VELAPHONE-FIBRE-22*

Des mesures réalisées au FOX150 en conditions ambiantes et sans compression sur les mats seuls indiquent une conductivité thermique relativement élevée : respectivement 0,034 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le Quartzel® et 0,036 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le Velaphone®, soit une valeur environ trois fois plus élevée que la conductivité thermique de l'aérogel de silice monolithique telle que mesurée au microfluxmètre. Cependant, les fibres formant ces mats représentent au maximum seulement 1 % de leur volume avant imprégnation. De plus, les fibres sont orientées perpendiculairement au flux de chaleur lors de la mesure, les ponts thermiques sont donc fortement limités. Il est donc tout à fait cohérent de les utiliser pour l'élaboration de *blankets*.

Aperçu du procédé

Pour élaborer ces échantillons (Figure III-36), un mat fibreux de dimensions 9 × 9 cm² est découpé et placé horizontalement dans un moule en téflon de dimensions adéquates. Le sol de silice (de formulation inchangée par rapport aux échantillons monolithiques) est versé dans le moule ainsi garni jusqu'à ce que le niveau de la phase liquide atteigne la surface supérieure du mat. Une grille est ensuite posée sur l'échantillon jusqu'à la transition sol-gel pour le contraindre[106] à adopter des surfaces planes et parallèles (caractéristiques géométriques capitales pour une mesure de conductivité thermique correcte). Les étapes suivantes de la chaine d'élaboration (vieillissement, silylation, échanges de solvant) se déroulent de manière identique par rapport aux échantillons monolithiques. Après séchage – évaporatif ou supercritique– la masse volumique apparente des échantillons (*cf.* Tableau III-18) est évaluée *via* les dimensions géométriques du blanket et sa masse.

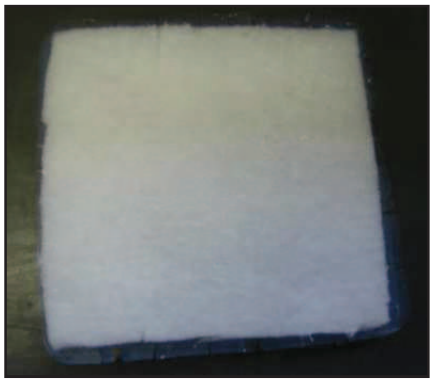


Figure III-36 : Blanket de silice élaboré à partir d'un mat de Quartzel®, après séchage au CO_2 supercritique (dimensions de 90 × 90 × 8 mm^3).

Le mat fibreux est pesé avant l'imprégnation par la phase de silice. Connaissant la masse volumique intrinsèque des fibres, il est alors aisé de déterminé le pourcentage volumique final du mat fibreux dans le blanket.

Les échantillons obtenus *via* un séchage évaporatif présentent une masse volumique apparente moyenne de 0,13 $g.cm^{-3}$ ± 0,20, avec un pourcentage volumique du mat fibreux d'environ 0,4 % ± 0,1, quel que soit le solvant (IPA ou acétonitrile) employé pour leur élaboration. Des blankets de silice obtenus *via* un séchage au CO_2 supercritique présentent une masse volumique apparente de 0,14 $g.cm^{-3}$ ± 0,2, avec un pourcentage volumique du mat fibreux légèrement plus faible, d'environ 0,3 % ± 1 %. L'imprécision sur la mesure de ρest assez élevée, car l'épaisseur des blankets est faible (< 10 mm), l'erreur sur la mesure de cette dimension est donc grande.

[106] Cela peut résulter en une réduction de l'épaisseur de l'échantillon de l'ordre de 10 % au maximum.

III. 5. 2. B. Résultats

Conductivité thermique moyenne à pression et température ambiantes

Les échantillons ainsi obtenus présentent une masse volumique apparente moyenne de l'ordre de 0,13 $g.cm^{-3}$, un taux de retrait de synérèse volumique très faible voire nul et une conductivité thermique moyenne de l'ordre de 0,014 à 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$, mesurée sur le FOX150 dans les conditions ambiantes.

Impact de la nature du blanket, du mode de séchage et du solvant

Des mesures de conductivité thermique sur des blankets élaborés selon différentes conditions (mat, solvant et mode de séchage) sont présentées dans Tableau III-18 ci-dessous.

Echantillon	Type de mat	Solvant	Séchage	ρ $g.cm^{-3}$ ± 0,01	$\%_{vol}$ fibres % ± 0,1 %	λ_{eff} $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001
SiO_2-B SC 01	Quartzel	IPA	SC CO_2	0,118	0,4	0,014
SiO_2-B év 07	Quartzel	IPA	Evaporatif	0,154	0,4	0,017
SiO_2-B SC 08	Velaphone	Acétonitrile	SC CO_2	0,159	3,7	0,016
SiO_2-B év 09	Velaphone	Acétonitrile	Evaporatif	0,149	4,2	0,017
SiO_2-B év 10	Quartzel	Acétonitrile	Evaporatif	0,102	0,4	0,015

Tableau III-18 : Masse volumique apparente ρ, pourcentage volumique de fibres dans le blanket $\%_{vol}$ fibres et conductivité thermique effective λ_{eff} de blankets de silice, élaborés à partir de différents mats fibreux, dans l'IPA ou l'acétonitrile, séchés par voie évaporative ou supercritique, mesurée au fluxmètre FOX150.

Ces mesures montrent assez clairement que des échantillons élaborés dans l'isopropanol et séchés par voie supercritique sont très isolants, mais que le séchage évaporatif fait remonter la conductivité thermique au-dessus de 0,017 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Dans le cas de blankets de silice élaborés dans l'acétonitrile, la différence entre les deux modes de séchage est moins marquée. On remarque que les blankets élaborés à partir de mats de types Quartzel sont moins denses, avec un pourcentage volumique de fibres plus faible, par rapport aux blankets élaborés à partir de mats Velaphone, qui sont plus denses que les mats de Quartzel. En ce qui concerne les échantillons SiO_2-B év 09 et SiO_2-B év 10, la différence est ainsi inférieure à 0,002 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Tous les échantillons s'avèrent tout de même superisolants, mais il n'apparait pas pertinent d'utiliser les différentes conditions d'élaboration (mats fibreux, solvant et séchage) de manière indifférente pour l'étude de la conductivité thermique des blankets de silice. Pour l'étude en fonction des conditions de mesure (T et P), il est donc nécessaire de sélectionner une combinaison pour éviter tout biais de comparaison.

Comparaison des mesures de conductivité thermique sur deux fluxmètres

Comme préalablement mentionné, les aérogels de silice sous forme de blankets ont été caractérisés d'une part au fluxmètre FOX150 disponible au laboratoire, d'autre part au fluxmètre FOX200 (mesure réalisée au CSTB Grenoble, sans l'adaptation en microfluxmètre réservée aux échantillons de petite taille caractéristique). Ces mesures doivent permettre de comparer les résultats obtenus avec ces deux appareillages. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-19 ci-dessous.

Echantillon	λ"FOX150" $W.m^{-1}.K^{-1}$	λ"FOX200" $W.m^{-1}.K^{-1}$	Δλ absolue $W.m^{-1}.K^{-1}$	Δλ relative %
SiO_2-B év 09	0,016	0,014	0,002	13
SiO_2-B év 10	0,015	0,012	0,003	19
SiO_2-B év 11	0,017	0,014	0,003	21
SiO_2-B év 12	0,017	0,015	0,002	9

Tableau III-19 : Mesures de conductivité thermique réalisées au FOX150 et au FOX200 sur des blankets de silice, élaborés dans l'acétonitrile, traités par HMDZ et séchés par voie évaporative. Différence Δλ absolue et relative entre les deux méthodes de mesure.

On observe une différence systématique de 0,0026 à 0,0035 $W.m^{-1}.K^{-1}$, soit jusqu'à 20 % de différence, en faveur du FOX200, qui mesure systématiquement une conductivité thermique plus basse. Ce décalage pourrait potentiellement être dû à la manière dont les échantillons sont comprimés dans le fluxmètre pour assurer une bonne mesure, car le résultat final dépend de l'épaisseur du matériau. Cependant, l'étude fine nécessaire pour bien appréhender cette différence sensible n'a pu être menée dans le cadre de ce travail. Cette étape de comparaison permet toutefois de souligner s'il en était encore besoin que la conductivité thermique des matériaux superisolants est très sensible aux aspects métrologiques associés.

En conclusion, les mesures réalisées au FOX200 sont comprises entre 0,012 et 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Cette valeur se rapproche de la conductivité thermique obtenue pour des échantillons monolithiques, caractérisés sur ce même fluxmètre FOX200[107]. Cela montre que la performance thermique des *blankets* de silice n'est pas significativement dégradée par la présence de fibres plus conductrices mais en très faible proportion volumique.

III. 5. 3. Conductivité thermique en fonction de la température et de la pression

III. 5. 3. A. Mesures en régime permanent

Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées au fluxmètre FOX150, à pression et humidité ambiantes et à des températures comprises entre -10 et + 40 °C. On voit sur la partie gauche de la Figure III-37 l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température, en °C, pour deux *blankets* de silice élaborés dans l'acétonitrile et séchés par voie évaporative. La conductivité thermique évolue de manière non négligeable avec la température, passant par exemple pour l'échantillon « SiB10 » (SiO_2-B év 10) de 0,0136 $W.m^{-1}.K^{-1}$à -10 °C à 0,0162 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à + 40 °C, soit une augmentation de 19 %.

[107] Dans le cas des monolithes, on rappelle que des mini-capteurs de flux sont implémentés dans le FOX200 pour mieux caractériser ces échantillons de petite taille.

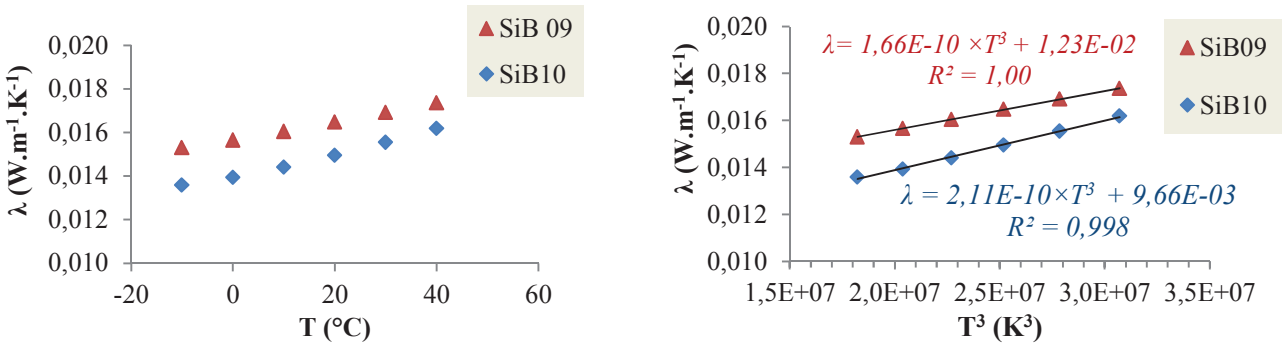


Figure III-37 : Conductivité thermique mesurée au FOX150 pour des *blankets* d'aérogels de silice, élaborés dans l'acétonitrile, traités avec HMDZ et séchés par voie évaporative, avec SiO_2-B év 09 un mat Velaphone® et SiO_2-B év 10 un mat de Quartzel® :

- **A gauche : évolution de la conductivité thermique en fonction de la température, en °C,**
- **A droite : évolution de la température à la puissance 3, en K^3.**

Comme cela a été appliqué précédemment pour le lit de silice granulaire, il est théoriquement possible de décomposer la conductivité thermique effective λ_{eff} en un terme constant, correspondant aux phénomènes de conduction gazeuse et solide, et un terme dépendant de la température correspondant au rayonnement. Ainsi, on a pour l'échantillon SiO_2-B év 09 la décomposition suivante sur la plage de température concernée.

$$\lambda_{eff} = (\lambda_{cs} + \lambda_{cg}) + \lambda_r = a + b \times T^3 = 0{,}0123 + 1{,}66 \times 10^{-10} \times T^3 \qquad \text{Équation III-12}$$

Les conductivités thermiques effectives ainsi que la décomposition en termes de rayonnement et de conduction sont calculés pour plusieurs échantillons caractérisés au fil chaud, les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-20.

	Type de mat	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	λ_{eff} W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001	λ_r W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001	$\lambda_{cs} + \lambda_{cg}$ W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001	%λ_r	%(λ_{cs} +λ_{cg})
SiO_2-B év 07	Quartzel	0,154	0,018	0,005	0,013	26 %	74 %
SiO_2-B év 08	Quartzel	0,161	0,017	0,004	0,013	22 %	78 %
SiO_2-B év 09	Velaphone	0,149	0,017	0,004	0,012	25 %	75 %
SiO_2-B év 10	Quartzel	0,110	0,015	0,005	0,010	35 %	65 %
Moyenne "séchage évaporatif"	-	**0,144**	**0,017**	**0,005**	**0,012**	**27 %**	**73 %**
SiO_2-B SC 01	Quartzel	0,161	0,014	0,004	0,010	32 %	68 %
SiO_2-B SC 02	Quartzel	0,138	0,014	0,005	0,009	36 %	64 %
Moyenne "séchage supercritique"	-	**0,150**	**0,014**	**0,005**	**0,009**	**34 %**	**66 %**

Tableau III-20 : Contributions respectives de la conduction et du rayonnement à 20 °C et 1 atm pour des *blankets* de silice mesuré au FOX150 à pression atmosphérique, entre -10 °C et + 40 °C : λ_{eff} conductivité effective, λ_r rayonnement et $\lambda_{cs} + \lambda_{cg}$ conduction (gazeuse+solide). SiO2-B 07, 08, 09, 10 : *blankets* séchés par voie évaporative. SiO2-B SC 01, 02 : *blankets* séchés par voie supercritique.

Pour des *blankets* de silice présentant une conductivité thermique effective λ_{eff} de 0,0166 et 0,0142 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en moyenne à 20 °C selon le mode de séchage (respectivement évaporatif et supercritique), le terme correspondant à λ_c (= λ_{cg} + λ_{cs}) est en moyenne respectivement de 0,0121 et 0,0094 $W.m^{-1}.K^{-1}$, tandis que le terme correspondant à λ_r est de l'ordre de 0,0045 et 0,0049 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20 °C. Ainsi les proportions entre les contributions conductive et radiative peuvent varier sensiblement en fonction du mode de séchage. Les mesures réalisées sur 4 échantillons obtenus par séchage évaporatif montrent ainsi une répartition moyenne de 73% ± 5 pour la conduction et 27 % ± 5 % pour la contribution radiative. Parallèlement, les mesures complémentaires réalisées sur des *blankets* de silice séchés par voie supercritique montrent une répartition de 66 % pour la conduction et de 34 % ± 10 % pour la contribution radiative. Dans les deux cas, cette part du transfert radiatif reste inférieur à la valeur observée dans le cas du lit granulaire de silice, pour lequel λ_r représente 41 % du transfert de chaleur à 20 °C.

III. 5. 3. B. Mesures en régime transitoire

Des mesures de conductivités thermiques au fil chaud ont été réalisées au CSTB Grenoble sous diverses conditions de température (entre -105 et + 20 °C) et de pression (de la pression atmosphérique au vide secondaire aux environs de 10^{-4} Pa) avec un conductimètre à fil chaud CT-mètre. On rappelle ici que cette technique nécessite deux échantillons identiques.

Mesures dans les conditions ambiantes

La conductivité thermique moyenne des *blankets* de silice mesurée par cette méthode transitoire est de 0,0147 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un *blanket* élaboré à partir d'un mat de Quartzel et séché par voie supercritique. On peut remarquer que cette valeur est du même ordre que les conductivités thermiques relevées en moyenne sur le FOX150 et légèrement supérieure aux mesures effectuées sur le FOX200 (respectivement 0,0142 et 0,0128 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Mesures à température ambiante et pression variable

Les mesures de conductivité thermique en fonction du niveau de vide partiel ont été réalisées dans une enceinte permettant d'atteindre une pression de 10^{-3} Pa à une température contrôlée de 23 °C. Les mesures sont effectuées en pression « remontante », selon deux conditions expérimentales : en« cassant » le vide avec de l'air ambiant (*Blanket SiB12)* ou bien en « cassant » le vide avec de l'air sec (*Blanket SiB12 air sec)*. Il n'y a aucune influence notable de la méthode comme on peut le voir sur la Figure III-38 ci-dessous. Les courbes sont superposées. Cela est cohérent avec le fait que l'échantillon, ayant subi un traitement de silylation, est très hydrophobe et donc peu ou pas sensible à la vapeur d'eau.

On voit ainsi qu'un *blanket* présentant une conductivité thermique de 0,0147 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes peut atteindre la valeur de 0,0065 $W.m^{-1}.K^{-1}$à 10^{-1} Pa et que cette valeur est atteinte dès la pression de 5 Pa (vide primaire). Il est ainsi possible de distinguer la contribution du transfert par conduction gazeuse par simple soustraction. La part des transferts par rayonnement et par conduction solide est dans ce cadre évaluée à 0,0065 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et celle du transfert par conduction gazeuse à 0,0082 $W.m^{-1}.K^{-1}$, soit des proportions respectives de 44 % et 56 %. Ces proportions sont légèrement différentes de ce qui peut être trouvé dans la littérature, avec des proportions respectives qui sont plutôt de l'ordre de 35 % pour λ_{cs}+ λ_r et de 65 % pour λ_{cg} [36]. Bien entendu, cela dépend éminemment des métrologies utilisées, des erreurs associées, du conditionnement des échantillons, …

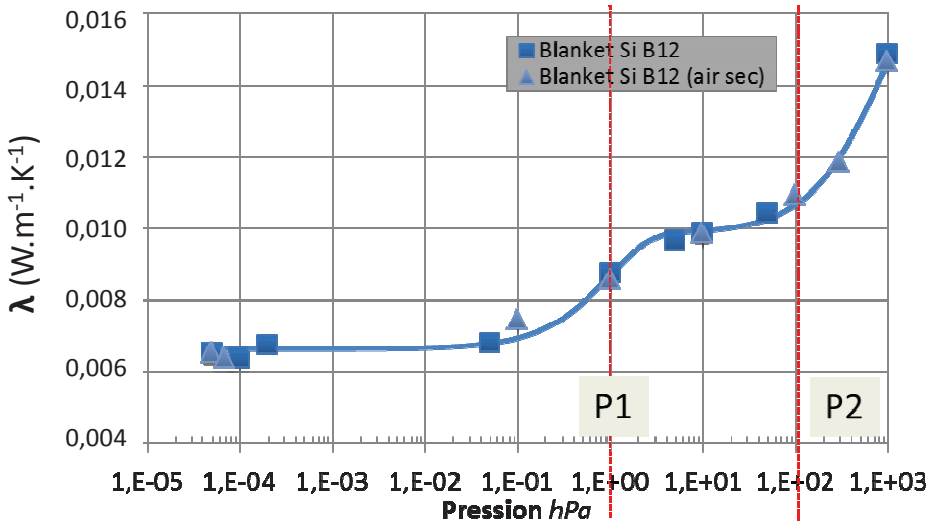


Figure III-38 : Conductivité thermique d'un *blanket* de silice à 23 °C en fonction de la pression (vide « cassé » avec de l'air ambiant ■ ou avec de l'air sec ▲).

Remarque

Il serait tentant de relier les plages de pression auxquelles on observe des variations de conductivité thermique à des tailles de pores de l'échantillon, *via* le facteur de Knudsen (voir chapitre I). En effet, cette méthode peut parfois être utilisée par certains comme une méthode porosimétrique [251]. Si l'on s'appuie sur la Figure III-38 ci-dessus, l'application de la relation liant taille des pores et conduction gazeuse mènerait ainsi à des pores de l'ordre de 40 µm à 0,7 mm pour la plage de pression « P1 » (entre 0,1 et 5 Pa) et à des pores plus petits que 1 µm pour la plage « P2 » (au-dessus de 50 Pa). Cette porosité bimodale pourrait alors tout à fait être considérée comme la cause principale de l'apparition du « plateau » de conductivité entre 1 et 100 hPa. Il a cependant été montré par A. Rigacci [252] que lors d'une mesure effectuée au fil chaud sur ce type d'échantillon, ce palier peut être considéré comme un artefact de mesure lié à un mauvais contact entre les deux échantillons au niveau de la sonde. Lorsque l'épaisseur de cette dernière est relativement importante, le gap entre échantillons crée un environnement proche de macropores de très grande taille caractéristique, engendrant des pertes de flux thermiques non-négligeables.

Mesures à basse pression et à température variable

Des mesures de conductivité thermique en fonction de la température sont réalisées entre -105 et + 40 °C et à 10^{-4} Pa. La conductivité thermique a été représentée sur la Figure III-39 en fonction de la température en °C, à gauche et en fonction de la température en K à la puissance 3, à droite.

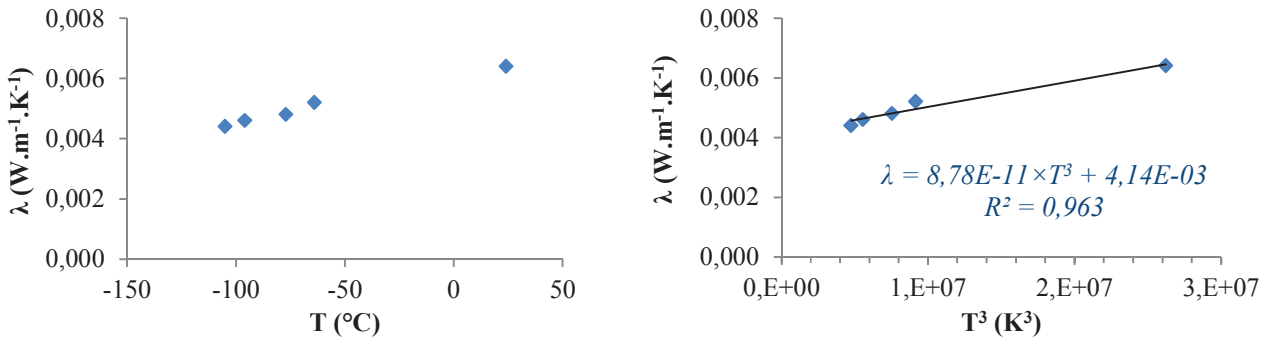


Figure III-39 : Conductivité thermique mesurée entre -105 et + 24 °C à basse pression (10^{-4} Pa) au fil chaud (CSTB Grenoble) pour un *blanket* d'aérogel de silice, élaboré dans l'acétonitrile, traité avec HMDZ puis séché par voie évaporative, avec un mat de Quartzel® :

- **A gauche : évolution de la conductivité thermique en fonction de la température, en °C**
- **A droite : évolution de la température à la puissance 3, en K^3.**

La courbe de tendance en « T^3 » montre clairement l'évolution linéaire de la conductivité thermique avec la température et permet ainsi de distinguer la contribution du transfert conductif (gazeux et solide) de celle du transfert radiatif, comme on l'a vu plus tôt (Equation III-10). Les mesures de conductivité thermique en fonction de la pression effectuées précédemment montrent qu'en dessous de 5 Pa, la conductivité thermique devenait constante en fonction de la pression. La conduction gazeuse est donc nulle à la pression de 10^{-4} Pa quelle que soit la température. On peut évaluer ainsi la contribution du rayonnement et de la conduction solide à 24 °C, qui représentent respectivement 36 % et 64 % du transfert de chaleur à très basse pression (avec 0,0024 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et 0,0041 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Contributions des trois types de transferts de chaleur

L'ensemble de ces données permet d'estimer les contributions thermiques des trois modes de transfert de chaleur à l'œuvre dans des aérogels de silice élaborés sous forme de *blanke*t. Les différents calculs effectués grâce aux mesures de conductivité thermique sur les différentes gammes de température et de pression sont synthétisés à cet effet dans le Tableau III-21 ci-dessous.

P	T	λ_{eff} $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001	λ_r $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001	λ_{cs} $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001	λ_{cg} $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001
10^{-3} à 1000 Pa	23 °C	0,015	0,007*		0,008 *à 1000 Pa*
10^{-4} Pa	-105 à +24 °C	0,006 *à 24 °C*	0,002 *à 24 °C*	0,004 *à 24 °C*	-
1000 Pa *	+24 °C*	0,015	0,003 16 %	0,004 28 %	0,008 56 %

Tableau III-21 : Contributions des différents transferts de chaleur à 24 °C et pression atmosphérique pour un *blanket* de silice de masse volumique de 0,14 $g.cm^{-3}$ caractérisé au fil chaud, avec : λ_{eff} conductivité effective, λ_r contribution radiative, λ_{cs} conduction solide et λ_{cg} conduction gazeuse, * représentant la somme découplée des contributions radiative et de la conduction solide. La dernière ligne du tableau correspond à la synthèse des mesures effectuées en fonction de la pression P et de la température T.

On obtient au final la distribution suivante, à 24 °C et pression atmosphérique, pour les trois types de transfert de chaleur considérés : ~ 16 % du transfert de chaleur provient du rayonnement, ~ 28 % pour la conduction

solide et ~ 56 % pour la conduction gazeuse. Ces résultats sont assez proches des résultats déjà recensés dans la littérature [42], qui relatent des contributions respectives de 85 % et 15 % pour le transfert conductif et le transfert radiatif, pour des aérogels de silice monolithiques (sans fibres) de masse volumique 0,1 g.cm^{-3} à 20 °C et 1 atm. En ce qui concerne le transfert par conduction gazeuse uniquement, il apparait par contre assez faible par rapport à ce qui peut être trouvé dans la littérature, plutôt de l'ordre de 65 % [36]. Cela peut être dû tout d'abord à la nature même du matériau étudié (puisqu'on a affaire ici à un *blanket* et non un monolithe) et bien entendu aux aspects métrologiques et aux différentes approximations appliquées pour réaliser cette évaluation.

III. 5. 4. Synthèse des conductivités thermiques des différentes formes d'aérogels de silice élaborés

Des aérogels de silice ont été élaborés dans l'acétonitrile sous différentes formes (monolithes, *blankets* et lits granulaires) et leur conductivité thermique a été mesurée selon plusieurs méthodes, sur différents appareillages, à même le laboratoire et au CSTB Grenoble. Ces mesures sont synthétisées dans le Tableau III-22 ci-dessous.

Type d'échantillon	Type de fluxmètre	ρ g.cm^{-3} ± 5 %	λ_{eff} W.m^{-1}.K^{-1}, CNTP, ± 5 %	%λ_r	Référence commerciale W.m^{-1}.K^{-1}
Monolithe	FOX200	0,11	0,012	-	
Blanket	FOX200	0,13	0,013	-	0,0165 (Spaceloft® Aspen)
	FOX150	0,13	0,015	31%	
Lit granulaire[108]	FOX150	0,09	0,022	41%	[0,018-0,022](respectivement Isogel®, Enersens ; Enova®, Cabot)

Tableau III-22 : Masse volumique apparente ρ, conductivité thermique en conditions ambiantes et estimation de la contribution radiative pour des aérogels de silice élaborés dans le milieu réactionnel acétonitrile, mis en œuvre sous forme de monolithe, de *blanket* et de lit granulaire.

Les diverses mises en forme conduisent à des conductivités thermiques sensiblement différentes[109]. La forme d'échantillon présentant la conductivité thermique la plus basse est le monolithe, l'échantillon sous forme de *blanket* présente tout de même une conductivité thermique très proche. Ces deux formes d'échantillons sont bien des superisolants selon la définition habituellement acceptée dans le domaine des aérogels, puisqu'ils se situent significativement en-deça de 0,020 W.m^{-1}.K^{-1} dans les CNTP *(conditions normales de température et de pression)* [4]. Parallèlement, un lit granulaire composé de fragments d'aérogel de silice de granulométrie non tassés, de dimension caractéristique globalement comprise entre 1 et 4 mm, présente une conductivité thermique nettement plus élevée, due la présence de grands macropores intergranulaires. Cependant ce matériau reste un superisolant thermique selon la définition « historique » originellement usitée dans le domaine de l'isolation thermique, puisque la conductivité thermique reste inférieure à 0,025 W.m^{-1}.K^{-1} [253].

[108] Cet échantillon a été séché par voie évaporative, contrairement au *blanket* et au monolithe de notre étude, séchés par voie supercritique. La masse volumique apparente indiquée correspond au lit granulaire. On rappelle que la masse volumique apparente moyenne des grains composant le lit granulaire est de 0,12 g.cm^{-3}.

[109] On peut remarquer que les différents échantillons présentent des masses volumiques apparentes très proches. Ce qui doit tempérer toute conclusion comparative directe.

Ces différentes mesures permettent de situer l'aérogel de silice que nous avons élaboré par rapport aux principales références commerciales à ce jour : les lits granulaires Isogel® (Enersens) et Enova® (Cabot) et les *blankets* Spaceloft®[110] (Aspen), qui affichent des conductivités thermiques proches de nos résultats. Les matériaux élaborés dans un milieu réactionnel formé majoritairement d'acétonitrile sont donc bien aussi isolants que les matériaux présents aujourd'hui sur le marché et élaborés généralement dans un solvant de type alcool.

[110] Mesure de conductivité thermique réalisée au laboratoire (fluxmètre FOX150) sur un échantillon de *blanket* Spaceloft® d'ASPEN.

Conclusions

Des aérogels de silice ont été élaborés par un procédé sol-gel avec une catalyse en deux étapes, à partir d'un précurseur de silice de type polyéthoxydisiloxane (PEDS-Px) synthétisé commercialement par la société PCAS et selon une formulation déjà optimisée, dans un nouveau milieu réactionnel composé (essentiellement) d'acétonitrile. La caractérisation des propriétés thermiques et mécaniques a été entreprise en relation avec les caractéristiques texturales de ces aérogels. Ci-dessous une synthèse des différents résultats obtenus est proposée.

Solvant	Cinétique	Texture		Thermique	Mécanique			
	t_g s ± 30	ρ $g.cm^{-3}$ ± 0,01	S_{BET} $m^2.g^{-1}$ ± 5 %	λ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001	E MPa ± 10 %	ε_r % ± 10 %	σ_r MPa ± 10 %	W_r $J.m^{-3}$ ± 10 %
Acétonitrile	320	0,12	1020	0,012	1,4	21	0,20	0,020
Isopropanol	420	0,11	1000	0,012	1,3	30	0,22	0,037

Tableau III-23 : Propriétés principales des aérogels de silice élaborés dans l'acétonitrile et l'isopropanol :
- **t_g le temps de gélification : mesure par chronométrage et estimation visuelle,**
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **S_{BET} la surface spécifique mesurée par la méthode BET sur un isotherme d'adsorption d'azote,**
- **λ la conductivité thermique en conditions ambiantes, mesurée sur un monolithe (FOX200, CSTB),**
- **E le module de Young, ε_r et σ_r déformation et contrainte à la rupture, W_r énergie absorbée avant la rupture, mesurées par l'exploitation d'essais de compression uniaxiale.**

La comparaison de la texture et des performances de ces matériaux avec des aérogels de silice élaborés selon la même formulation mais dans un solvant plus classique, l'isopropanol (IPA), permet de confirmer que l'utilisation de l'acétonitrile ne dégrade aucunement les propriétés des aérogels de silice. Comme on peut le voir dans le Tableau III-23 ci-dessus, que le milieu réactionnel soit formé d'acétonitrile ou d'isopropanol, les aérogels de silice de même formulation ont des caractéristiques texturales très proches : la masse volumique, le retrait volumique ainsi que la surface spécifique et l'allure des isothermes de sorption d'azote sont tout à fait similaires. On a ainsi affaire à des matériaux très peu denses, présentant une certaine texture mésoporeuse.

Ces aérogels sont potentiellement très performants du point de vue de l'isolation thermique, avec une conductivité thermique de l'ordre de 0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température et pression ambiantes. La différence entre les deux types d'aérogels se situe principalement au niveau de la masse volumique apparente. Toutefois, les propriétés mécaniques de ces aérogels restent médiocres malgré une déformation à la rupture de l'ordre de 20 à 30 % linéaire. Ces observations peuvent être corrélées à des caractéristiques texturales très proches pour les deux types d'aérogels de silice, notamment en termes de surface spécifique et de distributions de taille de pores.

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation d'aérogels de polyuréthane très isolants

IV. Elaboration et caractérisation d'aérogels de polyuréthane très isolants

Introduction **172**

IV. 1. **Sélection d'un milieu réactionnel adapté à l'hybridation visée** **172**
IV. 1. 1. Critères de choix du milieu réactionnel 172
IV. 1. 2. Prise en compte des paramètres de solubilité 173
IV. 1. 2. A. Paramètre de Hildebrand 173
IV. 1. 2. B. Nécessité d'un co-solvant supplémentaire 173
IV. 1. 2. C. Détermination de la fraction volumique des co-solvants 174
IV. 1. 2. D. Distance dans l'espace de solubilité de Hansen 174

IV. 2. **Synthèse sol-gel de polyuréthane superisolant** **177**
IV. 2. 1. Choix des composants 177
IV. 2. 1. A. L'isocyanate : le p-MDI Lupranat® M20S 178
IV. 2. 1. B. Le polyol : le pentaérythritol 178
IV. 2. 1. C. Le catalyseur : le DABCO® TMR 179
IV. 2. 2. Paramètres de la formulation 179
IV. 2. 3. Chaîne d'élaboration des échantillons 180
Produits chimiques 180
Synthèse des gels de polyuréthane 180
Echanges de solvant 181
Séchage par voie supercritique 181
Mise en forme éventuelle par polissage 182

IV. 3. **Etude comparative des aérogels de polyuréthane élaborés dans les milieux alternatif et de référence** **184**
IV. 3. 1. Caractéristiques structurales, morphologiques et texturales 184
IV. 3. 1. A. Caractérisations structurales 184
Analyse de la composition chimique globale par XPS 184
Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge 185
IV. 3. 1. B. Caractérisations morphologiques 187
Retraits volumiques 187
Masse volumique apparente 188
Masse volumique du squelette solide et porosité apparente 189
IV. 3. 1. C. Caractérisations texturales 190
Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 190
Surface spécifique et distribution de tailles de pore par sorption d'azote 191
Caractérisation du volume poreux spécifique et de la distribution de taille par porosimétrie Hg non intrusive 193
Comparaison des volumes poreux spécifiques caractérisés selon plusieurs méthodes 194
Résumé des caractéristiques texturales 195
IV. 3. 2. Etude de la conductivité thermique 196
IV. 3. 2. A. Caractérisation de la conductivité thermique dans les conditions ambiantes 196
IV. 3. 2. B. Caractérisation de la conductivité thermique en fonction de la pression et de la température 197

Mesure en fonction du niveau de vide 197
Mesures en fonction de la température 198
Evaluation de la contribution des trois types de transferts de chaleur 199
IV. 3. 3. Caractérisation mécanique 199
IV. 3. 3. A. Module de compression tridimensionnel K 199
IV. 3. 3. B. Caractérisation par compression uniaxiale 200
Courbe contrainte-déformation d'un aérogel de polyuréthane 200
Courbes contrainte – déformation pour des aérogels de polyuréthane élaborés dans les deux milieux réactionnels 201
Caractéristiques mécaniques mesurées par l'essai de compression 202
IV. 3. 3. C. Analyse de l'essai de compression uniaxiale par corrélation d'images numériques 203
Mesure des champs de déformation 203
Mesure du coefficient de Poisson 204
Comparaison du module de compression isostatique K obtenu selon deux méthodes de caractérisation 205
IV. 3. 4. Conclusion partielle 205

IV. 4. **Impact de la catalyse sur les aérogels de polyuréthane synthétisés dans le milieu ATD 207**
IV. 4. 1. Evolution de la cinétique de gélification en fonction de la concentration en catalyseur 207
IV. 4. 1. A. Préparation des échantillons 207
IV. 4. 1. B. Evaluation visuelle du temps de gélification 207
IV. 4. 1. C. Mesure du temps de gélification par rhéométrie 208
IV. 4. 2. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de retrait volumique et la masse volumique 209
IV. 4. 2. A. Impact sur le taux de retrait volumique 209
IV. 4. 2. B. Impact sur la masse volumique apparente 211
IV. 4. 2. C. Masse volumique de squelette solide mesurée par pycnométrie He 212
IV. 4. 3. Impact de la concentration en catalyseur sur les caractéristiques texturales, thermiques et mécaniques 212
IV. 4. 3. A. Analyse structurale 212
IV. 4. 3. B. Observations MEB 214
IV. 4. 3. C. Caractéristiques texturales 215
Analyse par adsorption-désorption N_2 215
Analyse par porosimétrie mercure non-intrusive 217
Comparaison des caractéristiques morphologiques et texturales pour plusieurs échantillons 218
IV. 4. 3. D. Conductivité thermique 220
IV. 4. 3. E. Propriétés mécaniques 220
Courbes de contrainte-déformation d'aérogels de polyuréthane pour différentes concentrations en DABCO 220
IV. 4. 3. F. Comparaison entre les matrices de polyuréthane et de silice 222
IV. 4. 3. G. Conclusions partielles 223
IV. 4. 4. Corrélations et discussion 224
IV. 4. 4. A. Considérations sur l'impact de la concentration en catalyseur sur la texture interne 224
IV. 4. 4. B. Impact de la concentration en catalyseur sur la conductivité thermique 225
IV. 4. 4. C. Impact de la concentration en catalyseur sur le comportement mécanique en compression uniaxiale 226
Comportement mécanique dans la zone de déformation élastique 226
Comportement mécanique dans la zone de déformation plastique 228
IV. 4. 4. D. Relation entre performances thermique et mécanique 229

Conclusions 231

Introduction

On rappelle que la démarche d'hybridation identifiée dans ce travail de thèse prévoit le dépôt d'une couche organique très isolante autour de la matrice de silice superisolante, ce qui devrait contribuer à maitriser le poudrage de cette dernière. L'objectif est d'obtenir un matériau (hybride) à la fois superisolant thermiquement et présentant des propriétés mécaniques plus intéressantes que la phase de silice seule. Il est donc important que la couche organique présente par elle-même des propriétés satisfaisantes aussi bien des points de vue thermique que mécanique. Dans cette optique, des aérogels organiques de type polyuréthane ont été élaborés, puis caractérisés selon les mêmes méthodes que les aérogels de silice. En effet, le laboratoire dispose d'un savoir-faire significatif dans l'élaboration d'aérogels de polyuréthane très isolants, notamment grâce aux travaux menés en partenariat avec le CSTB de Grenoble depuis de nombreuses années sur cette problématique [102,136,198,225].

Les travaux menés dans le cadre de ce chapitre ont porté sur la comparaison d'aérogels de polyuréthane élaborés d'une part dans un milieu dit « de référence » (*i.e.* issu des études préalables à cette thèse, menées par exemple dans le cadre du projet ANR NANO-PU [102,225]), d'autre part dans un nouveau milieu réactionnel faisant intervenir l'acétonitrile, solvant utilisé pour la synthèse de la phase minérale (*cf.* chapitre précédent) et « bien » adapté à la mésostructuration de la silice. Sur la base des résultats obtenus, des aérogels de polyuréthane ont été élaborés dans ce milieu alternatif, en faisant varier l'un des paramètres importants de la formulation sol-gel, la concentration en catalyseur. L'impact de cette modification chimique a été étudié, du point de vue de la cinétique réactionnelle, mais également du point de vue des propriétés finales du matériau. A l'issue de ce chapitre, les caractéristiques texturales, thermiques et mécaniques des aérogels de polyuréthane obtenus dans ce nouveau milieu réactionnel ont été déterminées et mises en corrélation.

IV. 1. Sélection d'un milieu réactionnel adapté à l'hybridation visée

IV. 1. 1. Critères de choix du milieu réactionnel

L'objectif est ici de remplacer le milieu réactionnel utilisé durant les travaux antérieurs à cette thèse, milieu composé d'acétone et de diméthylsulfoxyde (*DMSO*), par un milieu réactionnel mieux adapté au procédé d'hybridation retenu.

Dans ce contexte, il est primordial que l'ensemble des solvants utilisés soit neutre vis-à-vis de l'ensemble des phases et des réactifs en présence et ce, afin qu'il ne se produise pas de réactions secondaires incontrôlées susceptibles d'influencer la mésostructuration. Le mélange acétone/DMSO n'est pas compatible avec cette condition de par la présence d'acétone. Comme exposé dans le chapitre I, la chaîne d'hybridation implique la synthèse de matrices de silice comprenant des groupements amines. Ces groupements sont susceptibles de réagir avec l'acétone pour former des cétimines [254]. De même, employer l'isopropanol comme milieu de synthèse de la phase silicique n'est pas pertinent. En effet, les fonctions alcools étant susceptibles de réagir sur les groupements isocyanates pour former des liaisons uréthanes [255], cela requerrait un échange de solvant très poussé afin d'éliminer toute trace d'alcool dans le milieu réactionnel.

Outre les aspects réactionnels parasites, il apparait clairement que le milieu sélectionné devra permettre d'éviter de trop nombreux échanges de solvants. Aussi, compte-tenu des résultats obtenus i) dans le chapitre précédent sur les silices superisolantes et ii) dans les travaux antérieurs à cette thèse sur les polyuréthanes finement texturés, il nous est apparu pertinent de tenter de conserver dans le système l'acétonitrile et le DMSO. Ce

dernier est en effet l'un des seuls solvants susceptibles de solubiliser l'un des deux réactifs utilisés pour l'étape de sol-gel organique à savoir, le pentaérythritol [256].

IV. 1. 2. Prise en compte des paramètres de solubilité

IV. 1. 2. A. Paramètre de Hildebrand

Le gel organique que l'on considère ici est constitué de chaines polymériques interconnectées par des liaisons uréthanes. Il s'agit donc au final d'une macromolécule tridimensionnelle. Il a été montré lors d'études précédentes [102] que l'affinité chimique du gel avec le milieu réactionnel, qui peut être quantifiée en première approximation par le paramètre de solubilité, avait un impact significatif sur les caractéristiques de gels de polyuréthane synthétisés, notamment en termes de texture interne. Le paramètre de solubilité le plus couramment utilisé est le paramètre de Hildebrand. La solubilité d'un polymère (noté 1) dans un solvant (noté 2) peut être décrite par l'équation de Hildebrand comme suit [257]:

$$\frac{\Delta E_m}{V_m x_1 x_2} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad \text{Équation IV-1}$$

avec :
- $-\Delta E_m$ l'énergie du mélange (J),
- V_m le volume total du mélange (m^3),
- x_1 et x_2 les fractions volumiques des deux constituants du mélange,
- δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilité des deux constituants ($Pa^{1/2}$).

Si l'énergie du mélange décroît, donc si les paramètres de solubilité du polymère synthétisé et du solvant utilisé sont proches, le taux de gonflement du polymère croit, jusqu'à la dissolution si les deux paramètres deviennent très proches [103]. A l'inverse, une mauvaise affinité entre ces deux systèmes entraine un rapprochement des chaines et donc un retrait du gel, les chaines du polymère ayant dans ce cas une meilleure affinité entre elles qu'avec le solvant environnant.

Ainsi, schématiquement, si le paramètre de solubilité du milieu réactionnel δ_m (*cf.* Equation IV-2) est inférieur au paramètre de solubilité du polyuréthane δ_{PU}, les mécanismes d'agrégation mènent à la formation de particules micrométriques et, au final, de macropores elles aussi de taille micrométriques. A l'inverse, si le paramètre de solubilité du milieu est supérieur à celui du polyuréthane, les particules de polyuréthane sont solubles à de plus grandes concentrations dans le milieu, ce qui conduit à la formation de particules de taille caractéristique plus petites et donc, de mésopores. La différence de texture engendrée est alors susceptible d'affecter sensiblement les propriétés physiques des matériaux, en particulier la conductivité thermique. C'est pourquoi il est pertinent de conserver les mêmes paramètres de solubilité que lors des études antérieures [102], ces études ayant permis d'aboutir à des polyuréthanes relativement peu conducteurs.

IV. 1. 2. B. Nécessité d'un co-solvant supplémentaire

On peut calculer le paramètre de solubilité d'un mélange de solvants δ_m grâce à une simple loi de mélange, connaissant les paramètres de solubilité de chacun des solvants le composant et leurs proportions volumiques respectives [258].

Par exemple pour un mélange binaire :

$$\boldsymbol{\delta_{HA} \times x_A + \delta_{HB} \times x_B = \delta_m} \qquad \textbf{Équation IV-2}$$

avec :

- δ_{HA} et δ_{HB} les paramètres de solubilité de deux solvants A et B constitutifs du mélange,
- x_A et x_B leur fraction volumique.

Les paramètres de solubilité de Hildebrand des différents solvants concernés par ce travail et des milieux associés sont détaillés dans le Tableau IV-1 ci-après. On voit que le paramètre de solubilité du milieu « de référence », composé à 75 $\%_{vol}$ d'acétone et à 25 $\%_{vol}$ de DMSO, est de 21,7 $MPa^{1/2}$. Etant donné que le DMSO et l'acétonitrile présentent tous deux un paramètre de Hildebrand supérieur à ce dernier (respectivement 26,7 et 24,4 $MPa^{1/2}$), un milieu réactionnel composé uniquement de DMSO et d'acétonitrile ne serait pas satisfaisant. Il est donc nécessaire de faire intervenir un troisième co-solvant possédant un paramètre de solubilité plus faible, qui devra à la fois être miscible avec les deux autres co-solvants et être chimiquement neutre vis-à-vis des réactifs en présence. Sur ces critères, après balayage bibliographique d'une centaine de solvants organiques usuels [103,259], nous avons fait le choix du tétrahydrofurane (*THF*). Ce solvant est parfois évoqué dans la littérature pour la formation de gels comme solvant de substitution de l'acétone, notamment pour des hybrides organique-inorganique [260–262] en raison de sa faible polarité.

IV. 1. 2. C. Détermination de la fraction volumique des co-solvants

Pour identifier les proportions volumiques du mélange ternaire à base d'acétonitrile, de DMSO et de THF, on a cherché à minimiser la proportion de DMSO, qui présente le plus haut paramètre de solubilité (mais qui doit tout de même rester en proportion suffisante pour solubiliser le pentaérythritol, à température ambiante[111] [256], c'est-à-dire à 10 $\%_{vol}$ minimum). Ensuite, on minimise également la proportion de THF (dont le rôle est d'abaisser le paramètre de solubilité global) dans le but de maximiser la fraction volumique d'acétonitrile en vue de l'hybridation à venir avec la silice (*cf.* chapitre V).

Afin d'obtenir un milieu réactionnel présentant le même paramètre de solubilité de Hildebrand que le milieu de référence (21,7 $MPa^{1/2}$), on choisit les proportions volumiques suivantes pour les différents co-solvants : 32 $\%_{vol}$ d'acétonitrile (« A »), 58 $\%_{vol}$ de tétrahydrofurane (« T ») et 10 $\%_{vol}$ de diméthylsulfoxyde (« D »). Par mesure de facilité de lecture, ce milieu réactionnel adapté sera appelé ATD (pour le mélange de trois co-solvants Acétonitrile-Tétrahydrofurane-Diméthylsulfoxyde) dans la suite du document.

IV. 1. 2. D. Distance dans l'espace de solubilité de Hansen

La prise en compte des paramètres de solubilité de Hansen [258] permet d'estimer plus précisément l'interaction du polymère avec le milieu réactionnel en tenant compte de plusieurs types d'interactions, contrairement au paramètre de Hildebrand. L'énergie de cohésion totale, représentée par le paramètre de solubilité δ_t, peut alors être décomposée en trois paramètres de solubilité distincts (Equation IV-3), correspondants à trois types d'interactions : δ_d pour les interactions non-polaires ou dispersives, δ_p pour les

[111] Des essais de dilution de pentaérythritol dans le DMSO montrent qu'au-delà d'une concentration de 93 $g.l^{-1}$, le pentaérythritol n'était toujours pas solubilisé après 24 h, sous agitation magnétique (500 tr/min) à température ambiante.

interactions polaires intermoléculaires (de type dipôle-dipôle ou dipôle induit-dipôle) et δ_h pour les interactions d'association spécifiques, principalement les liaisons dites hydrogène [263].

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \text{Équation IV-3}$$

En appliquant une loi de mélange similaire à celle appliquée pour le calcul du paramètre de solubilité de Hildebrand (Equation IV-2), on peut calculer chacun des paramètres de solubilité de Hansen du milieu ATD. Par exemple, pour le paramètre correspondant aux forces dispersives :

$$\delta_d = \sum \delta_{di} \times x_i \qquad \text{Équation IV-4}$$

avec :

- δ_{di} les paramètres de solubilité correspondant aux forces dispersives ($MPa^{1/2}$), pour chacun des solvants,
- x_i les fractions volumiques de chacun des solvants.

On obtient ainsi les paramètres de solubilité de Hansen pour le milieu réactionnel ATD :

$$\delta_d = 16{,}5\ MPa^{1/2},\ \delta_p = 10{,}7\ MPa^{1/2},\ \delta_h = 7{,}6\ MPa^{1/2}$$

On peut également calculer la distance dans l'espace de Hansen (d) séparant le milieu réactionnel de référence et le milieu ternaire ATD, grâce à l'équation suivante :

$$d = \sqrt{(\delta_{p\,ATD} - \delta_{p\,réf})^2 + (\delta_{d\,ATD} - \delta_{d\,réf})^2 + (\delta_{h\,ATD} - \delta_{h\,réf})^2} \qquad \text{Équation IV-5}$$

La distance ainsi calculée entre les deux milieux est de 1,3 $MPa^{1/2}$.

Le Tableau IV-1 rassemble ci-dessous les différents paramètres de solubilité pour les solvants purs et les deux mélanges considérés dans cette étude, ainsi que la distance *d* les séparant du milieu réactionnel de l'étude de référence [225] :

	$\delta_{Hildebrand}$ $MPa^{1/2}$	δ_d $MPa^{1/2}$	δ_p $MPa^{1/2}$	δ_h $MPa^{1/2}$	δ_t $MPa^{1/2}$	d $MPa^{1/2}$
Acétone	20,0	15,5	10,4	7,0	19,9	1,8
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	26,7	18,4	16,4	10,2	26,7	5,6
Acétonitrile	24,4	15,3	18	6,1	24,4	6,4
Tétrahydrofurane (THF)	19,4	16,8	5,7	8	19,5	6,2
Mélange 75/25$_{vol}$ acétone/DMSO	*21,7*	*16,2*	*11,9*	*7,8*	*21,6*	*0*
Mélange ATD	*21,7*	*16,5*	*10,7*	*7,6*	*21,1*	*1,3*

Tableau IV-1 : Paramètres de solubilité des solvants de l'étude [259], avec $\delta_{Hildebrand}$ le paramètre de Hildebrand, δ_d, δ_p et δ_h les paramètres de Hansen, δ_t le paramètre de solubilité total calculé à partir des paramètres de Hansen et d distance dans l'espace de solubilité de Hansen par rapport au milieu de référence acétone/DMSO.

Les paramètres de solubilité de Hansen du mélange ATD se rapprochent bien de paramètres de solubilité trouvés dans la littérature pour des polyuréthanes [257,264]. De plus la distance entre les deux milieux réactionnels acétone/DMSO et ATD dans l'espace de solubilité de Hansen est relativement faible par rapport au

rayon « moyen » de la sphère de solubilité pour un polymère de polyuréthane, qui est de l'ordre de 5,1 $MPa^{1/2}$ [265][112]. Le milieu réactionnel ternaire ATD composé, on le rappelle, d'acétonitrile, de tétrahydrofurane et de diméthylsulfoxyde, devrait donc permettre d'élaborer un gel de polyuréthane présentant des caractéristiques texturales relativement proches du gel de polyuréthane élaboré dans le milieu réactionnel composé d'acétone et de diméthylsulfoxyde, qui a précédemment permis l'obtention au laboratoire de matériaux finement texturés et très isolants thermiquement.

[112] On ne connait pas précisément les paramètres de la sphère de solubilité du gel de polyuréthane (coordonnées du centre et rayon), ces données variant notablement en fonction de la formulation, notamment des précurseurs utilisés.

IV. 2. Synthèse sol-gel de polyuréthane superisolant

Dans le cadre du projet ANR NANO-PU [102,225], à l'issue d'une étude paramétrique tenant compte essentiellement du compromis entre la masse volumique apparente et la conductivité thermique, une formulation de référence a été retenue pour l'élaboration d'un aérogel de polyuréthane peu conducteur. Cette formulation met en jeu la synthèse du gel à partir d'un polyol et d'oligomères d'isocyanates en présence d'un catalyseur aminé. Comme nous l'avons vu ci-dessus, le milieu réactionnel sélectionné antérieurement était un mélange d'acétone et de DMSO, que nous allons désormais remplacer par le milieu réactionnel ternaire « ATD ».

IV. 2. 1. Choix des composants

Les propriétés de ces polymères de type polyuréthane dépendent principalement de l'identité chimique des réactifs et du rapport entre des molécules ayant un rôle d'extenseur de chaines (ici, l'oligomères comportant des fonctions isocyanates) et celles jouant le rôle d'agent réticulant (ici, le polyol).

Les caractéristiques finales du réseau de polyuréthane (rigidité/flexibilité, liés à l'interconnectivité entre particules, donc à la manière dont s'organise le réseau organique) dépendent notamment du choix des molécules entrant en jeu dans la réaction de synthèse. Les paramètres de choix des molécules sont en règle générale leur rigidité, le nombre de groupements fonctionnels par monomères et la densité de ces groupements fonctionnels (c'est-à-dire le nombre de groupements fonctionnels par cycle phényle pour la molécule de poly-isocyanate). Ces paramètres contrôlent la séparation de phase lors de la formation du gel et donc la taille des particules, leur porosité et la surface spécifique du matériau [43]. Le choix des différents paramètres d'élaboration suivis dans ce travail a été effectué après un balayage étendu des propriétés d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir d'un grand nombre de réactifs et de milieux réactionnels [102].

Le principe de la réaction de formation d'un gel de polyuréthane a été présenté précédemment (chapitre I). Le schéma réactionnel de la formation du gel de polyuréthane, par formation de liaisons uréthanes entre les molécules –NCO des réactifs p-MDI et –OH du réactif polyol est représenté dans la Figure IV-1 ci-dessous.

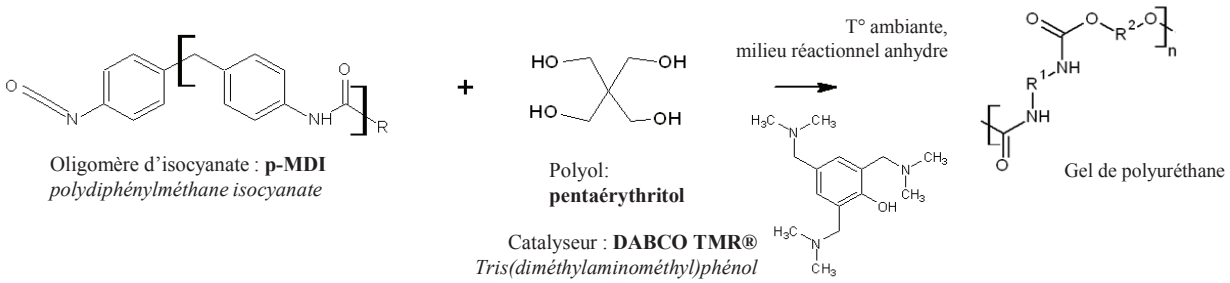


Figure IV-1 : Schéma réactionnel de la synthèse de polyuréthane par voie sol-gel.

Ci-dessous quelques mots sur les réactifs et le catalyseur utilisés.

IV. 2. 1. A. L'isocyanate : le p-MDI Lupranat® M20S

Le réactif choisi est un oligomère d'isocyanate couramment appelé « p-MDI » (poly-diphénylméthane-isocyanate). Le nom MDI désigne une gamme de produits industriels qui comporte plusieurs types de molécules, à l'état de monomères[113] ou d'oligomères (Figure IV-2). Les monomères comportent 2 fonctions isocyanates par molécule. L'exemple le plus courant du MDI industriel est le MDI polymère (ou « polymérique »), que l'on désigne sous le nom de p-MDI. Ce produit contient un mélange d'isomères de MDI monomérique en proportion variable et des oligomères, avec un motif se répétant entre 2 et 6 fois [266].

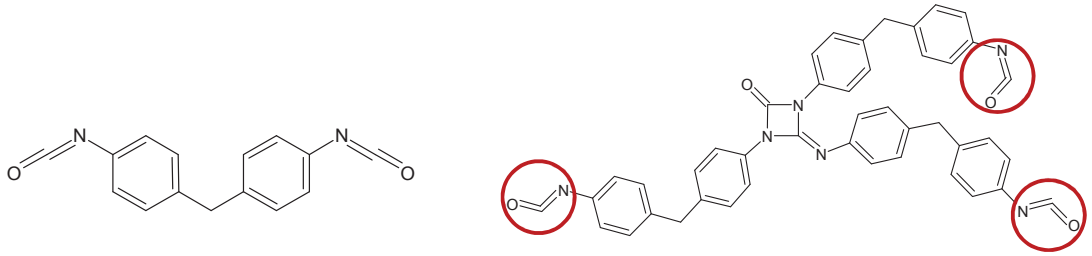


Figure IV-2 : A gauche, monomère 4,4' MDI, à droite isocyanate trifonctionnel formé à partir de 4,4'-MDI, avec les trois fonctions -NCO encadrées.

Le p-MDI utilisé ici est fourni (gracieusement) par l'entreprise BASF, sous l'appellation commerciale Lupranat M20S®[114]. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux (viscosité de 210 mPa.s à 25 °C) et sa fonctionnalité moyenne *f* est de 2,7, soit une teneur en groupements –NCO de 31,5 g pour 100 g de p-MDI. Il est largement utilisé chez BASF pour la fabrication de mousses rigides et semi-rigides, notamment pour des applications d'isolation thermique. Il présente l'avantage d'être bien moins toxique que les autres isocyanates couramment utilisés pour la formation de gels de polyuréthane, comme le TDI (toluène diisocyanate) et le HDI (hexaméthylène diisocyanate)[115].

IV. 2. 1. B. Le polyol : le pentaérythritol

Cette molécule permet la réticulation du réseau tridimensionnel et la gélification du polyuréthane. Le polyol sélectionné est le pentaérythritol (Figure IV-3). Ce polyol présente l'intérêt d'être relativement bon marché et d'être non toxique. Il se présente sous forme de poudre blanche. Sa fonctionnalité *f* est de 4 groupements –OH par molécule et son indice hydroxyle[116] est de 165. Le pentaérythritol est principalement utilisé en tant qu'enduit de surface, en combinaison avec des alcools polyhydriques, ou en tant que résine pour des peintures et des adhésifs.

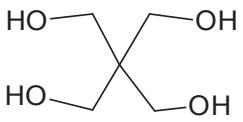


Figure IV-3 : molécule de pentaérythritol.

---

[113] Le 4,4' diisocyanate de diphénylméthane (4,4'-MDI) qui est la forme majoritaire et les deux isomères : le 2,4' diisocyanate de diphénylméthane et le 2,2' diisocyanate de diphénylméthane. Ces deux isomères sont pratiquement impossibles à isoler du 4,4'-MDI.

[114] BASF Lupranat M20 S Technical Data Sheet : *http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:/publish/content/group/Arbeitsgebiete_und_Produkte/Grundprodukte/lupranat/Lupranat_M20S.pdf.*

[115] INERIS, Rapport finalrubrique 1158 : MDI Di-isocyanate de diphényl méthane : www.*ineris.fr/centredoc/33web.pdf*

[116] L'indice hydroxyle (*hydroxyl value)* est la mesure de la concentration de groupements hydroxyles par unité de masse du polyol, exprimé en mg_{OH}/g : cette mesure est largement utilisée pour son aspect pratique dans le calcul de la stœchiométrie. Le calcul de cet indice est le suivant : indice hydroxyle = [(56,1 × f) /Mw] × 100 avec *f* la fonctionnalité du polyol et Mw sa masse moléculaire moyenne [266].

IV. 2. 1. C. Le catalyseur : le DABCO® TMR

La catalyse est assurée par un catalyseur aminé, le (tris(diméthylaminométhyl)-phénol, qui est fourni par Air Products sous le nom commercial de DABCO TMR®[117], dérivé du DABCO (1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane). Il s'agit d'une amine tertiaire, qui est le type de catalyseur le plus couramment utilisé dans les applications pour mousse polyuréthane rigide [266]. Ce produit se présente sous forme d'un liquide légèrement jaune et visqueux (viscosité de 470 mPa.s à 25 °C). Ce catalyseur sera simplement appelé DABCO dans la suite de ce chapitre.

IV. 2. 2. Paramètres de la formulation

Les paramètres de la formulation retenus pour la synthèse des gels de polyuréthane sont détaillés dans le Tableau IV-2 ci-dessous.

Paramètres de la formulation polyuréthane		
Concentration p-MDI	$mmol.l^{-1}$	146
Concentration polyol	$mmol.l^{-1}$	43
Ratio molaire p-MDI / polyol	$n_{p\text{-}MDI}/n_{polyol}$	2,3
Concentration en réactifs dans le sol	$g.l^{-1}$	45
Concentration en catalyseur dans le sol	$mmol.l^{-1}$	17,7
Ratio molaire p-MDI / DABCO	$n_{p\text{-}MDI}/n_{DABCO}$	8,2

Tableau IV-2 : Paramètres sol-gel retenus pour la synthèse du gel de polyuréthane dans le milieu ATD.

Etant donné le ratio molaire entre les deux réactifs, le p-MDI et le polyol, ainsi que la fonctionnalité respective de ces deux molécules, on peut aisément calculer le ratio molaire entre fonctions isocyanates NCO et alcool OH, communément appelé l'indice caractéristique I_c [254].

$$\mathbf{I_c = \frac{[NCO]}{[OH]}\,ratio = \frac{[p-MDI] \times f_{NCO}}{[pentaérythritol] \times f_{OH}}}$$

$$\mathbf{= 2,3 \times \frac{2,7}{4} = 1,55}$$ **Équation IV-6**

avec :

- [NCO] et [OH] les concentrations, respectivement en fonctions isocyanates et alcool dans le milieu réactionnel ($mol.l^{-1}$),
- [p-MDI] et [pentaérythritol] les concentrations en réactifs dans le milieu réactionnel ($g.l^{-1}$),
- f_{NCO} la fonctionnalité moyenne du réactif p-MDI,
- f_{OH} la fonctionnalité du pentaérythritol.

On remarque ici que cet indice caractéristique est supérieur à 1, la réaction n'est pas équilibrée et on se trouve donc en surindexation –N=C=O. Cela permet de s'assurer que tous les groupements –OH ont réagi et que le système est théoriquement complètement réticulé par voie uréthane. La disparition des groupements –OH doit permettre une meilleure tenue dans le temps, avec un matériau qui sera moins hydrophile et donc moins sensible à l'humidité.

[117] Air Products *Polyurethane Additives Product Bulletin : Dabco ® TMR Catalyst.*

Théoriquement, les groupements –N=C=O en large excédent peuvent réagir pour former des groupements allophanates [254]. Les liaisons amines secondaires que possèdent les uréthanes peuvent en effet réagir avec les groupements isocyanates restants disponibles (Figure IV-4). Un réseau secondaire allophanate peut se former de la sorte. Des travaux menés sur des gels d'acétate de cellulose réticulés par voie isocyanate [111], dans des conditions de synthèse sol-gel très proches, ont en effet montré que la réaction de formation de ponts allophanates pouvait se produire de cette façon dans le réseau polyuréthane principal. Par contre, il est important de souligner que, lorsqu'on se place à des températures faibles (par exemple, à température ambiante) et proche de la stœchiométrie, la formation de liaisons allophanates ne « prend pas le pas » sur la réaction de formation de liaisons uréthanes [267].

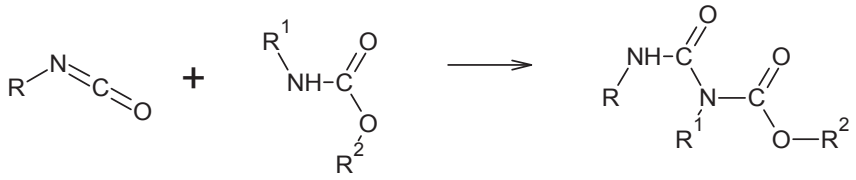


Figure IV-4 : Schéma de formation d'une liaison allophanate par réaction entre un isocyanate et un uréthane.

IV. 2. 3. Chaîne d'élaboration des échantillons

Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés lors de la synthèse sont les suivants :
- les réactifs sont le pentaérythritol (Alfa Aesar, 98+%) et le p-MDI (Lupranat M20S, BASF Polyurethane),
- les solvants sont le diméthylsulfoxyde (Alfa Aesar, 99+%), l'acétonitrile (Fisher Scientific, 99,8 %), le tétrahydrofurane (Alfa Aesar, 99 %, stabilisé avec 250-350ppm BHT[118]) et l'acétone (Fisher, 99 %),
- le catalyseur est le DABCO TMR (Air Products).

Synthèse des gels de polyuréthane

Dans un premier temps, trois solutions sont préparées séparément[119] (Figure IV-6). La solution *1.A* comporte le pentaérythritol solubilisé dans du DMSO exclusivement, par agitation magnétique à 500 tr/min durant 2h. La solution *1.B* comporte le p-MDI, dilué dans un mélange d'acétonitrile et de THF, respectivement à 35 et 65 $\%_{vol}$. Enfin la solution *1.C* comporte le DABCO TMR, dilué à 10 % dans un mélange d'acétonitrile et de tétrahydrofurane (à respectivement à 35 et 65 $\%_{vol}$) afin d'obtenir une précision suffisante. Ces trois solutions sont ensuite mélangées et agitées vigoureusement durant 20 s, puis coulées dans des moules en PTFE (ou en PET).

Après la transition sol-gel, les gels de polyuréthane sont recouverts par de l'acétonitrile (avec volume de solvant égal à 2 fois le volume du gel) afin d'éviter tout début de séchage évaporatif. Ils sont conservés ainsi à température ambiante.

---

[118] 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol.

[119] On rappelle que certains réactifs, en particulier les groupements isocyanates, sont sensibles à la présence d'eau [143]. Il est donc essentiel d'éliminer toute trace d'eau dans le milieu réactionnel si l'on veut réellement contrôler le système chimique. Pour cela, le pentaérythritol, initialement sous forme solide, est placé en étuve à 60°C. Des tamis moléculaires sont également conservés en étuve à 60 °C, ils sont introduits dans les solutions de préparation « intermédiaires » (*1.A, 1.B et 1.C*) et retirés lors de la mise en présence de l'ensemble des réactifs et des solvants.

Echanges de solvant

L'objectif ici est à la fois d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi et d'éliminer les solvants THF et DMSO pour les remplacer par de l'acétonitrile dans la porosité ouverte de l'échantillon en vue du séchage supercritique. Lors des échanges de solvant successifs, le gel de polyuréthane subi un retrait, qui n'est cependant pas tout à fait assimilable au retrait de vieillissement qu'on observe pour les gels de silice. Comme nous l'avons vu, le gel de polyuréthane est en effet sensible au paramètre de solubilité du milieu dans lequel il est immergé et, de fait, il se contracte dans l'acétonitrile tout en étant le siège des éventuels phénomènes de synérèse.

Séchage par voie supercritique

Une fois lavés, les échantillons sont recouverts d'acétone[120] et placés dans l'autoclave pour être séchés au CO_2 supercritique (à 80 bars et 37 °C, sous un débit de 5 $kg_{CO2}.h^{-1}$) afin d'extraire la phase liquide présente dans les pores. A l'issue de l'extraction supercritique, on obtient un aérogel de polyuréthane de couleur blanche, opaque et léger, présentant une masse volumique de l'ordre de 0,12 $g.cm^{-3}$ (Figure IV-5).

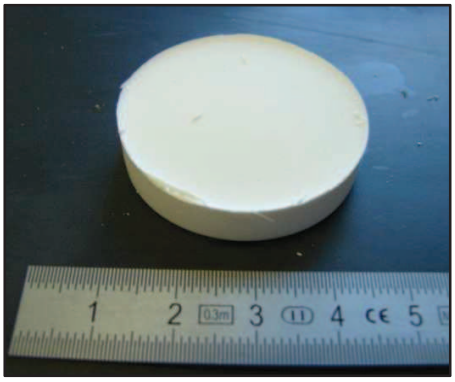


Figure IV-5 : Photographie caractéristique d'un aérogel de polyuréthane obtenu après séchage au CO_2 supercritique.

Les principales étapes de cette chaine d'élaboration sont résumées dans la Figure IV-6 ci-dessous, avec les quantités de matières indiquées à titre d'illustration pour la préparation de 100 ml de sol de polyuréthane.

[120] Conformément à ce qui a été expliqué dans le chapitre précédent sur le choix de l'acétonitrile comme solvant principal de l'étude, il est possible d'extraire l'acétonitrile de pores lors d'un séchage au CO_2 supercritique, mais l'appareillage dont on dispose au laboratoire PERSEE ne permet pas d'en extraire de grandes quantités. De l'acétone est donc préféré comme solvant de recouvrement pour immerger les gels de polyuréthane afin de réduire le débit d'acétonitrile à évacuer.

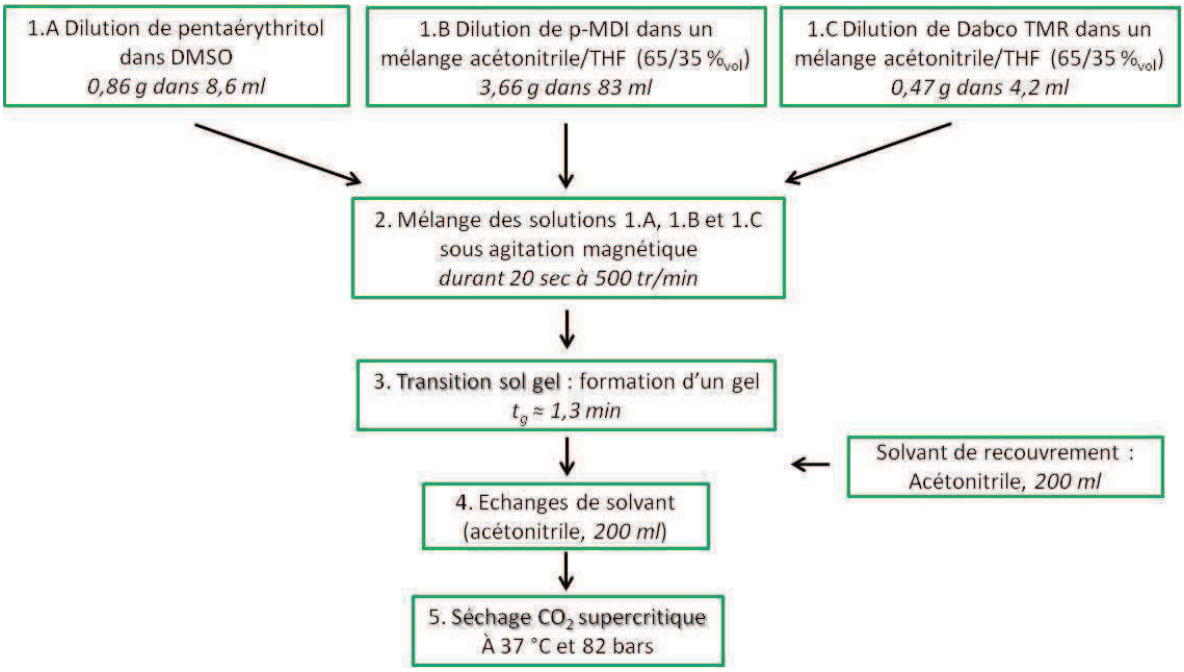


Figure IV-6 : Schéma des principales étapes d'élaboration des aérogels de polyuréthane synthétisés dans le milieu réactionnel "ATD" (avec en italique, à titre d'illustration, les quantités de matières utilisées pour un sol de polyuréthane de 100 ml).

Mise en forme éventuelle par polissage

Comme on peut le voir sur la photo à gauche de la Figure IV-7, certains échantillons doivent subir à l'issue du séchage supercritique une étape de polissage afin d'être caractérisés. En ce qui concerne les disques « plats », dont la conductivité thermique sera mesurée par méthode micro-fluxmétrique, le polissage est manuel et est effectué directement au CSTB (Grenoble) avant la mesure. Pour ce qui concerne les échantillons cylindriques pour la caractérisation mécanique, le polissage s'effectue au laboratoire à l'aide d'une polisseuse mécanique Mecapol P200 (CEMEF - MINES ParisTech). On utilise des disques abrasifs de 200 mm de diamètre et de grade 600 (soit des tailles de grains de 25,8 µm en moyenne), à vitesse basse (≈ 300 tours/min) afin de ne pas « abîmer » les échantillons.

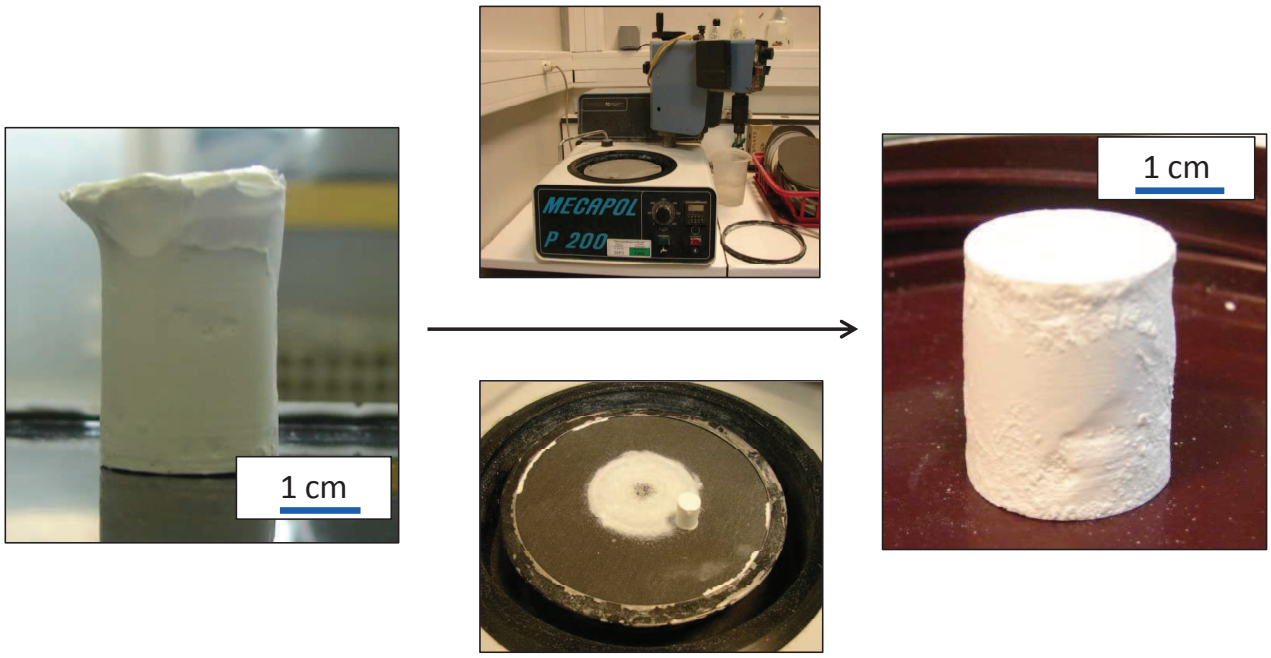


Figure IV-7 : Aérogel de polyuréthane de forme cylindrique, adapté à la caractérisation mécanique, avant polissage (à gauche) et après polissage (à droite) grâce à l'appareillage Mecapol P200 (photographies du milieu).

