

Nouveaux aérogels organiques : Conception et caractéristiques thermiques.

De la petite molécule à la fibre.

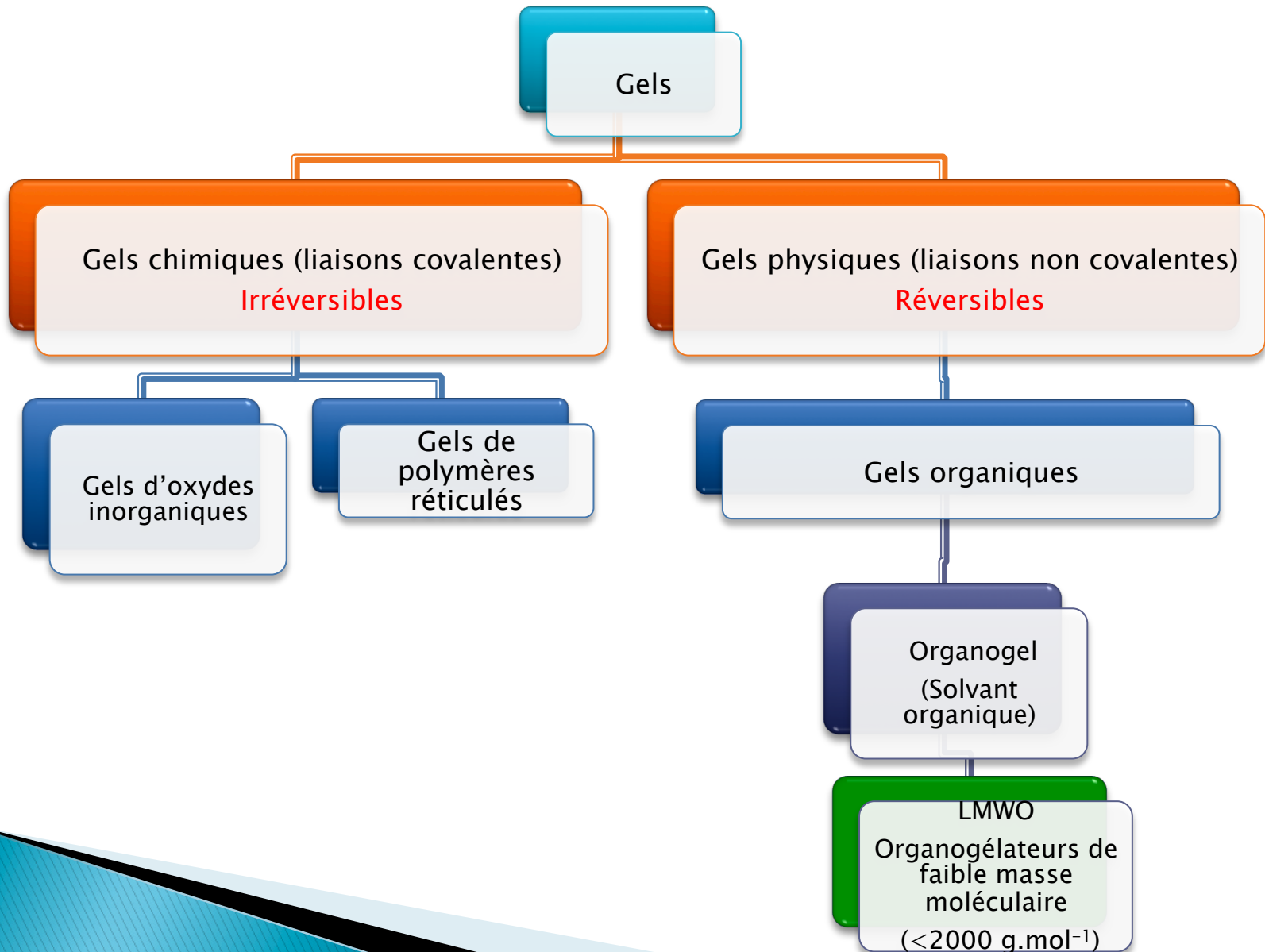
Brigitte Jamart-Grégoire

LCPM, Université de Lorraine, Nancy

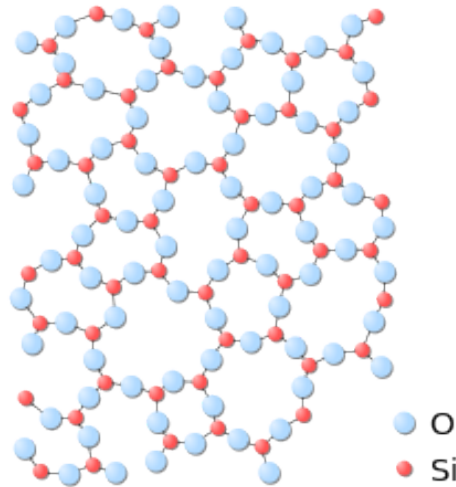
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire
Université de Lorraine, NANCY

Gels : Définition et classification

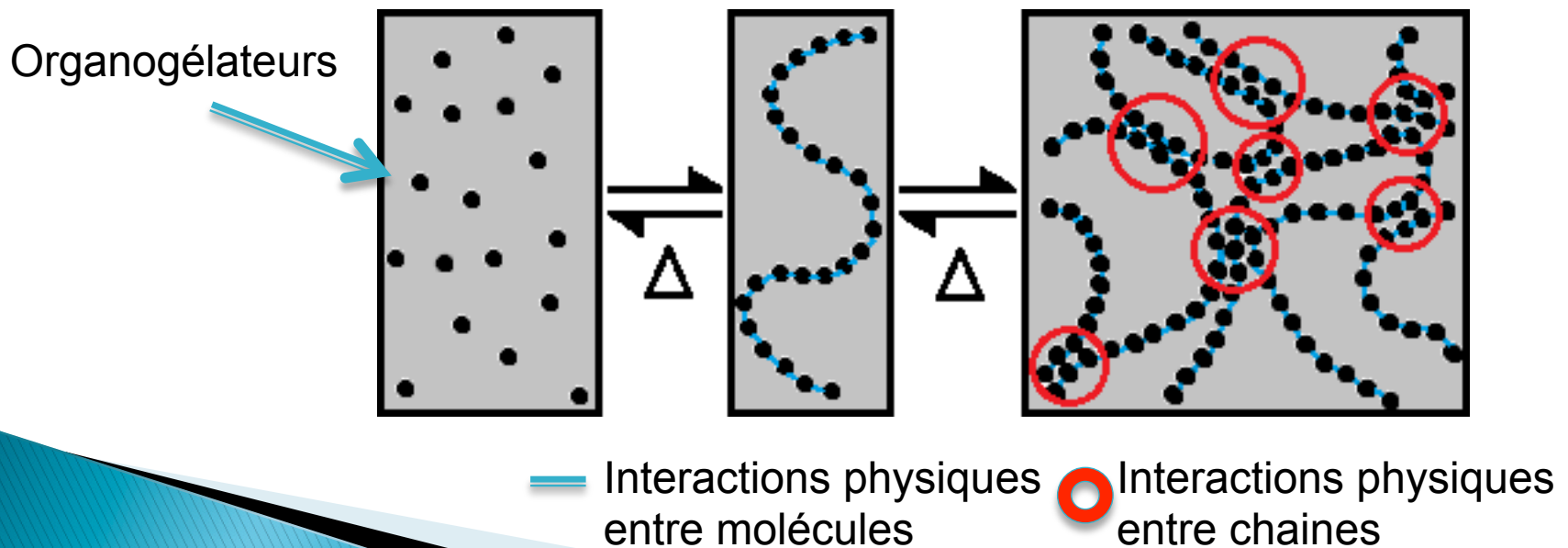
Réseau tridimensionnel de molécules (gélificateurs) capable d'emprisonner un liquide



Les gels chimiques : Liaisons covalentes



Les gels physiques : Auto-assemblage supramoléculaire



Les Aérogels

Gel (chimique) dans lequel le liquide est remplacé par de l'air tout en conservant le volume initial

Gels d'oxydes
inorganiques

Gels de polymères
réticulés

Gels organiques de faible masse
moléculaire
LMWO

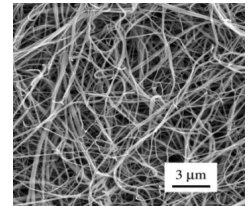
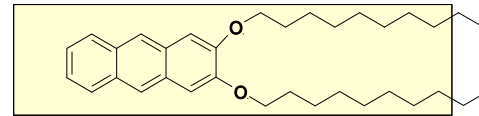
Séchage par CO_2 supercritique
Élimine le solvant
Conserve la structure 3D et
le volume du gel

?

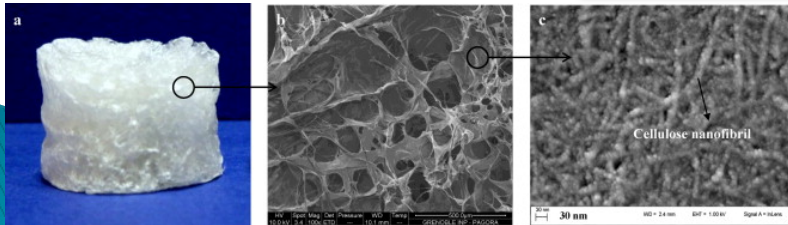
AEROGEL de LMWO



Aérogel de silice



DDOA : Aspect cotonneux



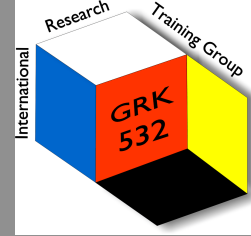
Aérogel de cellulose



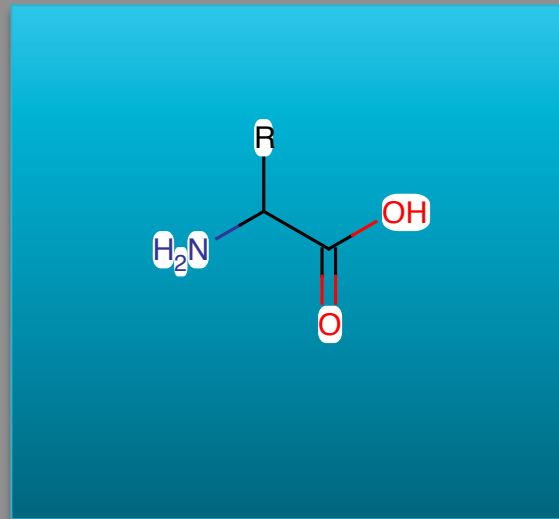
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire



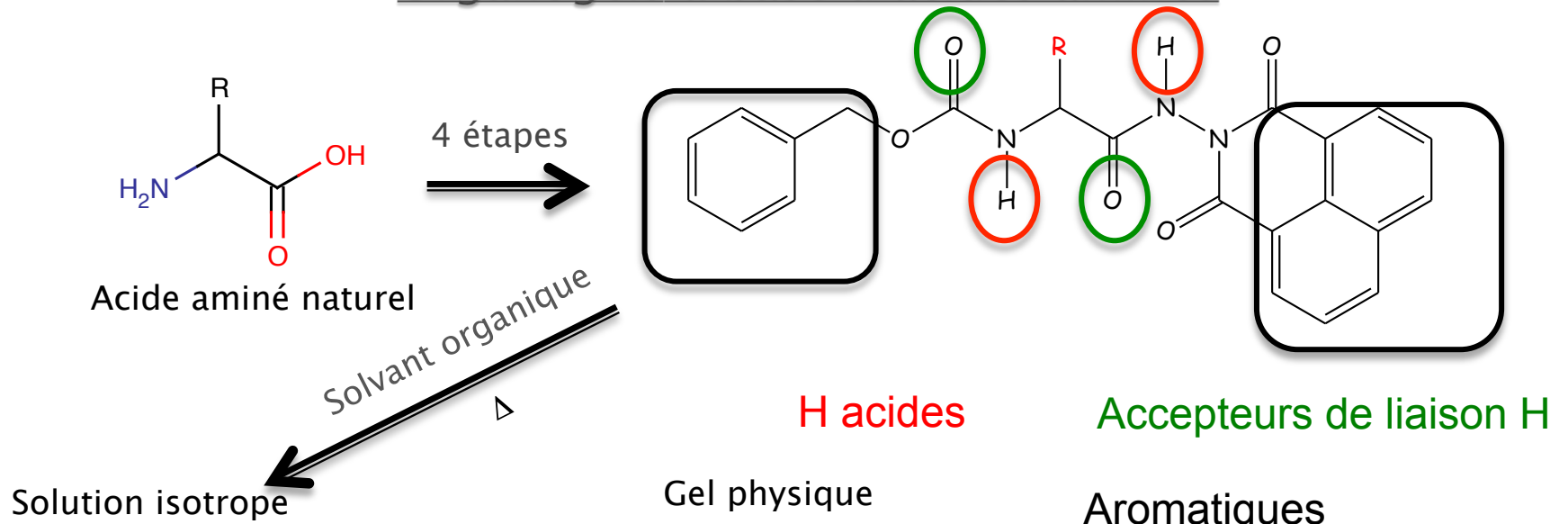
UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Organogels à base d'acides aminés



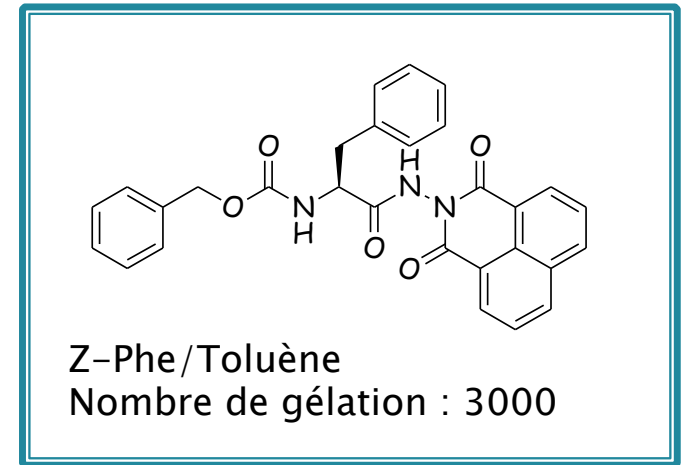
Organogels à base d'acides aminés



Refroidissement



Chauffage



La totalité du solvant est immobilisé

Thermoréversibilité



Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire



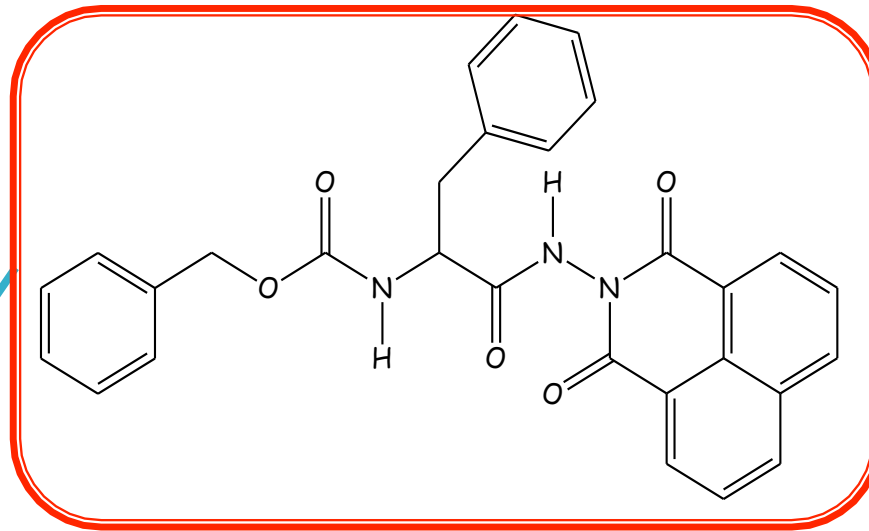
UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Caractérisation des organogels à l'échelle moléculaire

Etude comparée de l'organisation des organogélateurs dans différents états de la matière.