IV. 3. Etude comparative des aérogels de polyuréthane élaborés dans les milieux alternatif et de référence

IV. 3. 1. Caractéristiques structurales, morphologiques et texturales

IV. 3. 1. A. Caractérisations structurales

Analyse de la composition chimique globale par XPS

Après un dégazage de 24h, des échantillons de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD ont été analysés par spectrométrie photo-électronique X (conformément à la description donnée dans le chapitre II). L'analyse est réalisée sur deux échantillons, avec trois points de mesure par échantillon dans une zone située initialement au cœur de l'échantillon.

Une analyse globale de l'échantillon (Figure IV-8) portant sur tous les éléments chimiques a tout d'abord été effectuée pour vérifier quels éléments atomiques se trouvent dans la matrice organique.

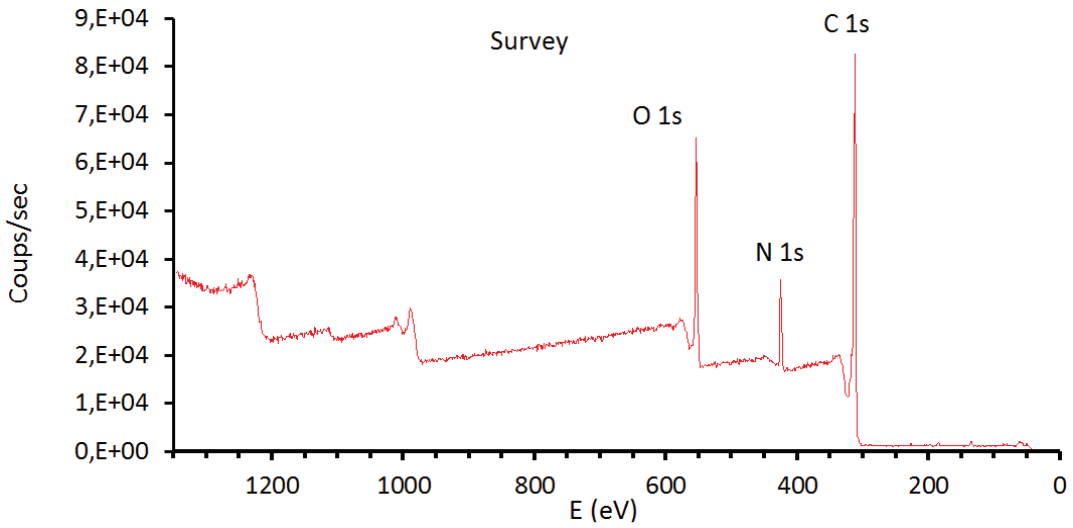


Figure IV-8 : Spectre XPS de l'aérogel de polyuréthane par analyse XPS en unité arbitraire, avec E l'énergie de liaison.

On constate que les seuls éléments atomiques apparaissant sur le spectre XPS sont bien l'oxygène (O), l'azote (N) et le carbone (C), (on rappelle que l'hydrogène ne peut être détecté par cette méthode). Cela indique une absence de pollution résiduelle (qu'aurait par exemple pu mettre en évidence la présence de soufre due à des traces de DMSO).

Une analyse plus détaillée, sur une gamme d'énergie de liaison restreinte, a ensuite été réalisée élément par élément afin de quantifier de manière plus précise chacun des trois éléments détectés lors de l'analyse globale (Figure IV-9).

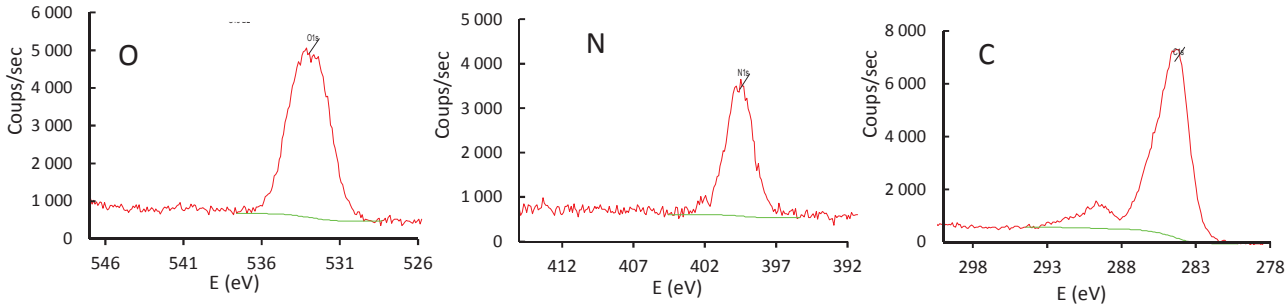


Figure IV-9 : Analyse XPS des aérogels de polyuréthane pour l'oxygène (O), l'azote (N) et le carbone (C).

Les résultats de l'analyse XPS réalisée donne les pourcentages atomiques moyens suivants (Tableau IV-3) :

	O 1s $\%_{at}$	**N 1s** $\%_{at}$	**C 1s** $\%_{at}$
% mesurés ± 2 $\%_{at}$	18 %	10 %	72 %
Energie de liaison (eV)	[530-537]	[397-403]	[282-294]
% calculés	16 %	9 %	75 %

Tableau IV-3 : Pourcentages atomiques expérimentaux en oxygène (O), azote (N) et carbone (C) mesurés par XPS avec la gamme d'énergie de liaison correspondante. Comparaison avec les valeurs calculées d'après la formule du motif de polyuréthane *(% calculés)*.

Il est possible à partir de ces résultats de comparer les mesures avec la composition « théorique » de la matrice de polyuréthane (valeurs théoriques à la stœchiométrie entre groupements –OH et –NCO, en faisant l'hypothèse que l'excès de –NCO a été éliminé à l'issue du procédé d'élaboration). On connait en effet la composition de chacun des réactifs. Le p-MDI contient les atomes suivants : 15 carbones C, 2 azote N, 2 oxygène O et 10 hydrogènes H tandis que le pentaérythritol contient 5 C, 0 N, 4 O et 4 H. Connaissant le ratio molaire entre les deux réactifs introduits dans le milieu réactionnel (2,3), il est aisé de calculer le pourcentage atomique global dans le matériau. L'hydrogène n'apparaissant pas sur le spectre lors de l'analyse XPS, il n'est pas pris en compte dans le calcul. On voit donc que les deux valeurs, mesurée et théorique, sont relativement proches (avec une erreur inférieure à 2 $\%_{at}$ pour l'azote et l'oxygène seulement) étant donné l'imprécision de cette analyse qui est de l'ordre de 2 $\%_{at}$ pour des éléments légers.

L'éventuelle formation de groupements allophanates, par réaction de l'excès d'isocyanate avec les liaisons uréthanes formées, n'est pas détectable ici étant donné l'imprécision sur la mesure et la faible modification des proportions entre éléments atomiques qui en résulterait.

Analyse des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge

Une faible quantité d'échantillons (environ 10 mg) est réduite en poudre avant d'être analysée par spectroscopie infrarouge (IR), selon une analyse en transmission. Le spectre typique des aérogels de polyuréthane élaborés dans deux milieux réactionnels est présenté dans la Figure IV-10 ci-dessous, en rouge pour le milieu acétone/DMSO et en bleu pour le milieu ATD.

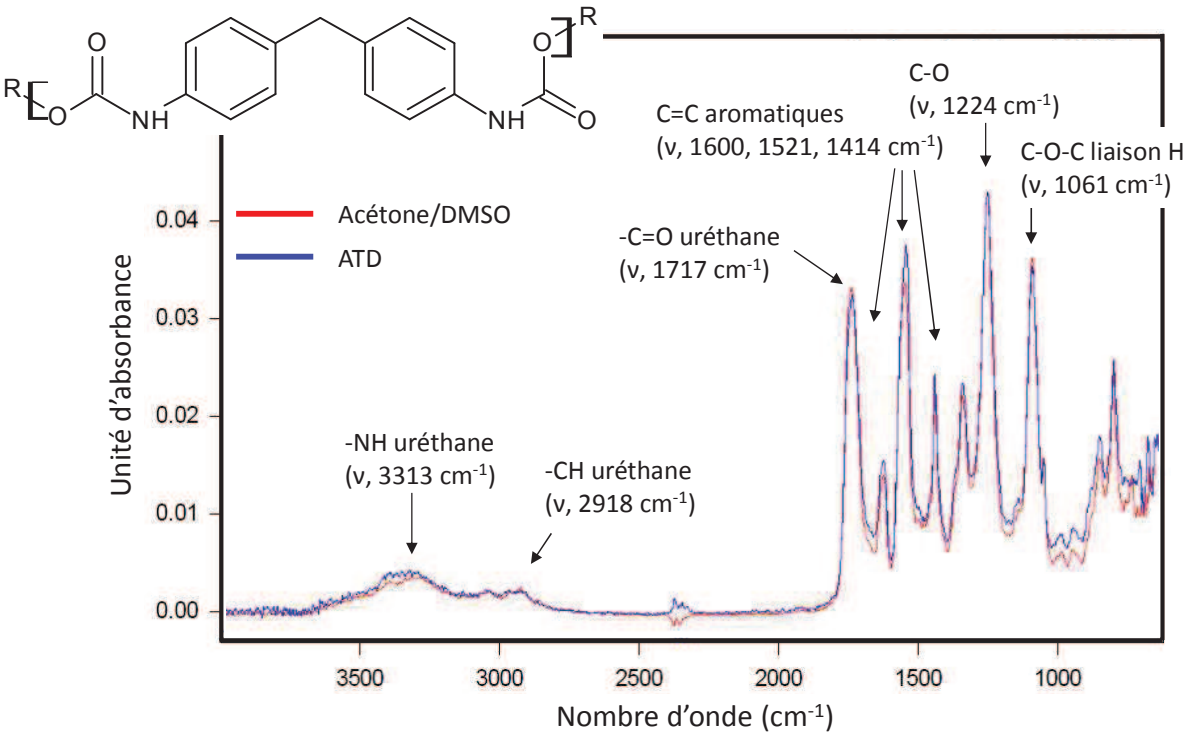


Figure IV-10 : Spectres IR (obtenu en mode ATR) des aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD (en bleu) et dans le milieu acétone/DMSO (en rouge), normalisation à l'absorbance maximale. Les nombres d'ondes indiquées sont ceux du spectre « ATD ».

Le Tableau IV-4 détaille les pics correspondants aux fonctions chimiques présentes dans les aérogels de polyuréthane élaborés dans les deux milieux réactionnels.

Nombre d'onde (cm^{-1}) ATD	Nombre d'onde (cm^{-1}) Acétone/DMSO	Liaison
3313	3309	–NH uréthane, ν
2918	2924	C–H uréthane, ν
1717	1715	C=O de N–C=O uréthane ν
1600, 1521, 1414	1600, 1517, 1414	C=C cycle aromatique ν
1314	1314	C–N de N–C=O uréthane, ν
1224	1222	C–O de N–C=O uréthane ν
1061	1060	C–O–C ν (vibration asymétrique)
1019	1019	C–C, ν

Tableau IV-4 : Principales vibrations observées sur le spectre infrarouge d'aérogels de polyuréthane respectivement élaborés dans les milieux réactionnels ATD et Acétone/DMSO.

Les fonctions correspondantes aux liaisons typiques de l'uréthane sont présentes à 1224, 1314, 1717, 2918 et 3313 cm^{-1}, tandis que les pics à 1600, 1521 et 1414 cm^{-1} sont typiques des liaisons C=C des cycles aromatiques apportés par le p-MDI et le pic à 1061 cm^{-1} correspond à une vibration C–O–C asymétrique. On n'observe pas de bande large entre 3200 et 3600 cm^{-1}, typique des groupements hydroxyles du pentaérythritol [268]. Cela

signifie que la réaction est complète du point de vue du polyol (absence de groupements –OH). On n'observe pas non plus de fonctions –N=C=O (pic présent autour de 2270 cm^{-1} dans le spectre IR du p-MDI [269]), ce qui signifie qu'il ne reste pas de p-MDI résiduel ni de fonctions isocyanates « pendantes » dans la structure. Cela peut aussi bien vouloir dire que tous les groupements isocyanates initiaux ont réagi (y compris ceux en forte surindexation) ou que les éventuels oligomères de p-MDI résiduels ont été drainés (durant les étapes de lavage et de séchage). Etant donné la similitude entre les groupements allophanates et uréthanes, il n'est pas possible de les distinguer sur le spectre infrarouge. Par exemple, le pic correspondant à la liaison C=O allophanate, qui se situe autour de 1756 cm^{-1}, est masqué, s'il existe, par le pic correspondant à la liaison C=O uréthane que l'on observe autour de 1720 cm^{-1}, tandis que le groupement –NH apparait autour de 3300 cm^{-1} pour les deux réseaux [270]).

Parallèlement, la superposition des spectres IR pour les aérogels de polyuréthane élaborés dans des milieux réactionnels différents permet de vérifier qu'il n'y a pas de différence de nature chimique entre les échantillons. Les mêmes pics sont présents sur les deux spectres, avec très peu de déplacements chimiques (de l'ordre de 5 cm^{-1} au maximum pour certaines fonctions) et présentent des hauteurs de pics tout à fait similaires (même si cette analyse n'a qu'un aspect qualitatif malgré l'effort de normalisation). Les déplacements chimiques observés sont du même ordre que des déplacements chimiques observables sur deux échantillons de polyuréthane élaborés dans le même milieu réactionnel. Comme attendu, la nature du milieu réactionnel n'a pas d'influence sur la structure chimique telle que caractérisée par spectroscopie IR.

IV. 3. 1. B. Caractérisations morphologiques

Retraits volumiques

Les retraits volumiques avant le séchage τ_v, au cours du séchage au CO_2 supercritique séchage τ_s et total τ_f sont respectivement calculés selon les équations III-1, III-2 et III-3 présentées dans le chapitre précédent.

Les résultats montrent pour des aérogels élaborés dans l'ATD, un retrait volumique de synérèse de l'ordre de 45 % ± 5, un retrait volumique de séchage de l'ordre de 12 % ± 5 et un retrait volumique total de 55 % ± 5. Les retraits observés semblent isotropes. A titre de comparaison, le retrait volumique total des aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu acétone/DMSO est de 63 % ± 5 en moyenne, donc sensiblement plus important que pour les matériaux élaborés dans le milieu ATD. Comme l'illustre la Figure IV-11 ci-dessous, les dimensions de l'échantillon varient donc de manière significative au cours du procédé d'élaboration.

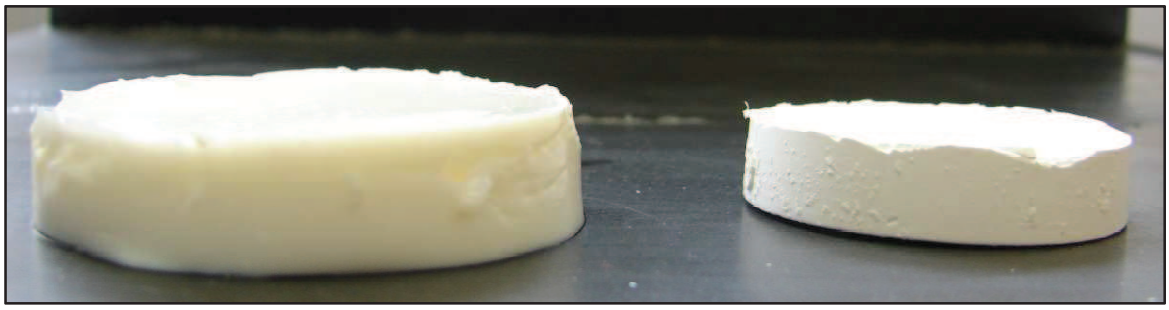


Figure IV-11 : Photographie d'un gel de polyuréthane avant l'étape de lavage (diamètre Ø : 4,9 cm et épaisseur e : 1,4 cm, à gauche) et d'un aérogel de polyuréthane après séchage par voie supercritique (Ø : 3,7 cm et e : 1,1 cm, à droite).

La contraction volumique observée au cours de l'étape de séchage au CO_2 supercritique ne provient que très peu de contraintes mécaniques, puisqu'il est bien connu que l'extraction à l'aide d'un fluide supercritique permet de s'affranchir du problème des contraintes capillaires. En conséquence, il est possible que le retrait volumique observé provienne essentiellement d'interactions entre le gel et le CO_2, qui peut être considéré ici comme un milieu pour lequel le gel a plus ou moins d'affinité d'un point de vue chimique.

Le paramètre de solubilité du CO_2 peut être évalué selon la formule suivante [271]:

$$\boldsymbol{\delta = \left(1,25 \times P_c^{0,5}\right) \times \frac{\rho}{\rho_L}}$$ **Équation IV-7**

avec, pour des conditions de température et de pression respectives de 40 °C et 80 bars [272]:
- P_c la pression critique du CO_2 supercritique pur (bars),
- ρ la densité du CO_2 supercritique, (0,605 g.cm^{-3}),
- ρ_L la densité du CO_2 liquide (2,7 g.cm^{-3}),
- δ le paramètre de solubilité de Hildebrand du CO_2 supercritique (MPa$^{1/2}$),

d'où δ = 4,92 MPa$^{1/2}$ à 40 °C et 80 bars.

Le paramètre de solubilité du milieu (CO_2 supercritique, qui est un solvant aprotique apolaire) est donc assez éloigné du paramètre de solubilité du polymère concerné ($\delta_{Hildebrand}$ = 21,7 MPa$^{1/2}$), dans les conditions supercritiques proches de l'extraction (80 bars et 40 °C). Ainsi, le retrait volumique observé sur les matrices gélifiées de polyuréthane lors de la phase de séchage supercritique est probablement dû à une mauvaise affinité chimique entre les chaines de polymère et le CO_2 supercritique. En remplaçant le solvant interstitiel initial (acétonitrile) par un solvant différent (qui remplit l'autoclave à la fin de la phase d'extraction), on force théoriquement le polymère réticulé à atteindre un nouvel état d'équilibre. Les chaines de polyuréthane se rapprochent pour atteindre ce nouvel état d'équilibre, qui se maintient ensuite lorsque le solvant des pores est remplacé par du CO_2 gazeux puis par de l'air.

Cet équilibre dépend bien entendu à la fois de l'affinité chimique du gel avec le CO_2 et de l'élasticité du réseau solide. Cela explique qu'en général, les gels organiques subissent un retrait nettement plus important que les gels inorganiques tels que le réseau de silice étudié dans le chapitre III. On retrouve par exemple ce phénomène dans des gels d'acétate de cellulose réticulé, qui subissent un retrait volumique pouvant atteindre 85 $\%_{vol}$ dans des conditions identiques de séchage [112].

Masse volumique apparente

Le Tableau IV-5 rassemble les mesures de la masse volumique, mesurée par pycnométrie à poudre (Géopyc®, Micromeritics) et du taux de retrait volumique final, pour les deux types d'aérogels de polyuréthane.

Solvant	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	τ_f % ± 10 %
ATD	0,12	55 %
Acétone/DMSO	0,13	63 %

Tableau IV-5 : Masse volumique apparente ρet taux de retrait volumique final τ_f pour des aérogels de polyuréthane élaborés dans deux milieux réactionnels.

Les aérogels de polyuréthane obtenus présentent une masse volumique apparente moyenne ρ de 0,12 g.cm^{-3} ± 0,01[121]. Dans le cas de l'aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu Acétone/DMSO, la masse volumique est légèrement plus élevée, avec ρ = 0,13 g.cm^{-3} ± 0,01, ce qui va de pair avec le plus fort retrait volumique observé. La mesure effectuée « manuellement », par mesure de la masse et des dimensions finales d'échantillons de forme régulière, permet par ailleurs de relever des valeurs très proches (ρ = 0,12 g.cm^{-3} pour l'échantillon ATD), mais elle reste moins précise que la mesure pycnométrique.

La masse volumique apparente "théorique", c'est-à-dire d'un matériau qui n'aurait subi aucun retrait volumique lors de son élaboration, peut parallèlement être calculée à l'aide des quantités de matière introduites dans le milieu (c'est-à-dire les deux réactifs, pentaérythritol et p-MDI) ainsi que du volume initial du gel (*i.e.* le volume du sol). La formulation du sol de polyuréthane comportant une concentration en réactif de 45 g.l^{-1}, la masse volumique apparente théorique est de 0,045 g.cm^{-3}. Cela illustre encore une fois l'ampleur du retrait volumique subi par le matériau organique au cours du procédé d'élaboration.

Masse volumique du squelette solide et porosité apparente

La caractérisation de la masse volumique de squelette solide a été réalisée, au Laboratoire L2C, par pycnométrie hélium sur un appareillage Accupyc (Micromeritics) pour les deux types d'aérogels de polyuréthane (deux mesures par type d'échantillon). Pour rappel, la mesure de masse volumique du squelette ρ_S associée à la mesure de la masse volumique apparente du matériau ρ permettent alors de calculer la porosité apparente de l'aérogel de polyuréthane (Equations II-10 et II-11). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-6 ci-dessous :

Solvant	ρ_S g.cm^{-3} ± 0,03	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	ε (%) ± 2 %	V_p cm^3.g^{-1} ± 10 %
ATD	1,39	0,12	91	7,6
Acétone/DMSO	1,47	0,13	92	7,6

Tableau IV-6 : Masse volumique de squelette ρ_S et apparente ρ des échantillons de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD ou de référence, ε porosité apparente et V_p volume poreux spécifique associés.

On remarque que si la masse volumique du squelette ρ_S des deux échantillons est légèrement différente, on se trouve bien dans la gamme de résultats généralement recensés dans la littérature pour les aérogels de polyuréthane. Cette caractéristique varie entre 1,23 et 1,36 g.cm^{-3} pour des aérogels de polyuréthane élaborés à partir de différents isocyanates polymériques et différents triols [43]. Dans le cas plus spécifique d'aérogels de polyuréthane élaborés à base de p-MDI et de pentaérythritol, les résultats recensés dans la littérature se trouvent dans la même gamme, entre 1,16 et 1,43 g.cm^{-3} [198]. On remarque aussi que la différence de ρ_S entre les deux échantillons n'a pas d'impact significatif sur la porosité apparente et le volume poreux spécifique. Les matériaux caractérisés présentent ainsi une forte porosité, de l'ordre de 91 à 92 % du volume total et un volume poreux spécifique de 7,6 à 7,7 cm^3.g^{-1}.

[121] Des mesures réalisées par pycnométrie Hg au L2C de l'Université de Montpellier (Macropore Unit 120, Carlos Erba®) sur 4 échantillons ont par ailleurs permis de valider ces résultats, avec une différence de 0,003 g.cm^{-3} entre la mesure par pycnométrie à poudre et par pycnométrie Hg, ce qui est inférieur à l'erreur de mesure par pycnométrie à poudre, qui est de 0,01 g.cm^{-3}.

IV. 3. 1. C. Caractérisations texturales

Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après métallisation, l'aérogel de polyuréthane est observé au MEB, afin d'appréhender les textures poreuse et solide du matériau à différentes échelles (Figure IV-12).

À faible grandissement (A), la texture de l'aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD ne parait pas tout à fait lisse ni homogène (présence de zones linéaires avec des pores de très grandes dimensions). Les pores qui apparaissent plus nettement à de plus forts grandissements (B et C) sont de l'ordre de quelques centaines de nm. Enfin, on peut deviner la présence de mésopores interparticulaires, mais les plus grands grandissements réalisables ne permettent pas de les distinguer clairement. En ce qui concerne la phase solide, on observe au plus fort grandissement (cliché C) des grappes d'objets qui semblent sphériques rassemblés en agrégats, qui définissent une population de macropores de l'ordre de la centaine de nm.

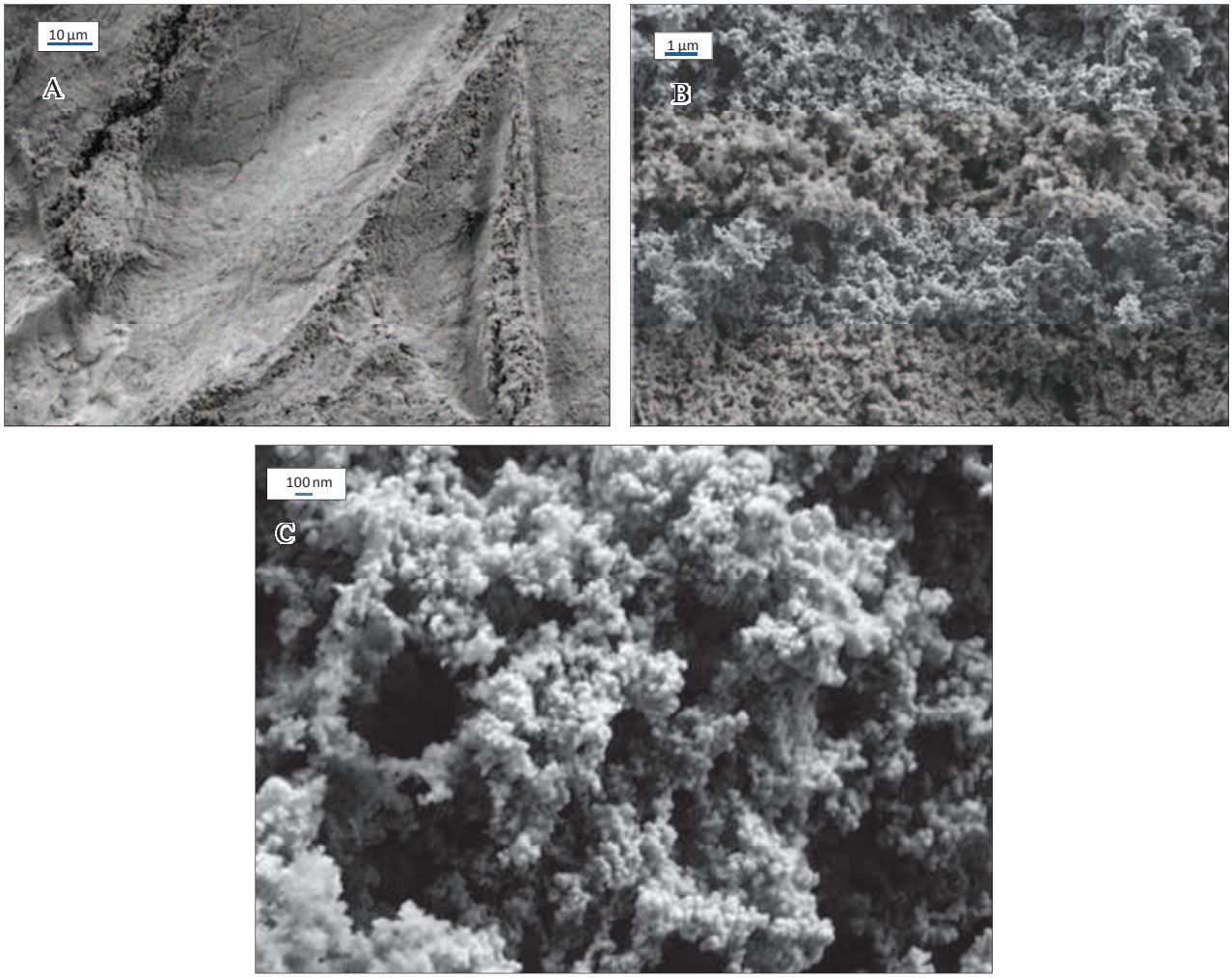


Figure IV-12 : Micrographies MEB représentatives (Supra40, ZEISS®) d'un aérogel de polyuréthane synthétisé dans le milieu réactionnel ATD puis séché au CO_2 supercritique.

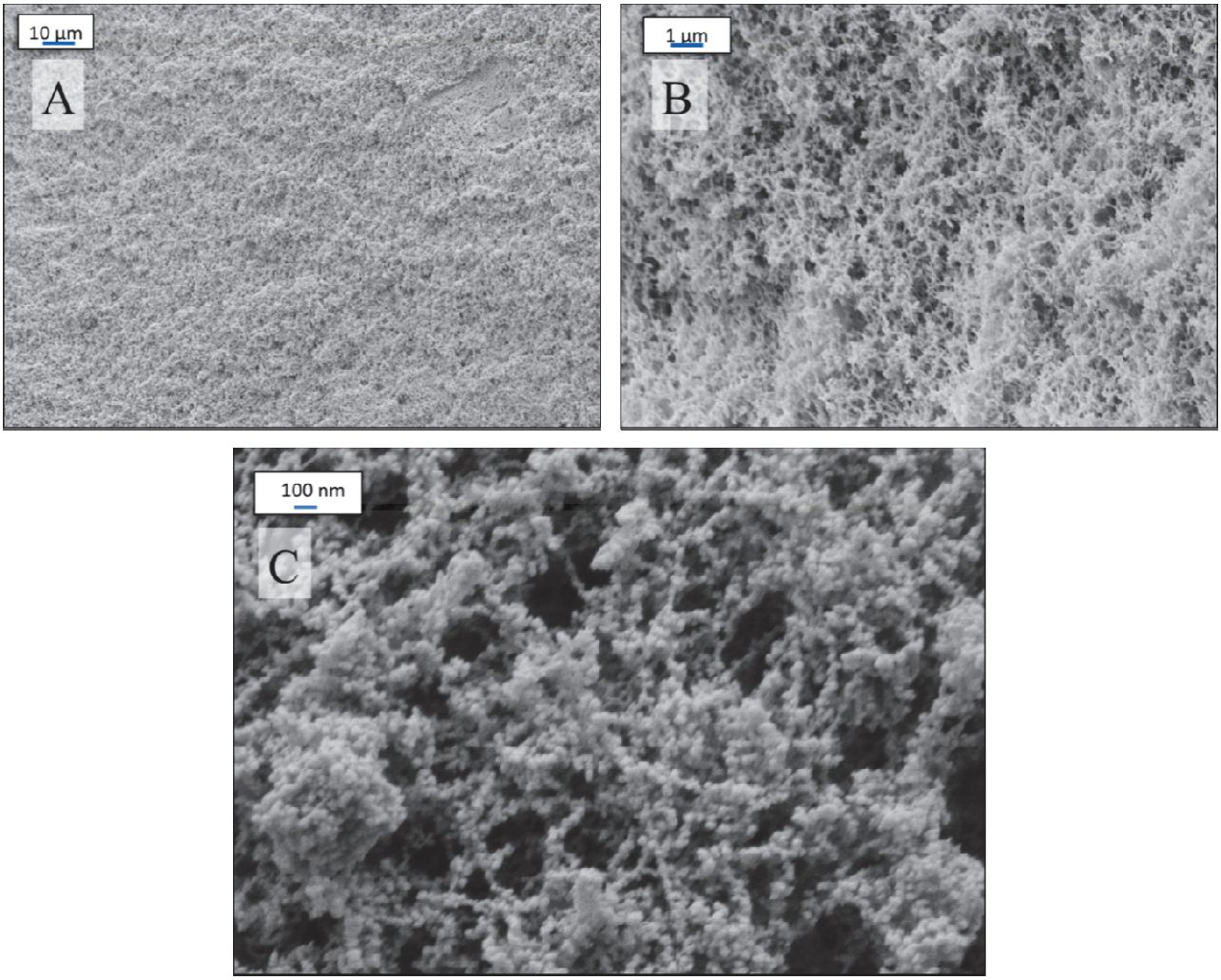


Figure IV-13 : Micrographies MEB représentatives (Supra40, ZEISS®) d'un aérogel de polyuréthane synthétisé dans le milieu réactionnel Acétone/DMSO puis séché au CO_2 supercritique.

D'un point de vue qualitatif, les aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu réactionnel acétone/DMSO présentent globalement le même aspect que ceux élaborés dans le milieu ATD. L'observation au MEB de ces matériaux montre que la texture poreuse de l'aérogel reste relativement fine (Figure IV-13). On soulignera tout de même que les micrographies semblent faire apparaitre un milieu plus compact et une porosité plus homogène que pour les aérogels de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD. Ce point est en adéquation avec le retrait volumique plus important observé dans le milieu acétone/DMSO. Les tailles de particules, mesurées grâce à un traitement d'images (ImageJ) sur les micrographies au plus fort grandissement, sont semblables : de l'ordre de 38 nm pour le milieu ATD et de 35 nm pour le milieu Acétone/DMSO (± 10 nm), pour une moyenne calculée sur 20 particules.

Surface spécifique et distribution de tailles de pore par sorption d'azote

L'aérogel de polyuréthane a ensuite été caractérisé par sorption d'azote sur un appareil ASAP 2020 (Micromeritics, *cf.* chapitre II), afin de déterminer d'une part le type de pores présents et d'autre part sa surface spécifique.

Comme dans le cas de l'aérogel de silice, l'isotherme observé ici (Figure IV-14) pour l'échantillon élaboré dans le milieu ATD est de type IV selon la classification de l'IUPAC [191] : il présente un palier de saturation sous forme d'une droite et une hystérèse. La boucle d'hystérèse est ici assez étroite, les branches d'adsorption et de désorption sont quasi-parallèles et quasi verticales. Il s'agit donc d'une boucle d'hystérèse de type H1 et l'isotherme est de type IVa [192], correspondant à un adsorbant mésoporeux [183].

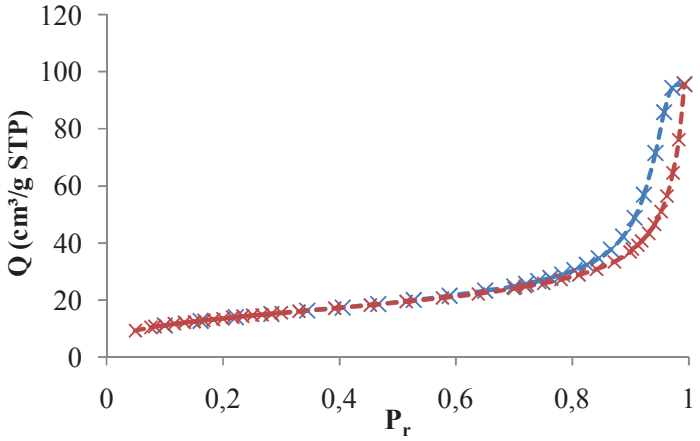


Figure IV-14 : Isotherme d'adsorption et désorption d'azote d'un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD (rouge : branche d'adsorption, bleu : branche de désorption) avec P_r la pression relative et Q la quantité d'azote adsorbée.

L'isotherme de l'échantillon élaboré dans le milieu Acétone/DMSO présente une allure tout à fait similaire (Figure IV-15), ce qui montre une texture poreuse très proche de celle du matériau élaboré dans le milieu ATD.

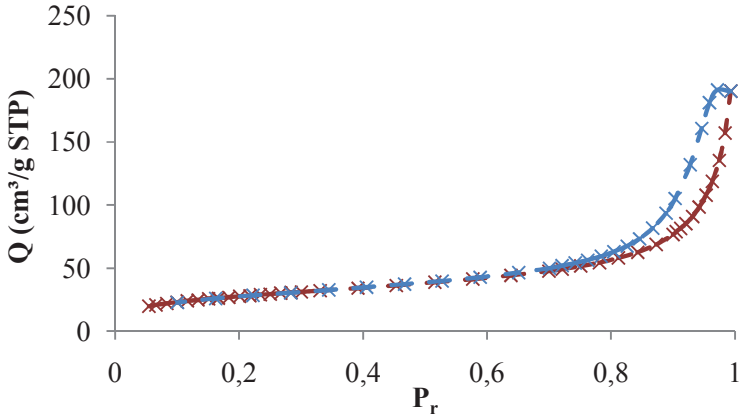


Figure IV-15 : Isotherme d'adsorption et désorption d'azote d'un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu Acétone/DMSO (rouge : branche d'adsorption, bleu branche de désorption) avec P_r la pression relative et Q la quantité d'azote adsorbée.

La surface spécifique analysée sur la branche d'adsorption selon la méthode BET est ici de 85 $m^2.g^{-1} \pm 5$ dans le cas d'aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD. En ce qui concerne les aérogels élaborés dans le milieu Acétone/DMSO, la surface spécifique est légèrement plus élevée, avec une valeur de 105 $m^2.g^{-1} \pm 5$. On peut remarquer que si ces valeurs sont relativement faibles pour des matériaux de type aérogel, elles ne sont pas

surprenantes pour un aérogel de polyuréthane, dont la surface spécifique peut varier entre 28 m².g^{-1} [43] et 300 m².g^{-1} [197] en fonction des conditions opératoires.

Le volume poreux $V_{p\ N2}$ (identifié à la saturation) est de 0,22 cm^3.g^{-1} pour le milieu ATD (contre 0,29 cm^3.g^{-1} pour l'échantillon « Acétone/DMSO »). La taille de pores moyenne obtenue par analyse de la branche de désorption (mesurée par la méthode BJH et identifiée au maximum de la courbe) est de l'ordre de 35 nm ± 1 pour les deux types d'aérogels de polyuréthane (Figure IV-16).

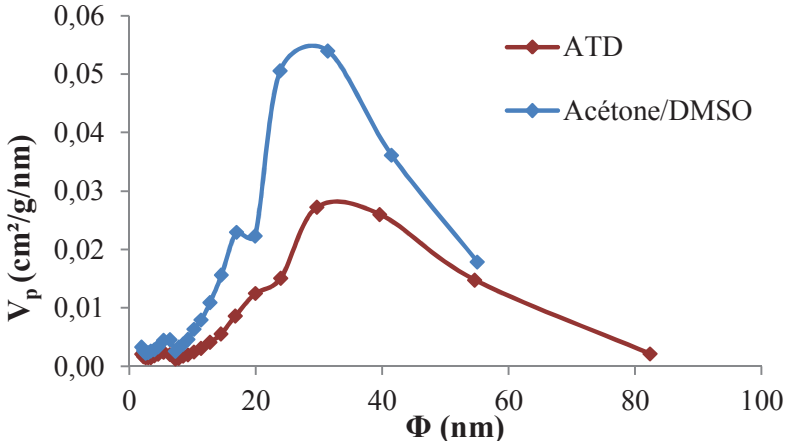


Figure IV-16 : Distribution de taille de pores obtenue par la méthode BJH sur la branche de désorption N_2, pour un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD (rouge) et dans le milieu Acétone/DMSO (bleu).

Caractérisation du volume poreux spécifique et de la distribution de taille par porosimétrie Hg non intrusive

Le réseau poreux est également étudié par porosimétrie mercure, au Laboratoire L2C, sur un appareillage Macropore Unit 120 (Carlos Erba).

Dans un premier temps, on suit la variation du volume de l'échantillon « ATD » en fonction de la pression de mercure exercée (Figure IV-17). Le volume de l'échantillon diminue de 3,08 cm^3.g^{-1} à 10,5 MPa, qui est la pression maximale imposée par les caractéristiques de l'appareillage utilisé. Le volume poreux spécifique de l'échantillon $V_{p\ Hg}$ caractérisé de cette manière est donc de 3,08 cm^3.g^{-1}. On peut voir que cette compression est quasiment totalement irréversible. En effet, lorsque la pression de mercure est relâchée, l'échantillon ne regagne qu'une très faible partie du volume perdu lors de la compression, puisqu'il reste réduit de 2,8 cm^3.g^{-1}. L'échantillon n'a donc "regagné" que 9 % de son volume comprimé, et la déformation subie est plastique. Dans le cas de l'échantillon élaboré dans le milieu acétone/DMSO, le volume poreux est de 3,21 cm^3.g^{-1} et l'échantillon regagne également 9 % de son volume initial lorsque la pression de mercure est relaxée.

La porosimétrie Hg permet, *via* la caractérisation de la constante de flambement du matériau (k_f = 94 nm.Pa^{0,25}), d'aboutir à une distribution de taille de pores (Figure IV-18). Avec cette méthode, les pores des échantillons ATD semblent majoritairement compris entre 30 et 210 nm (de 30 à 170 nm pour le milieu Acétone/DMSO)[122]. Dans les deux cas, la distribution de taille de pores obtenue est donc assez large.

[122] Bornes de la distribution de taille de pores relevées à mi-hauteur, c'est à dire à $(DV/DL)_{max}$ /2.

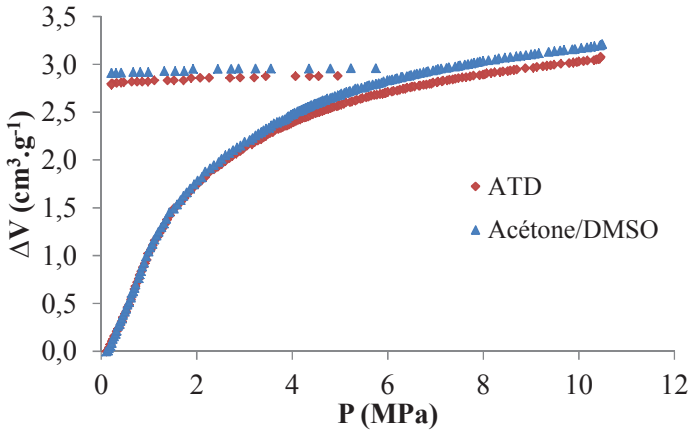


Figure IV-17 : Courbe expérimentale de compression isostatique au mercure pour des aérogels de polyuréthane élaborés respectivement dans des milieux ATD et Acétone/DMSO.

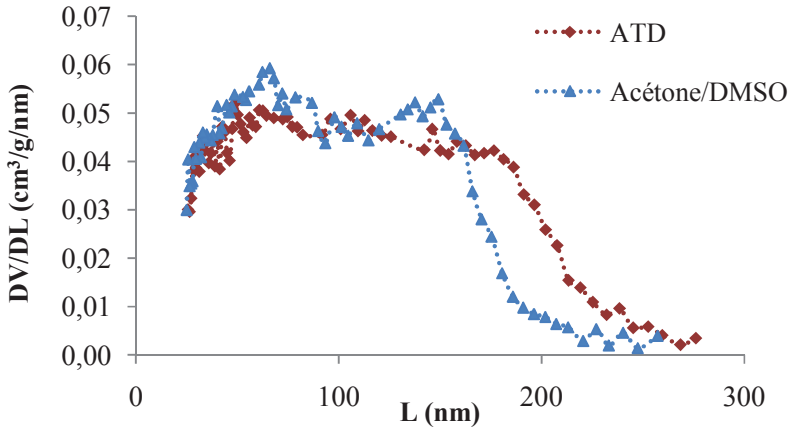


Figure IV-18 : Distribution de taille de pores obtenue par porosimétrie Hg non-intrusive (théorie du flambement [198]) d'un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD et dans le milieu Acétone/DMSO.

Comparaison des volumes poreux spécifiques caractérisés selon plusieurs méthodes

Compte tenu des résultats très différents obtenus par adsorption d'azote et porosimétrie mercure, il est important de les comparer plus précisément entre eux. On peut notamment estimer la fraction de volume poreux analysée par ces deux méthodes $\%V_{p\ est}$ par rapport au volume poreux "réel" $V_{p\ pycno}$ (*cf.* Equations III-5 et III-6) qui est calculé à partir de la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre (0,12 $g.cm^{-3}$), et de la masse volumique du squelette mesuré par pycnométrie He (1,39 $g.cm^{-3}$).

Les résultats de ces calculs sont résumés dans le Tableau IV-7 ci-dessous pour les deux types d'aérogels de polyuréthane. L'adsorption d'azote ne permet donc d'estimer qu'une part négligeable du volume poreux de l'échantillon de polyuréthane (3 à 4 %), tandis que l'analyse par porosimétrie mercure non-intrusive permet de mesurer une fraction bien plus importante du volume poreux (de 40 à 42 %). Cependant ces deux méthodes sous-estiment largement le volume poreux tel qu'il a été calculé à partir des mesures de pycnométrie He et à poudre. Dans le cas de l'adsorption d'azote, la condensation capillaire est responsable du phénomène de contraction que subi le gel, phénomène d'autant plus marqué que le matériau étudié est compressible. Dans le cas de la porosimétrie mercure, il est avéré que i) les plus grands pores s'effondrent dès l'étape de chargement

et ii) les plus petits pores ne peuvent être caractérisés en-deçà de la limite de compression imposée par l'équipement utilisé[123].

		ATD		Acétone/DMSO	
	Méthode	V_p $cm^3.g^{-1}$	$\%V_{p\ est}$ %	V_p $cm^3.g^{-1}$	$\%\ V_{p\ est}$ %
$V_{p\ pycno}$	Pycnométrie He + pycnométrie poudre	7,6	-	7,7	-
$V_{p\ N2}$	Adsorption N_2	0,2	3 %	0,3	4 %
$V_{p\ Hg}$	Porosimétrie Hg	3,1	40 %	3,2	41 %

Tableau IV-7 : Volumes poreux spécifiques V_p mesurés par différentes méthodes et fractions volumiques associées $\%V_{p\ est}$ calculées par rapport à $V_{p\ pycno}$.

Dans les deux cas, les distributions de tailles de pore qui sont obtenues *via* les modèles appliqués (BJH pour l'azote et flambement pour le mercure) sont partiellement voire totalement erronées pour l'azote. Dans le cas présent, il nous apparait pertinent de « plutôt » privilégier la porosimétrie Hg au vu de la plus grande fraction de volume poreux caractérisée. Il faut tout de même bien garder à l'esprit qu'une fraction significative de pores demeure négligée (de type « méso » si l'on considère l'allure des isothermes de sorption d'azote et de type « macro » si l'on se réfère aux clichés MEB).

Résumé des caractéristiques texturales

En résumé, les aérogels de polyuréthane, élaborés dans le milieu « ATD » ou dans le milieu "acétone/DMSO" présentent les caractéristiques texturales suivantes : un matériau de faible masse volumique apparente ρ, dont la porosité représente une fraction volumique élevée et est constituée pour plus de la moitié de mésopores et de macropores de faibles dimensions[124]. Les aérogels élaborés dans le milieu acétone/DMSO présentent une densité apparente légèrement plus élevée, une texture poreuse légèrement plus fine, avec une surface spécifique sensiblement supérieure et une distribution de taille de pores comprenant des pores observables de plus petite dimension caractéristique. Cela explique que le volume poreux estimé par porosimétrie mercure soit légèrement plus important pour cet échantillon, puisqu'il a été montré que cette méthode comprime dès les premières étapes les plus grands pores.

Les différentes caractéristiques texturales des aérogels de polyuréthane, élaborés soit dans le milieu ATD (1ère ligne de chaque case), soit dans le milieu Acétone/DMSO sont résumées dans le Tableau IV-8 ci-dessous.

[123] La mesure étant effectuée ici entre 0,1 MPa et 10 MPa, la mesure de distribution de taille de pores est limitée pour cette matrice à 10 nm pour la limite inférieure (correspondant à P =10 MPa) et environ 300 nm pour la limite supérieure (P = 0,1 MPa).

[124] Il s'agit ici uniquement des pores dont la taille peut effectivement être mesurée par les méthodes de caractérisations employées. Des micropores, des mésopores et/ou des grands macropores, qui représentent ici jusqu'à 60 % du volume poreux, ne sont pas caractérisés du point de vue de la DTP.

Méthode de mesure	Milieu réactionnel	ρ g.cm^{-3}	ρ_S g.cm^{-3}	S_{BET} m².g^{-1}	V_p cm^3.g^{-1}	Φ nm
		± 0,01	± 0,01	± 10	± 10 %	± 20
Pycnométrie He (2)	ATD *Acétone/DMSO*		1,39 *1,47*		7,6 *7,7*	
Pycnométrie à poudre (1)	ATD *Acétone/DMSO*	0,12 *0,13*				
Sorption N_2 (1)	ATD *Acétone/DMSO*			85 *105*		
Porosimétrie Hg (2)	ATD *Acétone/DMSO*				3,1 *3,2*	[30-210] *[30-170]*

Tableau IV-8 : Caractéristiques texturales des échantillons de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD (1ère ligne) ou dans le milieu « acétone/DMSO » (2ème ligne, en italique), mesurées au laboratoire PERSEE (1) ou au L2C (2), avec:

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **ρ_S la masse volumique du squelette solide,**
- **S_{BET} la surface spécifique BET,**
- **V_p le volume poreux spécifique,**
- **Φ la distribution de taille de pores.**

En conclusion, on soulignera tout de même que les deux milieux réactionnels étudiés conduisent à des morphologies et des textures internes extrêmement proches.

IV. 3. 2. Etude de la conductivité thermique

IV. 3. 2. A. Caractérisation de la conductivité thermique dans les conditions ambiantes

Des échantillons de polyuréthane monolithiques, mis en œuvre sous forme de disques plans et peu épais à partir des éprouvettes brutes (Figure IV-19), ont été caractérisés au CSTB Grenoble grâce à un microfluxmètre spécifiquement mis au point pour la caractérisation d'échantillons de petites dimensions caractéristiques (voir chapitre II).

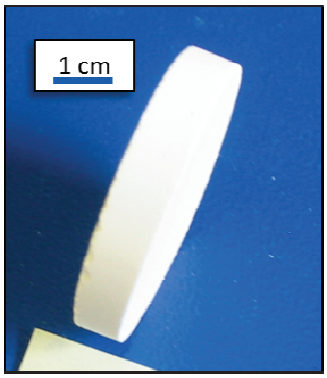


Figure IV-19 : Photographie d'un aérogel de polyuréthane monolithique après usinage pour la caractérisation au microfluxmètre.

Les conductivités thermiques mesurées en conditions ambiantes (pression atmosphérique, température de 20 °C et 50 %HR) pour 3 échantillons « ATD » sont comprises entre 0,022 et 0,026 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001. A titre de comparaison, la conductivité thermique d'aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu acétone/DMSO, mesurée sur deux échantillons dans les mêmes conditions, est comprise entre 0,021 et 0,023 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui est tout à fait conforme aux mesures effectuées antérieurement sur des échantillons de ce type [102]. Ces conductivités thermiques sont proches de valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour des aérogels de polyuréthane, de l'ordre de 0,016 à 0,022 $W.m^{-1}.K^{-1}$en conditions ambiantes [29,96].

Les aérogels de polyuréthane, qu'ils soient élaborés dans le milieu ATD ou Acétone/DMSO, présentent donc une conductivité thermique relativement basse, même s'ils ne font pas tout à fait partie de la catégorie des superisolants au sens strict du terme (c'est-à-dire $\lambda < 0{,}020$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes).

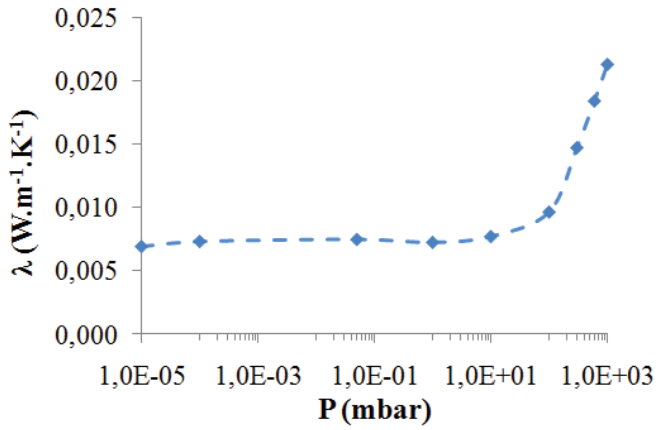
IV. 3. 2. B. Caractérisation de la conductivité thermique en fonction de la pression et de la température

Des aérogels de polyuréthane monolithiques de plus grandes dimensions (8,0 × 4,0 × 8 cm^3) ont également été élaborés – uniquement dans le milieu réactionnel ATD – afin d'effectuer des mesures complémentaires de conductivité thermique en fonction de la température et de la pression (ou plus précisément du niveau de vide partiel). Une représentation analytique simple des transferts de chaleur dans le matériau permet alors d'évaluer le poids des différents modes de transfert de chaleur au sein des aérogels de polyuréthane élaborés dans cette étude.

Mesure en fonction du niveau de vide

La mesure de conductivité thermique en fonction de la pression a été réalisée au CSTB Grenoble à une température de 23 °C par la méthode du fil chaud dans un équipement permettant d'atteindre un niveau de vide proche de 10^{-3} Pa. La mesure est effectuée en pression remontante après un dégazage préalable des échantillons, à 40 °C sous vide primaire durant 24 h.

Ces mesures (Figure IV-20) font apparaitre une conductivité thermique à pression ambiante et à 23 °C de 0,021 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (tout à fait cohérente avec les mesures ci-avant obtenues par méthode fluxmétrique). La contribution de la conduction gazeuse est de 0,014 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et la contribution (potentiellement couplée) de la conduction solide et du rayonnement est de 0,007 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre précédent pour l'aérogel de silice, il n'apparait pas ici de plateau intermédiaire. Cela pourrait être dû à une plus grande compressibilité des aérogels de polyuréthane, compressibilité qui aurait tendance à faire disparaitre l'interstice entre les échantillons et la sonde (correspondant à l'épaisseur de la sonde, soit 0,25 mm) et pourrait ainsi contribuer à faire disparaitre l'artefact de mesure associé aux fuites de flux à ce niveau.

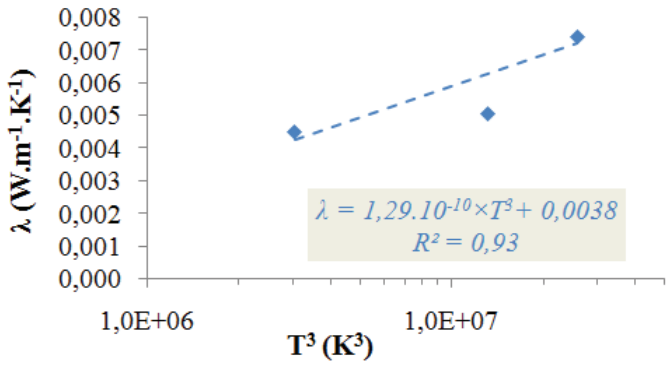


P (mbar)	λ W.m^{-1}.K^{-1}
10^{-5}	0,0069
10^{-4}	0,0073
5×10^{-2}	0,0074
1	0,0072
10	0,0077
100	0,0096
300	0,0147
600	0,0183
1000	0,0213

Figure IV-20 : Evolution de la conductivité thermique à 23 °C d'un monolithe d'aérogel de polyuréthane synthétisé en milieu ATD (ρ = 0,12 g.cm^{-3}) en fonction de la pression d'air interstitiel (avec le tableau de valeurs correspondant, à droite).

Mesures en fonction de la température

Des mesures complémentaires de conductivités thermiques en fonction de la température ont également été réalisées au CSTB Grenoble au moyen du conductimètre à fil chaud, entre -130 et + 20 °C et à basse pression (vide secondaire aux environs de 10^{-4} Pa). Ces mesures permettent d'évaluer la contribution de la conduction solide, comme cela a été expliqué précédemment (*cf.* Equation III-10 p.157) [42], en considérant que, sur la plage de température balayée, la contribution de la conduction (gazeuse + solide) varient très peu et que les transferts conductifs et radiatifs sont découplés.



T °C	λ W.m^{-1}.K^{-1}
-128	0,0045
-37	0,0051
23	0,0074

Figure IV-21 : Conductivité thermique d'un monolithe d'aérogel de polyuréthane synthétisé en milieu ATD (ρ = 0,12 g.cm^{-3}) en fonction de T^3 (K^3), pour des mesures effectuées à basse pression (10^{-4} Pa).

A partir des mesures réalisées à 10^{-4} Pa entre -128 et + 23 °C (Figure IV-21), on vérifie tout d'abord que l'évolution de λ_{eff} en fonction de T^3 est « linéaire » (R^2 = 0,93). La régression linéaire à 0 K permet alors d'extrapoler la contribution de la conduction solide λ_{cs} uniquement. En effet, dans la mesure où la caractérisation est effectuée à très basse pression (P = 10^{-4} Pa), on considère qu'il n'y a pas de transfert de chaleur par conduction gazeuse (les mesures de conductivité effectuées précédemment en fonction de la pression confirment bien que la courbe atteint avant le palier de 10^{-4} Pa sous lequel il n'y a plus de transfert par conduction gazeuse λ_{cg}). On peut donc considérer que la conduction solide à 23 °C est égale à la valeur

extrapolée de 0,004 $W.m^{-1}.K^{-1}$. On peut donc déduire de ce jeu de mesures, par simple soustraction[125], une estimation de la contribution radiative à 23 °C de 0,003 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Evaluation de la contribution des trois types de transferts de chaleur

Les mesures de conductivité thermique, réalisées au fil chaud sur un aérogel de polyuréthane d'une masse volumique de 0,12 $g.cm^{-3}$ en fonction de la température et de la pression, permettent ainsi d'évaluer approximativement les contributions thermiques des trois modes de transfert de chaleur à l'œuvre dans des aérogels de polyuréthane monolithiques.

En combinant les deux types de mesures réalisées (sous vide / à température ambiante et sous vide / à froid), on trouve que dans les conditions ambiantes, la conduction participe au transfert de chaleur global à hauteur de 85 % environ, que l'on peut subdiviser en ~ 17 % de conduction solide et ~ 68 % de conduction gazeuse, soit respectivement 20 % et 80 % pour le transfert par conduction uniquement. Le rayonnement participe à hauteur de 15 % au transfert de chaleur, ce qui est du même ordre que la conduction solide. Comme attendu, on observe majoritairement un transfert de chaleur par conduction gazeuse. Ce niveau de transfert par conduction gazeuse est tout à fait similaire à ce qui peut être trouvé dans la littérature (contributions relatives de 70 % pour λ_{cg} et 30 % pour λ_{cs} pour un aérogel de polyuréthane de 0,10 $g.cm^{-3}$ [96]).

La prépondérance du transfert par conduction gazeuse est conforme aux observations texturales effectuées au MEB décrites plus tôt, qui montraient un matériau très poreux comportant une certaine fraction de macropores. Cela entraine une conductivité thermique globale relativement élevée par rapport aux mesures réalisées sur l'aérogel de silice, qui présente des pores plus fins, une conductivité thermique globale de 0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et une contribution de la conduction gazeuse de l'ordre de 56 %.

IV. 3. 3. Caractérisation mécanique

IV. 3. 3. A. Module de compression tridimensionnel K

Parallèlement aux analyses texturales précédemment résumées, la porosimétrie mercure permet d'évaluer le module de compression volumique, K (MPa) à partir de la pente α (en $MPa.g.cm^{-3}$) de la partie linéaire de la courbe de compression isostatique (*cf.* Figure IV-17), ici dans le domaine de pression inférieur à 1 MPa, et de la masse volumique apparente du matériau ρ. La valeur sélectionnée pour ρ est celle déterminée par pycnométrie à poudre (*i.e.* avant compression). L'analyse de la courbe (Figure IV-22) donne, pour un aérogel de polyuréthane élaboré respectivement dans le milieu ATD ou dans le milieu acétone/DMSO, des valeurs de pente de 0,83 et de 0,82 $MPa.g.cm^{-3}$. La masse volumique apparente de ces matériaux étant respectivement de 0,12 et 0,13 $g.cm^{-3}$, on obtient des valeurs du module K respectivement de 7,0 et 6,8 MPa. Ces deux valeurs sont tout à fait similaires étant donnée l'incertitude de la mesure (± 2 MPa).

[125] λ_r = 0,007-0,004.

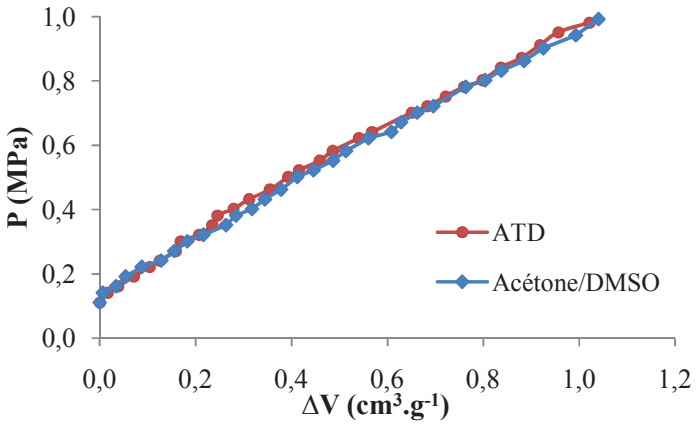


Figure IV-22 : Zoom sur le début de la courbe de compression isostatique au mercure pour l'estimation du module de compression volumique (K).

IV. 3. 3. B. Caractérisation par compression uniaxiale

Courbe contrainte-déformation d'un aérogel de polyuréthane

Afin de mieux connaitre le comportement mécanique des aérogels de polyuréthane élaborés, des essais de compression uniaxiale ont été menés sur des aérogels de polyuréthane monolithiques de forme cylindrique présentant un ratio hauteur/diamètre proche de 3/2, sur la machine d'essais universelle ZwickiLine Z2.5 (ZwickRoell). Les paramètres d'essais retenus pour ces échantillons sont une pré-charge de 1 N et une vitesse de déformation de 2 $mm.s^{-1}$ en conditions ambiantes[126]. Une courbe en contrainte-déformation typique de notre aérogel de polyuréthane est présentée dans la

Figure IV-23 ci-dessous. On voit sur la photographie du haut l'échantillon avant le début de la déformation et sur la photographie du bas l'échantillon à une déformation de 40 % ($\varepsilon = 0,4$).

Cette courbe peut être décomposée en trois zones correspondant aux trois étapes de la déformation.

- La zone I, première phase de déformation du matériau, correspond à une déformation élastique. Le point d'inflexion de la courbe à la fin de la zone de déformation élastique correspond au seuil de plasticité.
- Dans la zone II, on observe un pseudo-plateau, le matériau se déforme de manière plastique. Il s'agit d'une déformation partiellement irréversible : si la contrainte est relâchée, l'échantillon ne revient pas à sa longueur initiale. Les parois sont ici endommagées localement.
- Dans la zone III, l'échantillon se déforme de façon irréversible, c'est l'étape de densification principale.

[126] A des fins de comparaison, des essais ont également été réalisés à une vitesse de déformation de 1 $mm.s^{-1}$, correspondant aux conditions d'essais des aérogels de silice. Aucune différence significative n'est apparue entre ces deux conditions d'essai. Etant donné les grandes déformations supportées par les échantillons de polyuréthane, la vitesse de 2 $mm.min^{-1}$ a été retenue pour accélérer les mesures.

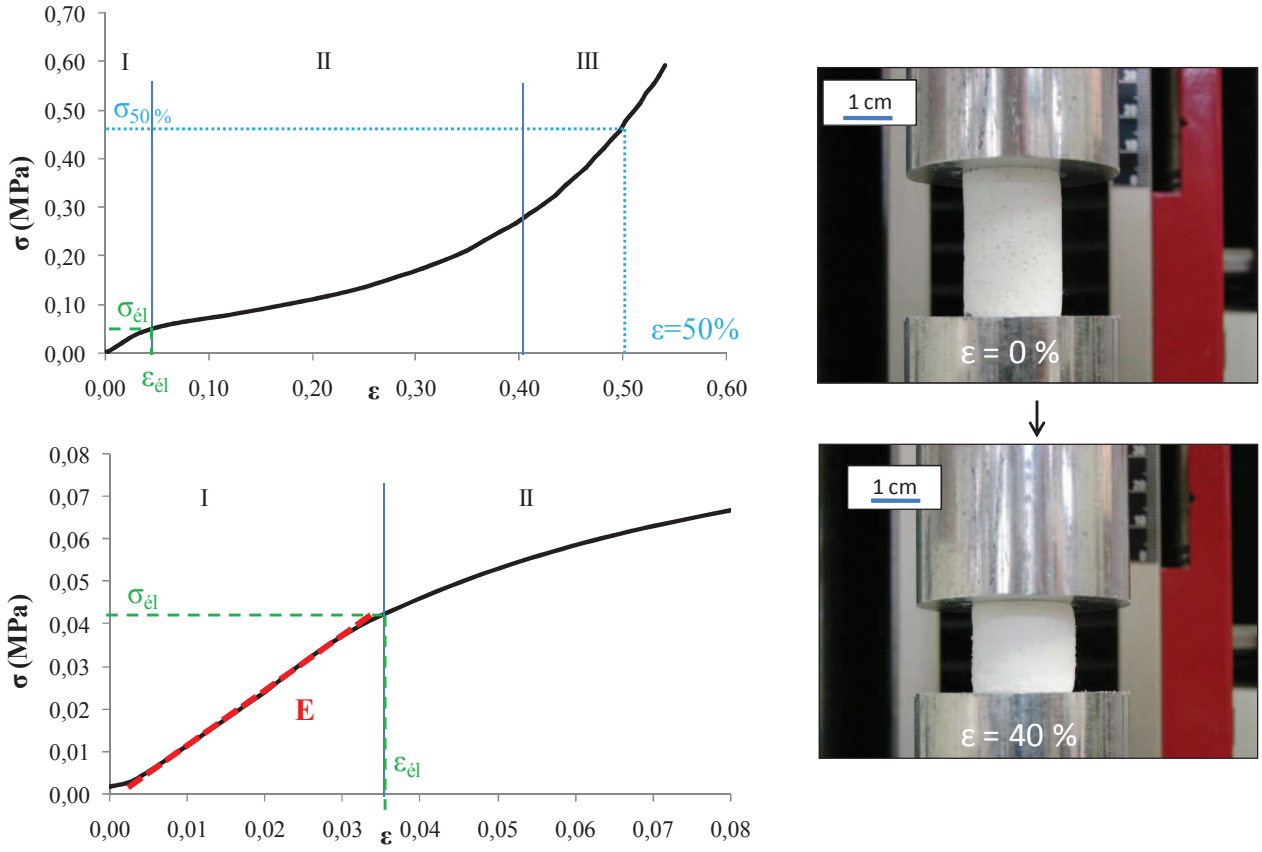


Figure IV-23 : Courbe de contrainte en fonction de la déformation pour un aérogel de polyuréthane de masse volumique apparente 0,12 g.cm^{-3} :

- Ensemble de la courbe en haut à gauche,
- Zoom sur le début de la déformation en bas à gauche,
- Photographies de l'échantillon à 0 % et 40 % de déformation à droite.

Courbes contrainte – déformation pour des aérogels de polyuréthane élaborés dans les deux milieux réactionnels

On peut voir sur la Figure IV-24 la courbe contrainte-déformation pour des aérogels de polyuréthane élaborés dans les deux milieux réactionnels de cette étude. Les aérogels caractérisés présentent des masses volumiques apparentes similaires (0,121 g.cm^{-3} pour l'échantillon noté "PuAcD" et 0,123 g.cm^{-3} pour l'échantillon noté "PuATD"). Les deux matériaux présentent des courbes d'allure très proches.

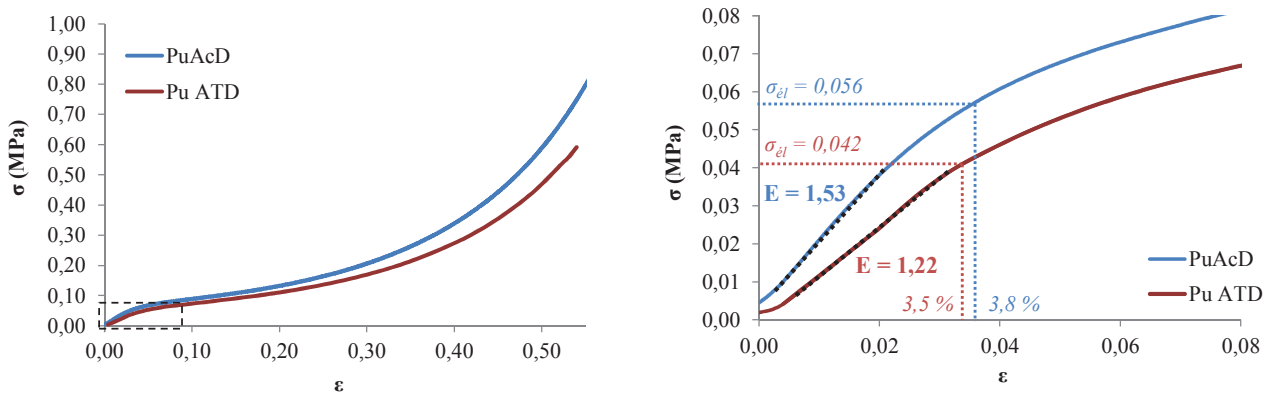


Figure IV-24 : Courbes contrainte-déformation obtenues par compression uniaxiale, pour un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu acétone/DMSO (« Pu AcD », ρ = 0,12 g.cm^{-3}) et un aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD (« Pu ATD », ρ = 0,12 g.cm^{-3}) :

- **A gauche : courbe globale,**
- **A droite : zoom sur le début de la courbe, avec les données caractéristiques de l'aérogel « Pu AcD » indiquées en bleu et celles du « Pu ATD » indiquées en rouge : E le module de Young, les pourcentages indiqués en abscisses concernent la déformation à la limite élastique $\varepsilon_{él}$ et les valeurs mentionnées en ordonnées concernent la contrainte à la déformation élastique $\sigma_{él}$.**

Caractéristiques mécaniques mesurées par l'essai de compression

Les moyennes sur 2 échantillons représentatifs sont présentées dans le Tableau IV-9 ci-dessous, pour des aérogels de polyuréthane de masse volumique apparente très proches élaborés dans les deux milieux réactionnels « de référence « et dit « alternatif ».

Milieu réactionnel initial	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	E MPa ± 10 %	$\varepsilon_{él}$ % ± 10 %	$\sigma_{él}$ MPa ± 10 %	$\sigma_{50\%}$ MPa ± 10 %	$W_{él}$ J.m^{-3} ± 10 %	$W_{50\,\%}$ J.m^{-3} ± 10 %
ATD	0,121	1,2	3,5	0,042	0,48	0,0015	0,087
Acétone/DMSO	0,123	1,5	3,8	0,056	0,55	0,0012	0,101

Tableau IV-9 : Exemple des propriétés mécaniques des aérogels de polyuréthane élaborés dans les milieux ATD ou Acétone/DMSO, obtenues par compression uniaxiale, avec :

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **E le module de Young,**
- **$\varepsilon_{él}$ la déformation à la limite élastique,**
- **$\sigma_{él}$ la contrainte à la limite élastique,**
- **$\sigma_{50\%}$ la contrainte à 50 % de déformation,**
- **$W_{él}$ l'énergie absorbée par le matériau à la limite élastique,**
- **$W_{50\,\%}$ l'énergie absorbée par le matériau à 50 % de déformation.**

L'analyse de la première partie de la courbe (*zone I* sur la Figure IV-23) permet de calculer le module de Young E pour une gamme de déformation comprise entre 0,5 et 2 % de déformation ($\varepsilon_{él}$ étant ici très faible), ainsi que la contrainte $\sigma_{él}$, la déformation $\varepsilon_{él}$ à la limite élastique (en vert sur la Figure IV-23 et l'énergie $W_{él}$ absorbée par le matériau entre 0 % de déformation et $\varepsilon_{él}$. Il n'y a ici pas de rupture de l'échantillon lorsque les conditions d'analyses sont correctes[127]. Afin de caractériser l'échantillon dans la zone plastique, *i.e.* dans le

[127] C'est-à-dire si l'échantillon présente des faces bien parallèles, bien planes (*i.e.* peu rugueuses) pour éviter les phénomènes de friction et s'il ne présente pas de défauts dans le volume, tels que des macropores millimétriques dus à des bulles « figées » dans l'échantillon à la transition sol-gel.

domaine de la déformation irréversible, on calcule la contrainte à 50 % de déformation, $\sigma_{50\%}$, ainsi que $W_{50\%}$ la ténacité, c'est-à-dire l'énergie absorbée par le matériau entre 0 et 50 % de déformation par unité de volume. Les calculs permettant d'obtenir ces caractéristiques mécaniques sont détaillés dans le chapitre II.

Les deux matériaux présentent un comportement élastique semblable. On peut remarquer que la limite élastique est atteinte à une très faible déformation, ce qui conduit à des valeurs de $\sigma_{él}$ et $W_{él}$ très faibles également. Les matériaux peuvent ensuite supporter des contraintes et des déformations bien plus importantes sans rompre. Ainsi, à 50 % de déformation, les valeurs de $\sigma_{50\%}$ et $W_{50\,\%}$ sont du même ordre de grandeur pour les deux types d'aérogels et atteignent approximativement le décuple de la contrainte ($\sigma_{él}$) et de l'énergie ($W_{él}$) relevées à la limite élastique.

IV. 3. 3. C. Analyse de l'essai de compression uniaxiale par corrélation d'images numériques

L'analyse de l'essai de compression uniaxiale par la corrélation d'images numérique ou "DIC" (*digital image correlation*), basée sur la mesure de déformation d'un motif en échelle de gris à la surface de l'échantillon, nous permet d'obtenir des données supplémentaires sur le comportement mécanique des échantillons analysés. Le caractère blanc et opaque des aérogels de polyuréthane élaborés permet d'obtenir un motif aléatoire avec un fort contraste grâce à l'application d'un mouchetis de couleur noire à la surface des échantillons, comme on peut le voir sur la Figure IV-25 (contrairement aux aérogels de silice qui sont translucides). Cette analyse a été réalisée sur l'aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu ATD uniquement.

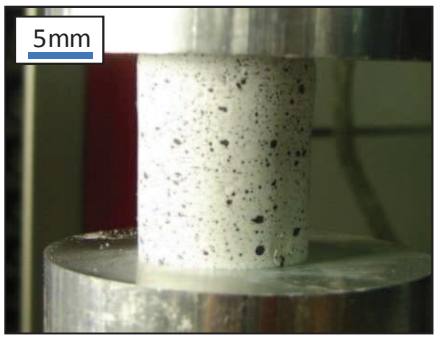


Figure IV-25 : Aérogel de polyuréthane avec mouchetis noir lors de l'essai de compression uniaxiale pour analyse par corrélation d'images à différents taux de déformation.

Mesure des champs de déformation

On rappelle que cette mesure est réalisée grâce à la mesure du déplacement de pixels à la surface de l'échantillon : le motif appliqué à la surface de l'échantillon se déplaçant et se déformant lors de l'application de la contrainte. Cette déformation est suivie au cours du temps à 0,5 s d'intervalles, soit tous les 0,1 % de déformation. On obtient ainsi une vision complète de la déformation au cours du temps.