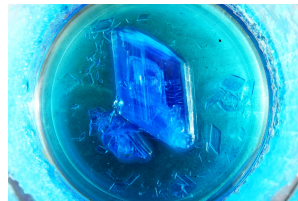
Monocristal et Organogel



MeOH
Évaporation lente

Tétraline
Reflux
puis refroidissement

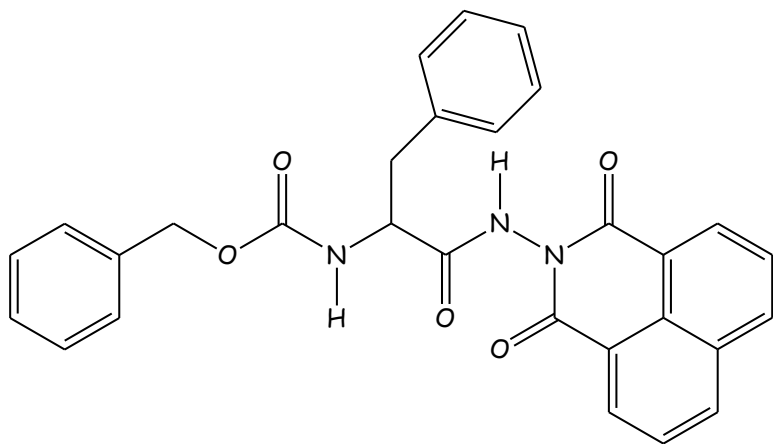
Monocristal



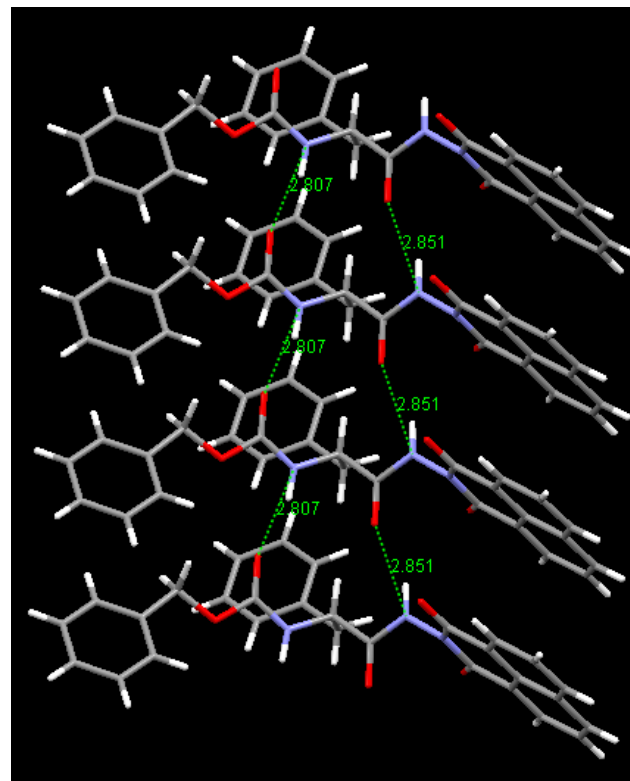
Organogel



Diffraction des Rayons X des monocristaux



Z-Phe

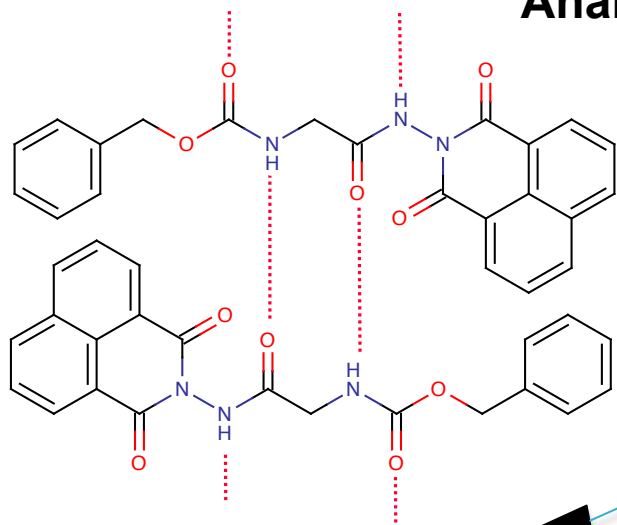


➤ Assemblage tête à tête par Liaisons Hydrogène

➤ Structure colonnaire

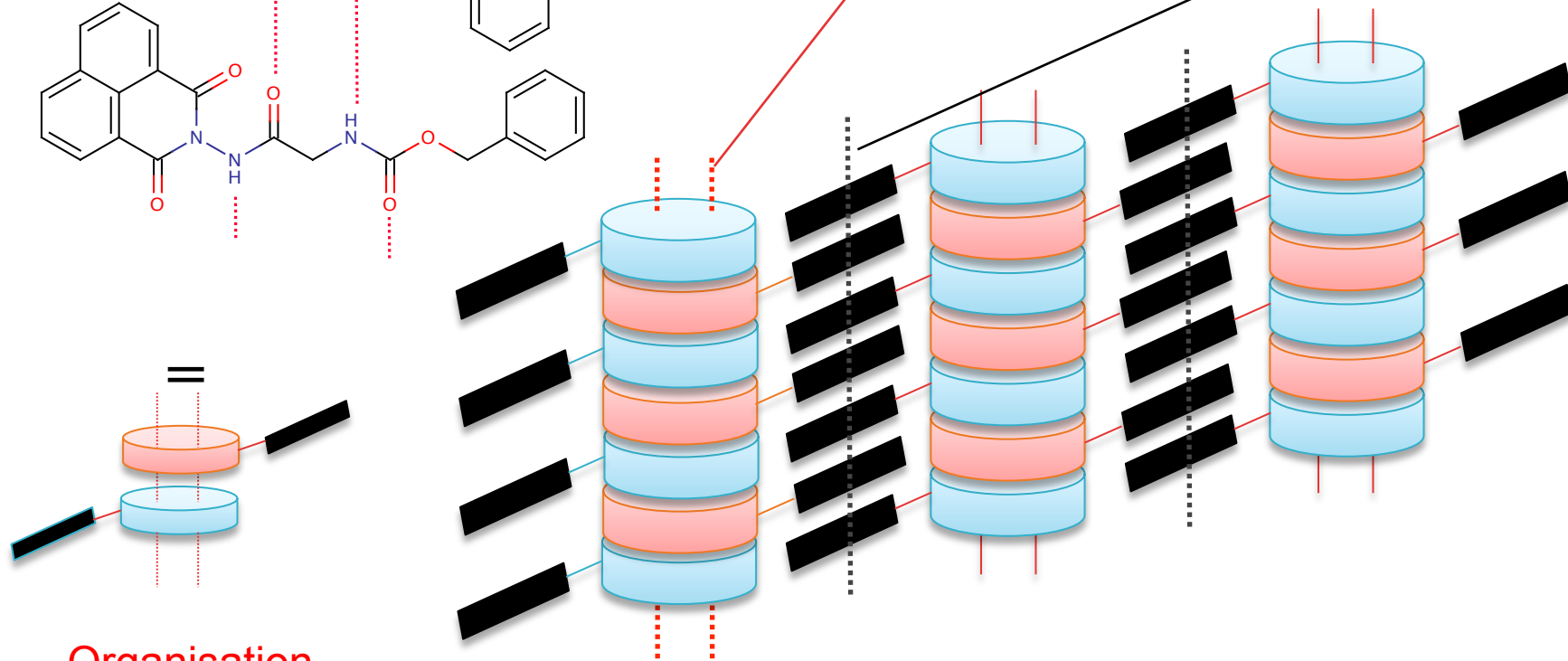
Organisation des gélateurs dans l'organogel