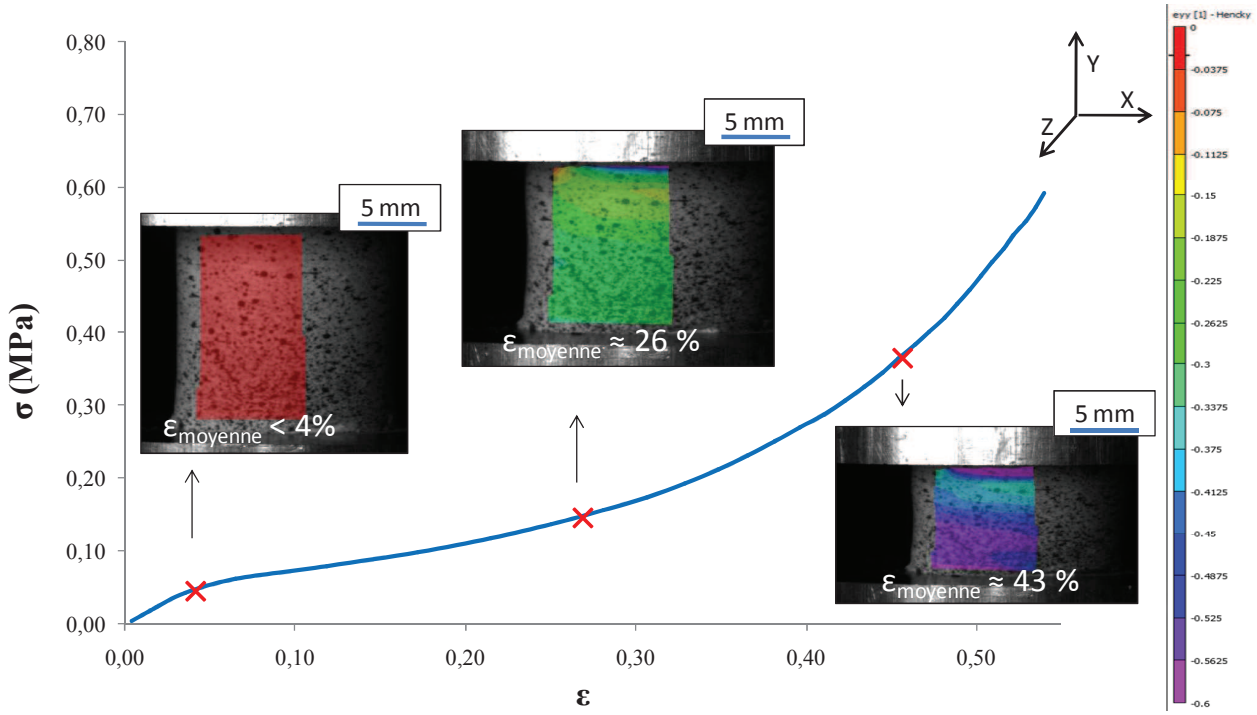


Figure IV-26 : Courbe contrainte-déformation d'un aérogel de polyuréthane sous compression uniaxiale avec analyse par corrélation d'images à différents taux de déformation.

On voit sur la Figure IV-26 ci-dessus la courbe contrainte-déformation de l'aérogel de polyuréthane, dont l'essai de compression uniaxiale a été suivi par corrélation d'images numériques. Trois clichés, pris à différents niveaux de déformation, sont extraits de cette analyse : les niveaux de couleurs superposés à la surface de l'échantillon représentent le champ de déformation selon l'axe « y », qui est la direction de déformation principale. La même échelle des couleurs est conservée pour les 3 champs de déformation : le rouge correspond à la déformation la plus faible et le violet la déformation la plus importante. Chaque nuance de couleur recouvre une déformation de 3,75 %.

A faible déformation, dans la zone de déformation élastique ($\varepsilon < 4\%$), le champ apparait uniforme, ce qui signifie que la déformation mesurée globalement correspond bien à la déformation en chaque point de la surface de l'échantillon. On peut extrapoler cette observation au volume de l'échantillon, qui se déforme donc de manière homogène en deçà d'une déformation de 4 %. Lorsque la contrainte augmente et que le matériau se déforme de façon irréversible, il apparait progressivement différentes zones de déformation, indiquant une zone où la déformation est moins importante dans la partie supérieure de l'échantillon (zone jaune de faible dimension à 26 % de déformation ou zone bleue/verte plus étendue à 43 % de déformation). Cela indique une certaine perte d'homogénéité dans la déformation avec l'intensité de la contrainte en régime plastique, vraisemblablement due à des imperfections de l'état de surface (défaut de parallélisme ou friction).

Mesure du coefficient de Poisson

Grace à la mesure simultanée de la déformation longitudinale (en y) et transversale (en x), il est possible de calculer le coefficient de Poisson ν (voir Equation II-35 p. 102). Le coefficient de Poisson est calculé en chaque pixel de la surface de l'échantillon suivie, à des intervalles de niveaux de déformation réguliers (ici tous les 0,05 % de déformation globale de l'échantillon), grâce à la méthode exposée au chapitre II. Le coefficient de Poisson

est ici d'environ 0,26 ± 10 %. Cela signifie que l'échantillon n'est pas sollicité de la même manière dans les différentes directions pendant la compression : les parois normales à la contrainte sont moins sollicitées que les parois orientées dans le sens de la contrainte. Ce coefficient est inférieur à la valeur généralement admise pour la plupart des polymères, par exemple pour les polyurées (ν = 0,38) [273]. Des coefficients de Poisson trouvés dans la littérature, obtenus *via* des essais de compression uniaxiale, montrent cependant une valeur comprise entre 0,25 et 0,35 dans la zone élastique pour des aérogels de polyuréthane de masse volumique apparente proche de nos matériaux, de l'ordre de 0,13 $g.cm^{-3}$ [117]. Par ailleurs, dans le cas de matrices polyuréthanes sous forme de mousses macroporeuses, le coefficient de Poisson peut varier entre 0,12 et 0,33 [45]. La valeur trouvée pour nos aérogels se situe bien dans cet intervalle.

Comparaison du module de compression isostatique K obtenu selon deux méthodes de caractérisation

Connaissant le module de Young et le coefficient de Poisson ν obtenus *via* l'essai de compression uniaxiale dans la zone de déformation élastique, il est possible de déterminer un module de compression volumique [274]:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{3\times(1-2\nu)}} \qquad \textbf{Équation IV-8}$$

Le module de compression isostatique calculé par cette méthode est de 0,85 MPa. Cette valeur est très faible par rapport au K mesuré par compression de mercure isostatique (7,0 MPa). Cela est probablement dû au fait que le matériau est sollicité de manière très différente dans les deux tests de caractérisation. Or il est connu que les caractéristiques mécaniques obtenues par différents essais mécaniques ne sont pas directement comparables, notamment pour les matériaux aérogels [51]. Ce résultat en est une confirmation de plus.

IV. 3. 4. Conclusion partielle

L'ensemble des caractérisations effectuées (de nature texturale, mécanique ou thermique) permettent de comparer les aérogels de polyuréthane élaborés dans les deux milieux réactionnels étudiés. Les deux types d'aérogels de polyuréthane qui font l'objet de cette partie présentent dans l'ensemble des caractéristiques très proches, que ce soit des points de vue textural, thermique ou mécanique. L'aérogel de polyuréthane élaboré dans le milieu réactionnel « de référence » formé d'acétone et de diméthylsulfoxyde présente une conductivité thermique un peu plus faible, que l'on peut lier à sa texture interne un peu plus fine (plus grande surface spécifique, distribution de tailles de pores semblant indiquer moins de macropores). Il présente également un comportement mécanique qui semble plus rigide (module de Young plus élevé). Ces faibles différences entre les deux matériaux s'avèrent cependant peu significatives par rapport aux incertitudes de mesures, les deux matériaux comparés se situant dans la même gamme des points de vue thermique (conductivités thermiques respectives de 0,022 et 0,024 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et mécanique (modules élastique en compression respectivement de 1,2 et 1,5 MPa).

Tout comme le mélange acétone/DMSO à 75/25 $\%_{vol}$, il est donc tout à fait possible d'utiliser un milieu réactionnel formé d'acétonitrile, de tétrahydrofurane et de diméthylsulfoxyde à 30/60/10 $\%_{vol}$ pour obtenir des aérogels de polyuréthane très isolants.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-10 ci-dessous.

	Texture				Thermique	Mécanique				
	ρ g.cm^{-3}	τ_V $\%_{vol}$	S_{BET} m².g^{-1}	Φ nm	λ_{eff} W.m^{-1}.K^{-1}	E MPa	$\varepsilon_{él}$ %	$\sigma_{él}$ MPa	$\sigma_{50\%}$ MPa	$W_{50\ \%}$ J.m^{-3}
	± 0,01	± 5 %	± 10 %	± 20 nm	± 5 %	± 10 %	± 10 %	± 10 %	± 10 %	± 10 %
ATD	0,12	63	85	[30-190]	0,024	1,22	3,5	0,042	0,48	0,09
Acétone/DMSO	0,12	55	105	[30-160]	0,022	1,53	3,8	0,056	0,55	0,10

Tableau IV-10 : Principales propriétés moyennes d'aérogel de polyuréthane de même formulation, élaborés dans un milieu réactionnel formé d'acétone et de DMSO ou dans le milieu "ATD":

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **τ_V le retrait volumique,**
- **S_{BET} la surface spécifique,**
- **Φ la distribution de taille de pores,**
- **λ_{eff} la conductivité thermique à 20 °C et 1 atm,**
- **E le module de Young obtenu par compression uniaxiale,**
- **$\varepsilon_{él}$ et $\sigma_{él}$ la déformation et la contrainte élastiques,**
- **$\sigma_{50\%}$ et $W_{50\ \%}$ la contrainte et l'énergie absorbée par le matériau à 50 % de déformation.**

Parallèlement, il a été mis en évidence expérimentalement que ces polyuréthanes étaient nativement peu hydrophiles. En effet, les mesures de reprise hydrique r_H effectuées[128] sur les deux matrices organiques se sont avérées assez faibles (respectivement $r_H < 2\ \%_m$ pour l'élaboration dans le milieu ATD et $r_H < 3\ \%_m$ en moyenne pour l'élaboration dans l'acétone/DMSO). Ainsi, même en l'absence de stratégie d'hydrophobisation de l'aérogel de polyuréthane, la reprise hydrique de ces matériaux reste très basse, en particulier devant la reprise hydrique d'aérogels de silice sans traitement de silylation ($r_H \approx 20\ \%_m$). Il ne parait donc pas prioritaire de traiter ces matériaux pour les rendre plus hydrophobes et éviter une dégradation dans le temps. Enfin, des tests très simples de séchage évaporatif, ont montré qu'il n'était pas pour l'heure envisageable de s'affranchir du séchage supercritique.

[128] Mesures effectuées entre un point « sec » à 20 °C et 20 %HR et un point « humide » à 30 °C et 80 %HR.

IV. 4. Impact de la catalyse sur les aérogels de polyuréthane synthétisés dans le milieu ATD

La modification du milieu réactionnel originel a permis d'obtenir des aérogels de polyuréthane conformes aux matériaux de référence synthétisés dans un mélange à base d'acétone et de DMSO. Cependant les conductivités thermiques obtenues restent élevées pour une application en superisolation thermique, en particulier en regard des performances des aérogels de silice. Par ailleurs, la cinétique de gélification observée est très rapide, avec un temps de gélification de l'ordre de 80 secondes. Ce n'est pas réellement gênant lors de la réalisation d'échantillons sous forme monolithique, mais cela risque de compliquer significativement l'élaboration d'échantillons sous forme hybride dès l'échelle laboratoire. Afin de ralentir la gélification des sols de polyuréthane utilisés, l'influence de la concentration de catalyseur dans le milieu réactionnel (notée « C_{DABCO} ») a été étudiée, en utilisant exclusivement comme milieu réactionnel le mélange ternaire ATD.

IV. 4. 1. Evolution de la cinétique de gélification en fonction de la concentration en catalyseur

IV. 4. 1. A. Préparation des échantillons

Lors de l'élaboration du sol de polyuréthane, une solution catalytique, formée du catalyseur (DABCO) et de solvants (tétrahydrofurane et acétonitrile, en proportion 65/35 $\%_{vol}$), est préparée séparément. Dans la formulation initiale, la concentration en DABCO (C_{DABCO}) de cette solution catalytique est de 100 $g.l^{-1}$, soit 377 $mmol.l^{-1}$. Cette solution catalytique est ensuite ajoutée au reste du milieu réactionnel (réactifs et solvants), le volume de cette solution catalytique représente alors 47 ml pour 1 l de sol de polyuréthane. Ainsi, C_{DABCO} est initialement de 18 $mmol.l^{-1}$ dans le sol de polyuréthane.

Des essais ont été réalisés en diluant le DABCO dans la solution catalytique, puis en conservant le volume de solution catalytique ajouté au milieu réactionnel (4,7 %), afin d'atteindre une gamme de C_{DABCO} comprise entre 2 et 18 $mmol.l^{-1}$ dans le sol de polyuréthane.

IV. 4. 1. B. Evaluation visuelle du temps de gélification

Les temps de gélification sont tout d'abord estimés pour l'ensemble de la gamme de concentration par une simple observation visuelle, « méthode » consistant à suivre avec un chronomètre le temps séparant l'introduction de tous les réactifs de l'instant où le milieu devient « rigide » et ne se déforme plus du tout quand on le perturbe.

Le sol apparait initialement transparent, avec une coloration jaune due au p-MDI. Peu avant la transition sol-gel, le milieu devient opaque et blanc. Cela est dû à la croissance des particules primaires, qui atteignent alors une taille suffisante pour interagir avec les longueurs d'ondes de la lumière visible [96]. Comme on peut le voir sur la Figure IV-27 ci-dessous, la cinétique de gélification dépend clairement de la concentration en catalyseur aminé. On peut ainsi passer d'un temps de gélification de l'ordre de 1 min à la concentration de référence de la formulation (encadré en rouge, à 18 $mmol.l^{-1}$) à un temps de gélification supérieur à 20 min lorsque C_{DABCO} est de 3,6 $mmol.l^{-1}$. Il est donc aisé de ralentir sensiblement la gélification du gel de polyuréthane en diminuant la quantité de DABCO ajoutée au sol.

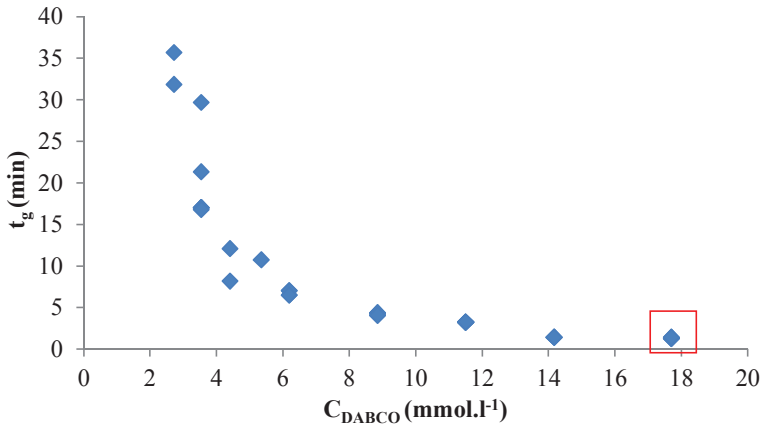


Figure IV-27 : Temps de gélification t_g en fonction de C_{DABCO}, la concentration en catalyseur DABCO dans le sol de polyuréthane, avec la concentration de référence encadrée en rouge (18 mmol.l^{-1}).

IV. 4. 1. C. Mesure du temps de gélification par rhéométrie

Etant donné les temps de gélification observés au laboratoire pour les milieux réactionnels comportant une concentration relativement importante en catalyseur « DABCO » et le temps nécessaire à la préparation de la mesure au rhéomètre, il n'est pas possible de mesurer le temps de gélifications des solutions comportant plus de 6 mmol.l^{-1} de DABCO[129]. Par contre, le temps de gélification a pu être mesuré par rhéométrie pour les formulations présentant une faible concentration en catalyseur. Les mesures sont réalisées sur le rhéomètre Bohlin Gemini® à une fréquence de 0,1 Hz et une contrainte de 0,1 Pa.

Ainsi, des sols de polyuréthane sont préparés pour trois concentrations (mesurables) en DABCO. Après agitation, une partie du sol est prélevée (≈ 1 ml) et placée dans le rhéomètre tandis que le reste est laissé au repos. La Figure IV-28 ci-dessous montre l'évolution de la viscosité η et des composantes élastique G' et visqueuse G'' au cours du temps pour un échantillon de polyuréthane synthétisé avec 3,6 mmol.l^{-1} de DABCO. La mesure du temps de gélification est réalisée à l'intersection des courbes G' et G'' à l'indication « t_g » sur la figure ci-dessous. On obtient pour cet échantillon un temps de gélification de 580 s ± 10 s.

La mesure est répétée à 2 reprises pour les trois concentrations que l'on étudie au rhéomètre et les temps de gélification t_g sont comparés au temps de gélification évalué visuellement (Figure IV-29 ci-dessous). On observe systématiquement un temps de gélification t_g significativement plus élevé lors de la mesure par rhéométrie, le ralentissement peut atteindre de l'ordre de 60 % pour les essais 1 et 2 (à 6 mmol.l^{-1} de DABCO). Ce peut être dû à la géométrie du contenant ainsi qu'au fait que la phase située dans le rhéomètre est continuellement sollicitée mécaniquement, contrairement au reste du milieu réactionnel qui gélifie « au repos ».

[129] De façon similaire aux mesures rhéométriques réalisées sur des gels de silice, un étalonnage est effectué sur un milieu réactionnel ne comprenant pas le catalyseur (qui ne représente que 5 $\%_{vol}$ dans le milieu réactionnel).

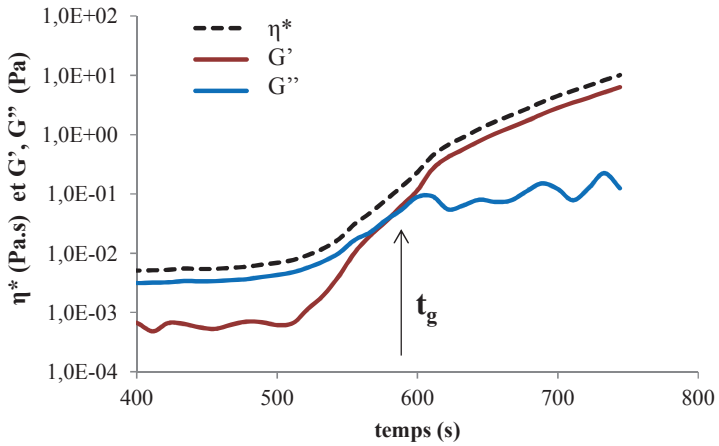
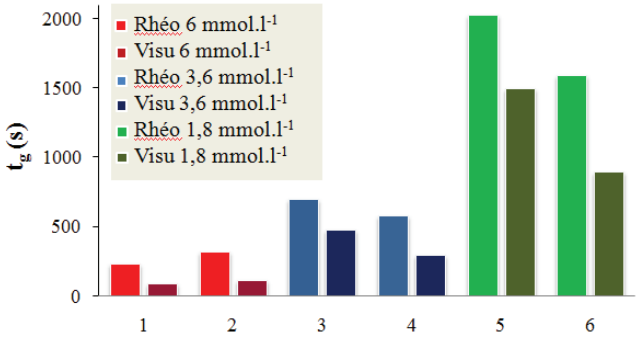


Figure IV-28 : Mesures de la viscosité dynamique η*, des composantes élastique G' et visqueuse G'' lors de la transition sol-gel d'un échantillon de polyuréthane synthétisé avec une concentration en DABCO de 3,6 mmol.l^{-1}.



Essai	C_{DABCO} mmol.l^{-1}	t_g rhéo s	t_g visu s	Δt_g abs s	Δt_g rel (%)
1	6	230	90	140	61
2	6	320	120	200	63
3	3,6	710	480	230	32
4	3,6	580	300	280	48
5	1,8	2060	1500	560	27
6	1,8	1600	900	700	44

Figure IV-29 : Temps de gélification mesurés par le rhéomètre (t_g rhéo) ou évalué visuellement (t_g visu) pour des essais à plusieurs concentrations en DABCO : essais 1 et 2 (rouge) à 6 mmol^{-1}, 3 et 4 (bleu) à 3,6 mmol^{-1}, et 5 et 6 (vert) à 1,8 mmol^{-1}, avec la différence absolue Δt_g abs et relative Δt_g rel entre les deux types de mesures.

Enfin, même si le temps de gel reste du même ordre de grandeur entre deux essais réalisés à la même concentration, on observe également une dispersion assez importante entre les deux mesures. Cette différence est de l'ordre de 90 s entre les essais 1 et 2 et peut aller jusqu'à 700 s entre les essais 5 et 6. L'erreur sur la mesure est donc très importante, ce qui est sans doute dû à la forte sensibilité de la cinétique réactionnelle à la concentration en catalyseur : plus cette concentration est faible, plus l'imprécision sur la mesure du catalyseur peut devenir importante lors de la préparation du sol de polyuréthane.

IV. 4. 2. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de retrait volumique et la masse volumique

IV. 4. 2. A. Impact sur le taux de retrait volumique

On a pu voir dans la partie précédente, que les dimensions du matériau variaient fortement lors des étapes d'élaboration, essentiellement entre les étapes de lavage et de séchage supercritique. On observe ici que le retrait volumique global est très clairement dépendant de la concentration en DABCO du milieu réactionnel (Figure IV-30 et Figure IV-31). Plus cette dernière est faible, plus le retrait volumique est élevé.

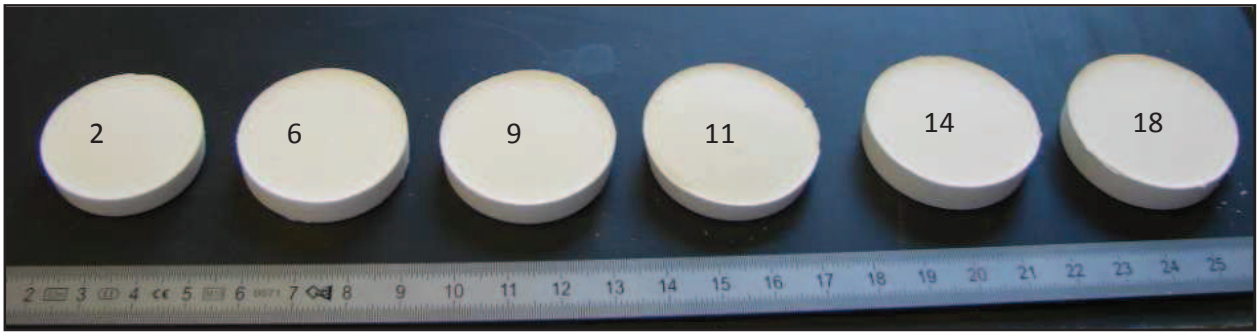


Figure IV-30 : Aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu réactionnel ATD, pour des concentrations croissantes de C_{DABCO} (concentrations en mmol.l^{-1} dans le sol indiquées sur chacun des échantillons, allant de 2 à 18 mmol.l^{-1}).

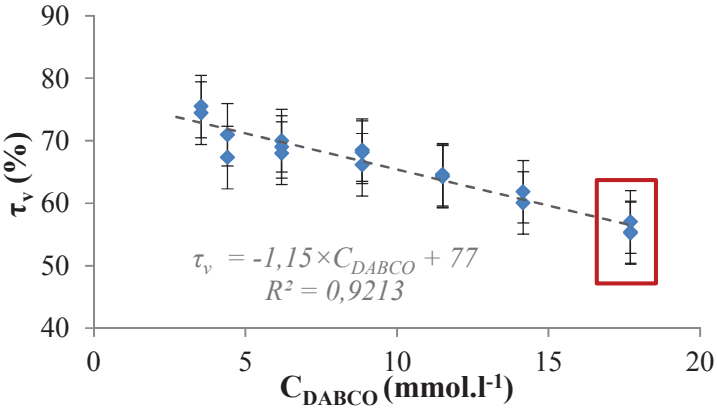


Figure IV-31 : Retrait volumique total τ_f (%) en fonction de la concentration en catalyseur DABCO dans le sol de polyuréthane, avec la concentration de référence, encadrée en rouge (18 mmol.l^{-1})[130].

Afin d'appréhender l'évolution du taux de retrait volumique global, on distingue le taux de retrait dû au vieillissement τ_V de celui dû à l'étape de séchage supercritique τ_S (Figure IV-32). Ce graphique montre que τ_S varie relativement peu, se bornant à une gamme comprise entre 20 et 32 $\%_{vol}$, il ne se dégage pas de tendance particulière en fonction de C_{DABCO} comme le montre l'équation de la courbe de tendance linéaire associée aux valeurs de τ_S. Cela semble confirmer que c'est bien la nature chimique du gel qui gouverne son affinité avec le CO_2 et donc son retrait dans ce milieu. A l'inverse, on remarque que τ_V varie significativement en fonction de la concentration de catalyseur : de 71 $\%_{vol}$ pour C_{DABCO} = 3,5 mmol.l^{-1} à 47 $\%_{vol}$ pour C_{DABCO} = 17,7 mmol.l^{-1}. Une tendance se dessine clairement : lorsque la concentration en DABCO augmente dans le sol de polyuréthane, le taux de retrait lors de l'étape de vieillissement diminue. Ici, ce résultat témoigne que la cinétique réactionnelle a un impact sensible sur la texture interne. Les résultats à suivre permettront d'affiner la compréhension de ce phénomène.

En définitive, la différence entre les taux de retrait totaux observés sur des échantillons élaborés à partir de différentes concentration en DABCO est donc essentiellement due à l'étape de vieillissement du gel, comme le confirment les courbes de tendances associées à τ_S et à τ_f.

[130] Afin de s'affranchir du paramètre « cinétique de vieillissement », il a été vérifié que la synérèse avait atteint l'équilibre dans le solvant considéré (acétonitrile), c'est-à-dire que le volume du gel reste inchangé entre les deux derniers échanges de solvant successifs.

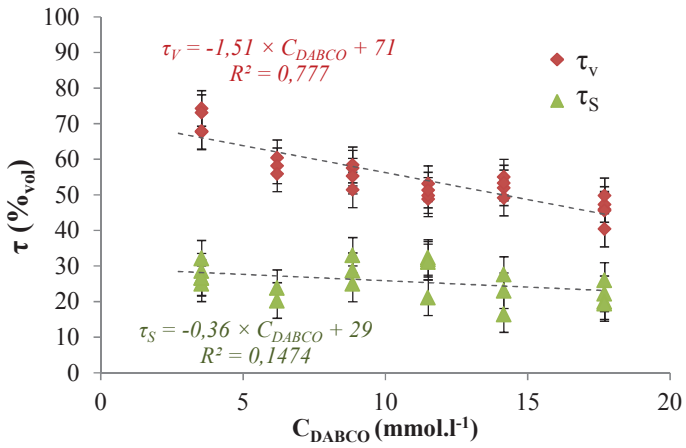


Figure IV-32 : Taux de retrait volumique lors de l'étape de vieillissement τ_v et lors de l'étape de séchage τ_S en fonction de la concentration en DABCO dans le sol de polyuréthane C_{DABCO}.

IV. 4. 2. B. Impact sur la masse volumique apparente

Après séchage au CO_2 supercritique, les aérogels de polyuréthane ainsi préparés présentent une masse volumique apparente comprise entre 0,12 et 0,22 g.cm^{-3} (Figure IV-33). Etant donné le fait que les autres paramètres de la formulation restent inchangés, en particulier la concentration en réactifs, la masse volumique « théorique » (*i.e.* sans retrait volumique par rapport au sol tout au long du processus d'élaboration) reste également inchangée. Ainsi, fort logiquement, plus les échantillons subissent un retrait volumique important, plus leur masse volumique sera importante.

On voit aisément que les deux courbes (Figure IV-31 et Figure IV-33) ont des allures similaires et suivent une tendance quasi-parallèle[131].

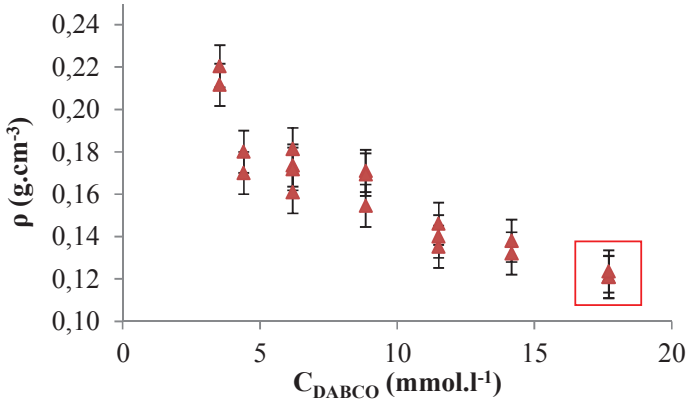


Figure IV-33 : Masse volumique apparente ρ des aérogels de polyuréthane après séchage supercritique en fonction de la concentration en catalyseur DABCO dans le sol, avec la concentration de référence encadrée en rouge à 18 mmol.l^{-1}.

[131] On a par ailleurs vérifié que les échantillons présentaient, pour un volume de sol donné (donc un volume initial V_0 de gel), une masse finale m_f d'aérogel constante. On observe ainsi un rapport V_0/ m_f = 19 cm^3.g^{-1}± 0,1 quasi-constant, indiquant qu'il n'y a pas de perte de matière lors du procédé d'élaboration avec différentes concentrations en DABCO.

IV. 4. 2. C. Masse volumique de squelette solide mesurée par pycnométrie He

Parallèlement, la masse volumique de squelette solide ρ_S de trois échantillons élaborés à partir de différentes concentrations en DABCO a été mesurée par des essais de pycnométrie hélium au Laboratoire L2C sur un appareillage Accupyc (Micromeritics). Comme on peut le voir dans le Tableau IV-11, les résultats obtenus sont très proches pour les trois échantillons malgré leurs différentes masse volumique apparente, avec ρ_S comprise entre 1,36 et 1,39 g.cm^{-3}.

C_{DABCO} mmol.l^{-1}	ρ_S g.cm^{-3} ± 0,03	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	ε % ± 2 %	$V_{p\ pycno}$ cm^3.g^{-1} ± 10 %
6,2	1,38	0,18	87	6,2
11,5	1,36	0,14	90	6,4
17,7	1,39	0,12	91	7,6

Tableau IV-11 : Propriétés d'aérogels de polyuréthane déterminées pour des échantillons de concentration catalytique croissante :

- **C_{DABCO} la concentration en DABCO introduite dans le milieu réactionnel,**
- **ρ_S la masse volumique de la phase solide, mesurée par pycnométrie He,**
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **ε la porosité,**
- **$V_{p\ pycno}$ le volume poreux spécifique calculé à partir des mesures pycnométriques de ρ et ρ_S.**

On observe ainsi que plus la concentration en DABCO est élevée dans le milieu réactionnel, plus le matériau présente une fraction volumique poreuse et un volume poreux importants, directement liés à une masse volumique apparente qui diminue tandis que ρ_S reste quasiment constante.

Ces mesures tendent à montrer que la concentration de catalyseur en solide n'a pas d'impact sur la densité des particules organiques élémentaires. En d'autres termes, elle n'induit pas de porosité fermée particulière. Des mesures de type SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles ou *Small Angle X-rays Scattering*) ou DLS (diffusion dynamique de la lumière ou *Dynamic Light Scattering*) pourrait ici compléter ces observations, en permettant de caractériser les tailles de particules.

IV. 4. 3. Impact de la concentration en catalyseur sur les caractéristiques texturales, thermiques et mécaniques

IV. 4. 3. A. Analyse structurale

Les aérogels de polyuréthane élaborés avec différents C_{DABCO} ont été analysés par IR afin d'observer l'éventuel effet de la modification de la formulation sur la structure chimique des échantillons. On observe sur la Figure IV-34 et le Tableau IV-12 que les trois spectres analysés présentent les mêmes pics, avec des intensités similaires.

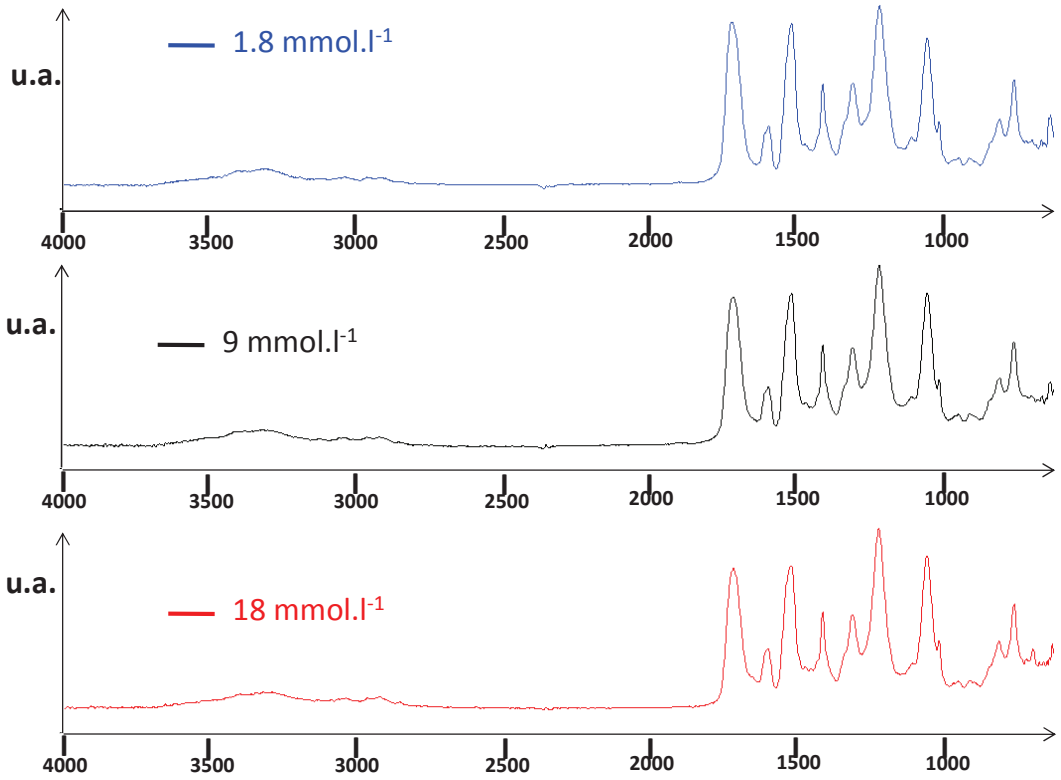


Figure IV-34 : Spectres IR d'aérogels de polyuréthane élaborés dans le milieu ATD à plusieurs C_{DABCO}.

A première vue, la concentration en DABCO dans le milieu réactionnel dans la gamme de 1,8 à 18 mmol.l^{-1} ne semble pas avoir d'influence significative sur la nature des groupements chimiques présents dans les aérogels de polyuréthane. Cela va clairement dans le sens du résultat précédent (Figure IV-32), tendant à montrer que la concentration de catalyseur en solution n'a pas d'impact sur le retrait apparaissant durant l'étape de séchage au CO_2 supercritique.

Nombre d'onde (cm^{-1})			Liaison
1,8 mmol.l^{-1}	**9 mmol.l^{-1}**	**18 mmol.l^{-1}**	
3317	3318	3313	−NH uréthane, ν
2920	2919	2918	C−H uréthane, ν
1723	1718	1717	C=O de N−C=O uréthane ν
1598, 1520, 1414	1599,1520, 1414	1600, 1521, 1414	C=C cycle aromatique ν
1312	1313	1314	C−N de N−C=O uréthane, ν
1221	1222	1224	C−O de N−C=O uréthane ν
1060	1060	1061	C−O−C ν (vibration asymétrique)
1019	1019	1019	C−C, ν

Tableau IV-12 : Longueurs d'ondes de pics correspondants aux fonctions présentes dans des aérogels de polyuréthane pour plusieurs concentrations en DABCO.

IV. 4. 3. B. Observations MEB

L'observation des échantillons au MEB (Figure IV-35) pour des aérogels de polyuréthane préparés à partir de C_{DABCO} comprises entre 1,8 et 18 mmol.l^{-1} révèle des textures poreuses sensiblement différentes.

Plus la concentration initiale en DABCO est importante, plus l'aérogel présente des macropores (plusieurs centaines de nm à partir de 9 mmol.l^{-1}), la texture apparait alors nettement moins homogène. Pour C_{DABCO} supérieur ou égal à 11,7 mmol.l^{-1}, des agrégats plus denses semblent être formés. A première vue, la taille des « particules » formant le squelette solide ne semble pas varier en fonction de la formulation.

Une mesure du diamètre des « particules » à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (ImageJ) permet d'affiner cette première impression visuelle. Pour chaque échantillon, la taille de 20 « particules » est évaluée dans différentes zones de la micrographie. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-13 suivant.

C_{DABCO} mmol.l^{-1}	1,8	3,6	6,3	9	11,7	18
$Ø_{particule}$	78 nm	72 nm	60 nm	39 nm	42 nm	38 nm
±	20	20	20	10	10	10

Tableau IV-13 : Taille des « particules » $Ø_{particules}$ d'aérogels de polyuréthane, mesurée à l'aide du logiciel ImageJ.

L'incertitude sur la mesure est liée au grandissement maximal que l'on a pu obtenir pour les différents échantillons. On observe que les trois échantillons les plus concentrés en DABCO (de 9 à 18 mmol.l^{-1}) présentent des tailles de « particules » très proches. Les trois autres échantillons présentent des tailles de « particules » d'autant plus grandes que la concentration en DABCO est faible.

On souligne à nouveau que l'aérogel préparé à partir de la concentration DABCO de référence (18 mmol.l^{-1}) présente une texture moins homogène, avec notamment des macropores de plusieurs centaines de nm[132].

[132] En faisant l'hypothèse de « particules » sphériques, de même taille, le diamètre des particules *d* peut être calculé à partir du volume solide spécifique V_{solide} et la surface spécifique S_{BET} :

$$\mathbf{d = 2 \times (3 \times \frac{V_{solide}}{S_{BET}})^{2/3}}$$

Le diamètre calculé pour ces particules est ainsi compris entre 9 et 17 nm pour plusieurs C_{DABCO}, ce qui est assez éloigné des tailles de particules mesurées sur les micrographies. Ces dernières correspondent donc plutôt à des agrégats solides formés de particules plus petites. Il faut tout de même garder à l'esprit les hypothèses très réductrices utilisées dans le cadre de cette estimation géométrique.

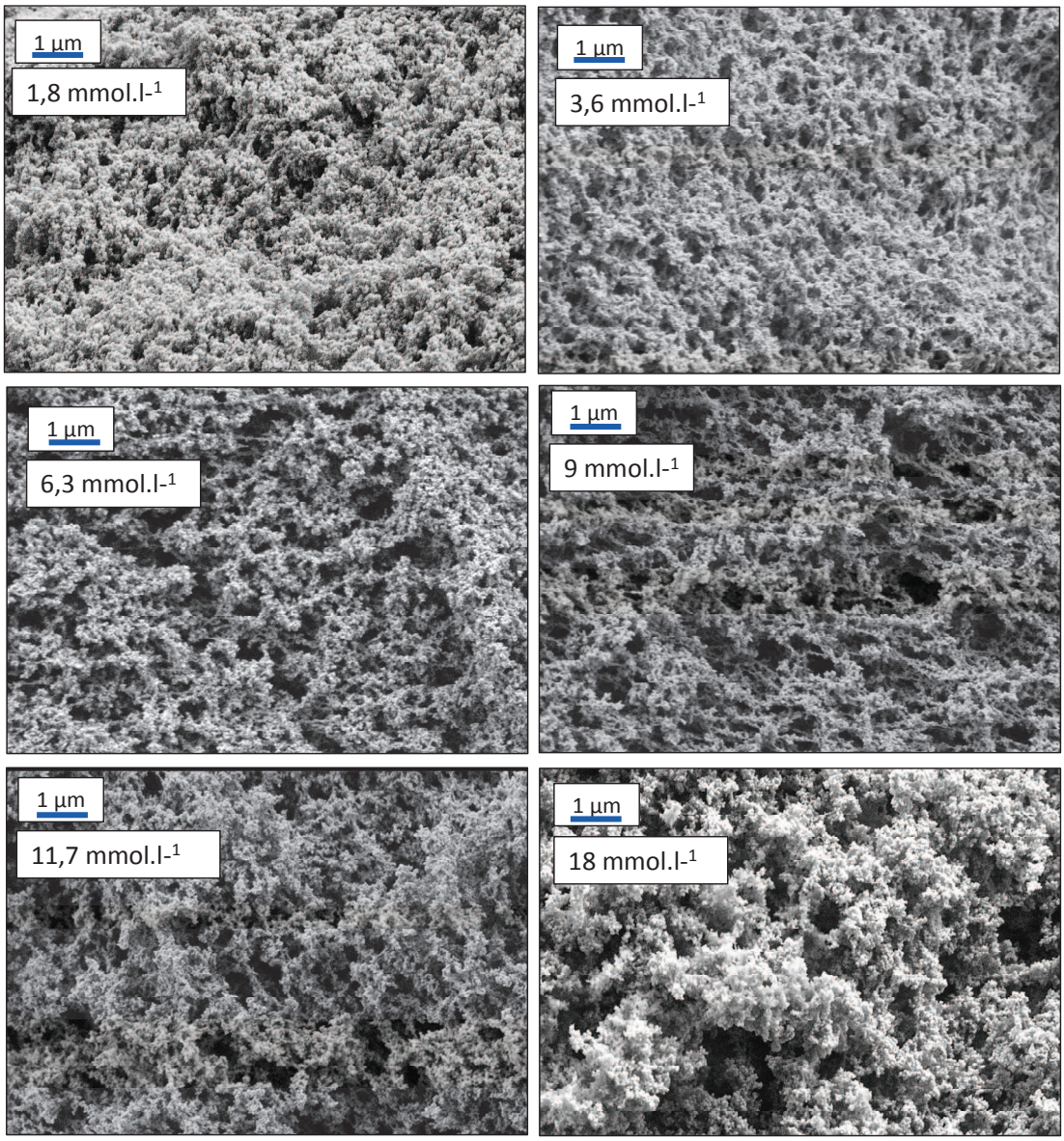


Figure IV-35 : Micrographies MEB (Supra40) d'aérogels de polyuréthane élaborés à des concentrations en catalyseur DABCO croissantes : de 1,8 à 18 mmol.l^{-1}.

IV. 4. 3. C. Caractéristiques texturales

Analyse par adsorption-désorption N_2

Les échantillons sont caractérisés par sorption d'azote sur un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) (voir chapitre II), après un dégazage à 100 °C durant 6 h.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de trois échantillons élaborés avec différentes concentrations en catalyseur C_{DABCO} sont présentés dans la Figure IV-36 ci-dessous. Les trois isothermes présentent des allures tout à fait similaires, de type IV selon la classification de l'IUPAC [191]. La boucle d'hystérèse assez étroite, avec des branches d'adsorption et de désorption quasi-parallèles et quasi verticales, est caractéristique d'une

boucle de type H1 [192]. Les aérogels de polyuréthane caractérisés présentent donc une texture majoritairement de type mésoporeuse [183], quelle que soit la concentration en DABCO introduite dans le milieu réactionnel.

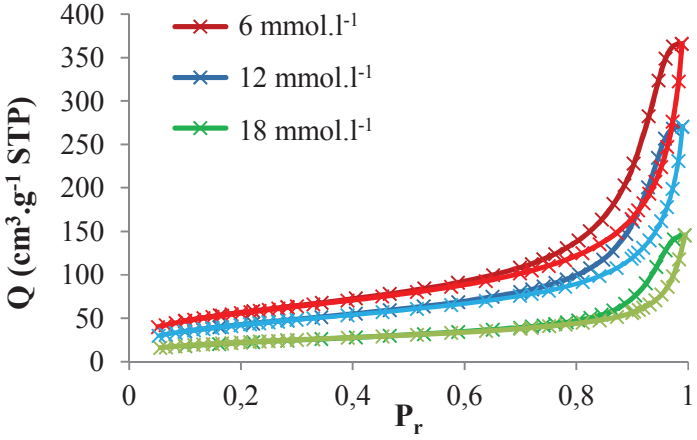


Figure IV-36 : Isothermes de sorption d'azote d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir de différentes concentrations en DABCO.

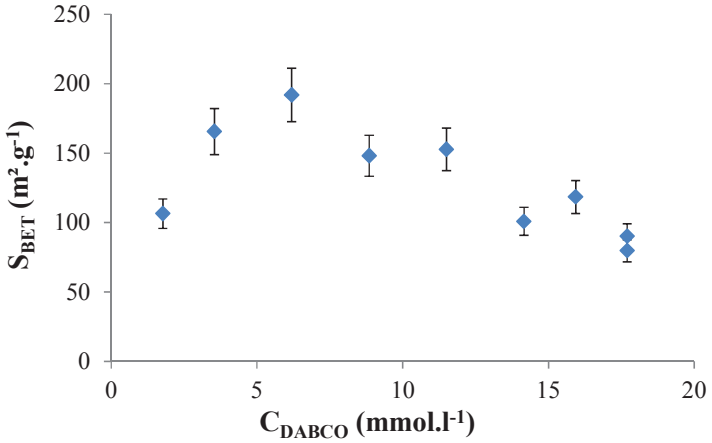


Figure IV-37 : Surface spécifique caractérisée par méthode BET (S_{BET}) sur un isotherme d'adsorption d'azote en fonction de la concentration en DABCO (C_{DABCO}).

Les résultats présentés sur la Figure IV-37 montrent l'évolution de la surface spécifique des aérogels de polyuréthane en fonction de C_{DABCO}. Malgré une dispersion des résultats assez significative, on observe clairement une tendance en forme « de cloche ». Les deux extrémités de la gamme de C_{DABCO} (2 et 18 mmol.l^{-1}) présentent une surface spécifique de l'ordre de 100 m².g^{-1}, tandis que les matériaux élaborés entre 3 et 12 mmol.l^{-1} de DABCO présentent une surface spécifique plus importante, jusqu'à atteindre une valeur proche de200 m².g^{-1} pour une concentration C_{DABCO} = 6 mmol.l^{-1}. Cette observation suggère une texture solide plus fine dans cette zone de concentrations intermédiaires.

A ce stade, l'évolution de la surface spécifique peut laisser penser à une compétition entre deux mécanismes qui auraient respectivement tendance à faire décroitre puis croitre à nouveau la taille des « particules » observées par microscopie. Une interprétation schématique en ce sens est proposée ci-dessous.

- A très faible concentration de catalyseur en solution, les « particules » sont grosses. La croissance a lieu autour des « rares » germes catalytiques.

- Lorsque la concentration en catalyseur augmente, la concentration de ces germes augmentant, la taille des particules décroit conformément à l'analyse issue des clichés MEB.

- A partir d'un certain stade (que les clichés MEB semblent situer entre 9 et 11,7 mmol.l^{-1}) des objets solides de plus grande dimension caractéristique semblent se former. Même si l'analyse des clichés MEB montre que ces derniers sont constitués de « particules » ayant tendance à présenter des dimensions de plus en plus faibles lorsque C_{DABCO} augmente, on pourrait imaginer que ces « clusters de particules » ou « agrégats » représentent les nouveaux objets régissant la quantification de la surface spécifique. En d'autres termes, ils pourraient contenir une certaine surface interne inaccessible à l'azote, ce qui aurait tendance à faire décroitre la surface spécifique caractérisée à partir de cette sonde chimique.

Il ne s'agit bien entendu que d'hypothèses relativement simplistes qui ne peuvent pas être validées (ou infirmées) avec les outils de caractérisation employés dans le cadre de ce travail. Il faudrait par exemple avoir recours à des techniques telles que la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour quantifier les tailles caractéristiques des différentes populations d'objets solides constituant le squelette de ces échantillons (particules élémentaires, amas-clusters, agrégats, …).

Analyse par porosimétrie mercure non-intrusive

Les échantillons sont caractérisés par porosimétrie mercure non-intrusive au L2C de Montpellier, sur un appareillage Macropore Unit 120 (Carlos Erba). La Figure IV-38 représente la distribution de taille de pores obtenue par porosimétrie Hg non-intrusive pour des aérogels de polyuréthane élaborés à partir d'une concentration en DABCO comprise entre 2,7 et 17,7 mmol.l^{-1}.

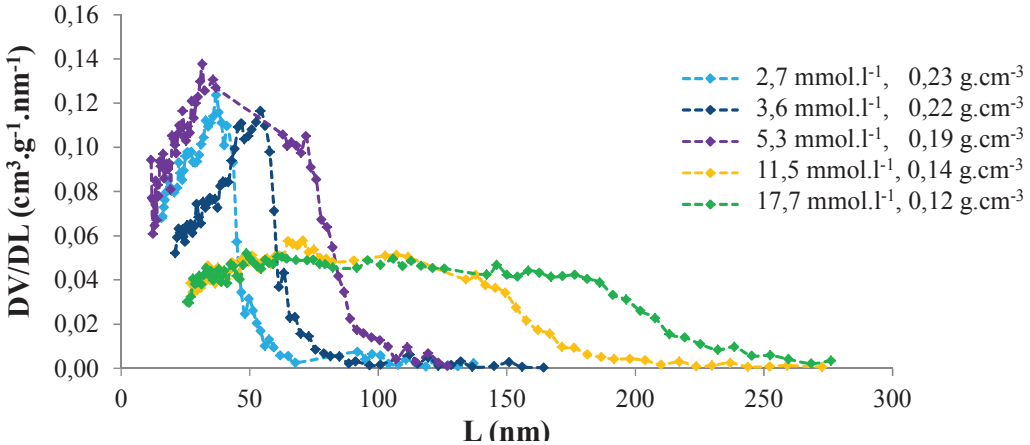


Figure IV-38 : Distributions de taille de pores obtenues par porosimétrie Hg non-intrusive pour des aérogels de polyuréthane avec C_{DABCO} compris entre 2,7 et 17,7 mmol.l^{-1} et présentant une masse volumique comprise entre 0,12 et 0,23 g.cm^{-3}.

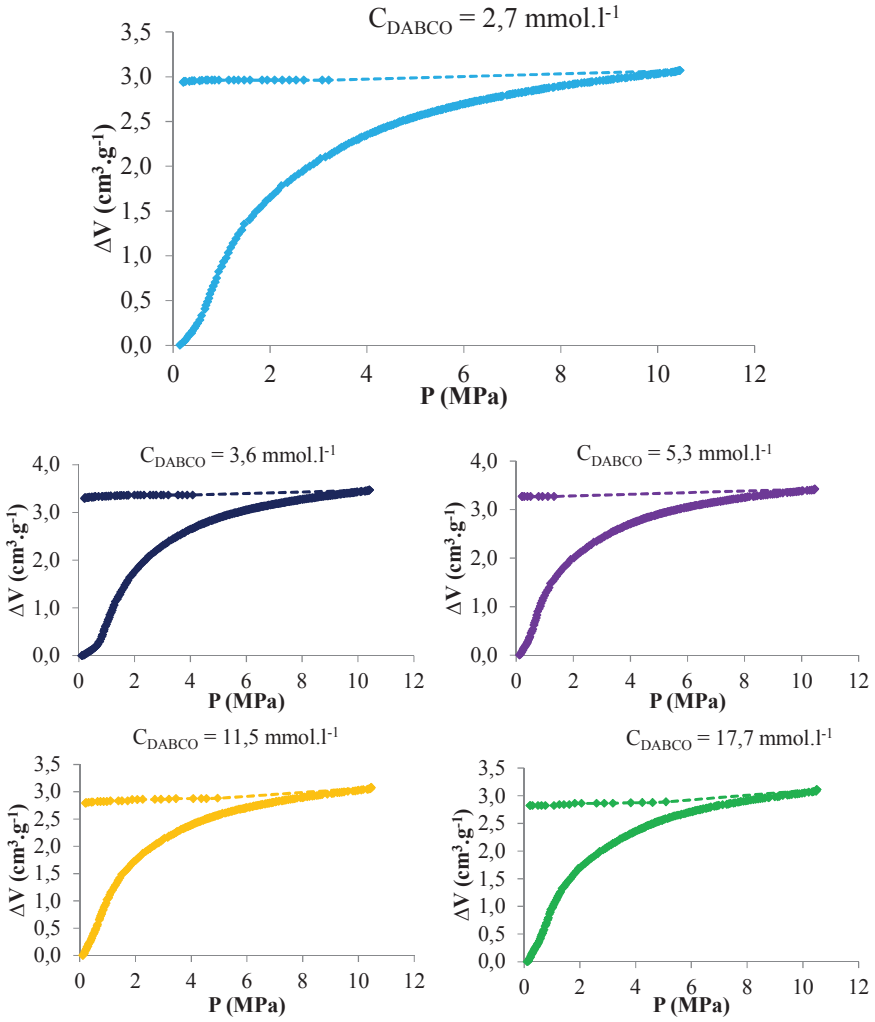


Figure IV-39 : Courbes expérimentales de compression isostatique au mercure d'aérogels de polyuréthane avec C_{DABCO} comprise entre 2,7 et 17,7 mmol.l^{-1}.

Les porosigrammes correspondants à ces échantillons élaborés à partir d'une concentration en DABCO comprise entre 2,7 et 17,7 mmol.l^{-1} sont représentées en Figure IV-39. A de faibles concentrations ($C_{DABCO} \leq$ 5,3 mmol.l^{-1}), on observe des distributions de tailles de pores essentiellement de type « méso », avec des pores compris entre 10 et 75 nm. A plus forte concentration ($C_{DABCO} \geq$ 11,5 mmol.l^{-1}), on observe au contraire majoritairement des macropores, avec une distribution de tailles de pores comprise entre 30 et 210 nm. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les clichés MEB.

Comparaison des caractéristiques morphologiques et texturales pour plusieurs échantillons

Les principales caractéristiques texturales, mesurées par les différentes méthodes sur des échantillons préparés à partir de sols comportant différentes concentrations de C_{DABCO} sont rassemblées dans le Tableau IV-14 ci-dessous.

C_{DABCO} mmol.l^{-1} ± 1	ρ_S g.cm^{-3} ± 0,03	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	$V_{p\ pycno}$ cm^3.g^{-1} ± 10 %	$V_{p\ Hg}$ cm^3.g^{-1} ± 10 %	$\%V_{est}$ %	k_f nm.Pa^{0,25}	S_{BET} m².g^{-1} ± 10 %	Φ nm ± 10 nm
2,7		0,23	3,6	3,1	85 %	49	120	[15-45]
3,6	1,38[133]	0,22	3,8	2,4	63 %	64	165	[25-60]
5,3		0,19	4,5	3,5	77 %	44	180	[10-70]
11,5	1,36	0,14	6,4	3,1	49 %	94	148	[30-150]
17,7	1,39	0,12	7,6	3,1	40 %	94	85	[30-210]

Tableau IV-14 : Propriétés texturales d'aérogels de polyuréthane déterminées pour des échantillons de concentration catalytique croissante :

- **C_{DABCO} la concentration en DABCO introduite dans le milieu réactionnel,**
- **ρ_S la masse volumique du squelette solide, mesurée par pycnométrie He,**
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **$V_{p\ pycno}$ le volume poreux calculé à partir des mesures par pycnométrie de ρ et ρ_S,**
- **$V_{p\ Hg}$ le volume poreux calculé par porosimétrie Hg non-intrusive,**
- **$\%V_{est}$ le pourcentage de volume poreux estimé par porosimétrie Hg non-intrusive,**
- **k_f la constante de flambement,**
- **S_{BET} la surface spécifique caractérisée par méthode BET sur un isotherme d'adsorption N_2,**
- **Φ la distribution de taille de pores.**

On observe ainsi une nette évolution des caractéristiques texturales des aérogels de polyuréthane en fonction de C_{DABCO}. La masse volumique du squelette solide restant globalement inchangée, la diminution de la masse volumique apparente va de pair avec une augmentation du volume poreux $V_{p\ pycno}$. Le volume poreux mesuré par porosimétrie mercure $V_{p\ Hg}$ reste par contre toujours du même ordre de grandeur, entre 3 et 3,5 cm^3.g^{-1}. On observe globalement une diminution du volume poreux estimé par cette méthode lorsque la masse volumique diminue (et donc que la concentration en DABCO augmente). On peut aisément lier cette observation à la distribution de tailles de pores obtenues : elle est comprise entre 15 et 45 nm pour C_{DABCO} = 2,7 mmol.l^{-1}, tandis que pour C_{DABCO} = 17,7 mmol.l^{-1} les pores peuvent atteindre une taille de 210 nm.

A partir de ce tableau, on visualise bien que l'aérogel élaboré au moyen de la plus faible concentration en DABCO présenté ici (2,7 mmol.l^{-1}) est le plus dense, présente le plus faible volume poreux spécifique et est constitué de pores de plus petite taille caractéristique (telles que caractérisées par porosimétrie Hg non intrusive). Les échantillons légèrement plus denses (C_{DABCO} = 5,3 mmol.l^{-1}) présentent quant à eux la surface spécifique la plus élevée et la distribution de tailles de pores montre qu'on reste majoritairement dans le domaine des mésoporeux. Lorsque la concentration en DABCO est encore plus élevée, les échantillons de masse volumique apparente plus faibles présentent une distribution de taille de pores plus large, on se trouve alors majoritairement en présence de macropores. Ces gammes de taille de pores sont liées aux différents retraits de synérèse observés en fonction de C_{DABCO}. Lorsque C_{DABCO} diminue, le retrait de synérèse est alors important, menant à une masse volumique apparente plus importante et un volume poreux plus faible, lié à la disparition progressive des macropores.

[133] La mesure de la masse volumique de squelette par pycnométrie He n'a été effectuée que sur trois échantillons élaborés avec des concentrations en DABCO de 6,2, 11,5 et 17,7 mmol.l^{-1}. Ces trois mesures donnant des résultats très proches, on considère que la masse volumique de squelette solide moyenne de 1,38 g.cm^{-3}, calculée à partir de ces trois valeurs peut être étendue à tous les échantillons, quelle que soit la concentration en DABCO.

On peut rapprocher ces caractéristiques des observations réalisées au MEB, qui montrent également que plus la concentration en DABCO augmente, plus l'échantillon est macroporeux.

IV. 4. 3. D. Conductivité thermique

Les échantillons de différentes concentrations catalytiques ont été caractérisés au moyen de la méthode micro-fluxmétrique développée au CSTB Grenoble afin de juger de l'évolution de la conductivité thermique avec ce paramètre sol-gel.

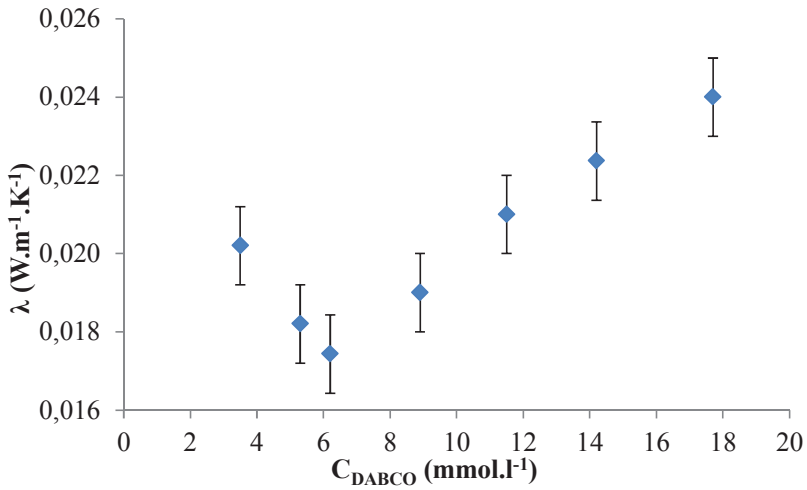


Figure IV-40 : Conductivité thermique λ mesurée par microfluxmétrie (dans les conditions ambiantes) pour des aérogels de polyuréthane élaborés à partir de différentes concentrations en DABCO.

Comme on peut le voir sur la Figure IV-40 ci-dessus, la conductivité d'aérogels de polyuréthane est comprise entre 0,017 et 0,025 $W.m^{-1}.K^{-1} \pm 0,001$, pour des aérogels élaborés à partir de C_{DABCO} comprise entre 3,7 et 17,7 $mmol.l^{-1}$. Une tendance se dessine nettement, avec une concentration en DABCO « optimale » d'environ de 6 $mmol.l^{-1}$ permettant d'atteindre une conductivité thermique minimale de 0,016 à 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1} \pm 0,001$.

IV. 4. 3. E. Propriétés mécaniques

Des essais de compression uniaxiale ont été menés sur des aérogels de polyuréthane monolithiques élaborés à partir de différentes concentrations en DABCO, sur la machine d'essais universelle ZwickiLine Z2.5 (ZwickRoell). Les paramètres d'essais retenus sont une pré-charge de 1 N et une vitesse de déformation de 2 $mm.s^{-1}$ en conditions ambiantes.

Courbes de contrainte-déformation d'aérogels de polyuréthane pour différentes concentrations en DABCO

L'allure de quelques courbes contrainte-déformation obtenues par compression uniaxiale d'aérogels de polyuréthane à différents C_{DABCO} sont représentées dans les Figure IV-41 et Figure IV-42 ci-dessous. On peut tout d'abord observer que l'allure générale des courbes est similaire pour toutes les valeurs de C_{DABCO}. Cela signifie qu'après une déformation élastique, l'aérogel de polyuréthane peut supporter une déformation irréversible importante, sans qu'il y ait rupture de l'échantillon et ce, quelle que soit la concentration en catalyseur employée. On voit aussi clairement que plus la concentration initiale en DABCO est faible, plus la contrainte à appliquer au matériau pour le déformer doit être importante.

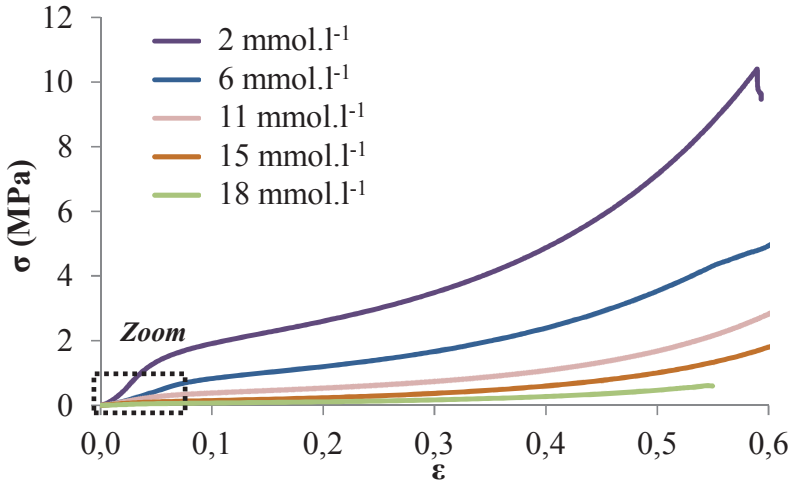


Figure IV-41 : Courbes contrainte-déformation obtenues par compression uniaxiale d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir de différentes concentrations en DABCO dans le sol initial, comprises entre 2 et 18 mmol.l^{-1}.

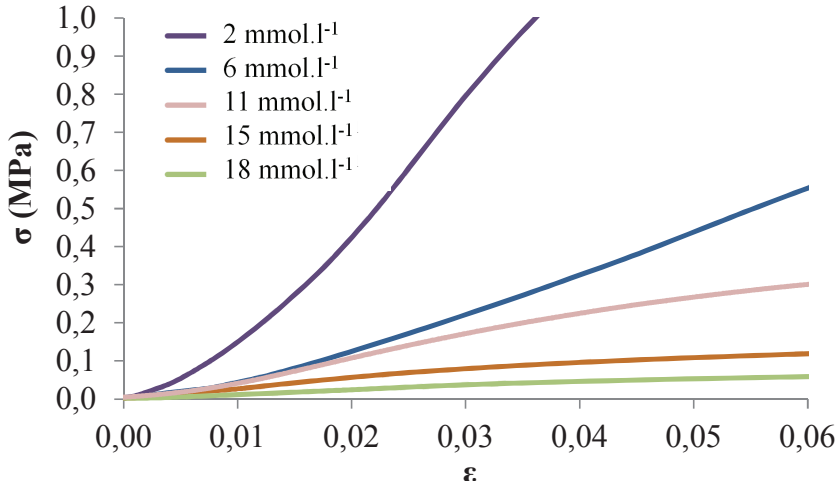


Figure IV-42 : Courbes contrainte-déformation d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir de concentrations en DABCO dans le sol initial comprises entre 2 et 18 mmol.l^{-1}, zoom sur la zone de déformation 0-6 %.

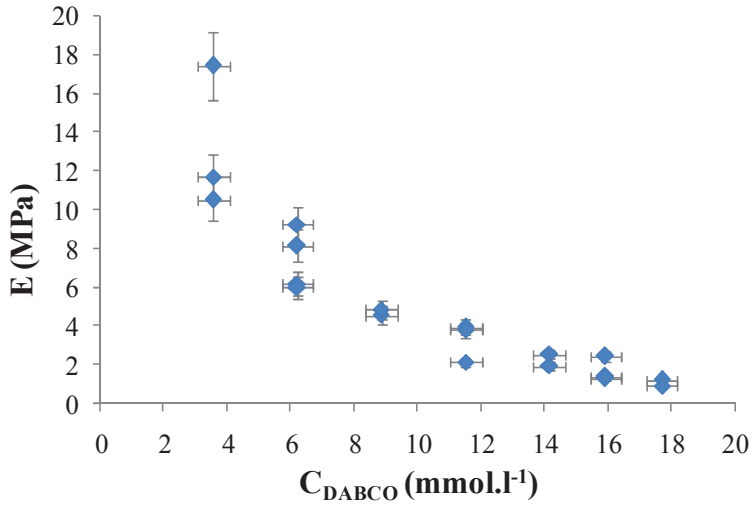


Figure IV-43 : Module de Young E mesuré par compression uniaxiale sur des aérogels de polyuréthane, en fonction de la concentration en DABCO.

Parallèlement, dans la zone élastique, comme on peut le voir sur la Figure IV-43, plus la concentration en DABCO est faible dans le sol de polyuréthane, plus le matériau final présente un module de Young important. On peut voir sur cette figure que la dispersion des résultats est plus grande aux faibles concentrations. Par exemple, E est compris entre 10,5 et 7,4 MPa pour des aérogels théoriquement identiques, obtenus à partir de C_{DABCO} de 3,5 mmol.l^{-1}. En effet, cela a été précédemment souligné, plus les concentrations sont faibles, plus l'erreur relative sur la quantité de matière introduite dans le sol de polyuréthane est grande et la dispersion des résultats importante.

IV. 4. 3. F. Comparaison entre les matrices de polyuréthane et de silice

Grâce aux caractérisations effectuées sur les matrices à base de silice (*cf.* Chapitre III) ou de polyuréthane, pour des matériaux élaborés dans un milieu réactionnel comportant de l'acétonitrile, on peut comparer − en vue de l'étape d'hybridation à venir − les propriétés thermiques et mécaniques de ces deux types de matrice, sous forme monolithique.

Dans ce cadre, on peut comparer les propriétés mécaniques d'un aérogel de silice superisolant représentatif à 0,12 g.cm^{-3}, constitutif de la matrice minérale à hybrider, et des aérogels de polyuréthane (PU) de deux masses volumiques apparentes caractéristiques. L'aérogel de polyuréthane « initial » à ρ = 0,12 g.cm^{-3} correspond à la concentration en DABCO dite « de référence » à 17,7 mmol.l^{-1} et l'aérogel de polyuréthane « optimisé » à ρ = 0,18 g.cm^{-3} correspond à une concentration en DABCO plus faible, à 6,2 mmol.l^{-1} pour laquelle la conductivité thermique minimale a été obtenue. La Figure IV-44 ci-dessous présente les courbes contrainte-déformation dans leur ensemble à gauche ainsi que l'agrandissement de la première partie de ces courbes (pointillés bleus) à droite.

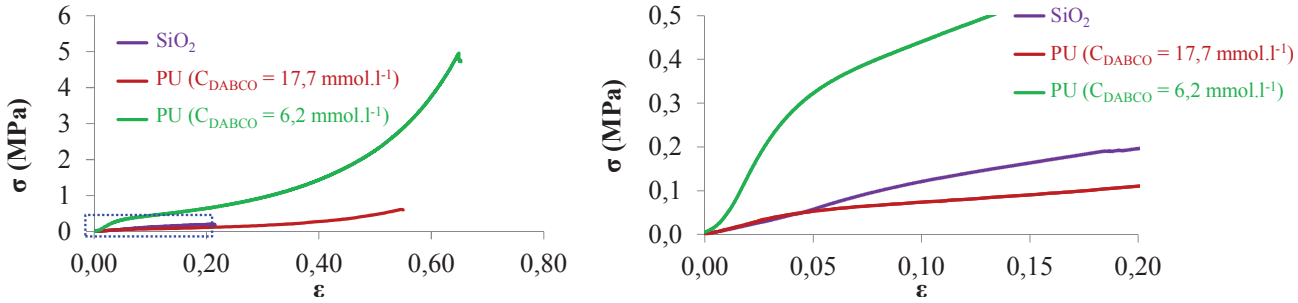


Figure IV-44 : Comparaison des courbes de contrainte-déformation mesurées par compression uniaxiale pour l'aérogel de polyuréthane "initial" (ρ = 0,12 g.cm^{-3} en rouge), l'aérogel de polyuréthane "optimisé" (ρ = 0,18 g.cm^{-3} en vert) et l'aérogel de silice retenu pour l'hybridation (ρ=0,11 g.cm^{-3} en violet), avec zoom sur la gamme de déformation [0-20 %] à droite.

Le Tableau IV-15 ci-dessous résume les performances thermiques et mécaniques de ces 3 types d'aérogels.

	λ W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	E MPa ± 10 %	n	$\varepsilon_{él}$ % ± 10 %	$\sigma_{él}$ MPa ± 10 %	ε_r % ± 10 %	$\sigma_{22\%}$ MPa ± 10 %	$W_{22\%}$ J.m^{-3} ± 10 %
Silice	0,012	0,11	1,5	3,6 [48]	8,3	0,10	22	0,20	0,025
Polyuréthane "initial"	0,024	0,12	1,2	3,7	3,5	0,04	-	0,14	0,020
Polyuréthane "optimisé"	0,018	0,18	7,8		12,8	0,34	-	0,63	0,086

Tableau IV-15 : Propriétés mécaniques de l'aérogel de silice de référence et des aérogels de polyuréthane « optimisé » et « initial » obtenues grâce à l'essai de compression uniaxiale, avec :

- **λ la conductivité thermique de monolithes en conditions ambiantes, mesurés par microfluxmétrie,**
- **ρ la masse volumique apparente,**
- **E le module de Young,**
- **n puissance de la relation liant E et ρ,**
- **$\varepsilon_{él}$ la déformation à la limite élastique et $\sigma_{él}$ la contrainte à la limite élastique,**
- **ε_r la déformation à la rupture de l'aérogel de silice,**
- **$\sigma_{22\%}$ la contrainte et $W_{22\%}$ l'énergie absorbée par unité de volume par le matériau à 22 % de déformation.**

Il est très important de souligner que dans le cas de l'aérogel de silice, la déformation à 22 % correspond à la rupture de l'échantillon, tandis que pour sa part, l'aérogel de polyuréthane peut supporter une déformation bien plus importante sans se briser. Les propriétés des échantillons sont donc comparées ici à la limite élastique ($\varepsilon_{él}$ et $\sigma_{él}$) et à 22 % de déformation, même s'il est plus courant de parler des caractéristiques (contrainte et énergie spécifique absorbée) à 50 % de déformation pour les échantillons de polyuréthane.

In fine, on voit donc que la conductivité thermique (dans les conditions ambiantes) de l'aérogel de silice monolithique étant de l'ordre de 0,012 W.m^{-1}.K^{-1}, ce matériau reste nettement plus isolant que l'aérogel de polyuréthane « optimisé » (0,018 W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001).

IV. 4. 3. G. Conclusions partielles

Les résultats obtenus montrent que la concentration de catalyseur est un paramètre sol-gel clef, qui gouverne l'évolution sensible de la morphologie des gels, notamment sous l'effet de l'évolution des retraits volumiques

de synérèse. La variation de ce paramètre de formulation impacte aussi bien la cinétique réactionnelle que les caractéristiques texturales et les propriétés d'usage de l'aérogel de polyuréthane que sont ici la conductivité thermique et les propriétés mécaniques en compression. Il s'agit d'un paramètre aisé à contrôler qui permet d'améliorer significativement les propriétés d'usage du matériau, tout en ralentissant la cinétique réactionnelle à un niveau plus acceptable pour des développements ultérieurs. Il s'agit à présent de tenter de comprendre comment la synthèse sol-gel elle-même influence la texture interne de l'aérogel de polyuréthane.

IV. 4. 4. Corrélations et discussion

IV. 4. 4. A. Considérations sur l'impact de la concentration en catalyseur sur la texture interne

L'évolution des caractéristiques texturales des aérogels de polyuréthane avec la concentration de catalyseur en solution est vraisemblablement liée à une modification des mécanismes d'agrégation à l'œuvre lors de la formation du gel. On rappelle que de manière générale, les différentes réactions possibles entre les groupements –NCO et –OH ainsi que les cinétiques réactionnelles associées dépendent d'un certain nombre de paramètres, tels que la nature et la concentration relative des réactifs (dont dépend directement le taux de réticulation), la nature du solvant, la nature et la concentration du catalyseur, la température, … Dans le cas présent, c'est le paramètre catalytique qui varie.

Il a été montré dans la partie précédente que l'augmentation de la concentration de DABCO en solution entrainait une diminution de la masse volumique apparente, un déplacement de la distribution de taille de pore vers le domaine macroporeux avec apparition de « grands » mésopores observables au MEB et l'apparition de clusters de particules. La diminution du retrait volumique peut permettre d'expliquer en partie la présence de ces « grands » macropores mais pas nécessairement l'apparition des clusters. Un autre phénomène est donc très probablement à la base de cette évolution texturale marquée.

Lors de la formation d'un réseau polyuréthane, la différence de réactivité entre les groupements isocyanates du p-MDI revêt une grande importance. En particulier, la réactivité des 2ème ou 3ème groupements –N=C=O (*cf.* Figure IV-2) est généralement réduite une fois que le premier –N=C=O a réagi avec un groupement hydroxyle (-OH) pour former une liaison uréthane [275]. L'évolution de la concentration en catalyseur peut jouer sur cette réactivité ainsi que sur la sélectivité de la réaction des liaisons uréthanes, en fonction d'un très grand nombre de paramètres.

Dans le cas présent, lorsque la concentration C_{DABCO} augmente significativement, l'apparition des clusters observés au MEB (*cf.* Figure IV-35, micrographie à 18 mmol.l^{-1}) laisse penser que les différents groupements –N=C=O peuvent réagir de façon quasi simultanée. La création de ces objets solides « de plus grande dimension caractéristique » peut par essence entraîner l'apparition d'un réseau plus macroporeux. Les clusters ainsi générés sont par nature rigides et peu mobiles (en comparaison d'objets plus fibreux par exemple) et sont séparés entre eux par des dimensions poreuses significatives. Les groupements réactifs résiduels (*i.e.* n'ayant pas réagi au seuil de gélification) ne peuvent donc réagir qu'à l'intérieur de ces agrégats de clusters. Une fois le point de gélification atteint, le gel de polyuréthane est donc susceptible de se contracter avec moins d'ampleur lors de la phase de vieillissement (*i.e.* durant l'étape dite de synérèse) que des gels obtenus dans des conditions catalytiques moins sévères.

A contrario, à plus faibles concentrations en DABCO, l'absence de clusters laisse penser que les objets solides générés au seuil de gélification sont plus allongés (plus forte réactivité des 1er groupements –N=C=O). Ces objets sont par nature plus flexibles que des chaînes polymériques courtes. Ainsi, les groupements n'ayant pas réagi dans un premier temps, restent mobiles plus longtemps et peuvent réagir entre « filaments »[134] durant l'étape de vieillissement. Les réactions de synérèse peuvent alors conduire à un retrait volumique nettement plus marqué faisant notamment disparaitre les grands macropores observables sur les clichés MEB des échantillons synthétisés à de fortes concentrations en DABCO.

Il ne s'agit bien entendu à ce stade que d'hypothèses qu'il conviendrait de vérifier dans le cadre d'une étude postérieure.

IV. 4. 4. B. Impact de la concentration en catalyseur sur la conductivité thermique

L'évolution « en cloche » de la conductivité thermique avec la concentration de catalyseur (Figure IV-40) est tout à fait cohérente au vu de l'impact de cette dernière sur la texture interne des matériaux, tout particulièrement sur la masse volumique (Figure IV-33) et la distribution de taille de pore (Figure IV-38).

Lorsque la concentration en catalyseur augmente, la masse volumique apparente des aérogels de polyuréthane diminue et la taille de pores caractéristique augmente. Le premier phénomène participe à la diminution de la contribution du squelette au transfert thermique (*i.e.* la conduction solide). Le second a au contraire tendance à faire croitre la contribution du réseau poreux (*i.e.* la conduction gazeuse). On pourrait également ajouter schématiquement ici que le second phénomène a également une certaine tendance à faire croitre la contribution radiative. L'optimum obtenu ici pour un aérogel de masse volumique de 0,18 g.cm^{-3}, correspondant à C_{DABCO} = 6 mmol.l^{-1}, est le fruit de la compétition de ces deux phénomènes antagonistes.

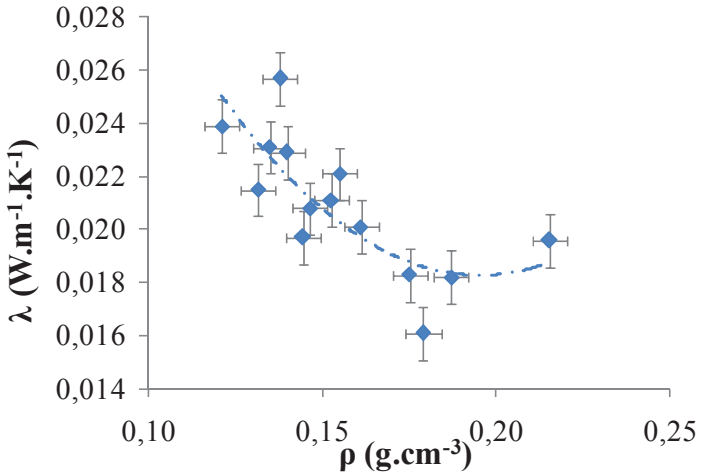


Figure IV-45 : Conductivité thermique λ mesurée par méthode micro-fluxmétrique (dans les conditions ambiantes) d'aérogels de polyuréthane synthétisés dans un milieu ATD en fonction de la masse volumique apparente, mesurée par pycnométrie à poudre.

La masse volumique apparente est, comme très souvent dans la littérature concernée, le paramètre clé avec lequel on peut corréler un grand nombre de propriétés macroscopiques. La Figure IV-45 montre ainsi clairement que la conductivité thermique est dépendante de la masse volumique apparente, de façon tout à fait

[134] De type « colliers de perles ».

classique pour les poreux en général et les matériaux aérogels en particulier [39]. Cette illustration pourra − dans le cadre de travaux ultérieurs − d'abaque auquel se référer pour comparer ces résultats avec ceux de la bibliographie.

IV. 4. 4. C. Impact de la concentration en catalyseur sur le comportement mécanique en compression uniaxiale

Comportement mécanique dans la zone de déformation élastique

Evolution du module de Young

Afin de caractériser l'évolution du comportement mécanique de l'échantillon dans la zone de déformation élastique (ici jusqu'à ε = 0,03), on a tracé le module de Young en fonction de la masse volumique apparente de l'aérogel de polyuréthane (Figure IV-46).

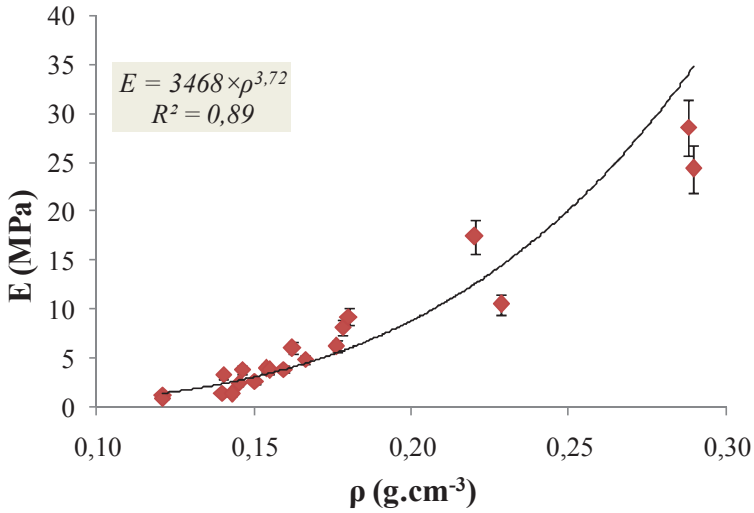


Figure IV-46 : Module de Young E caractérisé par compression uniaxiale, en fonction de la masse volumique apparente d'aérogels de polyuréthane synthétisés en milieu ATD.

On observe clairement une loi en puissance, de type :

$$\mathbf{E = a \times \rho^n} \qquad \text{Équation IV-9}$$

avec a = 3468 et n = 3,7.

Evolution de la limite élastique

Les courbes présentées sur la Figure IV-47 représentent l'évolution des caractéristiques à la limite d'élasticité du matériau en fonction de sa masse volumique apparente.

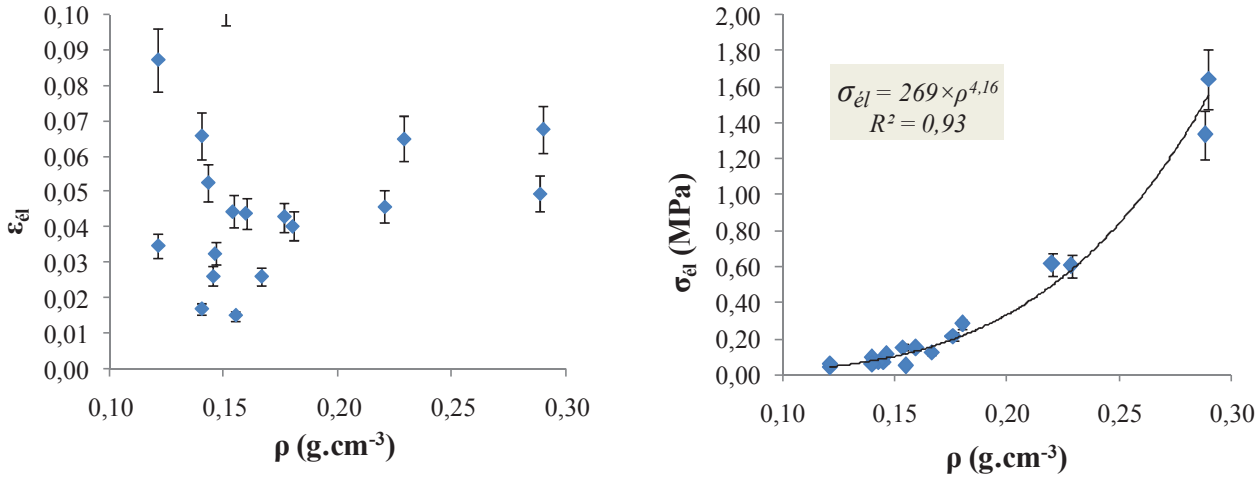


Figure IV-47 : Déformation $\varepsilon_{él}$ et contrainte $\sigma_{él}$ à la limite élastique des aérogels de polyuréthane synthétisés en milieu ATD en fonction de leur masse volumique apparente.

On remarque que la déformation à la limite d'élasticité du matériau ne suit pas de tendance claire en fonction de la masse volumique. On peut simplement relever qu'elle est globalement comprise entre 2 et 7 % de déformation. Cependant, étant donné la relation entre déformation et contrainte à la limite d'élasticité (qui découle directement du module de Young), on remarque que la contrainte à la limite d'élasticité suit, tout comme le module de Young, une loi en puissance de type :

$$\sigma_{él} = b \times \rho^{m} \qquad \text{Équation IV-10}$$

avec b = 269 et m = 4,2.

Comparaison avec d'autres aérogels

Grace à ces lois de puissance, on peut comparer le comportement mécanique de nos aérogels de polyuréthane avec les caractéristiques d'autres matrices aérogels étudiées dans la littérature, en compression uniaxiale. Quelques résultats de la littérature sont présentés à cet effet dans le Tableau IV-16 et la Figure IV-48 pour des plages de masse volumique tout à fait proches.

La valeur de l'exposant *n* de la loi de puissance que l'on a établie à 3,7 est cohérente avec la valeur trouvée dans la littérature pour les aérogels de polyuréthane [43]. On notera également qu'il s'agit d'une valeur assez élevée par rapport à celles obtenues pour d'autres types d'aérogels organiques. Cela signifie qu'en augmentant la masse volumique de notre aérogel de polyuréthane, on peut rapidement augmenter son module de Young et donc sa rigidité et sa capacité à résister à une contrainte mécanique. Par contre, dans la gamme de masses volumiques « faibles » (entre 0,10 et 0,20 g.cm^{-3}) correspondant à un matériau superisolant, le module de Young obtenu demeure assez faible par rapport à ces autres aérogels organiques (RF, cellulose nano-fibrillée et polyurée, matrice organique qui ressort du lot).

	n	[ρ] g.cm^{-3}
Polyuréthane de cette étude	3,7	[0,12-0,28]
Polyuréthane [43]	3,7	[0,09-0,76]
Polyurée [117]	1,6	[0,07-0,55]
Résorcinol-Formaldéhyde [53]	2,9	[0,08-0,30]
Cellulose nano-fibrillée [276]	2,2	[0,014-0,11]
Silice [48]	3,6	[0,04-0,36]

Tableau IV-16 : Puissance n de la relation liant E et ρ, [ρ] gamme de masse volumique sur laquelle la loi de puissance a été établie, pour les différents aérogels concernés.

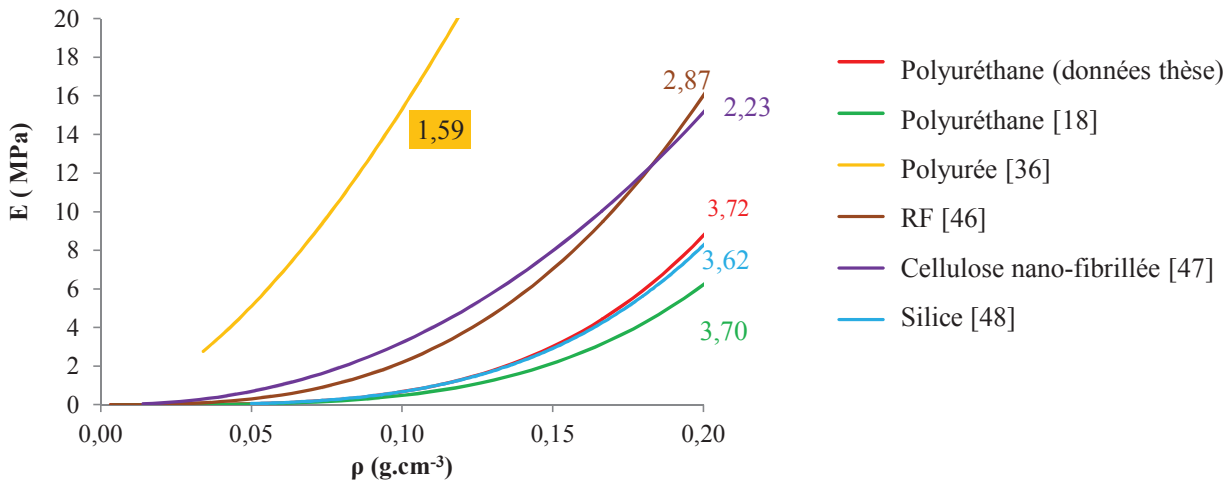


Figure IV-48 : Evolution du module de Young en fonction de la masse volumique pour différents aérogels (les données sont présentées sous forme de courbes de tendances afin de simplifier la comparaison).

Par ailleurs, on soulignera également que les aérogels de polyuréthane de cette étude se situent sur une même tendance que certains aérogels de silice recensés dans la littérature, qui se distinguent tout de même par un comportement mécanique plus fragile et qui présentent généralement une déformation à la rupture limitée à 30 %.

Comportement mécanique dans la zone de déformation plastique

Afin de caractériser l'évolution du comportement mécanique des échantillons de polyuréthane dans la zone de déformation plastique, on trace ici la contrainte et l'énergie absorbée par le matériau à 50 % de déformation, en fonction de la masse volumique apparente des aérogels (Figure IV-49).

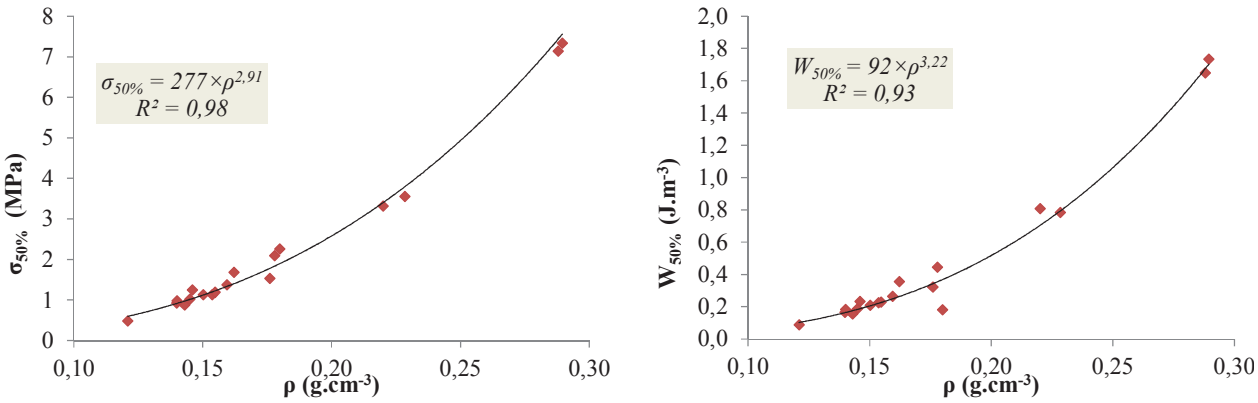


Figure IV-49 : Contrainte $\sigma_{50\%}$ et énergie absorbée par le matériau $W_{50\%}$ à 50 % de déformation en fonction de la masse volumique apparente d'aérogels de polyuréthane synthétisés en milieu ATD.

Ces deux courbes suivent également une évolution en fonction de la masse volumique apparente selon des lois de puissance. Pour la contrainte $\sigma_{50\%}$, la valeur de la puissance est de 2,9, tandis que cette valeur est de 3,2 pour l'énergie absorbée par le matériau. On voit donc que lorsque l'aérogel de polyuréthane se densifie, son comportement mécanique devient à la fois plus rigide et plus tenace : l'échantillon se déforme moins facilement sous la contrainte et il peut absorber une énergie plus grande lors de sa déformation.

IV. 4. 4. D. Relation entre performances thermique et mécanique

Etant donné la loi en puissance liant la masse volumique apparente et les caractéristiques mécaniques caractérisées, en particulier le module de Young, on peut tracer sur la Figure IV-50 la conductivité thermique des échantillons caractérisés en fonction du module de Young, calculé à partir de la relation semi-expérimentale $E=a\times\rho^{n}$ (voir Figure IV-46).

On observe globalement que l'augmentation du module de Young va de pair avec la baisse de la conductivité thermique, jusqu'à atteindre un minimum compris entre 0,016 et 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un module E de l'ordre de 8 MPa ± 1. Cela est tout à fait prometteur dans la mesure où l'on cherche à élaborer ici un matériau présentant un meilleur compromis thermomécanique que la matrice de polyuréthane initiale. Par contre, lorsque le module E dépasse une valeur de l'ordre de 9 MPa, correspondant à une masse volumique apparente supérieure à 0,20 $g.cm^{-3}$, la conductivité thermique remonte puis dépasse 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui est la limite que nous nous étions implicitement fixée pour la matrice organique.

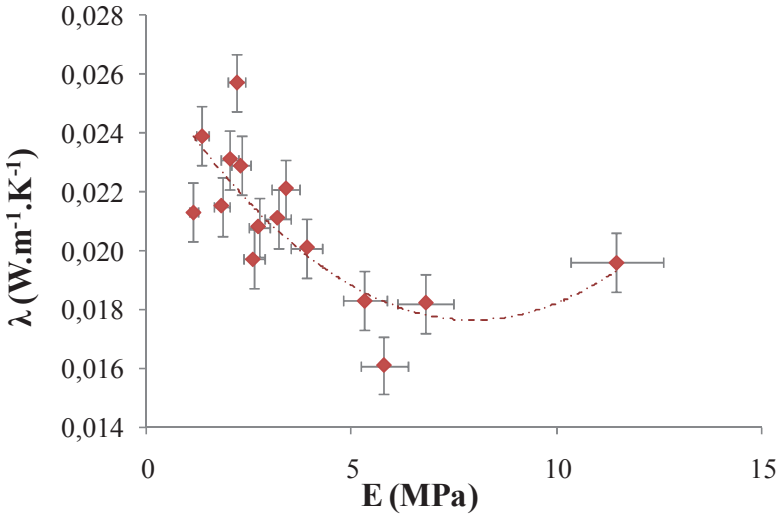


Figure IV-50 : Evolution de la conductivité thermique d'aérogels de polyuréthane synthétisés dans un milieu ATD en fonction du module de Young, calculé à partir de la masse volumique apparente selon la loi de puissance identifiée expérimentalement.

Conclusions

Cette étude a été menée avec pour objectif l'élaboration d'une matrice organique présentant un bon compromis thermo-mécanique, dans la perspective de la mise en place d'une chaîne d'hybridation entre matrices minérale et organique. Pour ce faire, des aérogels de polyuréthane ont été élaborés et caractérisés afin de déterminer leurs propriétés (morphologiques, structurales, texturales, thermiques et mécaniques).

Dans un premier temps, des aérogels ont été élaborés selon une formulation de référence. On a alors vérifié que le passage d'un milieu réactionnel composé d'acétone et de diméthylsulfoxyde à 75 / 25 $\%_{vol}$ vers un milieu réactionnel composé d'acétonitrile, de tétrahydrofurane et de diméthylsulfoxyde (milieu appelé ATD), plus compatible avec la chaîne d'hybridation envisagée, permettait d'obtenir des aérogels de polyuréthane avec des propriétés thermiques et mécaniques similaires à la matrice originelle.

Dans un deuxième temps, on a fait varier l'un des paramètres clefs de la formulation sol-gel, la concentration en catalyseur (ici, le « DABCO TMR »). Cette étude paramétrique a permis de réduire significativement la cinétique réactionnelle, avec un temps de gélification passant de 1,2 à 20 min. Cette modification s'est accompagnée d'une modification non négligeable de masse volumique apparente. Une étude « poussée » portant sur les caractéristiques texturales, thermiques et mécaniques de ces aérogels a alors été réalisée. On a ainsi pu montrer qu'un aérogel de polyuréthane élaboré à partir d'un sol comportant une concentration en DABCO identifiée comme « optimale » de 6 $mmol.l^{-1}$, présentait une masse volumique apparente de 0,18 $g.cm^{-3}$, une texture poreuse relativement fine et une conductivité thermique très basse (0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$). De plus, les propriétés mécaniques de ces aérogels sont bien supérieures à celles des aérogels de polyuréthane plus légers, *i.e.* les matrices « originelle » (synthétisée en milieu acétone/DMSO) et « initiale » (synthétisée en milieu ATD en maintenant les paramètres sol-gel « de référence » constants). Par le biais d'une division par 3 de la concentration en catalyseur par rapport à la formulation initiale, on a ainsi amélioré très sensiblement à la fois les propriétés thermiques et mécaniques de ce matériau et sa cinétique réactionnelle. Parallèlement, de premières hypothèses réactionnelles ont été formulées pour expliquer l'évolution de la texture interne des aérogels de polyuréthane avec la concentration de catalyseur. Le travail réalisé dans cette partie montre donc clairement que nous avons abouti à la synthèse d'une matrice polyuréthane superisolante mécaniquement plus résistance que la silice superisolante dont nous souhaitons renforcer les propriétés mécaniques. L'utilisation de cette matrice organique est donc tout à fait pertinente pour engager l'étape d'hybridation envisagée.

Enfin, on note parallèlement qu'avec l'aérogel de polyuréthane « optimisé », on obtient des caractéristiques mécaniques significativement supérieures à celles de l'aérogel de silice « de référence ». Le module de Young est bien supérieur, ainsi que les contraintes à la limite élastique et à 22 % de compression, ce qui permet à ce matériau organique d'être plus résistant à la déformation que son homologue minéral et de répondre positivement aux objectifs que nous nous sommes fixés dans cette partie. De plus, on souligne à nouveau que, contrairement au superisolant silicique, cette matrice organique peut continuer à se déformer au lieu de se briser, ce qui devrait contribuer après hybridation à améliorer la résistance mécanique du superisolant à base de silice.

Chapitre V : Elaboration d'aérogels hybrides à base de silice et de polyuréthane

V. Elaboration d'aérogels hybrides à base de silice et de polyuréthane

Introduction **236**

V. 1. **Etude des composites à base d'aérogels de silice et de polyuréthane** **236**
V. 1. 1. Procédé d'élaboration 236
V. 1. 2. Caractérisations 238
V. 1. 2. A. Analyse physico-chimique 238
Composition volumique 238
Analyse par spectroscopie FTIR 239
Surface spécifique 241
V. 1. 2. B. Performance thermo-mécanique des échantillons composites 242
Caractérisation mécanique par compression uniaxiale 242
Conductivité thermique en régime permanent 243
Représentation simplifiée de la conductivité thermique dans les échantillons composites 244
V. 1. 3. Etude de l'interface entre les phases minérale et organique 246
V. 1. 3. A. Observations par microscopie électronique à balayage (MEB) 246
V. 1. 3. B. Observation par tomographie RX 247

V. 2. **Synthèse d'une interface intime entre silice et polyuréthane** **249**
V. 2. 1. Démarche d'hybridation mise en place 249
V. 2. 1. A. Grandes lignes du procédé retenu 249
V. 2. 1. B. Modifications préliminaires apportées au protocole d'hybridation 251
Principaux paramètres d'élaboration de la matrice de silice fonctionnalisée 251
Intérêt de l'emploi d'acétonitrile dans la perspective d'intensification du procédé d'hybridation 252
V. 2. 2. Fonctionnalisation du gel silicé avec un agent de couplage 253
V. 2. 2. A. Elaboration d'une matrice de silice à base de P75E20 et d'APTES 253
Rappels sur l'agent de couplage : l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) 253
Description du procédé de synthèse 254
Résumé de la formulation 255
V. 2. 2. B. Influence de la formulation du F-gel 256
Cinétique de gélification 256
Evolution de la synérèse 257
V. 2. 2. C. Aérogel de silice fonctionnalisé $-NH_2$ 258
Aspect, retrait et masse volumique des F-aérogels de silice obtenus à l'issue du séchage supercritique 258
Analyse des F-aérogels de silice par spectroscopie FTIR 259
V. 2. 3. Fonctionnalisation d'une matrice de silice par greffage p-MDI 261
V. 2. 3. A. Procédé de greffage de groupements –NCO à la surface des F-gels 261
V. 2. 3. B. Tests de greffage à fortes concentrations en p-MDI 262
V. 2. 3. C. Ajustement de la concentration en p-MDI 263
Détermination théorique de la concentration de groupements $-NH_2$ 263
Détermination expérimentale de la concentration de groupements $-NH_2$ 264
Calcul de la concentration stœchiométrique en p-MDI 266
V. 2. 3. D. Etude de l'impact du ratio $-NCO/-NH_2$ 267
Impact sur la masse volumique apparente 267

Impact sur la structure chimique 268
Remarque : Tests d'hybridation entre polyuréthane et gels de silice avec greffage p-MDI et sans APTES 270
V. 2. 4. Propriétés des matrices de silice fonctionnalisées 271
V. 2. 4. A. Caractéristiques morphologiques et texturales 271
Observation MEB 271
Masse volumique du squelette solide et volume poreux 272
Surface spécifique 273
Distribution de taille de pores 273
Récapitulatif des caractéristiques texturales étudiées 275
V. 2. 4. B. Propriétés d'usage 276
Conductivité thermique 276
Comportement mécanique en compression uniaxiale 276
Reprise hydrique 277
Récapitulatif des propriétés d'usage étudiées 277
V. 2. 5. Interface entre la silice fonctionnalisée et la matrice polyuréthane 279
V. 2. 5. A. Elaboration d'un hybride présentant une interface minérale-organique cohésive 280
Procédure expérimentale 280
Echantillons hybrides obtenus 280
V. 2. 5. B. Observation de la zone interfaciale par MEB 281
V. 2. 5. C. Etude de la zone interfaciale par analyse XPS 282
Analyse de la composition le long d'un axe perpendiculaire à l'interface silice/polyuréthane 283
Analyse de la composition de la phase de polyuréthane 284
V. 2. 5. D. Tests comparatifs de greffage sur des gels non fonctionnalisés 285
Test d'hybridation en l'absence de toute fonctionnalisation préalable 285
Test d'hybridation entre polyuréthane et F-gel sans greffage –NCO 285

V. 3. Etude de faisabilité d'un superisolant thermique hybride à base de silice et de polyuréthane sol-gel 287
V. 3. 1. Stratégie basée sur l'élaboration d'un matériau architecturé à base de *blankets* de silice fonctionnalisés 287
V. 3. 1. A. Observation de la macroporosité par microscopie MEB 287
V. 3. 1. B. Etude fine de la macroporosité du *blanket* 288
Imprégnation d'un blanket de silice par un sol de polyuréthane 288
Etude de la macroporosité des blankets de silice par tomographie X 289
Evaluation des différentes proportions volumiques 290
V. 3. 2. Elaboration de matériaux architecturés à base de lits de silice granulaires fonctionnalisés 291
V. 3. 2. A. Premiers essais d'hybridation 291
Paramètres d'élaboration 291
Observations mécaniques 292
V. 3. 2. B. Ajustement du procédé d'élaboration initial 292
Adaptation de la concentration en p-MDI du bain de greffage 292
Adaptation des concentrations de réactifs dans le sol de polyuréthane 294
V. 3. 2. C. Matériaux hybrides élaborés selon le procédé modifié 297
Procédé d'élaboration prenant en compte la mise en forme de la matrice minérale 297
Aérogels hybrides obtenus à l'issue du séchage supercritique 297
Conductivité thermique 298
Caractéristiques mécaniques 299

Conclusions 301

Introduction

Cette dernière partie de l'étude a pour objectif d'évaluer des matériaux multiphasiques élaborés à partir d'une phase de silice de conductivité thermique extrêmement basse mais mécaniquement fragile et d'une phase de polyuréthane significativement plus résistante aux contraintes mécaniques tout en étant très isolante.

Dans un premier temps, ces deux phases sont couplées sous forme de matériaux que l'on appelle ici des « composites », à partir d'un lit granulaire de silice sec et hydrophobe sur lequel est coulé le sol de polyuréthane. Ce type d'échantillon est formé à partir de lits minéraux de différentes granulométries. Ces matériaux sont évalués sous l'angle de la performance thermo-mécanique et les valeurs mesurées sont comparées *via* des modèles − très simplifiés − aux valeurs théoriques tenant compte des proportions volumiques de chacune des phases constituant le matériau composite. L'interface entre polyuréthane et silice est ensuite observée par MEB et étudiée par tomographie RX.

Un procédé d'élaboration comportant une modification chimique de la phase de silice *via* deux étapes de fonctionnalisation est mis en place dans un deuxième temps, afin d'élaborer un matériau que l'on appelle « hybride » dans le cadre de ce travail, matériau présentant une interface cohésive entre les phases de silice et de polyuréthane. Pour ce faire, le gel de silice est tout d'abord formé à partir d'un sol comportant un agent de couplage, pour former une matrice co-condensée de type *Ormosil* présentant des groupements amines à la surface des pores. La deuxième étape de fonctionnalisation a pour objectif de greffer des molécules comportant des groupements isocyanates, afin de former une couche dite « d'accroche ». Les aérogels obtenus par séchage au CO_2 supercritique à l'issue de chacune des étapes de fonctionnalisation sont caractérisés, notamment pour déterminer leur conductivité thermique et les caractéristiques mécaniques de la phase de silice qui a pour vocation de remplacer alors l'aérogel de silice de référence étudié précédemment. La couche d'accroche doit permettre de former des liaisons covalentes avec la phase de polyuréthane en formation autour du gel de silice. Un matériau hybride composé d'une phase de silice et d'une phase de polyuréthane liées entre elles par des liaisons covalentes, fortes, doit ainsi être formé.

In fine, deux types de mise en forme sont évalués pour ce matériau hybride. Des renforts fibreux sont envisagés dans un premier temps. Pour cela, il importe que les *blankets* dont il est question ici comportent des macropores connectés, en taille et en nombre suffisants pour permettre la diffusion du sol de polyuréthane en formation dans l'échantillon. Dans un second temps, des essais comportant le gel de silice fonctionnalisé sous forme de lit granulaire couplé à la phase de polyuréthane sont mis en œuvre.

V. 1. Etude des composites à base d'aérogels de silice et de polyuréthane

Sur la base des travaux menés sur les matrices de polyuréthane et de silice, des échantillons dits « composites », c'est-à-dire ne présentant *a priori* pas de liaisons fortes entre matrices organique et minérale, ont été élaborés et leurs principales caractéristiques ont été déterminées.

V. 1. 1. Procédé d'élaboration

Les étapes du procédé d'élaboration d'échantillons composites silice-polyuréthane, à partir d'un lit granulaire d'aérogels de silice sec hydrophobe, imprégné après séchage par le sol de polyuréthane, sont énumérées sur la Figure V-1. Pour chacune des deux phases, les conditions d'élaboration du gel correspondent aux matériaux

« optimaux » identifiés lors des chapitres III et IV. Les phases d'échange de solvant des gels de silice et de polyuréthane par de l'acétonitrile sont également identiques à celles indiquées dans les chapitres précédents.

Le gel de silice est élaboré de manière à obtenir un lit granulaire isolant (*cf.* p. 155 Chapitre III). Le solvant employé est l'acétonitrile, le précurseur de silice P75E20 et le catalyseur NH_4OH. Les proportions entre acétonitrile, P75E20, NH_4OH et eau distillée restent inchangées par rapport à la formulation de référence. Le gel de silice subit le retrait volumique dû au vieillissement puis est soumis au traitement de silylation (indifféremment avec HMDSO ou HMDZ). Le 1er séchage peut alors être évaporatif[135], il permet d'obtenir un lit granulaire de silice hydrophobe, de tailles de granules majoritairement comprises entre 1 et 4 mm (*cf.* distribution granulométrique Figure III-32). Ce lit granulaire est ensuite placé dans un moule, avec une épaisseur de lit granulaire aussi uniforme que possible, et tassé par « tapements » répétés pour réduire la fraction macroporeuse intergranulaire. La masse volumique apparente moyenne de ce lit granulaire est de 0,09 $g.cm^{-3}$ après tassement.

Le sol de polyuréthane est élaboré dans le milieu ATD[136], les concentrations en réactifs (p-MDI + pentaérythritol à 45 $g.l^{-1}$) ainsi qu'en catalyseur (DABCO à 6 $mmol.l^{-1}$) restant inchangées par rapport à la formulation qui correspond à l'optimum thermo-mécanique identifié dans le chapitre IV. Après agitation mécanique durant 1,5 min, le sol de polyuréthane est coulé sur le lit granulaire tassé jusqu'à l'affleurement de la surface libre du lit minéral[137]. Après un recouvrement par de l'acétonitrile, il est observé que le gel de polyuréthane situé autour des grains de silice subit un retrait volumique. Après des échanges de solvant avec de l'acétonitrile, l'échantillon composite est séché par voie supercritique, avec l'acétone comme solvant de recouvrement dans l'autoclave.

On peut remarquer que dans le cas de ces échantillons composites, l'emploi d'acétonitrile comme solvant commun entre les deux matrices n'apporte pas d'avantage du point de vue de l'intensification du procédé, puisque ce solvant est éliminé de la phase minérale avant le liantage par la phase de polyuréthane. Par contre, il est nécessaire d'employer ce solvant pour des raisons de comparaisons avec les matériaux hybrides présentés plus loin dans ce chapitre.

Par ailleurs, des échantillons composites sont également élaborés à partir de lits granulaires commerciaux, les Isogels® (PCAS Enersens)[138], de diverses granulométries. Il s'agit également de matériaux hydrophobes et leur conductivité thermique sous forme de lit granulaire non tassé – d'environ 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$ – se rapproche de la valeur mesurée sur les lits granulaires élaborés lors de cette étude (0,022 $W.m^{-1}.K^{-1}$). L'utilisation de ces lits granulaires permet d'évaluer l'intérêt d'un composite élaboré de manière relativement simple, à partir d'une matrice de silice dont les propriétés sont proches de celles des aérogels de silice que l'on a élaboré auparavant. Tous les lits granulaires sont dégazés durant 72 h en enceinte climatique, à 20 °C et 20 %HR afin d'éliminer l'eau éventuellement adsorbée à leur surface malgré la présence des greffons hydrophobes de type triméthysilyles.

---

[135] Séchage évaporatif en étuve à 140 °C durant 2h, suivi d'un étuvage à 20 °C et 20 % HR durant 48 h.

[136] Pour rappel, il s'agit d'un mélange des trois solvants acétonitrile/tétrahydrofurane/diméthylsulfoxyde (ATD) en proportions respectives de 30, 60 et 10 $\%_{vol}$.

[137] On rappelle que le temps de gélification du sol organique est de 7 min environ, ce qui doit garantir une imprégnation complète et uniforme des macroporosités intergranulaires du lit minéral.

[138] *http://www.enersens.fr/produits/*

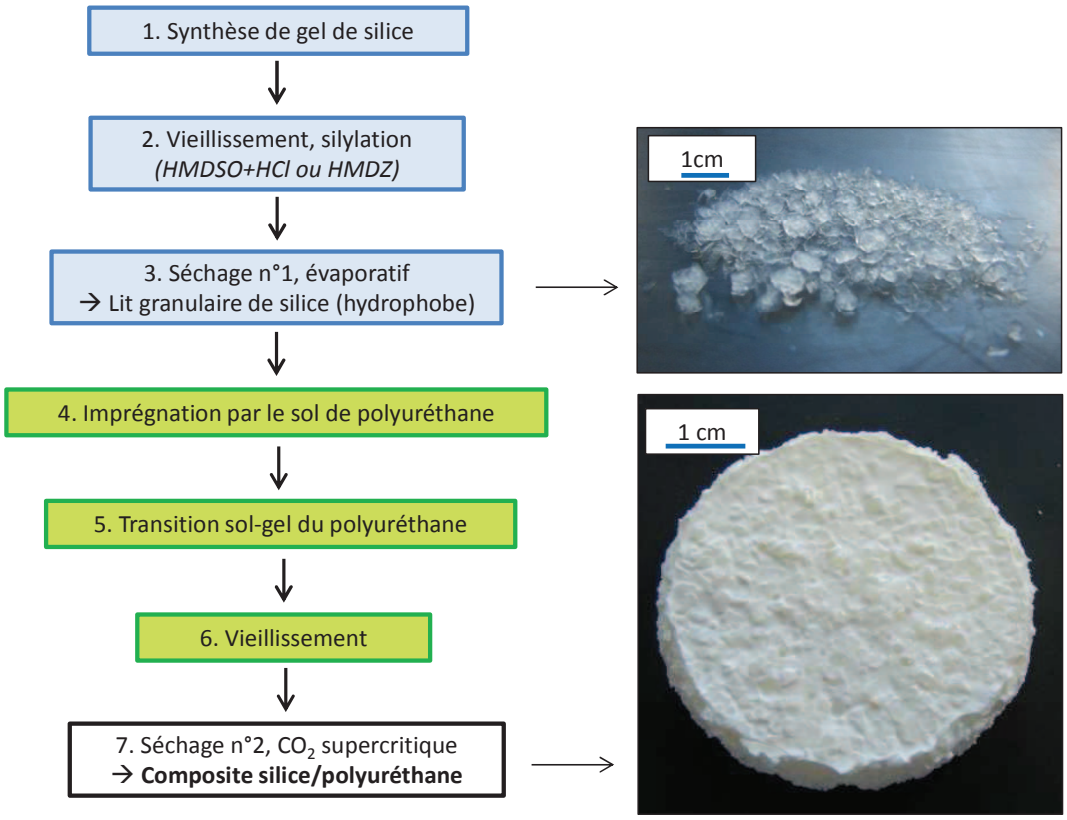


Figure V-1 : Schéma des principales étapes du procédé d'élaboration de composites formés de silice et de polyuréthane sol-gel.

V. 1. 2. Caractérisations

V. 1. 2. A. Analyse physico-chimique

Composition volumique

Les principales caractéristiques morphologiques des aérogels composites ont été mesurées selon des méthodes identiques à celles employées pour les aérogels de silice et de polyuréthane seuls.

La masse volumique apparente a été évaluée manuellement (mesures au pied à coulisse + pesée). La mesure par pycnométrie à poudre (Géopyc) nécessitant une fragmentation de l'échantillon, dégrade le matériau en fragments qui ne sont alors plus représentatifs de l'échantillon composite.

Les proportions volumiques respectives des phases de silice et de polyuréthane dans le composite sont ensuite calculées connaissant :

- la masse de lit granulaire désorbé, pesée précisément avant le couplage avec la phase de polyuréthane,
- le volume de l'enveloppe géométrique des granules composant le lit granulaire par pycnométrie à poudre, permettant d'en déduire la masse volumique de la phase de silice,
- la masse du composite final, permettant de calculer la masse de la phase polyuréthane présente après séchage par simple soustraction,

- le volume du composite final, permettant d'en déduire par soustraction le volume de la phase polyuréthane introduit dans l'échantillon composite. En l'absence d'informations complémentaires suffisamment précises, on présume ainsi du fait que la phase polyuréthane a empli la totalité de la porosité intergranulaire, sans imprégner la phase de silice en elle-même (porosité intragranulaire).

Les échantillons composites présentent en moyenne une masse volumique de 0,16 $g.cm^{-3}$ ± 0,03 pour des échantillons composés à environ 55 $\%_{vol}$ d'aérogel de silice et à 45 $\%_{vol}$ d'aérogel de polyuréthane[139]. Le retrait final observé macroscopiquement est faible par rapport au retrait volumique de la phase polyuréthane sans silice (70 $\%_{vol}$) car la phase de silice, représentant une proportion volumique élevée, a déjà subi le procédé d'élaboration dans son ensemble avant d'être incorporé à la phase de polyuréthane et on considère que son retrait volumique est quasi nul. Les résultats sont indiqués dans le Tableau V-1 ci-dessous, pour des mesures réalisées sur 7 échantillons.

	ρ $g.cm^{-3}$ ± 0,01	**$\chi_{vol}(SiO_2)$ % ± 5 %**	**τ_f % ± 10 %**
Intervalle	[0,14-0,21]	[47-66]	[20-35]
Moyenne	0,16	56 %	27 %

Tableau V-1 : Caractéristiques d'aérogels composites silice-polyuréthane (moyenne sur 7 échantillons), avec :
- **ρ la masse volumique apparente,**
- **$\chi_{vol}(SiO_2)$ la fraction volumique de la phase de silice dans l'échantillon,**
- **τ_f le retrait volumique final.**

On remarque une certaine dispersion des résultats mise en évidence par des intervalles assez larges, que ce soit en ce qui concerne la masse volumique ou les proportions volumiques des phases minérale et organique composant le matériau composite final. Cette dispersion peut être liée à la granulométrie du lit granulaire de silice employé. Les très gros grains d'aérogels de silice étant plus denses que les grains plus fins (*cf.* Figure III-32), les composites élaborés à partir d'un lit granulaire non tamisé s'avèrent plus denses. La proportion volumique de silice y est également plus élevée, l'empilement granulaire étant plus compact pour une granulométrie hétérogène.

Analyse par spectroscopie FTIR

Les échantillons composites ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge. Pour cela, un échantillon de taille « assez » grande (2 cm^3) a été intégralement réduit en poudre et mélangé, afin que l'analyse soit représentative des proportions macroscopiques des phases de silice et de polyuréthane présentes dans l'échantillon composite. On retrouve les pics observés précédemment sur les spectres des différentes phases caractérisées séparément.

La Figure V-2 permet de comparer l'allure des spectres IR d'un échantillon composite avec celles des spectres d'un aérogel de silice (hydrophobe) et de polyuréthane déjà analysés dans les chapitres III et IV précédents, tandis que le Tableau V-2 liste les nombres d'ondes relevés sur ces spectres pour les principaux pics.

[139] Ces proportions volumiques correspondent à des proportions massiques de 46 % pour la phase de silice et 54 % pour la phase de polyuréthane.

Nombre d'onde (cm^{-1})			
Composite SiO_2-PU	***Aérogel de silice***	***Polyuréthane***	**Liaison**
2950	*2960*	-	C−H
2915	-	*2918*	C−H uréthane
1715	-	*1717*	C=O de N−C=O uréthane
1599, 1515,1414	-	*1600, 1521, 1414*	C=C cycle aromatique
1312	-	*1314*	C−N de N−C=O uréthane
1256	*1255*	-	≡Si−C
1071	*1071*	-	≡Si–O–Si≡
- pic masqué	-	*1061*	C−O−C
- pic masqué	-	*1019*	C−C
846	*845*	-	≡Si−C
758	*757*	-	C−H

Tableau V-2 : Principales vibrations observées sur le spectre infrarouge d'aérogels composites, de silice et de polyuréthane.

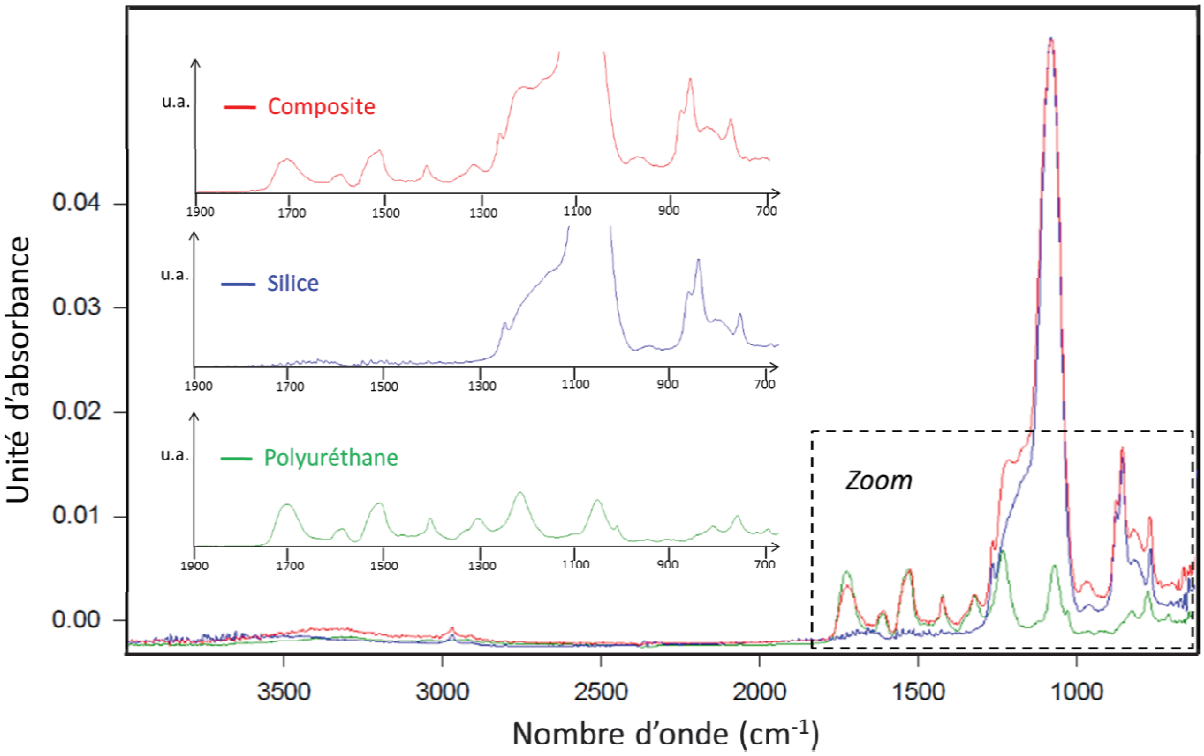


Figure V-2 : Superposition des spectres IR d'aérogels composites (en rouge), de silice (en bleu) et de polyuréthane (en vert).

On retrouve globalement sur le spectre IR de l'échantillon composite l'ensemble des pics correspondant à l'aérogel de polyuréthane et à celui de silice. Seuls quelques pics disparaissent, masqués par des pics correspondant à l'autre phase, en particulier des pics du polyuréthane masqués par le pic intense de la liaison

≡Si–O–Si≡, aux alentours de 1070 cm^{-1}. Les déplacements chimiques entre les pics du composite et les pics correspondants des deux phases isolées sont limités à quelques cm^{-1}. On peut donc considérer que la nature chimique de chacune des deux phases n'a pas été modifiée lors de l'élaboration du matériau composite.

Surface spécifique

Des isothermes de sorption d'azote ont été réalisés sur des échantillons composites (appareillage ASAP2020, Micromeritics). Les conditions de dégazage sont les mêmes que lors d'analyse des matrices de polyuréthane seules et ce, afin de ne pas dégrader l'échantillon par une température de dégazage trop élevée. La Figure V-3 présente deux isothermes obtenus dans ce cadre et permet de les comparer aux isothermes obtenus pour les aérogels de silice et de polyuréthane analysés isolément (respectivement tirets et pointillés gris).

Les allures des isothermes ainsi obtenus permettent de classer les composites dans la catégorie des matériaux mésoporeux, puisqu'ils sont de type IV, avec une boucle d'hystérèse dont l'allure se rapproche d'ailleurs plutôt de celle observée pour l'aérogel de silice [183].

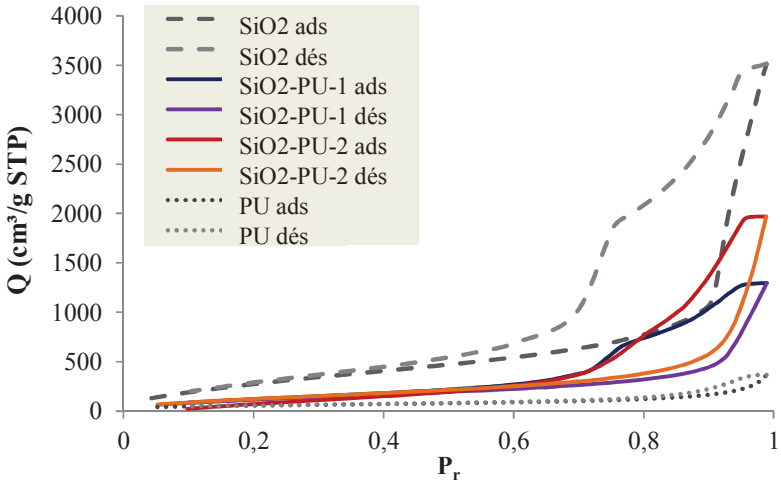


Figure V-3 : Isotherme d'adsorption-désorption N_2 de deux échantillons composites (SiO2-PU 1 et SiO2-PU 2) et des aérogels de silice (SiO_2) et de polyuréthane (PU) à la base de la réalisation de ces échantillons composites.

Le calcul de la surface spécifique théorique S_{BET} *cal* des composites peut être effectué en supposant une simple loi de mélange entre les fractions volumiques χ_{vol} des phases de silice et de polyuréthane et leur surface spécifique respective S_{BET} telle que mesurée précédemment :

$$\mathbf{S_{BET}}\ cal = \boldsymbol{\chi}_{\mathbf{vol}}\,(\mathbf{SiO_2}) \times \mathbf{S_{BET}}(\mathbf{SiO_2}) + \boldsymbol{\chi}_{\mathbf{vol}}\,(\mathbf{PU}) \times \mathbf{S_{BET}}(\mathbf{PU}) \qquad \textbf{Équation V-1}$$

Le Tableau V-3 ci-dessous compare la surface spécifique expérimentalement obtenue sur ces deux échantillons, à la surface spécifique que l'on s'attend à obtenir, en tenant compte des proportions volumiques de chacune des matrices les composant. La différence entre les deux valeurs, S_{BET} *cal* et S_{BET} *mes* est relativement peu élevée au regard des incertitudes expérimentales, puisqu'elle ne représente que 10 % environ de la valeur mesurée. L'hypothèse de deux matrices se côtoyant au sein du matériau composite mais dont la texture intrinsèque reste inchangée, semble donc confirmée si l'on se base aussi sur cette analyse texturale.

	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	$S_{BET}(SiO_2)$ m².g^{-1} ± 10 %	S_{BET} (PU) m².g^{-1} ± 10 %	$\chi_{vol}(SiO_2)$ % ± 5 %	S_{BET} *cal* m².g^{-1} 15 %	S_{BET} *mes* m².g^{-1} ± 10 %	ΔS_{BET} *abs* m².g^{-1}	ΔS_{BET} *rel* %
SiO2-PU 1	0,20	1020	190	53	575	525	43	8
SiO2-PU 2	0,16			50	556	487	60	11

Tableau V-3 : Comparaison entre les surfaces spécifiques mesurées (S_{BET} *mes*) et calculée (S_{BET} *cal*) de deux aérogels composites silice-polyuréthane, avec :

- **S_{BET} (SiO_2) et S_{BET} (PU) les valeurs moyennes mesurées sur les aérogels de silice et ceux de polyuréthane isolément,**
- **$\chi_{vol}(SiO_2)$ la fraction volumique occupée par l'aérogel de silice sous forme de lit granulaire,**
- **ΔS_{BET} *abs* la différence absolue et ΔS_{BET} *rel* la différence relative entre les S_{BET} calculée et mesurée.**

V. 1. 2. B. Performance thermo-mécanique des échantillons composites

Caractérisation mécanique par compression uniaxiale

Les échantillons composites élaborés à partir de lits granulaires de différentes granulométries, tamisés ou non, ont été caractérisés par compression uniaxiale (Figure V-4). Les caractéristiques mécaniques de ces matériaux composites extraites de ces courbes sont rassemblées dans le Tableau V-4 ci-après.

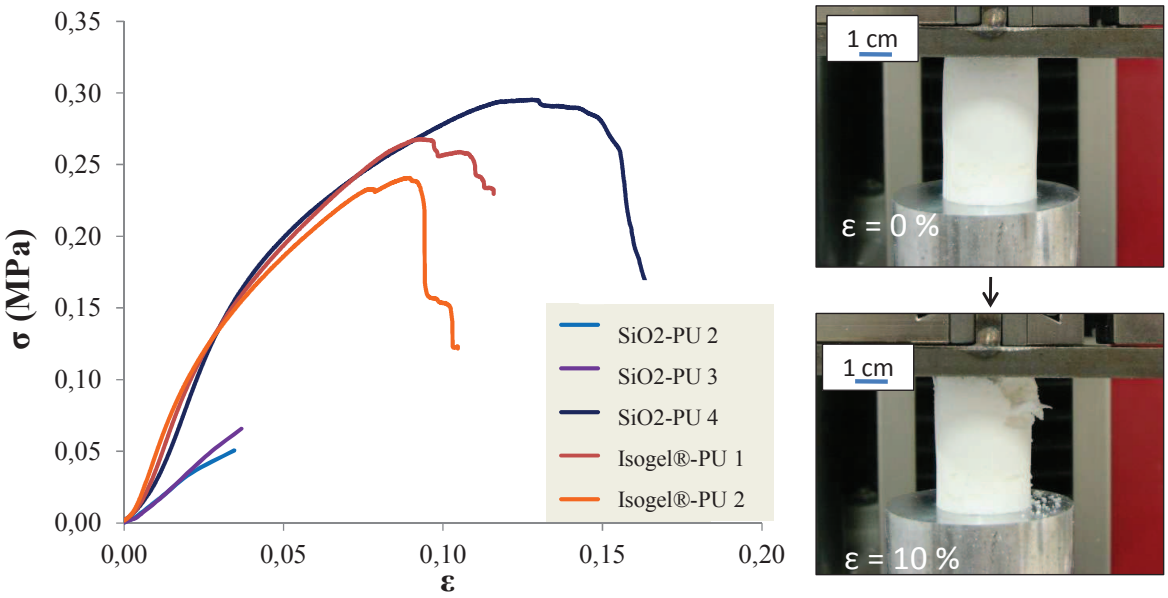


Figure V-4 : Essai de compression uniaxiale sur des aérogels composites élaborés à partir de lits granulaires de silice hydrophobe et de polyuréthane :

- **A gauche : courbes de contrainte-déformation pour des échantillons composites présentant diverses granulométries (silices synthétisées au laboratoire pour les composites SiO2-PU 3, SiO2-PU 4 et SiO2-PU 5), Isogel® pour les composites notés Isogel®-PU 1 et Isogel®-PU 2),**
- **A droite : illustration de l'essai pour l'aérogel composite « Isogel®-PU 2 » à 0 et 10 % de déformation.**

Les composites élaborés à partir du lit granulaire « brut », *i.e.* non tamisé, présentent un comportement mécanique très médiocre (E = 1,8 MPa et ε_r = 3,5 %). Ces composites constitués de grains d'aérogel de silice pouvant atteindre une taille de 5 mm comportent des défauts apparents, avec des creux à leur surface. On peut supposer que de tels défauts existent également à l'intérieur des échantillons. Les échantillons composites élaborés à partir de lits granulaires tamisés, présentant une gamme granulométrique plus restreinte, donc une

taille de grains plus homogène, possèdent des propriétés mécaniques significativement meilleures, avec un module E de 6,1 MPa environ et une déformation à la rupture en moyenne de 10,3 %, qui reste cependant inférieure à la déformation à la rupture des aérogels de silice (22 %). Le module de Young mesuré est ainsi compris entre les modules de Young moyens mesurés sur des aérogels de silice (1,4 MPa) et de polyuréthane (7,8 MPa).

	Granulométrie mm	$\chi_{vol}(SiO_2)$ % ± 5 %	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	E MPa ± 10 %	ε_r % ± 10 %	σ_r MPa ± 10 %	W_r J.m^{-3} ± 10 %
SiO2-PU 3	[0,5-5]	51	0,20	2,0	3,7	0,066	0,0027
SiO2-PU 4	[0,5-5]	60	0,21	1,8	3,5	0,051	0,0022
SiO2-PU 5	[1,0-2,0]	53	0,17	6,0	12,7	0,30	0,025
Isogel®-PU 1	[1,0-1,2]	66	0,19	6,2	9,3	0,27	0,016
Isogel®-PU 2	[0,3-0,5]	47	0,18	6,2	8,8	0,30	0,014

Tableau V-4 : Propriétés mécaniques d'aérogels composites silice-polyuréthane à base de lits de silice de différentes granulométries, obtenues par compression uniaxiale, avec :
- **$\chi_{vol}(SiO_2)$ la fraction volumique d'aérogel de silice dans le composite,**
- **ρ la masse volumique apparente,**
- **E le module de Young,**
- **ε_r la déformation à la rupture,**
- **σ_r la contrainte à la rupture,**
- **W_r l'énergie absorbée par unité de volume par le composite avant la rupture.**

Conductivité thermique en régime permanent

Des échantillons composites sous forme de disques peu épais (44 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur) ont été analysés au CSTB Grenoble en conditions ambiantes grâce au microfluxmètre réadapté pour des échantillons de faibles dimensions caractéristiques (FOX200, LaserComp). Etant donné la fragilité des échantillons et la nécessité de les poncer pour obtenir des surfaces lisses et parallèles, engendrant beaucoup de casse, seuls deux échantillons ont pu être caractérisés (Figure V-5). Ces échantillons correspondent, du point de vue de la granulométrie minérale, aux échantillons caractérisés mécaniquement (*cf.* Tableau V-4, même granulométrie pour les échantillons Isogel®-PU 1 et Isogel®-PU 3 d'un côté et pour les échantillons Isogel®-PU 2 et Isogel®-PU 4 de l'autre), qui faisaient partie de la catégorie des composites « relativement » robustes (E = 6,2 MPa). On considère donc qu'ils sont à même d'illustrer un compromis thermo-mécanique « optimisé » en ce qui concerne les échantillons sous forme composite.

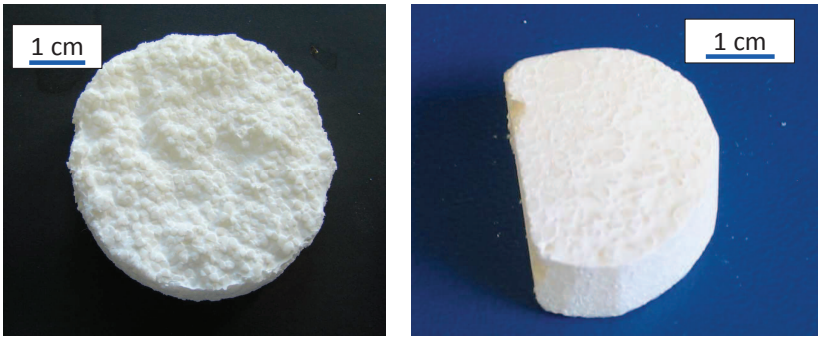


Figure V-5 : Photographies d'un échantillon composite : à gauche, à l'issue du séchage au CO_2 supercritique, à droite à l'issue du ponçage pour la mesure par méthode micro-fluxmétrique (H. Sallée, CSTB Grenoble).

Le Tableau V-5 permet de comparer ces deux valeurs aux conductivités thermiques moyennes respectives obtenues pour les aérogels de silice et de polyuréthane élaborés sous forme monolithique.

	Granulométrie mm	**ρ g.cm^{-3} ± 0,01**	**$\chi_{vol}(SiO_2)$ % ± 5 %**	**λ W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001**
SiO_2 monolithique	-	*0,12*	-	*0,012*
PU monolithique	-	*0,18*	-	*0,018*
Isogel®-PU 3	[1,0-1,2]	0,15	52	0,018
Isogel®-PU 4	[0,3-0,5]	0,14	50	0,019

Tableau V-5 : Conductivité thermique λ mesurée sur des monolithes de silice (SiO_2) et de polyuréthane (PU) et des composites élaborés à partir d'Isogel® présentant deux granulométries différentes et de polyuréthane, avec :
- ρ la masse volumique apparente mesurée « manuellement » (pied à coulisse + pesée de précision),
- $\chi_{vol}(SiO_2)$ la fraction volumique de la phase de silice.

On constate que la conductivité thermique de ces composites est proche, voire légèrement supérieure à la borne supérieure de l'intervalle [0,012-0,018] W.m^{-1}.K^{-1} correspondant aux conductivités thermiques mesurées séparément sur chacune des phases de silice et de polyuréthane constituant l'échantillon composite.

Représentation simplifiée de la conductivité thermique dans les échantillons composites

Dans le cas d'un empilement granulaire sous air, on considère un milieu diphasique constitué d'une phase fluide (air) et d'une phase solide (les grains de silice, dont les pores sont eux-mêmes remplis d'air). On peut en effet considérer que les lois régissant les transferts de chaleur sont conservées malgré un changement d'échelle (on passe de dimensions nanométriques à des dimensions millimétriques). Pour les composites étudiés, on considère que le lit granulaire de silice est composé de grains de taille homogène réparti uniformément dans l'espace que remplit la phase de polyuréthane [34].

Ici, l'aérogel de polyuréthane a remplacé l'air et le matériau composite peut alors être macroscopiquement décrit comme un milieu diphasique constitué d'une phase minérale SiO_2 (aérogel de silice) et d'une phase organique notée PU (aérogel de polyuréthane). On ne considère ici que la conductivité thermique effective, à température et pression ambiantes. On ne tient donc pas compte du fait que chacune de ces phases est elle-même constituée d'une phase solide et d'une phase gazeuse confinée, correspondant à l'air dans la porosité intragranulaire, tout comme on néglige par ailleurs les résistances de contact potentielles entre les phases et les contacts entre particules [277]. On peut ainsi déterminer de manière très simplifiée les bornes inférieure et supérieure de l'enveloppe dans laquelle se situe théoriquement la conductivité thermique effective du matériau composite ainsi élaboré [278]. Ces calculs s'appuient très classiquement sur une analogie avec les lois d'Ohm. On évalue de la sorte la conductivité thermique du matériau par analogie avec un réseau électrique équivalent selon des modélisations série/parallèle [279].

- La borne inférieure correspond au modèle en série, pour lequel la conductivité thermique s'écrit ainsi :

$$\lambda_S = \frac{1}{\frac{\varepsilon}{\lambda_{PU}} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_{SiO2}}} \qquad \text{Équation V-2}$$

- La borne supérieure correspond au modèle en parallèle pour laquelle la conductivité thermique s'écrit comme suit :

$$\lambda_p = \varepsilon \times \lambda_{PU} + (1 - \varepsilon) \times \lambda_{SiO2} \qquad \text{Équation V-3}$$

avec :

- λ_{SiO2} et λ_{PU} les conductivités thermiques effectives des matrices sol-gel de silice et de polyuréthane (obtenues expérimentalement sur les matrices monolithiques),
- ε la porosité intergranulaire du lit de silice, correspondant à la fraction volumique du polyuréthane.

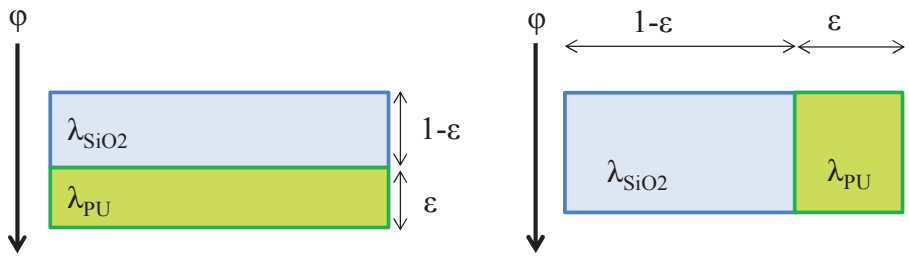


Figure V-6 : Représentation des bornes inférieure (modèle série à gauche) et supérieure (modèle parallèle à droite) du calcul de la conductivité thermique, pour des composites formés des phases sol-gel de silice (en bleu) et de polyuréthane (en vert).

Le Tableau V-6 permet de comparer la conductivité thermique mesurée sur les deux échantillons composites à la valeur que l'on devrait théoriquement obtenir d'après les modèles analytiques simples décrits ci-dessus.

	λ_{eff} W.m^{-1}.K^{-1} ± 0,001	$\chi_{vol}(SiO_2)$ % ± 5 %	$\lambda_{série}$ W.m^{-1}.K^{-1}	$\lambda_{parallèle}$ W.m^{-1}.K^{-1}	$\Delta(\lambda_{parallèle}-\lambda_{série})$ %	$\Delta(\lambda_{eff}-\lambda_{cal})$ %
Isogel®-PU 3	0,017	52	0,0143	0,0149	~ 4 %	~ 17 %
Isogel®-PU 4	0,019	50	0,0144	0,0150	~ 4 %	~ 22 %

Tableau V-6 : Conductivité thermique des composites mesurée en régime permanent par méthode micro-fluxmétrique λ_{eff} ou calculée selon deux modèles simples : série $\lambda_{série}$ et parallèle $\lambda_{parallèle}$, avec :

- **$\chi_{vol}(SiO_2)$ la fraction volumique de la phase de silice,**
- **$\Delta(\lambda_{parallèle} - \lambda_{série})$ la différence relative entre bornes inférieure et supérieure calculées par voie analytique,**
- **$\Delta(\lambda_{eff} - \lambda_{cal})$ la différence relative entre λ_{eff} et la moyenne des conductivités thermiques calculées.**

Les modèles série et parallèle, représentant les bornes supérieures et inférieures de l'intervalle dans lequel devrait se trouver la conductivité thermique du composite, sont très proches, avec une différence de l'ordre de 4 % entre les deux valeurs[140]. Par contre, ces deux valeurs calculées sont bien inférieures à la conductivité thermique mesurée qui se trouvent ainsi en dehors des bornes, avec des différences comprises entre 16 et 22 % pour les deux échantillons caractérisés. Les hypothèses prises en considération sont donc vraisemblablement erronées, en particulier le fait que le composite soit considéré comme la combinaison exclusive des phases de

[140] Il aurait également été possible ici de décrire la conductivité thermique du milieu diphasique par un modèle simplifié associant les deux modèles (en série et parallèle) tel que le modèle proposé par Wyllie et Southwick [287]. Cependant les calculs effectués selon ce modèle analogique alternatif donnent respectivement pour les échantillons Isogel®-PU 3 et Isogel®-PU 4 des conductivités de 0,0146 et 0,0147 W.m^{-1}.K^{-1}.

Ces valeurs étant très proches des bornes inférieures λ_s et supérieures λ_p, qui sont elles-mêmes très proches l'une de l'autre par rapport à la différence observée avec la valeur mesurée, il ne semble donc pas nécessaire de recourir à des modèles plus raffinés que les simples modèles parallèle et série.

silice et de polyuréthane, sans macropores ni interpénétration voire imprégnation entre les deux phases. Une analyse micrographique plus poussée peut alors nous permettre de questionner ces hypothèses afin de rendre compte au mieux de la structure interne du matériau.

V. 1. 3. Etude de l'interface entre les phases minérale et organique

On a pu voir que si chacune des deux phases minérale et organique composant les matériaux composites est proche – d'un point de vue chimique et textural – des phases de silice et de polyuréthane telles qu'étudiées séparément, les conductivités thermiques sont légèrement plus élevées que les valeurs attendues, bien que la conductivité thermique demeure inférieure à 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui représente la borne maximale acceptable dans le cadre de cette étude. De même, en ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, les matériaux composites présentent des déformations et des contraintes à la rupture faibles, même si on les compare avec la phase de silice seule présentant le comportement mécanique le plus médiocre dans le composite. Une évaluation de la cohésion entre phases de silice et de la phase polyuréthane est réalisée afin de contribuer à identifier l'origine de ces résultats somme toute décevants.

V. 1. 3. A. Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ci-dessous (Figure V-7 et Figure V-8) permettent d'observer l'interface entre les phases minérale et organique au sein des éprouvettes composites élaborées avec des grains d'aérogels de silice de taille comprise entre 0,3 et 5 mm selon les granulométries. Il est aisé de distinguer les deux phases, grâce aux observations réalisées sur chacun de ces matériaux étudiés isolément dans les chapitres précédents (*cf.* micrographies Figure III-15 et Figure IV-12) : la matrice minérale présente une texture plus lisse à ces grandissements, avec des pores de taille réduite, par rapport à la matrice de polyuréthane dont on aperçoit les macropores dès les faibles grandissements.

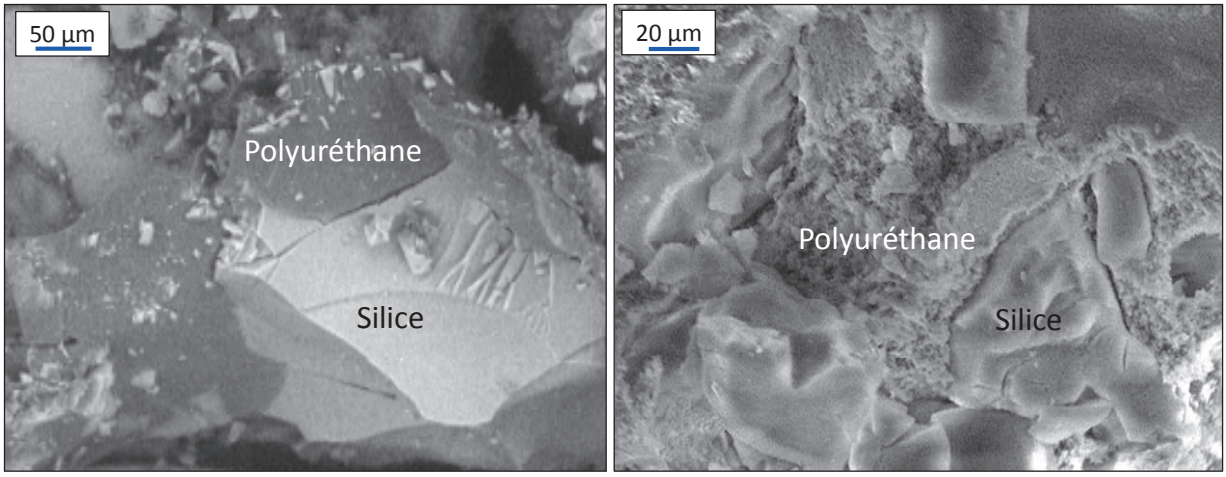


Figure V-7 : Micrographies MEB (FEI XL30, ESEM LaB6, Philips) d'échantillons composites constitués de lits granulaires d'aérogels de silice secs et hydrophobes couplés avec une phase de polyuréthane sol-gel (lit granulaire non tamisé à gauche, lit tamisé à droite).

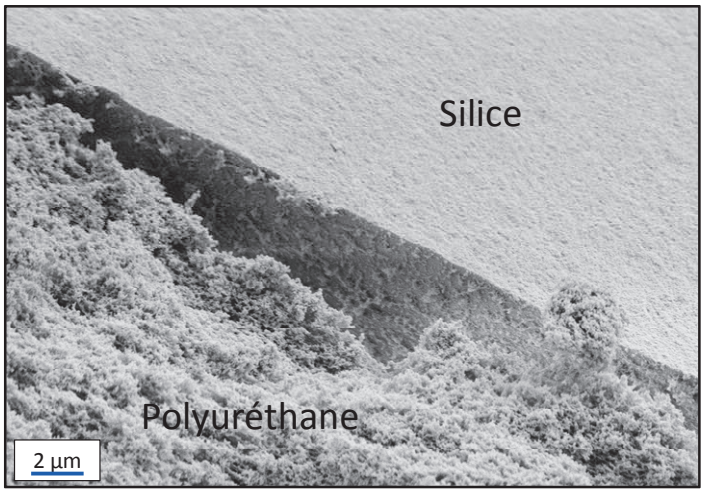


Figure V-8 : Grandissement d'une micrographie MEB (Supra40, Zeiss) d'un échantillon composite constitué de lits granulaires d'aérogels de silice secs et hydrophobes couplés avec une phase de polyuréthane sol-gel (matrice de polyuréthane, grain de silice à gauche à droite).

Les deux phases ne montrent que peu de cohésion lorsque le lit granulaire n'a pas été tamisé : les grains de silice de taille caractéristique très hétérogène ne sont pas maintenus « fermement » dans une matrice plus robuste de polyuréthane et sont très aisément désolidarisés lorsque l'on fragmente l'échantillon, menant ainsi à un poudrage important. Dans le cas du lit granulaire tamisé (granulométrie comprise entre 1,0 et 1,2 mm), la matrice de polyuréthane a imprégné de façon plus homogène la porosité intergranulaire, on observe moins de bris de silice, mais des interstices semblent toujours présents à l'interface entre les deux phases. Cela tend à démontrer de manière qualitative que l'interface n'est pas cohésive : sous l'effet d'une contrainte, c'est l'interface qui cède en premier, avant que la contrainte n'impacte chacune des phases séparées par l'interface.

V. 1. 3. B. Observation par tomographie RX

L'analyse par tomographie aux rayons X (*tomo-X*) a été réalisée pour deux échantillons composites (appareillage Phoenix x-ray v|tome|x s, General Electric[141], associé au logiciel de reconstruction d'image phoenix datos|x 2.0[142]), au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. On emploie le logiciel d'analyse d'images « ImageJ » pour l'exploitation des données. Afin d'obtenir à la fois des images d'une résolution spatiale suffisante (10 µm par pixel) et qui soient représentatives de ces échantillons hétérogènes (grains de silice pouvant atteindre 1 mm), les matériaux composites sont fragmentés pour atteindre des dimensions d'environ $1 \times 1 \times 1$ cm^3. Après analyse et reconstruction du volume de l'échantillon, on peut observer sur la Figure V-9 ci-dessous le résultat de cette analyse, après plusieurs étapes de traitement d'images, nécessaires pour visualiser au mieux les différentes phases constituant les échantillons composites.

[141] *http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computed-tomography/vtomex-s.html*

[142] *http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computed-tomography/datosx-ct-software.html*

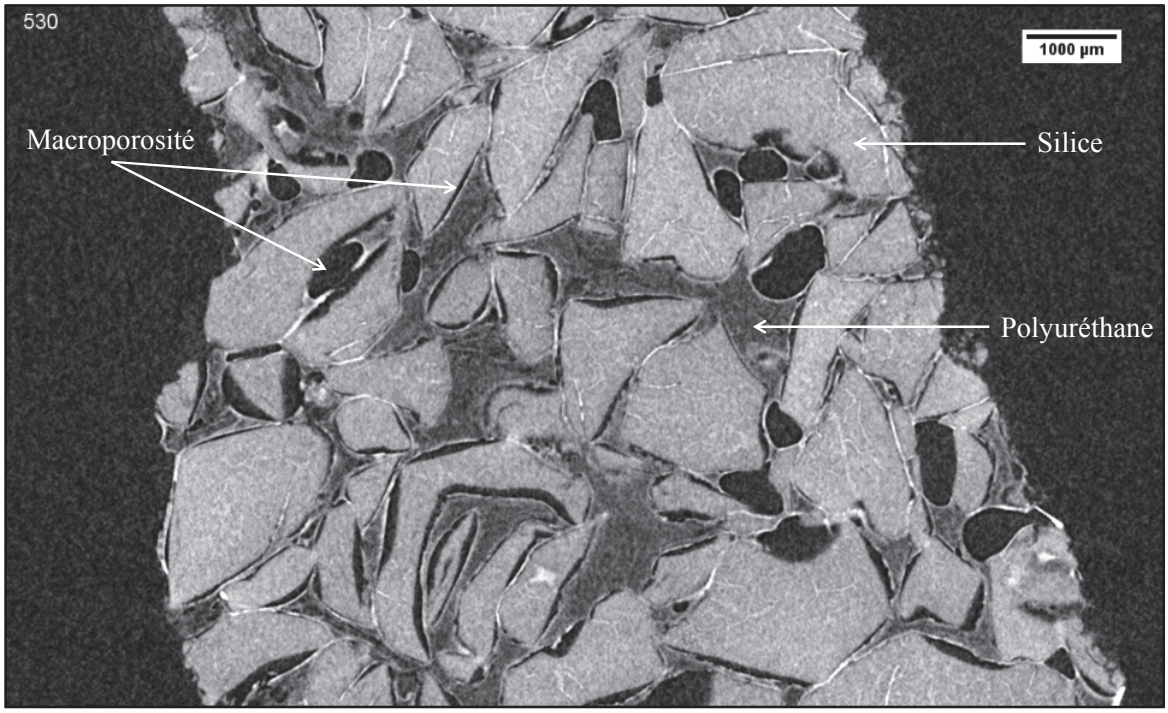


Figure V-9 : Coupe d'un échantillon composite issue d'une analyse de tomographie RX.