Analyse Infrarouge et RMN du proton



Liaisons H

π - π stacking



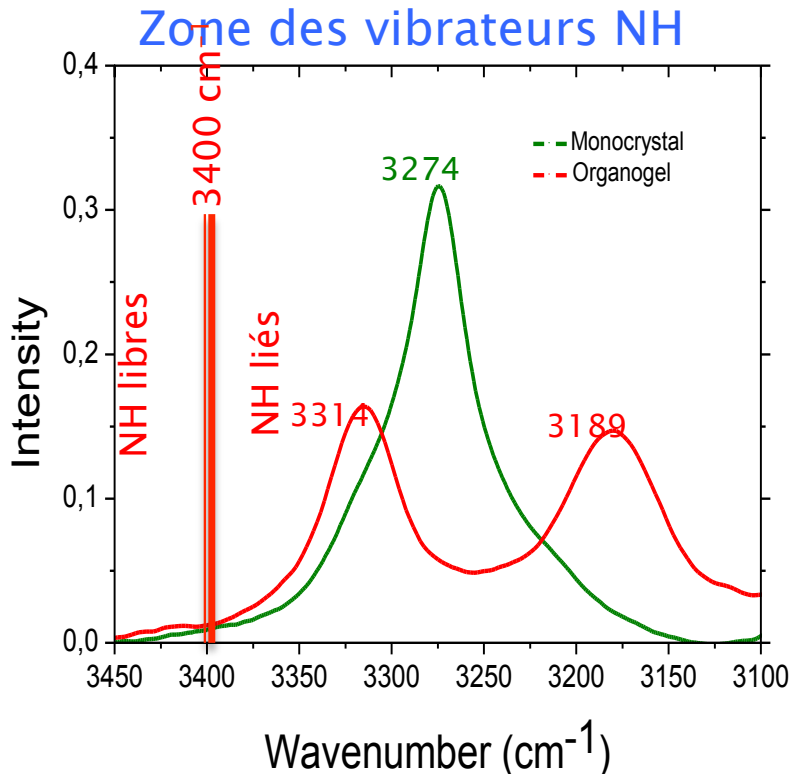
Organisation
Tête à queue

Structure colonnaire

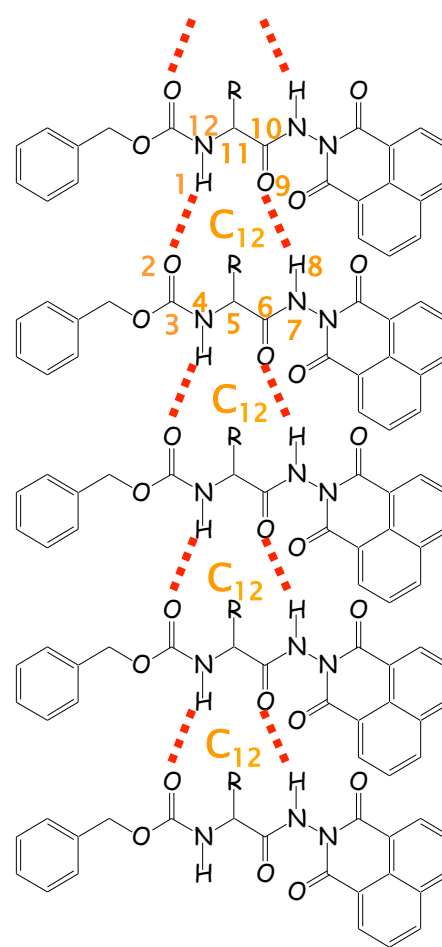
Gel

Analyse comparée du Monocristal et de l'Organogel

Infrarouge

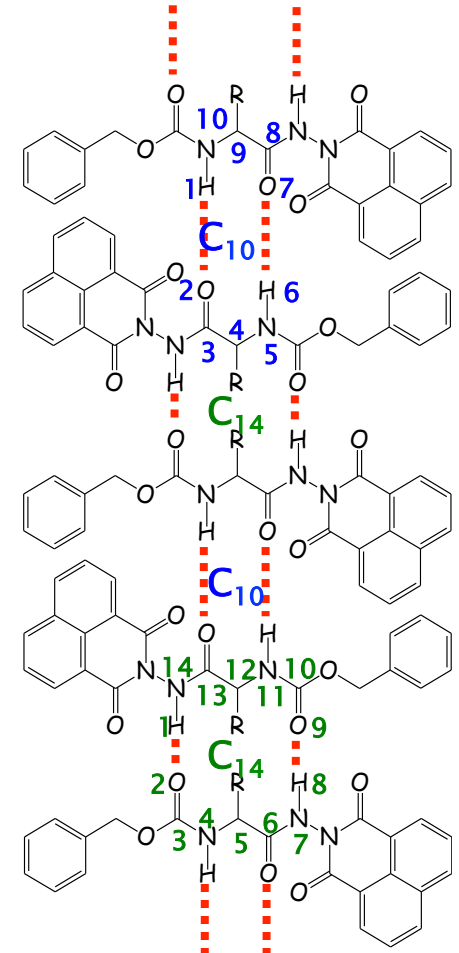


- Arrangements supramoléculaires différents
- Présence de liaisons hydrogène dans les deux états



Tête à tête

1 type de Pseudocycle
=> 1 Bande



Tête à queue

2 type de Pseudocycle
=> 2 Bandes

Obtention des aérogels



Organogel

Séchage par CO₂
supercritique

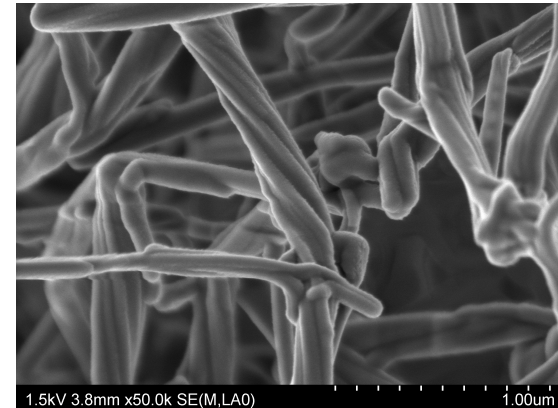


45°C/180 bar
CO₂/tétraline



Aérogel

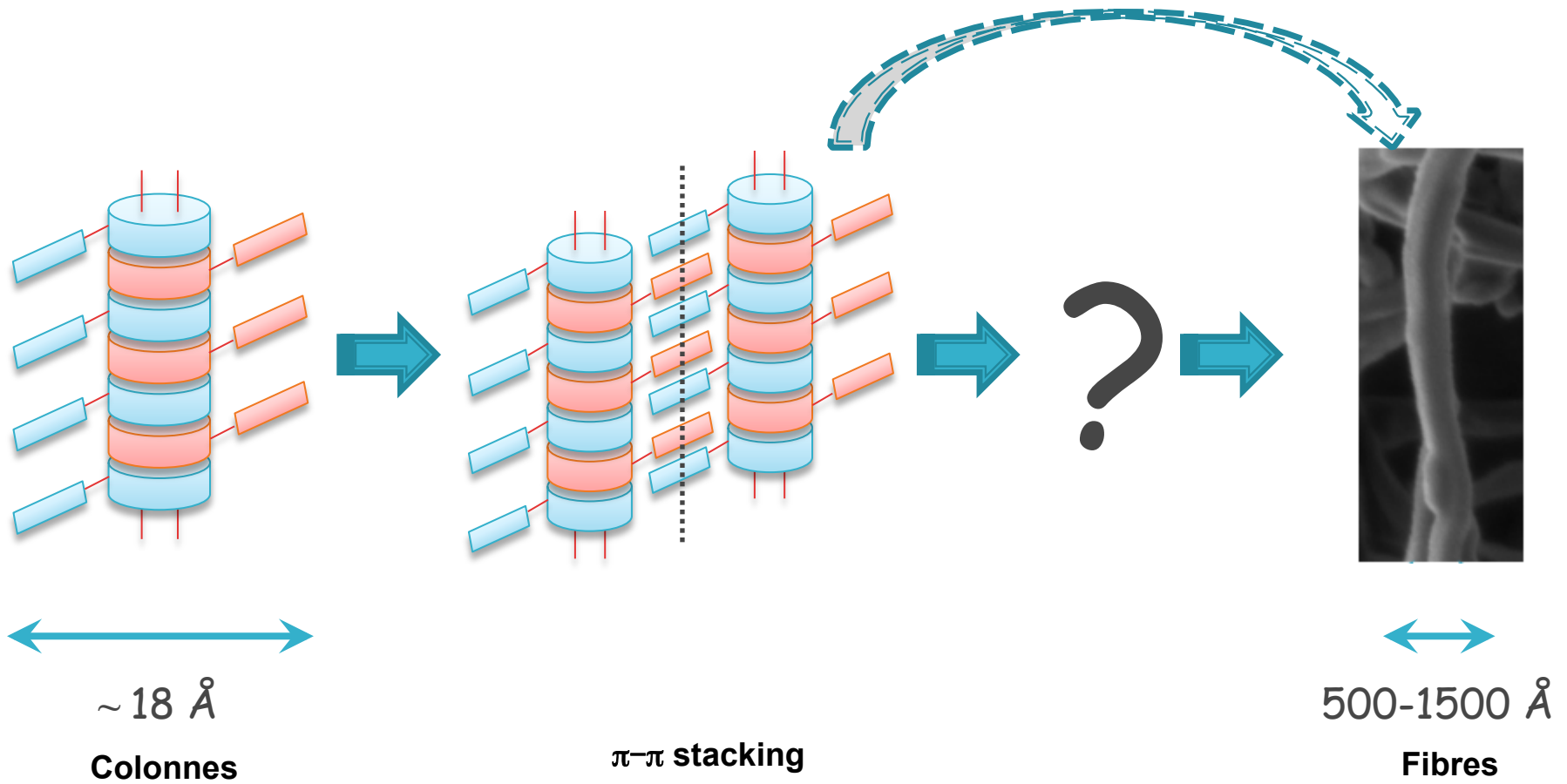
Image MEB de l'aérogel
Tétraline (0.5 % wt)



50nm <math>\lt; \varnothing < \mathit{150nm}</math>

- Chamallow
- **Monolithe**
- Structure fibrillaire
- Matériau très hydrophobe
- Densité apparente : 3 à 20 Kg/m³
- Porosité: 98%

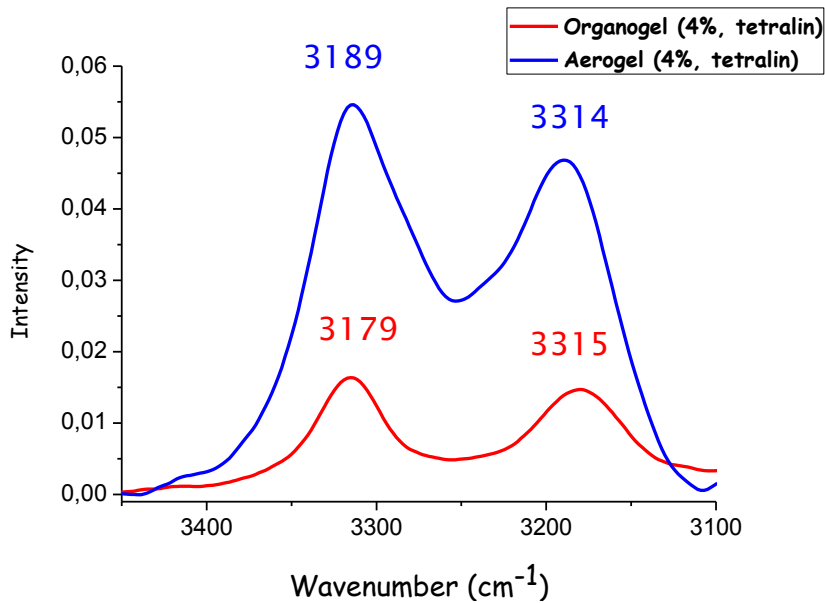
Structure des fibres ?