Les deux phases les plus claires correspondent à des phases solides. Il s'agit respectivement de la silice, qui apparait sous la forme de grains discontinus de teinte gris clair, et du polyuréthane, de teinte gris plus foncé et qui forme une matrice continue enrobant les grains de silice. Cette atténuation plus faible des rayons X par la matrice organique par rapport à la matrice minérale est liée aux éléments atomiques composant le polyuréthane, limités à l'hydrogène, au carbone, à l'azote et à l'oxygène, tandis que le silicium présent dans la matrice de silice atténue plus fortement les RX. La phase la plus sombre, donc la moins dense, correspond à de l'air. On observe cette phase autour de l'échantillon, dont on peut ainsi dessiner les contours. On observe aussi cette phase à l'intérieur de l'échantillon, soit sous forme de « bulles » d'assez grande taille, soit sous forme d'interstices entre les deux phases solides présentes dans l'échantillon.

Cette analyse nous permet de confirmer que les phases de silice et de polyuréthane ne sont pas fortement liées au sein de l'échantillon composite. Une analyse d'images permet de calculer la fraction macroporeuse sur l'ensemble du volume de l'échantillon (des détails sur les étapes de cette analyse d'image sont donnés en Annexe). On calcule ainsi une fraction volumique de 12 % de macropores présents dans l'échantillon composite, sous forme d'interstices entre les grains de silice et la matrice de polyuréthane. Cette fraction volumique non négligeable, ainsi que la dimension des interstices visibles sur les coupes 2D, de l'ordre de la centaine de microns, peuvent expliquer le compromis thermo-mécanique médiocre obtenu pour les matériaux composites. Cela éclaircit en particulier le fait que la conductivité thermique mesurée se trouve en dehors des bornes calculées.

V. 2. Synthèse d'une interface intime entre silice et polyuréthane

La stratégie d'amélioration du comportement mécanique (et en premier lieu la réduction du poudrage) des aérogels de silice superisolants envisagée dans cette étude consiste en l'hybridation organique en surface de la matrice minérale et son association à une phase de polyuréthane très isolante voire superisolante. Ce type de procédé d'hybridation fait déjà l'objet d'un grand nombre de publications, dont les principaux résultats montrent en majorité un renforcement mécanique important de la matrice minérale malheureusement associée à une densification importante, ce qui entraine inévitablement une (trop) forte augmentation de la conductivité thermique du matériau final. En particulier, les travaux de Leventis et Meador font état de matrice de silice hybridées dont le module de Young passe de 0,18 MPa (silice native) à 160 MPa mais dont la masse volumique passe pour sa part de 0,11 $g.cm^{-3}$ à 0,63 $g.cm^{-3}$ [164].

Tout en s'inspirant de ce type de procédé d'hybridation, il est donc nécessaire d'adapter cette stratégie, pour permettre à la fois de renforcer mécaniquement les matériaux par hybridation, mais en conservant une masse volumique suffisamment faible et une fine texture mésoporeuse, pour assurer la plus faible conductivité thermique possible au niveau de l'hybride.

V. 2. 1. Démarche d'hybridation mise en place

V. 2. 1. A. Grandes lignes du procédé retenu

Le procédé de synthèse développé dans l'optique d'une hybridation entre les matrices minérale et organique est décrit ici. Il est en grande partie inspiré d'un protocole issu d'un article de référence de Meador et Leventis publié en 2007 [164], notamment en ce qui concerne les premières étapes consistant en la modification de la matrice de silice *via* deux étapes de fonctionnalisation successives. Cette fonctionnalisation en deux temps, permettant de modifier chimiquement la surface de cette matrice de silice, est nécessaire pour coupler de manière covalente[143] la phase de silice à la matrice de polyuréthane pour obtenir un matériau multiphasique plus résistant aux sollicitations mécaniques. Les modifications de la surface de la matrice de silice au cours du procédé de fonctionnalisation bibliographique ainsi que la liaison covalente attendue entre les phases de silice et de polyuréthane sont représentées sur la Figure V-10.

[143] Remarque sur l'emploi du terme « covalent » : les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude (notamment IR et XPS) ne permettent pas d'affirmer avec certitude que les liens entre phase de silice et réseau organique de polyurée (ou de polyuréthane) sont de nature covalente. Dans la mesure où le procédé d'hybridation mis en œuvre est toutefois censé créer un lien de cette nature, d'après les résultats rapportés dans la littérature sur ce type de matériaux, on emploiera parfois le terme « covalent » dans la suite de ce chapitre.

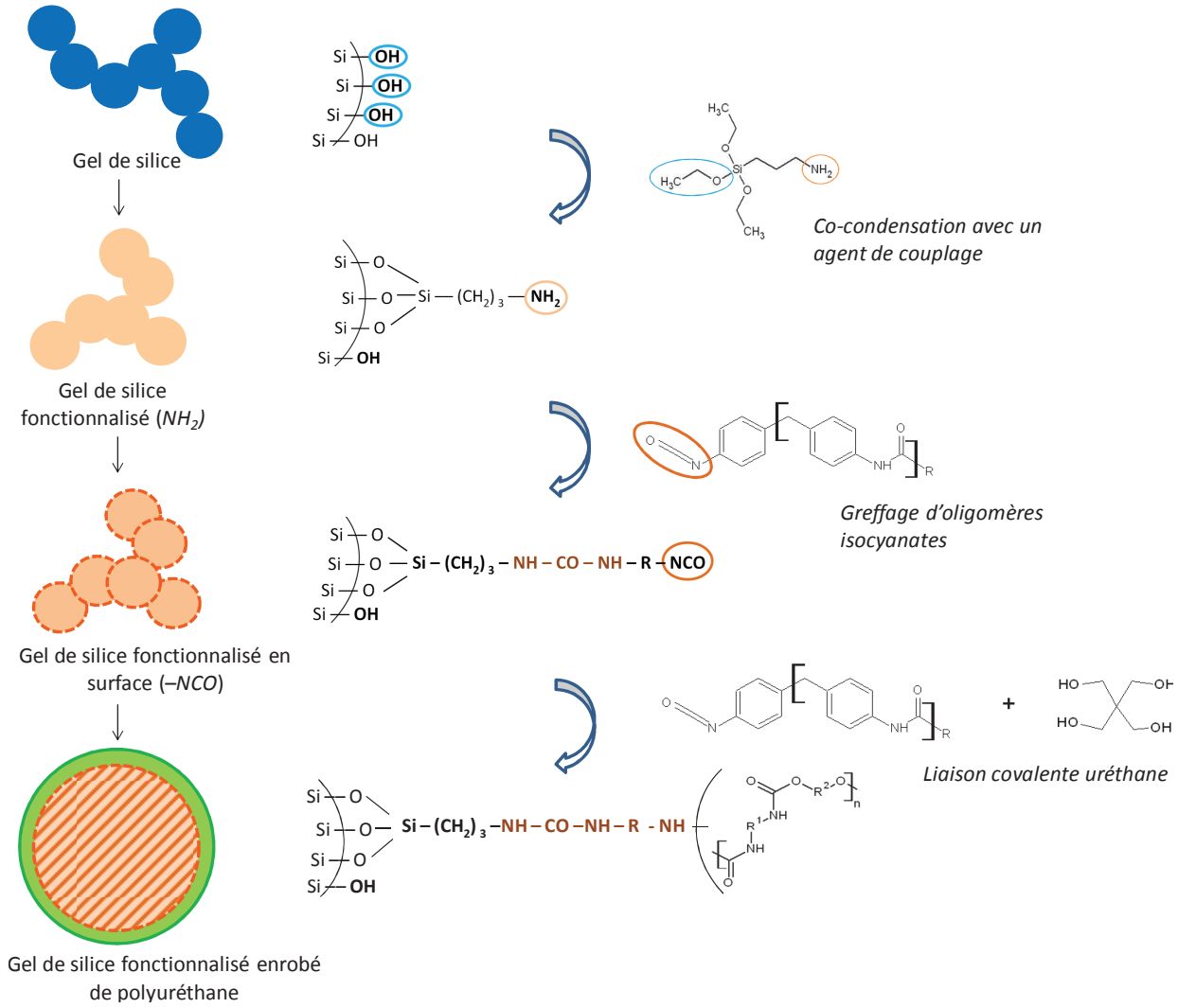


Figure V-10 : Schéma de modification chimique de la surface de la matrice de silice au cours des étapes du procédé mis au point pour l'élaboration de matériaux hybrides superisolants.

La première étape de la chaîne d'élaboration du matériau hybride mise au point dans le cadre de cette étude consiste à modifier la matrice minérale, qui a démontré auparavant son caractère superisolant (*cf.* Chapitre III), pour former une matrice de type *Ormosil*. La phase minérale, initialement synthétisée par voie sol-gel selon une catalyse en deux étapes avec le TEOS comme précurseur de silice, se voit modifiée pour y intégrer des groupements organiques de type amines. Pour cela, un agent de couplage[144] de type organo-trialkoxysilane est employé en complément du précurseur de silice avant la transition sol-gel. Les silanols surfaciques (≡Si−OH) résiduels doivent ainsi être substitués par des groupements amines $-NH_2$. Cette matrice doit in fine conserver une texture interne mésoporeuse qui n'est pas significativement modifiée par rapport à la matrice minérale initiale.

[144] On rappelle que l'agent de couplage est ici une molécule portant à la fois des fonctions réactives avec le précurseur de silice et des fonctions organiques non hydrolysables susceptibles de réagir (ultérieurement) avec d'autres fonctions organiques.

Dans un deuxième temps, la matrice siliceuse chimiquement modifiée par ajout / greffage de l'agent de couplage est immergée dans un bain appelé dans cette étude « bain de fonctionnalisation » comportant des molécules organiques polyfonctionnelles. Ces oligomères comportant des fonctions isocyanates (–N=C=O) réagissent avec les fonctions amines superficielles (NH_2) pour former des liaisons urées et se greffent ainsi de manière covalente à la surface de la matrice de silice chimiquement modifiée.

Une fois le squelette de silice nanostructuré tapissé de fonctions isocyanates, un sol de polyuréthane est coulé autour de la phase de silice. La matrice de polyuréthane subit ensuite la transition sol-gel pour former une matrice continue enrobant le fragile squelette minéral doublement fonctionnalisé. Cette phase de polyuréthane est formée par réaction entre des précurseurs de type isocyanates et polyols (*cf.* p. 177), ce qui signifie que des réactions entre les groupements –N=C=O greffés précédemment à la surface de la silice peuvent également réagir avec les polyols, permettant de former ainsi des liaisons uréthanes covalentes entre les matrices de silice et de polyuréthane.

Le gel hybride et multiphasique devra finalement subir un séchage au CO_2 supercritique permettant de conserver la texture poreuse et l'intégrité de l'échantillon après séchage.

V. 2. 1. B. Modifications préliminaires apportées au protocole d'hybridation

Principaux paramètres d'élaboration de la matrice de silice fonctionnalisée

Les espèces chimiques employées dans le protocole bibliographique de référence pour la synthèse d'une matrice de silice fonctionnalisée en deux étapes sont le TMOS en tant que précurseur de silice principal, l'APTES (aminopropyltriéthoxysilane) en tant qu'agent de couplage pour l'élaboration des gels de silice modifiés, le *Desmodur N3200* (oligomère à base de 1,6 hexaméthylène diisocyanate produit par Bayer) pour la réticulation et l'acétonitrile anhydre pour le milieu réactionnel [164].

Plusieurs modifications du protocole d'élaboration originel sont envisagées d'emblée, afin de se rapprocher des conditions opératoires ayant permis d'obtenir précédemment un alcogel de silice aboutissant à un aérogel de silice superisolant (*cf.* chapitre III). Le milieu réactionnel reste l'acétonitrile dans les deux cas et l'agent de couplage sélectionné reste l'APTES. On rappelle que la réaction étant catalysée par l'APTES, très basique, il n'est pas nécessaire d'apporter de catalyseur supplémentaire pour déclencher la réaction de gélification. Le précurseur de silice de type alkoxysilane est toutefois remplacé (TEOS préhydrolysé « P75E20[145] » à la place du TMOS qui génère du méthanol dans le milieu au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation). En ce qui concerne la deuxième étape de fonctionnalisation, le précurseur isocyanate Desmodur N3200 est remplacé par le p-MDI (Lupranat M20S®)[146], l'oligomère d'isocyanate également utilisé lors de la formation de la matrice de polyuréthane dans le cadre de cette étude. Cette molécule est en effet plus petite que les oligomères de type Desmodur, qui apportent une masse plus importante au système pour les mêmes fonctions et sont donc susceptibles d'entrainer une densification du matériau.

De plus, on cherche à travailler dans des conditions ambiantes, afin de conserver l'avantage d'une synthèse par voie sol-gel en conditions « douces » et de se rapprocher ainsi de conditions opératoires compatibles avec une élaboration à l'échelle industrielle. La température du milieu réactionnel lors de la formation de la matrice de silice doit donc être ramenée de -78 °C à l'ambiante (*i.e.* ~ 20 °C).

---

[145] Ce précurseur de silice est préhydrolysé en conditions acides directement par l'entreprise PCAS.

[146] Poly-(diphénylméthane) isocyanate, fourni par BASF.

On retient donc essentiellement de cette étude bibliographique de référence le principe général de la chaine de synthèse. Dans un premier temps les proportions volumiques entre le précurseur de silice, l'agent de couplage et l'isocyanate sont également conservées. Les éléments que l'on conserve ainsi que les modifications que l'on envisage d'apporter au préalable au procédé de référence sont rassemblées dans le Tableau V-7 ci-dessous.

Paramètre	Protocole bibliographique de référence	Protocole modifié
Milieu réactionnel	Acétonitrile	
Agent de couplage	APTES	
Précurseur de silice	TMOS	TEOS préhydrolysé (*P75E20*)
Précurseur isocyanate	Diisocyanate *DesmodurN3200*	Poly-isocyanate *p-MDI Lupranat M20S*
Température du milieu réactionnel	-78 °C (bain carboglace/ acétone)	Ambiante (~ 20 °C)

Tableau V-7 : Principaux paramètres du protocole de synthèse de matrices de silice hybridées, dans le protocole de référence [164] **et modifications envisagées pour le protocole expérimental de cette étude pour l'élaboration d'un hybride silice-polyuréthane avec nos propres formulations réactives.**

Intérêt de l'emploi d'acétonitrile dans la perspective d'intensification du procédé d'hybridation

C'est ici que se manifeste l'intérêt de l'emploi d'acétonitrile en tant que solvant principal pour l'ensemble de la chaîne de synthèse que l'on a éprouvé lors des chapitres précédents pour chacune des deux phases isolées. L'emploi des solvants classiquement utilisés pour la synthèse successive de la matrice de silice et de polyuréthane (respectivement isopropanol et mélange acétone/DMSO) mène à une procédure d'élaboration sensiblement plus longue, résumée à gauche de la Figure V-11.

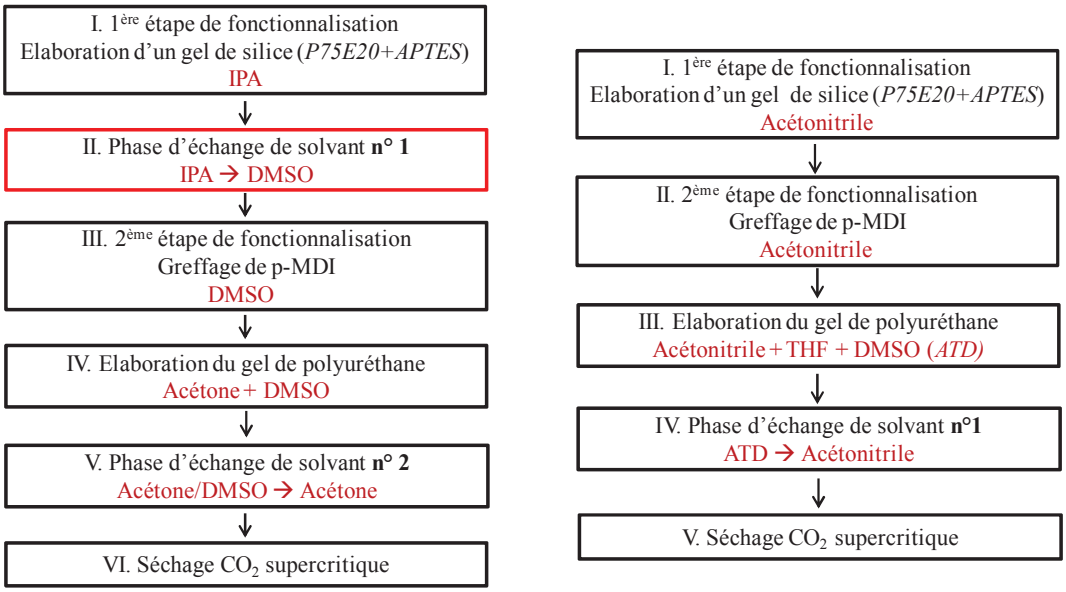


Figure V-11 : Procédé envisagé pour l'élaboration d'aérogels hybrides silice-polyuréthane *via* une fonctionnalisation en deux étapes :
- **A gauche, *via* 6 étapes principales si l'acétonitrile n'est pas le solvant principal,**
- **A droite : *via* 5 étapes principales si on emploie l'acétonitrile (éventuellement associé à d'autres solvants) à chacune des étapes.**

Cette procédure nécessiterait également des échanges de solvants plus poussés pour remplacer complètement les milieux réactionnels entre les différentes étapes. En premier lieu, l'isopropanol employé comme milieu réactionnel pour la formation des gels de silice formés à partir de P75E20 et d'APTES devrait être remplacé par un milieu réactionnel inerte vis-à-vis des fonctions –N=C=O du p-MDI[147], (utilisé pour permettre les réactions entre fonctions amines et isocyanates). Dans un deuxième temps, il serait à nouveau nécessaire de remplacer ce second milieu réactionnel par le mélange acétone/DMSO employé pour l'élaboration du gel de polyuréthane enrobant la phase de silice. Enfin, ce milieu devrait être remplacé par un solvant adapté au séchage dans le CO_2 supercritique, tels que l'acétone et l'isopropanol[148].

Au vu du caractère « trop lourd » de ces nombreux échanges de solvant successifs, l'emploi de l'acétonitrile en tant que solvant majoritaire lors de l'ensemble des étapes conduit à un procédé d'élaboration sensiblement « plus simple », résumé à droite de la Figure V-11. A l'exception tout de même notable de la complexité du milieu réactionnel employé pour le sol de la phase de polyuréthane (dit milieu « ATD ») et du solvant de recouvrement (l'acétone, permettant aux échantillons de ne pas sécher prématurément avant le séchage par voie supercritique et pouvant être évacué de l'autoclave en grande quantité dans la configuration de la boucle de séchage supercritique du laboratoire, contrairement à l'acétonitrile), il est possible d'employer l'acétonitrile comme solvant principal tout au long de la chaîne d'élaboration.

V. 2. 2. Fonctionnalisation du gel silicé avec un agent de couplage

V. 2. 2. A. Elaboration d'une matrice de silice à base de P75E20 et d'APTES

Dans un premier temps, des gels de silice de type *Ormosil* (*cf.* p. 52 Chapitre I) sont élaborés à partir de P75E20 et d'APTES, selon un protocole décrit notamment par Meador et Leventis [170]. Ces gels fonctionnalisés seront appelés « F-gels » dans le cadre de cette thèse et les aérogels correspondants obtenus à l'issue du séchage supercritique « F-aérogels » et ce, de façon similaire aux appellations employées pour les *Ormosils* et les *Aéromosils*, à des fins de simplification.

Rappels sur l'agent de couplage : l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

Pour rappel, l'hybridation de gels de silice par greffage et croissance d'un réseau organique plus solide autour du squelette de silice a fait l'objet d'un grand nombre de publications [57,76,150,164,165], dont beaucoup qui s'appuient sur la synthèse préalable d'une matrice de silice de type *Ormosil* selon un même principe général.

L'isocyanato-propyltriéthoxysilane (IPTES) est parfois mentionné pour ce type de fonctionnalisation de matrices de silice [169,280]. Cet agent de couplage permettrait de raccourcir la chaîne d'élaboration envisagée

[147] On rappelle que les groupements isocyanates présents sur les oligomères de p-MDI sont susceptibles de réagir avec une grande variété de produits chimiques. Cette forte réactivité mène notamment à la formation d'uréthanes en présence d'alcool, tel que l'isopropanol ou l'éthanol classiquement employés pour la formation de gels de silice, ou à la formation de cétimines en présence de cétone (donc d'acétone). Les résultats d'analyses IR, MEB et les mesures de masse volumique sur des gels de silice élaborés dans l'IPA et traités dans le DMSO montrent que ce dernier solvant aurait pu être employé pour l'étape de greffage de surface par le p-MDI sans dégrader le matériau.

[148] L'acétone et l'IPA généralement utilisés pour le séchage supercritique ne sont pas idéaux, car ils peuvent altérer chimiquement l'échantillon : en présence de groupements – NH_2 résiduels, des cétimines peuvent être formés par réaction avec l'acétone, tandis que l'IPA est susceptible de réagir avec les groupements isocyanates. L'acétone reste tout de même privilégié par rapport à l'isopropanol, les groupements – NH_2 devant rester minoritaires par rapport aux – NCO après la seconde étape de fonctionnalisation, mais uniquement en tant que solvant de recouvrement dans l'autoclave.

en réduisant à une seule étape la fonctionnalisation de la silice. En effet, celui-ci comporte à la fois des groupements éthoxy ≡Si−O−CH_2−CH_3 et des groupements isocyanates −N=C=O qui seraient alors directement présents – et utilisables − à la surface de la matrice de silice. Cependant, cet agent de couplage présente un caractère nocif[149].

Il est donc préférable d'ajouter une étape intermédiaire de fonctionnalisation de la matrice de silice et de choisir comme agent de couplage l'APTES. Malgré son caractère fortement hygroscopique et son coût élevé, il permet de réduire notablement la dangerosité du système. Cette molécule présente à la fois trois fonctions hydrolysables éthoxy ≡Si−OC_2H_5, qui peuvent réagir en présence d'eau sur les groupements silanol ≡Si−OH du précurseur de silice P75E20, et une fonction non hydrolysable amine −NH_2 (Figure V-12). *Via* une réaction de co-condensation en association avec un précurseur de silice de type TEOS, on doit obtenir une matrice de silice comportant des groupements amines –NH_2 accessibles ainsi que quelques groupements silanol ≡Si − OH résiduels [150].

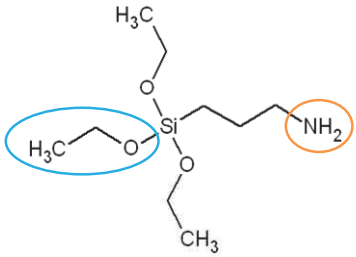


Figure V-12 : Représentation semi-développée de la molécule d'APTES (aminopropyltriéthoxysilane) avec l'un des 3 groupements hydrolysable éthoxy cerclé en bleu et le groupement non hydrolysable –NH_2 cerclé en orange.

Ces groupements amines recouvrent la surface de la silice sans altérer la mésoporosité du réseau [76,170,281]. Les amines greffées sont des fonctions chimiques qui permettent ensuite de former une couche d'accroche organique pour d'autres fonctionnalisations covalentes, sans ajout de catalyseur grâce au caractère très basique de l'APTES.

Description du procédé de synthèse

Les produits chimiques utilisés lors de cette synthèse sont les suivants :
- les réactifs sont le P75E20, dilué dans l'éthanol à 20%$_m$ (PCAS, produit obtenu à partir de TEOS hydrolysé en catalyse acide) et l'APTES (Alfa Aesar, 98 %), l'eau est distillée au laboratoire,
- le solvant est l'acétonitrile (Fisher Scientific, 99,8 %).

Les étapes d'élaboration des F-aérogels de silice sont résumées dans la Figure V-13 ci-dessous. Il y a peu de modifications par rapport à l'élaboration des gels de silice plus classiques présentés précédemment (*cf.* Figure III-6).

Dans un premier temps, deux solutions sont préparées séparément, comportant d'un côté l'agent de couplage dilué dans le solvant (solution A) et de l'autre le précurseur de silice P75E20 en solution alcoolique et l'eau additionnelle (solution B), ceci afin d'éviter toute réaction prématurée de l'APTES avec l'eau (hydrolyse des groupements éthoxy et auto-condensation) ou le P75E20. Les deux solutions sont mélangées sous agitation magnétique à 500 tr/min durant 30 s puis le mélange est coulé dans un moule en PTFE ou en PET.

[149] Sigma-Aldrich. Fiche De Données De Sécurité, (3-isocyanatopropyl)-triéthoxysilane. 2013.

Le P75E20 et l'APTES subissent en milieu basique une succession de réactions d'hydrolyse des groupements $\equiv Si-O-C_2H_5$ et de condensation des groupements $\equiv Si-OH$ *via* un mécanisme de substitution nucléophile SN2, catalysées par l'APTES [282]. Après la transition sol-gel, le F-gel de silice est recouvert par de l'acétonitrile (volume de solvant égal à 2 × le volume du gel) afin d'éviter tout début de séchage évaporatif. Ils subissent ensuite une étape de vieillissement à 60 °C durant 24 h, pendant laquelle se déroulent les phénomènes de synérèse et de mûrissement d'Ostwald. On observe à l'issue de cette étape un retrait volumique du gel conséquent, supérieur au retrait volumique observé pour un gel de silice de référence (autour de 20 $\%_{vol}$).

Les dimensions du gel ne varient plus lors des étapes de lavage conduites ensuite à température ambiante (volume de solvant égal à 2 × volume du gel à trois reprises et à 24 h d'intervalle), pour éliminer l'eau ainsi que les produits secondaires de réaction (en particulier l'éthanol) présents dans la phase liquide interstitielle du gel.

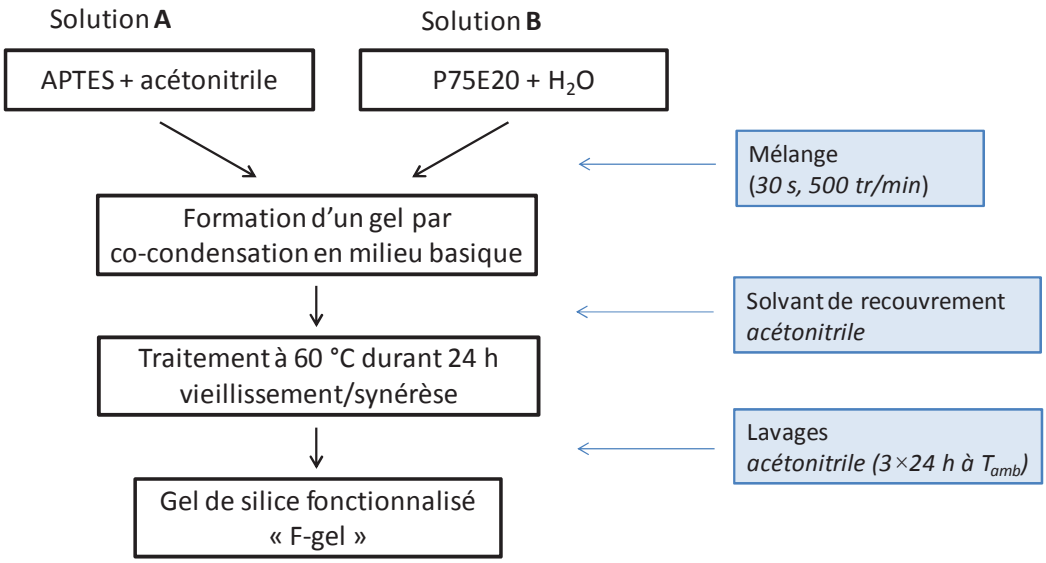


Figure V-13 : Schéma des principales étapes de synthèse des aérogels de silice fonctionnalisés par utilisation d'APTES.

Résumé de la formulation

Les modifications de la formulation apportées par rapport à la matrice de silice initiale (sans APTES) sont relativement limitées. L'objectif étant d'élaborer une matrice de F-gel de silice comportant des groupements amines tout en conservant une conductivité thermique très faible après séchage, la même concentration totale de silice dans le sol doit être présente dans les deux matrices avec et sans APTES. Pour cela, l'APTES ajouté dans le milieu réactionnel va de pair avec une diminution de la concentration en P75E20. La concentration en SiO_2 dans le P75E20 étant connue (20 $\%_m$), il est aisé de calculer la quantité de P75E20 à substituer par l'APTES (équivalent d'une mole de SiO_2 par mole d'APTES, *cf.* Figure V-12). La concentration en eau reste également inchangée, afin de conserver un taux d'hydrolyse n_{H2O}/n_{SiO2} constant.

Les F-gels sont élaborés pour différentes proportions APTES : P75E20, à des ratios volumiques compris entre 5:95 et 50:50, ce qui correspond à des ratios molaires n_{NH2}/n_{SiO2} compris entre 0,07 et 0,58. Ce ratio molaire étant par ailleurs égal au ratio molaire entre atomes d'azote (1 atome d'azote par molécule d'APTES) et atomes de silicium, il sera noté $R_{N/Si}$. Les groupements amines sont apportés uniquement par l'APTES, tandis que les liaisons siloxanes potentiellement présentes dans le F-gel sont apportées à la fois par l'APTES et le P75E20. La

concentration en silice reste ainsi inchangée quelle que soit la formulation. Le ratio $R_{N/Si}$ encadre le ratio molaire de 0,25[150], qui est généralement trouvé dans la littérature [170].

Les paramètres de la formulation du F-gel de silice sont présentés dans le Tableau V-8 ci-dessous.

Paramètres de la formulation		
Concentration totale en silice	$g.l^{-1}$ $mol.l^{-1}$	61,7 1,02
Ratio NH_2/SiO_2 total **$R_{N/Si}$**	n_{NH2} / $n_{SiO2total}$	[0,07-0,58]
Ratio volumique APTES/P75E20	V_{APTES} / V_{P75E20}	[0,05-1]
Taux d'hydrolyse	n_{H2O}/n_{SiO2}	4,54
Concentration molaire des réactifs	$mol.l^{-1}$	1,02

Tableau V-8 : Principaux paramètres de la formulation des F-aérogels à base de P75E20 et d'APTES.

V. 2. 2. B. Influence de la formulation du F-gel

Cinétique de gélification

Pour rappel, la littérature mentionne une cinétique réactionnelle très rapide pour ce type de matrice de silice. La transition sol-gel est alors habituellement ralentie au moyen d'un bain de refroidissement où sont placées séparément les deux solutions de précurseurs (APTES et TMOS) avant de les mélanger. On notera que dans notre cas, le précurseur de silice TMOS a été remplacé par un oligomère préhydrolysé à base de TEOS, dont la réactivité est intrinsèquement plus faible.

Les mesures de temps de gélification t_g réalisées à température ambiante font apparaître une cinétique réactionnelle effectivement assez rapide, mais qui reste maîtrisable à une échelle laboratoire. Il ne s'avère donc pas nécessaire de refroidir les solutions. On observe une variation significative de t_g en fonction du ratio molaire entre APTES et P75E20. La Figure V-14 permet d'observer une tendance en forme de cloche, avec t_g compris entre 1 min pour le ratio $R_{N/Si}$ = 0,30 et 2,5 min pour $R_{N/Si}$ = 0,07. Ces t_g sont relativement reproductibles, avec des différences de l'ordre de 10 s entre plusieurs essais pour une même formulation. On peut remarquer que la cinétique réactionnelle est significativement accélérée par rapport au gel de silice non-modifié (en jaune sur la Figure V-14), dont le t_g est d'environ 6 min. Cela confirme par ailleurs que l'emploi d'un catalyseur basique (NH_4OH) est tout à fait facultatif d'un point de vue cinétique, la présence d'APTES et d'eau étant suffisantes pour assurer la formation rapide du F-gel.

[150] Cela correspond à un ratio volumique de 0,33 entre l'APTES et le P75E20.

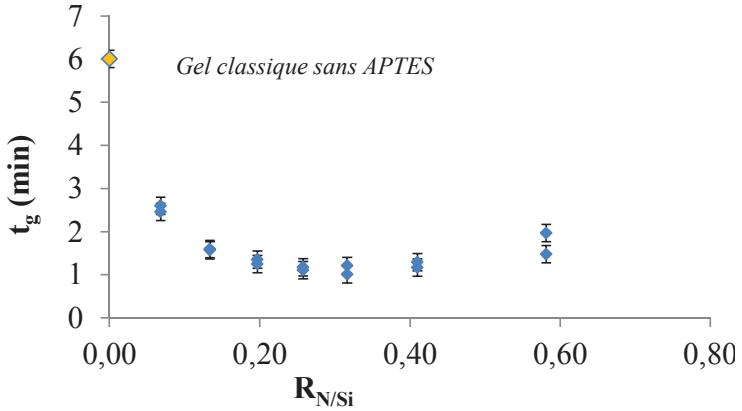


Figure V-14 : Temps de gélification (t_g) de gels de silice fonctionnalisés à l'APTES en fonction du ratio molaire $R_{N/Si}$, (t_g de la matrice de silice « classique » indiqué en jaune).

Evolution de la synérèse

Les dimensions des F-gels ont été mesurées à l'issue de l'étape de vieillissement pour calculer le retrait volumique de synérèse. Ces échantillons présentent un aspect visuel différent selon le ratio $R_{N/Si}$ (Figure V-15).

Aux concentrations les plus faibles en APTES, les F-gels apparaissent transparents, d'aspect semblable à celui des gels de silice synthétisés sans APTES. Aux concentrations les plus fortes en APTES (échantillons à droite, pour $R_{N/Si}$ = 0,41 et 0,58), les gels sont laiteux, opaques et très friables. Cette observation peut se retrouver dans l'article bibliographique de référence, elle est liée à une vitesse d'hydrolyse de l'APTES trop faible par rapport à celle du précurseur de silice classique ainsi qu'à une gêne stérique ($-NH_2$ non hydrolysable). Au-delà d'une certaine concentration en APTES, la concentration en précurseur de type tétra-alkoxysilane devient trop faible pour former un réseau solide stable, les gels sont alors blancs, opaques et de texture « gélatineuse ». Cet effet se retrouve avec d'autres types d'*Ormosils*, comme exposé dans le Chapitre I [144], lorsque la majorité des atomes de silicium ne se trouve reliée au réseau solide qu'au travers de trois liaisons et non plus quatre.

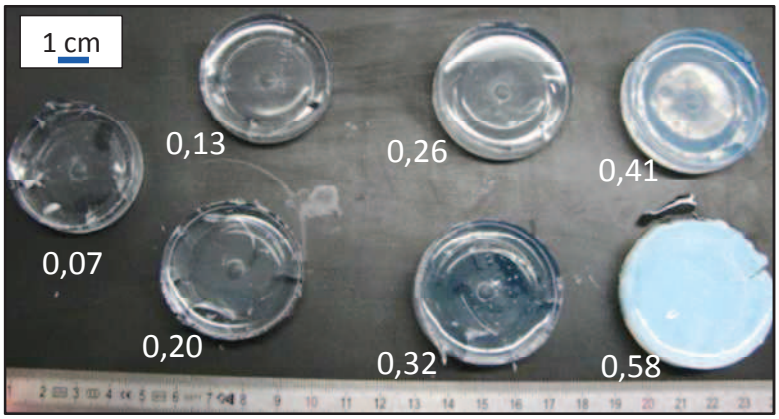


Figure V-15 : F-gels après synérèse pour plusieurs ratios molaires $R_{N/Si}$ indiqués à côté des échantillons correspondants.

Les dimensions initiales et après synérèse ont été relevées pour calculer le retrait volumique de vieillissement τ_v décrit précédemment (Equation III-1). Si l'on compare la valeur de τ_v des F-gels à faible ratio $R_{N/Si}$ et de gels de silice sans APTES, on peut constater que la différence est déjà très marquée (45 % pour $R_{N/Si}$ = 0,07 et 20 %

sans APTES *i.e.* pour $R_{N/Si}$ = 0). Cela montre que même pour une faible concentration en amines dans le gel, le retrait volumique est fortement impacté – à la hausse - par la présence d'APTES en solution. La variation de τ_v en fonction du ratio molaire $R_{N/Si}$ est représenté sur la Figure V-16. Il apparait que le taux de retrait de vieillissement dépend clairement de ce paramètre de formulation et que τ_v diminue lorsque $R_{N/Si}$ augmente selon une tendance globalement linéaire, ce qui peut sembler contre-intuitif au regard de la remarque précédente. On peut là encore tenter d'expliquer cette observation en considérant la configuration de la molécule d'APTES et l'encombrement stérique généré par la chaîne non-hydrolysable portant le groupement amine. La chaîne $(CH_2)_3-NH_2$ greffée à la surface du gel à l'issue de la transition sol-gel ne réagit pas avec les autres espèces réactionnelles présentes dans le milieu [282] et elle peut occulter les groupements $\equiv Si-OH$ ou $\equiv Si-OC_2H_5$ voisins. En augmentant la concentration en APTES, on augmente la concentration en groupements amines non-hydrolysables par rapport aux concentrations surfaciques de silanols et d'éthoxy, qui sont hydrolysables. La densification par réactions de condensation lors du vieillissement est donc limitée lorsque la concentration initiale en APTES augmente.

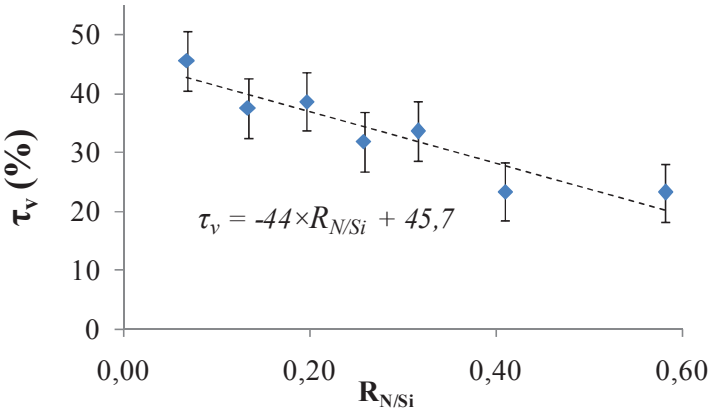


Figure V-16 : Taux de synérèse volumique τ_v de F-gels en fonction du ratio molaire $R_{N/Si}$.

La sélection de la concentration en APTES dans le milieu réactionnel doit donc faire l'objet d'un compromis entre i) un grand nombre de site amines disponibles, favorables au greffage postérieur et à la croissance d'un réseau organique *via* la réaction entre groupements $-NH_2$ et –NCO (ratio $R_{N/Si}$ élevé) et ii) une stabilité, voire une résistance mécanique du réseau de silice sec suffisante ($R_{N/Si}$ faible). L'identification d'un optimum en témoigne.

On verra dans la suite de ce chapitre que le ratio $R_{N/Si}$ = 0,20 est le plus favorable à la cohésion entre les matrices de silice et de polyuréthane (*cf.* p.281). C'est pourquoi, dans ce qui suit, l'on présente plus en détails le matériau élaboré à partir de cette formulation, il servira de base pour les résultats concernant la 2nde étape de fonctionnalisation.

V. 2. 2. C. Aérogel de silice fonctionnalisé $-NH_2$

Aspect, retrait et masse volumique des F-aérogels de silice obtenus à l'issue du séchage supercritique

Les gels de silice élaborés à partir d'APTES et de P75E20 selon un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20 sont directement séchés par voie supercritique à l'issue du vieillissement et des échanges de solvant pré-séchage (Figure V-17). On rappelle qu'à ce stade, le gel de silice n'a pas encore subi le traitement de greffage de molécules comportant des fonctions isocyanates.

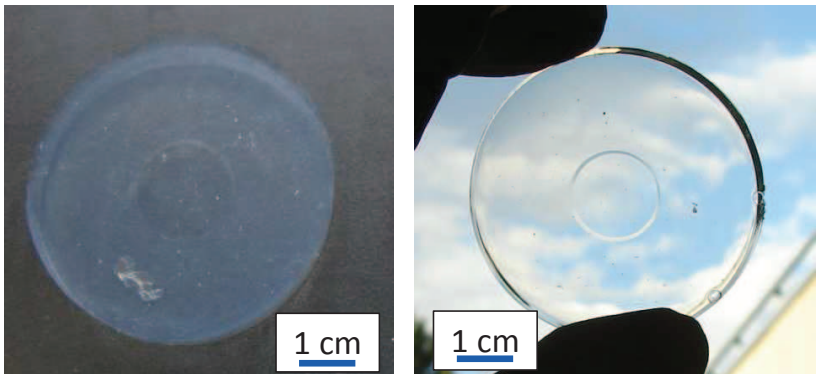


Figure V-17 : F-aérogel de silice après séchage au CO_2 supercritique.

Ces aérogels présentent un aspect tout à fait similaire à celui d'aérogels de silice « classiques » élaborés sans APTES : ils apparaissent très transparents, parfaitement uniformes, sans fissures, avec une coloration très ténue en réflexion (*cf.* Figure III-14). Leur masse volumique apparente, mesurée par pycnométrie à poudre sur 5 échantillons, est de 0,14 $g.cm^{-3}$ ± 0,01. Elle est sensiblement plus élevée que celle des aérogels de silice de référence, sans APTES (0,12 $g.cm^{-3}$), ce qui est directement lié au retrait volumique global observé à l'issue du procédé d'élaboration.

On mesure en effet un retrait volumique total τ_f de 43 % (± 5 $\%_{vol}$), que l'on peut décomposer en un taux de retrait dû au vieillissement τ_v de 40 % et un taux de retrait durant le séchage supercritique τ_S de 5 %. Le faible taux de retrait observé durant le séchage (du même ordre de grandeur que l'incertitude de la mesure) peut être lié au fait que les fonctions hydrolysables ont déjà réagi dans leur grande majorité lors de l'étape de vieillissement, au cours de laquelle on observe un retrait volumique important. A titre de comparaison, le retrait volumique des aérogels de silice « de référence » obtenus sans APTES se décompose en un retrait de synérèse de 20 $\%_{vol}$ et un retrait de séchage de 10 $\%_{vol}$.

Analyse des F-aérogels de silice par spectroscopie FTIR

Les spectres IR de F-aérogels de silice élaborés à partir de trois ratios $R_{N/Si}$, sans la seconde étape de fonctionnalisation, sont présentés dans la Figure V-18 et le Tableau V-9 ci-dessous.

Certains pics observés pour l'ensemble des F-aérogels correspondent à des liaisons classiquement observées pour des aérogels de silice « de référence », non fonctionnalisés (*cf.* p.128, Figure III-12) : les liaisons ≡Si–O–Si≡ apparaissent respectivement autour de 792 et 1049 cm^{-1}. Si des liaisons ≡Si−OH (962 cm^{-1}) apparaissent sur tous les spectres, ce pic se fait de moins en moins intense lorsque la proportion d'APTES augmente, ce qui indique des réactions de condensation plus « complètes ». Les pics correspondant aux groupements amines (−NH_2 autour de 1555 cm^{-1}) et à =N−CH_2 (1313 cm^{-1}), croissant avec le ratio $R_{N/Si}$, attestent d'une synthèse sol-gel ayant effectivement permis de greffer ces groupements organiques dans le gel de silice, groupements qui subsistent après séchage supercritique.

On peut remarquer que les pics ≡Si−O−Si≡ $\nu_{as\ TO}$ (de 1055 à 1049 cm^{-1}) sont fortement déplacés par rapport au pic correspondant sur le spectre de l'aérogel de silice classique, qui se situe à 1065 cm^{-1}. Plus le ratio $R_{N/Si}$ augmente, plus le déplacement chimique est important. Cela peut s'expliquer par la modification de l'environnement moléculaire d'une partie de ces liaisons, qui se trouve au voisinage des chaines $-(CH_2)_2-NH_2$ en proportion croissante avec $R_{N/Si}$. La vibration « $\nu_{as\ LO}$ », présente autour de 1200 cm^{-1} (élongation asymétrique, mode optique longitudinal), n'est plus distinguable car elle devient plus faible par rapport à la

vibration « $\nu_{as\ TO}$ » (élongation asymétrique, mode optique transverse). Ainsi, plus $R_{N/Si}$ est important, plus ce pic est déplacé vers les plus petits nombres d'ondes. Cela peut indiquer un nombre de liaisons importants entre le groupement ≡Si–O–$(CH_2)_2$–NH_2 de la molécule d'APTES et le reste du réseau de silice, c'est-à-dire que la molécule d'APTES est certainement intégrée dans le gel de silice *via* plusieurs liaisons lors des réactions de co-condensation [283].

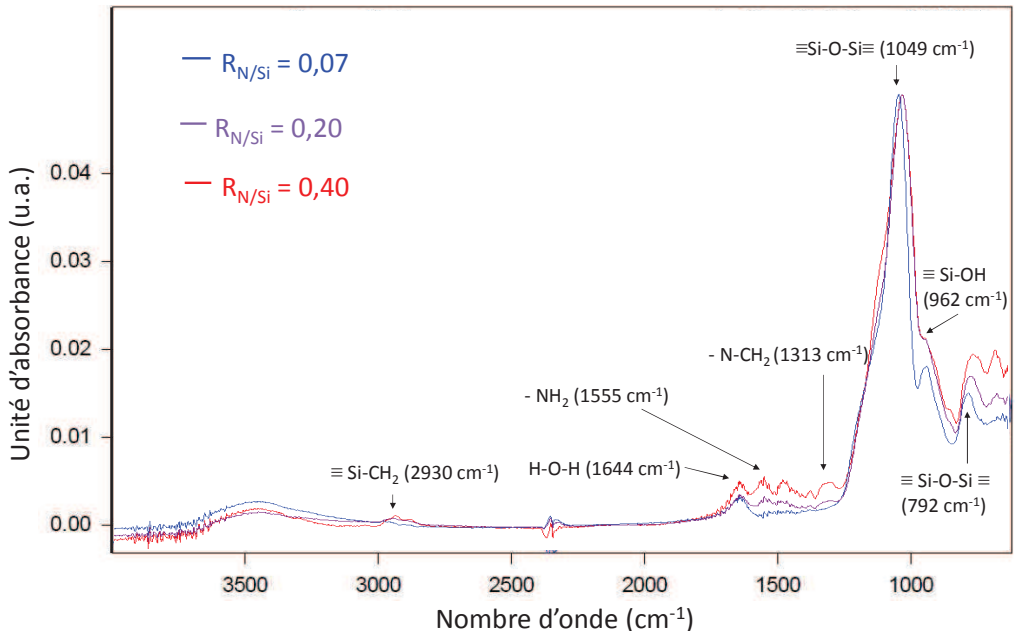


Figure V-18 : Spectres IR de F-aérogels de silice élaborés à partir de différents ratio $R_{N/Si}$: 0,07, 0,20 et 0,40, normalisation à l'absorbance maximale, nombres d'ondes indiqués pour l'échantillon $R_{N/Si}$ = 0,20.

Nombre d'ondes (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}			Liaison
$R_{N/Si}$ = 0,07	$R_{N/Si}$ = 0,20	$R_{N/Si}$ = 0,40	
793	792	776	≡Si–O–Si≡ (ν_s)
949	962	954	≡Si–OH (ν_β)
1055	1049	1041	≡Si–O–Si≡ ($\nu_{as\ TO}$)
-	1313	1311	–N–CH_2 (ν_β)
-	1482	1482	–CH_2 (cisaillement)
-	1555	1557	–NH_2 (δ)
1651	1644	1648	H–O–H (δ)
2930	2930	2933	C–H dans ≡Si–O–CH_2 (ν_s)

Tableau V-9 : Détail des nombres d'ondes des pics observés sur des F-aérogels élaborés à partir de différents ratio $R_{N/Si}$ et liaisons correspondantes [281,283,284].

V. 2. 3. Fonctionnalisation d'une matrice de silice par greffage p-MDI

V. 2. 3. A. Procédé de greffage de groupements –NCO à la surface des F-gels

Après la fonctionnalisation du gel de silice avec des fonctions amines, la deuxième étape de fonctionnalisation de la matrice de silice est étudiée. Il s'agit du greffage d'oligomères de p-MDI[151] à la surface des pores de gels de silice fonctionnalisés élaborés à partir d'APTES et de P75E20. Les groupements amines (–NH_2) présents à la surface des pores des F-gels de silice peuvent réagir avec les fonctions isocyanates (–N=C=O) des oligomères de p-MDI pour former des liaisons urée, comme décrit sur la Figure V-19 suivante.

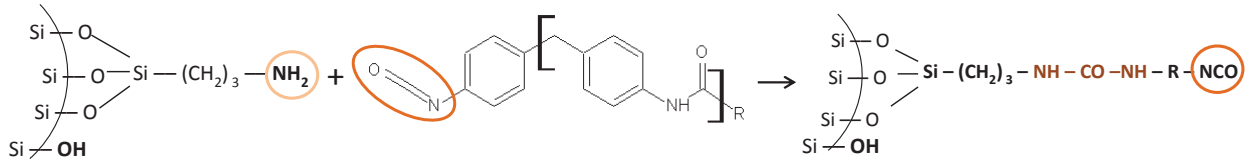


Figure V-19 : Principe de modification chimique de la surface du F-gel de silice par greffage d'oligomères d'isocyanate.

Ce protocole suit les étapes d'élaboration décrites dans les articles de Leventis et Meador traitant des aérogels de silice fonctionnalisés avec des groupements isocyanates [164] (Figure V-20).

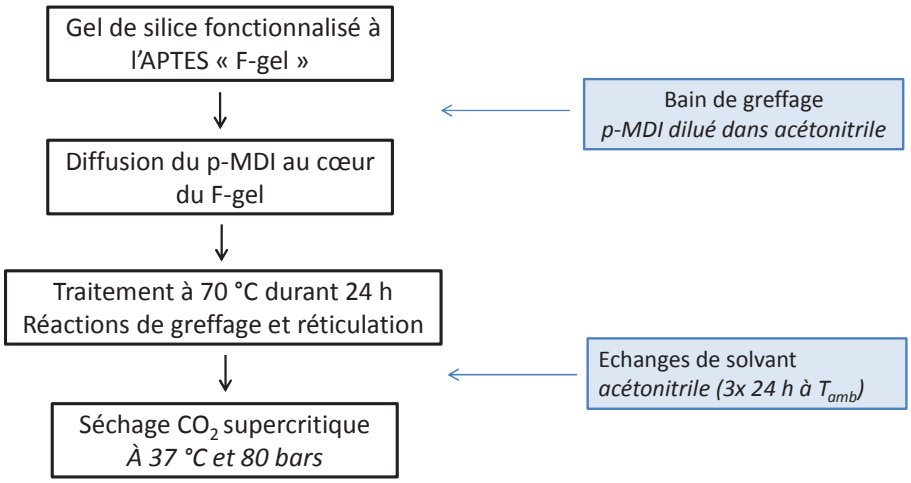


Figure V-20 : Vue synoptique de la seconde étape de fonctionnalisation de la matrice de silice.

- A l'issue du vieillissement et du remplacement du solvant dans le F-gel de silice, les gels sont immergés dans une solution comportant le p-MDI dilué dans de l'acétonitrile que l'on appellera par la suite le « *bain de fonctionnalisation* » (volume solution égal à 2 × le volume initial du gel), durant 24 h

[151] Pour rappel, ce mélange de monomères et d'oligomères de polyméthyl-diisocyanate est nocif mais non toxique, il comporte plusieurs fonctions isocyanates (*f= 2,7)* (Lupranat M20S, Air Product®, BASF Polyurethane : Technical Data Sheet : *http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:/publish/content/group/Arbeitsgebiete_und_Produkte/Grundprodukte/lupranat/Lupranat_M20S.pdf.*

à température ambiante[152]. Cette étape doit permettre la diffusion des molécules de p-MDI au cœur de l'échantillon sans créer un blocage des pores les plus proches de la surface, la réaction n'étant normalement pas activée à température ambiante [164].

- L'échantillon est placé durant 24h à une température de 70 °C à laquelle doivent se dérouler des réactions entre $-NH_2$ et $-NCO$ menant au greffage des molécules de p-MDI à la surface des pores de la matrice de silice.

- Les gels sont ensuite ramenés à température ambiante et le solvant est remplacé à 3 reprises par de l'acétonitrile, à 24 h d'intervalle, afin d'éliminer les molécules de p-MDI n'ayant pas réagi.

- Les gels ainsi doublement fonctionnalisés sont ensuite placés dans l'autoclave, avec de l'acétone comme solvant de recouvrement pour extraire le solvant *via* un séchage au CO_2 supercritique (toujours pratiqué à 80 bars et 37 °C, sous un débit de ~ 5 kg_{CO2}/h).

V. 2. 3. B. Tests de greffage à fortes concentrations en p-MDI

Les premiers essais de greffage ont pour objectif de vérifier la faisabilité de cette seconde étape de fonctionnalisation. Ces essais sont réalisés à partir de F-gels de même formulation (ratio $R_{N/Si}$ = 0,20), formulation qui semble présenter un bon compromis entre un nombre de sites amines disponibles suffisant pour l'hybridation et un gel de silice suffisamment robuste mécaniquement[153].

La concentration en p-MDI de ces premiers bains de greffage est assez importante, entre 50 et 300 $g.l^{-1}$, toujours en se conformant aux protocoles d'élaboration de la littérature [161,164]. Le ratio volumique entre le F-gel de silice et le bain de fonctionnalisation reste constant quelle que soit la concentration en p-MDI du bain de greffage.

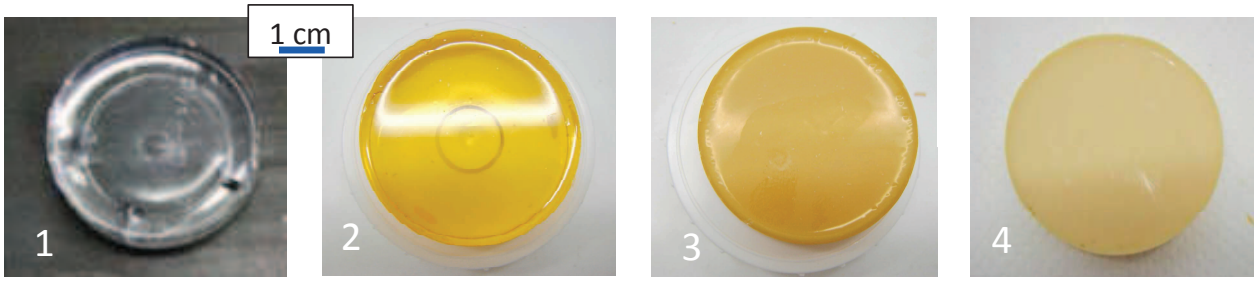


Figure V-21 : Photographies de la matrice de silice fonctionnalisée au cours du procédé de greffage :
- **1 : F-gel (synthétisé à partir d'APTES et de P75E20 après vieillissement) « natif »,**
- **2 : F-gel après imprégnation dans le second bain de greffage concentré à 200 $g.l^{-1}$ en p-MDI,**
- **3 : F-gel imprégné de p-MDI après traitement à 70 °C,**
- **4 : F-aérogel fonctionnalisé *via* 2 étapes successives, obtenu après séchage au CO_2 supercritique.**

[152] Des tamis moléculaires (Sigma-Aldrich, 3 Å) sont également ajoutés dans le milieu réactionnel afin de limiter les réactions secondaires entre l'eau et les groupements –NCO menant à un réseau de polyurée trop dense. Ces tamis seront remplacés par des tamis « frais » à chaque échange de solvant.

[153] Les essais de greffage et d'hybridation silice-polyuréthane tels qu'ils seront présentés plus loin (p. 289) ont été réalisés sur des F-gels à divers ratios $R_{N/Si}$. Il a été constaté que le ratio $RN_{/Si}$ = 0,20 permettait en effet d'obtenir une interface plus cohésive que les autres formulations testées.

On peut voir sur la Figure V-21 le résultat final de ce traitement, pour un bain de greffage isocyanate à 200 $g.l^{-1}$ dans l'acétonitrile après séchage au CO_2 supercritique. Si le F-gel initial est transparent et incolore, le gel ayant subi l'imprégnation de molécules de p-MDI par diffusion moléculaire prend la teinte jaune prononcée caractéristique du mélange d'oligomères p-MDI tout en restant transparent (Figure V-21.2). A l'issue du traitement à 70 °C menant au greffage et à la réticulation du réseau polyurée, l'échantillon devient opaque (Figure V-21.3) et le reste après séchage supercritique (Figure V-21.4). Les aérogels fonctionnalisés en deux étapes présentent donc un aspect opaque, de coloration jaune prononcé et sont assez denses.

Une fois le vieillissement du F-gel de silice terminé, il est remarquable d'observer que les dimensions de l'échantillon n'évoluent plus. Le retrait volumique de l'échantillon hybride est ainsi quasi nul entre le F-gel (Figure V-21.1) et le F-aérogel (Figure V-21.4). Par contre, les masses volumiques mesurées sur cette première gamme de concentration sont comprises entre 0,20 et 0,45 $g.cm^{-3}$ ± 0,01 (*cf.* Figure V-25 plus bas). Les échantillons sont d'autant plus denses que la concentration en isocyanate dans le bain est importante. Cela est très certainement dû à la formation d'un réseau de polyurée issu des réactions des groupements isocyanates entre eux. Ces réactions sont très probablement dues à l'eau résiduelle présente dans le milieu et ce, malgré l'utilisation de tamis moléculaire en quantité conséquente et de produits de grande pureté [164]. Des analyses réalisées par spectroscopie IR[154] confirment en effet la présence de groupements urée avec un pic visible autour de 1600 cm^{-1}.

L'élimination complète de l'eau dans le milieu réactionnel nécessiterait à la fois de multiplier les étapes d'échange de solvant et de travailler en milieu anhydre voire sous atmosphère inerte pour contrer l'humidité ambiante. Cette élimination complète de l'eau n'est pas forcément souhaitable, une croissance modérée du réseau de polyurée n'étant pas nécessairement un frein au caractère isolant de la matrice de silice finale. Cependant, afin d'éviter une densification trop importante des échantillons, on doit chercher prioritairement à diminuer fortement la concentration en p-MDI dans le bain de greffage.

V. 2. 3. C. Ajustement de la concentration en p-MDI

Afin de contrôler autant que possible la formation de ce réseau de polyurée, nous avons cherché à réaliser des essais de greffage dans des bains d'isocyanate en proportion stœchiométrique entre les fonctions $–NH_2$ présentes en surface du F-gel de silice et les fonctions –NCO introduites en solution de greffage.

La détermination de la concentration du bain de greffage en p-MDI pour atteindre la stœchiométrie s'appuie sur la détermination des concentrations présentes pour les deux fonctions chimiques. En ce qui concerne les fonctions amines, la détermination des concentrations ($-NH_2$) présentes dans le F-gel de silice a été réalisée d'une part selon un calcul théorique, d'autre part d'après une méthode expérimentale, par analyse XPS, sur un F-aérogel préparé à partir d'un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20. La détermination de la concentration en p-MDI pour atteindre la quantité de groupements –NCO correspondante est ensuite simplement calculée, d'après les données du fournisseur de la molécule de p-MDI.

Détermination théorique de la concentration de groupements $-NH_2$

La détermination théorique de la concentration de groupements amines présente dans le F-gel est effectuée d'après la formulation décrite plus tôt dans le Tableau V-8. Connaissant la masse molaire de la molécule

[154] Un spectre typique de F-aérogel avec greffage de p-MDI en sur-stœchiométrie et formation d'un réseau de polyurée est présenté plus bas sur la Figure V-26.

d'APTES et la quantité apportée dans le gel de silice, la concentration molaire d'APTES dans le gel peut s'exprimer comme suit.

$$[\text{APTES}] = \frac{c_{m\,(\text{APTES})}}{M_{\text{APTES}}} = \frac{45{,}1}{221} = 0{,}204 \text{ mol.l}^{-1} \qquad \textbf{Équation V-4}$$

avec :

- $c_{m(\text{APTES})}$ la concentration massique d'APTES dans le F-gel non vieilli[155] ($g.l^{-1}$),
- M_{APTES} la masse molaire d'APTES ($g.mol^{-1}$).

On compte un groupement amine $-NH_2$ par molécule d'APTES, qu'on suppose disponible et accessible pour des réactions ultérieures [282], d'où :

$$[NH_2] = [\text{APTES}] = 0{,}204 \text{ mol.l}^{-1} \qquad \textbf{Équation V-5}$$

Détermination expérimentale de la concentration de groupements -NH_2

Afin de déterminer expérimentalement la concentration en groupements amines $[NH_2]$ effectivement présents dans les F-gels, une analyse XPS est réalisée sur des échantillons élaborés à partir d'un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20, n'ayant pas subi de traitement de greffage p-MDI et séchés par voie supercritique. L'analyse est réalisée sur deux échantillons, en 3 points de chaque échantillon. Chaque point de mesure correspond à l'analyse de la surface d'une ellipse de 500 × 400 µm².

Une analyse globale de l'échantillon (Figure V-22) portant sur tous les éléments chimiques a tout d'abord été effectuée pour vérifier de manière qualitative quels éléments atomiques étaient présents à la surface de l'échantillon. Contrairement aux mesures réalisées sur l'aérogel de silice « de référence », cette analyse montre clairement que l'échantillon contient de l'azote (N). Les autres éléments atomiques détectés sont l'oxygène (O), le carbone (C) et le silicium (Si).

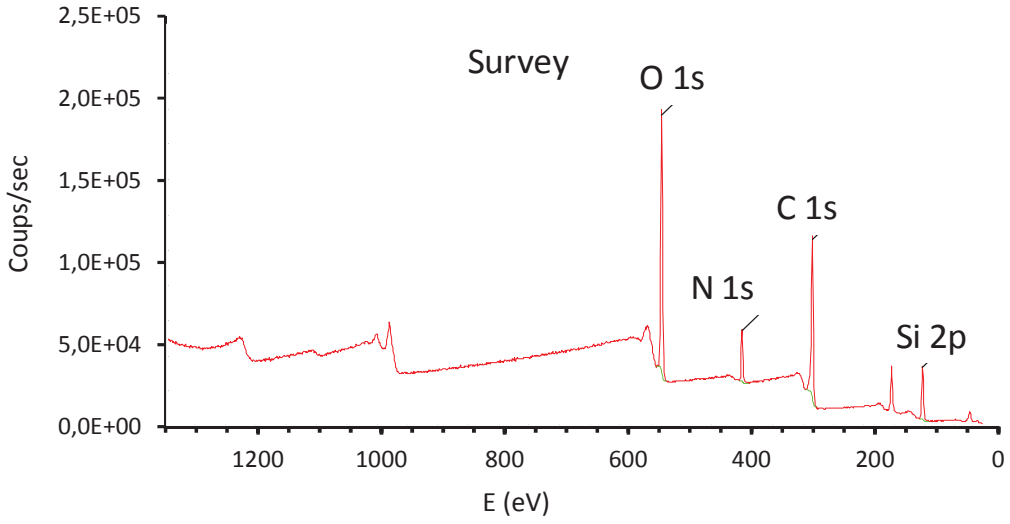


Figure V-22 : Spectre XPS complet du F-aérogel de silice avant la seconde fonctionnalisation.

[155] Cette valeur ne peut pas être assimilée à la concentration volumique d'APTES (ou de groupements amines) présente dans le F-gel après vieillissement (ni après séchage) puisqu'il se produit un retrait significatif de ce dernier.

Une analyse plus détaillée a ensuite été réalisée pour chacun des quatre éléments détectés sur des gammes d'énergie plus restreintes (Figure V-23), permettant de déterminer leurs concentrations respectives (Tableau V-10).

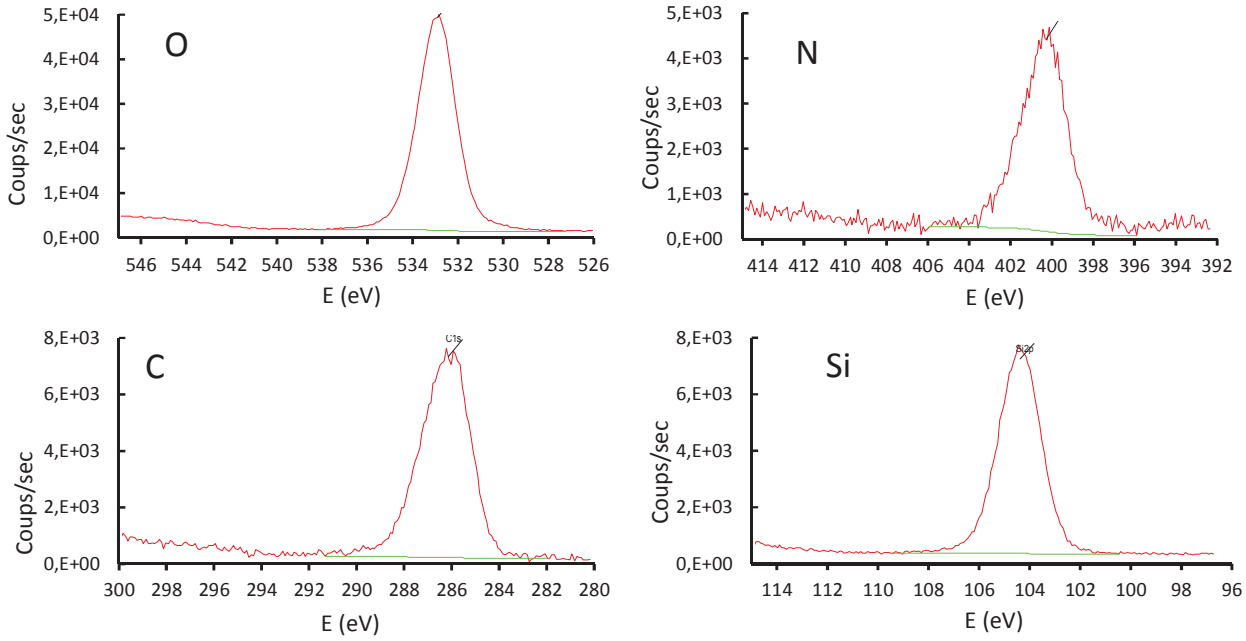


Figure V-23 : Spectres XPS d'un F-aérogel élaboré à partir de P75E20 et d'APTES avant la seconde fonctionnalisation, pour l'oxygène (O), l'azote (N), le carbone (C) et le silicium (Si).

On rappelle que l'hydrogène (H) étant un atome présentant une section trop petite, il ne peut être détecté par cette méthode. Connaissant la structure du F-aérogel de silice élaboré, on peut considérer qu'à minima, pour chaque atome de carbone et à chaque atome d'azote sont greffés deux atomes d'hydrogène. Cela permet de calculer une proportion atomique de H minimale (en négligeant toutefois les éventuels groupements silanol ≡Si–OH résiduels), ce qui aboutit à une répartition des éléments atomiques « semi-expérimentale » plus complète et probablement plus conforme à la réalité. En ce qui concerne l'élément atomique N, cette correction modifie sensiblement le résultat expérimental.

		O	**N**	**C**	**Si**	***H***
%atomique brut ($\%_{at}$)	± 2 %	48 %	5 %	18 %	29 %	-
E (eV)	± 1 eV	[530-538]	[397-404]	[284-292]	[102-110]	-
%atomique corrigé ($\%_{at}$)	± 2 %	33 %	3 %	12 %	20 %	*31 %*
%massique corrigé ($\%_{m}$)	± 2 %	39 %	3 %	11 %	42 %	*5 %*

Tableau V-10 : Pourcentages atomiques en carbone (C), azote (N), oxygène (O) et silicium (Si) mesurés par analyse XPS, énergie de liaison (E) correspondante à chaque atome, corrections des proportions atomiques calculées en tenant compte des atomes H présents a minima et pourcentages massiques associés.

On obtient − après correction des mesures brutes − une concentration massique de 3,4%$_m$ d'azote dans les F-aérogels de silice, avant greffage de p-MDI. L'élément azote[156] est apporté dans la matrice siliceuse uniquement par l'APTES sous forme de groupements amines, avec un atome N par groupement amine (−NH_2), lorsque seule la première étape de fonctionnalisation est réalisée.

En considérant la masse du matériau obtenue à l'issue du séchage supercritique $m_{F\text{-aérogel}}$ par rapport au volume du sol préparé initialement V_0, on peut calculer la concentration molaire en groupements amines dans le matériau. Pour un F-aérogel préparé à partir d'un sol à V_0 = 100 ml, la masse finale du F-aérogel est de 8,5 g :

$$m_N = \%_{at}(N) \times \frac{\mathbf{m_{F-aérogel}}}{\mathbf{V_0}} = 3{,}4 \times \frac{\mathbf{8{,}5}}{\mathbf{100}} = 0{,}289 \text{ g} \qquad \textbf{ÉquationV-6}$$

$$\rightarrow \quad c_{m\,(N)} = m_N \times 10 = 2{,}89 \text{ g.l}^{-1} \qquad \textbf{Équation V-7}$$

$$\rightarrow \quad [NH_2] = [N] = \frac{\mathbf{c_{m(N)}}}{\mathbf{M_N}} = 0{,}206 \text{ mol.l}^{-1} \qquad \textbf{Équation V-8}$$

avec :

- m_N la masse en élément azote présente dans un F-aérogel préparé à partir de 100 ml de sol,
- $\%_{at}$ (N) la proportion atomique mesurée *via* l'analyse XPS ci-dessus et « corrigée »,
- $c_{m(N)}$ la concentration massique d'éléments azote pour 1 l de sol initial,
- [NH_2] et [N] les concentrations molaires, respectivement en groupements amines et en azote, dans le sol initial.

Les deux méthodes de détermination de la concentration molaire en amines dans le F-gel de silice, montrent des résultats tout à fait concordants. La concentration molaire [NH_2] est ainsi respectivement de 0,204 mol.l^{-1} pour le calcul uniquement et de 0,206 mol.l^{-1} pour la détermination à l'aide d'une analyse XPS de l'azote[157]. La différence est donc d'environ 1 %, ce qui est l'ordre de grandeur de l'erreur de la mesure par XPS. Cela permet d'ailleurs de vérifier que la totalité de l'APTES introduit dans le milieu réactionnel pour la synthèse sol-gel est bien présent dans le matériau sec final.

Calcul de la concentration stœchiométrique en p-MDI

Pour parvenir à la stœchiométrie entre groupements amines et isocyanates, il faut donc une concentration molaire de groupements isocyanates [NCO] de 0,204 mol.l^{-1} dans le bain de greffage (pour un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20). D'après la proportion de groupements –NCO dans le mélange d'oligomères constituant le p-MDI (31,5 %$_m$[151]), la masse de p-MDI à introduire dans le bain de greffage calculée comme suit.

$$\mathbf{C_{p\text{-}MDI} = [NCO] \times M_{NCO} \times \frac{m_{p-MDI}}{m_{NCO}}}$$

$$\mathbf{= 0{,}204 \times 42{,}0 \times \frac{100}{31{,}5} = 27{,}2 \text{ g}}\,.\text{l}^{-1} \qquad \textbf{Équation V-9}$$

[156] On peut remarquer que le pic de l'azote est centré autour de 400 eV, caractéristique des amines libres [282], ce qui confirme l'information donnée par le spectre IR (*cf.* Figure V-18) sur la présence de groupements amines libres dans le F-aérogel de silice sans greffage p-MDI.

[157] Connaissant la surface spécifique du F-aérogel élaboré pour un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20 (712 m².g^{-1}), sachant que 1 l de sol initial conduit à un matériau final de 85 g et que la concentration molaire de groupements amines dans le sol est de 0,206 mol.l^{-1}, la concentration surfacique de groupements −NH_2 dans le F-aérogel (sans greffage p-MDI) est de l'ordre de 2 groupements amines par nm².

avec :

- $C_{p\text{-}MDI}$ la concentration massique de p-MDI à introduire dans le bain de greffage *par rapport au volume initial du F-gel*,
- [NCO] la concentration molaire de groupements isocyanates pour parvenir à la stœchiométrie ($mol.l^{-1}$),
- M_{NCO} la masse molaire des groupements –NCO (42 $g.mol^{-1}$),
- $m_{p\text{-}MDI}/m_{NCO}$ le rapport entre masse totale et masse des groupements –NCO dans le p-MDI.

Le protocole mis en place prévoyant un volume de bain de greffage égal au double du volume initial du gel (soit un bain de greffage de 200 ml pour un F-gel de 100 ml avant vieillissement), cela correspond ici à une dilution à 14 $g.l^{-1}$ de p-MDI dans un bain d'acétonitrile dit « de greffage ».

On peut remarquer que cette valeur est bien inférieure aux concentrations employées dans les protocoles sur lesquels on s'est appuyé auparavant [164] (pour rappel, 50 à 300 $g.l^{-1}$) et qui aboutissent à des matériaux trop denses (0,20 à 0,45 $g.cm^{-3}$) pour présenter les propriétés d'isolation thermique recherchées pour le matériau final.

V. 2. 3. D. Etude de l'impact du ratio –NCO/–NH_2

Impact sur la masse volumique apparente

Connaissant à présent la concentration en p-MDI correspondant à la stœchiométrie, des essais de greffage supplémentaires ont été réalisés, sur des F-gels de même formulation ($R_{N/Si}$ = 0,20), dans une gamme de concentrations plus proches de la concentration correspondant à la stœchiométrie (soit une concentration de 14 $g.l^{-1}$). Après séchage supercritique, la masse volumique de ces échantillons a été mesurée par pycnométrie.

Cette concentration sera représentée par le ratio $R_{NCO/NH2}$ qui exprime le ratio molaire entre groupements-NCO (apportés par le p-MDI) et –NH_2 (apportés par l'APTES) présents dans le milieu réactionnel. Ainsi, les essais réalisés précédemment à des concentrations de 50 à 300 $g.l^{-1}$ correspondent à des ratios $R_{NCO/NH2}$ compris entre 3,7 et 22,1. Les essais suivants sont effectués pour des ratios $R_{NCO/NH2}$ significativement plus faibles, compris entre 0,4 et 1,8. Des aérogels de silice fonctionnalisés obtenus à l'issue du séchage supercritique pour cette gamme de concentration sont présentés sur la Figure V-24 ci-dessous.

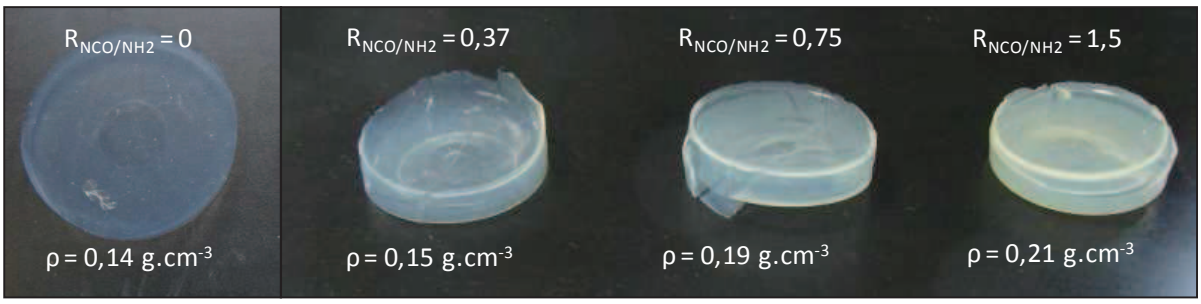


Figure V-24 : Exemples de monolithes de F-aérogels de silice traités dans un bain de greffage –NCO après fonctionnalisation à l'APTES. En haut, le ratio molaire $R_{NCO/NH2}$, en bas, la masse volumique des matériaux secs obtenus par pycnométrie à poudre après séchage au CO_2 supercritique.

La densification des échantillons reste alors très modérée par rapport au F-aérogel élaboré sans greffage –NCO, avec par exemple ρ = 0,15 $g.cm^{-3}$ pour $R_{NCO/NH2}$ = 0,37 (concentration massique de p-MDI dans le bain de

greffage $C_{p\text{-}MDI}$ de 0,5 %) et ρ = 0,21 g.cm^{-3} pour $R_{NCO/NH2}$ = 1,5 (soit $C_{p\text{-}MDI}$ = 2 $\%_m$). Dans ces conditions « diluées », les matériaux restent translucides à l'issue du séchage et semblent homogènes à l'œil nu.

L'évolution de la masse volumique avec la quantité de p-MDI présente dans le bain de greffage est ainsi représentée sur la Figure V-25 pour un ratio $R_{NCO/NH2}$ compris entre 0,4 et 22,1, soit une concentration de p-MDI dans le bain de greffage comprise entre 5 et 300 g.l^{-1}.

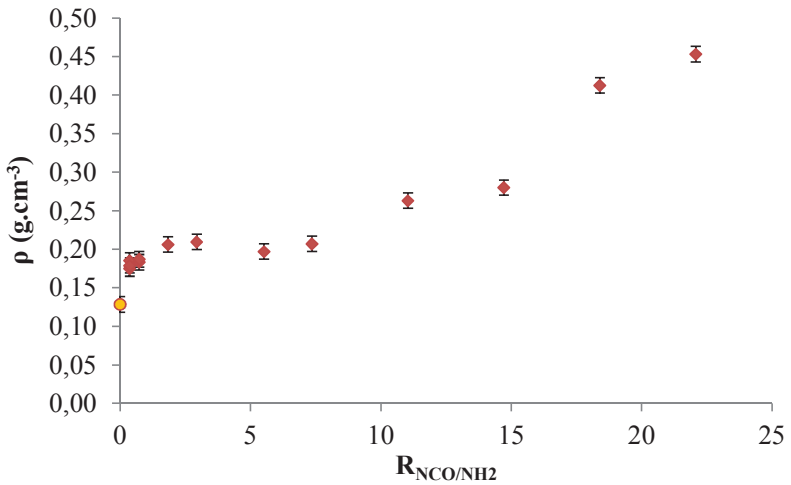


Figure V-25 : Masse volumique apparente ρ des F-aérogels de silice en fonction du ratio molaire $R_{NCO/NH2}$ pour des F-gels de formulation $R_{N/Si}$ = 0,20 (ratio $R_{NCO/NH2}$ = 0 indiqué en jaune).

Globalement, on observe tout de même une nette différence de masse volumique entre des échantillons sans greffage p-MDI (0,14 g.cm^{-3}, indiqué en jaune) et des échantillons imprégnés par un bain de greffage de concentration faible (autour de 0,20 g.cm^{-3}). Cette masse volumique augmente significativement avec l'augmentation de la concentration en p-MDI (aux alentours de $R_{NCO/NH2} \approx 10$), allant de pair avec la croissance d'un réseau organique composé de chaînes de polyurée de plus en plus longues et réticulées.

Impact sur la structure chimique

Une analyse des spectres IR des F-aérogels ayant subi un traitement dans des bains de greffage p-MDI de différentes concentrations (Figure V-26 et Tableau V-11) permet d'appréhender la manière dont les oligomères de p-MDI réagissent dans le F-gel de silice. La gamme de longueur d'onde représentée est limitée à 1900-700 cm^{-1} car il s'agit de la zone d'intérêt et ce zoom permet une meilleure lisibilité globale. Pour cette même raison, seuls trois ratios $R_{NCO/NH2}$ sont représentés : le spectre rouge correspond à $R_{NCO/NH2}$ = 0, le spectre violet à $R_{NCO/NH2}$ = 1 et le spectre bleu correspond à la concentration maximale employée lors de cette étude, avec une surstoechiométrie très importante ($R_{NCO/NH2}$ = 22).

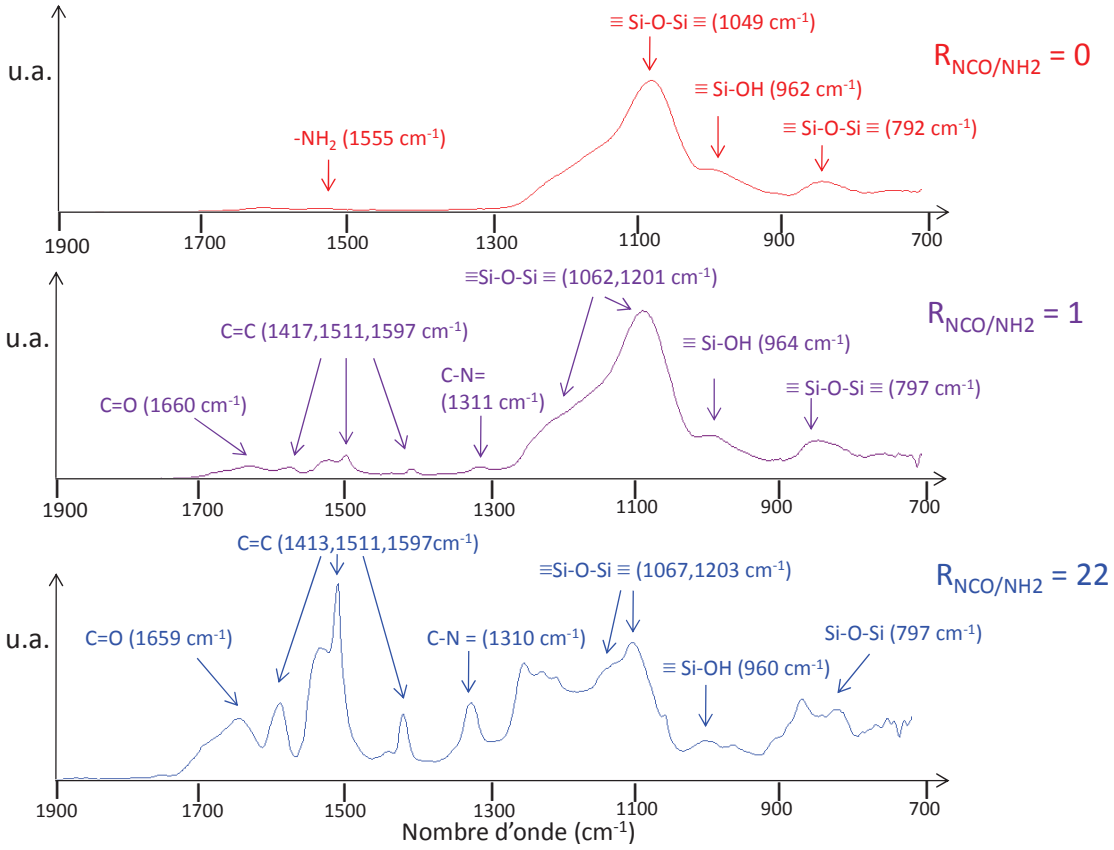


Figure V-26 : Spectres IR de F-aérogels de silice non-traités et traités par des bains de greffage de ratios $R_{NCO/NH2}$ = 0, 1 et 22, zoom sur la plage de nombre d'ondes [1900-700] cm^{-1}, normalisation par rapport à l'absorbance du pic ≡Si–O–Si≡ à environ 1060 cm^{-1}.

On observe clairement sur ces spectres la progression des pics correspondants aux liaisons présentes dans le p-MDI : les liaisons C=C aromatiques (autour de 1599, 1511 et 1412 cm^{-1}), la liaison C-N= (à 1310 cm^{-1}). La liaison C=O urée (autour de 1660 cm^{-1}) apparait sur les spectres violets et bleus, ce qui s'explique par une réaction entre les groupements amines en surface du F-gel et les groupements isocyanates du p-MDI, et/ou par une autocondensation entre groupements −NCO du p-MDI dans un milieu réactionnel comportant de l'eau résiduelle. Plus la concentration en p-MDI est importante, plus ces pics sont intenses (en gardant bien entendu à l'esprit qu'il s'agit d'une analyse qualitative), ce qui témoigne de l'ampleur de la formation d'une phase réticulée organique dans la matrice siliceuse, observation cohérente avec une densification accrue des F-aérogels.

On remarque un décalage assez net du pic ≡Si−O−Si≡, dont le nombre d'ondes croit de 1049 à 1069 cm^{-1} lorsque le ratio $R_{NCO/NH2}$ augmente, du fait d'une modification importante de l'environnement chimique des liaisons silice. Il est intéressant de remarquer que le pic correspondant à la liaison ≡Si−OH (autour de 950 cm^{-1}) reste présent quelle que soit la concentration en p-MDI employée, ce qui indique que les groupements isocyanates n'ont pas réagi avec ces groupements silanol. Cette constatation confirme la pertinence de la première étape de fonctionnalisation avec l'APTES utilisé comme agent de couplage.

Nombre d'ondes cm^{-1} ± 4 cm^{-1}			Liaison
$R_{NCO/NH2}$= 0	$R_{NCO/NH2}$= 1	$R_{NCO/NH2}$= 22	
792	797	813	≡Si−O−Si≡ (ν_s)
962	964	960	≡Si−OH (ν_β)
1049	1062	1067	≡Si−O−Si≡ ($\nu_{as\ TO}$)
-	1201	1203	≡Si−O−Si≡ ($\nu_{as\ LO}$)
-	1311	1310	−C–N
-	1417, 1511, 1597	1413, 1511, 1597	C=C aromatique (ν)
1555	-	-	$-NH_2$ (δ)
-	1660	1659	−C=O urée (ν)
2930	2936	2935	$-CH_2$ (ν_s)

Tableau V-11 : Détails des nombres d'ondes des pics relevés sur les spectres IR de F-aérogels de silice ($R_{N/Si}$ = 0,20 et $R_{NCO/NH2}$ = 0 ; 1 ; 22) pour différents taux de greffage p-MDI et liaisons associées. Les symboles ν correspondent à une vibration d'élongation (valence) et δ à une vibration de déformation.

On ne perçoit le pic $-NH_2$ à 1555 cm^{-1} que pour l'échantillon non-traité en présence de p-MDI ($R_{NCO/NH2}$ = 0). Si ce groupement a normalement dû disparaître du matériau avec le greffage de p-MDI, la présence de pics plus intenses correspondants à des liaisonsprésentes dans le p-MDI (C=C aromatiques)ne permet pas de conclure définitivement sur ce point. De même, la formation de liaisons –N–H par réaction entre les groupements amines présents en surface du F-gel et isocyanates ne peut être prouvée, car le pic (normalement autour de 1630 cm^{-1}) est encore une fois masqué.

Enfin, la comparaison des spectres à $R_{NCO/NH2}$ = 1 et 22 permet de vérifier qu'une concentration faible en p-MDI est suffisante pour assurer le greffage de ces molécules dans le réseau de silice. L'allure générale des spectres IR de ces F-aérogels correspond aux spectres que l'on retrouve dans la littérature pour des aérogels fonctionnalisés similaires [161], si on omet les liaisons propres aux oligomères isocyanates employés pour le greffage, qui sont différents.

Remarque : Tests d'hybridation entre polyuréthane et gels de silice avec greffage p-MDI et sans APTES

Par ailleurs, des essais de greffage de p-MDI dans des gels de silice "classique" *i.e.* sans APTES ont été réalisés, à de fortes concentrations en p-MDI (200 $g.l^{-1}$, ce qui correspondrait à un ratio $R_{NCO/NH2}$ = 14 sur un F-gel de mêmes dimensions), afin de déterminer s'il était possible de se passer de la première étape de fonctionnalisation. Les aérogels résultant de ces essais sont extrêmement friables, d'apparence blanche/opaque, et leur masse volumique reste faible (ρ = 0,13 $g.cm^{-3}$, soit une densification très limitée de 0,01 $g.cm^{-3}$). Une analyse par spectroscopie IR montre que des molécules de p-MDI sont présentes dans ces matériaux, vraisemblablement *via* la formation *in situ* d'un réseau de polyurée qui n'est pas lié chimiquement à la matrice de silice, mais les pics correspondants sont de faible intensité. Par ailleurs, la liaison ≡Si−OH, avec un pic observé à 950 cm^{-1}, ne semble pas modifiée en présence de p-MDI. Il ne se produit donc pas de greffage significatif de fonctions isocyanates à la surface du gel de silice sans APTES, le p-MDI étant partiellement lessivé lors des étapes de lavage. Il s'avère donc effectivement nécessaire de passer par une phase de F-gel pour greffer les groupements isocyanates à la surface de la matrice siliceuse.

V. 2. 4. Propriétés des matrices de silice fonctionnalisées

V. 2. 4. A. Caractéristiques morphologiques et texturales

La texture poreuse et le squelette solide des matrices de silice fonctionnalisées, avec des ratios $R_{N/Si}$ = 0,20 et $R_{NCO/NH2} \approx 1$, ont été caractérisés par diverses méthodes afin d'évaluer l'impact des deux étapes successives de fonctionnalisation sur la morphologie et la texture du matériau.

Observation MEB

Les F-aérogels ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'appréhender la texture du matériau, qu'ils aient été obtenus à l'issue de la première étape de fonctionnalisation (Figure V-27) ou traités ensuite *via* un bain de greffage p-MDI (Figure V-28).

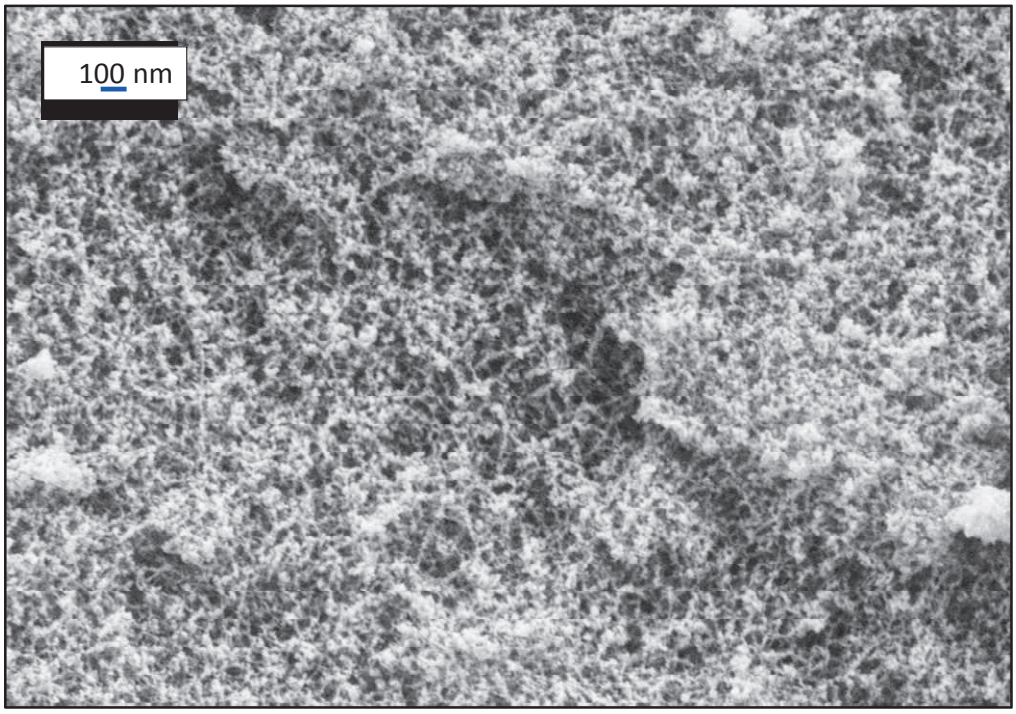


Figure V-27 : Micrographie MEB (Supra40, ZEISS®) d'un F-aérogel de silice ($R_{N/Si}$ = 0,20, ρ = 0,14 g.cm^{-3}).

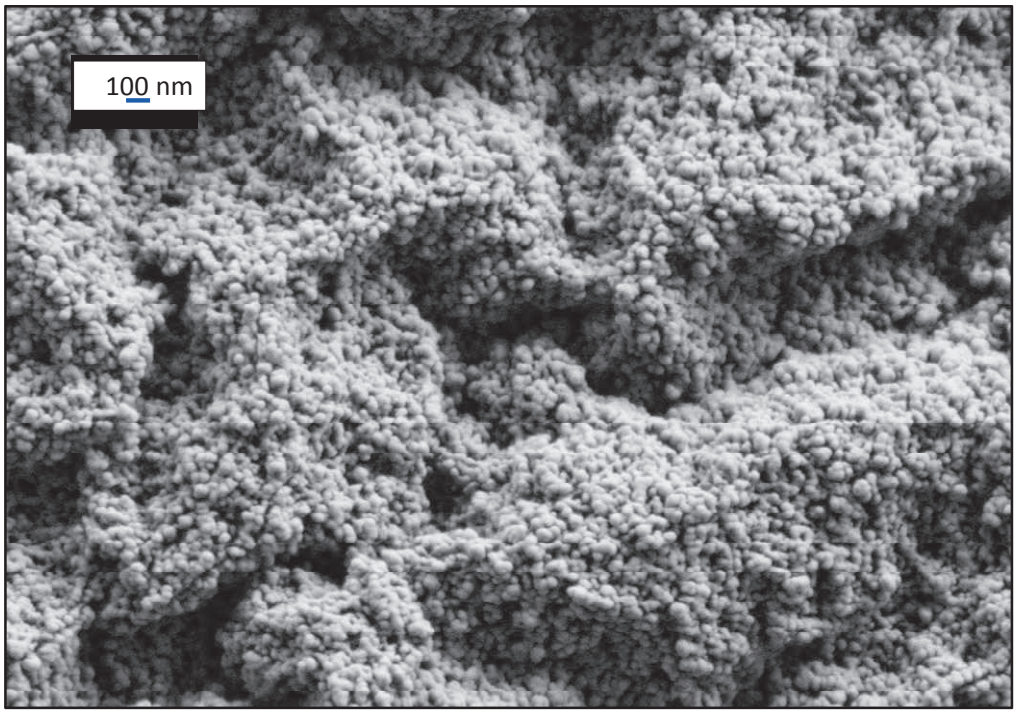


Figure V-28 : Micrographie MEB (Supra40, ZEISS®) d'un F-aérogel de silice ($R_{N/Si}$ = 0 ,20) ayant ensuite subi un greffage de p-MDI ($R_{NCO/NH2}$ = 1, ρ = 0,19 g.cm^{-3}).

Ces micrographies montrent qu'à l'issue de la première étape de fonctionnalisation, l'aérogel présente une nanostructure assez fine, le réseau solide reste proche du réseau observé pour un aérogel de silice "de référence" (*cf.* Figure III-15 *p. 131*), les pores décelables apparaissent de petites tailles caractéristiques et la porosité semble assez ouverte. A l'issue de la seconde étape de fonctionnalisation, ces pores n'apparaissent plus à l'exception des plus grands (plusieurs centaines de nm), ils sont « remplacés » par des particules solides de tailles caractéristiques beaucoup plus grandes, qui correspondent à la croissance du réseau organique ayant tapissé le réseau de silice fonctionnalisé avec des amines.

Masse volumique du squelette solide et volume poreux

Des mesures de masse volumique de squelette ρ_S ont été réalisées sur des F-aérogels de silice avec et sans greffage de p-MDI, avec une mesure par type d'échantillon, par pycnométrie hélium (appareillage Accupyc, Micromeritics, mesures réalisées au L2C, Montpellier II).

Les F-aérogels de silice sans greffage p-MDI (appelés $FSiO_2$-R0) et avec un greffage à $R_{NCO/NH2}$ = 1 (appelés $FSiO_2$-R1) présentent respectivement des valeurs de ρ_S de 1,78 et 1,62 g.cm^{-3}. Dans le premier cas, la masse volumique de squelette solide est très proche de ρ_S mesurée sur un aérogel de silice « classique » (1,76 g.cm^{-3}), ainsi que de la valeur de 1,74 que l'on peut trouver dans la littérature pour un aérogel de silice élaboré à partir d'APTES et de TMOS [172]. A l'issue du greffage p-MDI, la valeur mesurée est légèrement inférieure à celle mesurée sur l'aérogel de silice de référence. Cela peut s'expliquer par une fraction volumique non négligeable du squelette solide constituée de matière organique, notablement moins dense que de la silice pure[158]. On peut

[158] Si l'on se base sur les volumes poreux mesurés sur le F-aérogel avec et sans fonctionnalisation p-MDI – respectivement 3,8 et 3,4 cm^3.g^{-1} – le réseau organique de polyurée représente 12 % du volume de l'échantillon.

citer à titre d'exemple une valeur de ρ_S de 1,24 g.cm^{-3} pour un aérogel de polyurée élaboré à partir de Desmodur N3300A [101].

Cette mesure associée à la mesure de masse volumique apparente réalisée précédemment (ρ = 0,14 g.cm^{-3} pour $FSiO_2$-R0 et ρ = 0,19 g.cm^{-3} pour $FSiO_2$-R1) permet d'évaluer les volumes poreux spécifiques $V_{p\ pycno}$ respectifs à 6,6 et 4,6 cm^3.g^{-1} et les porosités respectives ε à 92 % et 88 % pour les échantillons $FSiO_2$-R0 et $FSiO_2$-R1. Ces porosités restent élevées et somme toute peu différentes de la porosité d'un aérogel de silice "classique" (93 %).

Surface spécifique

Les échantillons ont également été caractérisés par sorption d'azote sur un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) afin de déterminer leur surface spécifique S_{BET}. Les mesures ont été réalisées sur deux exemplaires par type d'échantillon. Les isothermes de sorption N_2 sont présentées en Figure V-29.

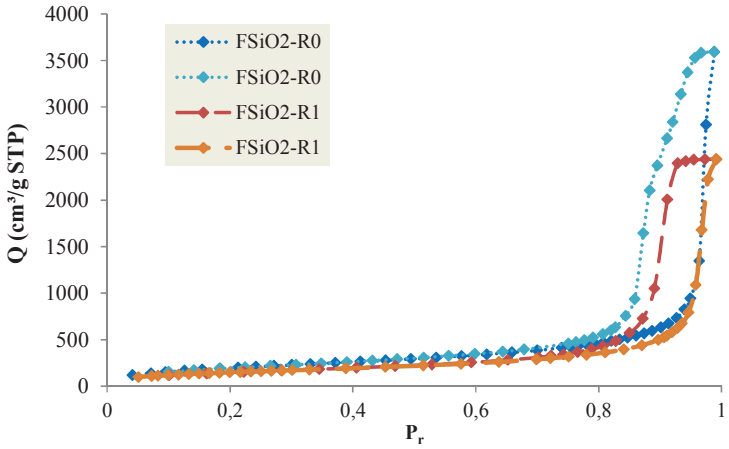


Figure V-29 : Isothermes de sorption d'azote de F-aérogels de silice élaborés à partir de $R_{N/Si}$ = 0,20, sans greffage p-MDI (FSiO2-R0) et avec un greffage p-MDI (FSiO2-R1).

L'allure de ces isothermes fait apparaitre dans les deux cas un isotherme de type IV, correspondant à un matériau mésoporeux. Dans les deux cas, la boucle d'hystérèse est plus étroite que dans le cas d'aérogels de silice « classiques » (*cf.* Figure III-16 p. 133), ce qui peut indiquer un matériau comportant moins de mésopores. Les surfaces spécifiques mesurées S_{BET} sont respectivement de 712 m².g^{-1} pour les échantillons de type « FSiO2-R0 », sans greffage de p-MDI et de 615 m².g^{-1} lorsque les F-gels ont subi un bain de greffage à $R_{NCO/NH2}$ = 1 (tel que l'échantillon « FSiO2-R1 »), ce qui est dans les deux cas sensiblement inférieur à la surface spécifique mesurée pour l'aérogel de silice de référence (1000 m².g^{-1}).

Distribution de taille de pores

Enfin, les distributions de taille de pores des échantillons ont été caractérisées *via* une mesure de porosimétrie Hg. Le calcul de la constante de flambement sur des porosigrammes de compression isostatique au mercure permet de remonter à la distribution de taille de pores *via* l'utilisation du modèle de Pirard [200] (Figure V-30). Ces mesures ont été réalisées au L2C pour un exemplaire de chaque type d'échantillon, avec et sans greffage de p-MDI.

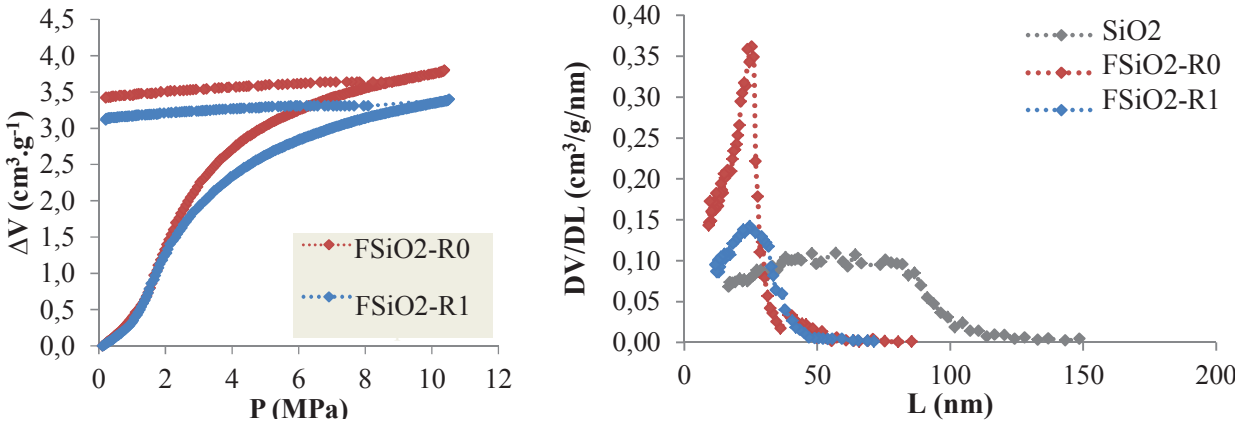


Figure V-30 : Caractérisation par porosimétrie Hg non intrusive de F-aérogels de silice élaborés à partir de $R_{N/Si}$ = 0,20, sans greffage p-MDI (FSiO2-R0) et avec $R_{NCO/NH2}$ = 1 (FSiO2-R1) :
- **A gauche : les courbes expérimentales de compression isostatique,**
- **A droite : les distributions de taille de pores obtenues par le modèle du flambement (avec la courbe correspondant à l'aérogel de silice de référence SiO2 en gris pour rappel).**

Les résultats obtenus par cette méthode de caractérisation sont résumés dans le Tableau V-12 ci-dessous, dans lequel les mesures réalisées sur l'aérogel de silice de référence sont rappelées.

	$R_{NCO/NH2}$ ± 5%	$V_{p\ Hg}$ $cm^3.g^{-1}$ ± 10 %	$\%V_{est}$ % ± 10 %	τ_{REV} % ± 5 %	k_f $nm.Pa^{0,25}$ ± 1	Φ nm ± 20
Aérogel de silice	-	*4,7*	*60 %*	*14,8 %*	*53*	*[20-90]*
$FSiO_2$-R0	0	3,8	57 %	10,0 %	30	[10-25]
$FSiO_2$-R1	1	3,4	78 %	8,4 %	42	[10-35]

Tableau V-12 : Caractéristiques des matrices de silice fonctionnalisées et de la silice poreuse native (*aérogel de silice de référence sans fonctionnalisation, $FSiO_2$-R0 avec fonctionnalisation APTES, $FSiO_2$-R1 avec fonctionnalisations APTES + p-MDI*), caractérisées par porosimétrie mercure non intrusive :
- **$R_{NCO/NH2}$ le ratio molaire entre groupements isocyanates et amines introduits dans le milieu,**
- **$V_{p\ Hg}$ le volume poreux spécifique caractérisé par compression isostatique de mercure,**
- **$\%V_{est}$ le volume poreux spécifique estimé par cette méthode (*calculé par rapport au volume poreux spécifique total obtenu à partir des résultats de pycnométrie He et à poudre*),**
- **τ_{REV} le taux de réversibilité de la compression isostatique, *i.e.* le volume regagné à la relaxation de la pression de mercure par rapport au volume poreux maximal mesuré.**
- **k_f la constante de flambement déterminée par porosimétrie Hg,**
- **Φ la distribution, caractérisé par porosimétrie Hg.**

Le volume poreux de l'échantillon $FSiO_2$-R0 estimé par porosimétrie est assez faible par rapport à l'aérogel de silice de référence et on n'estime par cette méthode que 57 % du volume poreux $V_{p\ pycno}$ mesuré au préalable *via* des mesures de pycnométrie He (ρ_S) et poudre (ρ), ce qui est tout à fait comparable à la part de volume poreux estimée par cette méthode sur l'aérogel de silice de référence (60 %). L'échantillon se déforme très majoritairement de manière irréversible, puisque le taux de réversibilité, c'est-à-dire la fraction de volume poreux « regagné » lorsque la pression est relaxée, est de 10 % seulement. La distribution de taille de pores obtenue apparait très resserrée autour d'une valeur de 25 nm et il n'y a quasiment pas de pores de taille supérieure à 40 nm caractérisés. Dans la mesure où moins de 60 % du volume poreux de l'échantillon est

estimé, cela n'est pas suffisant pour en tirer de description assez précise, même s'il semble que l'on ait affaire à un réseau poreux constitué de pores bien plus petits que dans le cas de l'aérogel de silice de référence.

En ce qui concerne l'échantillon $FSiO_2$-R1, on estime par porosimétrie Hg environ 78 % du volume poreux évalué par les méthodes pycnométriques $V_{p\ pycno}$, ce qui est nettement plus élevé. La distribution de taille de pores obtenue est ici légèrement plus étendue mais reste tout de même confinée à une gamme de pores de petite taille caractéristique, allant de 10 à 35 nm. Il manque néanmoins une fraction poreuse de l'ordre de 20 % qui peut concerner des micropores et/ou des mésopores de faibles dimensions voire des grands macropores. Concernant ces derniers, les clichés MEB obtenus (Figure V-28) auraient tendance à laisser penser qu'ils sont assez peu nombreux et que ce sont plutôt des petits mésopores et/ou des micropores qui ne sont pas caractérisés par cette méthode.

Récapitulatif des caractéristiques texturales étudiées

Les caractéristiques texturales des aérogels de silice de référence et des F-aérogels de silice, sans et avec greffage de p-MDI, sont rassemblées dans le Tableau V-13 ci-dessous.

	$R_{NCO/NH2}$ ± 5%	τ_f % ± 5%	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	ρ_S g.cm^{-3} ± 0,01	ε %	S_{BET} m².g^{-1} ± 50	k_f nm.Pa^{0,25} ± 1	Φ nm ± 20
Aérogel de silice	-	*30*	*0,12*	*1,76*	*93 %*	*1000*	*53*	*[20-90]*
$FSiO_2$-R0	0	43	0,14	1,78	92 %	712	30	[10-25]
$FSiO_2$-R1	1		0,19	1,62	88 %	615	42	[10-35]

Tableau V-13 : Caractéristiques texturales des échantillons de F-aérogels de silice élaborés à partir de $R_{N/Si}$ = 0,20, sans greffage p-MDI ($FSiO_2$-R0) et avec un greffage p-MDI à $R_{NCO/NH2}$ = 1 ($FSiO_2$-R1), avec :

- **$R_{NCO/NH2}$ le ratio molaire entre groupements isocyanates et amines introduits dans le milieu,**
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **ρ_S la masse volumique du squelette solide mesurée par pycnométrie He,**
- **ε la porosité,**
- **S_{BET} la surface spécifique, mesurée grâce à la méthode BET par sorption d'azote,**
- **k_f la constante de flambement déterminée par porosimétrie Hg,**
- **Φ la distribution de tailles de pores, mesurée par porosimétrie Hg.**

La surface spécifique des échantillons fonctionnalisés est nettement plus faible que celle des aérogels de silice de référence (de l'ordre de 1000 m².g^{-1}), ce que l'on pourrait en partie relier au plus fort retrait volumique τ_f observé pour les F-aérogels de silice par rapport aux aérogels de silice classiques (respectivement 43 % et 30 %). On observe par ailleurs une porosité apparente ε qui demeure importante, autour de 90 %, le réseau solide ne représentant ainsi qu'environ 10 % du volume total de l'échantillon. Le réseau poreux estimé par ces méthodes semble constitué de pores de très petite taille caractéristique, resserrés autour d'une valeur de 25 nm et ne présentant pas de très grands macropores comme observé d'après les micrographies MEB (Figure V-27 et Figure V-28).

Lors de la première étape de fonctionnalisation, la présence d'APTES dans le milieu réactionnel conduit à une condensation accrue au sein du gel lors du vieillissement. Le réseau poreux peut alors être formé très majoritairement de pores de petite taille, tandis que quelques pores de 40 nm environ semblent subsister. Lors de la seconde étape de fonctionnalisation, les molécules organiques qui se greffent peuvent théoriquement former un réseau organique à l'intérieur des pores du F-gel. Cela pourrait contribuer à réduire le volume poreux et à renforcer la résistance du réseau solide à la compression isostatique (plus grand volume poreux estimé par

porosimétrie mercure %V_{est}). Les tailles de pores paraissent comprises entre 10 et 35 nm, ce qui tendrait à montrer que la matrice de silice doublement fonctionnalisée présenterait une nanostructure plus fine voire très fine, résultat de bon augure pour les performances thermiques de ce matériau hybridé.

V. 2. 4. B. Propriétés d'usage

La modification de la nature chimique et de la texture des matrices de silice est susceptible d'impacter leurs propriétés dites « d'usage ». La performance thermo-mécanique ainsi que le comportement hydrique des aérogels de silice fonctionnalisés doivent donc être évalués, afin de vérifier que ces propriétés n'ont pas été significativement altérées par rapport à la matrice de silice initiale. C'est en effet cette matrice de silice que l'on cherche à coupler avec la phase de polyuréthane pour former un matériau présentant un compromis thermo-mécanique amélioré par rapport à la silice sol-gel superisolante. Les mêmes formulations sont employées pour les trois méthodes de caractérisation, avec des ratios $R_{NCO/NH2}$ de 0 ; 0,5 ; 1,0 et 2,0.

Conductivité thermique

La conductivité thermique de F-aérogels à plusieurs ratios $R_{NCO/NH2}$ a été mesurée sur un microfluxmètre (FOX200 avec micro-capteurs adaptés, CSTB Grenoble) sur des échantillons monolithiques sous forme de disques peu épais (40 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur environ).

Le F-aérogel sans greffage p-MDI ($FSiO_2$-R0) présente une conductivité thermique moyenne de 0,0144 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ± 0,001. Les F-aérogels avec greffage p-MDI présentent des conductivités thermiques légèrement plus élevées et qui augmentent sensiblement avec la concentration du bain de greffage. On mesure ainsi des conductivités de 0,0145 ; 0,0149 et 0,0155 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des échantillons présentant respectivement des ratios de $R_{NCO/NH2}$ = 0,5 ; 1 et 2. Ces valeurs sont plus élevées que la conductivité thermique de la silice de référence, qui est, on le rappelle, de 0,0125 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en moyenne.

Comportement mécanique en compression uniaxiale

Des essais de compression uniaxiale ont également été effectués sur des F-aérogels de silice monolithiques (machine d'essais universelle ZwickiLine Z2.5, ZwickRoell), à une vitesse de déformation de 1 $mm.s^{-1}$ et une pré-charge de 1 N, en conditions ambiantes. Comme précédemment, des mesures ont également été réalisées à une vitesse de déformation de 2 $mm.s^{-1}$ sans que cela n'influence les résultats de manière observable. Une mesure par formulation a été réalisée. Les courbes de contrainte-déformation obtenues sont présentées sur la Figure V-31 ci-dessous[159].

Ces courbes permettent de déterminer des modules de Young compris entre 5,5 et 8,6 MPa (*cf.* Tableau V-14 plus loin), bien supérieurs à ce qui est observé pour des aérogels de silice « de référence », représenté en pointillés sur la figure (E = 1,4 MPa en moyenne). Par contre, la rupture du matériau se produit à des déformations bien plus faibles, inférieures à 10 % dans tous les cas, ce qui est inférieur à la déformation à la rupture de 21 % en moyenne observée pour l'aérogel de silice de référence. Cela conduit cependant à des contraintes à la rupture du même ordre de grandeur pour toutes les matrices de silice, *i.e.* autour de 0,2 MPa.

[159] Les échantillons analysés présentent un état de surface imparfait à l'issue du séchage supercritique et leur fragilité n'a pas permis de les poncer pour obtenir des faces suffisamment planes. Cela explique que les courbes expérimentales ne sont pas exploitables aux très faibles déformations. Le module de Young en particulier est impacté car calculé sur la partie linéaire des courbes, par exemple entre 2 et 5 % de déformation pour l'échantillon $FSiO_2$-R0,5.

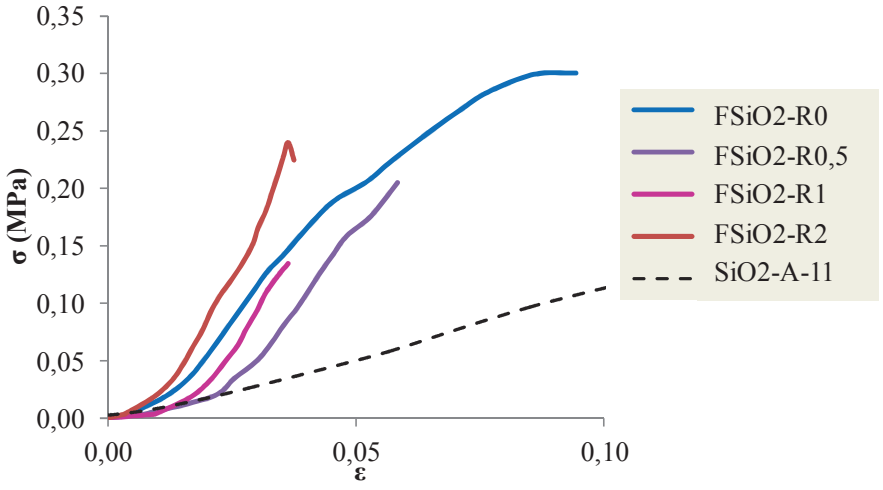


Figure V-31 : Courbes de compression uniaxiale de F-aérogels de silice à divers taux de greffage p-MDI ($R_{NCO/NH2}$ compris entre 0 et 2), avec la courbe SiO2-A-11 correspondant à l'aérogel de silice de référence à titre de comparaison.

Reprise hydrique

Pour évaluer le caractère hydrophile de ces matrices de silice fonctionnalisées, on procède à une mesure de reprise hydrique en enceinte climatique (chambre de simulation environnementale MKF 230, Binder), entre un point « sec » à 20 %HR et 20 °C et un point « humide » à 80 %HR et 30 °C[160]. Les mesures sont répétées sur deux échantillons pour chaque formulation.

Les F-aérogels sans greffage p-MDI présentent en moyenne dans ces conditions une reprise hydrique de 20 % ± 2. On peut remarquer que cette reprise hydrique est du même ordre que celle mesurée sur un aérogel de silice non silylé (*cf.* Tableau III-16 p. 152), qui est de 22 %, ce qui peut s'expliquer à la fois par la présence persistante de groupements silanol (Figure V-18) et par le fait que les groupements amines, bien que non condensables, sont eux-mêmes hydrophiles. Parallèlement, dans le cas des F-aérogels avec greffage p-MDI, il ne se dessine pas de tendance significative : les reprises hydriques sont nettement inférieures, de l'ordre de 8 % et se situent dans une gamme allant de 6 à 9 % ± 2.

Les matrices fonctionnalisées présentent ainsi des reprises hydriques différentes selon la présence ou non de molécules organiques −NCO greffées. La reprise hydrique r_H de l'échantillon $FSiO_2$-R0 correspond à plus du double des reprises hydriques mesurées sur les échantillons avec greffage p-MDI à différentes concentrations. Ces deux types d'échantillons présentant pourtant des surfaces spécifiques relativement proches (660 $m^2.g^{-1}$ ± 50). Cette différence pourrait s'expliquer d'une part par des pores moins accessibles, comme on l'a vu sur les micrographies MEB et/ou par une différence d'hydrophilie des groupements chimiques présents à la surface des pores. Ces reprises hydriques restent quoi qu'il en soit supérieures à la reprise hydrique relevée (< 2%) pour un aérogel de silice de référence ayant subi un traitement de silylation.

Récapitulatif des propriétés d'usage étudiées

Le Tableau V-14 rassemble les caractéristiques correspondant aux propriétés d'usage des matrices de silice fonctionnalisées, ainsi que celle de l'aérogel de silice de référence (non silylé) à titre de comparaison.

[160] Les échantillons sont maintenus 48 h dans l'enceinte climatique pour chacune des conditions avant d'être pesés.

	$R_{NCO/NH2}$	ρ g.cm^{-3}	λ_{eff} W.m^{-1}.K^{-1}	E MPa	ε_r %	σ_r MPa	W_r J.m^{-3}	r_H %
	± 5 %	± 10 %	± 0,001	± 10 %	± 10 %	± 10 %	± 10 %	± 2 %
Aérogel de silice	-	*0,12*	*0,012*	1,4	21	0,20	0,020	22*[161]
$FSiO_2$-R0	**0,0**	0,14	0,014	5,5	7,4	0,18	0,013	20
$FSiO_2$-R0,5	**0,5**	0,15	0,015	6,1	5,8	0,21	0,0042	9
$FSiO_2$-R1	**1,0**	0,19	0,015	6,8	3,6	0,14	0,0015	6
$FSiO_2$-R2	**2**	0,21	0,016	8,6	3,6	0,24	0,0030	9

Tableau V-14 : Performances thermiques et mécaniques de l'aérogel de silice de référence et des F-aérogels de silice élaborés à partir de $R_{N/Si}$ = 0,20 avec un greffage p-MDI suivant plusieurs ratio $R_{NCO/NH2}$, avec :
- **ρ la masse volumique apparente mesurée par pycnométrie à poudre,**
- **λ_{eff} la conductivité thermique mesurée par méthode fluxmétrique,**
- **E le module de Young, ε_r la déformation et σ_r la contrainte à la rupture, W_r l'énergie absorbée à la rupture, mesurés par compression uniaxiale,**
- **r_H la reprise hydrique entre 20 °C, 20 %HR et 30 °C, 80 %HR, (* pour l'échantillon non silylé dans le cas de l'aérogel de silice « de référence »).**

On vérifie ainsi que les deux étapes de fonctionnalisation de la matrice de silice ne conduisent pas à une augmentation trop importante de la conductivité thermique, qui est au maximum de 0,0155 pour un greffage p-MDI limité à $R_{NCO/NH2}$ = 2, en lien avec une densification elle aussi modérée (+ 50 $\%_m$ par rapport au F-aérogel sans greffage p-MDI et + 75 $\%_m$ par rapport à l'aérogel de silice de référence). Ces mesures expérimentales excèdent tout de même clairement la conductivité thermique de la matrice de silice de référence (0,012 W.m^{-1}.K^{-1}), bien que l'on reste dans le domaine des matériaux superisolants, avec des valeurs très nettement inférieures à 0,020 W.m^{-1}.K^{-1}.

On note avec intérêt l'augmentation très significative du module de Young avec les différentes étapes de fonctionnalisation. Cette augmentation du module d'élasticité s'accompagne par contre d'une rupture « prématurée » des échantillons, avec une déformation et une énergie absorbée par le matériau à la rupture très faibles. Ces matrices de silice fonctionnalisées présentent donc un caractère fragile marqué et une rigidité accrus par rapport à une matrice de silice sans aucune fonctionnalisation, conduisant finalement à une contrainte à la rupture σ_r du même ordre de grandeur.

La Figure V-32 montre clairement l'évolution des caractéristiques thermiques et mécaniques de ces matériaux avec les fonctionnalisations pratiquées, avec d'un côté une hausse de la conductivité thermique avec la masse volumique (qui augmente avec le ratio $R_{NCO/NH2}$), de l'autre l'évolution d'une caractéristique mécanique, le module de Young E, qui augmente en même temps que la conductivité thermique λ.

[161] Dans le cas de l'aérogel de silice de référence, la reprise hydrique peut être fortement réduite (r_H < 2 %) par un traitement de silylation sans dommage pour ses performances thermiques et mécaniques, permettant par ailleurs d'obtenir également des matériaux mésoporeux et superisolants via un séchage subcritique.

Des essais de silylation via un greffage de groupements triméthysilyles à partie de HMDZ réalisés sur les matrices de F-gels de silice à divers ratio $R_{NCO/NH2}$ ne permettent pas de diminuer significativement les reprises hydriques, malgré un greffage effectif de groupements hydrophobes $-Si(CH_3)_3$, tel qu'attesté par les spectres IR. Des séchages évaporatifs ont par ailleurs mené à des échantillons fortement densifiés, que les matrices de F-gels aient été ou non silylées.

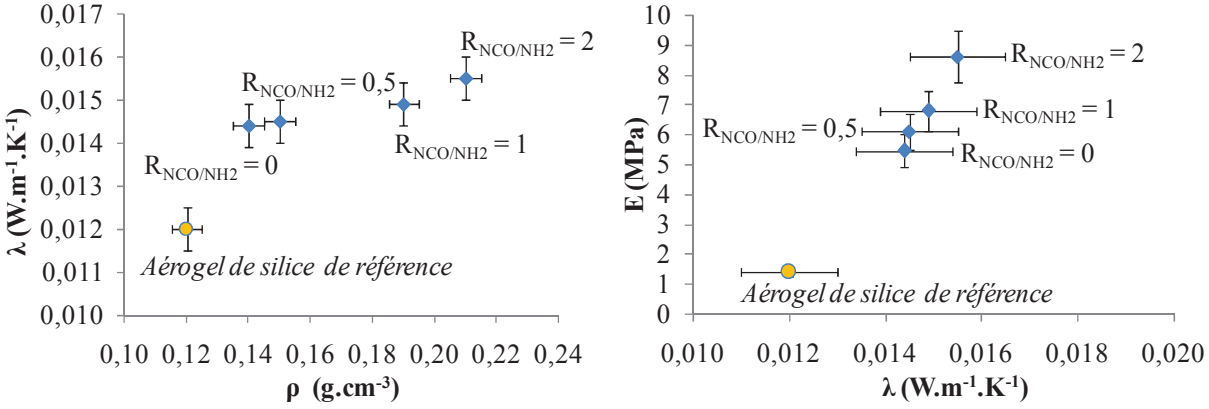


Figure V-32 : Evolution des caractéristiques thermiques et mécaniques des aérogels de silice à différents ratios $R_{NCO/NH2}$ (aérogel de silice de référence indiqué en jaune à titre de comparaison), avec :
- A gauche : conductivité thermique λ en fonction de la masse volumique apparente ρ,
- A droite : module de Young E en fonction de la conductivité thermique effective λ.

Pour des bains de greffage p-MDI de plus en plus concentrés (et donc des ratios $R_{NCO/NH2}$ de plus en plus élevés), on visualise clairement la hausse modérée de la conductivité thermique, associée à la rigidification du matériau. Ces caractéristiques peuvent être mises en regard des résultats obtenus dans la littérature, notamment par L.A. Capadona *et al*, pour des aérogels de silice obtenus selon deux étapes de fonctionnalisation similaires dont la conductivité thermique atteint 0,041 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [232] et le module de Young (en flexion[162]) est de 4,6 MPa pour une masse volumique de 0,19 $g.cm^{-3}$ [162].

Même si ces premiers résultats sont de bon augure, ces matrices de silice fonctionnalisées ne constituent cependant pas en elles-mêmes une réponse à la recherche d'un matériau superisolant et robuste. Dans la mesure où l'on cherche à l'associer à une phase de polyuréthane plus résistante mécaniquement mais plus conductrice, il importe que la matrice minérale reste significativement plus isolante que l'aérogel de polyuréthane.

Dans la suite, la formulation retenue pour le greffage p-MDI comporte un ratio $R_{NCO/NH2}$ = 1. Cela correspond à la stœchiométrie entre groupements $–NH_2$ et –NCO et à une conductivité thermique qui n'excède pas 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

V. 2. 5. Interface entre la silice fonctionnalisée et la matrice polyuréthane

Les deux phases entre lesquelles on cherche à créer une interface sont, d'un côté la matrice minérale de type F-aérogel, élaborée à partir de P75E20 et d'APTES (avec un ratio $R_{N/Si}$ = 0,20) et traité dans un bain de greffage comportant des oligomères p-MDI (selon un ratio $R_{NCO/NH2}$ = 1,0), d'un autre côté la matrice de polyuréthane étudiée dans le chapitre IV. La formulation choisie pour ce sol de polyuréthane reste identique à celle employée pour l'élaboration d'échantillons composites (*cf.* p. 238, dans le milieu réactionnel « ATD » et une concentration en catalyseur DABCO de 6 $mmol.l^{-1}$. On rappelle que cette formulation est considérée comme « optimale » du point de vue du compromis thermo-mécanique présenté par l'aérogel de polyuréthane.

[162] On rappelle que la méthode de caractérisation mécanique utilisée dans cet article n'étant pas la même que celle employée au laboratoire, les valeurs obtenues ne sont pas directement comparables.

V. 2. 5. A. Elaboration d'un hybride présentant une interface minérale-organique cohésive

Procédure expérimentale

De premiers essais « macroscopiques » ont été réalisés par dépôt d'un sol de polyuréthane sur une matrice de silice se présentant sous forme de F-gel monolithique. La démarche expérimentale est décrite ici à la suite des étapes d'élaboration présentées précédemment (Figure V-13 et Figure V-20), avant le séchage par voie supercritique.

- Après le traitement de greffage au p-MDI et les échanges de solvant à l'acétonitrile, les F-gels subissent une étape de lavage supplémentaire pour remplacer l'acétonitrile par le milieu réactionnel « ATD » à température ambiante. Cet échange de milieu réactionnel doit empêcher des phénomènes de diffusion des solvants (des pores du gel de silice vers l'extérieur et/ou du sol de polyuréthane vers les pores du gel), afin de limiter la modification de la composition du milieu réactionnel dans lequel doit se dérouler la synthèse sol-gel de la phase polyuréthane, qui pourrait *in fine* modifier les propriétés de la matrice organique générée autour de la matrice minérale.

- Le sol de polyuréthane est ensuite coulé sur les F-gels après agitation mécanique de 90 s environ (proportions volumiques de l'ordre de 35 : 65). La concentration de 6 $mmol.l^{-1}$ en DABCO permet également ici d'avoir une cinétique de gélification relativement lente. Cela favorise potentiellement la diffusion du sol de polyuréthane sur une certaine épaisseur de la matrice de silice monolithique et donc l'interpénétration physique des deux phases organique et minérale en présence.

- Après plusieurs échanges de solvants pour remplacer par de l'acétonitrile la phase liquide présente dans la porosité des gels ainsi synthétisés, les échantillons sont placés dans l'autoclave, avec de l'acétone pour solvant de recouvrement, puis séchés au CO_2 supercritique dans les conditions standards de cette thèse.

Echantillons hybrides obtenus

La Figure V-33 présente un matériau hybride silice-polyuréthane obtenu à l'issue du séchage supercritique. A gauche de la figure, on peut voir que l'échantillon a conservé sa forme initiale et qu'il ne présente ni craquelures ni décollements macroscopiques des deux phases en présence. La photographie de droite montre qu'après avoir fragmenté volontairement l'échantillon, les deux phases restent fortement associées. Il n'est pas possible de les décoller l'une de l'autre sans réduire l'une des deux phases à l'état de débris de très petite taille.

L'hybride obtenu présente une masse volumique de 0,18 $g.cm^{-3}$ ± 0,01 (mesure manuelle sur l'échantillon entier car non visuellement déformé), ce qui est cohérent avec les masses volumiques moyennes de chacune des phases le composant (0,19 $g.cm^{-3}$ pour la matrice composant le cœur de l'échantillon et 0,18 $g.cm^{-3}$ pour la matrice de polyuréthane).

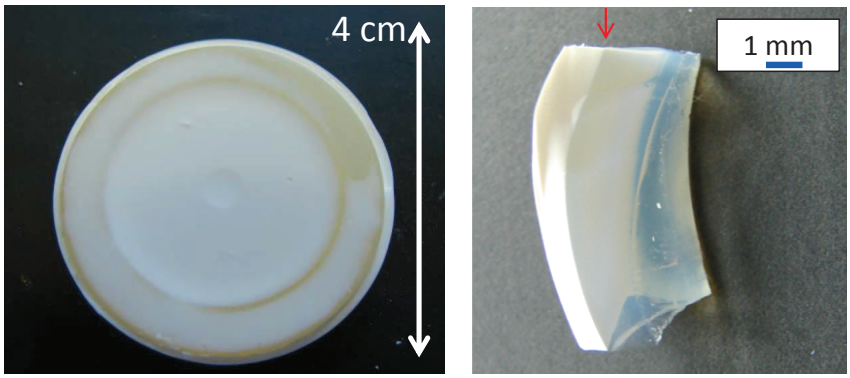


Figure V-33 : Matériau constitué d'un cœur de matrice minérale fonctionnalisée selon deux étapes successives (APTES puis p-MDI) enrobé d'une matrice de polyuréthane sol-gel, après séchage par voie supercritique.

Par ailleurs, des F-gels élaborés à partir de plusieurs ratios $R_{N/Si}$ (de 0,07 à 0,58) et avec $R_{NCO/NH2}$ = 1 ont également été employés pour obtenir un matériau hybride silice-polyuréthane sous forme macroscopique *via* le même procédé. Les résultats obtenus après séchage supercritique (Figure V-34) montrent que de part et d'autre du ratio $R_{N/Si}$ = 0,20, les deux phases n'adhèrent pas l'une à l'autre. On remarque en deçà de ce ratio ($R_{N/Si}$ = 0,07 et 0,13) une fissuration importante dans le volume. Les raisons de cette mauvaise adhésion entre les phases de silice et de polyuréthane n'ont pas été étudiées au cours de cette étude, qui nous permet simplement d'identifier la zone d'intérêt, à $R_{N/Si}$ = 0,20,avec laquelle nous travaillerons par la suite pour l'élaboration des hybrides.

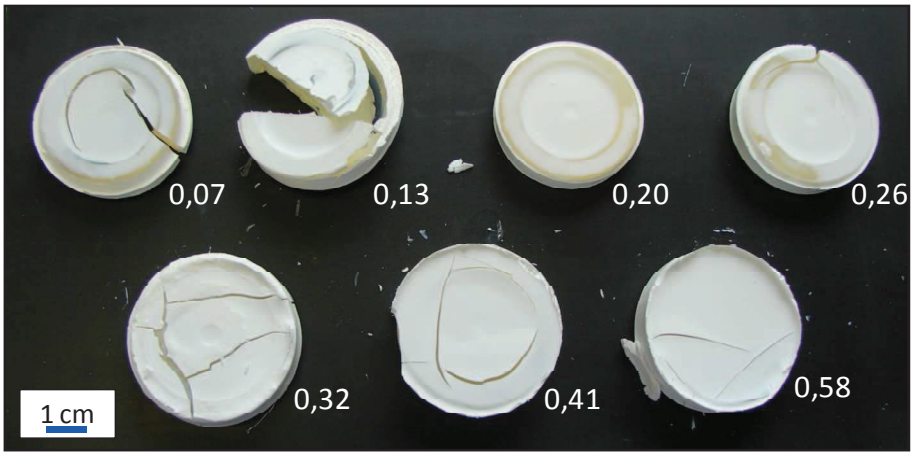


Figure V-34 : Echantillons d'aérogels silice-polyuréthane obtenus à l'issue du séchage supercritique, constitués d'un cœur de silice ($R_{N/Si}$ compris entre 0,07 et 0,58 et $R_{NCO/NH2}$ = 1) enrobé par une matrice de polyuréthane.

V. 2. 5. B. Observation de la zone interfaciale par MEB

L'interface entre les deux phases de cet échantillon est observée au MEB. La Figure V-35 permet de vérifier à un faible grandissement que les deux phases restent en contact l'une avec l'autre tout au long de leur interface. On constate que les quelques fractures présentes dans l'échantillon traversent les deux phases mais ne provoquent pas de décohésion observable. La Figure V-36 permet d'observer l'interface à plus fort grandissement. On peut y voir la texture poreuse caractéristique de chacune des deux phases, mais il est difficile de départager les deux phases au niveau de l'interface même.

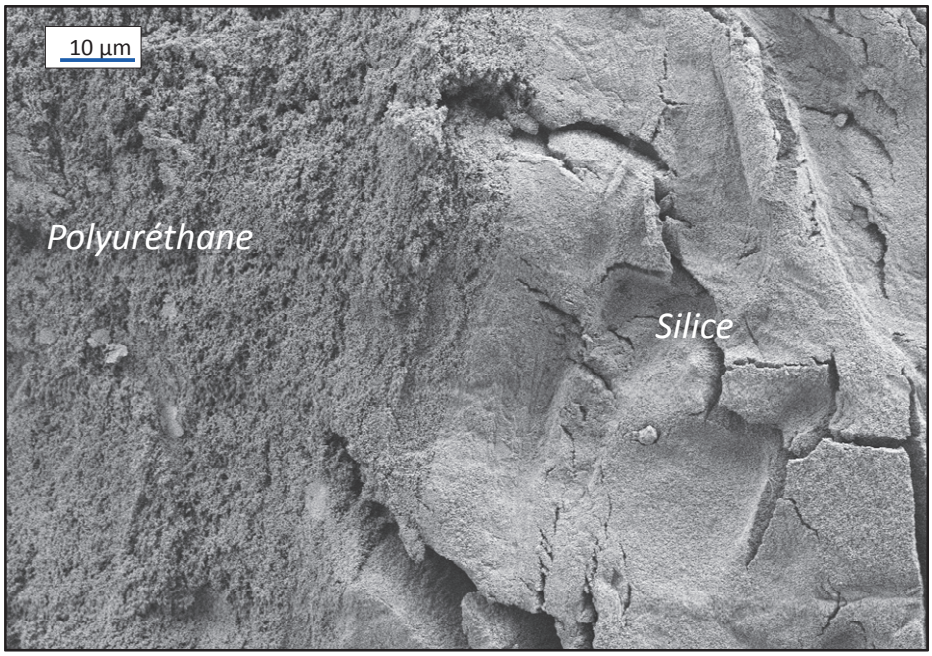


Figure V-35 : Micrographie à faible grandissement de l'interface polyuréthane / silice fonctionnalisée (35 : 65 $\%_{vol}$, phase de silice synthétisée à partir de P75E20 et d'APTES puis greffée en présence de p-MDI).

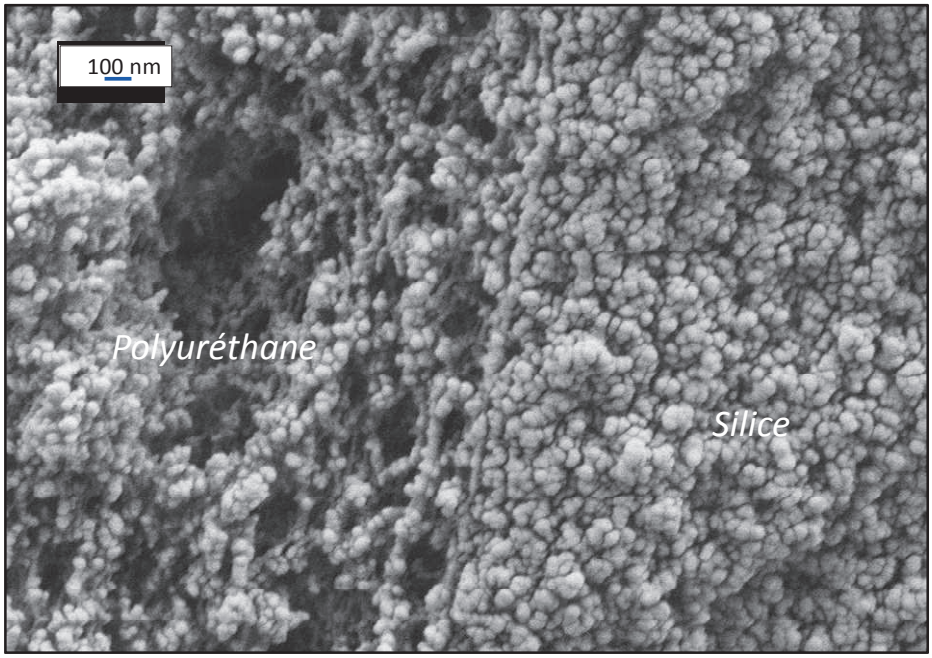


Figure V-36 : Micrographie à fort grandissement de l'interface polyuréthane / silice fonctionnalisée (35 : 65 $\%_{vol}$, phase de silice synthétisée à partir de P75E20 et d'APTES puis greffée en présence de p-MDI).

V. 2. 5. C. Etude de la zone interfaciale par analyse XPS

L'analyse par méthode XPS va ici nous permettre de déterminer la composition chimique de la zone interfaciale en termes d'éléments atomiques.

Analyse de la composition le long d'un axe perpendiculaire à l'interface silice/polyuréthane

L'étude de l'interface a été réalisée par XPS, avec pour objectif d'estimer le degré d'interpénétration des deux phases de silice et de polyuréthane. Le zoom de la zone d'analyse ainsi que la cartographie de l'un des éléments atomiques sont présentés sur la Figure V-37. La zone analysée est ici réduite à une ellipse de 50 × 40 µm² pour chaque point, afin de suivre avec plus de précision l'évolution de la composition de l'échantillon.

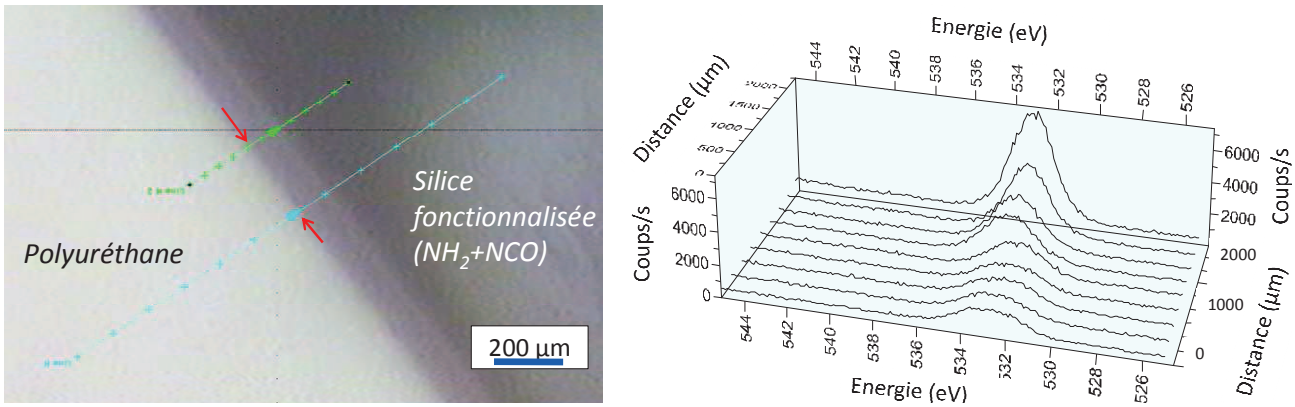


Figure V-37 : Zone interfaciale organo-minérale analysée par XPS :
- **A gauche : analyse de points éloignés de 50 µm (ligne verte) et de 130 µm (ligne bleue), avec la limite entre les deux phases indiquées par une flèche rouge,**
- **A droite : exemple de l'évolution du spectre pour l'élément Oxygène, tracé à partir des points d'analyses relevés sur la ligne bleue.**

Ici, le suivi du spectre dans la gamme d'énergie de liaison correspondant à l'atome d'oxygène illustre l'évolution de la présence d'oxygène à la surface du matériau, à intervalle régulier (ici 130 µm) le long de la ligne traversant l'interface entre la phase de polyuréthane et celle de silice d'un échantillon hybride. La distance est ici exprimée à partir du point de départ de l'analyse. On remarque par ailleurs un léger déplacement de l'énergie de liaison pour cet élément. A une distance faible (c'est-à-dire uniquement dans la phase de silice), le pic est centré autour de 533 eV. Le pic se déplace vers des énergies plus élevées le long de cette ligne, jusqu'à être centré autour de 535 eV lorsque qu'on se place dans la phase de polyuréthane uniquement. De manière similaire à ce qui est observé en spectroscopie IR, ce déplacement d'énergie s'explique par une modification de l'environnement de l'atome d'oxygène.

On analyse ainsi le spectre des quatre éléments atomiques présents dans l'échantillon hybride afin de calculer les proportions atomiques pour chaque point. Cela permet de suivre l'évolution de ces concentrations le long des lignes H1 et H2 (respectivement en bleu et vert sur la Figure V-37). Ces concentrations sont représentées sur la Figure V-38 ci-dessous, en fonction de la distance à l'interface. Le point « 0 » de cette distance ne correspond pas à l'origine du graphique à droite de la Figure V-37 ci-dessus. Il est placé arbitrairement à la limite entre silice et polyuréthane, que l'on a déterminée visuellement sur la photographie de l'échantillon (*cf.* indications des flèches rouges sur la Figure V-37), avec des valeurs arbitrairement négatives pour la phase de PU et positives pour la phase de silice fonctionnalisée.

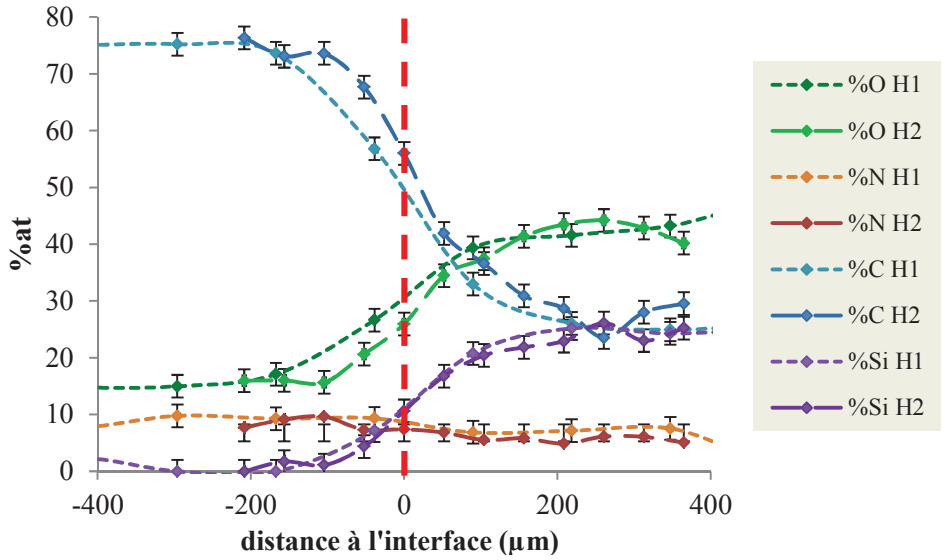


Figure V-38 : Profils de concentration XPS de part et d'autre de l'interface organo-minérale, le long des lignes H1 (respectivement en bleu et vert sur la Figure V-37 ci-dessus).

Les résultats obtenus montrent clairement que la zone sur laquelle les concentrations des éléments (hors hydrogène) varient progressivement s'établit sur une distance de plus de 200 µm, ce qui pourrait s'interpréter en première analyse comme une interpénétration des deux phases en présence.

Analyse de la composition de la phase de polyuréthane

L'objectif est ici de vérifier si le procédé de couplage permet de conserver la nature chimique (en termes d'éléments atomiques) de la matrice de polyuréthane, grâce à l'analyse de la composition « loin » de l'interface (à plus de 200 µm). Le Tableau V-15 présente les proportions atomiques des quatre éléments dosés pour la phase de polyuréthane dans l'échantillon hybride et de manière isolée[163]. Une moyenne est réalisée sur les trois points les plus éloignés de l'interface de chacune des deux lignes (H1 et H2). La Figure V-38 permet d'affirmer que les concentrations sont stables sur ces trois points.

	O $\%_{at}$ ± 2 $\%_{at}$	**N** $\%_{at}$ ± 2 $\%_{at}$	**C** $\%_{at}$ ± 2 $\%_{at}$	**Si** $\%_{at}$ ± 2 $\%_{at}$
Energie de liaison (eV)	[530-538]	[397-403]	[284-292]	[102-110]
PU dans l'hybride	16	9	74	1
PU isolé	18	10	72	0

Tableau V-15 : Pourcentages atomiques en oxygène (O), azote (N), carbone (C) et silicium (Si), pour la phase de polyuréthane « PU », dans l'hybride et étudiée isolément (*cf.* Figure IV-8 et Figure IV-9 p. 185).

Les proportions atomiques mesurées au sein de l'échantillon hybride ou pour un échantillon de polyuréthane seul sont très proches et la différence est de l'ordre de l'erreur de mesure (2 $\%_{at}$). La mesure, non nulle, de la proportion de silicium dans la phase de polyuréthane peut d'ailleurs être liée à cette erreur de mesure. La phase de polyuréthane peut donc être considérée comme inchangée lorsqu'elle est coulée autour d'un F-gel de silice

[163] La phase de F-aérogel de silice avec greffage p-MDI n'a pas été analysée isolément par XPS, ne permettant donc pas une comparaison similaire entre phases minérales présente dans l'hybride et isolée.

et que l'on se situe à plus de 200 µm de l'interface. Une analyse IR indique par ailleurs des spectres tout à fait identiques pour ces deux phases de polyuréthane, les liaisons chimiques au sein de la matrice de polyuréthane n'ont donc pas été altérées non plus. On a donc bien généré autour de la matrice minérale la matrice polyuréthane attendue.

V. 2. 5. D. Tests comparatifs de greffage sur des gels non fonctionnalisés

Il convient parallèlement de vérifier la pertinence des deux étapes de fonctionnalisation successives, en observant l'interface entre phases de silice et de polyuréthane en l'absence d'une ou des deux étapes de fonctionnalisation.

Test d'hybridation en l'absence de toute fonctionnalisation préalable

Des gels de silice sans fonctionnalisation (*i.e.* ni présence d'APTES dans le sol de silice, ni traitement de greffage au p-MDI) sont enrobés par la phase de polyuréthane avant la transition sol-gel, puis l'échantillon est séché par voie supercritique. La Figure V-39 ci-dessous montre que la phase de polyuréthane se décolle ensuite très facilement ce qui témoigne d'un manque patent de cohésion entre les deux matrices. Il n'a d'ailleurs pas été possible de réaliser de micrographie MEB de l'interface sur ce type d'échantillon, car la fragmentation nécessaire à l'observation de très petits échantillons au MEB entraine la décohésion complète des deux phases et biaise totalement l'observation.

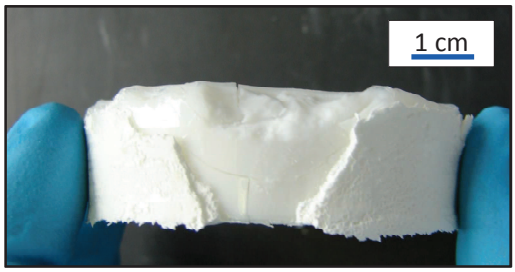


Figure V-39 : Interface entre polyuréthane et gel de silice synthétisé sans APTES et sans greffage au p-MDI à l'issue du séchage supercritique.

Test d'hybridation entre polyuréthane et F-gel sans greffage –NCO

Des essais d'enrobage de la phase de silice par la phase de polyuréthane ont cette fois été réalisés sur des F-gels n'ayant pas subi de traitement de greffage p-MDI. Cela permet d'observer la qualité de l'interface entre polyuréthane et matrice de silice, selon que le F-gel a subi ou non l'étape de greffage p-MDI, donc pour $R_{NCO/NH2}$ = 1 ou 0.

Après séchage supercritique, l'échantillon sans greffage –NCO présente une pellicule de polyuréthane autour du cœur de silice qui a "éclaté" et on observe clairement que cette pellicule se décolle aisément du cœur minéral. Si l'on se reporte à la Figure V-35, on constate aisément la différence entre les interfaces des deux types d'échantillons : l'échantillon ayant subi le bain de greffage p-MDI conserve ses dimensions et sa forme, les deux phases polyuréthane et silice semblant adhérer l'une à l'autre et assurer une continuité. Cela tend à montrer que la réactivité entre les groupements –NCO et –OH présents dans le sol de polyuréthane est bien supérieure à la réactivité entre groupements $–NH_2$ de la phase de silice et –NCO du sol de polyuréthane. A l'inverse, la réactivité entre –NCO greffés sur la matrice minérale et –OH du sol de polyuréthane semble

suffisante par rapport à la réactivité entre les groupements –NCO et –OH du sol de polyuréthane pour que les phases de polyuréthane et de silice se lient de manière cohésive.

Le résultat à l'issue de séchage supercritique est présenté sur la Figure V-40 ci-dessous. La micrographie MEB sur laquelle on distingue la phase de polyuréthane en haut et la phase de silice en bas, montre qu'il n'y pas de réelle cohésion à l'interface. Les deux phases cohabitent mais ne semblent ni interpénétrées ni liées chimiquement. Il n'y a donc qu'un faible progrès par rapport à un échantillon élaboré sans aucune étape de fonctionnalisation, échantillon appelé « composite » précédemment dans cette partie.