Structure des fibres

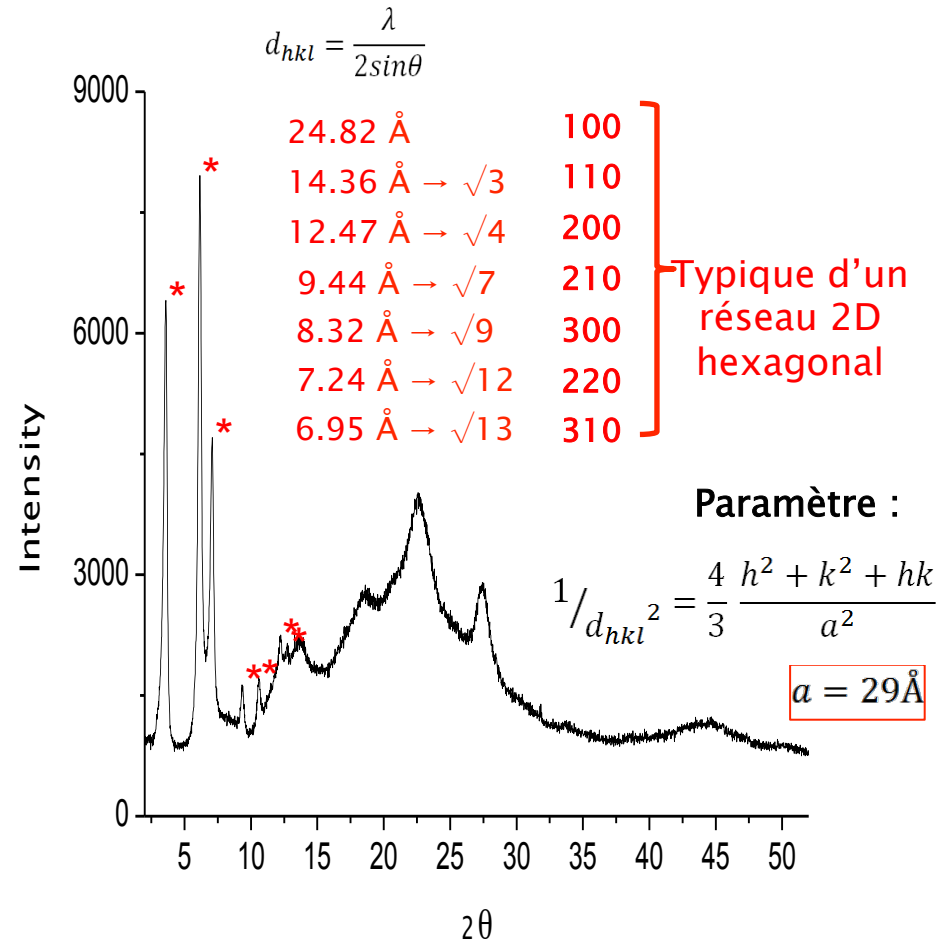
Comparaison organogel/aérogel Infrarouge

Vibrations d'élongation des NH



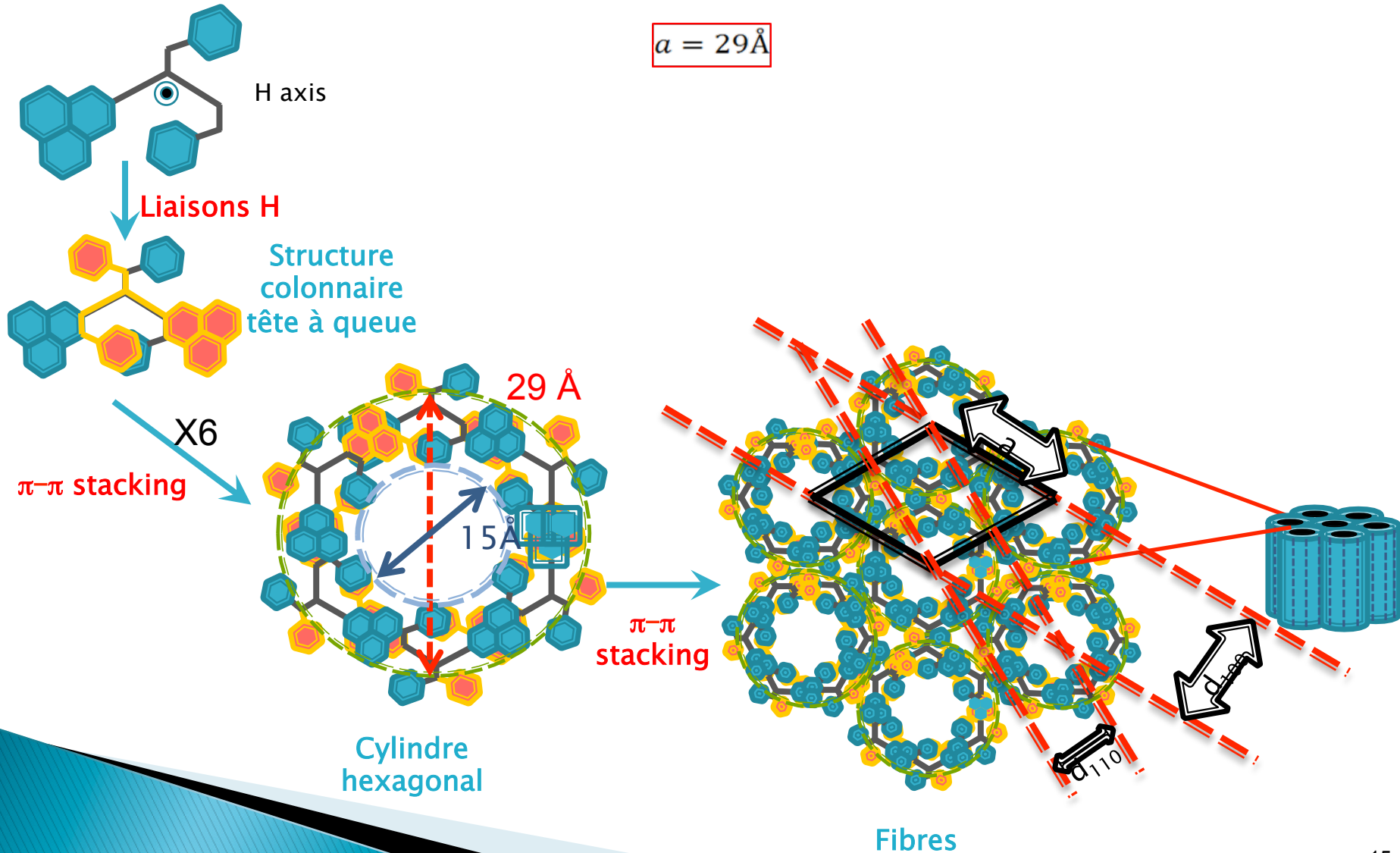
- Mêmes signatures
- Même structures

Diffraction des rayons X de poudre



Modèle

➤ Diffraction des Rayon X : Caractéristique d'un réseau hexagonal

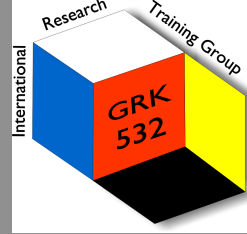




Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire

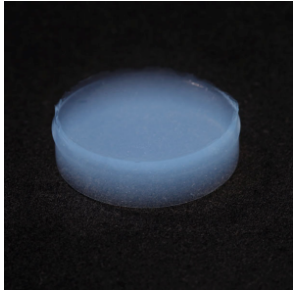


UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Caractéristiques thermiques

Mesure de la conductivité thermique



Gel de silice
Spaceloft ASPEN



Super isolant
Très faible conductivité thermique



LMWO-aérogel



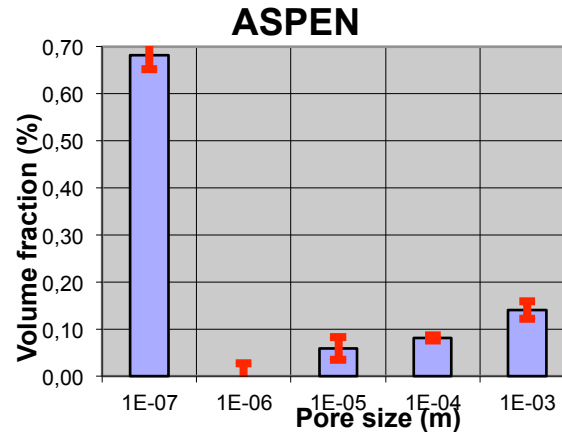
**Mesure de la conductivité
thermique possible grâce à la
méthode tricouche**