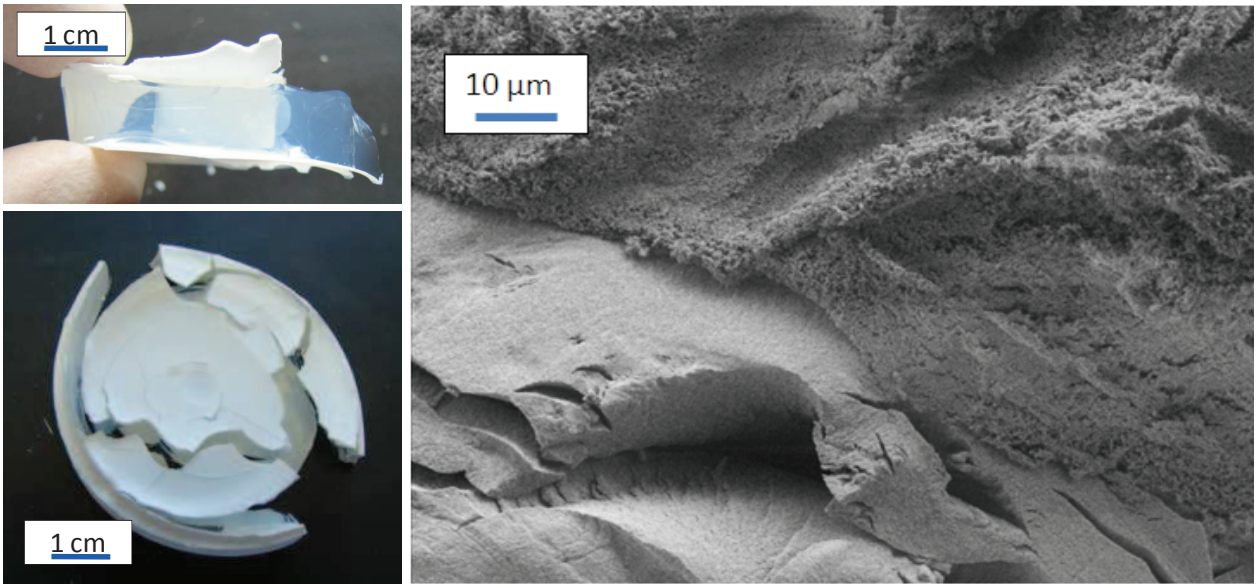


Figure V-40 : Interface entre polyuréthane et F-aérogels sans greffage p-MDI ($R_{NCO/NH2}$ = 0 et) à l'issue du séchage supercritique :

- A gauche : photographies des échantillons, vue de la tranche en haut et vue de face en bas,

- A droite : micrographie MEB de l'interface entre les phases de polyuréthane (au-dessus) et de silice fonctionnalisée à l'APTES dans une zone où elles semblent macroscopiquement liées.

Ces différents essais mettent en évidence la pertinence et la nécessité de procéder à deux étapes de fonctionnalisation successives pour former un hybride silice-polyuréthane avec des phases cohésives reliées intimement entre elles par une interface interpénétrée et très probablement covalente. Dans un premier temps, si la matrice de silice ne présente pas de groupements $–NH_2$, le greffage d'oligomères p-MDI n'est pas effectif de manière effective et le gel ne présentera pas de groupements –NCO susceptibles de se lier ensuite à la matrice de polyuréthane sol-gel. La seule présence de groupements –OH à la surface de la matrice de silice ne permet pas non plus cette liaison. Dans un second temps, si le gel de silice présentant des groupements $–NH_2$ n'est pas traité *via* le greffage et la croissance modérée d'un réseau de polyurée, la cohésion entre phases de silice et de polyuréthane est très médiocre voire mauvaise.

V. 3. Etude de faisabilité d'un superisolant thermique hybride à base de silice et de polyuréthane sol-gel

Nous venons de voir que la fonctionnalisation en deux étapes de la matrice de silice permet d'obtenir un matériau hybride présentant une forte cohésion à l'interface entre les matrices de silice et de polyuréthane. Des essais de mise en forme de deux types sont alors envisagés, un premier type en partant d'un *blanket* d'aérogel de silice, un second type en coulant le sol de polyuréthane sur un gel de silice préparé sous forme de lit granulaire. Ce second mode de préparation est plus proche de celui exposé pour les composites évalués dans la première partie de ce chapitre.

V. 3. 1. Stratégie basée sur l'élaboration d'un matériau architecturé à base de *blankets* de silice fonctionnalisés

V. 3. 1. A. Observation de la macroporosité par microscopie MEB

Comme décrit dans le chapitre I de ce manuscrit, l'utilisation de renforts fibreux est une solution relativement simple à mettre en œuvre, permettant notamment de maintenir la cohésion d'aérogels de silice séchés par voie subcritique de type évaporatif. Il est désormais acquis, comme on a pu le vérifier dans le chapitre III dans le cas d'une synthèse dans l'acétonitrile, que les *blankets* de silice élaborés par imprégnation de mats fibreux conservaient une conductivité thermique tout à fait satisfaisante. Par contre, ils poudrent significativement. Il parait donc intéressant d'étudier le renforcement potentiel de cette forme d'aérogel de silice par couplage du procédé d'hybridation mis au point dans ce travail (avec fonctionnalisation et addition de la phase polyuréthane).

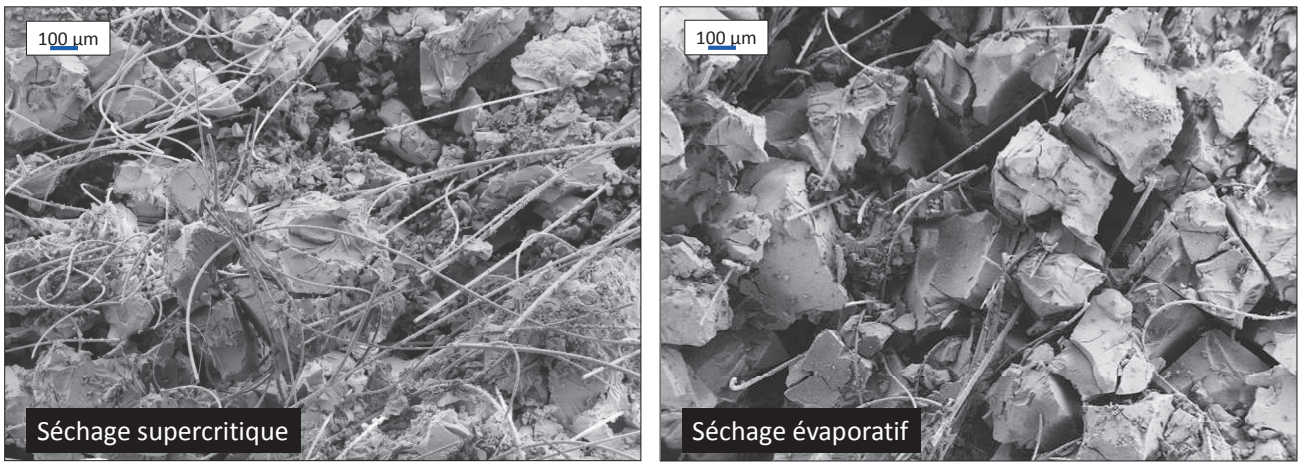


Figure V-41 : Clichés MEB de *blankets* de silice, séchés dans des conditions supercritiques (à gauche) ou par voie évaporative (séchage à 140 °C, à droite).

L'idée sous-jacente est basée sur le profil morphologique des *blankets* tels qu'observés classiquement par MEB (*cf.* Figure V-41). Ces derniers semblent en effet être constitués de fragments d'aérogel de silice reliés entre eux par les fibres constitutives du mat (ici un mat de Quartzel®). Le réseau poreux ainsi créé apparait éminemment macroporeux. Il semble donc tout à fait adapté à ce qu'un sol (en l'occurrence le sol de polyuréthane) puisse –

par simple pénétration diffusive – venir traiter la surface des fragments siliciques préalablement fonctionnalisés, afin de les empêcher de poudrer après séchage, par exemple, par attrition.

V. 3. 1. B. Etude fine de la macroporosité du *blanket*

Imprégnation d'un blanket de silice par un sol de polyuréthane

On constate cependant sur des échantillons de type *blankets* d'aérogel de silice sans fonctionnalisation, hydrophobes et déjà secs, que l'imprégnation par le sol de polyuréthane n'atteint pas le cœur de l'échantillon. La phase polyuréthane coulée sur le *blanket* de silice avant la transition sol-gel forme alors une simple « croûte », très fissurée après séchage, autour du *blanket* (*cf.* Figure V-42). Ce résultat est observé quel que soit le mode de séchage de l'échantillon avant la coulée de la phase de polyuréthane, *i.e.* par voies évaporative ou supercritique. Cette observation va donc à l'encontre des hypothèses formulées à partir de l'observation des images MEB présentées ci-dessus.

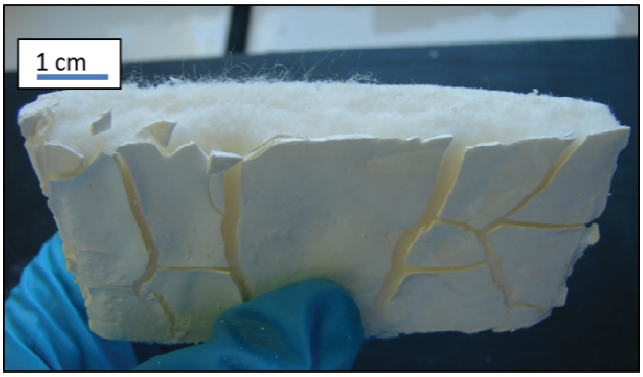


Figure V-42 : *Blanket* de silice enrobé d'une gangue d'aérogel de polyuréthane après essai d'imprégnation (épaisseur initiale du *blanket* de l'ordre de 1 cm).

Pour tenter de comprendre ce résultat, des analyses complémentaires ont été réalisées par tomographie RX. Elles doivent permettre de décrire la texture interne du matériau, sans qu'il y ait besoin de le dégrader par une découpe, contrairement aux observations MEB qui sont des analyses destructives. Les analyses ont porté sur des *blankets* de silice présentant, à l'issue d'un séchage en conditions supercritiques ou subcritiques, des dimensions assez conséquentes ($9 \times 9 \times 1$ cm^3), qui sont ensuite découpés délicatement et dont l'analyse porte sur le cœur, non dégradé par la découpe manuelle[164].

On considère que les *blankets* de silice séchés par voie supercritique sont plus représentatifs du matériau non séché obtenu à l'issue du vieillissement de la matrice de silice, donc que la macroporosité interne est relativement proche[165]. Par ailleurs, on s'intéresse également aux échantillons séchés par voie évaporative même s'ils sont potentiellement moins représentatifs du matériau humide que l'on envisage de coupler à la

[164] Lors d'analyses préliminaires, des *blankets* de silice ont d'abord été élaborés à la taille nécessaire à l'analyse de tomo-X, par découpe d'un mat fibreux de $1\times1\times1$ cm^3 environ, imprégné par le sol de silice, qui subit ensuite l'ensemble des étapes du procédé d'élaboration des aérogels de silice « classiques ». Ces dimensions auraient dû permettre d'éviter toute découpe postérieure et donc toute dégradation potentielle de l'aérogel au sein du mat fibreux. Les analyses de tomo-X réalisées sur ces échantillons font cependant apparaître un phénomène d'effet de bord trop gênant pour que cette mise en œuvre soit retenue.

[165] Cette hypothèse est basée sur l'observation d'un retrait macroscopique très faible à l'issue du séchage supercritique et d'une fissuration moins marquée à l'œil nu par rapport à un séchage évaporatif.

phase de polyuréthane. A ce jour, il n'existe pas de données décrivant la texture interne étudiée par tomo-X des *blankets* de silice dans la littérature. Or la description plus poussée de ces objets superisolants permettrait notamment de comprendre la très faible conductivité qui leur est associée malgré la présence d'une fraction macroporeuse importante telle que révélée au MEB.

Etude de la macroporosité des blankets de silice par tomographie X

La Figure V-43 ci-dessous représente une coupe obtenue par tomographie X d'un *blanket* séché par voie évaporative à gauche et par séchage supercritique à droite. Il s'agit pour chacun des échantillons d'une coupe parmi les 800 à 1000 clichés que compte chaque analyse. Afin d'extraire des valeurs représentatives des dimensions des différentes phases composant les échantillons, les données sont traitées *via* différentes opérations sur le logiciel d'analyse d'images ImageJ. L'image reconstituée en niveaux de gris permet de visualiser les fibres (en blanc), l'aérogel de silice (en gris) et les porosités et fissures de grande taille (en noir / gris foncé). Le volume que l'on cherche à analyser est centré pour ne pas faire apparaître l'extérieur de l'échantillon (bordure apparente en haut et en bas sur la coupe de droite Figure V-43), susceptible de fausser l'évaluation quantitative de la macroporosité au sein de l'échantillon, qui apparait avec la même teinte de gris puisqu'il s'agit d'air.

Un exemple de traitement d'images sera détaillé en Annexe p.328. Il importe notamment de sélectionner la bonne orientation des images, par la reconstitution du volume selon différentes directions (Figure V-44), afin de prendre en compte de façon la plus juste possible la taille des différents éléments, en particulier dans le cas des fissures ou des fibres de faibles dimensions, qui peuvent apparaître plus larges lorsqu'elles sont "vues de biais". Diverses opérations de "nettoyage" de l'image, effectuées sur un cliché représentatif de l'échantillon, permettent de distinguer plus nettement les différentes phases, pour en calculer les proportions volumiques et les dimensions caractéristiques. Une fois obtenue une image satisfaisante sur un cliché, les opérations sont étendues à l'ensemble du volume, pour obtenir des proportions volumiques plus représentatives de la totalité du volume.

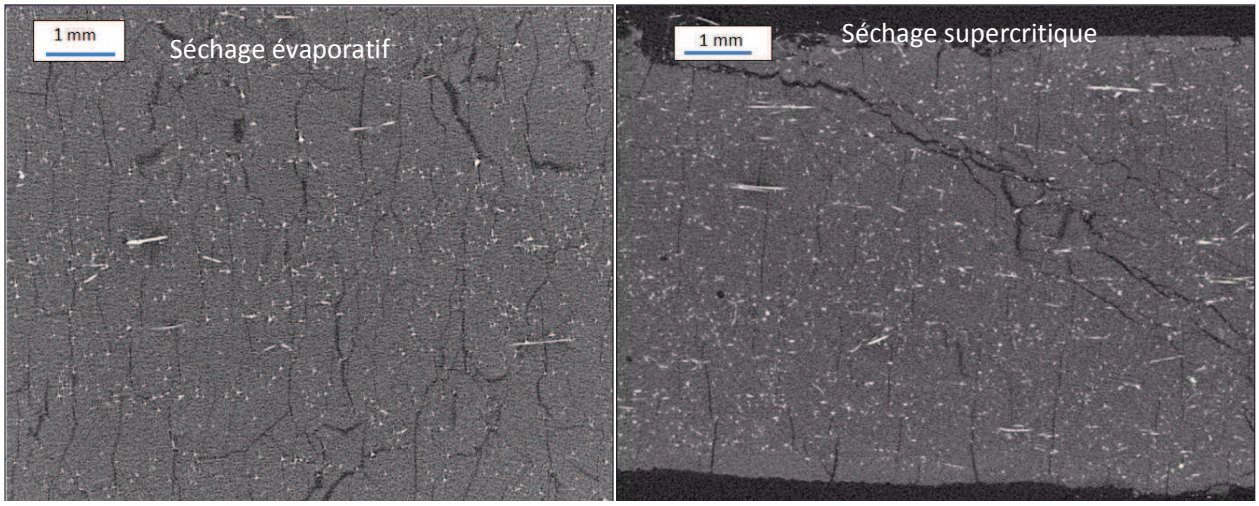


Figure V-43 : « Coupes » obtenues par traitement d'images obtenues par tomographie X pour un *blanket* de silice obtenu par voie évaporative ou *via* un séchage au CO_2 supercritique.

Evaluation des différentes proportions volumiques

Etant donné le contraste élevé entre les fibres et le reste de l'échantillon, il est relativement aisé d'isoler les fibres (phase la plus dense et donc la plus claire) et de calculer leur proportion volumique. On observe clairement une orientation des fibres dans le *blanket* directement liée à l'orientation initiale des fibres dans le mat, ainsi qu'une orientation des fissures, qui apparaissent perpendiculaires à la surface du *blanket*(qui se situe de part et d'autre du cliché de gauche Figure V-44), ce que l'on peut expliquer par les lignes principales de flux de matière (ici le solvant) lors des étapes de séchage, en particulier lors du séchage évaporatif.

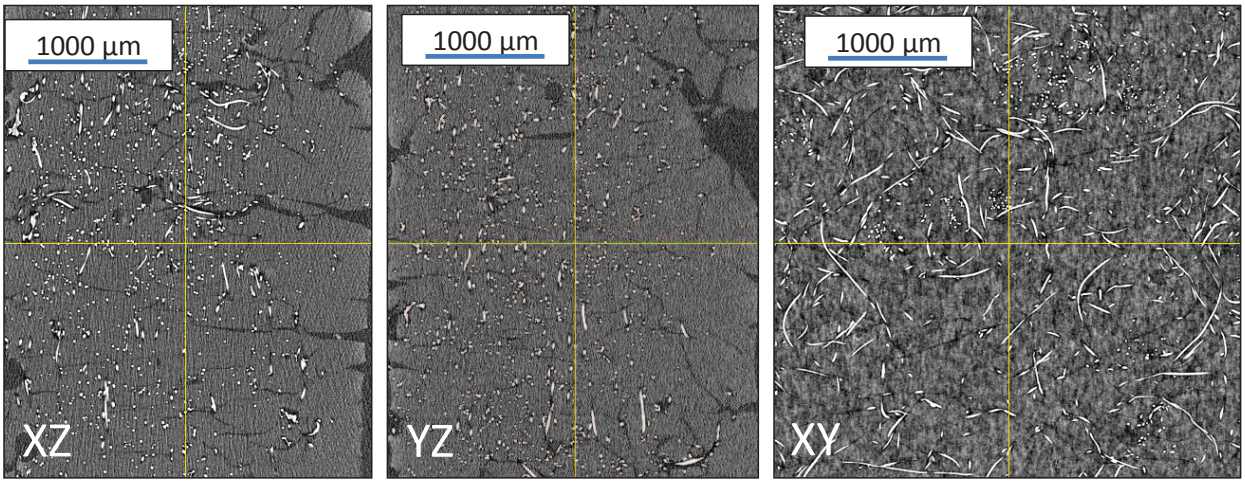


Figure V-44 : Reconstruction d'un *blanket* de silice séché par voie évaporative, visualisé selon 3 orientations, la coupe XZ correspondant à l'orientation présentée en Figure V-43 et les coupes YZ et XY correspondants aux reconstructions postérieures. Le plan XY est normal à la direction du faisceau de rayons X.

Il est par contre nettement plus ardu de calculer les proportions volumiques respectives de la macroporosité (gris foncé) et de l'aérogel de silice (gris clair) sur les images, car le contraste est faible entre ces deux phases très peu denses. Ainsi, certains pixels de gamme "gris foncé" peuvent être trouvés dans la phase de silice et des pixels de gamme "gris clair" apparaissent dans les zones correspondant à des fissures ou des macropores de type "bulle", ce qui rend le traitement d'images difficile pour le logiciel. Les proportions volumiques calculées ici sont donc notablement moins précises que celles correspondants aux fibres.

Pour le *blanket* séché par voie évaporative, on observe globalement des fissures relativement nombreuses, de 20 µm de largeur caractéristique, avec un pourcentage volumique de fissures estimé à environ 8 %. En ce qui concerne les échantillons séchés par voie supercritique, les fissures sont plus étroites (largeur caractéristique proche de 10 µm) et la proportion volumique de fissures est estimée à 2 % environ. Les plus grandes fractures observées dans la diagonale (coupe de droite Figure V-43) sont malheureusement dues à la découpe et ne sont donc pas prises en compte dans le calcul des dimensions moyennes des fissures et de la fraction volumique associée. Les proportions volumiques des trois phases composant l'échantillon sont présentées dans le Tableau V-16.

	Fibres	Macroporosité (fraction volumique)	Aérogel de silice (fraction volumique)
Séchage supercritique	~ 1% (Quartzel®) ~ 3 % (Velaphone®)	~ 2 %	~ 97 % ~ 95 %
Séchage évaporatif	~ 2 % (Velaphone®)	~ 8 %	~ 90 %

Tableau V-16 : Proportions volumiques des phases évaluées par tomo-RX sur des *blankets* d'aérogels de silice.

On peut rapprocher ces analyses du fait que les *blankets* d'aérogels de silice élaborés présentent une conductivité thermique de l'ordre de 0,013 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui est très proche de la conductivité thermique du monolithe « parent » (0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$) pour des mesures effectuées dans les mêmes conditions, au microfluxmètre. Si l'on considère que les *blankets* ne sont que très peu comprimés durant la mesure fluxmétrique, cette conductivité thermique faible n'est cohérente que si la macroporosité des objets est très réduite. De plus, la faible proportion volumique des fibres plus conductrices, qui sont orientées de manière perpendiculaire au flux durant la mesure, permet de ne pas accroitre significativement cette conductivité thermique. Or cela n'est pas « compatible » avec la présence massive de grands pores dans l'échantillon telle qu'observée au MEB. Cette analyse confirme donc qu'il n'y a pas de macroporosité dans les *blankets* étudiés qui soit adaptée au procédé d'hybridation envisagé, *i.e.* une macroporosité permettant la diffusion du sol de polyuréthane à cœur des *blankets*, dans des temps compatibles avec les cinétiques réactionnelles très rapides.

V. 3. 2. Elaboration de matériaux architecturés à base de lits de silice granulaires fonctionnalisés

Par rapport à la voie *composites*, l'avantage potentiel au niveau de ce procédé alternatif réside dans la diminution du nombre de séchages (un seul séchage par voie supercritique) et l'on s'attend à obtenir une performance thermo-mécanique plus satisfaisante que celle obtenue dans le cadre « composites », grâce à la création d'une meilleure interface entre silice et polyuréthane faisant disparaitre tout ou partie des macropores interfaciaux.

V. 3. 2. A. Premiers essais d'hybridation

Paramètres d'élaboration

Le procédé d'élaboration de ces matériaux est identique à celui de l'hybride préparé sous forme de monolithe de silice enrobé par une couche « protectrice » de polyuréthane. La seule différence se situe à l'étape de mise en forme de la phase de silice : au lieu d'enrober un bloc de gel de silice de « grandes » dimensions caractéristiques (4,3 cm de diamètre et 1,4 cm d'épaisseur environ dans l'hybride de la Figure V-33), la phase de silice est fragmentée mécaniquement et tamisée après le vieillissement du F-gel. Cette phase subit ensuite la fonctionnalisation par greffage et réticulation p-MDI (après fonctionnalisation à l'APTES) sous forme de lit divisé non séché. Les gels de silice ainsi fonctionnalisés sont ensuite le siège d'échanges de solvant pour remplacer l'acétonitrile dans leur porosité par le milieu « ATD » (acétonitrile/THF/DMSO en proportions volumiques identiques par rapport au milieu réactionnel utilisé dans le sol de polyuréthane). La phase liquide recouvrant la phase de silice est alors retirée puis le sol de polyuréthane est coulé sur le lit granulaire, où il subit la transition sol-gel.

Observations mécaniques

Après des essais préliminaires infructueux, il a été montré que l'agitation de ce milieu réactionnel (lit granulaire + polyuréthane) durant quelques minutes (t_g - 1 min, soit environ 6 min) permettait d'obtenir après séchage les échantillons les moins fragiles.

Néanmoins, les premiers essais de couplage d'un lit granulaire de gel de silice (après les 2 étapes de fonctionnalisation) par un sol de polyuréthane « optimisé » ne permettent pas d'obtenir un matériau présentant un bon compromis thermo-mécanique. Alors que le procédé d'hybridation est censé améliorer l'interface entre silice et polyuréthane, l'échantillon hybride obtenu présente un comportement mécanique à la manipulation très médiocre, il est très friable. Comme on le verra par la suite *via* une caractérisation mécanique par compression uniaxiale (*cf.* Figure V-53), les valeurs de module de Young et les caractéristiques à la rupture sont très faibles. Cela peut être lié à la phase de polyuréthane dans ces matériaux hybrides, qui s'avère notamment macroporeuse telle qu'observée par MEB (*cf.* Figure V-45).

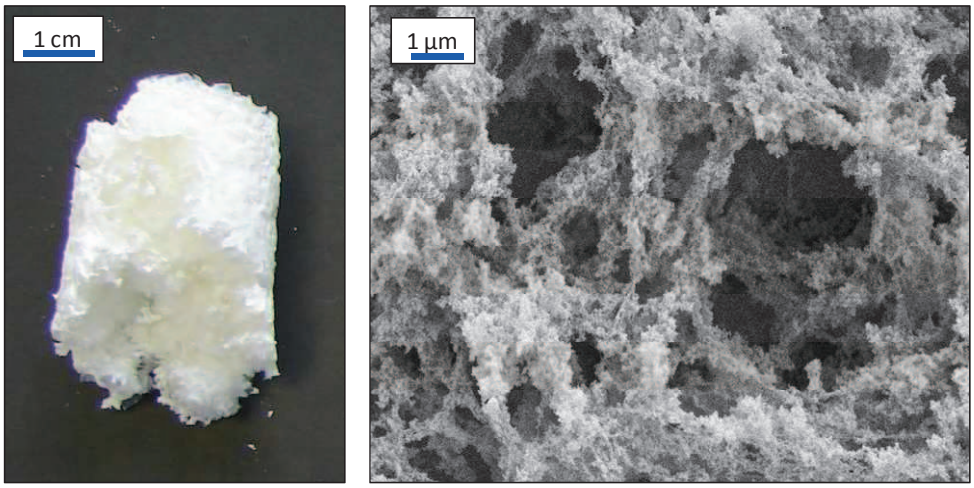


Figure V-45 : A gauche : photographie d'un échantillon hybride élaboré par couplage d'un lit granulaire de gel de silice et de polyuréthane sol-gel,
- **A droite : micrographie MEB de la phase de polyuréthane présente au sein de l'échantillon hybride après séchage.**

V. 3. 2. B. Ajustement du procédé d'élaboration initial

Les difficultés rencontrées sont très probablement liées à un changement d'échelle géométrique de la phase de silice par rapport à l'enrobage d'un monolithe à face plane et de grandes dimensions caractéristiques. L'objet morphologique traité ici est à présent un lit granulaire de gel de silice, de diamètre moyen de 1 mm environ, très facetté. En effet, l'accroissement important de la surface de contact peut avoir un impact sur l'adhésion entre les phases de silice et de polyuréthane. Il en va parallèlement de même de la faible dimension caractéristique des objets qui peut avoir un effet marqué sur les phénomènes de diffusion. La conjugaison de ces deux aspects peut avoir *in fine* une influence non négligeable sur les propriétés de la phase de polyuréthane elle-même.

Adaptation de la concentration en p-MDI du bain de greffage

Une observation visuelle ainsi que des analyses infrarouges ont montré qu'à de faibles concentrations en p-MDI dans le bain de greffage (lors de la seconde étape de fonctionnalisation de la matrice de silice), le greffage

ne se produisait pas au cœur d'un l'échantillon macroscopique préparé sous forme monolithique (Figure V-46). Ces mesures montrent en effet qu'à cœur, au-delà de 1 mm de la surface extérieure du monolithe de silice, il n'y pas suffisamment d'oligomères p-MDI greffés. Cela peut être en partie dû au fait qu'à faible concentration de p-MDI en solution (14 $g.l^{-1}$ pour $R_{NCO/NH2} = 1$), une majorité de ces molécules sont restées « bloquées » dans la zone superficielle de la matrice de silice, par affinité avec les groupements amines (lorsque la concentration en p-MDI est supérieure, par exemple pour $R_{NCO/NH2} = 22$ soit $C_{p\text{-}MDI} = 300$ $g.l^{-1}$, on a pu vérifier *via* l'analyse IR que le volume entier est fonctionnalisé par le p-MDI, *cf.* spectre bleu Figure V-26).

A contrario, lorsque la matrice de silice se présente sous forme fragmentée avec des tailles caractéristiques des objets divisés de l'ordre de 1 mm, la totalité du volume du gel de silice comporte des groupements caractéristiques du greffage isocyanate même pour des bains dilués en p-MDI. A rapport volumique constant entre F-gel et bain de greffage et à concentration en p-MDI identique, le F-gel sous forme de lit divisé, comportera donc dans la zone superficielle du gel (c'est-à-dire à la future interface entre silice et polyuréthane), une concentration moindre en groupements isocyanate par rapport au monolithe de F-gel de « grande taille ». Or il est important que cette concentration locale soit suffisante pour assurer ultérieurement une bonne adhésion entre les matrices de silice et de polyuréthane. Il apparait donc nécessaire de réajuster la concentration en p-MDI dans le bain de greffage pour atteindre une concentration en –NCO de surface similaire à celle observée dans le cadre du traitement « monolithique ».

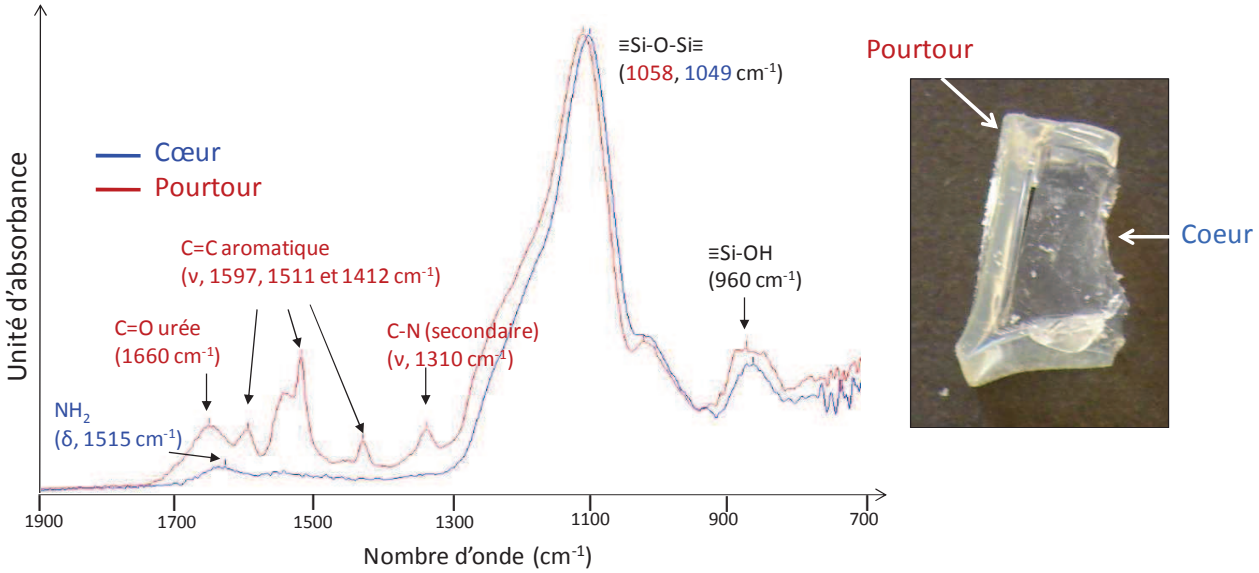


Figure V-46 : Spectre IR de fragments provenant du cœur (en bleu) ou du pourtour (en rouge) d'un aérogel de silice fonctionnalisé avec une concentration modérée de p-MDI dans le bain de greffage ($R_{NCO/NH2} = 1$, normalisation à l'absorbance maximale), photographie de l'échantillon correspondant à droite.

Pour deux F-gels d'un volume de 20 cm^3, le F-gel sous forme monolithique correspondant au cœur de l'hybride « macro » (*cf.* Figure V-33) se présente sous forme d'un disque d'une épaisseur de 13,9 mm et d'un diamètre de 43 mm. Cet échantillon présente une surface d'échange de 47,8 cm², ce qui mène à un volume de 4,78 cm^3 dans lequel des oligomères sont effectivement greffés en quantité significative. Le F-gel sous forme de lit granulaire divisé présente de son côté une grande surface d'échange (1200 cm² si tous les grains de silice sont considérés, en première approximation, sphérique et de diamètre égal à 1 mm). La totalité du volume est accessible au greffage, qui se produit alors jusqu'au cœur des grains de silice, donc sur un volume de 20 cm^3.

Ainsi le rapport des volumes greffés entre les deux types d'échantillons est de 20 / 4,8 = 4,2. Lorsque le F-gel se trouve sous forme divisée, pour maintenir le taux d'accroche interfaciale, il est donc nécessaire de multiplier par un facteur supérieur à 4 la concentration en p-MDI dans le bain de greffage, qui doit passer de 10 à 42 $g.l^{-1}$. Cela correspond directement à un ratio molaire $R_{NCO/NH2}$ qui passe alors de 1 à 4,2. On a montré par ailleurs dans la partie précédente (Figure V-25) qu'en deçà de $R_{NCO/NH2} \approx 7$, la densification du matériau final reste modérée, ce qui devrait en pratique limiter la hausse de conductivité thermique.

Adaptation des concentrations de réactifs dans le sol de polyuréthane

L'accroissement considérable de la surface d'échange ainsi que les faibles dimensions d'une matrice de silice du fait de sa fragmentation peut également avoir un impact sur la phase de polyuréthane qui est coulée sous forme de sol autour des grains de silice fonctionnalisés imprégnés par le mélange de solvants « ATD ».

Afin d'évaluer quantitativement ce phénomène, on cherche à suivre l'évolution de la concentration en réactifs dans un sol de polyuréthane coulé sur une phase de silice se présentant, soit sous forme monolithique, soit sous forme de lit granulaire.

Pour ce faire, des analyses de l'indice de réfraction du milieu réactionnel par réfractométrie (réfractomètre d'Abbe, Carl-Zeiss Jena) sont effectuées. Elles doivent permettre de connaître la concentration d'un réactif dans un milieu liquide en fonction du temps. Pour cela, une première étape consiste à étalonner chacun des réactifs dans le milieu ATD, qui correspond au milieu réactionnel dans lequel le sol de polyuréthane est préparé. Il s'avère malheureusement que seul le p-MDI peut être détecté par cette méthode (à gauche Figure V-47), (le DABCO et le pentaérythritol ne faisant pas varier l'indice de réfraction du milieu de manière significative dans le cadre des concentrations utilisées dans ce travail). On relie ainsi l'indice de réfraction du milieu *n*, mesuré par réfractométrie, à la concentration en p-MDI notée $C_{p\text{-}MDI}$ introduite dans le milieu réactionnel selon l'équation suivante :

$$\mathbf{C_{p-MDI}} = \frac{\mathbf{n-1{,}398}}{\mathbf{2{,}191\times10^{-4}}} \qquad \textbf{Équation V-10}$$

L'incertitude sur la mesure de l'indice *n* étant de 0,0005, cela mène à une erreur de 2,3 $g.l^{-1}$ de p-MDI dans le milieu réactionnel ATD, ce qui n'est somme toute pas négligeable.

Ensuite, l'évolution de la concentration de p-MDI dans le milieu ATD (sans les autres réactifs) est suivie en fonction du temps, dans un volume de liquide connu (8 cm^3) et dans lequel une phase de silice, de volume connu également (4 cm^3), est immergée. Cette phase de silice a été au préalable imprégnée du mélange ATD afin que la diffusion de solvant entre ce gel de silice et le milieu l'environnant ne perturbe pas la mesure de l'indice de réfraction. Cette phase de silice se présente d'une part sous forme de monolithe ($10 \times 20 \times 20$ mm^3), d'autre part sous forme de lit granulaire de 1 mm^3 de diamètre environ, correspondant également à un volume total de 4 cm^3. Les résultats sont présentés à droite de la Figure V-47.

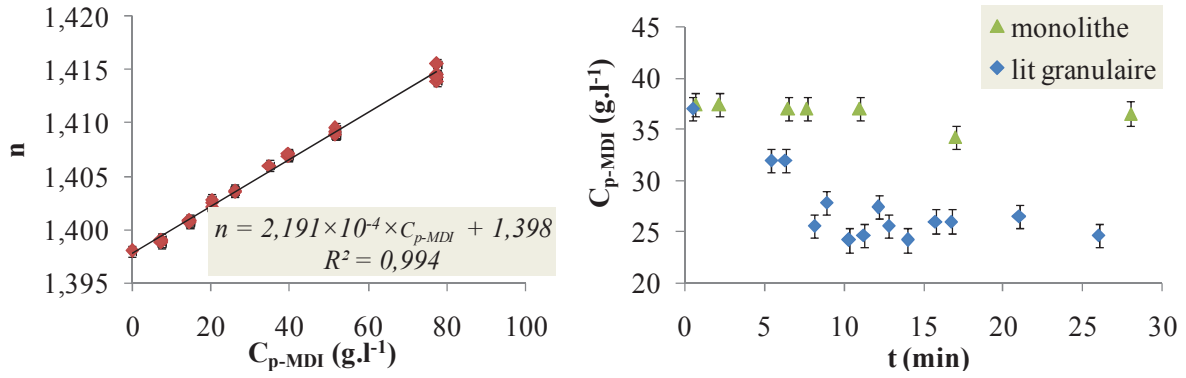


Figure V-47 : Mesure de la concentration en p-MDI $C_{p\text{-}MDI}$ dans le milieu ATD par réfractométrie:
- A gauche : Courbe d'étalonnage, mesure de l'indice de réfraction *n* en fonction de $C_{p\text{-}MDI}$,
- A droite : Evolution de $C_{p\text{-}MDI}$ en fonction du temps, dans le milieu ATD dans lequel est placé un gel de silice sous forme monolithique ou de lit granulaire.

Dans le cas de la phase de silice préparée sous forme de monolithe, la concentration $C_{p\text{-}MDI}$ ne varie pas significativement au cours du temps, sur une période de 30 min (durée largement supérieure au temps de gélification en présence de tous les réactifs et du catalyseur). Par contre, lorsque la phase de silice se trouve sous forme divisée, $C_{p\text{-}MDI}$ diminue très rapidement avant d'atteindre un palier, dans un temps du même ordre de grandeur que le temps de gélification observé sur la phase de polyuréthane. Au bout de 10 min environ, la concentration semble avoir diminué de 29 %, passant de 37 g.l^{-1} (concentration initiale de p-MDI seul dans le sol de polyuréthane) à 26 g.l^{-1}. Cette diminution rapide de $C_{p\text{-}MDI}$ est très probablement liée à la plus grande surface d'échange que présente la phase de silice et donc au plus grand volume de diffusion. Le p-MDI ($C_{p\text{-}MDI}$ = 37 g.l^{-1}) peut rapidement diffuser dans la phase liquide imprégnant les pores du gel de silice, initialement composée du milieu réactionnel ATD uniquement. On a ainsi une dilution rapide du réactif dans le milieu réactionnel ATD, du fait d'un rééquilibrage du gradient de concentration en p-MDI par diffusion dans les gels de silice[166,167].

Pour commencer à évaluer l'impact de ce phénomène de diffusion, des aérogels de polyuréthane sont élaborés dans une gamme de réactifs comprise entre 15 et 90 g.l^{-1} (masse de p-MDI + pentaérythritol), la concentration en DABCO ainsi que le ratio entre réactifs restant constants. La masse volumique de ces échantillons après séchage supercritique est représentée en fonction de la concentration en réactifs sur la Figure V-48 ci-dessous, le cadre vert indiquant la formulation de référence à 45 g.l^{-1} de réactifs. Sur la Figure V-49 sont présentés les échantillons correspondants.

[166] Connaissant la porosité des gels de silice imprégnés (88 % pour $R_{N/Si}$ = 0,20 et $R_{NCO/NH2}$ = 1), il est aisé de calculer la dilution théorique du p-MDI à l'issue de l'imprégnation du lit granulaire : dans le cas présenté ici, la concentration du p-MDI passe ainsi de 37 g.l^{-1} (dans 8 cm^3) à 26 g.l^{-1} (dans 8 + 4×0,88 =11,5 cm^3), ce qui correspond exactement à la concentration mesurée au bout de 30 min.

[167] Dans le cas d'aérogels de silice, matériaux secs, introduits dans ce même milieu réactionnel (ATD + p-MDI), on observe le phénomène inverse : $C_{p\text{-}MDI}$ augmente avec le temps, menant à une phase organique plus dense au final. Ce phénomène assez rapide est dû à une imprégnation des aérogels de silice par intrusion, plutôt que par diffusion. Les solvants semblent alors pouvoir pénétrer plus rapidement dans la matrice minérale que le p-MDI, dont les molécules sont de plus grande taille et peuvent présenter des interactions plus marquées avec la silice fonctionnalisée.

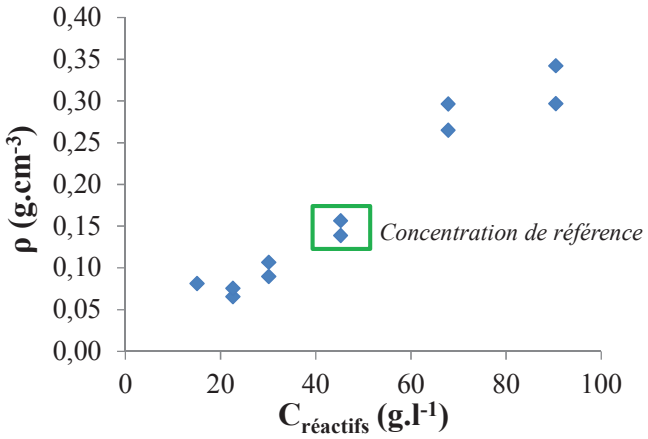


Figure V-48 : Masse volumique apparente des aérogels de polyuréthane en fonction de la concentration en réactifs dans le milieu réactionnel initial $C_{réactifs}$, avec la concentration de référence (45 g.l^{-1}) encadrée en vert. Les ratios entre p-MDI, pentaérythritol et DABCO restent constants.

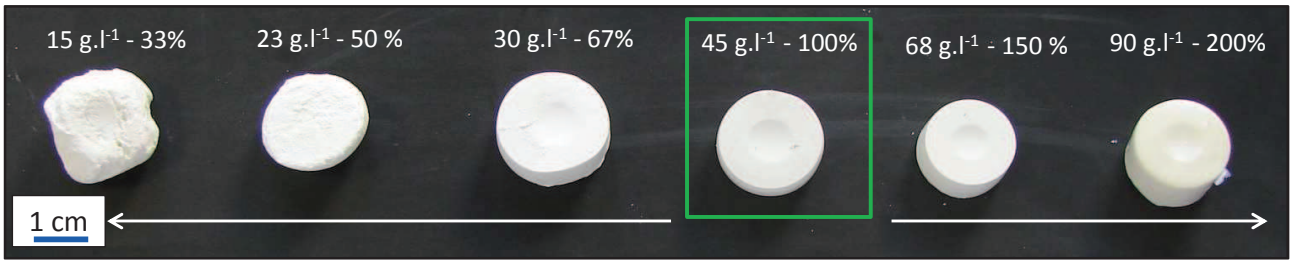


Figure V-49 : Photographies d'aérogels de polyuréthane élaborés à partir de différentes concentrations en réactifs dans le milieu réactionnel initial $C_{réactifs}$ (indiquées en g.l^{-1} et en pourcentage de la concentration de référence encadrée en vert) et présentés ici du milieu le plus dilué vers le plus concentré. Les ratios entre p-MDI, pentaérythritol et DABCO restent constants.

Lorsque la concentration en réactifs est faible, en particulier en dessous de 30 g.l^{-1}, les aérogels de polyuréthane s'avèrent effectivement très friables, des pores pouvant même être observés à l'œil nu. A l'inverse, lorsque la concentration en réactifs est plus importante, les matériaux obtenus sont plus durs (et plus denses). L'aérogel de polyuréthane tel qu'il peut être observé dans les premiers échantillons de matériau hybrides réalisés (partie V. 3. 2. A.) se rapproche − de manière qualitative − d'un aérogel élaboré (isolément) à partir d'une concentration en réactif comprise entre 15 et 23 g.l^{-1}.Ce qui est tout à fait cohérent avec la mise en évidence d'une diffusion marquée du p-MDI dans la porosité des gels de silice fragmentés et donc une dilution du sol de polyuréthane en isocyanate.

En conclusion, il est ainsi montré que la composition du sol de polyuréthane est significativement modifiée lorsque des grains de gels de silice sous forme finement divisée sont placés dans le milieu réactionnel. Malgré l'absence de données sur le second réactif et le catalyseur (pentaérythritol et DABCO), on peut tout de même penser qu'un phénomène semblable est susceptible de se produire. Il faudra pour étudier cela plus en profondeur identifier et utiliser une autre technique de chimie analytique. Pour l'heure, il est retenu que cette dilution du p-MDI doit conduire à la formation d'une phase organique plus légère et friable lorsque le sol de polyuréthane est coulé sur un lit granulaire de silice préalablement imprégné avec le solvant. Afin de contrer cette dilution significative, la concentration des réactifs introduits dans le milieu réactionnel est corrigée. Elle a ainsi été portée à 63 g.l^{-1}, soit une augmentation de 40 %.

V. 3. 2. C. Matériaux hybrides élaborés selon le procédé modifié

Procédé d'élaboration prenant en compte la mise en forme de la matrice minérale

Les étapes principales du procédé d'élaboration de matériaux hybrides sous forme de lits granulaires de silice liantés par une phase de polyuréthane sont indiquées sur le schéma de la Figure V-50. Les différentes étapes de vieillissement et d'échanges de solvant ont été volontairement omises pour en simplifier la lecture.

Les deux modifications introduites par rapport au protocole de référence sont visibles aux étapes 3 et 4 : à l'étape n° 3, le bain de greffage passe d'un ratio $R_{NCO/NH2}$ de 1 à 4,2, et lors de l'étape n°4, la concentration en réactifs (polyol + p-MDI) passe de 45 à 63 $g.l^{-1}$.

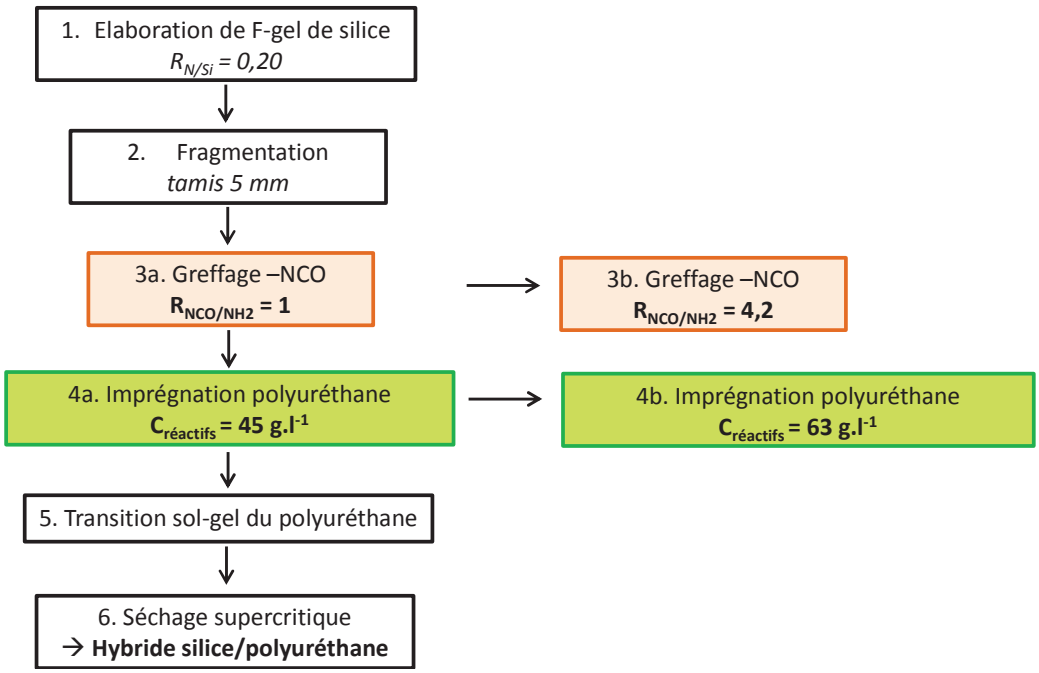


Figure V-50 : Etapes principales du procédé d'élaboration d'hybrides silice/polyuréthane *via* deux étapes de fonctionnalisation de la silice, avec un ajustement des concentrations à l'étape 3 et 4.

Aérogels hybrides obtenus à l'issue du séchage supercritique

Les échantillons hybrides ainsi obtenus à l'issue du séchage au CO_2 supercritique présentent une amélioration sensible par rapport aux premiers essais d'hybridations préalablement réalisés sur un lit granulaire de silice imprégné. Les photographies des échantillons représentés sur la Figure V-51 permettent de comparer visuellement, à gauche un échantillon élaboré selon le procédé initial (étapes 3a et 4a) et à droite un échantillon préparé *via* les deux ajustements (étapes 3b et 4b). Si dans le premier cas, l'échantillon était extrêmement friable et ne conservait pas sa forme initiale (l'échantillon s'effondre à la moindre manipulation), l'échantillon de droite a conservé sa forme initiale après séchage supercritique et il est possible de le manipuler sensiblement plus aisément sans le dégrader.

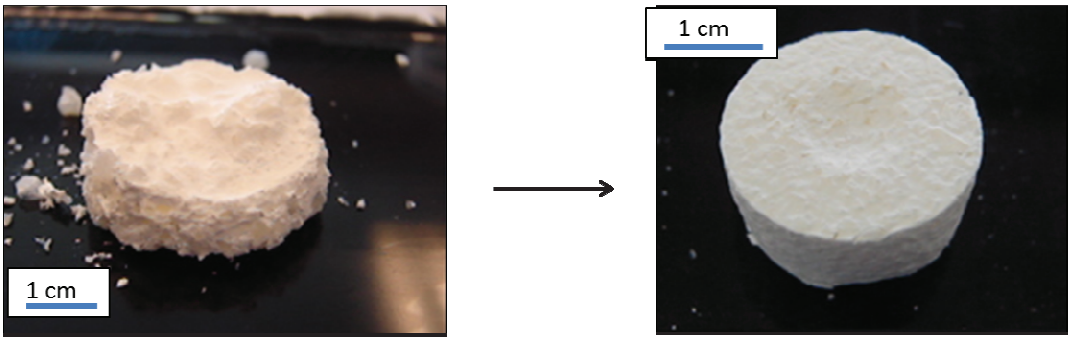


Figure V-51 : Photographies d'échantillons hybrides : élaborés selon le procédé initial (à gauche) ou élaborés avec les concentrations réajustées aux étapes 3 et 4 du procédé d'élaboration (à droite).

Une observation MEB de cet échantillon élaboré selon le procédé modifié montre, en Figure V-52, que la matrice de polyuréthane au sein de l'hybride présente une texture interne plus proche de ce qui est attendu pour l'aérogel de polyuréthane (*cf.* Figure IV-35 p. 215), avec une disparition des très grands macropores par rapport à la phase de polyuréthane présente dans l'hybride réalisé sans réajustements chimiques (*cf.* Figure V-45). Le réseau semble cependant plus macroporeux que celui de l'aérogel de polyuréthane « optimisé ».

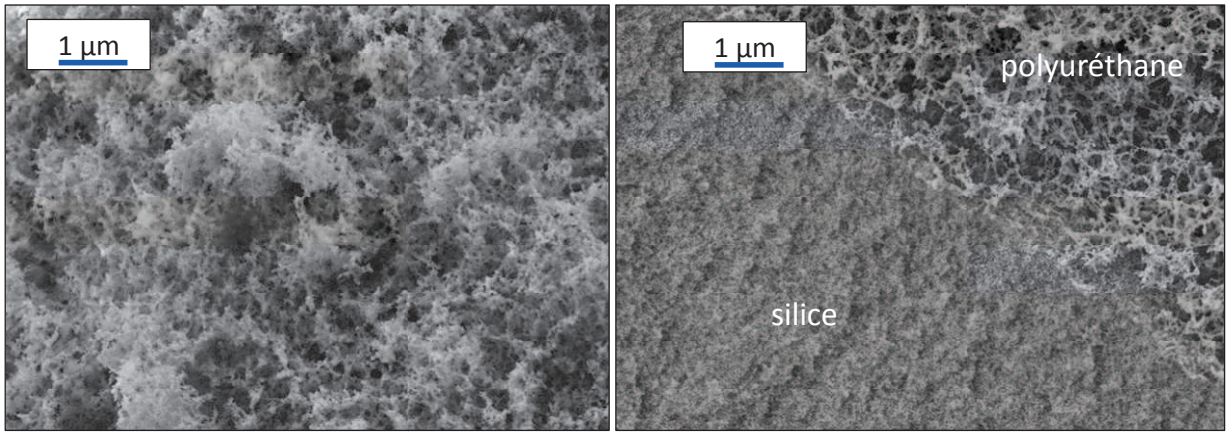


Figure V-52 : Micrographies MEB d'échantillons hybrides après modification des concentrations aux étapes 3 et 4 (Figure V-50) :
- **A gauche : phase de polyuréthane à 63 g.l^{-1} (à plus de 200 µm de l'interface),**
- **A droite : interface silice-polyuréthane.**

Conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur deux échantillons hybrides de petite taille, par méthode micro-fluxmétrique. Ces mesures ne concernent que des échantillons élaborés après la correction aux étapes 3 et 4 du procédé d'élaboration exposé ci-dessus, car les hybrides réalisés suivant le procédé non adapté au lit granulaire sont bien trop fragiles et n'ont pas pu supporter le ponçage nécessaire à la caractérisation thermique.

Les deux échantillons présentent une conductivité thermique de 0,021 et 0,022 W.m^{-1}.K^{-1}. Ces valeurs sont trop élevées si on considère que les matériaux hybrides sont constitués de deux phases superisolantes (λ = 0,015 W.m^{-1}.K^{-1} pour la matrice de silice fonctionnalisée et λ = 0,018 W.m^{-1}.K^{-1} pour la matrice de polyuréthane). Etant donné la masse volumique relevée sur ces échantillons (environ 0,22 g.cm^{-3}), il est vraisemblable que le

p-MDI ait diffusé dans la matrice de silice – seul ou accompagné d'autres espèces chimiques - et qu'une fraction de matière organique – probablement réticulée – se trouve dans la porosité de la matrice de silice, ce qui pourrait la densifier et de fait, accroitre considérablement sa conductivité thermique.

Caractéristiques mécaniques

Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par compression uniaxiale. Les courbes de contraintes-déformation représentées en Figure V-53 permettent de comparer des échantillons composites et hybrides de deux types. Les échantillons Hyb-01 et Hyb-02 ont été élaborés sans les ajustements des étapes 3 et 4 et les échantillons Hyb-03 et Hyb-04 ont quant à eux été élaborés en tenant compte de ces ajustements. Les caractéristiques mécaniques extraites de cet essai sont présentées dans le Tableau V-17.

Les échantillons composites (SiO2-PU 3 et 4) employés pour cette comparaison sont formés à partir de lits granulaires non tamisés, car ces lits granulaires sont plus proches de ce qu'on retrouve dans les hybrides tels qu'élaborés dans cette étude[168].

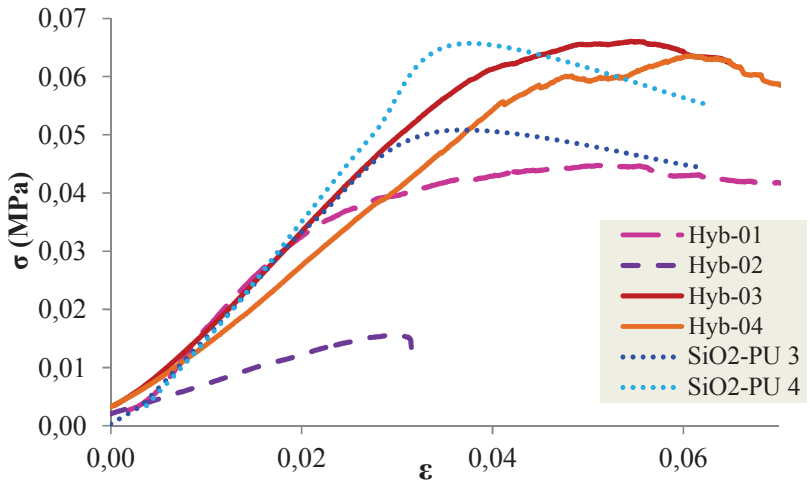


Figure V-53 : Courbes contrainte-déformation d'échantillons formés à partir de lits granulaires de gel de silice fonctionnalisée, liantés par un sol de polyuréthane : échantillons hybrides sans ajustement de la formulation (Hyb-01 et Hyb-02), avec ajustements de la formulation (Hyb-03 et Hyb-04) ; échantillons dits composites « non tamisés » (SiO2-PU 3 et SiO2-PU 4).

On n'observe pas d'effet notable des modifications du procédé d'hybridation sur les propriétés mécaniques (si ce n'est une légère augmentation de la contrainte à la rupture). Ce procédé d'hybridation, en créant une cohésion forte entre les phases de silice et de polyuréthane, était censé renforcer l'échantillon hybride en faisant disparaitre les interstices millimétriques qu'on a pu observer dans les échantillons composites (*cf.* analyse tomographique Figure V-9).

[168] Dans la mesure où les gels de silice doivent rester imprégnés tout au long du procédé d'élaboration d'hybridation, le gel de silice est simplement et rapidement passé à travers un tamis « 5 mm ». Cela permet d'éliminer les plus grands grains sans « assécher » le reste de l'échantillon en le laissant trop longuement en dehors du solvant. Il n'est cependant pas possible de sélectionner la granulométrie des grains de façon aussi précise que lors d'élaboration de composites à partir de lits granulaires de silice secs.

	ρ g.cm^{-3} ± 0,01	E MPa ± 10 %	ε_r % ± 10 %	σ_r MPa ± 10 %	W_r J.m^{-3} ± 10 %
Hyb-01	0,14	2,2	5,5	0,045	0,0018
Hyb-02	0,15	0,5	3,0	0,016	0,0003
Hyb-03	0,23	1,7	5,5	0,066	0,0023
Hyb-04	0,22	1,3	6,1	0,064	0,0024
SiO2-PU 3	0,20	2,0	3,7	0,066	0,0027
SiO2-PU 4	0,21	1,8	3,5	0,051	0,0022

Tableau V-17 : Propriétés mécaniques d'aérogels hybrides et composites silice-polyuréthane, obtenues par compression uniaxiale, avec :

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **E le module de Young,**
- **ε_r la déformation à la rupture,**
- **σ_r la contrainte à la rupture,**
- **W_r l'énergie absorbée par unité de volume par le matériau avant la rupture.**

Dans les matériaux composites, les deux matrices ne sont pas liées ; il y a décohésion entre les grains de silice et la matrice de polyuréthane les environnant. S'il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour permettre la propagation d'une fissure à travers la matrice de polyuréthane, cette fissure peut contourner le grain de silice sans apport d'énergie, puisque les deux phases sont très peu liées, voire séparées par une macroporosité de dimension millimétrique. Dans le cas du matériau hybride, on considère que les deux phases sont fortement liées. On a effectivement constaté, dans le cas d'un matériau hybride comportant un cœur de silice de « grande » taille, qu'il était plus aisé de briser la phase de silice que de séparer les phases de silice et de polyuréthane, qui présentent donc une plus forte cohésion. Pour qu'une fissure puisse se propager à travers l'échantillon, il n'y a pas de décollement entre les phases et il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire, la fissure devant donc passer par la phase de polyuréthane ou de silice au lieu de contourner les charges de silice. Ainsi, en toute rigueur l'énergie nécessaire pour permettre la propagation d'une fissure au travers de tout l'échantillon devrait être plus faible dans le cas d'un composite que d'un hybride. La contrainte à la rupture ainsi que le module de Young devrait logiquement suivre la même tendance. Ce qui n'est pas encore le cas.

Conclusions

Des matériaux multiphasiques de type aérogels composés d'une phase de silice sous forme de lit granulaire et d'une phase de polyuréthane formant une matrice percolante autour de la phase de silice ont été élaborés. Les principales caractéristiques thermiques et mécaniques de ces matériaux sont rassemblées dans le Tableau V-18 ci-dessous, tableau qui permet de comparer les matériaux obtenus selon les différentes méthodes de couplage organique-inorganique mises en œuvre dans ce chapitre.

	ρ **g.cm^{-3}** **± 0,01**	**λ** **W.m^{-1}.K^{-1}** **± 0,001**	**E** **MPa** **± 10 %**	**ε_r** **%** **± 10 %**	**σ_r** **MPa** **± 10 %**	**W_r** **J** **± 10 %**
SiO_2 *monolithe*	*0,12*	*0,012*	*1,4*	*21*	*0,20*	*0,020*
lit granulaire	*0,09*	*0,022*	-	-	-	-
PU *monolithe*	*0,18*	*0,018*	*7,8*	-	- *(0,40 pour ε=10%)*	- *(0,025 pour ε=10%)*
Composite *(silice granulaire non tamisée)*	0,20	-*	1,9	3,6	0,059	0,003
Composite *(silice granulaire tamisée)*	0,16	0,018	6,1	9	0,27	0,015
Hybride « bruts »	0,15	-*	1,3	4,3	0,03	0,001
Hybride après modifications	0,23	0,022	1,5	5,8	0,06	0,002

Tableau V-18 : Caractéristiques d'aérogels monolithiques et sous forme de lits granulaires de gels de silice liantés par la phase de polyuréthane (matériaux composites et hybrides), avec:

- **ρ la masse volumique apparente,**
- **λ conductivité thermique, mesurée par méthode fluxmétrique,**
- **E le module de Young, ε_r la déformation à la rupture, σ_r la contrainte à la rupture, W_r l'énergie absorbée à la rupture, mesurés par compression uniaxiale.**

Une étude préliminaire a porté sur des matériaux composites, formés de lits granulaires d'aérogels de silice secs couplés à une matrice de polyuréthane, selon des formulations établies dans les chapitres 3 et 4. Ces matériaux composites ont été analysés du point de vue de leur morphologie et de leur texture, puis l'accent a été mis sur leurs performances thermiques et mécaniques. Il a été montré l'importance de la granulométrie du lit granulaire de silice considéré, des tailles de grains trop hétérogènes menant à un matériau très peu résistant mécaniquement. En ce qui concerne des composites formés à partir de lits granulaires plus homogènes et de plus petite taille, la conductivité thermique ainsi que les caractéristiques mécaniques se sont avérées relativement intéressantes, mais cette performance thermo-mécanique reste inférieure aux résultats obtenus sur un aérogel de polyuréthane monolithique. Ces mesures complétées par une observation de l'organisation interne du matériau ont permis de mettre en lumière la nécessité d'améliorer l'interface entre les deux phases du matériau, afin de supprimer les interstices de taille millimétrique qui sont y présents et de créer ainsi une meilleure cohésion entre silice et polyuréthane.

Dans un second temps, une stratégie d'hybridation a été mise en œuvre en s'inspirant de protocoles existant dans la littérature. Cette stratégie comporte deux phases de fonctionnalisations successives de la matrice de gel de silice afin de créer une forte cohésion entre la phase minérale et la phase de polyuréthane l'enrobant. La fonctionnalisation de la matrice de gel de silice a tout d'abord été réalisée en deux étapes, par l'élaboration d'un F-gel à base d'APTES et de P75E20 comportant des groupements amines suivie d'un greffage d'oligomères

isocyanates. Des essais de greffage de p-MDI à de fortes concentrations ont permis de montrer la faisabilité de l'étape de greffage de groupements isocyanates à la surface du gel de silice fonctionnalisé avec des fonctions $–NH_2$. Toutefois, ces premiers essais ont mis en évidence un phénomène d'auto-polycondensation des groupements isocyanates, dus à la présence d'eau résiduelle dans le milieu réactionnel et à la trop forte concentration en p-MDI dans le bain de greffage (comme cela a été confirmé par la détermination, à la fois expérimentale et théorique, de la concentration en groupements amines dans les F-gels). Des essais de greffage dans des bains plus proches de la stœchiométrie ont ensuite permis de montrer qu'il se formait alors effectivement une liaison entre groupements amines et groupements isocyanates, avec toutefois une présence de groupements urée. Cette présence des groupements urée est toujours potentiellement due à la présence d'eau résiduelle dans le milieu malgré l'utilisation de tamis moléculaires.

Ces étapes de fonctionnalisation ont conduit à un matériau modérément densifié, dont on a évalué la performance thermo-mécanique. A l'issue des deux étapes de fonctionnalisation, les matrices d'aérogel de silice s'avèrent ainsi très isolantes et leur module de Young s'accroit. Ils ne constituent cependant pas de manière isolée une réponse adéquate à la problématique, puisqu'ils demeurent très fragiles, ne pouvant supporter que de très faibles déformations à la rupture. On a ensuite montré la pertinence de ces étapes de fonctionnalisation de la matrice minérale. L'hybride formé par l'enrobage d'un cœur monolithique de silice fonctionnalisée par la phase de polyuréthane présente une interface cohésive entre silice et polyuréthane. Des essais complémentaires ont par ailleurs montré que si l'on omet l'une ou l'autre des étapes de fonctionnalisation, cette interface cohésive n'apparait plus dans l'hybride, il est alors possible de séparer les deux phases présentes de part et d'autre de l'interface sans réel effort.

Enfin, dans une troisième partie, des essais de mise en œuvre ont été envisagés pour créer des matériaux hybrides à une échelle plus fine. L'application visée dans un premier temps, la protection pelliculaire des fragments d'aérogels de silice constitutifs des *blankets* superisolants, s'est avérée non applicable à cause du caractère trop peu macroporeux de ces derniers. Dans un deuxième temps, des essais d'élaboration d'hybrides à partir de lits granulaires de gel de silice liantés par la phase de polyuréthane, selon un principe comparable aux matériaux composites, ont donc été mis en œuvre. Ces essais ont nécessité une modification du procédé d'élaboration, concernant d'une part la concentration en p-MDI dans le bain de greffage lors de la seconde étape de fonctionnalisation de la silice et d'autre part la concentration globale en réactifs dans la formulation du polyuréthane et ce, afin de prendre en compte la surface d'échange démultipliée que présente la silice sous forme finement divisée par rapport à son homologue monolithique.

Si ces modifications ont permis de créer à nouveau une interface covalente silice-polyuréthane, plus conforme à ce qui a été obtenu pour un échantillon « macroscopique », les caractéristiques thermiques et mécaniques des matériaux hybrides ainsi "corrigés" restent très médiocres, avec une conductivité thermique relativement élevée et des caractéristiques mécaniques toujours faibles. Les interprétations proposées restent actuellement à l'état d'hypothèses et doivent être vérifiées. Elles portent d'une part sur une estimation incomplète des phénomènes de diffusion des réactifs du sol de polyuréthane dans la porosité de la silice, que l'on n'a pu quantifier que pour l'un des réactifs (p-MDI). La texture de l'aérogel de polyuréthane englobant les grains de silice peut ainsi être dégradée significativement, par une formulation modifiée du sol de polyuréthane qui n'est plus conforme à la formulation de référence, pour ce qui concerne notamment les ratios entre les différents réactifs. D'autre part, les gels de silice ont subi une imprégnation significative par les réactifs de la phase polyuréthane, ce qui les a vraisemblablement densifiés, avec comme inévitable corollaire l'augmentation de la conductivité thermique de l'hybride.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal des travaux de thèse présentés ici est l'élaboration et l'étude de matériaux nanostructurés innovants présentant à la fois une performance thermique remarquable en termes d'isolation et une tenue mécanique compatible avec une utilisation dans le secteur du bâtiment. Il s'agit de permettre à terme une isolation thermique des enveloppes de bâtiments qui soit conforme aux nouvelles réglementations, avec des épaisseurs de matériaux isolants mises en œuvre qui restent raisonnables. Le matériau à la base de cette étude, l'aérogel de silice, présente des propriétés thermiques exceptionnelles mais son développement est très limité par ses caractéristiques mécaniques médiocres. Une fois passées en revue les différentes méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques de l'aérogel de silice, nous avons sélectionné une stratégie de renforcement mécanique potentiel qui s'appuie sur le couplage macroscopique d'un aérogel de silice et d'un aérogel de polyuréthane *via* une modification chimique de la matrice de silice en deux étapes. Pour ce faire, il a été envisagé d'emblée l'utilisation d'un solvant alternatif, l'acétonitrile, comme milieu réactionnel principal tout au long du procédé d'hybridation organique-inorganique prévu et ce, afin de limiter les étapes de la chaine d'élaboration.

Diverses méthodes de caractérisation, adaptées aux spécificités de ces matériaux ultra-poreux et très fragiles, ont été employées dans le cadre de cette thèse. On a en effet caractérisé les sols conduisant aux matériaux de cette étude par réfractométrie et par rhéométrie. Les propriétés structurales des matériaux secs ont été analysées par deux méthodes spectroscopiques (XPS et IR). La masse volumique apparente ainsi que la masse volumique du squelette solide ont été mesurées par trois méthodes pycnométriques, respectivement à poudre, au mercure et à l'hélium. Pour leur part, les analyses texturales ont principalement portées sur la surface spécifique caractérisée par adsorption d'azote et la distribution de taille de pores caractérisée par porosimétrie mercure non-intrusive. La morphologie a été observée à fort grandissement au MEB tandis que des analyses par tomographie RX ont permis de décrire l'organisation tridimensionnelle des échantillons à une plus grande échelle. Les performances des aérogels ont été ensuite évaluées au regard de l'application visée, avec, d'une part, des mesures de conductivité thermique en régime permanent (par une méthode fluxmétrique) et en régime transitoire (par la méthode du fil chaud), d'autre part principalement des essais mécaniques par compression uniaxiale. Enfin, des caractérisations hydriques par mesure de la reprise hydrique et angle de mouillage des aérogels nous ont donné une première indication sur l'affinité des matériaux élaborés avec l'eau et sa vapeur.

Dans un premier temps, l'aérogel de silice a été élaboré par un procédé sol-gel avec une catalyse en deux étapes, i) à partir d'un précurseur de silice de type polyéthoxydisiloxane (PEDS-Px) synthétisé et commercialisé par la société PCAS et ii) selon une formulation préalablement optimisée. Cette synthèse sol-gel ainsi que les étapes précédant le séchage supercritique ont été réalisées soit dans un milieu réactionnel classique, formé majoritairement d'isopropanol, soit directement dans l'acétonitrile. La comparaison des performances des deux types d'aérogel de silice ainsi obtenus a été entreprise en relation avec leurs caractéristiques texturales. Que le milieu réactionnel soit formé d'acétonitrile ou d'isopropanol, les aérogels minéraux élaborés s'avèrent potentiellement très performants du point de vue de l'isolation thermique, avec une conductivité thermique de l'ordre de 0,012 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes. Les propriétés mécaniques de ces aérogels restent médiocres malgré une déformation à la rupture de l'ordre de 20 à 30 % linéaire. Ces observations peuvent être corrélées à des caractéristiques texturales très proches, notamment en termes de surface spécifique et de distributions de taille de pores, la différence principale entre les deux types d'échantillons se situant au niveau de la masse volumique apparente. Au vu du processus d'hybridation envisagé, il est donc apparu intéressant d'utiliser l'acétonitrile comme milieu de synthèse de la matrice minérale superisolante.

Une étude similaire a alors été menée sur des aérogels de polyuréthane synthétisés selon une formulation de référence, au cours de laquelle on a pu vérifier que le passage d'un milieu réactionnel « originel » (composé d'acétone et de diméthylsulfoxyde en proportions volumiques de 75 et 25 %)vers un nouveau milieu réactionnel composé d'acétonitrile, de tétrahydrofurane et de diméthylsulfoxyde (milieu appelé dans le cadre de ce travail ATD) ne dégradait pas significativement la performance thermo-mécanique de ces aérogels organiques. Ces derniers présentent dans les deux cas une conductivité thermique de l'ordre de 0,022 à 0,024 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les conditions ambiantes et un comportement mécanique ductile, en lien avec des propriétés texturales et morphologiques somme toute similaires. Dans un second temps, afin d'améliorer les performances de cet aérogel de polyuréthane, l'influence de l'un des paramètres clefs de la formulation sol-gel, la concentration en catalyseur, a été évaluée. Cette étude paramétrique a tout d'abord permis de réduire significativement la cinétique réactionnelle, avec un temps de gel passant d'environ une à 20 minutes. Cette modification s'est accompagnée d'une évolution non négligeable de l'ensemble des caractéristiques morphologiques, texturales, thermiques et mécaniques des aérogels de polyuréthane. On a ainsi pu montrer qu'un aérogel de polyuréthane élaboré à partir d'un sol comportant une concentration en catalyseur identifiée comme « optimale » de 6 $mmol.l^{-1}$, présentant une masse volumique apparente de 0,18 $g.cm^{-3}$, atteignait à la fois une conductivité thermique très basse (0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et des propriétés mécaniques bien supérieures à celles des aérogels de polyuréthane « initiaux » plus légers. Cette étude a ainsi permis d'aboutir à la synthèse d'une matrice de polyuréthane superisolante mécaniquement plus résistante que la silice superisolante dont nous souhaitions renforcer les propriétés mécaniques, démontrant ainsi la pertinence potentielle de l'utilisation de cette nouvelle matrice organique dans le cadre de l'hybridation envisagée.

Des matériaux multiphasiques composés d'une phase de silice sous forme de lit granulaire et d'une phase de polyuréthane formant une matrice percolante autour de la phase de silice ont ensuite été élaborés à partir de ces deux briques élémentaires. Une étude préliminaire a d'abord porté sur l'élaboration de matériaux composites, formés de lits granulaires d'aérogel de silice hydrophobe liantés par une matrice de polyuréthane, selon des formulations établies dans les deux chapitres précédents. Ces matériaux composites ont été analysés du point de vue de leur morphologie et de leur texture, puis l'accent a été mis sur leurs performances thermiques et mécaniques. La conductivité thermique ainsi que les caractéristiques mécaniques de composites élaborés à partir d'un lit granulaire de granulométrie homogène se sont avérées relativement intéressantes, avec notamment une conductivité thermique de l'ordre de 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$.La performance thermo-mécanique observée reste toutefois inférieure aux résultats obtenus sur un aérogel de polyuréthane monolithique, observation qui peut être reliée aux espaces de tailles millimétriques présents entre les deux phases minérale et organique du composite.
Dans un second temps, une stratégie d'hybridation a été mise en œuvre en s'inspirant des protocoles de référence existant dans la littérature afin de créer une meilleure cohésion entre les deux phases en présence. Cette stratégie comporte deux étapes de fonctionnalisation successives de la matrice de silice : synthèse d'un « F-gel » à base d'APTES et de P75E20 comportant des groupements amines accessibles suivie d'un greffage d'oligomères isocyanates à partir de ces sites réactionnels. Après la démonstration de la faisabilité du greffage de groupements –NCO à la surface du gel de silice fonctionnalisé avec des fonctions $–NH_2$, une liaison chimique se formant effectivement entre groupements amines et isocyanates, ces étapes de fonctionnalisation ont conduit à un matériau modérément densifié après séchage supercritique. A l'issue des deux étapes de fonctionnalisation, la performance thermo-mécanique de ces matériaux a été évaluée, toujours en lien avec les caractéristiques morphologiques et texturales. Ces matrices de silice s'avèrent ainsi très isolantes et leur module de Young est assez élevé, même si elles demeurent trop fragiles et ne constituent pas de ce fait une réponse adéquate à la problématique initiale. La pertinence de ces étapes de fonctionnalisation de la matrice minérale a

tout de même ensuite été partiellement démontrée. L'hybride formé par l'enrobage d'un cœur monolithique de silice fonctionnalisée par la phase de polyuréthane présente une interface entre silice et polyuréthane cohésive.
Dans un troisième temps, des essais de mise en œuvre ont été envisagés pour créer des matériaux hybrides de deux types. L'application visée dans un premier temps, sous forme de *blankets* superisolants, s'est avérée non pertinente du fait de l'absence d'un réseau macroporeux suffisant mise en évidence par tomographie RX. Des essais de mise en œuvre sous forme de lits de silice granulaire liantés par la phase de polyuréthane ont alors été réalisés selon un principe comparable aux matériaux composites. Malgré une adaptation spécifique du processus d'hybridation vis-à-vis des lits mésoporeux finement divisés, les caractéristiques thermiques et mécaniques des matériaux hybrides finalement obtenus après séchage supercritique se sont avérées médiocres.
En résumé, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont permis de faire émerger un aérogel organique à la fois très isolant et bien plus résistant mécaniquement, bien que légèrement moins isolant que l'aérogel de silice superisolant qui constituait le point de départ de l'étude. Les matériaux composites obtenus par couplage des deux phases se sont avérés aussi isolants mais plus fragiles que l'aérogel de polyuréthane « optimisé », tandis que les matériaux hybrides issus d'un procédé d'élaboration plus complexe, bien que présentant une interface covalente entre les deux phases, se sont avérés médiocres à la fois en termes thermiques et mécaniques. L'aérogel organique semble donc à ce stade la « meilleure » réponse apportée dans le cadre de ce travail à la recherche d'un matériau présentant un compromis thermo-mécanique satisfaisant, compatible avec une utilisation dans le domaine de l'isolation du bâtiment.