Mesure de la conductivité thermique par la méthode tricouche et porosimétrie thermique

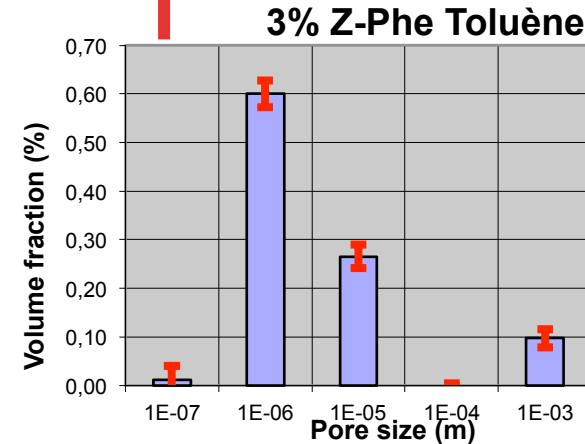
	ASPEN Spaceloft ($\rho=145 \text{ Kg/m}^3$)	3 % Z-Phe Toluène ($\rho=27 \text{ Kg/m}^3$)	15 % Tétraline ($\rho=166 \text{ Kg/m}^3$)	20 % Tétraline $\rho=180 \text{ Kg/m}^3$
$\lambda \text{ (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{) sous 1 bar}$	17.10 ⁻³	26.10 ⁻³	24. 10 ⁻³	23. 10 ⁻³
$\lambda \text{ (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{) sous } 10^{-5}\text{ bar}$	Non communiqué	4.10 ⁻³		
Conductivité radiative (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Non communiqué	3.10 ⁻³		

Matériau très diffusant

Mesure de la porosité →



Taille de pores : 0,1µm



Taille de pores : 1µm

Conclusion

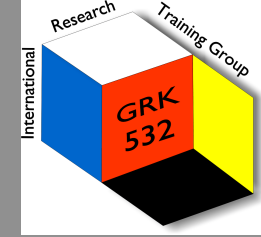
❖ Organogels

- ❖ Organisation différente que dans le cristal
- ❖ Gélification due à un auto-assemblage séquentiel
- ❖ Structure hexagonale

❖ Aérogels

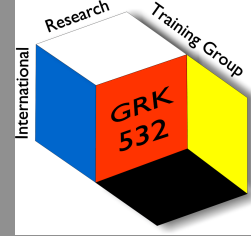
- ✓ Premiers aérogels obtenus à partir d'organogélateurs de faible masse moléculaire LMWO
- ✓ Propriétés intéressantes
 - ❖ Obtenus à partir d'acides aminés naturels
 - ❖ Hydrophobe
 - ❖ Faible densité
 - ❖ Très diffusant
 - ❖ Isolant thermique





Merci de votre attention

Brigitte.jamart@univ-lorraine.fr



Remerciements

ANR projet MULOWA

Ecole doctorale européenne GRK 532
Financement de thèse

LCPM

Dr. Guillaume PICKAERT
Dr. Florent ALLIX
Sébastien SON (PhD)

LEMTA

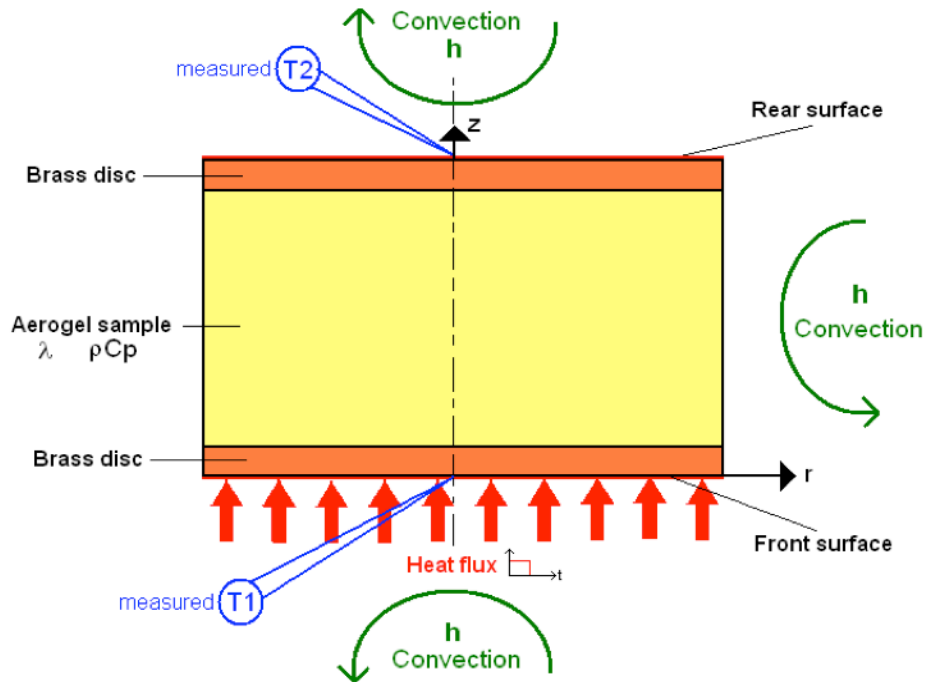
Pr. Alain DEGIOVANNI
Dr. Yves JANNOT
Dr. Vincent FELIX

CR2M

Pierrick DURAND
Dr. Claude DIDIERJEAN

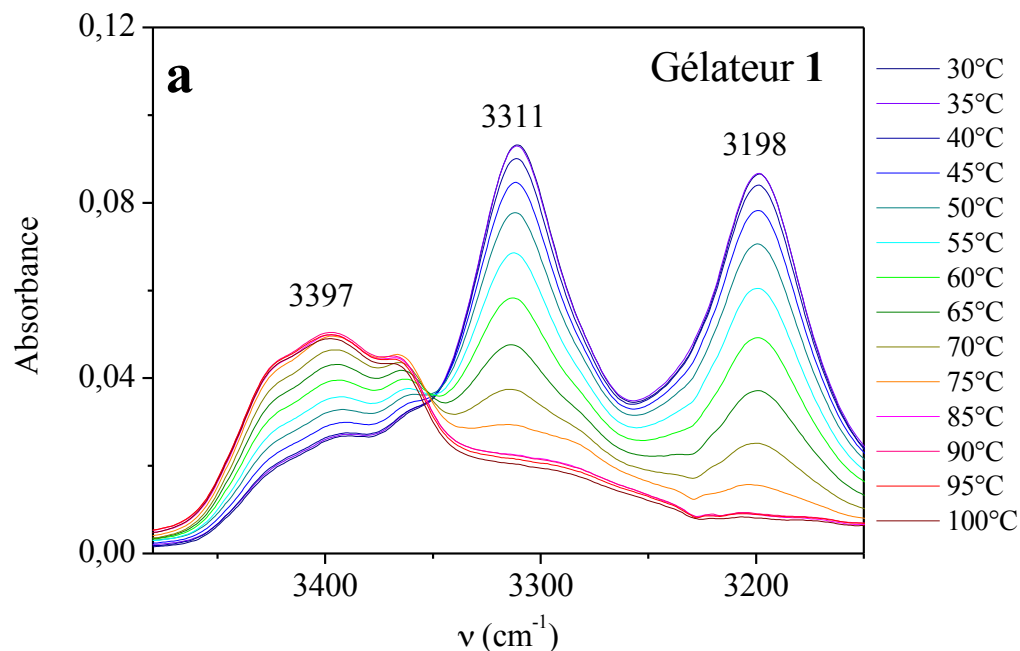
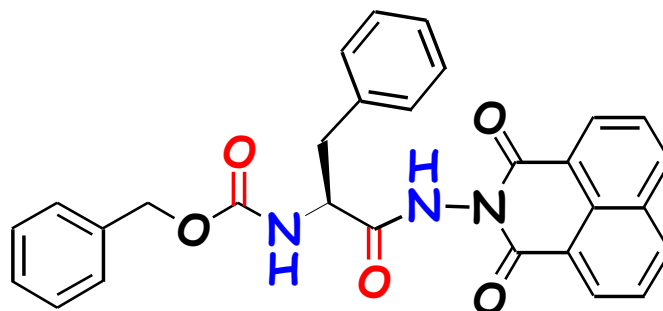
Thermal conductivity measurement

Three-layers method



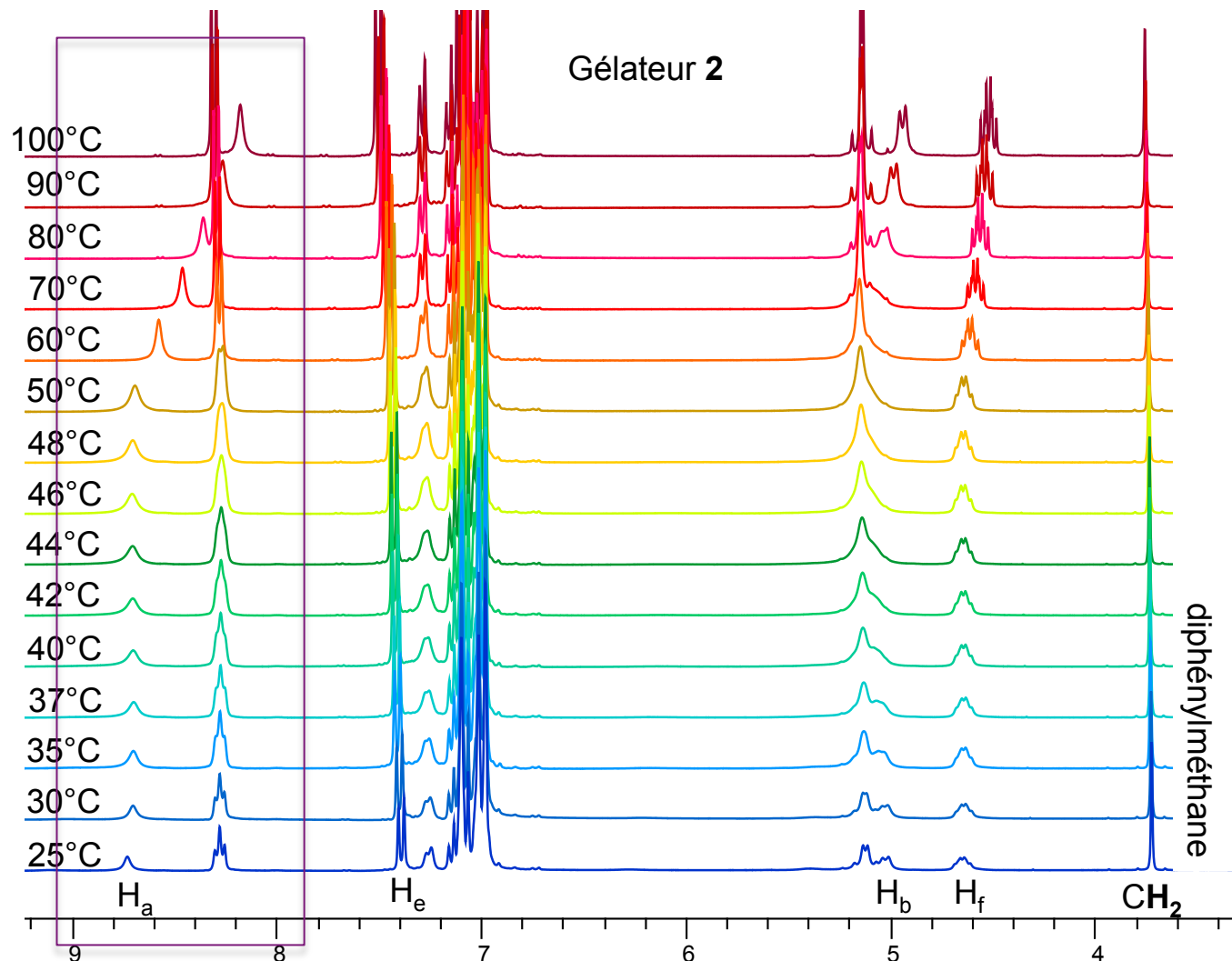
- ▶ **Experimental section :**
 - Sample inserted between two brass discs
 - Front surface is excited with a constant heat flux during few seconds
 - T1 and T2 are recorded
- ▶ **Analytical section:**
 - Transfer function linking input T1 and output T2 is analytically computed
- ▶ **Identification:**
 - Thermal conductivity estimation is made by identification between experimental and analytical T2

Organogel : IR Studies in temperature



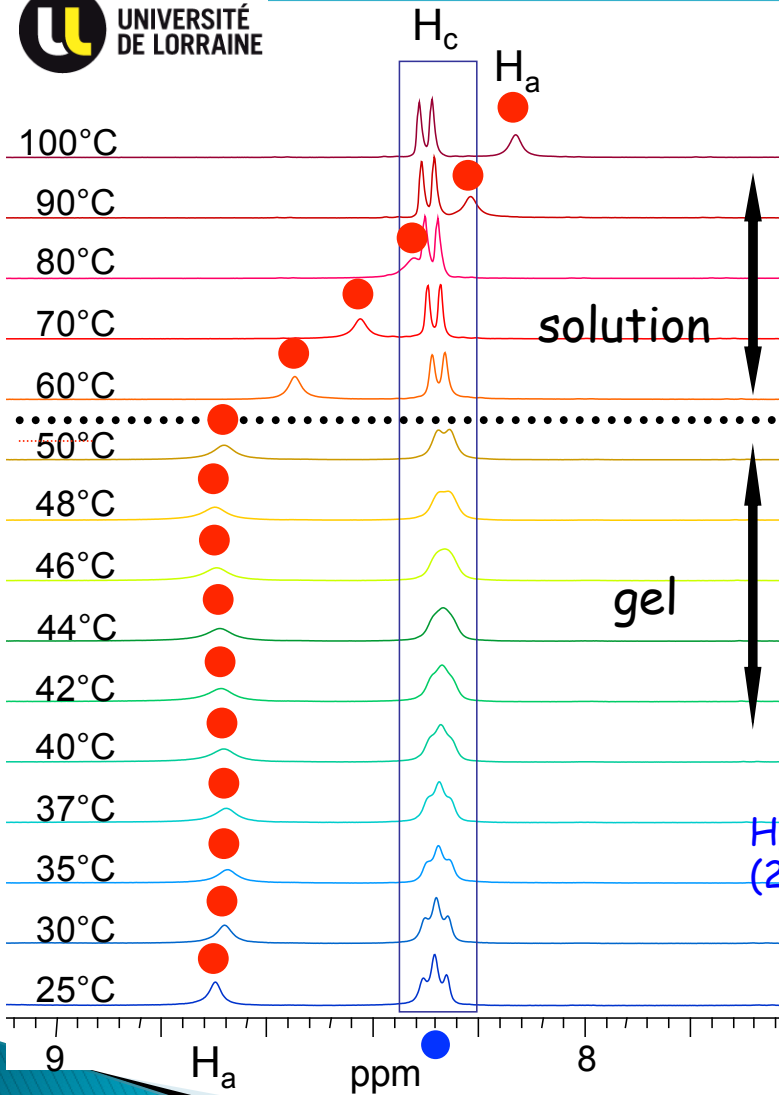
H-bonds are broken during gel-to-sol transfert

Organogel NMR studies in temperature



NMR Signals still visible in gel state :WET GEL

Organogel : Temperature dependent NMR



H_c = equivalent
(1 signal)

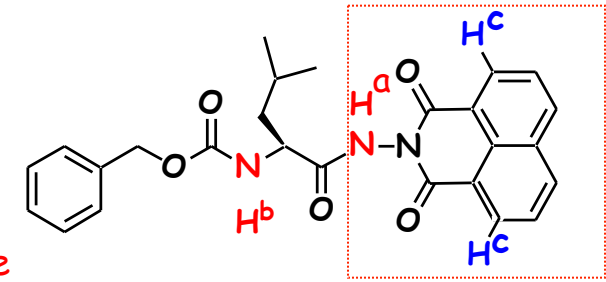
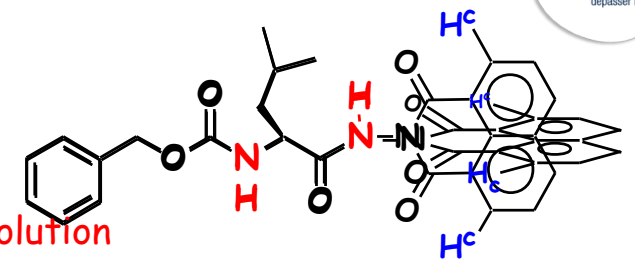
$T > T_{gel} = \delta$
Ha free in isotropic solution

$T_{gel} = 55^\circ C$

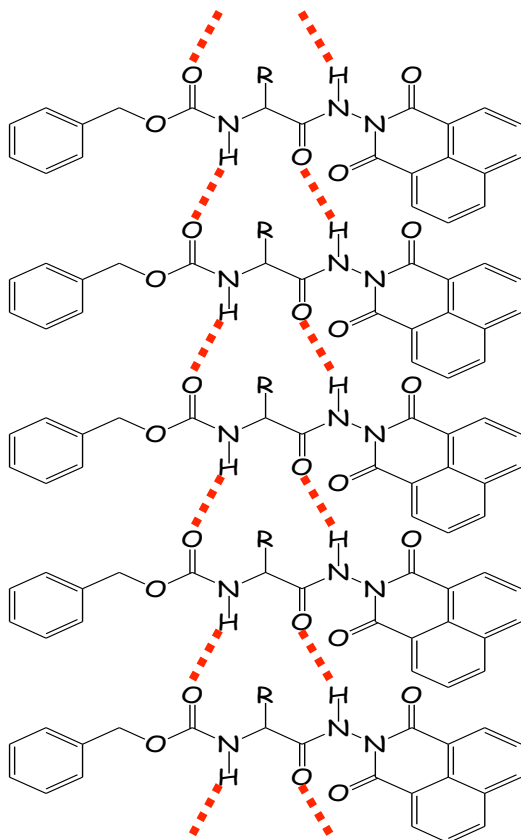
$T < T_{gel} = \delta$ Invariant
Ha H-bonded in gel state

H_c = non equivalent
(2 signals)

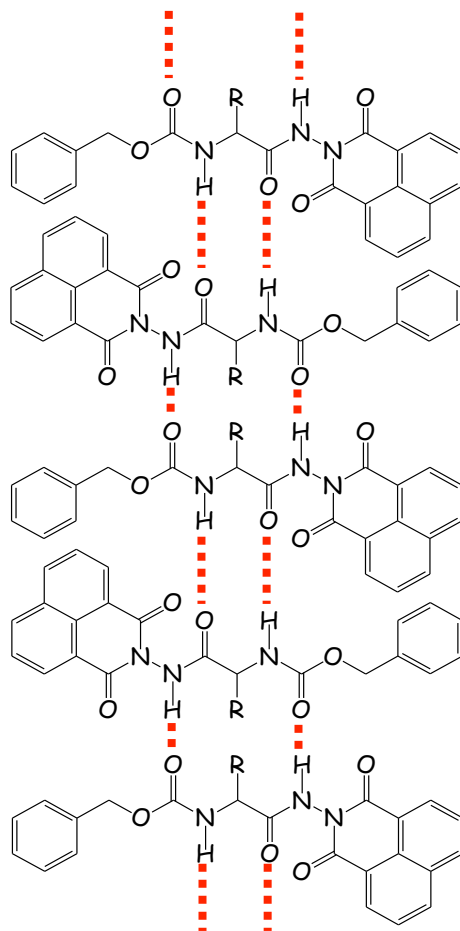
H-bonds are broken **only** after T_g
N-N bond rotation is hindered in gel state =>
Aromatic $\pi-\pi$ stacking interactions between naphthalimides
Free N-N rotation is possible before breaking H-bonds



Head-to-head



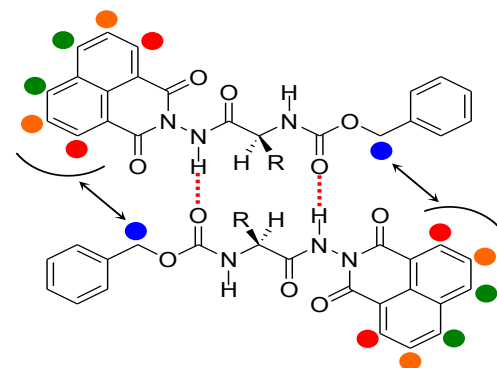
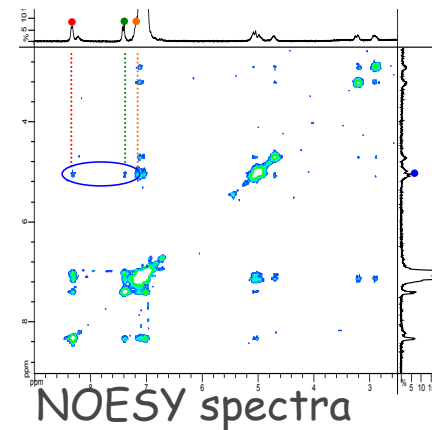
Head-to-tail



No Free rotation
before breaking H-Bonds

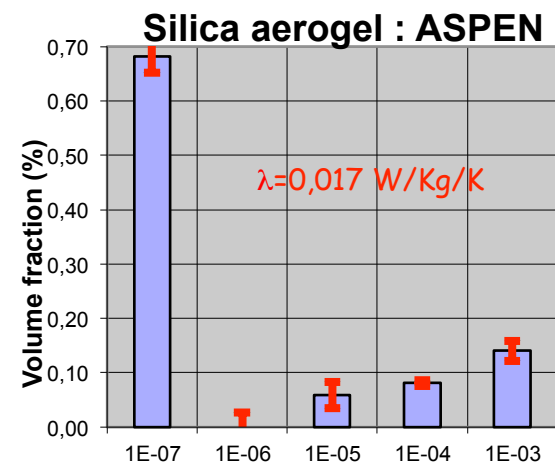
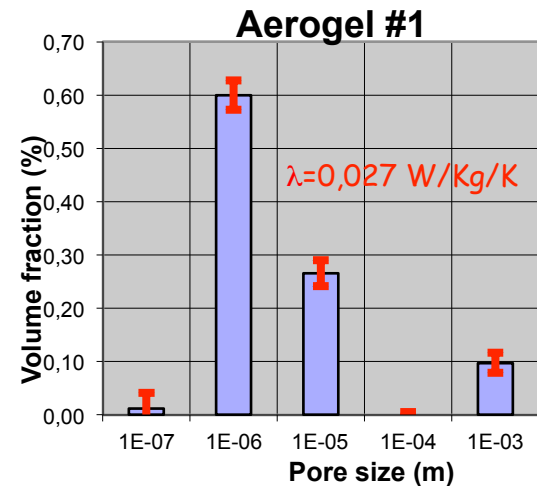
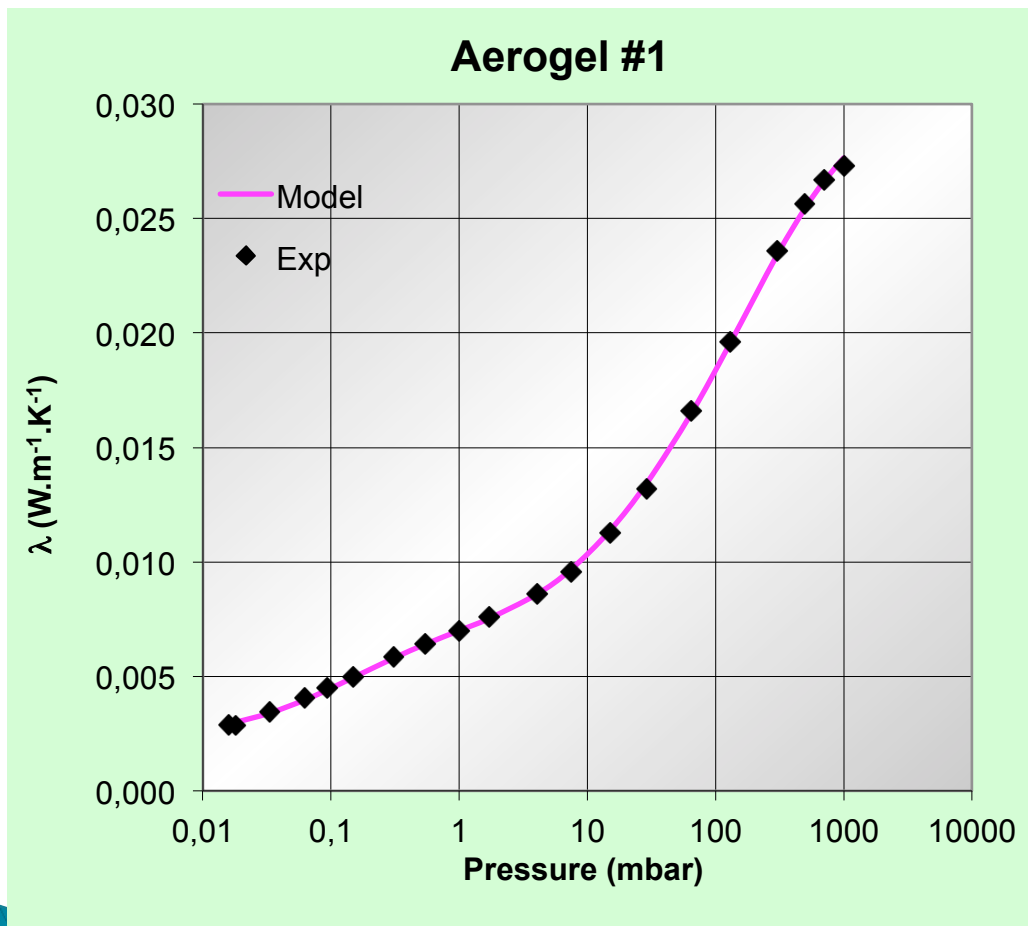
Free rotation possible
before breaking hydrogen bonds

2D ¹H-NMR



Detection of NOE effects between CH₂ of Z group and protons of naphthalimide confirms the head-to-tail self assembly in the gel state.

Thermal porosimetry :



Félix, V.; Jannot, Y.; Degiovanni, A. Review of Scientific Instruments 2012, 83.