Dans la perspective d'une application éventuelle à plus grande échelle, l'obtention de l'aérogel de polyuréthane mésoporeux superisolant par voie évaporative pourrait s'avérer être un axe de recherche prometteur. L'emploi de l'acétonitrile, et plus encore du tétrahydrofurane, lors de la synthèse de ce matériau peut toutefois apparaître à ce stade comme un frein évident au développement de l'aérogel de polyuréthane issu de ces travaux. Il conviendrait donc de se pencher plus en profondeur sur le milieu réactionnel lui-même. Parallèlement, l'approfondissement de l'étude des phénomènes de diffusion des différentes espèces (réactifs et catalyseur) constituant le sol de polyuréthane à l'intérieur de la mésoporosité de la silice au cours du procédé d'hybridation par liantage semble nécessaire, à la fois pour contrôler plus finement la texture interne de la matrice organique générée et pour limiter la densification des gels de silice dues à une imprégnation « à cœur » significative par les réactifs de la phase polyuréthane.

Enfin, dans le cadre de ce travail, les méthodes de caractérisation mécanique employées se sont limitées à la compression uniaxiale et, dans une mesure nettement moindre, à la compression isostatique. Il parait ainsi tout à fait important de caractériser mécaniquement les aérogels obtenus par des méthodes complémentaires. Ceci permettrait de dresser une cartographie plus représentative du comportement mécanique des aérogels concernés face aux sollicitations mécaniques de diverses natures, en particulier en flexion et en traction, plus représentatives de l'emploi d'isolants dans de nombreux domaines applicatifs dont celui de l'enveloppe de bâtiment. Par ailleurs, des méthodes de renforcement alternatives, telle que la dispersion de microfibres voire nanofibres dans le milieu réactionnel à l'état de sol, pourrait conduire au renforcement des propriétés mécaniques et pourrait contribuer également à la maitrise du retrait induit par un séchage évaporatif. Il s'agit de sujets à creuser pour poursuivre l'amélioration de ce candidat organique prometteur.

Références

1. Rapport du commissariat général au développement durable L'état du logement en 2011. *Service de l'observation et des statistiques, http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr* **2013**.

2. Guignard, S. Histoire de la recherche sur l'enveloppe du bâtiment : de l'habitat bioclimatique au bâtiment à énergie positive, Rôle de l'ADEME, Rapport 7065. *ADEME* **2010**.

3. Klarsfeld, S.; Ponte, F. D. E. Conductivité thermique des isolants. *Techniques de l'ingénieur* **2002**, *R 2930*.

4. Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M. Aerogels Handbook. *Springer New York* **2011**.

5. Cuce, E.; Cuce, P. M.; Wood, C. J.; Riffat, S. B. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *34*, 273–299.

6. Cuce, E.; Cuce, P. M.; Wood, C. J.; Riffat, S. B. Optimizing insulation thickness and analysing environmental impacts of aerogel-based thermal superinsulation in buildings. *Energy and Buildings* **2014**, *77*, 28–39.

7. Koebel, M.; Rigacci, A.; Achard, P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *63*, 315–339.

8. Jelle, B. P. Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities. *Energy and Buildings* **2011**, *43*, 2549–2563.

9. Fricke, J.; Heinemann, U.; Ebert, H. P. Vacuum insulation panels—From research to market. *Vacuum* **2008**, *82*, 680–690.

10. Kalnæs, S. E.; Jelle, B. P. Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Applied Energy* **2014**, *116*, 355–375.

11. Simmler, H.; Brunner, S. Vacuum insulation panels for building application. *Energy and Buildings* **2005**, *37*, 1122–1131.

12. Baetens, R.; Jelle, B. P.; Thue, J. V.; Tenpierik, M. J.; Grynning, S.; Uvsløkk, S.; Gustavsen, A. Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. *Energy and Buildings* **2010**, *42*, 147–172.

13. Jelle, B. P.; Gustavsen, A.; Baetens, R. The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow. *Journal of Building Physics* **2010**, *34*, 99–123.

14. Kistler, S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, *127*, 741–741.

15. Kistler, S. Method of producing aerogels. *US Patent 2,093,454* **1937**.

16. Teichner, S. J.; Nicolaon, G. A. Method of preparing inorganic aerogels, Brevet US 3,672,833. **1972**.

17. Cantin, M.; Casse, M.; Koch, L.; Jouan, R.; Mestreau, P.; Roussel, D.; Bonnin, F.; Moutel, J.; Teichner, S. J. Silica aerogels used as Cherenkov radiators. *Nuclear Instruments and Methods* **1974**, *118*, 177–182.

18. Phalippou, J.; Kocon, L. Élaboration des gels et des aérogels. *Techniques de l'ingénieur* **2004**, *J 2230*.

19. Brinker, C.; Scherer, G. Sol-gel science: the Physics and Chemistry of sol-gel processing. *Academic Press, Inc* **1990**.

20. Audebert, P.; Miomandre, F. Procédé sol-gel de polymérisation. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, *J 5820*.

21. Perrut, M. Supercritical Fluid Applications : Industrial Developments and Economic Issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 4531–4535.

22. Perrut, M. Extraction par fluide supercritique. *Techniques de l'ingénieur* **1999**, *J 2270*.

23. Klvana, D.; Chaouki, J.; Repellin-Lacroix, M.; Pajonk, G. M. A new method of preparation of aerogel-like materials using a freeze-drying process. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels, Journal of Physics* **1989**, *50*, 29–32.

24. Su, L. F.; Miao, L.; Tanemura, S.; Xu, G. Low-cost and fast synthesis of nanoporous silica cryogels for thermal insulation applications. *Science and Technology of Advanced Materials* **2012**, *13*, 1–6.

25. Jin, H.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S. Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *240*, 63–67.

26. Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.-N.; Béguin, F.; Pirard, J.-P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* **2005**, *43*, 2481–2494.

27. Kocon, L.; Despetis, F.; Phalippou, J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 96–100.

28. Van Bommel, M. J.; De Haan, A. B. Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *186*, 78–82.

29. Perrut, M.; Francais, E. Process and equipment for drying a polymeric aerogel in the presence of a supercritical fluid, Brevet US 5,962,539. **1999**.

30. García-González, C. A.; Camino-Rey, M. C.; Alnaief, M.; Zetzl, C.; Smirnova, I. Supercritical drying of aerogels using CO2: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids* **2012**, *66*, 297–306.

31. Klarsfeld, S.; Langlais, C. Isolation thermique à température ambiante. Bases physiques. *Techniques de l'ingénieur* **1999**, *C 3371*.

32. Despetis, F.; Bengourna, N.; Lartigue, B.; Spagnol, S.; Olivi-Tran, N. Three-dimensional reconstruction of aerogels from TEM images. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 1180–1184.

33. Wang, J.; Shena, J.; Zhoua, B.; Denga, Z.; Zhaob, L.; Zhub, L.; Lib, Y. Cluster structure of silica aerogel investigated by laser ablation. *NanoStructured Materials* **1998**, *10*, 909–916.

34. Spagnol, S. Thèse de doctorat, Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires. *Université de Toulouse* **2007**.

35. Kaganer, M. G. Thermal insulation in cryogenic engineering. *Israel Program for Scientific Translations* **1969**.

36. Baetens, R.; Jelle, B. P.; Gustavsen, A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* **2011**, *43*, 761–769.

37. Caps, R.; Fricke, J. Infrared radiative heat transfer in highly transparent silica aerogel. *Solar Energy* **1986**, *36*, 361–364.

38. Hümmer, E.; Lu, X.; Rettelbach, T.; Fricke, J. Heat transfer in opacified aerogel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145*, 211–216.

39. Lu, X.; Caps, R.; Fricke, J.; Alviso, C. T.; Pekala, R. W. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *188*, 226–234.

40. Fricke, J.; Lu, X.; Wang, P.; Büttner, D.; Heinemann, U. Optimization of monolithic silica aerogel insulants. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1992**, *35*, 2305–2309.

41. Bisson, A. Thèse de doctorat, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la superisolation thermique. *Ecole des Mines de Paris* **2004**.

42. Heinemann, U.; Caps, R.; Fricke, J. Radiation-conduction interaction: an investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1996**, *39*, 2115–2130.

43. Chidambareswarapattar, C.; McCarver, P. M.; Luo, H.; Lu, H.; Sotiriou-Leventis, C.; Leventis, N. Fractal Multiscale Nanoporous Polyurethanes: Flexible to Extremely Rigid Aerogels from Multifunctional Small Molecules. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3205–3224.

44. Ma, H.; Roberts, A. P.; Prévost, J.-H.; Jullien, R.; Scherer, G. W. Mechanical structure–property relationship of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *277*, 127–141.

45. Gibson, L. J. Modelling the mechanical behavior of cellular materials. *Materials Science and Engineering: A* **1989**, *110*, 1–36.

46. Ashby, M. F. The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical Transactions A* **1983**, *14*, 1755–1769.

47. Pirard, R.; Pirard, J.-P. Aerogel compression theoretical analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *212*, 262–267.

48. Wong, J. C. H.; Kaymak, H.; Brunner, S.; Koebel, M. M. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *183*, 23–29.

49. Woignier, T.; Reynes, J.; Hafidi Alaoui, A.; Beurroies, I.; Phalippou, J. Different kinds of structure in aerogels: relationships with the mechanical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *241*, 45–52.

50. Obrey, K. A. D.; Wilson, K. V.; Loy, D. A. Enhancing mechanical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 3435–3441.

51. Alaoui, A. H.; Woignier, T.; Scherer, G. W.; Phalippou, J. Comparison between flexural and uniaxial compression tests to measure the elastic modulus of silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 4556–4561.

52. Proveti, J. R. C.; Michot, G. The Brazilian test: a tool for measuring the toughness of a material and its brittle to ductile transition. *International Journal of Fracture* **2006**, *139*, 455–460.

53. Pekala, R.; Alviso, C.; LeMay, J. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *125*, 67–75.

54. Triantafillidis, C.; Elsaesser, M. S.; Hüsing, N. Chemical phase separation strategies towards silica monoliths with hierarchical porosity. *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 3833–46.

55. Scherer, G. Structure and properties of gels. *Cement and concrete research* **1999**, *29*, 1149–1157.

56. Gurav, J. L.; Jung, I.-K.; Park, H.-H.; Kang, E. S.; Nadargi, D. Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* **2010**, *2010*, 1–11.

57. Maleki, H.; Durães, L.; Portugal, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2014**, *385*, 55–74.

58. Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, *199*, 10–26.

59. Hasegawa, I.; Sakka, S. Influence of the type of alkyl group on hydrolysis and polycondensation of tetraalkoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 201–205.

60. Phalippou, J.; Kocon, L. Aérogels Aspects fondamentaux. *Techniques de l'ingénieur* **2004**, *AF 3609*.

61. Ramadan, H.; Coradin, T.; Masse, S.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization of Mesoporous Hybrid Silica-Polyacrylamide Aerogels and Xerogels. *Silicon* **2010**, *3*, 63–75.

62. Brinker, C.; Scherer, G. Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, *70*, 301–322.

63. Wagh, P. B.; Begag, R.; Pajonk, G. M.; Rao, A. V.; Haranath, D. Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *57*, 214–218.

64. Pajonk, G. M.; Elaloui, E.; Chevalier, B.; Begag, R. Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxidisiloxanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *210*, 224–231.

65. Hunt, A. J. Improving the visible transparency of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, *176*, 18–25.

66. Pajonk, G. M.; Elaloui, E.; Begag, R.; Durant, M.; Chevalier, B.; Achard, P. Procédé pour la fabrication d'aérogels de silice monolithiques et aérogels de silice ainsi obtenus, Brevet EP0752389. **1997**.

67. Tang, Q.; Wang, T. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying. *The Journal of Supercritical Fluids* **2005**, *35*, 91–94.

68. Gao, G.-M.; Xu, X.-C.; Zou, H.-F.; Ji, G.-J.; Gan, S.-C. Microstructural and physical properties of silica aerogels based on oil shale ash. *Powder Technology* **2010**, *202*, 137–142.

69. Shewale, P. M.; Rao, A. V.; Gurav, J. L.; Rao, A. P. Synthesis and characterization of low density and hydrophobic silica aerogels dried at ambient pressure using sodium silicate precursor. *Journal of Porous Materials* **2007**, *16*, 101–108.

70. Carlson, G.; Lewis, D.; McKinley, K.; Richardson, J.; Tillotson, T. Aerogel commercialization: technology, markets and costs. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *186*, 372–379.

71. Iler, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface pro perties, and biochemistry. *Wiley* **1979**.

72. Wang, J.; Deng, Z. S.; Shen, J.; Chen, L. Y. Silylation of polydiethoxysiloxane derived silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *271*, 100–105.

73. Smith, D. M.; Deshpande, R.; Brinker, C. Preparation of low-density aerogels at ambient pressure. *Proceedings of better ceramics through chemistry V* **1992**, *24*.

74. Bisson, A.; Rodier, E.; Rigacci, A.; Lecomte, D.; Achard, P. Study of evaporative drying of treated silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 230–237.

75. Bisson, A.; Rigacci, A.; Achard, P.; De Candido, M.; Florent, P.; Pouleyn, G.; Bonnardel, P. Procédé d'élaboration de xérogels de silice hydrophobes, Brevet FR 04-08411. **2006**.

76. Randall, J. P.; Meador, M. A. B.; Jana, S. C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 613–26.

77. Miner, M. R.; Hosticka, B.; Norris, P. M. The effects of ambient humidity on the mechanical properties and surface chemistry of hygroscopic silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 285–289.

78. Woignier, T.; Despetis, F.; Alaoui, A.; Etienne, P.; Phalippou, J. Mechanical Properties of Gel-Derived Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19*, 163–169.

79. Marchal, P.-A. Entre recherche publique et industrie, quels types de partenariats ? Les attentes d'une petite entreprise. *Annales des Mines - Réalités industrielles* **2014**, 27–31.

80. Ambroise, J.; Bellet, A.; Chabannet, M.; Daubresse, A. Composition cimentaire seche pour la preparation d'une formulation humide d'enduit, de mortier ou de beton sans efflorescence, Brevet WO 12710297. *Parexlanko* **2012**.

81. Ibrahim, M.; Biwole, P. H.; Wurtz, E.; Achard, P. A study on the thermal performance of exterior walls covered with a recently patented silica-aerogel-based insulating coating. *Building and Environment* **2014**, *81*, 112–122.

82. Stahl, T.; Brunner, S.; Zimmermann, M.; Ghazi Wakili, K. Thermo-hygric properties of a newly developed aerogel based insulation rendering for both exterior and interior applications. *Energy and Buildings* **2012**, *44*, 114–117.

83. Jensen, K. I.; Schultz, J. M.; Kristiansen, F. H. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 351–357.

84. Kitazawa, Y.; Fujiwara, A.; Kadono, T.; Imagawa, K.; Okada, Y.; Uematsu, K. Hypervelocity impact experiments on aerogel dust collector. *Journal of Geophysical Research* **1999**, *104*, 22035.

85. Tabata, M.; Imai, E.; Yano, H.; Hashimoto, H.; Kawai, H.; Kawaguchi, Y.; Kobayashi, K.; Mita, H.; Okudaira, K. Design of a Silica-aerogel-based Cosmic Dust Collector for the Tanpopo Mission Aboard the International Space Station. *Transactions for the Japan society for aeronautical and space sciences, aerospace technology* **2014**, *12*, Pk_29–Pk_34.

86. Tabata, M.; Adachi, I.; Kawai, H.; Kubo, M.; Sato, T. Recent Progress in Silica Aerogel Cherenkov Radiator. *Physics Procedia* **2012**, *37*, 642–649.

87. Durscher, R.; Roy, S. Force Measurement Techniques and Preliminary Results Using Aerogels and Ferroelectrics for Dielectric Barrier Discharge Actuators. *42nd AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference* **2011**, 1–14.

88. Cotana, F.; Pisello, A. L.; Moretti, E.; Buratti, C. Multipurpose characterization of glazing systems with silica aerogel: In-field experimental analysis of thermal-energy, lighting and acoustic performance. *Building and Environment* **2014**, *81*, 92–102.

89. Pekala, R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 3221–3227.

90. Pekala, R. .; Alviso, C. .; Lu, X.; Gross, J.; Fricke, J. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *188*, 34–40.

91. Job, N.; Marie, J.; Lambert, S.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P. Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Conversion and Management* **2008**, *49*, 2461–2470.

92. Lee, J. K.; Gould, G. L. Polydicyclopentadiene based aerogel: a new insulation material. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, *44*, 29–40.

93. Meador, M. A. B.; Malow, E. J. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*, 536–44.

94. Leventis, N.; Sotiriou-Leventis, C.; Mohite, D. P.; Larimore, Z. J.; Mang, J. T.; Churu, G.; Lu, H. Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP). *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 2250–2261.

95. Chidambareswarapattar, C.; Larimore, Z.; Sotiriou-Leventis, C.; Mang, J. T.; Leventis, N. One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9666.

96. Biesmans, G.; Randall, D.; Francais, E.; Perrut, M. Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 36–40.

97. Lee, O.-J.; Lee, K.-H.; Jin Yim, T.; Young Kim, S.; Yoo, K.-P. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *298*, 287–292.

98. Lee, J. K.; Gould, G. L.; Rhine, W. Polyurea based aerogel for a high performance thermal insulation material. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *49*, 209–220.

99. Bayer, O. The Diisocyanate Polyaddition Process. *Angewandte Chemie* **1947**, *59*, 275.

100. Noble, K.-L. Waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings* **1997**, *32*, 131–136.

101. Weigold, L.; Mohite, D. P.; Mahadik-Khanolkar, S.; Leventis, N.; Reichenauer, G. Correlation of microstructure and thermal conductivity in nanoporous solids: The case of polyurea aerogels synthesized from an aliphatic tri-isocyanate and water. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *368*, 105–111.

102. Rigacci, A.; Marechal, J. C.; Repoux, M.; Moreno, M.; Achard, P. Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 372–378.

103. Perrin, P. Polymères en solution. *Techniques de l'ingénieur* **1997**, *A 3050*.

104. Grishechko, L. I.; Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Kuznetsov, B. N.; Pizzi, A.; Celzard, A. New tannin–lignin aerogels. *Industrial Crops and Products* **2013**, *41*, 347–355.

105. Celzard, A.; Fierro, V.; Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Braghiroli, F.; Parmentier, J. Carbon gels derived from natural resources. *Boletín del Grupo Español del Carbón* **2012**, *26*, 2–7.

106. Guilminot, E.; Fischer, F.; Chatenet, M.; Rigacci, A.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chainet, E. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization. *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 104–111.

107. Gavillon, R. Thèse de doctorat, Préparation et caractérisation de matériaux cellulosiques ultra-poreux. *Ecole des Mines de Paris* **2007**.

108. Sescousse, R. Thèse de doctorat, Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones à partir de solvants verts. *Ecole nationale supérieure des mines de Paris* **2010**.

109. Rudaz, C. Thèse de doctorat, Cellulose and Pectin Aerogels : Towards their nano-structuration. *Ecole nationale supérieure des mines de Paris* **2013**.

110. Rudaz, C.; Courson, R.; Bonnet, L.; Calas-Etienne, S.; Sallée, H.; Budtova, T. Aeropectin: fully biomass-based mechanically strong and thermal superinsulating aerogel. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 2188–95.

111. Fischer, F. Thèse de doctorat, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques. *Ecole des Mines de Paris* **2006**.

112. Fischer, F.; Rigacci, A.; Pirard, R.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P. Cellulose-based aerogels. *Polymer* **2006**, *47*, 7636–7645.

113. Hildenbrand, C. Thèse de doctorat, Nanostructured carbons from cellulose-derivative for electrochemical energy storage and conversion : evaluation as EDLC electrode material. *Ecole nationale supérieure des mines de Paris* **2010**.

114. Grzyb, B.; Hildenbrand, C.; Berthon-Fabry, S.; Bégin, D.; Job, N.; Rigacci, A.; Achard, P. Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels. *Carbon* **2010**, *48*, 2297–2307.

115. Tan, C.; Fung, B. M.; Newman, J. K.; Vu, C. Organic Aerogels with Very High Impact Strength. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 644–646.

116. Yang, J.; Li, S.; Yan, L.; Liu, J.; Wang, F. Compressive behaviors and morphological changes of resorcinol–formaldehyde aerogel at high strain rates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *133*, 134–140.

117. Leventis, N.; Sotiriou-Leventis, C.; Chandrasekaran, N.; Mulik, S.; Larimore, Z. J.; Lu, H.; Churu, G.; Mang, J. T. Multifunctional Polyurea Aerogels from Isocyanates and Water. A Structure−Property Case Study. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6692–6710.

118. Sescousse, R.; Gavillon, R.; Budtova, T. Aerocellulose from cellulose–ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose–NaOH and cellulose–NMMO routes. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 1766–1774.

119. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3559.

120. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. Optical Properties of Functional Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1969–1994.

121. Gaslain, F. O. M.; Delacôte, C.; Walcarius, A.; Lebeau, B. One-step preparation of thiol-modified mesoporous silica spheres with various functionalization levels and different pore structures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *49*, 112–124.

122. Vodolazkaya, N. a.; Despas, C.; Lebeau, B.; Marichal, C.; Walcarius, A. One pot synthesis of ordered mesoporous organosilica particles bearing propyl-, octyl- and hexadecyl-chains. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *63*, 587–594.

123. Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau, B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 35–44.

124. Stepanian, C. J.; Gould, G. L.; Begag, R. Aerogel composite with fibrous batting, Brevet US 7078359 B2. **2002**.

125. Deng, Z.; Wang, J.; Wu, A.; Shen, J.; Zhou, B. High strength SiO2 aerogel insulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 101–104.

126. Zhao, J.-J.; Duan, Y.-Y.; Wang, X.-D.; Wang, B.-X. An analytical model for combined radiative and conductive heat transfer in fiber-loaded silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 1303–1312.

127. Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, *17*, 459–494.

128. Li, X.; Wang, Q.; Li, H.; Ji, H.; Sun, X.; He, J. Effect of sepiolite fiber on the structure and properties of the sepiolite/silica aerogel composite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2013**, *67*, 646–653.

129. Fricke, J.; Hümmer, E.; Morper, H.-J.; Scheuerpflug, P. Thermal Properties of Silica Aerogels. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels, Journal of Physics* **1989**, *50*, 87–97.

130. Wu, H.; Chen, Y.; Chen, Q.; Ding, Y.; Zhou, X.; Gao, H. Synthesis of Flexible Aerogel Composites Reinforced with Electrospun Nanofibers and Microparticles for Thermal Insulation. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 1–8.

131. Li, L.; Yalcin, B.; Nguyen, B. N.; Meador, M. A. B.; Cakmak, M. Flexible nanofiber-reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization. *ACS applied materials & interfaces* **2009**, *1*, 2491–501.

132. Gao, Q. F.; Feng, J.; Zhang, C. R.; Feng, J. Z.; Wu, W.; Jiang, Y. G. Mechanical Properties of Aerogel-Ceramic Fiber Composites. *Advanced Materials Research* **2010**, *105-106*, 94–99.

133. Yang, X.; Sun, Y.; Shi, D.; Liu, J. Experimental investigation on mechanical properties of a fiber-reinforced silica aerogel composite. *Materials Science and Engineering: A* **2011**, *528*, 4830–4836.

134. Liao, Y.; Wu, H.; Ding, Y.; Yin, S.; Wang, M.; Cao, A. Engineering thermal and mechanical properties of flexible fiber-reinforced aerogel composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**.

135. Bardy, E. R.; Mollendorf, J. C.; Pendergast, D. R. Thermal Conductivity and Compressive Strain of Aerogel Insulation Blankets Under Applied Hydrostatic Pressure. *Journal of Heat Transfer* **2007**, *129*, 232.

136. Rigacci, A.; Maréchal, J. C.; Sallée, H.; Bonnardel, P.-A.; Achard, P. Polyurethane aerogels and cryogels : Elaboration and evaluation as granular silica xerogels binders. *Polymer Preprints* **2011**, *52*, 24–25.

137. Behme, K.-J.; Jansen, R.-M.; Zimmerman, A. Composite Foams, Processes for their preparation and their use, Brevet US 6,040,375. **2000**.

138. Wolff, B.; Hohnwiller, F.; Seybold, G. Composite foams of low thermal conductivity, Brevet US 5,124,364. **1992**.

139. Yang, Z.; Zhao, B.; Qin, S.; Hu, Z.; Jin, Z.; Wang, J. Study on the mechanical properties of hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 1493–1500.

140. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45*, 3216–51.

141. Sayari, A.; Hamoudi, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic−Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3151–3168.

142. Mackenzie, J.; Bescher, E. Structures, properties and potential applications of ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 371–377.

143. Tillet, G.; Boutevin, B.; Ameduri, B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 191–217.

144. Rao, V.; Bhagat, S. D.; Hirashima, H.; Pajonk, G. M. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *300*, 279–85.

145. Hayase, G.; Kanamori, K.; Nakanishi, K. New flexible aerogels and xerogels derived from methyltrimethoxysilane/dimethyldimethoxysilane co-precursors. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 17077.

146. Rao, V.; Hegde, N. D.; Hirashima, H. Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *305*, 124–32.

147. Kanamori, K.; Hayase, G.; Nakanishi, K.; Hanada, T. Pore Structure and Mechanical Properties of Poly(methylsilsesquioxane) Aerogels. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2011**, *18*, 032001.

148. Hüsing, N.; Schubert, U.; Misof, K.; Fratzl, P. Formation and Structure of Porous Gel Networks from Si(OMe) 4 in the Presence of A(CH 2) n Si(OR) 3 (A = Functional Group). *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3024–3032.

149. Schwertfeger, F.; Hüsing, N.; Schubert, U. Influence of the nature of organic groups on the properties of organically modified silica aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, *2*, 103–108.

150. Meador, M. A. B.; Weber, A. S.; Hindi, A.; Naumenko, M.; McCorkle, L.; Quade, D.; Vivod, S. L.; Gould, G. L.; White, S.; Deshpande, K. Structure-property relationships in porous 3D nanostructures: epoxy-cross-linked silica aerogels produced using ethanol as the solvent. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 894–906.

151. Duan, Y.; Jana, S.; Reinsel, A.; Lama, B.; Espe, M. Surface Modification and Reinforcement of Silica Aerogels Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Langmuir* **2012**.

152. Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman, C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers : A Review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, *11*.

153. Kim, G.-D.; Lee, D.-A.; Moon, J.-W.; Kim, J.-D.; Park, J.-A. Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process. *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, *13*, 361–372.

154. Mackenzie, J. D.; Huang, Q.; Iwamoto, T. Mechanical properties of ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1996**, *7*, 151–161.

155. Pomogailo, A. D. Polymer Sol-Gel Synthesis of Hybrid Nanocomposites. *Colloid Journal* **2005**, *67*, 658–677.

156. Bonilla, G.; Martínez, M.; Mendoza, A. M.; Widmaier, J.-M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: Preparation by the sol–gel process and characterization of films. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 2977–2986.

157. Cai, J.; Liu, S.; Feng, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S.; Zhang, L. Cellulose-Silica Nanocomposite Aerogels by In Situ Formation of Silica in Cellulose Gel. *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 2118–2121.

158. Kong, Y.; Zhong, Y.; Shen, X.; Cui, S.; Yang, M.; Teng, K.; Zhang, J. Facile synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their transformation to monolithic carbon/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 3150–3155.

159. Chen, K.; Bao, Z.; Du, A.; Zhu, X.; Shen, J.; Wu, G.; Zhang, Z.; Zhou, B. One-pot synthesis, characterization and properties of acid-catalyzed resorcinol/formaldehyde cross-linked silica aerogels and their conversion to hierarchical porous carbon monoliths. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *62*, 294–303.

160. Luo, H.; Lu, H.; Leventis, N. The compressive behavior of isocyanate-crosslinked silica aerogel at high strain rates. *Mechanics of Time-Dependent Materials* **2006**, *10*, 83–111.

161. Zhang, G.; Dass, A.; Rawashdeh, A.-M. M.; Thomas, J.; Counsil, J. A.; Sotiriou-Leventis, C.; Fabrizio, E. F.; Ilhan, F.; Vassilaras, P.; Scheiman, D. A.; McCorkle, L.; Palczer, A.; Johnston, J. C.; Meador, M. A.; Leventis, N. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 152–164.

162. Capadona, L. A.; Meador, M. A. B.; Alunni, A.; Fabrizio, E. F.; Vassilaras, P.; Leventis, N. Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels. *Polymer* **2006**, *47*, 5754–5761.

163. Guo, H.; Meador, M. A. B.; McCorkle, L. Tailoring properties of cross-linked polyimide aerogels for better moisture resistance, flexibility, and strength. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 225.

164. Meador, M. A. B.; Capadona, L. A.; McCorkle, L.; Papadopoulos, D. S.; Leventis, N. Structure−Property Relationships in Porous 3D Nanostructures as a Function of Preparation Conditions: Isocyanate Cross-Linked Silica Aerogels. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 2247–2260.

165. Nguyen, B. N.; Meador, M. A. B.; Tousley, M. E.; Shonkwiler, B.; McCorkle, L.; Scheiman, D. a; Palczer, A. Tailoring elastic properties of silica aerogels cross-linked with polystyrene. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 621–30.

166. Woignier, T.; Phalippou, J. Scaling Law Variation of the Mechanical Properties of Silica Aerogels. *Le Journal de Physique Colloques* **1989**, *24*, C4–179–C4–184.

167. Takahashi, R.; Nakanishi, K.; Soga, N. Insight on Structural Change in Sol-Gel-Derived Silica Gel with Aging under Basic Conditions for Mesopore Control. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, *33*, 159–167.

168. Afzal, A.; Siddiqi, H. M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy–silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition. *Polymer* **2011**, *52*, 1345–1355.

169. Widmaier, J.; Bonilla, G. In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic/inorganic networks. *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, *17*, 634–640.

170. Meador, M.; Fabrizio, E.; Ilhan, F.; Leventis, N. Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: mechanically strong lightweight porous materials. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1085–1098.

171. Meador, M. A. B.; Scherzer, C. M.; Vivod, S. L.; Quade, D.; Nguyen, B. N. Epoxy Reinforced Aerogels Made Using a Streamlined Process. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2162–2168.

172. Ilhan, F.; Fabrizio, E. F.; McCorkle, L.; Scheiman, D. A.; Dass, A.; Palczer, A.; Meador, M. B.; Johnston, J. C.; Leventis, N. Hydrophobic monolithic aerogels by nanocasting polystyrene on amine-modified silica. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3046.

173. Leventis, N. Three-dimensional core-shell superstructures: mechanically strong aerogels. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 874–84.

174. Chambon, F.; Petrovic, Z. S.; MacKnight, W. J.; Winter, H. H. Rheology of model polyurethanes at the gel point. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2146–2149.

175. Dupuis, D. Mesure de la viscosité- Viscosimètres et rhéomètres. *Techniques de l'ingénieur* **2008**, *R 2351*.

176. Véret, C. Réfractométrie et interférométrie en analyse chimique. *Techniques de l'ingénieur* **2000**, *P 500*.

177. Véret, C. Réfractométrie. *Techniques de l'ingénieur* **1995**, *R 6300*.

178. Culmann, P. Nouveaux réfractomètres. *J. Phys. Theor. Appl.* **1901**, *10*, 691–704.

179. Blaise, G. Méthode de microanalyse des surfaces et couches minces. *Techniques de l'ingénieur* **1990**, *P 3795*.

180. Georgi, F.; Darque-Ceretti, E. Notice d'utilisation XPS K-Alpha, Spectroscopie de photoélectrons X. **2012**, *33*, 1–12.

181. Sherman Hsu, C.-P. Infrared spectroscopy. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* **1972**, 247–284.

182. Dalibart, M. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur* **2000**, *P 2845*.

183. Rouquerol, F.; Luciani, L. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur* **2003**, *P 1050*, 1–24.

184. Sing, K. S. . Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *76-77*, 3–11.

185. Phalippou, J.; Kocon, L. Caractérisation des propriétés des aérogels. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, *J 2231*.

186. Ayral, A.; Phalippou, J.; Woignier, T. Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry. *Journal of materials science* **1992**, *27*, 1166–1170.

187. Plummer, C. J. G. Caractérisation des polymères par microscopie électronique. *Techniques de l'ingénieur* **2001**, *AM 3282*.

188. Thiery, C.; Gerstenmayer, J. L. Tomographie à rayons X. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, *P 950*.

189. Salvo, L.; Suéry, M.; Marmottant, A.; Limodin, N.; Bernard, D. 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography. *Comptes Rendus Physique* **2010**, *11*, 641–649.

190. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54*, 2201–2218.

191. Sun, L.; Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* **2003**, *J 2730*.

192. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: principles, methodology and applications, second edition. *Elsevier* **1999**.

193. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.

194. Barrett, E.; Joyner, L.; Halenda, P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 373–380.

195. Scherer, G. W.; Smith, D. M.; Stein, D. Deformation of aerogels during characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *186*, 309–315.

196. Reichenauer, G.; Scherer, G. . Nitrogen sorption in aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *285*, 167–174.

197. Biesmans, G.; Mertens, A.; Duffours, L.; Woignier, T.; Phalippou, J. Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 64–68.

198. Pirard, R.; Rigacci, A.; Maréchal, J. C.; Quenard, D.; Chevalier, B.; Achard, P.; Pirard, J. P. Characterization of hyperporous polyurethane-based gels by non-intrusive mercury porosimetry. *Polymer* **2003**, *44*, 4881–4887.

199. Pirard, R. Thèse de doctorat, Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure. *Université de Liège, Collection des Publications de la Faculté des Sciences appliquées* **2000**, *203*.

200. Pirard, R.; Blacher, S. Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *Journal of Materials Research* **1995**, *10*, 2114–2119.

201. Bertolo, L.; Bourges, B. Données climatiques utilisées dans le bâtiment. *Techniques de l'ingénieur* **1992**, *B 2015*.

202. Yrieix, B.; Morel, B.; Pons, E. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energy and Buildings* **2014**.

203. Janssen, D.; De Palma, R.; Verlaak, S.; Heremans, P.; Dehaen, W. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1433–1438.

204. Quéré, D. Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Techniques de l'ingénieur* **2003**, *J 2140*.

205. Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion* **1970**, *2*, 66–81.

206. Birdi, K. S. Handbook of surface and colloid chemistry - 3rd edition. *CRC Press* **2008**.

207. Degiovanni, A. Conductivité et diffusivité thermique des solides. *Techniques de l'ingénieur* **1994**, *R 2850*.

208. Thureau, P. Fluxmètres thermiques. *Techniques de l'ingénieur* **1996**, *R 2900*.

209. Coquard, R.; Baillis, D.; Sallée, H.; Palaprat, S. Corrélations thermiques expérimentales, Programme ANR Habisol 2009, projet Nanocel, Rapport intermédiaire. *CETHIL – NEOTIM - CSTB* **2013**.

210. Healy, J. J.; De Groot, J. J.; Kestin, J. The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity. *Physica B+C* **1976**, *82*, 392–408.

211. Woignier, T.; Phalippou, J. Mechanical strength of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 404–408.

212. Moner-Girona, M.; Martinez, E.; Roig, A. Mechanical properties of silica aerogels measured by microindentation: influence of sol–gel processing parameters and carbon addition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *285*, 244–250.

213. Parmenter, K.; Milstein, F. Mechanical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *223*, 179–189.

214. Jerabek, M.; Major, Z.; Lang, R. W. Uniaxial compression testing of polymeric materials. *Polymer Testing* **2010**, *29*, 302–309.

215. Schreier, H.; Orteu, J.-J.; Sutton, M. A. Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements : Basic Concepts, Theory and Applications. *Springer* **2009**.

216. Pradille, C. Digital Image Correlation: Overview of Principles and Software. *Cours MINES ParisTech* **2013**.

217. Heinz, S. R.; Wiggins, J. S. Uniaxial compression analysis of glassy polymer networks using digital image correlation. *Polymer Testing* **2010**, *29*, 925–932.

218. Duffours, L.; Woignier, T.; Phalippou, J. Irreversible volume shrinkage of silica aerogels under isostatic pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *194*, 283–290.

219. Masmoudi, Y. Thèse de Doctorat, Etude du séchage au CO2 supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques. *Ecole des Mines de Paris* **2006**.

220. Masmoudi, Y.; Rigacci, A.; Ilbizian, P.; Cauneau, F.; Achard, P. Diffusion During the Supercritical Drying of Silica Gels. *Drying Technology* **2006**, *24*, 1121–1125.

221. Scherer, G. W.; Swiatek, R. M. Measurement of permeability II. Silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *113*, 119–129.

222. Rigacci, A.; Einarsrud, M.-A.; Nilsen, E.; Pirard, R.; Ehrburger-Dolle, F.; Chevalier, B. Improvement of the silica aerogel strengthening process for scaling-up monolithic tile production. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 196–201.

223. Scherer, G. W.; Hæreid, S.; Nilsen, E.; Einarsrud, M. Shrinkage of silica gels aged in TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *202*, 42–52.

224. Rigacci, A.; Peuportier, B.; Bonnardel, P.; Sallee, H.; Tantot-Neirac, M. *ISOCOMP, rapport final*; 2008.

225. Rigacci, A.; Marechal, J. C.; Ladevie, B.; Loustau, J. P. Polyuréthane nanostructuré super-isolant, Etude de faisabilité pré-industrielle Nano-PU. **2007**, 1–76.

226. Pajonk, G.; Elaloui, E.; Achard, P. Physical properties of silica gels and aerogels prepared with new polymeric precursors. *Journal of Non- Crystalline Solids* **1995**, *186*, 1–8.

227. Kordikowski, A.; Schenk, A. P.; Van Nielen, R. M.; Peters, C. J. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents. *The Journal of Supercritical Fluids* **1995**, *8*, 205–216.

228. Houndonougbo, Y.; Jin, H.; Rajagopalan, B.; Wong, K.; Kuczera, K.; Subramaniam, B.; Laird, B. Phase equilibria in carbon dioxide expanded solvents: Experiments and molecular simulations. *The journal of physical chemistry. B* **2006**, *110*, 13195–202.

229. Sigma-Aldrich MSDS Search and Product Safety Center http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html.

230. Vega Gonzalez, A.; Tufeu, R.; Subra, P. High-Pressure Vapor−Liquid Equilibrium for the Binary Systems Carbon Dioxide + Dimethyl Sulfoxide and Carbon Dioxide + Dichloromethane. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2002**, *47*, 492–495.

231. Bangi, U. K. H.; Park, C.-S.; Baek, S.; Park, H.-H. Improvement in optical and physical properties of TEOS based aerogels using acetonitrile via ambient pressure drying. *Ceramics International* **2012**, *38*, 6883–6888.

232. Katti, A.; Shimpi, N.; Roy, S.; Lu, H.; Fabrizio, E. F.; Dass, A.; Capadona, L. A.; Leventis, N. Chemical, Physical, and Mechanical Characterization of Isocyanate Cross-linked Amine-Modified Silica Aerogels. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 285–296.

233. Reighard, T.; Lee, S.; Olesik, S. Determination of methanol/CO2 and acetonitrile/CO2 vapor-liquid phase equilibria using a variable-volume view cell. *Fluid phase equilibria* **1996**, *vi*, 215–230.

234. Rigacci, A.; Ehrburger-Dolle, F.; Geissler, E.; Chevalier, B.; Sallée, H.; Achard, P.; Barbieri, O.; Berthon, S.; Bley, F.; Livet, F.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Rochas, C. Investigation of the multi-scale structure of silica aerogels by SAXS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *285*, 187–193.

235. Bisson, A.; Rigacci, A.; Lecomte, D.; Achard, P. Effective thermal conductivity of divided silica xerogel beds. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 379–384.

236. Ponton, a; Warlus, S.; Griesmar, P. Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides. *Journal of colloid and interface science* **2002**, *249*, 209–16.

237. Omranpour, H.; Motahari, S. Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *379*, 7–11.

238. Sinkó, K. Influence of Chemical Conditions on the Nanoporous Structure of Silicate Aerogels. *Materials* **2010**, *3*, 704–740.

239. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)4 and R″Si(OR′)3 precursors. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *919*, 140–145.

240. El Rassy, H.; Pierre, a. C. NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 1603–1610.

241. Shewale, P. M.; Rao, A. V.; Rao, A. P. Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 6902–6907.

242. Jelle, B. P.; Hynd, A.; Gustavsen, A.; Arasteh, D.; Goudey, H.; Hart, R. Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *96*, 1–28.

243. Buratti, C.; Moretti, E. Experimental performance evaluation of aerogel glazing systems. *Applied Energy* **2012**, *97*, 430–437.

244. Pajonk, G. Transparent silica aerogels. *Journal of non-crystalline solids* **1998**, *225*, 307–314.

245. Woignier, T.; Phalippou, J. Skeletal density of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *93*, 17–21.

246. Nikel, O.; Anderson, A. M.; Carroll, M. K.; Keat, W. D. Effect of uni-axial loading on the nanostructure of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 3176–3183.

247. Kucheyev, S. O.; Stadermann, M.; Shin, S. J.; Satcher, J. H.; Gammon, S. a; Letts, S. a; Van Buuren, T.; Hamza, a V Super-compressibility of ultralow-density nanoporous silica. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 776–80.

248. Tolnai, G.; Csempesz, F.; Ka, E.; Ramsden, J. J.; Ho, Z. Preparation and Characterization of Surface-Modified Silica-Nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *12*, 2683–2687.

249. Gurav, J. L.; Venkateswara Rao, a.; Nadargi, D. Y. Study of thermal conductivity and effect of humidity on HMDZ modified TEOS based aerogel dried at ambient pressure. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *50*, 275–280.

250. Le Neindre, B. Tensions superficielles des composés organiques. *Techniques de l'ingénieur* **1993**, *K 477*.

251. Félix, V.; Jannot, Y.; Degiovanni, A. A thermal porosimetry method to estimate pore size distribution in highly porous insulating materials. *The Review of scientific instruments* **2012**, *83*, 054903.

252. Rigacci, A. Thèse de doctorat, Elaboration d'aérogels de silice monolithiques et étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique équivalente. *Ecole des Mines de Paris* **1998**.

253. Langlais, C.; Klarsfeld, S. Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur. *Techniques de l'ingénieur* **2012**, *BE 9859*.

254. Berthier, J. Polyuréthanes PUR. *Techniques de l'ingénieur* **2009**, *AM 3425v2*.

255. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 352–418.

256. Smith, R. G.; Vanterpool, A.; Kulak, H. J. Dimethyl sulfoxide as a solvent in the Williamson ether synthesis. *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47*, 2015–2019.

257. Chapiro, A.; Lamothe, M.; Le Doan, T. Parametre de solubilite d'un polyurethanne de structure definie. *European Polymer Journal* **1978**, *14*, 647–650.

258. Hansen, C. M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient, Their importance in surface coating formulation. *Danish Technical Press* **1967**.

259. Barton, A. F. M. Hansen Parameters for Solvents at 25 °C. *Handbook of Solubility Parameters* **1983**, 153–157.

260. Wang, B.; Wilkes, G. L.; Hedrick, J. C.; Liptak, S. C.; McGrath, J. E. New high-refractive-index organic/inorganic hybrid materials from sol-gel processing. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3449–3450.

261. Wei, Y.; Yang, D.; Tang, L.; Hutchins, M. K. Synthesis, characterization, and properties of new polystyrene-SiO2 hybrid sol-gel materials. *Journal of Materials Research* **2011**, *8*, 1143–1152.

262. Capadona, J. R.; Van Den Berg, O.; Capadona, L. A.; Schroeter, M.; Rowan, S. J.; Tyler, D. J.; Weder, C. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates. *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 765–769.

263. Williams, L. L.; Rubin, J. B.; Edwards, H. W. Calculation of Hansen Solubility Parameter Values for a Range of Pressure and Temperature Conditions, Including the Supercritical Fluid Region. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 4967–4972.

264. Mieczkowski, R. Solubility parameter components of some polyurethanes. *European Polymer Journal* **1992**, *28*, 53–55.

265. Oh, J. K.; Anderson, J.; Erdem, B.; Drumright, R.; Meyers, G. Selection of coalescing solvents for coatings derived from polyurethane dispersions utilizing high throughput research methods. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *72*, 253–259.

266. Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, second edition. *Wiley* **1990**, 364.

267. Schwetlick, K.; Noack, R. Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, 395–402.

268. Ramamoorthy, P.; Krishnamurthy, N. Vibration spectrum of pentaerythritol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1997**, *53*, 655–663.

269. Kurimoto, Y.; Takeda, M.; Koizumi, A.; Yamauchi, S.; Doi, S.; Tamura, Y. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology* **2000**, *74*, 151–157.

270. Kopusov, L. I.; Zharkov, V. V Spectral studies on the structure of polyurethane elastomers. *Journal of Applied Spectroscopy* **1966**, *5*, 95–97.

271. Barton, A. F. CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. *CRC Press* **1991**.

272. US Department of Commerce National Institute of Standards and Technologies (NIST) http://www.nist.gov/ accessed 2014.

273. Le Neindre, B. Constantes mécaniques - Coefficients d'élasticité. *Techniques de l'ingénieur* **1991**, *K 486*.

274. Scherer, G. W.; Smith, D. M.; Qiu, X.; Anderson, J. M. Compression of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *186*, 316–320.

275. Sultan, W.; Busnel, J. P. Kinetic study of polyurethanes formation by using differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *83*, 355–359.

276. Sehaqui, H.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology* **2011**, *71*, 1593–1599.

277. Melka, S.; Bézian, J. L'isolation thermique par les matériaux granulaires. *Revue Générale de Thermique* **1997**, *36*, 345–353.

278. Klarsfeld, S.; Langlais, C. Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur. *Techniques de l'ingénieur* **2004**, *BE 9859*.

279. Pai, D. K.; Raghavan, V. R. A thermal conductivity model for two phase media. *Letters in Heat and Mass Transfer* **1982**, *9*, 21–27.

280. Deng, G.; Markowitz, M. A.; Kust, P. R.; Gaber, B. P. Control of surface expression of functional groups on silica particles. *Materials Science and Engineering: C* **2000**, *11*, 165–172.

281. Rahman, I. A.; Jafarzadeh, M.; Sipaut, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International* **2009**, *35*, 1883–1888.

282. Vandenberg, E.; Bertilsson, L. Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *147*, 103–118.

283. Pasternack, R. M.; Rivillon Amy, S.; Chabal, Y. J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 12963–71.

284. Xiaojuan, L.; Xiaorui, L.; Lei, W.; Yiding, S. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Polymer Bulletin* **2010**, *65*, 45–57.

285. Durães, L.; Matias, T.; Patrício, R.; Portugal, A. Silica based aerogel-like materials obtained by quick microwave drying. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2013**, *44*, 380–385.

286. Reverchon, E.; Adami, R. Nanomaterials and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* **2006**, *37*, 1–22.

287. Wyllie, M. R. J.; Southwick, P. F. An Experimental Investigation of the S.P. and Resistivity Phenomena in Dirty Sands. *Journal of Petroleum Technology* **1954**, *6*, 44–57.

Annexe

A. Annexe : Exploitation d'analyses par tomographie RX

Les analyses détaillées ici illustrent les différentes étapes du traitement d'images nécessaires pour permettre le calcul des fractions volumiques des différentes phases présentes dans les échantillons analysés. Elles concernent d'une part un échantillon composite élaboré à partir d'un lit granulaire de silice hydrophobe sec lianté par une matrice de silice (échantillon composite « SiO2-PU 3 »), et d'autre part un *blanket* de silice (SiO2-B 04)obtenu à l'issue d'un séchage au CO_2 supercritique (*cf.* p. 289).

Après une reconstruction volumique à partir d'images en tomographie X, des coupes représentatives de l'échantillon ont été sélectionnées pour y effectuer les traitements d'image adéquats. Les figures représentent ici une seule coupe pour chaque type d'échantillons mais le calcul des proportions volumiques effectué ensuite par le logiciel concerne un nombre bien plus grands de coupes (environ 500 par échantillon) permettant d'obtenir des résultats représentatifs de l'ensemble du volume de l'échantillon. La toute première étape du traitement des images obtenues par tomographie est l'ajustement automatique des contrastes entre les différents tons de gris pour obtenir une image sur laquelle on distingue du mieux possible la gamme de densités présentes dans l'échantillon, par une gamme de teintes de gris la plus large possible.

A.1 Echantillon composite

L'échantillon a ici été analysé avec une résolution de 10 µm (*i.e.* 1 pixel correspond à 10 µm). La Figure A-1 représente l'image détectée par le tomographe X avant reconstruction. Les zones les plus sombres correspondent ici à une absorption importante des rayons X. Sur la Figure A-2, on a représenté à gauche une coupe après la reconstruction du volume, le traitement de l'image se limitant à un ajustement du contraste. La figure de droite représente cette même coupe après un traitement de l'image plus complet, permettant de distinguer plus clairement les trois phases présentes dans l'échantillon, ici les grains de silice (en rouge), la matrice de polyuréthane (en vert) et les macropores (en bleu).

Un traitement par une opération de seuillage, consistant à diviser les différentes teintes de gris en deux populations, permet ensuite de mieux isoler chacune des trois phases. Les clichés A, C et E de la Figure A-3montrent les images avant seuillage et les clichés B, D et F correspondent à ces mêmes images après seuillage. Les clichés A et B à gauche de cette Figure A-3 représentent les macropores en blanc et le reste de l'échantillon en noir. De manière similaire, les clichés C et D au centre de cette figure présentent la phase de polyuréthane en blanc, et les clichés E et F à droite présentent cette fois la phase de silice en blanc.

Ces opérations étendues à l'ensemble d'un volume sélectionné (les zones trop dégradées par une découpe ou qui représentent en partie la bordure de l'échantillon ne sont pas prises en compte) permettent de calculer les proportions volumiques de l'échantillon, présentées dans le Tableau A-1 ci-dessous.

	Macropores	Polyuréthane	Silice
Cliché n°530	10 %	19 %	71 %
Ensemble du volume	12 %	35 %	53 %

Tableau A-1 : Fractions volumiques des trois phases présentes dans l'échantillon, sur le cliché n °530 (correspondants aux clichés B, D et F de la Figure A-3 ci-dessous), et sur l'ensemble du volume analysé (échantillon SiO2-PU 3).

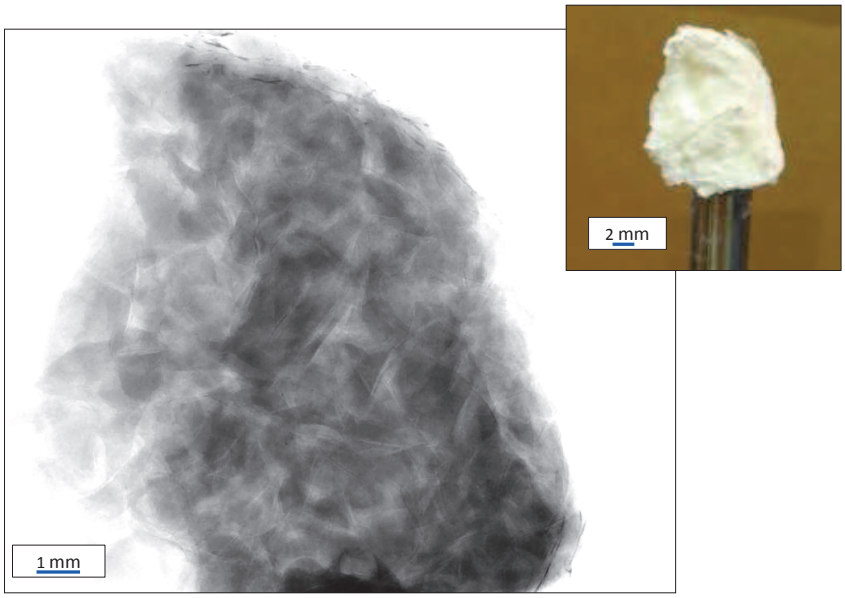


Figure A-1 : Image détectée par le tomographe avant reconstruction du volume, photographie de l'échantillon composite SiO2-PU 3 en médaillon.

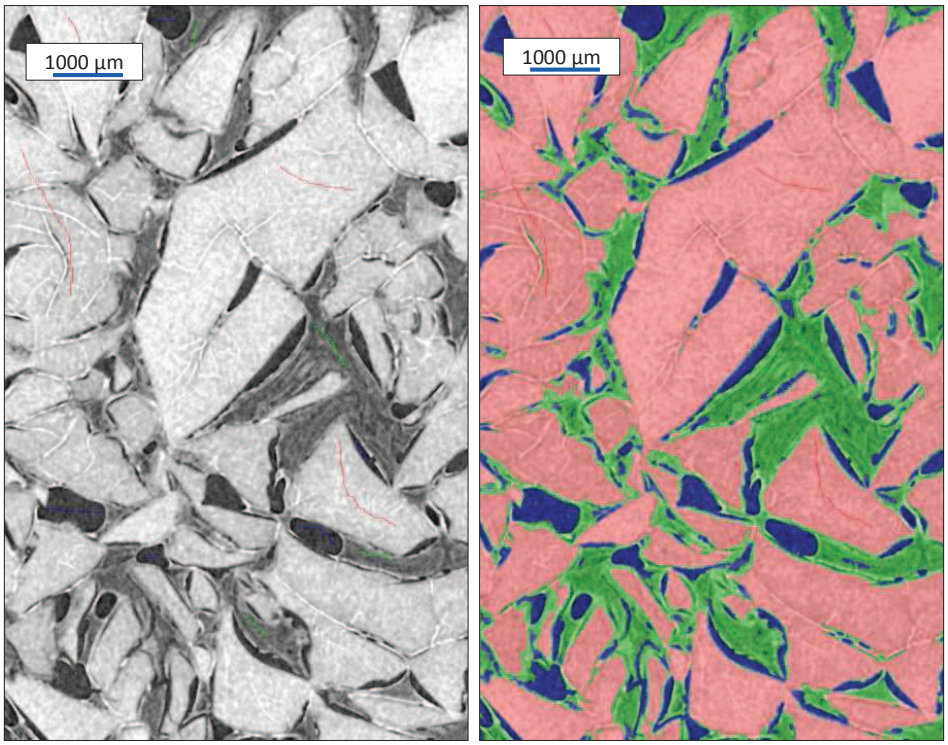


Figure A-2 : Coupe de l'échantillon composite SiO2-PU 3 après reconstruction du volume : à gauche, coupe après le traitement "*brillance/contraste automatique*", à droite, après le traitement "*trainable segmentation* », sur les trois phases que l'on cherche à distinguer (phase de silice en rouge, de polyuréthane en vert et macropores en bleu).

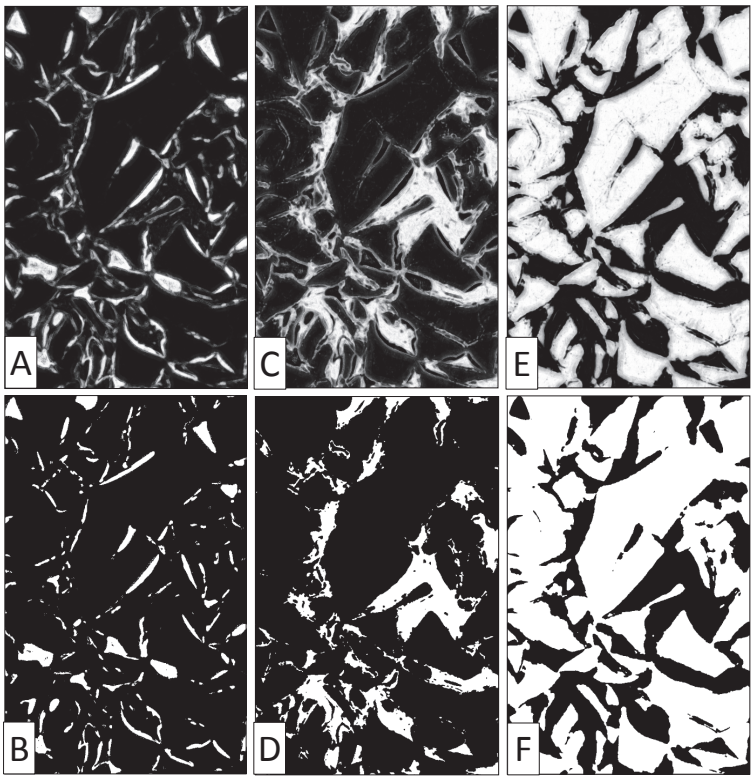


Figure A-3 : Coupes sur lesquelles apparaissent les diverses phases présentes dans l'échantillon : A et B : macropores, C et D : polyuréthane, E et F : silice. Les clichés B, D et F correspondent respectivement aux clichés A, C et E après un traitement de seuillage pour séparer les pixels en deux populations afin d'en extraire l'histogramme.

A.2 *Blanket* de silice

Des traitements identiques sont appliqués au *blanket* de silice. L'échantillon est ici été analysé avec une résolution de 3 µm (*i.e.* 1 pixel correspond à 3 µm). La Figure A-4 représente l'image détectée par le tomographe X avant reconstruction. Les zones les plus sombres correspondent ici à une absorption importante des rayons X.

Comme on l'a indiqué dans le chapitre V, l'image peut être reconstruite suivant différentes directions afin de déterminer au mieux les proportions volumiques des différentes phases, des fibres en particulier (*cf.* Figure V-43 p. 289). Sur la Figure A-5, on a représenté à gauche une coupe de l'échantillon après la reconstruction du volume et la sélection de la direction d'observation adéquate, le traitement de l'image se limitant à un ajustement du contraste. La figure de droite représente cette même coupe après un traitement de l'image plus complet, permettant de distinguer plus clairement les trois phases présentes dans l'échantillon, ici la phase de silice en rouge, les fibres du mat de Quartzel en bleu et les fissures macroporeuses en vert.

Un traitement par une opération de seuillage, consistant à diviser les différentes teintes de gris en deux populations, permet ensuite d'isoler chacune des trois phases. Les clichés A, C et E de la Figure A-6 montrent les images avant seuillage et les clichés B, D et F correspondent à ces mêmes images après des opérations de « nettoyage » de l'image suivies d'une opération de seuillage. Les clichés A et B à gauche de cette Figure A-6

représentent les fibres en blanc et le reste de l'échantillon en noir, les clichés C et D au centre présentent les fissures en blanc, les clichés E et F à droite présentent cette fois la phase de silice en blanc.

Le Tableau A-2 rassemble les proportions volumiques ainsi calculées, sur le cliché détaillé et sur l'ensemble du volume.

	Fibres	Macropores	Silice
Cliché n°100	6 %	5 %	89 %
Ensemble du volume	1 %	2 %	97 %

Tableau A-2 : Fractions volumiques des trois phases présentes dans le *blanket* de silice, sur le cliché n °100 (*cf.* clichés B, D et F de la Figure A-6 ci-dessous), et sur l'ensemble du volume analysé (*blanket* SiO2-B 04).

Le traitement d'images sur la totalité du volume permet également de réaliser des rendus 3D de l'échantillon ou d'une seule de ses phases, ce qui permet d'en appréhender l'organisation dans l'espace. La Figure A-6 montre ainsi que pour les deux types de mats fibreux utilisés lors de cette étude pour élaborer des *blankets* de silice, les fibres ne s'orientent pas de la même manière dans l'espace.

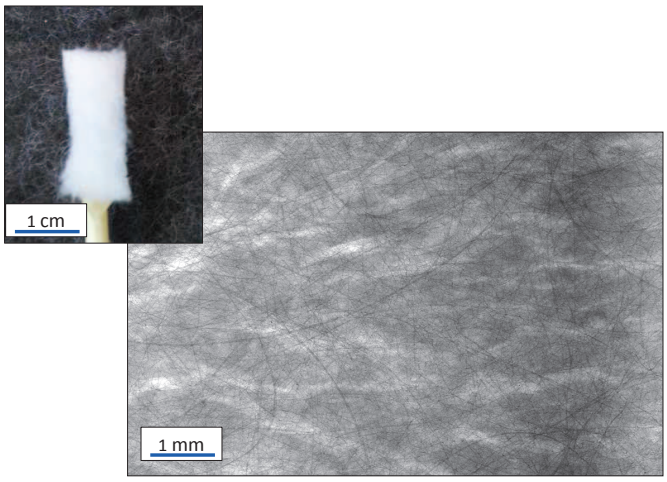


Figure A-4 : Image détectée par le tomographe avant reconstruction du volume, photographie d'un *blanket* de silice en médaillon.

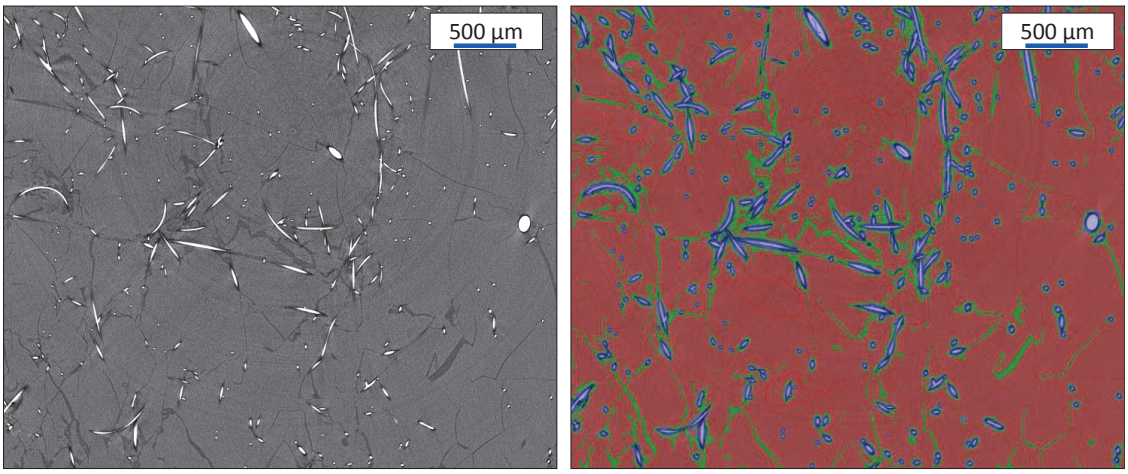


Figure A-5 : Coupe d'un *blanket* de silice après reconstruction du volume : à gauche, coupe après le traitement "*brillance/contraste automatique*", à droite, après le traitement "*trainable segmentation* », sur les trois phases que l'on cherche à distinguer : en bleu les fibres, en vert les fissures et en rouge la silice mésoporeuse.

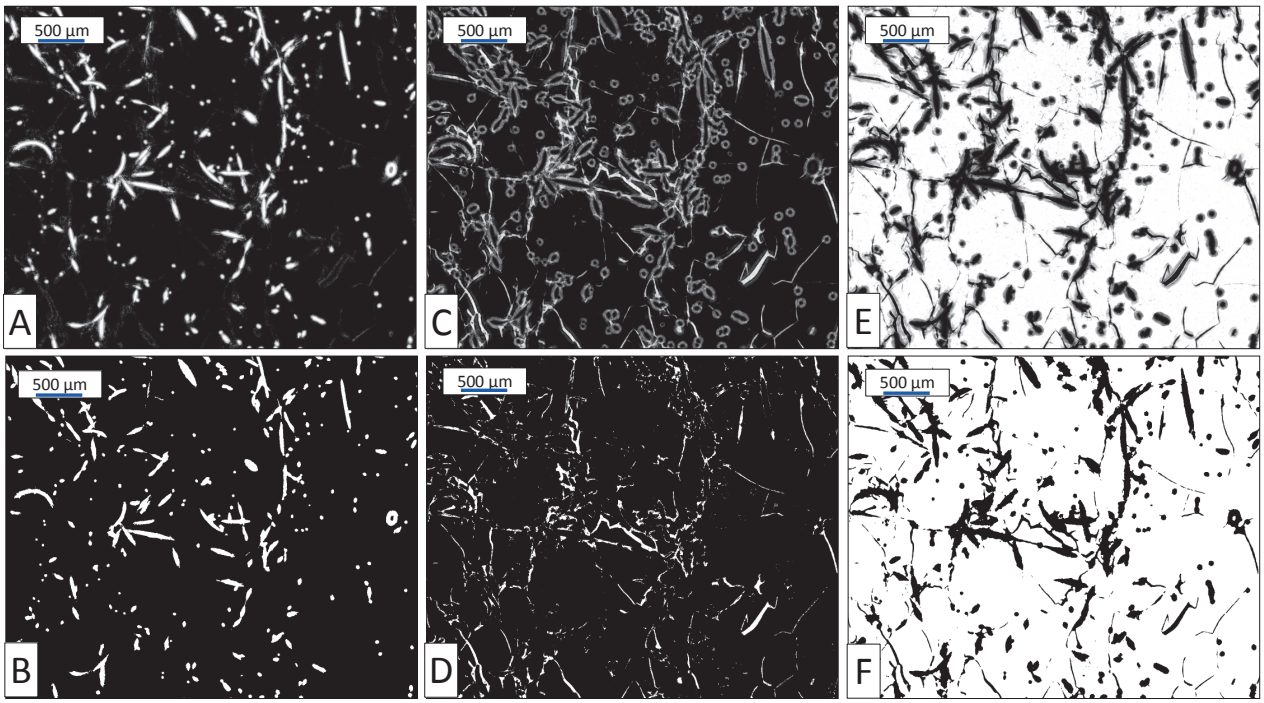


Figure A-6 : Coupes sur lesquelles apparaissent les diverses phases présentes dans l'échantillon : A et B : fibres, C et D : fissures, E et F : silice. Les clichés B, D et F correspondent respectivement aux clichés A, C et E après divers traitements (dont seuillage) permettant d'extraire l'histogramme.

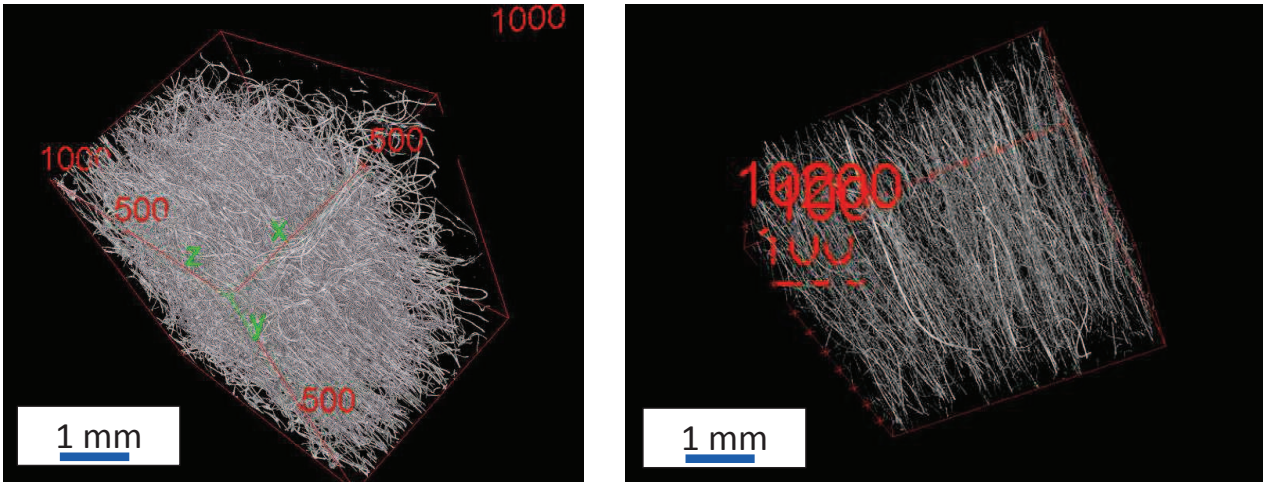


Figure A-7 : Cliché d'un "film 3D" reconstruit à partir du seuillage des fibres uniquement, pour un mat Velaphone® en PET à gauche, et un mat de Quartzel® en quartz à droite.

Production scientifique

Conférences

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont donné lieu à plusieurs communications, présentées ici par ordre chronologique.

- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2012, **Silica and polyurethane-based composite aerogels for thermal (super)insulation,** Seminar on Aerogels : Properties-Manufacture-Applications (6-7 décembre 2012), Nancy, France (Poster).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2013, **Superisolants thermiques hybrides pour la réalisation de composants d'enveloppes de bâtiment performantes**, Séminaire « Matériaux architecturés multifonctionnels pour l'efficacité énergétique du bâtiment » (1er mars 2013) Collège de France, Paris, France (Présentation orale).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2013,**Superinsulating silica-polyurethane based hybrid aerogels for efficient building envelopes**, European Materials Research Society, Fall meeting (16-20 septembre 2013), Varsovie, Pologne (Présentation orale).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2013, **Elaboration, characterization and evaluation of thermal superinsulating hybrids for efficient building enveloppes**, First Workshop High Performance Thermal Insulation – Towards Zero Energy Buildings (27-28 novembre 2013), Würzburg, Allemagne (Poster).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2014, **Hybridation organique-inorganique : une piste prometteuse d'amélioration**, 5èmes Journées Techniques sur les Matériaux Superisolants Thermiques organisées par le GEsSI[169] (2-3 avril 2014), Lyon, France (Présentation orale).
- Arnaud RIGACCI, Noémie DIASCORN, Claudia HILDENBRAND, Sandrine BERTHON-FABRY, Christian BEAUGER, Patrick ACHARD, 2014, **Organic-inorganic composite and hybrid aerogels for thermal superinsulation,** Conference on Aerogels 2014 (6-7 octobre 2014), Hamburg, Allemagne (Présentation orale).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2014**, Aérogels de polyuréthane mésoporeux pour l'isolation thermique : propriétés texturales, thermiques et mécaniques**, conférence MATERIAUX 2014 (24-28 novembre 2014), Montpellier, France (Présentation orale).

Articles à comité de lecture

- - Noémie DIASCORN, Hébert SALLEE, Sylvie CALAS, Arnaud RIGACCI, Patrick ACHARD, 2015, **Mesoporous polyurethane aerogels for thermal superinsulation: textural and thermal properties**, European Physical Journal Special Topics, Numéro spécial *Advances in design and modeling of porous materials* (in press).
- Noémie DIASCORN, Arnaud RIGACCI, Sylvie CALAS, Hébert SALLEE, Patrick ACHARD, 2015, **Polyurethane aerogels for thermal insulation – textural, thermal and mechanical properties**, Journal of Supercritical Fluids (en cours d'évaluation).

[169] Groupe d'Echange sur la SuperIsolation.

Elaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane

RESUME : Les aérogels sont des matériaux légers et mésoporeux très prometteurs en termes d'isolation thermique. Il est très probable qu'ils aient un rôle majeur à jouer dans la réduction des déperditions thermiques à travers les enveloppes de bâtiment et celles des équipements électrodomestiques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de développer un matériau conciliant une conductivité thermique très faible et des propriétés mécaniques compatibles avec une utilisation dans ce secteur applicatif, *via* un procédé d'hybridation organique-inorganique entre un aérogel de silice superisolant mais fragile et un aérogel de polyuréthane, également très isolant mais plus résistant aux sollicitations mécaniques. Dans une première partie, des aérogels de silice et de polyuréthane très performants ont été chacun élaborés par voie sol-gel en conditions douces dans un milieu réactionnel composé principalement d'acétonitrile, puis séchés au CO_2 supercritique et caractérisés en termes de structure, morphologie, texture, conductivité thermique et compression uniaxiale. Un travail sur la formulation de l'aérogel de polyuréthane a permis d'atteindre un compromis thermo-mécanique très satisfaisant (conductivité thermique de 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$, module élastique de 7,8 MPa). Les matrices minérales et organiques ont ensuite été couplées, tout d'abord sous forme de composites à partir d'un lit granulaire de silice sèche. Les caractéristiques obtenues sont de 0,018 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et 6,1 MPa. Un procédé d'hybridation a été mis en œuvre entre les matrices de silice et de polyuréthane, comportant deux étapes successives de fonctionnalisation de la matrice de silice (co-condensation puis greffage de surface et croissance contrôlée d'un réseau organique). L'étude de l'hybride obtenu par des observations MEB et XPS a été initiée et a montré l'existence d'une interface présentant une forte cohésion entre les deux matrices.

Mots clés : superisolation thermique, aérogel, silice, polyuréthane, hybridation, sol-gel.

Elaboration and characterization of silica and polyurethane based thermal superinsulating hybrid aerogels

ABSTRACT : Aerogels are light and mesoporous materials that appear very promising in terms of thermal insulation. They could play a great part in the future in the reduction of thermal losses through building and appliances envelopes. In this context, the goal of this thesis work is the development of a material combining a very low thermal conductivity and mechanical properties that are compatible with a use in this application sector, *via* an organic-inorganic hybridization process between a superinsulating - but fragile - silica aerogel, and a very insulating polyurethane aerogel with higher resistance to mechanical stress. In the first part, high performance silica and polyurethane aerogels have each been synthesized via a sol-gel route in mild conditions and in a reaction medium mainly consisting in acetonitrile, then dried in supercritical CO_2, and characterized in terms of structure, morphology, texture, thermal conductivity and uniaxial compression. A work on the polyurethane aerogel formulation led to improved thermo-mechanical compromise (thermal conductivity 0.018 $W.m^{-1}.K^{-1}$, elastic modulus 7.8 MPa). The mineral and organic matrixes were then coupled, at first in the form of composites based on a dry granular silica aerogel bead. The obtained characteristics are respectively 0.018 $W.m^{-1}.K^{-1}$ and 6.1 MPa. A hybridization process was implemented between the silica and polyurethane phases that included two successive steps of functionalization of the silica matrix (co-condensation followed by surface grafting and controlled growth of an organic network). The obtained hybrid study was initiated *via* SEM and XPS analysis and showed a good cohesion at the interface between the polyurethane and the modified silica matrixes.

Keywords : thermal superinsulation, aerogel, silica, polyurethane, hybridization, sol-gel.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY