



HAL
open science

**Organogels et aérogels obtenus à partir de
phénylalanine : étude de l'organisation supramoléculaire
et élaboration d'un nouveau type de super-isolant
thermique**

Sébastien Son

► **To cite this version:**

Sébastien Son. Organogels et aérogels obtenus à partir de phénylalanine : étude de l'organisation supramoléculaire et élaboration d'un nouveau type de super-isolant thermique. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0004 . tel-01751296

HAL Id: tel-01751296

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751296v1>

Submitted on 23 Jul 2021

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR CNRS-UL 7375

Ecole Doctorale Science et Ingénierie des Ressources Procédés Produits Environnement

International Research Training Group – Graduiertenkolleg 532

Thèse

présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Génie des Procédés et des Produits

par

Sébastien SON

Ingénieur en Génie des Matériaux

Organogels et aérogels obtenus à partir de phénylalanine : Etude de l'organisation supramoléculaire et élaboration d'un nouveau type de super-isolant thermique

Soutenue à huis clos devant la commission d'examen :

Membres du jury

Pr. D. AITKEN (LSOM, Univ. Paris Sud)	Rapporteur
Pr. G. SUBRA (IBMM, Univ. Montpellier 1)	Rapporteur
Dr. G. PICKAERT (LCPM, Univ. Lorraine)	Examineur
Pr. B. JAMART-GREGOIRE (LCPM, Univ. Lorraine)	Directrice de thèse/Examineur
Pr. M. VEITH (Univ. Sarrebrücken)	Invité

« La vie, pour être vaste et pleine, devait, à chaque moment du présent, contenir le souci du passé et de l'avenir. Notre tâche quotidienne doit être accomplie [...] pour le bien de ceux qui viendront après nous. »

Joseph Conrad, Nostromo, 1904

« Ayons foi dans l'avenir, et par conséquent soyons patients dans le présent. »

Victor Cousin, 1841

Avant propos

La présente étude a été menée au sein du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, unité de recherche associée au CNRS (FRE 3564) de l'Université de Lorraine.

Ces travaux de recherche financés par une bourse du Ministère de la Recherche s'inscrivent dans la continuité du projet ANR « Mulowa » Blan08_325450.

En premier lieu, je tiens à remercier le Professeur Brigitte JAMART-GREGOIRE, directeur de thèse et examinateur, pour m'avoir proposé le sujet développé dans ce mémoire et aidé à le faire avancer jours après jours par ses conseils avisés puis le Docteur Guillaume PICKAERT pour son encadrement, son aide au quotidien et pour avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examineur.

Je remercie les Professeurs David AITKEN et Gilles SUBRA de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également le Professeur Michel VEITH pour la collaboration franco-allemande initiée et pour sa présence dans mon jury de thèse en tant que membre invité.

Je remercie en dernier lieu Yan ZHU, étudiante de MASTER ENSIC qui a permis de grandes avancées sur le sujet.

Par ordre alphabétique, je veux aussi remercier :

Mathilde Achard, technicienne au LCPM

Dr. Marie-Christine AVERLANT-PETIT, Chargé de recherches CNRS au LCPM

Dr. Jacques BODIGUEL

Pr. Danielle BARTH, du LRGP

Pr. Alain DEGIOVANNI du LEMTA

Olivier FABRE, ingénieur d'étude au LCPM

Jean-Claude SIVAUT, Assistant ingénieur au LCPM

Dr. Régis VANDERESSE, Chargé de recherche CNRS au LCPM

J'adresse une pensée à mes collègues de laboratoire CD, LF, MM, MI, HM, ROM, ER, MP, AS et ZZ.

Une pensée très forte va à ma famille : ma mère, mes frères, ma compagne et mes amis...

Liste des abréviations

Groupements chimiques :

Leu : résidu leucine

Napht : naphtalimide

Phe : résidu phénylalanine

Xaa : résidu acide aminé

Z : benzyloxycarbonyle

Spectroscopie :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

RMN : résonance magnétique nucléaire

RX : rayons-X

θ : angle de Bragg

μ : nombre d'onde (cm^{-1})

Microscopie :

MEB : microscopie électronique à balayage

Thermique :

e : épaisseur (m)

R : résistance thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{w}^{-1}$)

λ : conductivité thermique ($\text{w} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

ρ : densité (masse volumique en $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ρ_c : capacité thermique volumique ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)

Divers :

CCG : concentration critique de gélation (% en masse) déterminée à 25° C

CMG : concentration maximale de gélation (% en masse) déterminée à 25° C

δ_h : paramètre de Hansen ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3}$)

T_g : Température de transition solution/gel

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	11
PARTIE A - ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DE Z-PHE-NH-NAPHT : DE LA MOLECULE A LA FIBRE.....	15
A.I – INTRODUCTION : GENERALITES SUR LES GELATEURS DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE	16
A.II – ETUDE DE L'INFLUENCE DU SOLVANT DANS L'ORGANISATION SUPRAMOLECULAIRE DES GELS DE Z-PHE-NH-NAPHT	25
<i>A.II.1 – Etudes des organogels de Z-Phe-NH-Napht faiblement concentrés dans le toluène : Résultats antérieurs.....</i>	<i>25</i>
<i>A.II.2 – Etudes des organogels de Z-Phe-NH-Napht concentrés dans le toluène</i>	<i>31</i>
<i>A.II.3 – Etude du gélateur organique Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline.....</i>	<i>33</i>
<i>A.II.4 – Etude du gélateur organique Z-Phe-NH-Napht dans le 3-pentanol.....</i>	<i>37</i>
<i>A.II.5 – Conclusion sur l'influence du solvant sur l'organisation supramoléculaire du gélateur Z-Phe-NH-Napht dans le toluène, la tétraline et le 3-pentanol.....</i>	<i>39</i>
A.III – ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS ETATS DE Z-PHE-NH-NAPHT	41
<i>A.III.1 – Description des états du gélateur.....</i>	<i>42</i>
<i>A.III.2 – Techniques de caractérisation applicables aux gels et monocristaux.....</i>	<i>49</i>
<i>A.III.3 – Comparaison de l'organisation moléculaire de Z-Phe-NH-Napht dans les gels et à l'état cristallin.....</i>	<i>56</i>
<i>A.III.4 – Conclusion sur les différents modes d'organisation</i>	<i>67</i>
A.IV – PROPOSITION D'UN MODELE D'ORGANISATION DU GELATEUR Z-PHE-NH-NAPHT : DE LA COLONNE A LA FIBRE	68
A.V – CONCLUSION SUR L'AUTO-ASSEMBLAGE DE Z-PHE-NH-NAPHT	72
PARTIE B - ELABORATION DE MATERIAUX ISOLANTS A BASE D'AEROGEL DE Z-PHE-NH-NAPHT.....	73
B.I – ETAT DE L'ART SUR L'ISOLATION THERMIQUE DU BATIMENT.....	74
B.II - AMELIORATION DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DES PROPRIETES DES AEROGELS DE Z-PHE-NH-NAPHT	85
<i>B.II.1 –Etude de la faisabilité de la synthèse industrielle.....</i>	<i>86</i>
<i>B.II.2 – L'élaboration des organogels de Z-Phe-NH-Napht.....</i>	<i>89</i>
<i>B.II.3 – Amélioration des propriétés thermiques des aérogels par densification.....</i>	<i>95</i>
B.II.3.1 – Obtention d'aérogels concentrés par extraction supercritique au CO ₂	97

B.II.3.2 –Amélioration des propriétés mécaniques par l’élaboration de composites à base d’organogels concentrés : les Aérobois.....	103
B.III – CONCLUSION : LES AEROBOIS DE NOUVEAUX MATERIAUX ISOLANTS A BASE D’AEROGEL DE Z-PHE-NH-NAPHT	112
CONCLUSION GENERALE.....	113
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	115
I- GENERAL METHODS	116
II- Z-PHE-NH-NAPHT SYNTHESIS.....	117
Z-Phe-OMe synthesis : Methylesterification of Z-Phe-OH.....	117
Z-Phe-NH-NH ₂ synthesis : Hydrazidation of Z-Phe-OMe.....	118
Z-Phe-NH-Napht synthesis : Naphthaloylation of Z-Phe-NH-NH ₂	119
III. GEL PREPARATION	120
III. 1. Organogel preparation	120
III. 2. Aerogel preparation.....	120
IV. THERMAL PROPERTIES	121
IV. 1. Samples preparation	121
IV. 2. Thermal conductivity measurements.....	121
IV. 2. a. Three-layered method	121
IV. 2. b. The middle hot plate	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	123

Introduction générale

Introduction générale

Dans sa thèse intitulée «Etude Physico-Chimique d'Organogels et d'Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés D'Acides Aminés»¹, Florent Allix a mis en évidence que certaines molécules dérivés d'acides aminés (Xaa) de formule générale Z-(Xaa_i)_n-NH-Napht (avec n=1, 2 ou 3 et i=1 à m) étaient capables de gélifier certains solvants organiques et donc de former des organogels. Parmi ces molécules, le composé Z-Phe-NH-Napht, dérivé de la phénylalanine s'est particulièrement distingué (**Figure 1**).

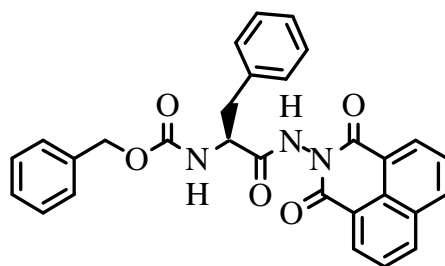


Figure 1 : Molécule de Z-Phe-NH-Napht

Ce dérivé est ainsi capable de gélifier des solvants aromatiques et chlorés à partir d'une concentration critique de gélation (CCG) extrêmement faible. L'utilisation de méthodes spectroscopiques Infrarouge et de Résonance Magnétique Nucléaire ont permis d'identifier une organisation supramoléculaire des molécules gélatrices basée sur l'établissement de liaisons de faible énergie de type liaisons hydrogène et interactions π - π aromatiques. Cette organisation à l'échelle moléculaire est en fait à la base du réseau tridimensionnel microscopique responsable du phénomène de gélation macroscopique.

Par ailleurs, ces organogels soumis à un procédé d'extraction de solvant par CO₂ supercritique conduisent à des matériaux mésoporeux appelés aérogels. Ce résultat est assez remarquable puisque c'est la première fois qu'un aérogel monolithique a été obtenu à partir de gélateurs organiques de faible masse moléculaire. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.²

Ce nouveau matériau a en plus révélé des propriétés physiques surprenantes. Il est ultraléger, très hydrophobe et présente une conductivité thermique équivalente à celle de l'air soit $\lambda = 26 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ils pouvaient de ce fait constituer une nouvelle gamme d'isolants thermiques.

Nous avons donc en notre possession une molécule capable de gélifier des solvants organiques pouvant également conduire à des matériaux isolants. En termes d'applications,

notamment dans le domaine de l'isolation thermique, ces matériaux pouvaient présenter plusieurs avantages :

- La molécule organogélatrice s'obtient facilement en trois étapes à partir d'une matière première peu onéreuse et biosourcée, la phénylalanine qui est un acide aminé naturel.
- L'organogel est un gel physique donc thermiquement réversible ce qui peut constituer un avantage au niveau de la mise en forme. En effet, la plupart des aérogels connus sont issus de gels chimiques dans lesquelles le réseau fibrillaire est maintenu par des liaisons covalentes. Le passage de la solution isotrope à l'état gel est donc de ce fait irréversible.
- L'aérogel obtenu sous forme monolithique présente des propriétés hydrophobes et peut être manipulé avec précaution sans altérer son intégrité physique.

Bien que la conductivité thermique de nos matériaux soit très honorable ($26 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), elle reste bien en deçà de celle des aérogels à base de silice présents sur le marché de l'isolation thermique. Avec une conductivité thermique $\lambda = 17 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ très inférieure à celle de l'air, ces derniers font partie de la catégorie des super-isolants. De plus, l'un des inconvénients majeurs de nos aérogels pouvant freiner considérablement leur utilisation sur le marché des isolants thermiques est leur tenue mécanique insuffisante. Si tous les aérogels sont mécaniquement fragiles, ceux étudiés au laboratoire avec une densité de 3 kg.m^{-3} le sont particulièrement.

En somme, les aérogels obtenus à partir de molécules organiques de faible masse moléculaire semblaient extrêmement prometteurs à conditions d'en améliorer d'une part le procédé de fabrication, et d'autre part les propriétés mécaniques et thermiques pour une éventuelle application industrielle.

Dans la continuité des travaux de Florent Allix, les objectifs de cette thèse étaient donc clairement définis :

D'un point de vue fondamental nous devons poursuivre l'étude structurale entreprise afin de mieux comprendre l'organisation multi-échelle permettant d'aboutir au phénomène de gélation. Si l'organisation à l'échelle moléculaire était bien renseignée par les travaux antérieurs, nous pouvions noter qu'un facteur 100 sépare la taille des molécules organogélatrices des fibres. Il nous fallait comprendre l'organisation des structures primaires permettant d'atteindre des fibres de 100 nanomètres de diamètre. Une autre question

intéressante était de savoir si l'état gel correspondait à une organisation supramoléculaire différente ou identique à celle observée à l'état cristallin ou en solution.

D'un point de vue applicatif et compte tenu des résultats préliminaires très intéressants obtenus en termes de propriétés thermiques, l'un des objectifs de ce travail consistait en l'amélioration des conditions d'élaboration et des propriétés des aérogels. Ce projet nécessite de se pencher tout d'abord sur le procédé d'élaboration des organogels en impliquant des solvants compatibles avec une production dans l'industrie. Ensuite, trouver les clés en termes de structure à l'échelle de la fibre permettant une diminution de la conductivité thermique dans le but d'atteindre des valeurs proches de celles des aérogels de silice, matériaux les plus performants sur le marché. Pour se faire, nous nous sommes intéressés à l'impact de deux facteurs : la nature du solvant utilisé en amont pour former l'organogel et la densité de l'aérogel obtenu sur la conductivité thermique.

Enfin, le dernier objectif visé fut de renforcer les propriétés mécaniques des aérogels afin de pouvoir envisager leur utilisation dans le domaine de l'isolation thermique.

Ce manuscrit va s'articuler en deux chapitres :

Chapitre A : Etude de l'auto-assemblage de la molécule Z-Phe-NH-Napht : de la molécule à la fibre

Chapitre B : Elaboration de matériaux isolants à base d'aérogel organique de Z-Phe-NH-Napht

**Partie A - Etude de l'auto-assemblage de Z-Phe-NH-Napht : de la
molécule à la fibre**

A.I – Introduction : généralités sur les gélateurs de faible masse moléculaire

Selon Flory, un gel est un matériau souple, solide ou au comportement solide composé de plusieurs éléments dont l'un est un solide et l'autre un liquide (solvant) présent en quantité importante. Sa structure est continue à l'échelle macroscopique et stable à l'échelle de temps de l'analyse.³ La composante solide du gel consiste en un réseau supramoléculaire tridimensionnel responsable de l'immobilisation par emprisonnement du solvant.^{4,5} Cette définition fut étendue aux fluides supercritiques par Placin et Desvergne en 2000.⁶ En rhéologie, le comportement d'un gel est celui d'un solide qui présente un module élastique $G'(\omega)$ supérieur au module visqueux $G''(\omega)$.³

L'aérogel est un état dérivé de l'organogel pour lequel l'intégralité du solvant a été remplacé par de l'air sans altération physique ou chimique du réseau supramoléculaire établi par la phase solide.

Dans la littérature, dans le cas spécifique d'une composante liquide non supercritique, les gels sont classés selon la nature du solvant,⁷ ou celle de la composante solide⁸ (gélateur), ou encore en fonction de la nature des interactions intermoléculaires observées.^{9,10} Comme nous pouvons le voir dans la **Figure 2**, deux catégories de gel se distinguent par la nature des liaisons présentes dans leur structure solide.

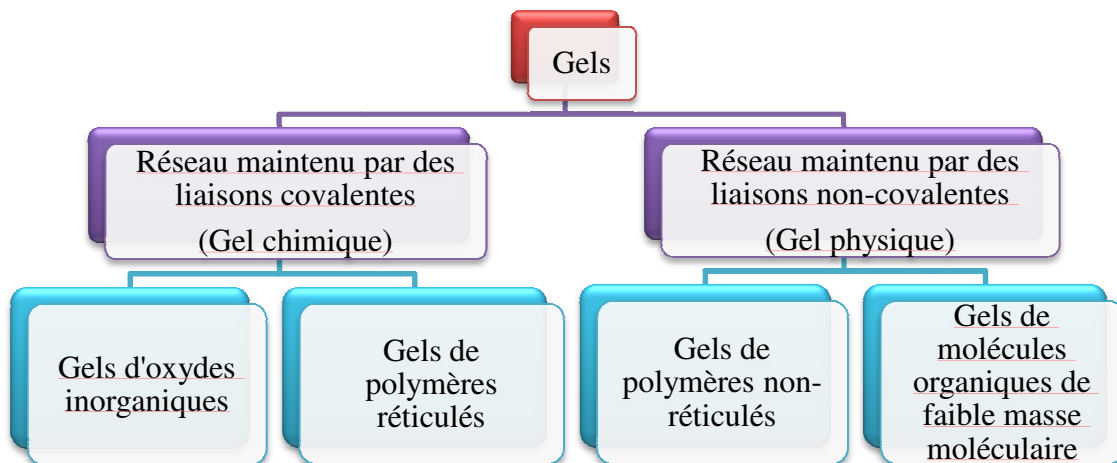


Figure 2 : Classification des gels par nature des interactions intermoléculaires maintenant le réseau tridimensionnel

Ainsi, on parle de gel chimique lorsque le réseau moléculaire responsable de l'emprisonnement du solvant est maintenu par des liaisons covalentes. C'est le cas des gels dont le réseau tridimensionnel est de type oxyde inorganique tels que les gels de silice ou à

base de polymère réticulés. A l'inverse, dans un gel physique un réseau tridimensionnel se forme par association supramoléculaire de molécules gélatrices (**Figure 3**). Les molécules sont ainsi maintenues entre elles par interactions faibles: liaisons hydrogène, van der waals, interactions aromatiques, etc.

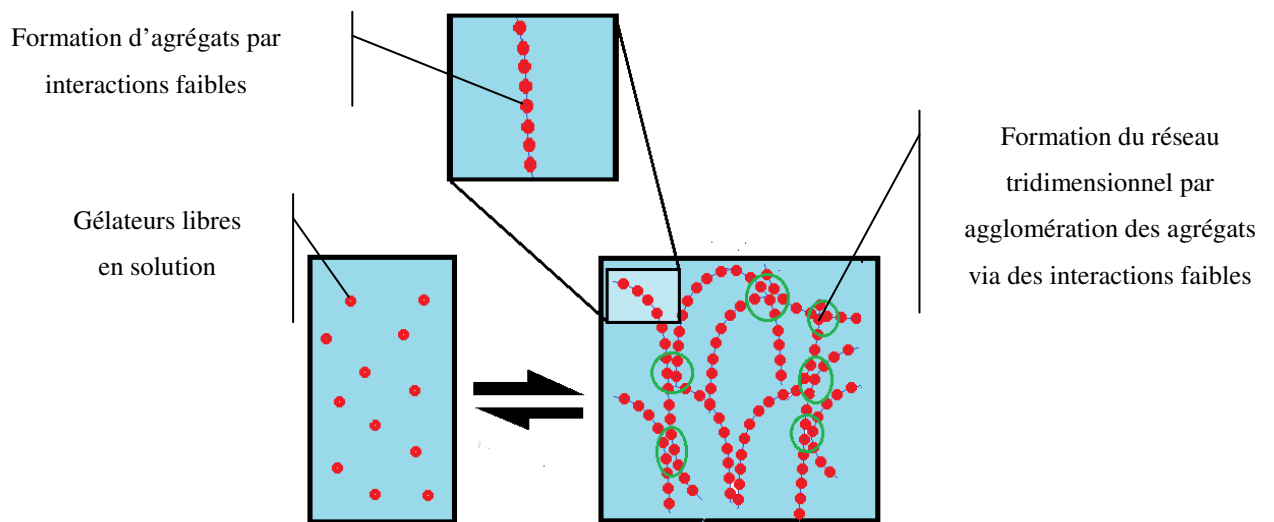


Figure 3 : Représentation schématique des gels physiques

Bon nombre des gels physiques sont formés à partir de molécules organiques nommées gélateurs qui présentent de faibles masses moléculaires ($M_w < 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). En fonction de leur nature, ces molécules gélatrices peuvent emprisonner différents types de solvants organiques ou de l'eau conduisant respectivement à des organogels ou des hydrogels.

De part la nature covalente des liaisons du réseau tridimensionnel, le gel chimique n'est pas thermoréversible. Une comparaison avec les polymères le qualifierait de thermodurcissable. A l'inverse, la nature non-covalente des liaisons présentes dans le gel physique le rend sensible à la température. Il repasse en phase liquide à partir d'une certaine température appelée température de transition sol-gel (T_g). Il est de plus thermoréversible, c'est-à-dire que le passage solution/gel peut se répéter à l'infini sans dégradation du système. Au-dessus de la T_g , le réseau supramoléculaire est détruit et conduit à une solution dite isotrope. Si nous faisons encore une fois une analogie avec les polymères, ce type de gel serait qualifié de thermoplastique. La T_g dépendra à la fois de la nature et de la concentration en molécules gélatrices mais également du solvant.

On pourra aussi définir pour chaque couple gélateur/solvant une concentration critique de gélation (CCG) correspondant à la concentration minimale nécessaire pour obtenir un gel à 25° C. Il est aussi possible d'exprimer le pouvoir gélateur par le ratio du nombre maximum de molécules de solvant immobilisées par molécule de gélateur. Cette donnée est nommée Nombre de Gélation (noté NG).¹¹ Les CCG et NG dépendront de la nature des molécules gélatrices et également des propriétés physiques du solvant.^{12,13} En fonction de leur structure, les gélateurs seront à même de gélifier certaines catégories de solvant. On peut distinguer les hydrogélateurs qui gélifient les solutions aqueuses et les organogélateurs qui gélifient les solvants organiques.⁷

La littérature fournit quelques exemples de molécules de faible masse moléculaire capables de former des gels physiques dans des solvants organiques et/ou dans l'eau. La nature des molécules gélatrices est extrêmement variée : elle va des gélateurs simples comme les alcanes linéaires tel que l'hexatriacontane (**Figure 4**)¹⁴ aux gélateurs les plus complexes.^{13,15-30}



Figure 4 : Hexatriacontane

Nous décrivons ici quelques uns de ces exemples en mettant en évidence le lien entre la nature du gélateur découlant de sa composition chimique et les interactions intermoléculaires faibles permettant la gélation.

➤ Les dérivés d'acides gras

L'aptitude à gélifier les dérivés d'acides gras de faible masse moléculaire est en partie liée à la longueur de la chaîne principale.¹³ En effet, l'acide 12-hydroxyoctadécanoïque, un des premiers gélateurs dérivés d'acides gras étudiés représenté **Figure 5**, a révélé que la formation du gel est liée à des interactions de type hydrophobe entre les chaînes de carbone et de type hydrophile entre les groupements acides dans des solvants organiques.^{13,16,17,18}

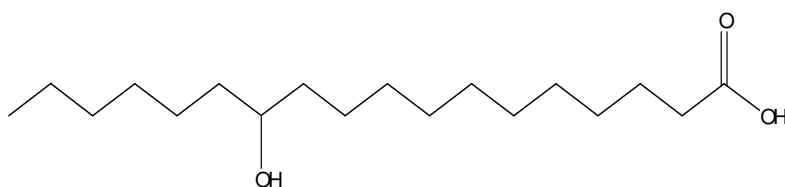


Figure 5 : Exemple de molécule gélatrice dérivée d'acides gras^{16,17,18}

➤ Les ALS et dérivés de stéroïdes

Les ALS (Aromatique Ligand Stéroïde) dont un exemple étudié par Weiss *et al.* est cité **Figure 6**,¹⁹ se composent d'un groupement aromatique qui prend part à la gélotion en général via des interactions de type π - π aromatique intermoléculaires, d'un ligand qui peut être un éther, un ester, un amide, une urée ou un carbamate, dont la longueur influence le pouvoir gélateur²⁰ et d'un stéroïde dont la longueur de la chaîne latérale influe sur la gélotion de manière indéterminée.^{13,19} Ces molécules sont connues pour gélifier les solvants organiques.

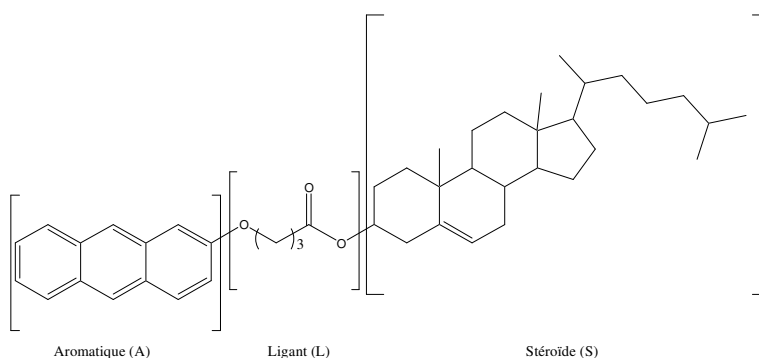


Figure 6 : Exemple de molécule gélatrice de type ALS¹⁹

D'autres types de dérivés de stéroïde tels que ceux étudiés par Pen *et al.* sont aussi capables de former des réseaux tridimensionnels par le biais d'interactions intermoléculaires de type Van der Waals entre les groupements stéroïdes.²¹

➤ Les dérivés carbohydatés

Certains dérivés carbohydatés dont un exemple est représenté **Figure 7 a**,^{22,23} ou encore les amides et urées dérivées de glucosamines,¹³ sont capables d'auto-assemblages par interactions de type π - π aromatique dans des solvants organiques.²² D'autres composés tel celui représenté **Figure 7 b** présentent des propriétés gélatrices envers les solutions aqueuses.²⁴ Ce type de molécule est donc capable de former à la fois des organogels et des hydrogels.

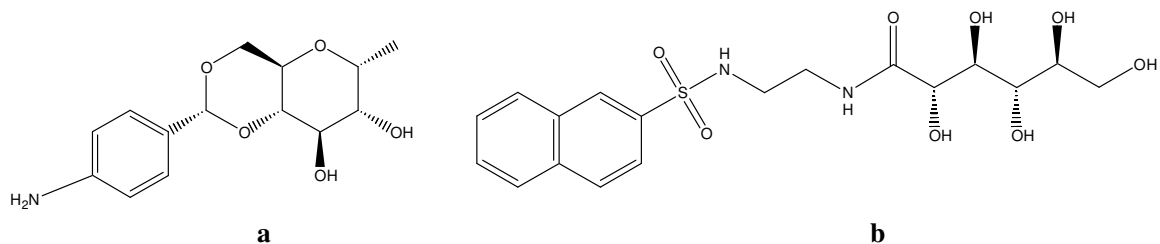


Figure 7 : Exemples d'organogélateur²² (a) et d'hydrogélateur²⁴ (b) dérivés de molécules carbohydratés

➤ Les dérivés de nucléosides

Des dérivés de nucléosides de faible masse moléculaire, dont deux exemples sont visibles **Figure 8 a et b**, sont eux aussi compatibles avec la gélation. L'origine des capacités gélatrices de ces molécules réside, dans le premier cas, dans la formation de liaisons hydrogène,²⁵ et dans le deuxième, des interactions solvophobes par les groupements triazole et benzyle. Ce dernier facilite aussi l'agrégation via des interactions π - π aromatiques.²⁶

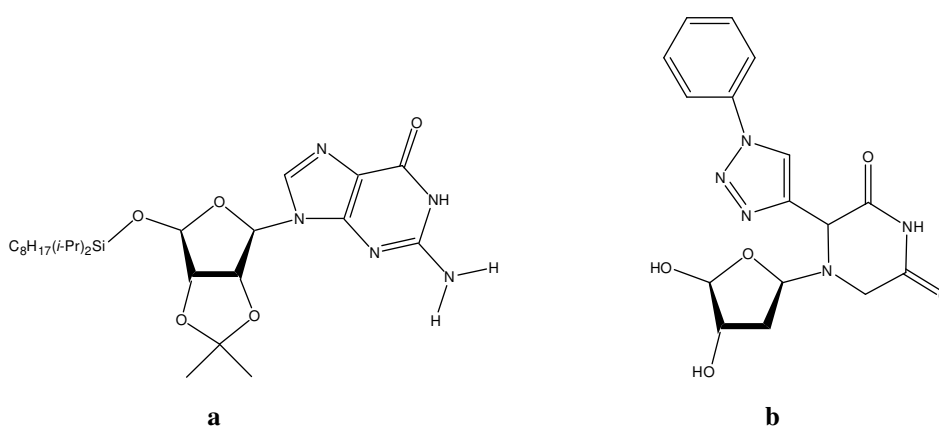


Figure 8 : Exemples d'organogélateur²⁵ (a) et d'hydrogélateur²⁶ (b) dérivés de nucléosides

➤ Les dérivés d'urées

Les molécules gélatrices dérivées d'urées sont capables d'immobiliser en général les solvants par établissement de réseaux de liaisons hydrogène et forment des organogels,²⁷ voir la molécule représentée **Figure 9 a** et des hydrogels **Figure 9 b**.²⁸ D'autres font intervenir des interactions de type solvophobe en plus des liaisons hydrogène²⁹ comme la molécule *trans*-1,2-bis(3-dodécyluréido)cyclohexane étudiée par Van Esch *et al.*³⁰

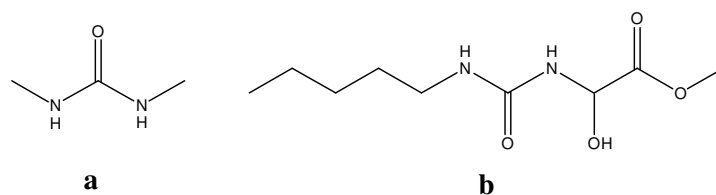


Figure 9 : Exemples d'organogélateur ²⁷ (a) et d'hydrogélateur ²⁸ (b) dérivés d'urées

➤ Les dérivés d'acides aminés

L'une des premières familles de gélateurs dérivés d'acides aminés est basée sur la cystine. La **Figure 10 a** représente l'hydrogélateur étudié depuis 1921 par Gortner et Hoffman.³¹ D'autres hydrogélateurs basés sur les L-Lysines furent par la suite étudiés par Suzuki *et al.*^{13,32} L'équipe de Ulijn a obtenu des hydrogels à partir de dipeptides de phénylalanine protégés par un groupement Fmoc en N-terminal dont un est représenté **Figure 10 b**. Ils ont démontré que la gélation reposait sur des interactions de type liaisons hydrogène couplées à des interactions π - π aromatiques intermoléculaires.³³

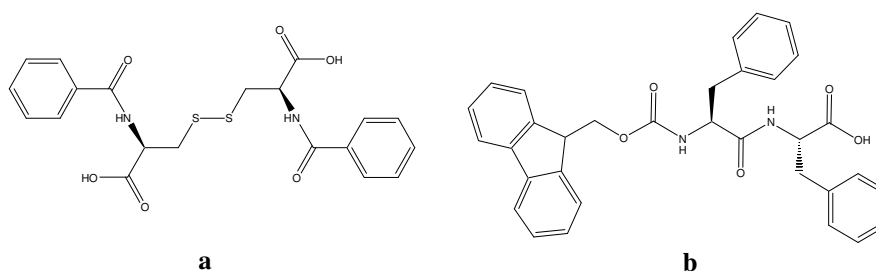


Figure 10 : Exemples d'hydrogels mono-peptidiques dérivés de cystine (a)³¹ et de phénylalanine (b)³³

➤ Les dérivés d'acides aminés développés au LCPM

Les travaux réalisés récemment au LCPM ont permis de mettre en évidence une série de molécules dérivées d'acides aminés ou de peptides capables de former des organogels ; une étude systématique a permis de collecter les paramètres de gélation pour une cinquantaine de produits de formule générale P-(Xaa_i)_n-NH-Napht (avec P= Z ou BOC, n=1, 2 ou 3 et i=1 à 8) représentés **Figure 11**, différents les uns des autres par la nature de la chaîne latérale R_i et/ou le nombre *n* d'unités aminoacides.³⁴

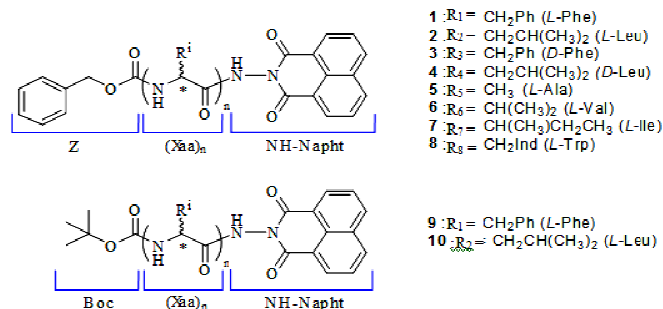


Figure 11 : Formules des molécules dérivées d'acides aminés testés pour leurs propriétés gélatrices*

Le composé Z-Phe-NH-Napht ($i=1$ et $n=1$) s'est avéré être le plus efficace. Il présente la CCG la plus basse et donc le nombre de gélation le plus élevé pour la majorité des solvants compatibles avec la gélation. Ces solvants sont répertoriés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Solvants gélifiés par Z-Phe-NH-Napht, CCG (wt%)/NG du gélateur et paramètre de Hansen des solvants

Classe de solvant	Solvants	δ_h	CCG (wt %) / NG
Aromatiques	Benzène	1	0,16 / 3951
	Toluène	1	0,17 / 3136
	p-Xylène	N.C. [†]	0,18 / 2603
	Ethylbenzène	0,7	0,18 / 2539
	p-diéthylbenzène	0,3	0,12 / 3058
	o-diéthylbenzène	N.C	0,30 / 1214
	Chlorobenzène	1	0,6 / 728
	Tétraline	1,4	0,18 / 2085
Chlorés	1-Méthylnaphtalène	2,3	1,3 / 266
	Tétrachloroéthylène	1,4	0,06 / 4894

Dans ce tableau, nous avons aussi renseigné le paramètre de Hansen qui quantifie la capacité des solvants à former des liaisons hydrogène. Les recherches décrites dans la littérature jusqu'alors n'avaient pas permis de définir clairement la relation gélateurs/solvants gélifiés. La plupart des gels ont été découverts fortuitement. L'étude de ce paramètre des solvants testés pour gélation par Z-Phe-NH-Napht a permis de montrer que seuls ceux possédant un δ_h faible, compris entre 0,2 et 1,4 (cal/cm^3)^{1/2}, forment un gel.¹² Ainsi, les solvants capables d'être gélifiés par nos molécules sont jusqu'alors faibles donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène.

* où R représente le groupement latérale de l'acide aminé i et n le nombre de motifs acides aminés (Xaa) par molécule

[†] Non Communiqué dans la littérature

Cette relation gélateur/solvant a été confirmée peu de temps après par Bouteillier *et al.* pour une large gamme d'organogélateurs capables d'interactions de type soit liaisons hydrogène ou ionique, ou encore une combinaison π -aromatique, dipolaire et Van der Waals.³⁵ D'autre part, Smith *et al.* a démontré que l'utilisation d'autres paramètres, ceux de Kamlet-Taft (α , β et π^*) permettent aussi d'anticiper la formation et la stabilité thermique de gels de bis-urée dérivée d'acide aminé lysine.^{36,37}

Les solvants gélifiés par Z-Phe-NH-Napht présentent donc peu d'affinités avec l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires gélateur/solvant et favorisent donc les interactions gélateur/gélateur. Il était donc question de comprendre comment ces interactions interviennent dans l'établissement des réseaux tridimensionnels des gels physiques.

Des études spectroscopiques infrarouge et RMN des gels de Z-Phe-NH-Napht dans le toluène ont par la suite permis de déterminer la dynamique de formation du réseau tridimensionnel décrit **Figure 12**.

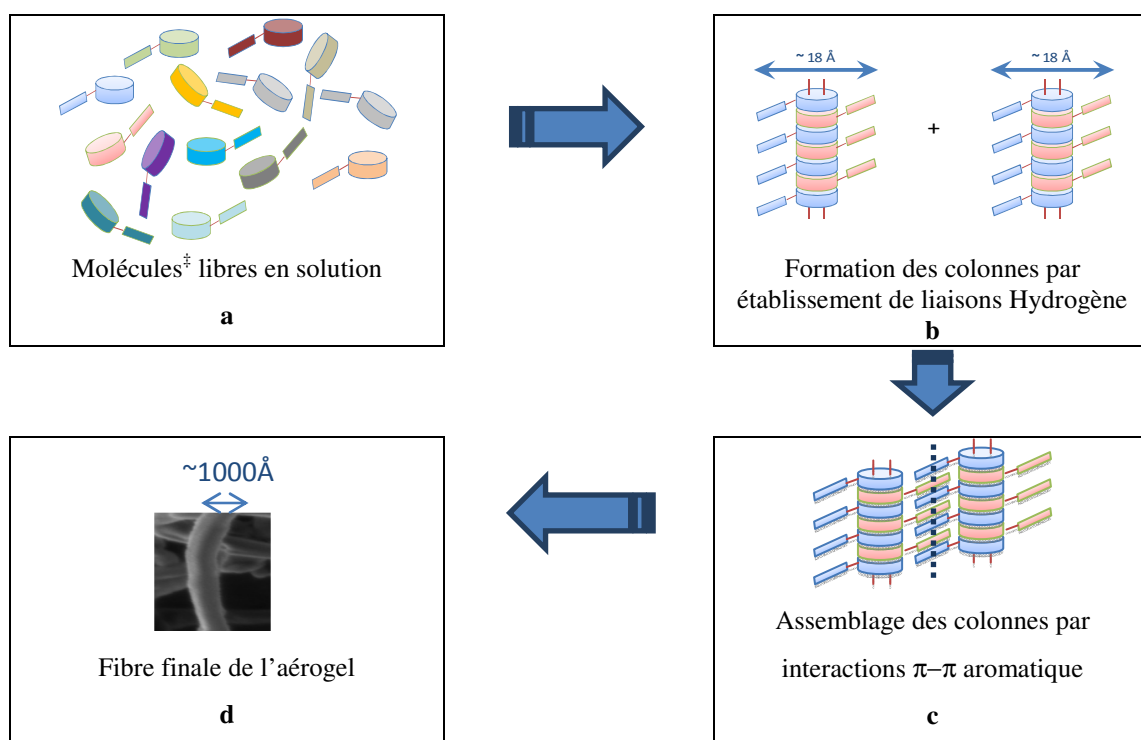


Figure 12 : Hypothèses sur le mode d'auto-assemblage des molécules de Z-Phe-NH-Napht dans le toluène conduisant au réseau fibrillaire

[‡] L'acide aminé protégé en N-terminal par le groupement Z est représenté par un cylindre (tête) et le naphtalimide par la partie rectangulaire (queue)

Les molécules de Z-Phe-NH-Napht libres (**Figure 12 a**) s'auto-assemblent dans le toluène en tête-à-queue via un réseau de liaisons hydrogène impliquant les groupements NH et CO pour conduire à la formation de colonnes (**Figure 12 b**). Ces colonnes s'assemblent par interdigitation des naphthalimides via des liaisons de type π - π aromatiques (**Figure 12 c**). Au final, le réseau tridimensionnel est composé de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 10^3Å (**Figure 12 d**). Il est à noter qu'un facteur 100 sépare la taille des molécules de gélateur (18 Å) de celle des fibres observées en microscopie électronique ($\sim 10^3 \text{Å}$). Bien que l'organisation des molécules en colonne ait été démontrée, il reste cependant une interrogation quant au mode d'assemblage des colonnes précurseurs permettant la formation des fibres, interrogation que nous allons tenter de résoudre dans le travail qui suit.

D'autre part et d'un point de vue fondamental, Li *et al.* a démontré ces deux dernières années que pour un même gélateur, la morphologie du réseau tridimensionnel peut dépendre du solvant utilisé.³⁸ Pour cette raison, il était intéressant de savoir si l'organisation moléculaire de Z-Phe-NH-Napht trouvée dans le toluène est conservée dans d'autres solvants. Compte tenu de notre objectif final, à savoir le développement industriel d'aérogels, nous avons choisi d'étudier l'organisation supramoléculaire des molécules de Z-Phe-NH-Napht à la fois dans un autre solvant aromatique, la tétraline, mais également dans le 3-pentanol qui est gélifié par notre gélateur et compatible industriellement (c.f. Partie B).

Par ailleurs, si nous nous référons à la littérature, en 1996, Weiss *et al.* publia une méthode permettant de comparer l'organisation moléculaire des états gels et monocristallin de leur gélateur de type ALS. Le résultat de cette analyse a révélé une organisation différente entre ces états.³⁹ Quelques années plus tard, il démontra une identité structurale parfaite entre les états gel et monocristallin pour des gélateurs de faible masse moléculaire à base d'urées et thio-urés.²⁷ En conséquence, pour apporter notre contribution dans la compréhension de la formation des gels, nous nous intéresserons à la comparaison de l'organisation moléculaire de la molécule Z-Phe-NH-Napht dans ses différents états : organogel, xérogel, aérogel et monocristallin.

A.II – Etude de l’influence du solvant dans l’organisation supramoléculaire des gels de Z-Phe-NH-Napht

Afin de vérifier l’influence du solvant sur l’organisation supramoléculaire de la molécule Z-Phe-NH-Napht, nous avons choisi dans cette étude de comparer la structure des gels formés dans deux solvants, la tétraline et le 3-pentanol avec celle observée antérieurement par Florent Allix dans le toluène.

La tétraline a été choisie car il s’agit d’un autre solvant aromatique mais qui permet de travailler sur des gels plus concentrés que le toluène. Le 3-pentanol quant à lui est le solvant qui sera utilisé dans la Partie B pour élaborer les aérogels.

Avant d’exposer nos résultats, nous rappellerons ceux obtenus précédemment lors des études spectroscopiques RMN et infrarouge des gels dans le toluène.

A.II.1 – Etudes des organogels de Z-Phe-NH-Napht faiblement concentrés dans le toluène : Résultats antérieurs

Dans les études antérieures, l’organisation supramoléculaire de Z-Phe-NH-Napht et Z-Leu-NH-Napht a été mise en évidence par des études spectroscopiques RMN et infrarouge menées sur des gels faiblement concentrés en gélateurs dans le toluène.⁴⁰

➤ Résultats RMN

L’étude RMN a tout d’abord démontré que ces gels étaient des gels humides.^{40,41} Ainsi, ils contiennent une certaine quantité de molécules gélatrices ou de petits agrégats en équilibre avec le réseau tridimensionnel formant le gel. Ces molécules libres ou faiblement agrégées sont des objets visibles en RMN et l’étude de leur comportement lorsqu’ils sont soumis à divers variations (température ou concentration) peut nous renseigner sur l’organisation moléculaire existante dans les fibres.^{42,43, 44}

Ainsi, la comparaison des spectres RMN ¹H d’une solution isotrope (0,05 % en masse) et d’un gel (1 % en masse) pour le dérivé de phénylalanine Z-Phe-NH-Napht dans le toluène-*d*8 (**Figure 13 a**) a montré une faible augmentation du déplacement chimique des protons H_a et H_b, respectivement de 0,06 et 0,07 ppm au passage de la solution à l’état gel. L’étude du dérivé mono-peptidique de la leucine (**Figure 13 b**) a montré quant à lui des déplacements beaucoup plus importants (0,38 ppm pour H_a et 0,27 ppm pour H_b), ce qui a permis à Florent Allix de conclure à une association des molécules gélatrices par liaisons hydrogène dans les petits agrégats et par extrapolation dans le gel. L’autre point important concerne la

morphologie du signal des protons aromatiques H_c du naphthalimide. Ces deux protons sont équivalents en solution isotrope et se présentent sous forme d'un doublet. A l'état gel, le signal évolue en deux doublets superposés, ce qui démontre une non-équivalence des deux protons H_c . Cette non-équivalence a été attribuée au blocage de la libre rotation du naphthalimide autour de la liaison N-N à l'état gel et donc à l'établissement de liaisons π - π aromatique entre le noyau naphthalimide des molécules gélatrices.

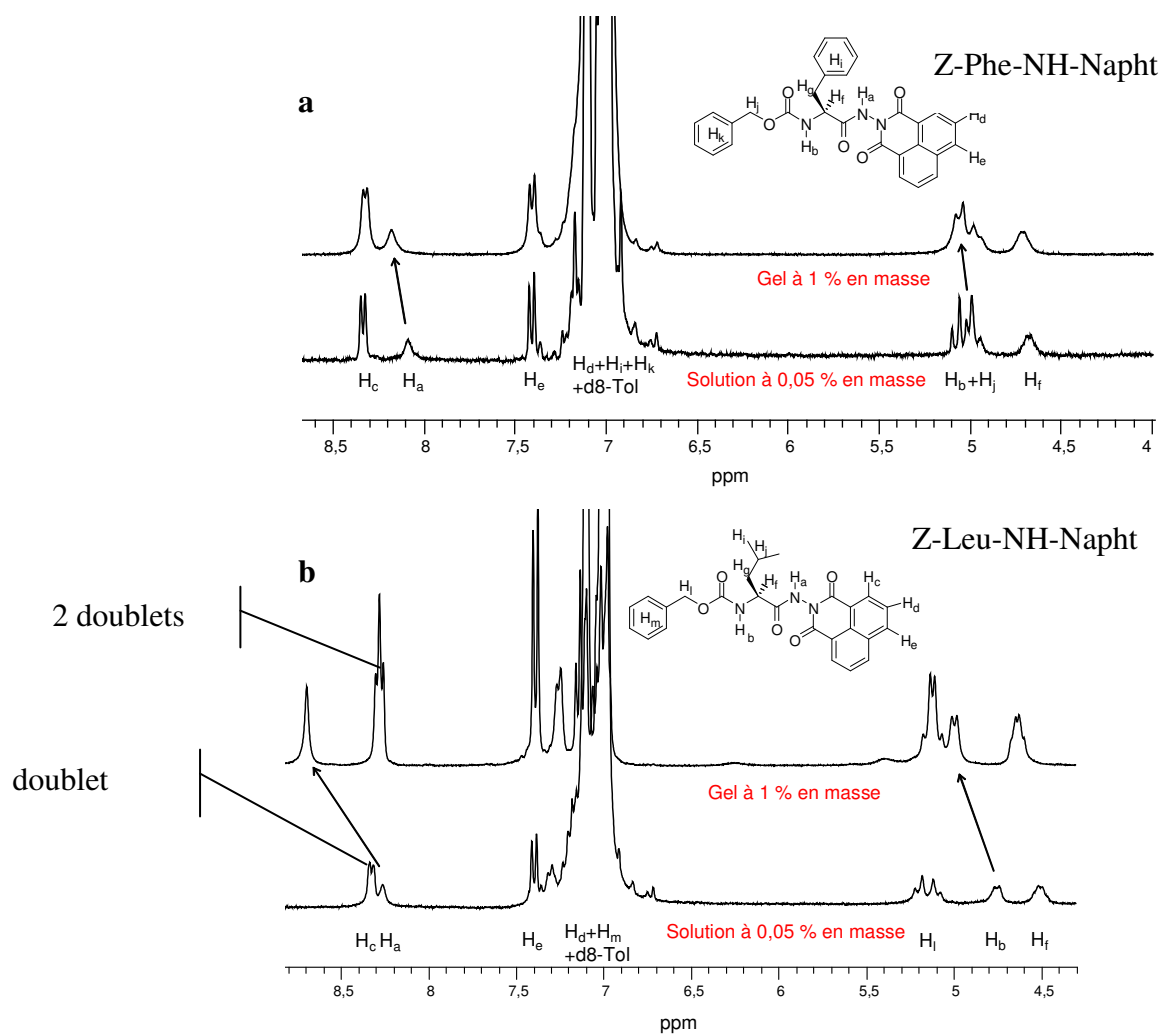


Figure 13 : Variation des déplacements chimiques de H_a et H_b et changement de morphologie du signal de H_c des molécules Z-Phe-NH-Napht (a) et Z-Leu-NH-Napht (b) à 0,05% et 1% en masse dans le toluène- d_8

Compte tenu de ces observations, une hypothèse a été émise selon laquelle le réseau tridimensionnel responsable du phénomène de gélation est lié à la mise en place de liaisons hydrogène entre les CO et les NH des molécules gélatrices conduisant à des colonnes. Ces dernières s'assembleraient entre elles par des interactions de type π - π aromatiques entre les

motifs naphthalimide. Une élaboration séquentielle de ce réseau avec tout d'abord la formation des colonnes puis leur interdigitation a été postulée. En effet, en diminuant la concentration ou en augmentant la température, le proton H_a subit un déplacement vers les champs forts uniquement après que l'équivalence des protons H_c ait été rétablie. A ce stade de l'étude, deux possibilités d'empilement des molécules de gélateur pouvaient être envisagées : tête-à-tête (**Figure 14 a**) ou tête-à-queue (**Figure 14 b**).

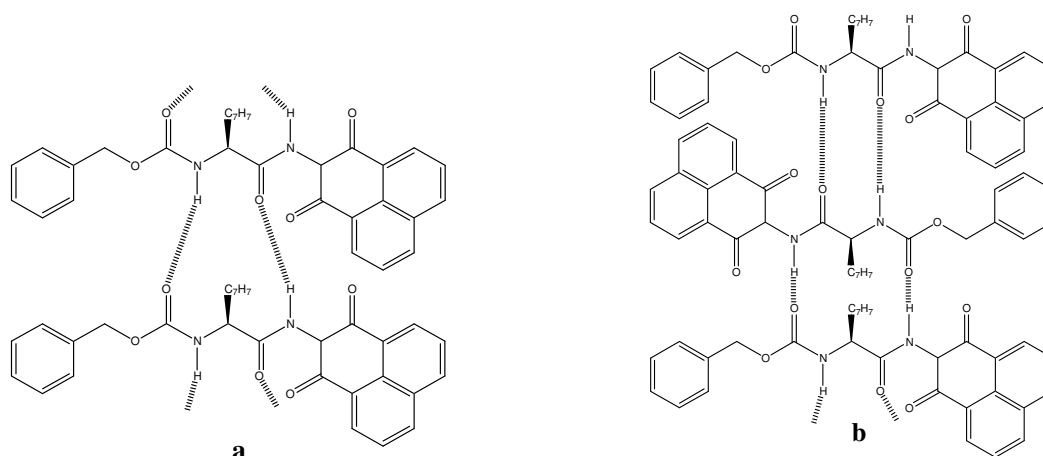


Figure 14 : Empilements des molécules de Z-Phe-NH-Napht en tête-à-tête (**a**) et tête-à-queue (**b**)

Deux éléments ont permis de trancher entre ces deux hypothèses. Tout d'abord, la coalescence des protons *ortho* du groupement naphthalimide du gélateur n'apparaît qu'à la T_g alors que la variation du déplacement des protons H_a et H_b ne se manifeste que quelques degrés au-dessus de la T_g . Les interactions de type π - π aromatique ne pouvaient donc pas exister entre les molécules d'une même colonne mais entre des gélateurs de colonnes différentes. Si l'on considère un empilement tête-à-tête des molécules gélatrices par liaisons hydrogène à l'état gel, la distance intermoléculaire entre deux molécules gélatrices (0,4-0,5 nm) apparaît faible et ne permet pas d'envisager l'interdigitation des motifs naphthalimides.

Par ailleurs, l'exploitation de l'effet overhauser par la technique de RMN deux dimensions NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) a mis en évidence l'existence de corrélations spatiales intermoléculaires^{42,45} entre les CH_2 du groupement Z et les protons aromatiques du naphthalimide, **Figure 15**, démontrant ainsi la proximité de ces groupements et donc un empilement tête-à-queue.

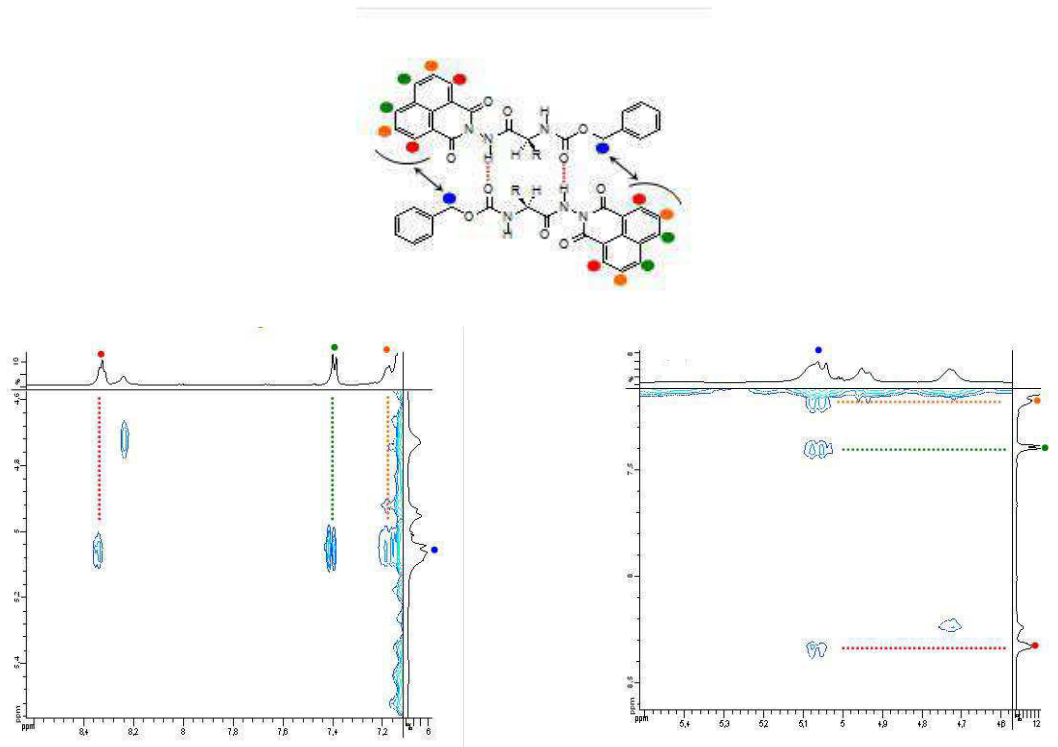


Figure 15 : Carte des corrélations NOE entre les protons de la molécule Z-Phe-NH-Napht à 1% en masse dans le toluène-*d*8

En conclusion de cette étude, le schéma d'organisation supramoléculaire **Figure 16** a pu être formulé.

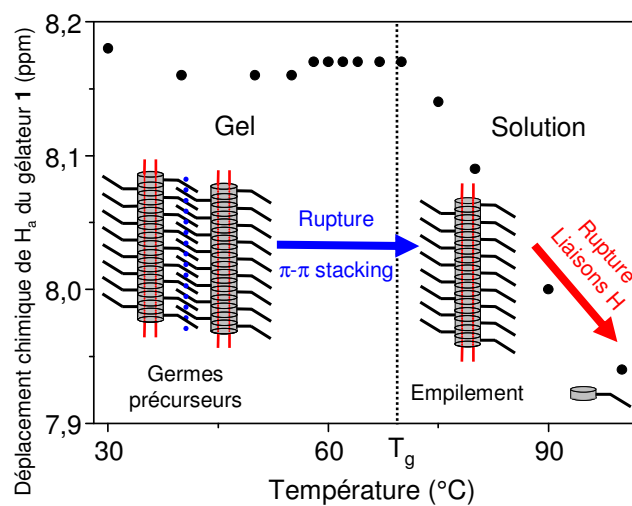


Figure 16 : Interprétation schématique de la partie visible en RMN du gel au travers du déplacement chimique $\delta(H_a)$ de Z-Phe-NH-Napht à 1% en masse dans le toluène-*d*8 au cours de la montée en température.1

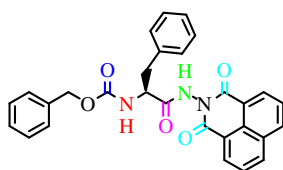
➤ Résultats infrarouge

L'implication des NH et CO des molécules gélatrices a été confirmée par une étude infrarouge. Une frontière entre les vibrateurs NH de type Amide A libres et liées par liaison hydrogène à un carbonyle est fréquemment utilisée dans la littérature.^{32,46,47} Pour les nombres d'onde des vibrateurs NH telles que $3400\text{ cm}^{-1} < \nu_{\text{NH}} (\text{cm}^{-1}) < 3500\text{ cm}^{-1}$, les NH sont dits libres, en d'autres termes, il n'y a pas présence de liaisons hydrogène. Pour les nombres d'onde des vibrateurs NH telles que $3100\text{ cm}^{-1} < \nu_{\text{NH}} (\text{cm}^{-1}) < 3400\text{ cm}^{-1}$, les N-H sont dits liés, en d'autres termes, il y a présence de liaisons hydrogène. L'augmentation vers des nombres d'onde d'environ 100 cm^{-1} pour les bandes de la zone Amide A et 15 cm^{-1} pour celles des CO de la zone Amide I sont caractéristiques d'un passage d'état lié à libre au passage de l'état gel à solution isotrope.

Les études infrarouge en variation de concentration et de température permettent de visualiser des changements d'interactions inter- ou intramoléculaires. En effet de nombreuses publications montrent qu'en fonction des deux paramètres concentration et température, des bandes d'absorption disparaissent au profit de nouvelles qui apparaissent.

L'étude du gélateur en solution isotrope dans le toluène à une concentration inférieure à la CCG (0, 17% en masse) a permis d'identifier le nombre d'onde des vibrateurs NH et CO libres. Ces valeurs sont recensées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Nombre d'onde des vibrateurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht en solution isotrope à 0,1 % en masse dans le toluène



Vibrateurs	<i>NH libres</i>	<i>NH solvatés</i>	<i>CO libres</i>	<i>CO libre</i>	<i>CO libre</i>
$\nu (\text{cm}^{-1})$	3418	3389, 3361	1717	1700	1743

Ainsi, dans la zone Amide A, nous observons une bande très large autour de 3400 cm^{-1} correspondant aux NH libres ($\sim 3418\text{ cm}^{-1}$) associée à des bandes de solvation à 3389 et 3361 cm^{-1} . Ces dernières sont caractéristiques d'interactions NH- π entre les NH des molécules et le cycle aromatique du toluène.^{1,48,49} Dans la zone Amide I, la bande d'absorption à 1743 cm^{-1}

correspondant aux carbonyles du naphthalimide, celles à 1717 cm^{-1} correspondant au carbonyle de l'uréthane et à 1699 cm^{-1} à celui de l'hydrazide.

L'analyse infrarouge d'un gel de Z-Phe-NH-Napht (0,5 % en masse dans le toluène) montre que ces mêmes bandes apparaissent à une température supérieure à la T_g . Lorsque cette solution est refroidie, on observe la formation d'un gel qui s'accompagne d'un déplacement bathochrome des bandes de la zone Amide A précitées à 3311 et 3198 cm^{-1} (**Figure 17 a et c**) et celles de la bandes Amide I originellement à 1717 , 1700 et 1743 cm^{-1} à 1705 , 1696 , 1674 et 1731 cm^{-1} (**Figure 17 b et d**). Ce phénomène est le signe de la formation de liaisons hydrogène au sein du gel.

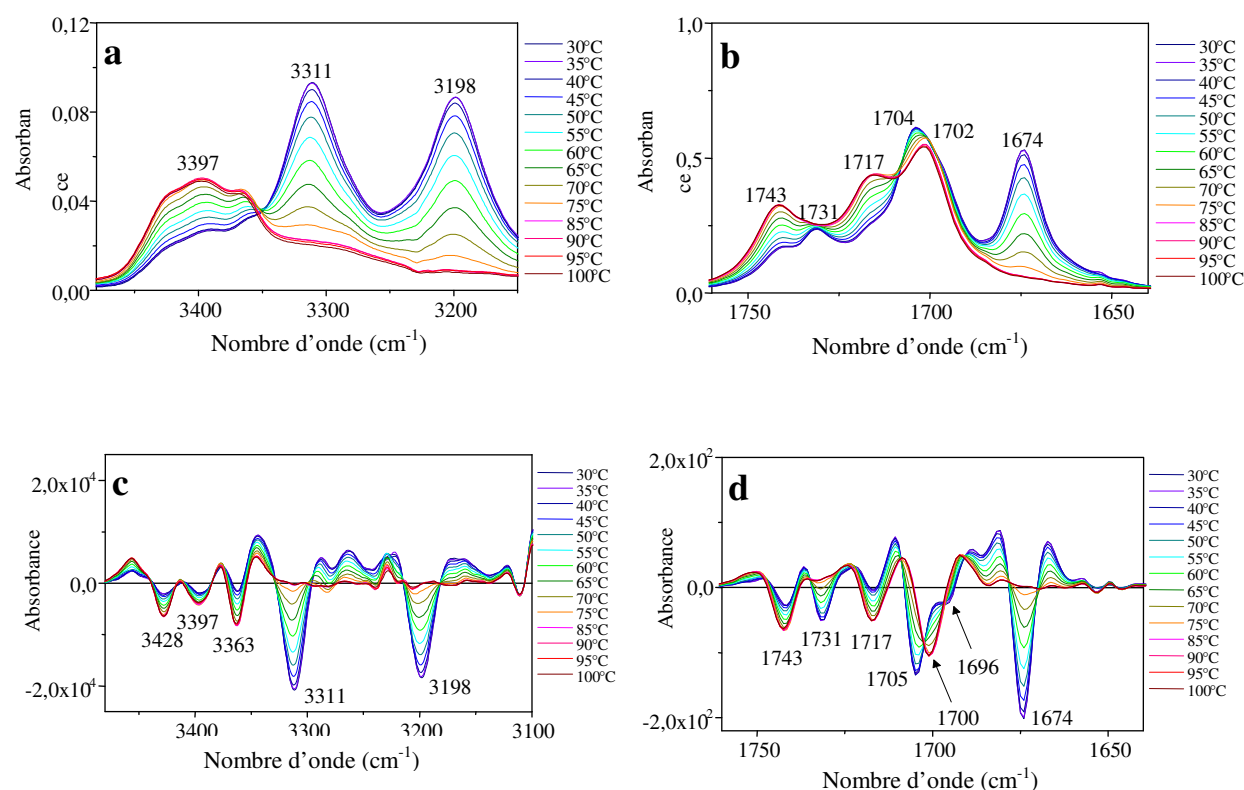


Figure 17 : Spectres IRTF directs (**a et b**) et dérivées secondes (**b et d**) correspondantes de Z-Phe-NH-Napht à 0,5% en masse dans le toluène- d_8 à différentes températures ($30\text{-}100^\circ\text{ C}$)¹

Bien que cette étude ait permis d'identifier la formation d'un réseau de liaisons hydrogène par l'observation d'un effet bathochrome de toutes les bandes NH et CO, les spectres présentent de multiples bandes et ne permettent pas l'attribution précise des vibrateurs. Cette complexité semble liée à la faible concentration des gels étudiés (0,5 % en masse) qui présentent encore un grand nombre de molécules libres dans le gel.

Avant de démarrer une étude comparative avec d'autres solvants, il nous a paru important d'étudier des gels plus concentrés dans le toluène, limitant ainsi la proportion de molécules à l'état libre et donc de s'affranchir des bandes parasites correspondantes.

A.II.2 - Etudes des organogels de Z-Phe-NH-Napht concentrés dans le toluène

Afin d'étudier l'impact de la concentration sur l'allure des spectres IR nous avons tout d'abord analysé les spectres infrarouge normalisés d'organogels à 0,5 %, 1 %, 2 % et 3 % en masse dans le toluène à 25°C (**Figure 18**).

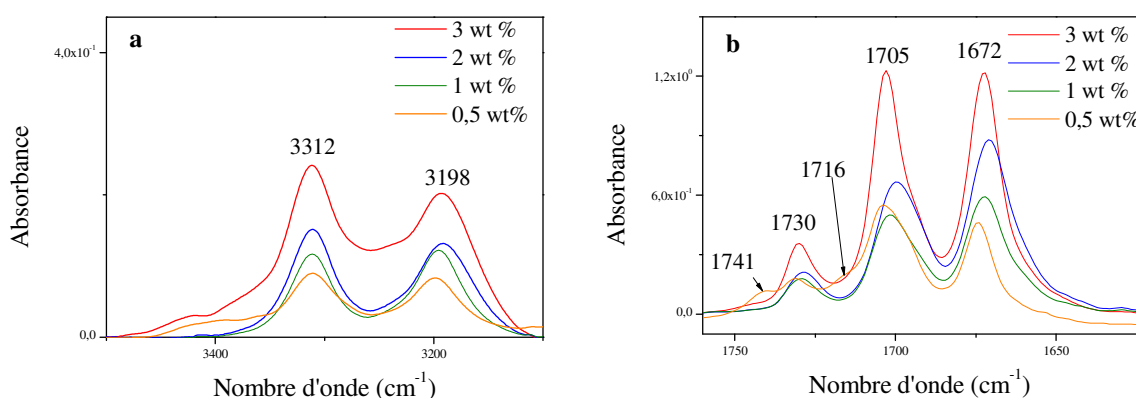
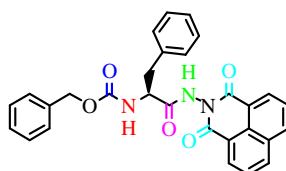


Figure 18 : Spectres IRTF directs (a et b) normalisés de Z-Phe-NH-Napht à 0,5 %, 1 %, 2 % et 3 % en masse dans le toluène à 25° C

Comme nous l'avions prévu, les spectres infrarouge des gels à 1, 2 et 3% sont simplifiés par rapport à celui obtenu précédemment à 0,5%, **Figure 18**. Au-dessus de 1%, dans la zone des carbonyles, seules trois bandes subsistent : celles à 1672, 1705 et 1730 cm^{-1} . Elles peuvent être attribuées respectivement aux vibreurs CO de l'hydrazide, de l'uréthane et du naphtalimide (**Tableau 3**). Nous retrouvons les deux bandes liées des vibreurs NH à vers 3312 et 3198 cm^{-1} .

Tableau 3 : Attribution des nombres d'onde aux vibreurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht à 3% en masse dans le toluène- d_8



Vibreurs	NH	NH	CO	CO	CO
ν (cm^{-1}) à l'état gel	3312, 3198		1705	1672	1731

Ces dernières analyses permettent de clarifier le paysage au niveau des carbonyles mais ne mènent pas à l'attribution des bandes de la zone Amide A aux vibrateurs NH. Afin de résoudre ce problème, nous avons marqué à l'azote 15 l'azote de l'uréthane. Le nombre d'onde étant inversement proportionnel à la masse réduite des atomes liés par liaison covalente, le remplacement d'un azote ^{14}N par son isotope ^{15}N devrait entraîner un déplacement bathochrome des bandes de vibration des NH d'un minimum de 5 cm^{-1} .^{50, 51} Nous avons synthétisé notre gélateur monomarké à l'azote 15 (**Figure 19**) en suivant la même voie de synthèse qu'avec l'acide aminé de phénylalanine non-marqué décrite dans la Partie expérimentale, mais à partir de l'acide aminé marqué à l'azote 15.

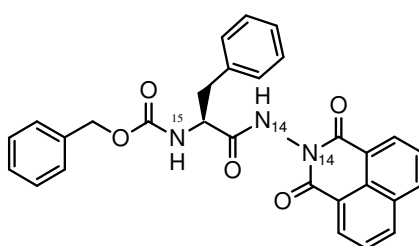


Figure 19 : Formule du gélateur Z-Phe- ^{15}N H-Napht monomarké

Les spectres infrarouge des gels de Z-Phe-NH-Napht monomarké à l'azote 15 et non-marqué à 3 % en masse dans le toluène à 25°C sont regroupés et comparés dans la **Figure 20**.

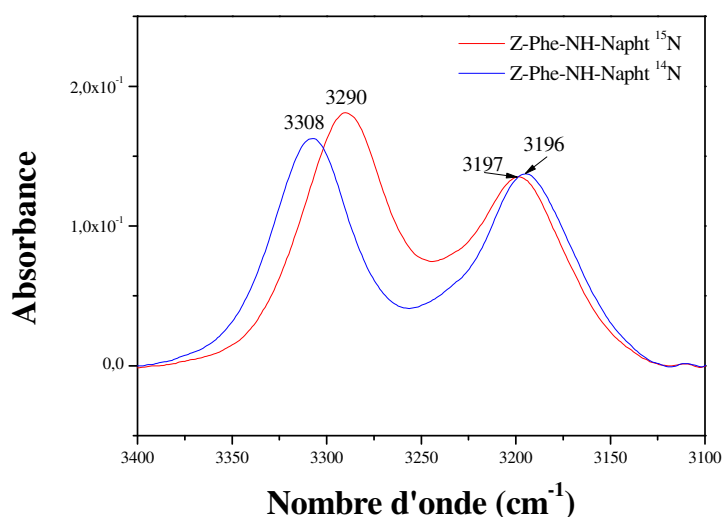
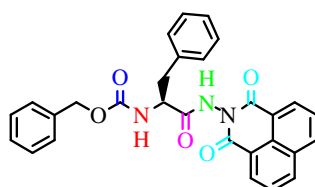


Figure 20 : Spectres IRTF directs non-normalisés du gélateur Z-Phe-NH-Napht monomarké à l'azote 15 et non-marqué à 3 % en masse dans le toluène à 25°C

Toutes choses étant égales par ailleurs, on remarque que le vibreur à 3290 cm^{-1} du composé possédant un atome d'azote 14 subit un effet bathochrome de 18 cm^{-1} lorsque cet atome est remplacé par son isotope à l'azote 15. Nous pouvons alors attribuer sans ambiguïté le vibreur NH de l'uréthane à 3308 cm^{-1} et celui de l'hydrazide à 3197 cm^{-1} .

Cette étude a permis de compléter l'attribution des bandes infrarouge NH et CO de la Z-Phe-NH-Napht dans le toluène-*d*8, bandes dont les nombres d'onde sont répertoriés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Attribution des nombres d'onde des vibreurs NH et CO liées de Z-Phe-NH-Napht en phase gel dans le toluène-*d*8 à 25°C



Vibreur	NH	NH	CO	CO	CO
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{) à l'état gel}$	$\sim 3310^\S$	$\sim 3195^\S$	1705	1672	1731

Les vibreurs NH liés correspondants au NH de l'uréthane et à celui de l'hydrazide présentent une bande respectivement vers 3310 cm^{-1} et 3195 cm^{-1} . Les vibreurs CO liés correspondant aux carbonyles de l'uréthane, de l'hydrazide et du naphthalimide présentent une bande respectivement à 1705 , 1672 et 1731 cm^{-1} .

A.II.3 – Etude du gélateur organique Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline

Dans ce nouveau système gélateur/solvant aromatique, la concentration critique de gélation a été déterminée dans une étude antérieure à $0,18\%$ en masse.¹

Faute de pouvoir se procurer de la tétraline deutérée, nous n'avons pas pu réaliser une étude RMN du gélateur dans ce solvant. Une étude en spectroscopie infrarouge à des concentrations inférieures à la CCG (solution) a été menée afin d'identifier et de comparer la fréquence et l'intensité des vibreurs NH et CO libres dans ce solvant vis-à-vis du toluène. Les résultats sont représentés **Figure 21** et l'étude comparative est résumée dans le **Tableau 5**.

[§] Valeur moyenne

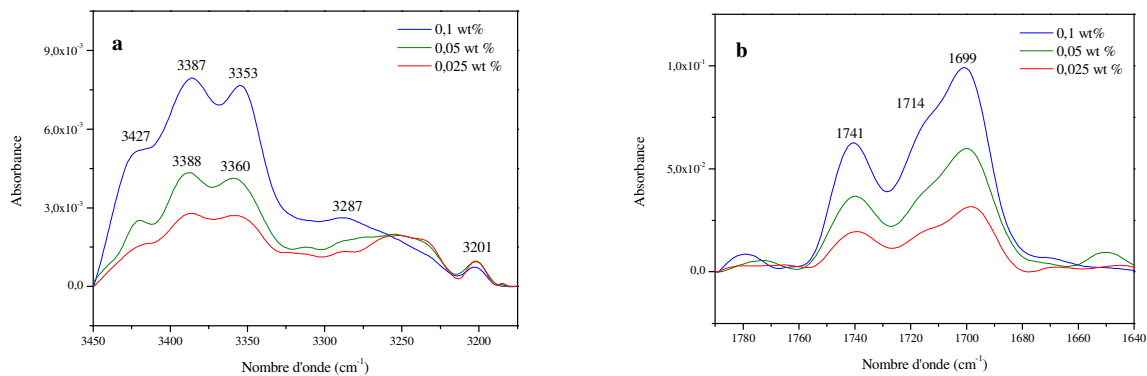
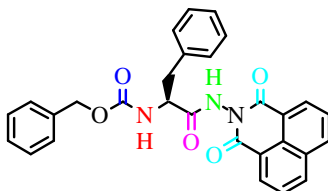


Figure 21 : Spectres IRTF directs (a et b) non-normalisés de Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline en solution à 0,025 % en masse, 0,05 % en masse et 0,1 % en masse à 25° C

Tableau 5 : Comparaison des nombres d'onde des vibrateurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht à des concentrations inférieures à la CCG dans le toluène et la tétraline à 25° C



<i>Vibrateurs</i>	NH	NH	CO	CO	CO
ν (cm ⁻¹) en solution isotrope dans le toluène	3418, 3389, 3361		1717	1700	1743
ν (cm ⁻¹) en solution isotrope dans la tétraline	3427, 3387, 3353		1714	1699	1741

Les spectres enregistrés dans la tétraline pour des solutions à 0,025 %, 0,05 % et 0,1 % en masse montrent trois bandes d'absorption dans la région Amide A à 3427, 3387 et 3353 cm⁻¹ (**Figure 21 a et b**) et trois bandes dans la région Amide I (**Figure 21 b et d**) situées à 1741, 1714 et 1699 cm⁻¹. Le tableau ci-dessus met en évidence une similitude de fréquence de vibration des NH et CO que ce soit dans le toluène ou dans la tétraline. Comme observé dans le cas du toluène, nous voyons dans la tétraline la présence de bandes NH à des valeurs inférieures à 3400 cm⁻¹ qui s'explique par l'établissement d'interactions de type NH- π entre les molécules de gélateur et les molécules de solvant.^{48,49}

Les études dans le toluène nous ont montré qu'à de trop faibles concentrations le gel n'est pas complet, c'est-à-dire que l'intégralité des molécules n'est pas intégrée au réseau fibrillaire. Nous avons donc réalisé une étude afin de déterminer la concentration minimale

dans la tétraline pour l'obtention d'un gel présentant des signaux infrarouge simplifiés. Les spectres des organogels à 4 %, 1 % et 0,5 % sont présentés **Figure 22**.

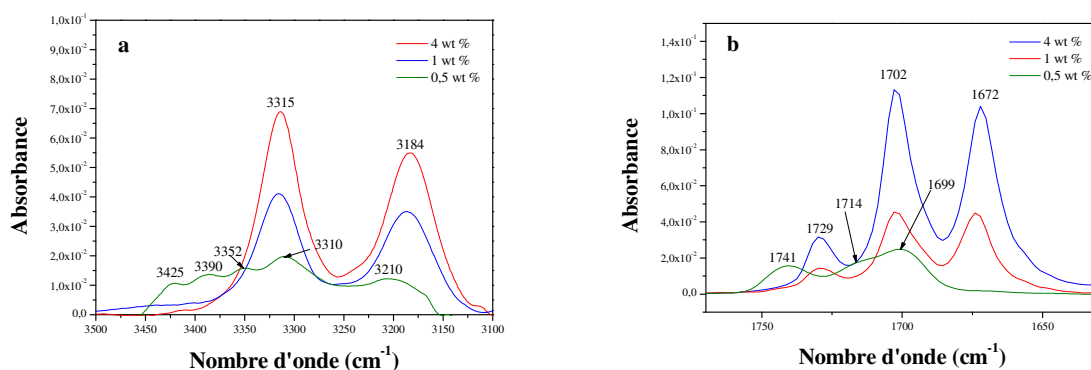
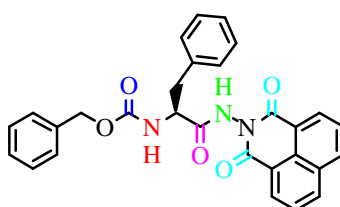


Figure 22 : Spectres IRTF direct (a et b) non-normalisés de Z-Phe-NH-Napht à 4 % (rouge), 1 % (bleu) et 0,5 % (vert) en masse dans la tétraline à 25° C

Dans la zone Amide A, nous pouvons observer deux profils différents. Le premier qui concerne l'organogel à 0,5% en masse de gélateur présente cinq bandes à 3425, 3390, 3352, 3310 et 3210 cm^{-1} . Le deuxième qui regroupe les deux organogels plus concentrés à 1 % et 4 % présente deux bandes bien distinctes à 3315 et 3184 cm^{-1} . Dans la zone Amide I, les bandes à 1702, 1672 et 1729 cm^{-1} sont communes aux deux systèmes concentrés alors que l'organogel à 0,5 % en masse présente également des bandes à 1714, 1699 et 1741 cm^{-1} caractéristiques des systèmes libres. Nous sommes donc en présence d'une superposition de bandes liées et libres à 0,5 % en masse. En conséquence, l'étude infrarouge de Z-Phe-NH-Napht en phase gel dans la tétraline nécessite une concentration massique minimale en gélateur de 1 % pour une attribution claire des bandes d'absorption. Le **Tableau 6** récapitule les bandes infrarouge de Z-Phe-NH-Napht en phase gel dans la tétraline.

Tableau 6 : Attribution des nombres d'onde aux vibreurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht en phase gel à 4 % dans la tétraline à 25°C



Vibreurs	NH	NH	CO	CO	CO
ν (cm^{-1}) à l'état gel	3315	3184	1702	1672	1729

Nous avons ensuite confronté les spectres d'organogels à 4 % en masse de gélateur dans la tétraline à celui de toluène à 3 %. Les spectres issus de cette étude sont représentés **Figure 23** et les nombres d'onde comparés dans le **Tableau 7**.

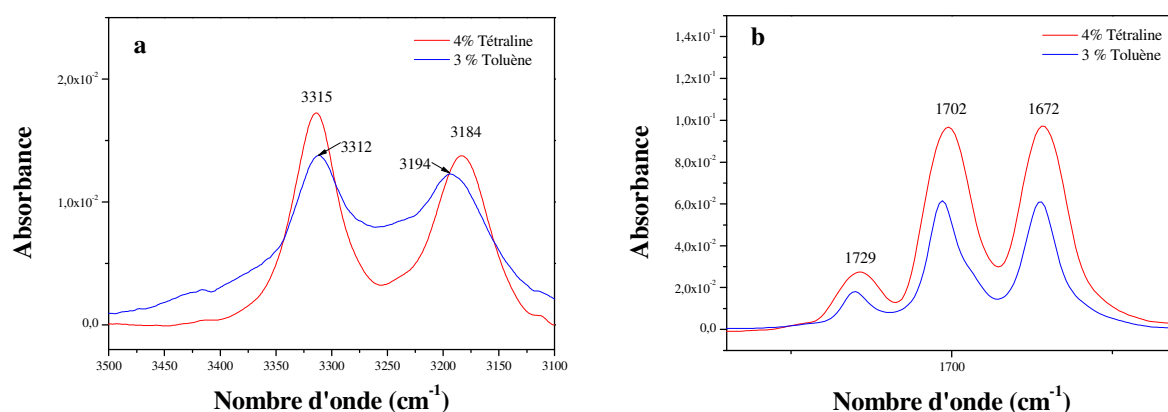


Figure 23 : Spectres IRTF directs (a et b) non-normalisés d'un organogel de Z-Phe-NH-Napht à 4 % en masse dans la tétraline et à 3 % en masse dans le toluène à 25° C.

Tableau 7 : Comparaison des nombres d'onde des vibrateurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht en phase gel à 4 % dans la tétraline et à 3 % dans le toluène à 25° C.

Vibrateurs	NH	NH	CO	CO	CO
ν (cm ⁻¹) à l'état gel dans la tétraline	3315	3184	1702	1672	1729
ν (cm ⁻¹) à l'état gel dans le toluène	3312	3194	1702	1672	1729

Le gel à 4 % en masse de Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline présente deux bandes dans la zone Amide A, **Figure 23 a**, une à 3315 cm⁻¹ et l'autre à 3184 cm⁻¹ contre 3312 et 3194 cm⁻¹ dans le toluène. Nous pouvons donc attribuer la bande à 3315 cm⁻¹ au NH de l'uréthane et l'autre à 3184 cm⁻¹ est attribuée par défaut à celui de l'hydrazide. Dans la zone Amide I, **Figure 23 b**, il y a trois bandes 1729, 1702 et 1672 cm⁻¹ pour les deux solvants. Les vibrateurs CO de la zone Amide I sont parfaitement identiques entre toluène et tétraline. Nous observons en revanche un décalage de 10 cm⁻¹ entre les bandes à 3184 et 3194 cm⁻¹ respectivement dans le toluène et la tétraline. Nous ne sommes pas parvenus déterminer l'origine de ce décalage.

En somme, les interactions entre les molécules du gélateur organique Z-Phe-NH-Napht sont similaires dans le toluène et dans la tétraline : NH et CO sont liés par liaisons hydrogène intermoléculaires. Les données à notre disposition à ce moment de l'étude ne

permettent pas de conclure sur le mode d'empilement moléculaire tête-à-tête ou tête-à-queue du gélateur Z-Phe-NH-Napht.

A.II.4 – Etude du gélateur organique Z-Phe-NH-Napht dans le 3-pentanol

Comme nous l'avons déjà signalé, le 3-pentanol a été choisi pour sa compatibilité avec une production industrielle, point qui sera détaillé dans la Partie B. Ce solvant gélifie au contact de Z-Phe-NH-Napht et la concentration critique de gélification dans cet alcool a été déterminée à 0,7 % en masse.

Nous n'avons pas pu réaliser d'étude RMN faute de se procurer du 3-pentanol deutéré. En infrarouge, le caractère alcoolique de ce solvant fait apparaître des bandes des vibreurs OH dans la zone d'étude des vibreurs NH que nous voulons exploiter.⁵² Pour cette raison, seule la zone Amide I fera l'objet d'une analyse détaillée.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude infrarouge en concentration du gélateur dans le solvant alcoolique. Les spectres à 0,1 %, 0,7 %, 1 %, 4 % et 15 % en masse sont présentés **Figure 24**.

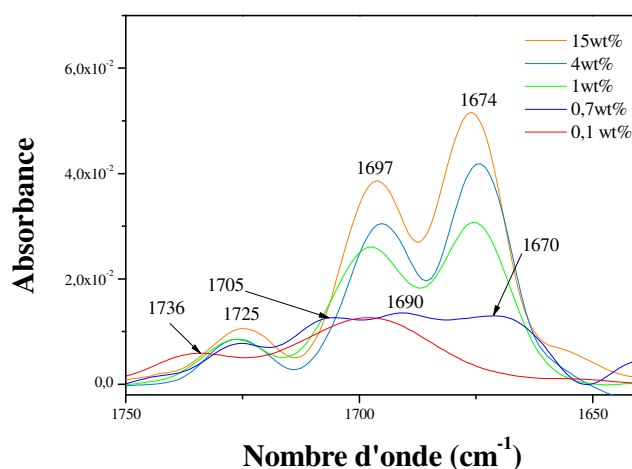
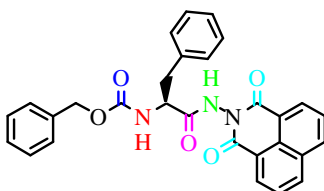


Figure 24 : Spectres IRTF direct normalisés de Z-Phe-NH-Napht à 15%, 4 %, 1 % et 0,7 % en masse et solution 0,1 % en masse le 3-pentanol à 25° C

Nous voyons qu'en dessous de la CCG, la molécule de Z-Phe-NH-Napht présente deux bandes dans la zone Amide I à 1736 cm^{-1} et une autre très large 1697 cm^{-1} . A la CCG, nous pouvons voir que le spectre présente des bandes à 1725, 1705, 1690, 1670 cm^{-1} . Au-dessus d'une concentration à 1 % en masse de gélateur dans le 3-pentanol, le spectre est simplifié et présente alors trois bandes à 1725, 1697, 1674 cm^{-1} . La bande présente en solution

isotrope vers 1670 cm^{-1} n'existe plus en phase gel. Il s'agit probablement d'une bande de solvation due à la présence d'interactions de type liaisons hydrogène entre les groupements OH du solvant et les carbonyles du gélateur en solution.^{10,53} Les bandes des vibreurs carbonyle du naphthalimide libres de rotation autour de la liaison N-N en solution isotrope présentent une bande bien définie à 1725 cm^{-1} en phase gel. Celles de l'uréthane et de l'hydrazide comprises dans la très large bande située vers 1697 cm^{-1} en solution isotrope sont dissociées en deux bandes distinctes en phase gel à 1697 et 1674 cm^{-1} respectivement. Les nombres d'onde des des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht dans le 3-pentanol sont résumés et attribuées par comparaison avec celles des gels obtenus dans le toluène et la tétraline dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Comparaison des nombres d'onde des vibreurs CO de Z-Phe-NH-Napht en solution dans la tétraline, le toluène et le 3-pentanol à 25° C .



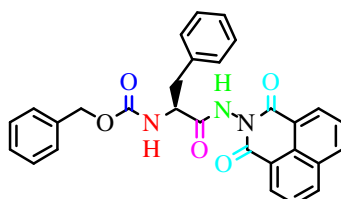
<i>Etat/Solvant</i>	Nombre d'onde ν (cm^{-1}) des vibreurs		
	<i>CO</i>	<i>CO</i>	<i>CO</i>
Etat solution isotrope/tétraline	1714	1699	1741
Etat solution isotrope/toluène	1717	1700	1743
Etat solution isotrope/3-pentanol	1736, 1697, 1670		
Etat gel/tétraline	1702	1672	1729
Etat gel/toluène	1702	1672	1729
Etat gel/3-pentanol	1697	1674	1725

Selon l'analyse de la zone Amide I, le gel de Z-Phe-NH-Napht dans le 3-pentanol présente des bandes à des nombres d'ondes proches de ceux obtenus dans les solvants aromatiques.

A.II.5 – Conclusion sur l’influence du solvant sur l’organisation supramoléculaire du gélateur Z-Phe-NH-Napht dans le toluène, la tétraline et le 3-pentanol

Grâce aux études par spectroscopie infrarouge menées, nous avons pu attribuer les bandes de la molécule Z-Phe-NH-Napht en phase gel dans le toluène et la tétraline. Compte tenu du caractère alcoolique du 3-pentanol, seuls les vibreurs CO ont été identifiés dans ce solvant. La comparaison des nombres d’ondes associés à ces vibreurs en solution isotrope et à l’état gel permet de mettre en évidence un effet bathochrome caractéristique d’une association par liaison hydrogène. Les spectres dans les solvants aromatiques sont très semblables mis à part un décalage hypsochrome du vibreur NH en alpha du naphtalimide dans la tétraline. La zone Amide I est comparable dans les trois solvants. Les nombres d’onde de Z-Phe-NH-Napht dans les états solution isotrope et gel dans le toluène, la tétraline et le 3-pentanol à 25° C sont répertoriés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Nombres d’onde des vibreurs NH et CO de Z-Phe-NH-Napht en solution isotrope à des concentrations inférieures aux CCG et en phase gel à des concentrations supérieures à 1% en masse dans la tétraline, le toluène et le 3-pentanol 25° C.



Etat/Solvant	Nombre d’onde des vibreurs				
	NH	NH	CO	CO	CO
Etat solution isotrope/toluène	3418 3389, 3361		1717	1700	1743
Etat solution isotrope/tétraline	3427 3387, 3353		1714	1699	1741
Etat solution isotrope/3-pentanol	N.C.**		1736, ~1697		
Etat gel/toluène	3312	3194	1702	1672	1729
Etat gel/tétraline	3315	3184	1703	1671	1728
Etat gel/3-pentanol	N.C.**	N.C.**	1697	1674	1726

** Non Communiqué car interférence du solvant dans cette zone spectrale

Bien qu'il n'ait pas été possible de réaliser les spectres RMN dans la tétraline et dans le 3-pentanol, ces résultats semblent indiquer une organisation supramoléculaire comparable dans les trois solvants. Aucun élément à ce stade de l'étude ne permet cependant de l'affirmer. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la formation de liaisons hydrogène peut conduire à deux modes d'empilement, tête-à-tête ou tête-à-queue qui pourrait tout à fait produire les mêmes spectres infrarouge.

A.III – Etude comparative des différents états de Z-Phe-NH-Napht

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, certaines molécules gélatrices s'auto-structurent de façons différentes en fonction de l'état dans lequel elles se trouvent.^{38,54} Au cours de cette thèse nous avons pu obtenir la molécule Z-Phe-NH-Napht dans cinq états différents. Nous les avons regroupés dans la **Figure 25**. Nous distinguons deux groupes liés à la présence ou à l'absence de solvant. En présence de solvant la molécule Z-Phe-NH-Napht peut exister soit en solution isotrope soit sous forme d'organogel. Lorsque le solvant est extrait, trois états peuvent exister en fonction du mode de séchage utilisé : monocristal, aérogel et xérogel.

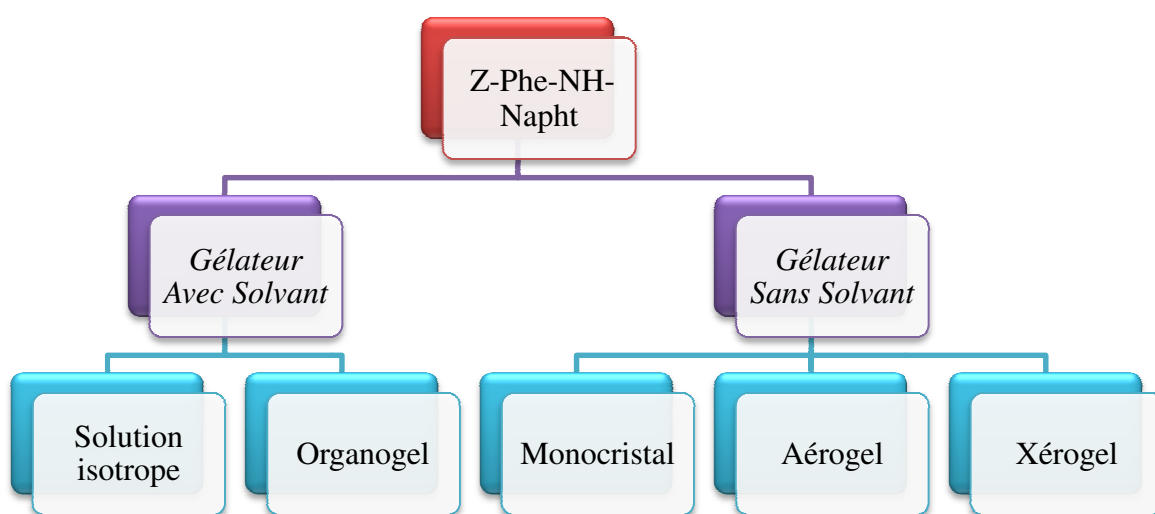


Figure 25 : Différents états de la molécule Z-Phe-NH-Napht

Le but des travaux décrits dans cette partie est double :

- Les études RMN et infrarouge réalisées sur les organogels ont permis de mettre en évidence à l'échelle moléculaire une organisation tête-à-queue des molécules gélatrices formant des colonnes qui, par interactions de type π - π aromatique, s'imbriquent entre elles. Nous voulions savoir si ce type d'organisation était conservé quelque soit le mode de séchage utilisé.
- Nous voulions également compléter notre étude et tenter de comprendre comment les fibres constituant le réseau tridimensionnel pouvaient se former à partir des colonnes mises en évidence à l'échelle moléculaire.

Nous allons dans un premier temps revenir sur la description physique de ces états puis nous nous intéresserons aux techniques existantes permettant de caractériser ces états à différentes échelles.

A.III.1 – Description des états du gélateur

➤ **Les états du gélateur en présence de solvant**

○ **La solution isotrope**

Le premier état déjà exploité dans ce manuscrit est la solution isotrope. Une solution peut se définir comme étant un liquide homogène résultant du mélange d'un ou de plusieurs solutés et d'un liquide (le solvant), en quantité substantielle. Le terme isotrope se rapporte à un corps dont les propriétés ne dépendent pas de la direction considérée.⁵⁵ Il s'agit donc de l'état qui résulte de la mise en solution du gélateur dans un solvant et pour lequel les molécules de gélateur sont indépendantes les unes des autres et ne présentent pas d'organisation particulière à longue distance.⁵⁶ Le système est désordonné et les molécules sont considérées comme libres et isolées en solution. Dans le cas de notre étude la molécule de Z-Phe-NH-Napht existe à l'état isotrope lorsqu'elle est placée dans un solvant à une concentration inférieure à la CCG ou lorsqu'un gel est placé à une température supérieure à la T_g .

○ **L'organogel**

L'organogel a déjà été défini dans le paragraphe A.I. Pour résumer c'est un gel avec solvant (GAS). Il se compose d'un solvant organique emprisonné par un réseau tridimensionnel solide. La cohésion du réseau peut se faire par liaisons covalentes ou liaisons faibles. Les organogels étudiés ici sont obtenus à partir de molécules organiques de faible masse moléculaire, ce sont donc des gels physiques. La technique d'obtention de ces gels est simple. Une quantité suffisante de poudre de gélateurs est solubilisée à chaud dans un volume donné de solvant afin d'atteindre après dissolution une concentration supérieure à la concentration critique de gélation (CCG). Le retour à température ambiante conduit à l'immobilisation du solvant. L'organogel est défini par sa concentration critique de gélation (CCG), sa température de transition sol-gel (T_g) et également par ses propriétés visco-élastiques qui vont dépendre à la fois de la nature des molécules gélatrices et des solvants gélifiés. D'un point de vue physique, ils se comportent comme un solide et doivent donc

présenter en rhéologie un module de perte $G''(\omega)$ très inférieur au module élastique $G'(\omega)$.^{57, 58, 59}

Le caractère solide, au sens physique du terme, des gels étudiés a pu être confirmé par des analyses en rhéologie réalisée dans les études antérieures.^{1,60} Dans la **Figure 26** on peut constater que le module de perte $G''(\omega)$ très inférieur au module élastique $G'(\omega)$ lorsque la température est inférieure à la T_g . On s'aperçoit que l'ordre entre G' et G'' s'inverse au delà de la T_g .^{57,58,59,60}

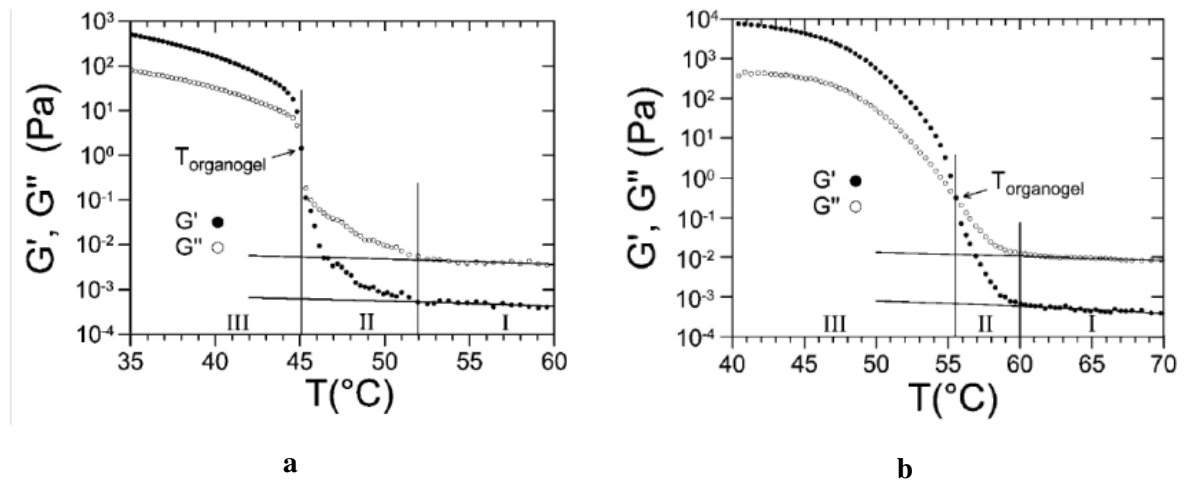


Figure 26 : Evolution des $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ d'un gel à 0,5 % en masse dans le toluène (a) et à 1 % en masse dans la tétraline (b) en fonction de la température et pour une fréquence constante de 1 Hz.⁶⁰

Une étude plus approfondie réalisée à l'Institut Charles Sadron par l'équipe de Philippe Martinoty a cependant révélé que les gels faiblement concentrés ne répondaient pas stricto sensu aux critères rhéologiques des gels physiques mais à ceux des suspensions colloïdales bloquées.⁶⁰ En effet, les organogels formés à partir de faibles concentrations massiques dans toluène et tétraline présentent un comportement du module de cisaillement en fréquence différent de celui des gels physiques conventionnels au point de transition liquide-gel. Le comportement attendu tendrait à ce que G' soit égal à G'' et que ces deux paramètres soient indépendants de la fréquence. Cependant, dans le cas qui nous concerne, **Figure 27**, G'' augmente avec la fréquence d'où le qualificatif de suspensions colloïdales bloquées.⁶⁰

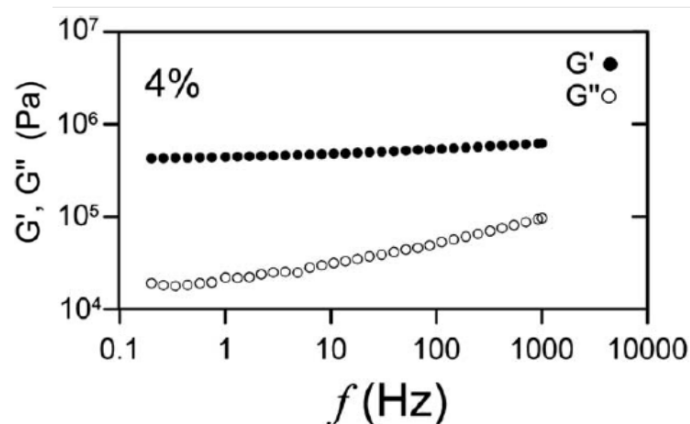


Figure 27 : Variation de $G'(f)$ et $G''(f)$ en fonction de la fréquence pour un organogel de Z-Phe-NH-Napht à 4 % en masse dans la tétraline à 25° C.⁶⁰

La différence subtile entre suspension colloïdale bloquée et gel physique ne remet pas en cause le caractère solide de nos gels et nous employons le terme «gel» pour désigner les organogels et ses états dérivés.

➤ **Les états du gélateur sans solvant**

○ **Les monocristaux**

La molécule de Z-Phe-NH-Napht peut aussi se trouver à l'état **monocristallin**. Un monocristal est composé lui d'un seul arrangement périodique du même motif.

Des monocristaux ont pu être obtenus par dissolution d'une faible quantité de poudre de Z-Phe-NH-Napht, dans le méthanol puis évaporation lente du solvant à l'air libre.

○ **Les xérogels**

Le gélateur Z-Phe-NH-Napht peut se décliner sous deux formes de **gels sans solvant (GSS)** : **Xérogel** et **Aérogel** dont la texture dépend du mode d'extraction de la composante liquide des organogels décrits auparavant.⁵

L'élimination du solvant organique est basée sur l'exploitation de certaines propriétés thermodynamiques, telles que celles qui sont indiquées dans les diagrammes de phase dont un exemple est présenté **Figure 28**.

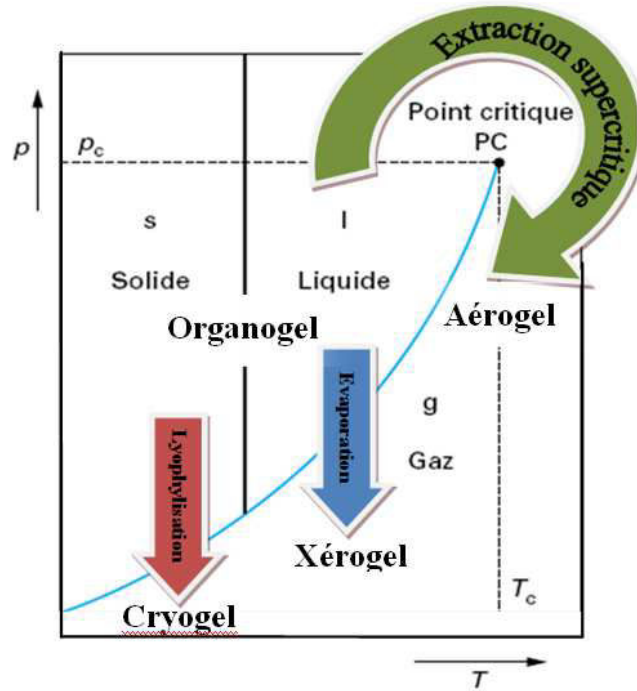


Figure 28 : Principes d'élimination du solvant par exploitation du diagramme d'un corps pur⁶¹

Le mode de séchage le plus simple est l'évaporation à l'air libre ou sous vide qui conduit au **Xérogel**.

Cela se traduit thermodynamiquement par une vaporisation, c'est-à-dire le passage de la phase liquide à la phase gaz à pression atmosphérique ou réduite. Ce mode de séchage est basé sur la différence entre la pression de vapeur saturante du solvant liquide et la pression partielle de l'environnement. La contrainte majeure de cette méthode repose sur la valeur de la pression de vapeur saturante : si elle est trop faible, cette méthode nécessite un niveau de vide extrêmement poussé pour augmenter l'évaporation et éviter de trop grandes durées de séchage.

L'utilisation de cette méthode de séchage aux GAS génère la formation de ménisques entre les surfaces des objets de structure, en d'autres termes, au sein de la porosité du matériau. Il en résulte l'apparition de fortes tensions à la surface de ces ménisques ainsi qu'au niveau des lignes de contact liquide-solide-gaz (contraintes capillaires). L'application de ces forces tend alors à faire se rapprocher les parois solides comme l'illustre la **Figure 29**.^{62,63} En conséquence, l'extraction du solvant s'accompagne d'une forte diminution irréversible du volume et de la disparition des espaces occupés par le solvant dans l'organogel.^{64, 65, 66}

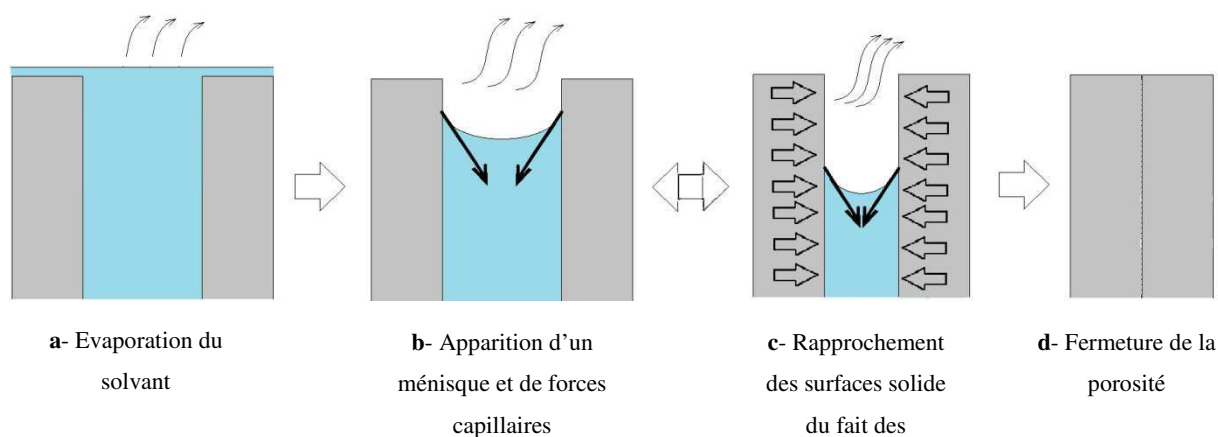


Figure 29 : Schéma représentatif des forces capillaires exercées durant le séchage par évaporation du solvant

Dans notre cas, lorsque le solvant utilisé pour faire l'organogel est fortement volatil, comme le toluène, le xérogel se fait par évaporation du solvant à pression atmosphérique. Dans le cas de l'utilisation de la tétraline, il faut augmenter la surface d'échange avec l'air, diminuer l'épaisseur de l'échantillon au maximum et réduire la pression atmosphérique. Le gel est donc chauffé afin de le liquéfier puis il est réparti en fine couche qui gélifie au fur et à mesure du refroidissement du système. Le solvant est ensuite évaporé sous vide pour conduire au **Xérogel** (c.f. exemples **Figure 30**).

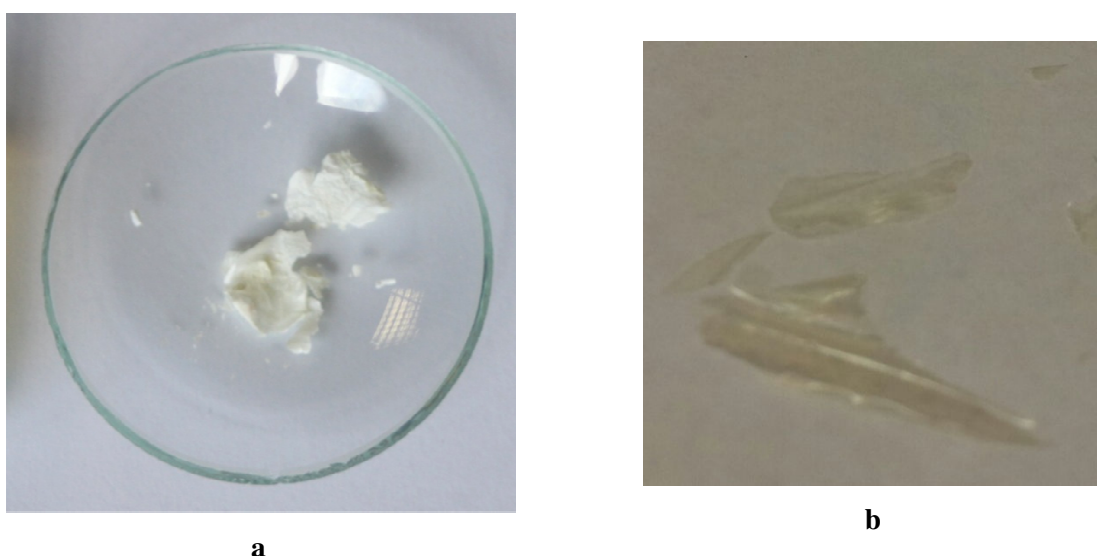


Figure 30 : Xérogels de Z-Phe-NH-Napht dans le toluène à 3 % en masse (a) et dans la tétraline à 4 % en masse (b)

○ Les aérogels

Un aérogel est un matériau semblable à un gel où la composante liquide est remplacée par du gaz. C'est un solide mésoporeux de très faible densité. Contrairement au xérogel, un aérogel conserve le volume initial du GAS précurseur. Le solvant est remplacé par de l'air sans effondrement de la matrice solide. L'obtention des aérogels nécessite l'emploi de techniques spéciales d'extraction du solvant qui évitent la formation des contraintes capillaires.

Le séchage peut se faire par lyophilisation qui conduit à la formation d'**Aérogels** également appelés pour la circonstance **Cryogels**.⁶⁷ Le solvant est sublimé à des températures cryogéniques ($T < T_f$) et de faibles pressions ($P < P_s$). Le principe physique de cette méthode est identique à celui de l'évaporation à la différence que la pression de vapeur est celle de l'état solide et la transition mise en jeu est de type solide-gaz. Ainsi les contraintes d'application sont similaires à celles énoncées pour l'évaporation. Dans le cas de nos molécules, les données relatives à la lyophilisation du toluène, de la tétraline ou encore du 3-pentanol, sont indisponibles dans la littérature.

On peut utiliser également le séchage supercritique qui nécessite de placer le gel dans des conditions de pression et de température supérieures aux conditions ambiantes. Au cours de ce séchage, le solvant passe de la phase liquide ($T = T_{atm}$, $P = P_{atm}$) à la phase supercritique ($T > T_c$, $P > P_c$). Il est extrait de la matrice solide du gel, puis il passe de la phase supercritique à la phase gaz ($T < T_c$, $P > P_c$) pour être ensuite condensé ($T < T_c$, $P < P_c$). Cette méthode nécessite de connaître les conditions de température et de pression nécessaire au passage du solvant dans l'état supercritique.

La technique la plus couramment utilisée pour minimiser les contraintes capillaires est celle du séchage supercritique dite indirecte. Cette méthode de séchage utilise un solvant différent de celui employé pour l'élaboration de l'organogel. Bien souvent, il s'agit du CO_2 . Ce fluide est peu coûteux et peu dangereux, ce qui en fait un solvant de premier choix pour une utilisation industrielle.

Le principe d'extraction du solvant utilisé pour l'élaboration de l'organogel se décompose en deux étapes :

- La première consiste à échanger le solvant de l'organogel avec le CO_2 : la composition de l'organogel évolue progressivement de 100 % du solvant

d'élaboration à un mélange supercritique solvant d'élaboration/CO₂ pour finir à 100 % en CO₂. Le mélange de solvants doit rester monophasique afin que le séchage préserve la texture de l'organogel initial. C'est la condition sine qua non pour éviter l'obtention d'un xérogel par l'effet capillaire dû la présence d'interfaces liquide/solide.

- La deuxième étape consiste à évacuer le fluide contenu dans le gel dans les conditions supercritiques.

En pratique, un cycle de séchage se compose de cinq étapes :

- 1) Le gel est disposé dans l'autoclave sur un porte échantillon. Le solvant utilisé pour réaliser le gel est introduit dans l'autoclave en quantité suffisante afin saturer le volume interne du réacteur et limiter l'évaporation du solvant emprisonné dans le gel.
- 2) L'autoclave maintenu à une température inférieure à 20° C est ensuite rempli de CO₂ liquide.
- 3) La pression et la température sont ensuite portées à leur valeur d'échange.
- 4) Le fluide supercritique est évacué au fur et à mesure et en parallèle du CO₂ pur est injecté en continu jusqu'à l'évacuation totale du solvant à extraire. Le solvant initialement contenu dans le gel est décomprimé et récupéré dans des séparateurs cyclones.
- 5) L'autoclave est ramené à pression atmosphérique par décompression du CO₂ supercritique. Une décompression trop rapide provoquerait une dilatation trop violente du CO₂ situé au sein du réseau fibrillaire et donc la destruction du matériau. Afin d'éviter cela, une vitesse de décompression inférieure à 0,1 MPa/min doit être appliquée.

L'emploi de ces deux dernières méthodes de séchage, lyophilisation et extraction supercritique permet d'éviter la génération de forces capillaires et tensions de surface qui apparaissent lors des séchages par évaporation. Selon Phalippou et Kocon, l'obtention d'un aérogel reste cependant soumise à certaines contraintes sur les énergies de liaison responsables de la cohésion du réseau solide. Elles doivent être suffisantes pour supporter la méthode de séchage choisie. « Cette contrainte est le critère limitatif qui fait que tout gel ne peut être transformé en aérogel. »⁵ Selon ce raisonnement, les gels dont le réseau

tridimensionnel est maintenu par des interactions fortes (gels chimiques) semblent donc être de meilleurs candidats que ceux maintenus par des interactions faibles (gels physiques). 5

Nous rappelons ici que nos organogels obtenus à partir de Z-Phe-NH-Napht sont des gels physiques et que comme mentionné ci-dessus l'obtention d'aérogel correspondant pouvait sembler délicate. En effet, par le passé, le séchage supercritique au CO₂ d'un organogel de 2,3-didécylxyanthracène (DDOA) dans le CO₂ supercritique réalisé par Placin F. *et al.* afin d'obtenir l'aérogel correspondant a donné un matériau cotonneux non monolithique.⁶⁸ En utilisant le même mode de séchage sur nos organogels de Z-Phe-NH-Napht, nous avons pu obtenir sous forme monolithique le premier aérogel dont la matrice solide est constituée de molécules de faible masse moléculaire.

A.III.2 – Techniques de caractérisation applicables aux gels et monocristaux

Les méthodes de caractérisation de la matière ne fournissent bien souvent que des informations à une échelle donnée. Nous avons choisi de définir ici trois niveaux : l'échelle moléculaire, microscopique et macroscopique. La **Figure 31** résume de manière très générale la répartition des techniques d'analyses en fonction de l'échelle qu'elles étudient.

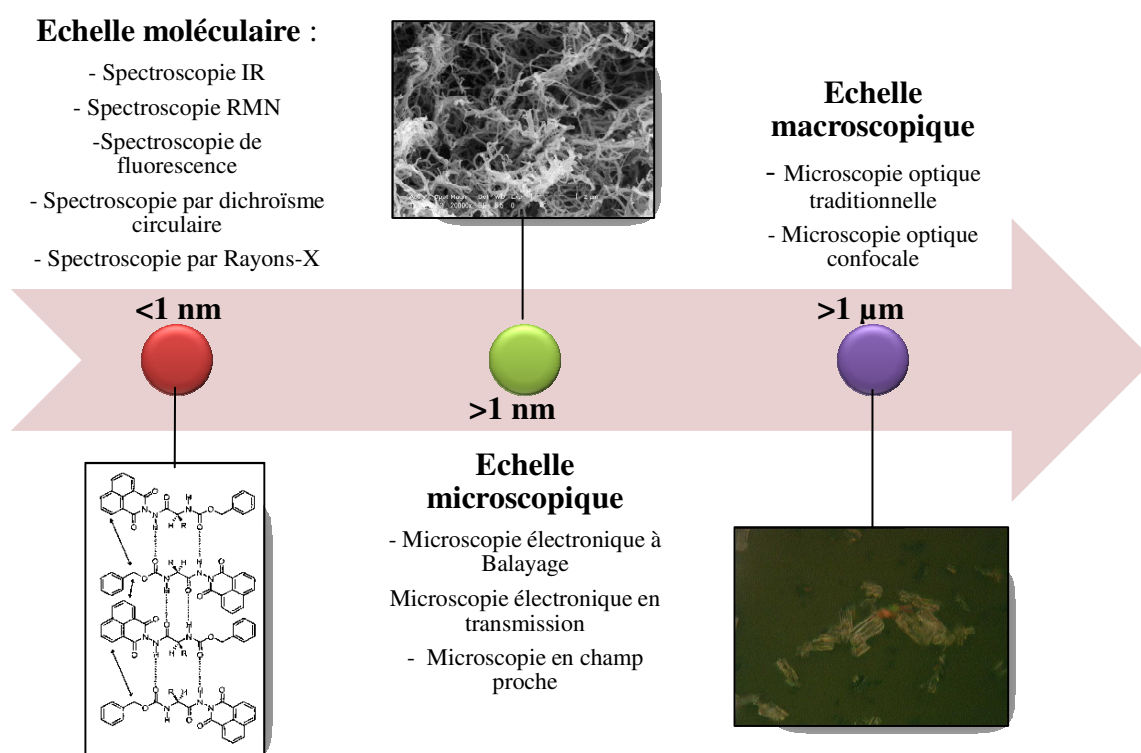


Figure 31 : Répartition par échelle d'observation des méthodes d'analyse des gélateurs

Il existe différentes méthodes de caractérisation des gélateurs en fonction de l'échelle que l'on désire étudier. Dans cette partie, nous allons donc décrire celles applicables aux gels et/ou à l'analyse des monocristaux.

Pour identifier une structure à **l'échelle moléculaire**, plusieurs techniques spectroscopiques peuvent fournir des informations tant qualitatives que quantitatives sur les substances étudiées. L'étude approfondie des signatures spectrales permet l'identification de la composition et/ou du mode de structuration de cette dernière en fonction de paramètres tels que les concentrations, la nature de l'environnement, la température, etc.⁶⁹ La mise en relation de l'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes permet de formuler des hypothèses quant aux mécanismes de construction des systèmes complexes que sont les gels.

Les études spectroscopiques RMN et infrarouge ayant déjà été exploitées, nous ne repréciserons pas leur principe d'analyse mais nous développerons les états qu'elles sont capables d'analyser.

La **spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)** du proton est une méthode spectroscopique employée pour l'étude des solutions de gélateurs ainsi que les gels mouillés afin de visualiser et d'interpréter certaines interactions intramoléculaires, intermoléculaires ou entre solvant et molécules, comme nous l'avons déjà exposé dans ce manuscrit (voir paragraphe A.II.1.). Il est intéressant de noter également que certaines expériences de cette technique peuvent être appliquées sur des solides sous certaines conditions.⁷⁰

La **spectroscopie de fluorescence** peut être source de renseignements si les molécules étudiées présentent des groupements chromophores. Il s'agit d'une méthode optique couramment utilisée pour l'étude des solutions de gélateur et des gels.³¹ D'une part, il est possible d'observer si les propriétés de fluorescence dépendent des interactions intramoléculaires, c'est-à-dire liées aux changements de conformation des molécules isolées. D'autre part, il est aussi possible de voir les modifications intermoléculaires, c'est-à-dire les effets issus de l'agglomération ou l'auto-structuration des molécules sur la fluorescence. Dans le cas des gels, on s'intéresse plus aux interactions de type intermoléculaires. La spectroscopie de fluorescence de ces systèmes nous donne des informations sur l'environnement immédiat du fluorophore pendant la gélification.²⁴ Il est aussi possible d'exploiter cette méthode spectroscopique pour déterminer la morphologie des agrégats et donc, indirectement connaître le mode d'empilement des molécules portant les chromophores. Il existe deux types de

morphologie. D'une part, les agrégats de type H, caractérisés par des interactions intermoléculaires fortes et une organisation parallèle (tête-à-tête) des molécules menant à un processus de désactivation non-radiatif. La formation de ce type d'agrégats se traduit par un déplacement **hypsochrome** des bandes d'absorption des molécules, c'est-à-dire un déplacement de celles-ci vers des longueurs d'onde très inférieures à celle observée pour le chromophore isolé. D'autre part, les agrégats de type J, sont spécifiques d'un empilement antiparallèle (tête-à-queue) des molécules. Ce type d'agrégat est identifiable par d'un effet **bathochrome**, c'est-à-dire lorsque les bandes d'absorption se déplacent vers des longueurs d'ondes supérieures à celle observée pour le chromophore isolé. Cet effet est bien souvent accompagné d'une forte fluorescence.^{71, 72} Florent Allix démontra, grâce à l'utilisation de cette méthode, que la présence d'agrégat en solution dans le toluène n'apparaît qu'à partir de la CCG lorsque l'étude se fait en variation de concentration ou à la T_g dans les études en température. En revanche, dans le tétrachloroéthylène, il a révélé la présence d'agrégats et la formation de fibres à une concentration inférieure à la CCG ou au-dessus de la T_g . Le gel n'apparaît que lorsque la quantité de fibres précurseurs est suffisante. La nature du solvant semble donc influencer le processus de formation des gels.

La **spectroscopie par Rayons-X** est basée sur l'exploitation des déviations des rayonnements électromagnétiques (Rayons-X) par la matière. Les longueurs d'onde mises en jeu sont comprises entre les Rayons- γ et les UV. La diffraction des rayons-X au travers d'un monocristal fournit des informations géométriques telles que des distances et des angles de liaison interatomiques permettant de connaître le système cristallin.⁴² Ce dernier sera défini par sa maille élémentaire qui est décrite par un trièdre formé par trois vecteurs de base a , b , c , faisant entre eux les angles α , β , γ (**Figure 32**).

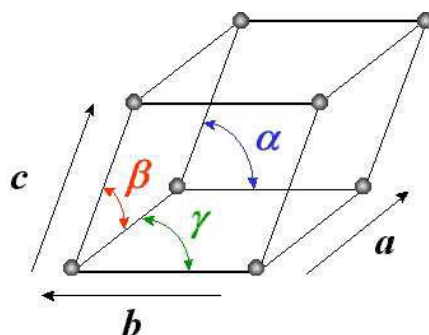


Figure 32 : Représentation de la maille cristalline de paramètres a , b , c , α , β , γ

L'analyse des gélateurs par cette méthode spectroscopique compare généralement les monocristaux aux états gels. Il existe deux modes d'analyse pour cette méthode : la diffraction sur monocristal et la diffraction sur poudre.⁴²

L'analyse par Rayons-X de poudres cristallines est également possible. Elle conduit à des raies de diffractions caractéristiques de la symétrie du système observé. L'étude des distances inter-réticulaires (d_i) et des intensités relatives (I_i) entre ces raies permet alors de déterminer les paramètres de la maille et de décrire la géométrie du système cristallin en présence. Cette méthode peut être appliquée par exemple au gel sans solvant. Pour notre étude la comparaison des données obtenues sur cristal et sur poudre peut constituer une méthode de choix pour comparer les différents états sans solvant dans lequel on peut trouver la molécule de Z-Phe-NH-Napht.

Le **dichroïsme circulaire** repose sur la différence d'absorption entre la lumière polarisée circulairement droite et gauche par des molécules chirales ou des assemblages moléculaires qui présentent une chiralité. Cette méthode, très utilisée pour caractériser la conformation des peptides et des protéines, permet en général d'identifier des repliements moléculaires, de révéler la présence de structures secondaires (les hélices α , les feuilletts β , les tours ou autres structures désordonnées) et l'évolution de la structure supramoléculaire en fonction de la concentration, la température ou la nature du solvant utilisé.⁷² Dans le cas des gels issus de gélateurs chiraux tels que les nôtres, ces études permettent d'identifier si la chiralité de la molécule s'exprime à plus grande échelle, c'est-à-dire dans les objets issus de l'auto-assemblage moléculaire. L'expression ou non de cette chiralité dans les objets pourrait fournir certains indices quant à l'orientation spatiale des groupements du gélateur. Cela permettrait par la même occasion d'éclaircir certaines incertitudes sur les structures supramoléculaires, par exemple la dissociation des agrégats,^{73, 74, 75, 76} mais aussi de mettre en évidence les dépendances stéréochimiques des groupements des molécules à la nature du solvant.

Nous avons utilisé cette technique pour analyser les organogels de Z-Phe-NH-Napht dans le toluène. Les résultats de cette étude ont été très surprenants. Ils ont tout d'abord révélé la présence d'un effet Cotton de signe négatif dans le toluène, caractéristique d'un moment dipolaire des chromophores orientés dans le sens antihoraire en une hélice à pas gauche. Cependant, l'étude de ces gels dans des mélanges toluène/tétrachlorure de carbone a révélé un

changement de signe du premier effet Cotton en fonction du pourcentage de tétrachlorure de carbone ajouté.^{1,72} A ce jour, aucune explication n'a été trouvée à ce phénomène.

L'utilisation de la **spectroscopie par infrarouge par transformée de fourrier** a déjà été décrite pour l'analyse des solutions isotropes et des organogels. Les poudres sont également analysables par infrarouge, le développement de la technique ATR (attenuated total reflexion) a largement simplifié l'analyse des poudres en évitant la fastidieuse préparation des pastilles des KBr. Par la technique ATR, l'échantillon est plaqué à la surface d'un cristal de germanium totalement transparent aux rayonnements infrarouge. Seule une partie du faisceau infrarouge envoyé sur le cristal est renvoyé vers le détecteur, l'autre partie pénètre de quelques micromètres dans le matériau sous la forme d'une onde progressive nommée onde évanescente. Une partie de cette onde est absorbée par le matériau et l'autre est renvoyée vers le détecteur.

Cette technique est compatible avec les états solides et liquides de la matière. Ce serait donc une méthode parfaite pour comparer les signatures de tous les états.

Les méthodes d'analyses à **l'échelle microscopique** des systèmes fibrillaires sont majoritairement des méthodes par microscopie électronique.

La **microscopie électronique en transmission (MET)** est basée sur un principe de fonctionnement similaire à celui des microscopes optiques en transmission avec quelques variantes :

- La nature du faisceau irradiant la surface de l'échantillon est un faisceau d'électrons générés par un filament en tungstène et non de la lumière blanche. Ces électrons sont accélérés par un oscillateur électronique et un transformateur à haute tension.
- Les lentilles utilisées pour focaliser le faisceau sont des lentilles électromagnétiques et non optiques en amont de l'échantillon.

L'utilisation de cette méthode est cependant liée à certaines contraintes.

Dans notre cas, les **GSS** peuvent tous être analysés à condition de trouver la méthode de préparation des échantillons. L'observation n'est possible que si l'échantillon est suffisamment mince, d'épaisseur inférieure à 2000 Å pour être transparent aux électrons émis par le canon.^{77, 78} Le plus souvent, la préparation des échantillons organiques se fait par dépôt d'une suspension fine de la substance à étudier (poudre brute, aérogel ou xérogel) sur un substrat, généralement sur une grille en cuivre. Après évaporation du solvant l'échantillon est

prêt. En cas d'inefficacité de cette première méthode, une autre plus complexe, l'ultra-microtomie, permet de découper directement de fines tranches du matériau enrobé dans une résine. Cette méthode est intéressante pour conserver le volume et ainsi pour avoir une image en coupe des fibres des aérogels fragiles, à condition de trouver une résine qui puisse pénétrer dans la totalité du matériau. Les images obtenues par cette méthode donnent des informations sur la morphologie des fibres mais aussi sur leur organisation interne.⁷⁹ Ce premier type d'analyse peut être complété par une étude stéréoscopique. Cette méthode permet la vision 3D des objets traversés par le faisceau d'électrons. Elle permet de mesurer l'épaisseur de l'échantillon et la hauteur de tout objet à l'intérieur de la lame. Il s'agit donc d'une technique de choix quand il s'agit de l'analyse de structure et de morphologie à l'échelle nanométrique.⁷⁹

Dans le cas de nos **GAS**, ils pourraient être observés à des températures cryogéniques. Ces très basses températures permettent d'éviter l'évaporation du solvant exposé au vide très poussé qui règne dans les microscopes. Les échantillons sont refroidis par immersion dans l'azote liquide avec des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^2 à 10^3 K.s⁻¹.^{80, 81, 82} Afin de conserver ces températures, une adaptation de l'instrument est indispensable. On parle alors de cryo-microscopie.

La **microscopie électronique à balayage (MEB)** est une méthode qui utilise aussi un faisceau d'électrons générés par un canon à électron pour imager la surface des échantillons. L'image est formée par collection des électrons secondaires et rétrodiffusés générés par les interactions du faisceau incident avec la surface de l'échantillon. Dans le cas des matériaux isolants, tels que les matériaux obtenus à partir de notre gélateur, leur observation ne devient possible que si les charges générées par le bombardement électronique absorbées à la surface du matériau sont évacuées. Si elles ne sont pas écoulées vers la terre (masse), leur présence déforme les images collectées. La tension appliquée au canon à électron doit alors être basse ou alors l'échantillon doit être rendu conducteur par métallisation. L'utilisation de faibles tensions permet d'augmenter l'émission secondaire mais en contre partie, le pouvoir de résolution spatiale est diminué. L'utilisation d'un canon à émission de champ (FEG) fournit un faisceau d'électron plus fin et plus intense et permet donc d'obtenir une meilleure résolution à plus basse tension.⁸³

Il existe différents modes de fonctionnement pour cet équipement en fonction de la nature des échantillons à observer. En ce qui concerne les matériaux isolants ou encore les

matières molles comme les gels, il existe le mode environnemental qui permet en général une imagerie sous vide moins poussé. Le seul problème restant est la nature du solvant. L'évaporation de ceux-ci dans la chambre du microscope endommage le bon fonctionnement de l'équipement. Pour cela, peu de gels avec solvant peuvent être étudiés par cette méthode. Ce problème peut être résolu par le procédé de cryogénéisation similaire à celui décrit quelques paragraphes auparavant. La microscopie électronique à balayage est donc une méthode qui a été très largement utilisée dans l'observation des morphologies fibrillaires et plus généralement les structures tridimensionnelles de gels sans solvant (aérogels et xérogels)^{1,2,82-84} mais aussi dans l'état organogel.

A l'échelle **macroscopique**, on retrouve principalement les méthodes de microscopie optique.

La première est la **microscopie optique classique**. Ce type de microscopie regroupe différents équipements. Des gels ont déjà été étudiés via la microscopie optique simple et à lumière polarisée. Cette dernière étude a été menée pour des gels dont les fibres avaient un diamètre de l'ordre de 100 à 200 μm . Elle a permis de mettre en évidence les différences d'anisotropie au sein des fibres et donc, la biréfringence du matériau.⁸⁵

Dans le cas de notre gélateur, cette méthode d'analyse ne pose généralement pas de contraintes sur l'état de la matière qui est observé. Il nous est possible d'observer les états liquides comme les états solides et de comparer leur aspect général et leur éventuelle biréfringence. En revanche, la résolution en microscopie classique restant limitée,⁸⁶ une étude de la morphologie des fibres de nos états gels ne semble pas envisageable.

Afin d'augmenter la résolution obtenue par la microscopie optique conventionnelle, Minsky proposa, en 1955, une solution visant à supprimer la lumière émanant des zones environnantes celle du plan focal en remplaçant la source lumineuse par un laser : **la microscopie confocale**.⁸⁷ La particularité de cette méthode est la possibilité de reconstruire des images en trois dimensions des éléments observés, améliorant ainsi la résolution latérale des clichés.⁷³ La caractérisation de nos organogels par cette méthode couplée à de la fluorescence a déjà fournit des informations sur l'empilement des chromophores⁷² mais pourrait également renseigner sur l'orientation des plans aromatiques par rapport à l'axe de croissance des agrégats.⁷³ Avec cette méthode d'observation des échantillons, il est peut être possible de filmer le mode de croissance des fibres du gel au cours du refroidissement si les dimensions des fibres le permettent.

Le **Tableau 10** résume les états caractérisables en fonction des méthodes connues.

Tableau 10 : Récapitulatif des états des gélateurs déjà analysées par les méthodes spectroscopiques disponibles

		Etat de Z-Phe-NH-Napht					
		Technique	Solution isotrope	Monocristal	Organogel	Xérogel	Aérogel
Echelle moléculaire	<i>Spectroscopie Infrarouge</i>	X	X	X	X	X	X
	<i>Spectroscopie RMN</i>	X			X	X	X
	<i>Spectroscopie Fluorescence</i>	X			X		
	<i>Spectroscopie Rayons-X</i>			X	X	X	X
	<i>Spectroscopie Dichroïsme</i>	X			X		
Echelle microscopique	<i>MEB</i>				X	X	X
	<i>MET</i>				X	X	X
Echelle macroscopique	<i>Microscopie optique</i>			X			
	<i>Microscopie confocale</i>				X		

A l'échelle moléculaire, nous pouvons voir que seule la spectroscopie infrarouge permet une comparaison de tous les états dans lesquels peut se trouver la molécule de Z-phe-NH-Napht. Nous utiliserons donc cette technique pour l'étude de l'organisation moléculaire de nos systèmes.

Les Rayons-X sont applicables à tous les états organisés et nous permettra de comparer notamment l'organisation au sein du monocristal et des gels.

A.III.3 - Comparaison de l'organisation moléculaire de Z-Phe-NH-Napht dans les gels et à l'état cristallin.

Les spectroscopies infrarouge et par diffraction des Rayons-X sont les méthodes que nous avons choisi pour comparer l'organisation supramoléculaire de Z-Phe-NH-Napht dans les gels et à l'état cristallin.

➤ Analyse de la structure des monocristaux

Les monocristaux de Z-Phe-NH-Napht sont obtenus par évaporation lente d'une solution de Z-Phe-NH-Napht dans le méthanol, nous les avons analysés par diffraction des Rayons-X. Les données du **Tableau 11** montrent d'une part que les modules des vecteurs de base a, b, c sont tous différents les uns des autres avec $a=13 \neq b=4,7 \neq c=10,1$. D'autre part, les valeurs des angles du trièdre de référence (α , β , γ) montrent que $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$. De plus, $\beta=94,54^\circ \neq 120^\circ$. Ces données sont caractéristiques d'un réseau monoclinique primitif.⁸⁸

Tableau 11 : Paramètres du système cristallin des monocristaux de Z-Phe-NH-Napht

Module des vecteurs de base		Angles du trièdre de référence(°)	
a	13,0	α	90
b	4,7	β	94,54
c	10,1	γ	90

Comme le montrent les structures résolues ci-dessous, dans l'état monocristallin, le gélateur présente un mode d'organisation totalement différent de celui obtenu pour les organogels.¹ En effet, les structures représentées **Figure 33 a** et **Figure 33 b** sont formées de molécules empilées en mode « tête-à-tête ». Les molécules sont reliées entre elles *via* des liaisons hydrogène faisant intervenir les groupements NH et CO de l'uréthane et de l'hydrazide, pour former des colonnes (**Figure 33 c**). La longueur des liaisons hydrogène est de 2,8 Å ce qui correspond à des liaisons hydrogène relativement fortes. Dans cette organisation, les cycles aromatiques naphthalimide d'une part et benzyle d'autre part, sont parfaitement parallèles et alignés d'une molécule à l'autre et sont séparés de 4,7 Å. Dans cette configuration des aromatiques, cette distance supérieure à celle définie dans la littérature (3,75 Å) n'est pas compatible avec l'établissement d'interaction de type π - π aromatique. Dans cette configuration, il n'y a donc pas d'interaction entre les groupements aromatiques.^{89,90,91}

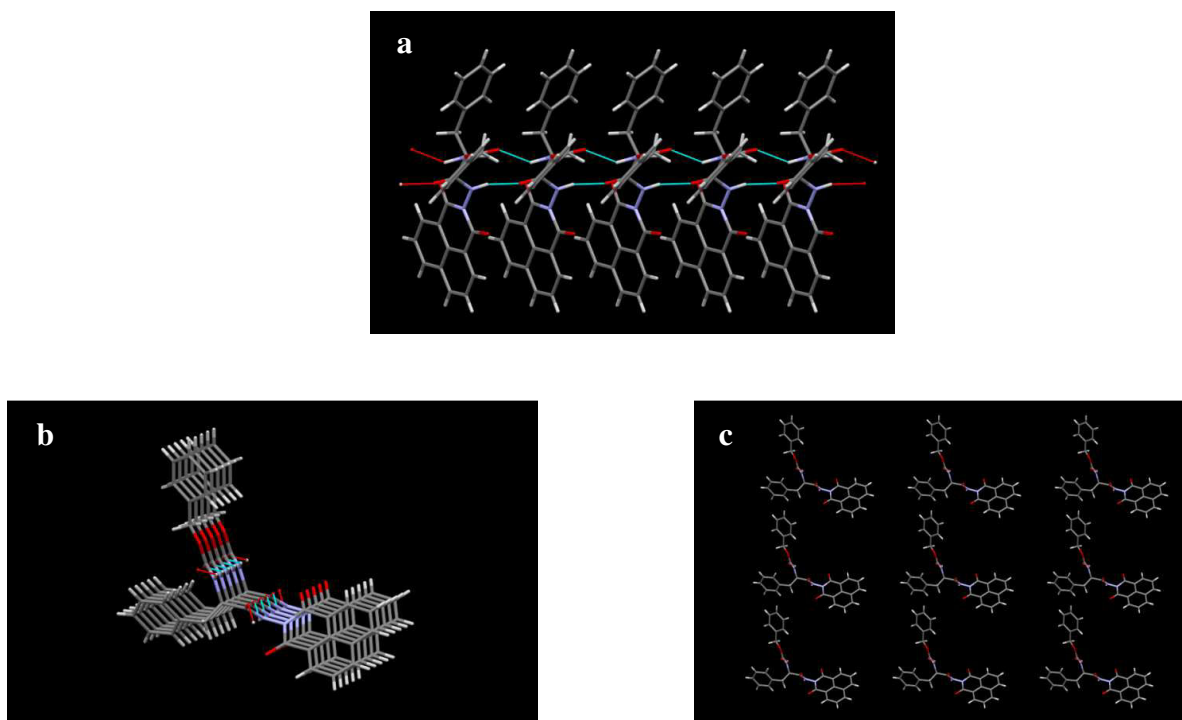


Figure 33 : Organisation moléculaire des molécules d'un monocristal de Z-Phe-NH-Napht selon les axes a (**a**) et b (**b** et **c**)

Si l'on retrouve un empilement des molécules de Z-Phe-NH-Napht en colonne via la formation de liaisons hydrogène, le mode d'empilement en tête-à-tête est différent de celui trouvé par les analyses RMN et infrarouge. Ce modèle d'organisation en tête-à-tête ne peut être envisagé dans la formation des gels et ce pour deux raisons principales :

- D'une part la distance entre les noyaux aromatiques d'environ 5 Å est trop faible pour permettre une interdigitation des noyaux aromatiques des colonnes constituants du gel.
- D'autre part, les analyses RMN ont montré que lors du passage de l'état gel à la solution isotrope on observe tout d'abord la libération de la rotation de liaison N-N puis et seulement après la rupture des liaisons hydrogène. Si l'on considère ce mode d'organisation, on voit que l'éloignement des molécules les unes des autres conduit à une rupture des liaisons hydrogène qui s'opère de façon synchrone avec la rupture des interactions de π - π aromatique.

Ces considérations nous laissent penser que gel et monocristal ont bien un mode d'organisation différent. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris de comparer ces deux états en infrarouge.

➤ Comparaison des spectres infrarouge des gels entre eux

Bien que nous n'ayons pas trop de doute sur le résultat, nous avons comparé le spectre infrarouge d'un organogel de Z-Phe-NH-Napht à 4% en masse dans la tétraline avec ses états dérivés sans solvant, aérogel et xérogel. La superposition des spectres exposée **Figure 34** et le nombre d'onde des vibrateurs de Z-Phe-NH-napht dans chaque état est résumé dans le **Tableau 12**.

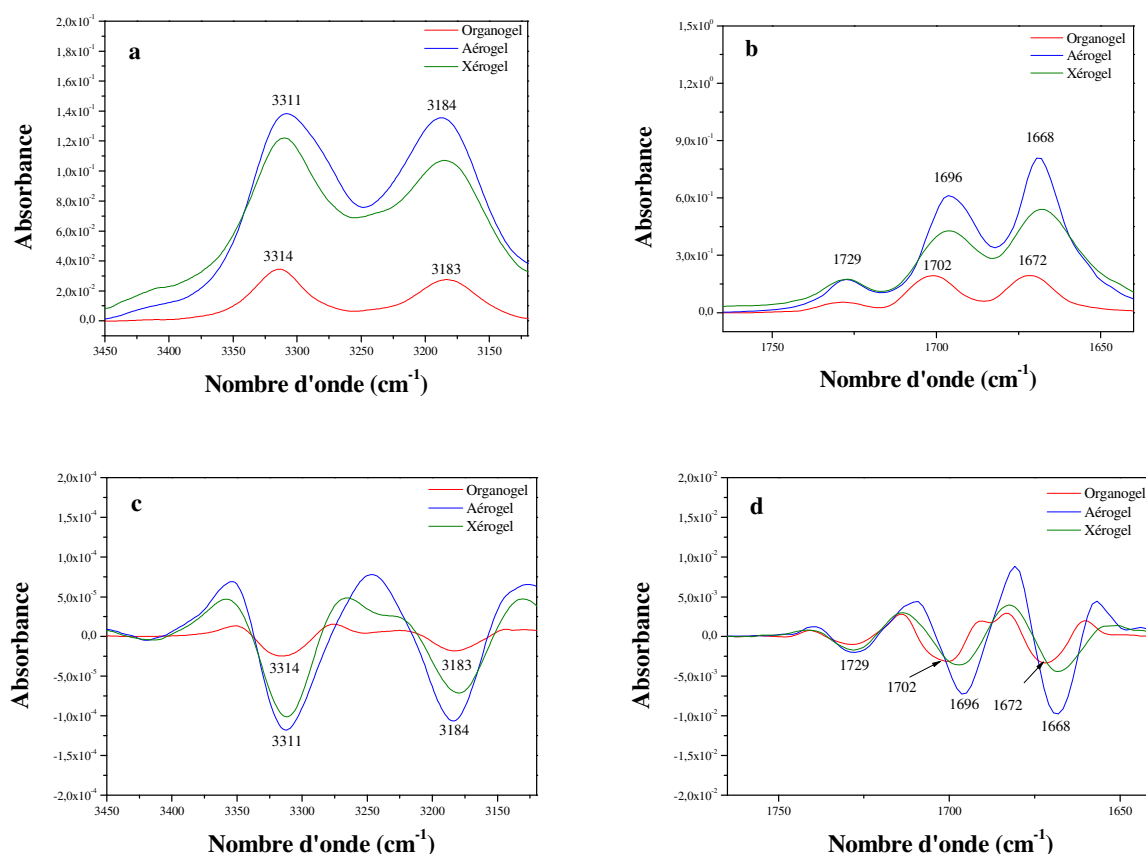
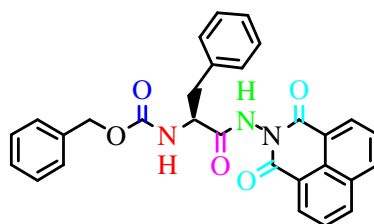


Figure 34 : Spectres IRTF direct (a et b) et dérivé seconde (c et d) non-normalisés de Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline à 4% en masse avant, après séchage par CO₂ supercritique et par évaporation

Tableau 12 : Comparaison des nombres d'onde des vibreurs de l'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 4 % en masse dans la tétraline et de ses dérivés sans solvant aérogel et xérogel



	Vibreurs ν (cm^{-1})				
	NH	NH	CO	CO	CO
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht aux états aérogel et xérogel</i>	3312	3184	1696	1668	1728
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à l'état organogel</i>	3314	3183	1702	1672	1728

Aérogel et xérogels présentent exactement les mêmes bandes dans la zone Amide A ainsi que dans la zone Amide I, respectivement à 3312 et 3184 cm^{-1} et 1696, 1668 et 1728 cm^{-1} .

La comparaison des spectres de l'aérogel avec les gels sans solvant montre des variations de nombre d'ondes non-significatives ($< 5 \text{ cm}^{-1}$) dans la zone Amide A avec des valeurs de 3312 et 3184 cm^{-1} pour les GSS et de 3314 et 3183 cm^{-1} pour le GAS et dans la zone Amide I : 1696, 1668, 1728 cm^{-1} pour les GSS et 1702, 1672 et 1728 cm^{-1} pour le GAS.

Nous avons donc pu attribuer les bandes comme suit : La bande à 3312 cm^{-1} correspond aux NH de l'uréthane, ceux de l'hydrazide sont à 3184 cm^{-1} . Dans la zone Amide I, nous retrouvons les trois bandes à 1696, 1668 et 1728 cm^{-1} attribués respectivement au carbonyle de l'uréthane, de l'hydrazide et du naphthalimide. Nous pouvons donc conclure à des interactions intermoléculaires identiques et pouvons faire l'hypothèse d'une organisation moléculaire identique entre ces états.

➤ **Comparaison des spectres infrarouge des gels et des monocristaux**

Nous avons réalisé une comparaison des spectres infrarouge de l'organogel issu du toluène et des monocristaux. La superposition des spectres est visible **Figure 35** et les nombres d'onde des vibreurs sont disponibles dans le **Tableau 13**.

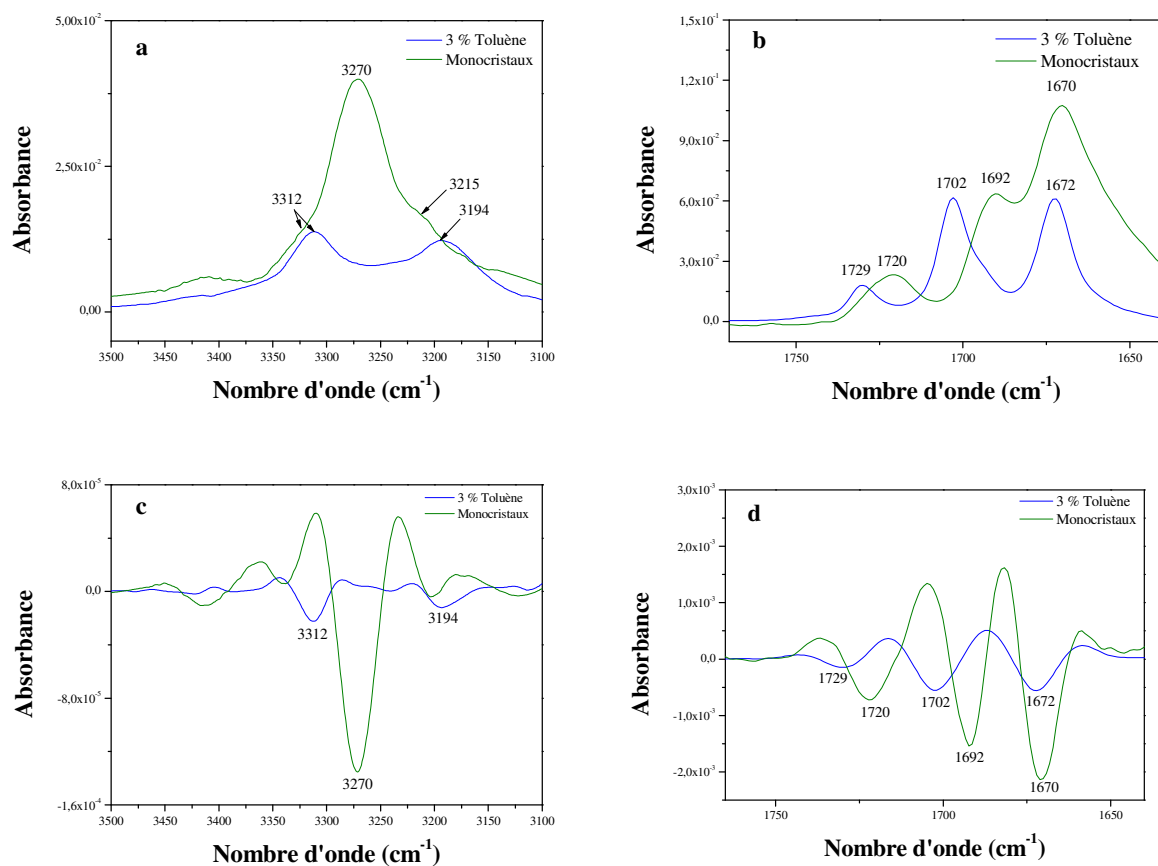
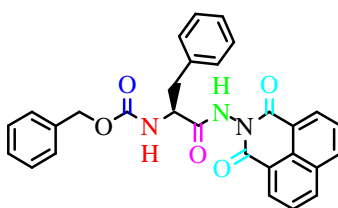


Figure 35 : Spectres IRTF direct (a et b) et dérivé secondes (c et d) non-normalisés d'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 3% en masse dans le toluène et des monocristaux

Tableau 13: Comparaison des nombres d'onde des vibreurs de l'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène et des monocristaux



	Vibreurs ν (cm ⁻¹)				
	NH	NH	CO	CO	CO
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène</i>	3312	3194	1702	1674	1731
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à l'état monocristallin</i>	3270		1692	1670	1721

Les monocristaux présentent une bande majoritaire à 3270 cm^{-1} accompagnée de deux épaulements à 3312 et 3215 cm^{-1} . Ces données sont visiblement différentes de celles obtenues pour les gels qui présentent deux bandes principales à 3312 et 3194 cm^{-1} . Les NH sont donc dans les deux cas liés de manière différente. En ce qui concerne les vibrateurs CO, trois bandes sont visibles pour les deux états dans la zone Amide I : à 1721 , 1692 et 1670 cm^{-1} pour les monocristaux contre 1731 , 1702 et 1674 cm^{-1} pour l'organogel de toluène. Une diminution de 10 cm^{-1} est observée pour les CO du naphthalimide et le CO de l'uréthane et de 4 cm^{-1} pour le CO hydrazidique lorsque l'on passe de l'état gel au monocristal. L'analyse de ces résultats nous semble cohérente avec deux modes d'assemblages différents : tête-à-tête et tête-queue représentés **Figure 36**.

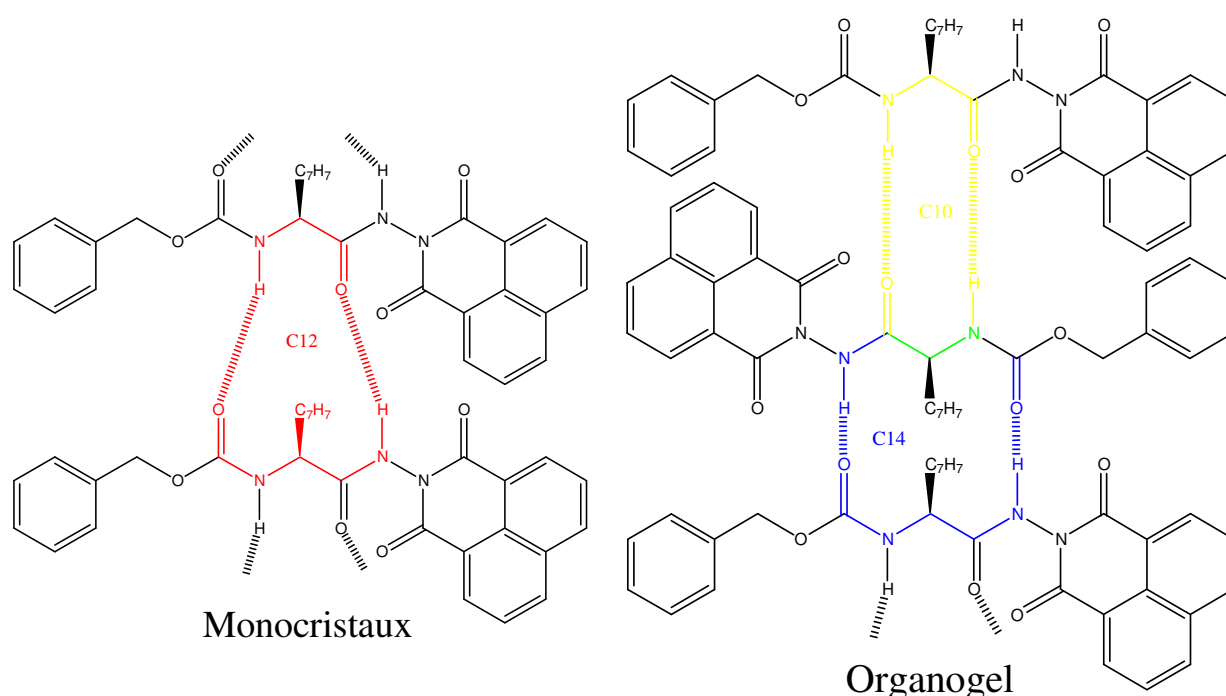


Figure 36 : Empilements des molécules gélatrices de Z-Phe-NH-Napht en tête-à-tête dans les monocristaux et en tête-à-queue dans l'organogel issu du toluène

Les représentations ci-dessus nous montrent que l'empilement tête-à-tête des molécules génère la formation de pseudo-cycles en C12 et que celui en tête-à-queue, une alternance de pseudo-cycles en C10 et C14. Nous avons donc tenté de corréler l'existence de ces pseudo-cycles aux signaux infrarouge des deux états.

- les pseudo-cycles en C10 n'engagent que les NH de l'uréthane : ils forment tous une liaison hydrogène avec le CO de l'hydrazide. Si on se réfère à la bande d'absorption correspondante, elles se situent à 3312 cm^{-1} .

- les pseudo-cycles en C14 n'engagent que les NH de l'hydrazide : ils forment tous une liaison hydrogène avec le CO de l'uréthane. Si on se réfère à la bande d'absorption correspondante, elles se situent à 3194 cm^{-1} .
- les pseudo-cycles en C12 engagent les deux types de NH : les NH de l'uréthane et de l'hydrazine sont respectivement liés au CO de l'uréthane et de l'hydrazide. Si nous nous référons au spectre d'absorption correspondant, il n'y a qu'une bande qui se situe à 3270 cm^{-1} et deux épaulements à 3312 et 3215 cm^{-1} . Le nombre d'onde de ces bandes semble être une valeur moyenne de celle des deux NH des pseudo-cycles en C10 et C14.

De plus, l'étude de la molécule issue de l'acide aminé leucine a montré les mêmes bandes que celles de la phénylalanine dans le toluène d'après l'étude de Florent Allix.¹ En conséquence, nous pouvons émettre l'hypothèse que les vibrations des NH à 3312 cm^{-1} sont caractéristiques des pseudo-cycles en C10 et les vibrations des NH à 3198 cm^{-1} sont caractéristiques de pseudo-cycles en C14 pour les molécules issus de la même famille que notre gélateur.

Afin d'appuyer cette hypothèse, nous avons comparé les spectres infrarouge des monocristaux de gélateur dérivés de phénylalanine Z-Phe-NH-Napht et de leucine Z-Leu-NH-Napht. Les résultats sont présentés dans la **Figure 37** et les nombres d'onde des vibrateurs sont répertoriés dans le **Tableau 14**.

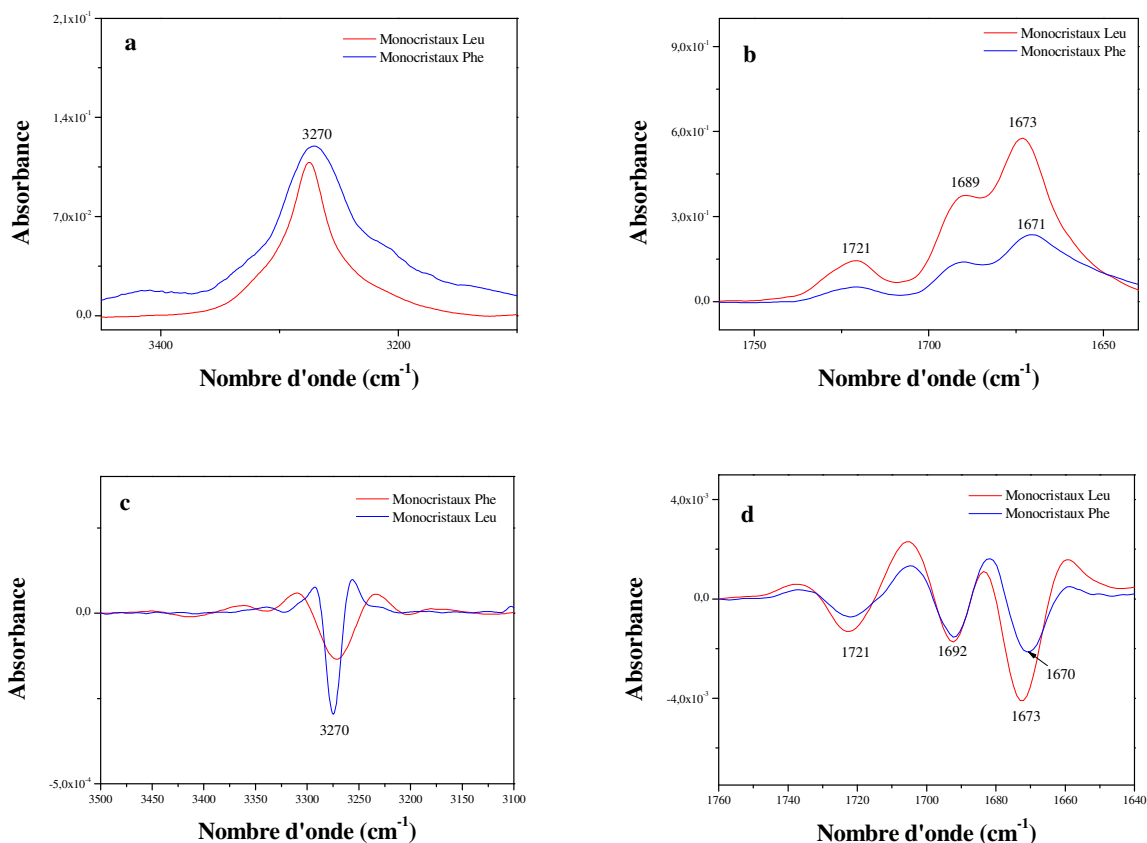
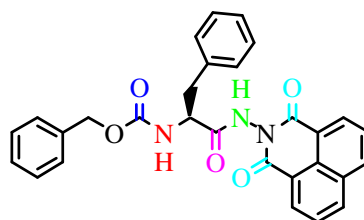


Figure 37 : Spectres IRTF direct (a et b) et dérivé secondes (c et d) non-normalisés de monocristaux de Z-Phe-NH-Napht et de Z-Leu-NH-Napht

Tableau 14: Comparaison des nombres d'onde des vibrateurs de Z-Phe-NH-Napht et de Z-Leu-NH-Napht à l'état monocristallin



	Vibrateurs (cm ⁻¹)				
	NH	NH	CO	CO	CO
<i>Nombre d'onde des vibrateurs de monocristaux de Z-Phe-NH-Napht</i>	3270		1692	1670	1721
<i>Nombre d'onde des vibrateurs de monocristaux de Z-Leu-NH-Napht</i>	3270		1692	1673	1721

Comme nous le voyons, nous retrouvons une bande à 3270 cm⁻¹ dans la zone Amide A pour les deux molécules. Dans la zone Amide I deux bandes sont identiques, à 1692 et 1721

cm⁻¹ et la troisième présente une légère différence qui n'est pas significative : 1670 cm⁻¹ pour la Z-Phe-NH-Napht et 1673 cm⁻¹ pour la Z-Leu-NH-Napht. Nous pouvons donc penser que le dérivé de la leucine s'empile lui aussi en tête-à-tête à l'état monocristallin. La présence de la bande unique à 3270 cm⁻¹ serait donc caractéristique de la présence d'un pseudo-cycle en C12.

Au final, l'identification du type de pseudo-cycles en présence ne nécessite que l'analyse de la zone Amide A.

L'étude sur l'influence du solvant sur la gélotion nous a mené à conclure que la nature du solvant ne modifie pas la nature des interactions entre les molécules de gélatrice mais ne nous a dévoilé aucun indice sur le mode d'empilement. Nous avons donc dans un premier temps confronté les signatures infrarouge de la zone Amide A du gélateur dans la tétraline à nos deux références. Les résultats sont synthétisés dans les **Tableau 15**.

Tableau 15: Comparaison des nombres d'onde des vibreurs NH d'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène, 4% en masse dans la tétraline, et des monocristaux

	Vibreurs ν (cm ⁻¹)	
	<i>NH</i>	<i>NH</i>
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène</i>	3312	3194
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à 4% en masse dans la tétraline</i>	3316	3184
<i>Nombre d'onde des vibreurs de monocristaux de Z-Phe-NH-Napht</i>	3270	

Le spectre de cet organogel présente deux bandes d'absorption distinctes à 3316 et 3184 cm⁻¹. Cette configuration nous rapproche plus de la signature des pseudo-cycles C10-C14 que de celle du pseudo-cycle en C12. Nous pouvons donc supposer que l'organisation moléculaire entre les organogels issus de toluène et de tétraline sont similaires et de type tête-à-queue. Les études décrites auparavant dans ce manuscrit comparant les états gels entre eux

(c.f. A.III.2.1) permettent d'étendre ce mode d'organisation aux aérogels et xérogels issus de la tétraline.

En ce qui concerne les gels à base de 3-pentanol, afin de nous affranchir des problèmes de superposition de bandes liés au solvant en infrarouge, nous avons réalisé une étude sur un aérogel obtenu à partir d'organogel à 15 % en masse. Les spectres sont visibles **Figure 38** et les nombres d'onde des vibreurs sont répertoriés et comparés aux références dans le **Tableau 16**.

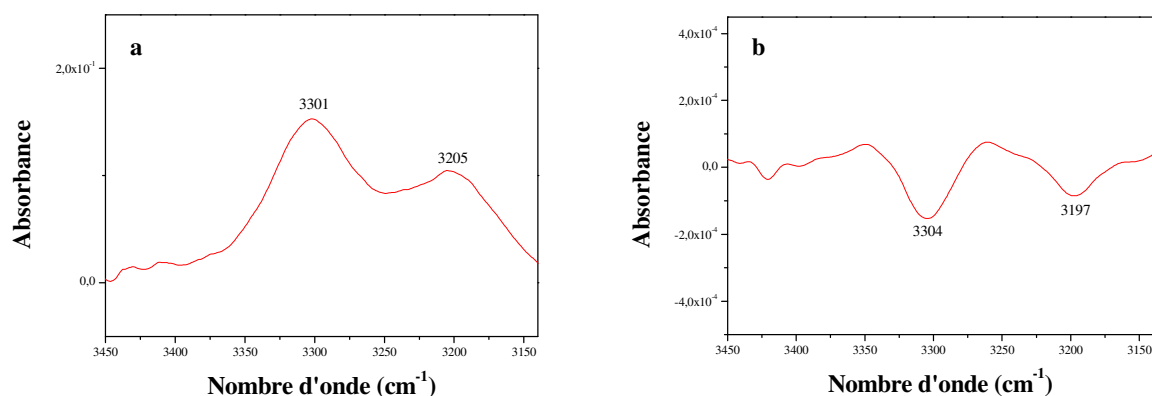


Figure 38 : Spectres IRTF direct (a) et dérivé secondes (b) non-normalisés de l'aérogel de Z-Phe-NH-Napht issu de l'organogel à 15 % en masse dans le 3-pentanol.

Tableau 16: Comparaison des nombres d'onde des vibreurs NH d'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène, d'aérogel issus de gélateur à 15 % en masse dans le 3-pentanol, et des monocristaux

	Vibreurs ν (cm ⁻¹)	
	NH	NH
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à 3 % en masse dans le toluène</i>	3312	3194
<i>Nombre d'onde des vibreurs de Z-Phe-NH-Napht à 15 % en masse dans la tétraline</i>	3301	3205
<i>Nombre d'onde des vibreurs de monocristaux de Z-Phe-NH-Napht</i>	3270	

Le spectre de l'aérogel obtenu à partir du système gélateur/3-pentanol présente une bande à 3301 cm⁻¹ et une autre à 3205 cm⁻¹ contre 3312 et 3194 cm⁻¹ dans le toluène. Nous

serions donc en présence d'une organisation moléculaire de type tête-à-queue. L'allure bimodale des bandes d'absorption de la zone Amide A nous rapproche de la configuration C10-C14.

Cette étude a permis donc de montrer que quelque soit le solvant utilisé pour réaliser des gels, l'assemblage des molécules est le même, c'est-à-dire tête-à-queue.

A.III.4 – Conclusion sur les différents modes d'organisation

L'exploitation simultanée des spectroscopies infrarouge et par diffraction des Rayons-X nous a permis de comparer les structures des différents états de Z-Phe-NH-Napht. Nous avons donc démontré que ces états peuvent se répartir en deux groupes, un où les molécules sont empilées en tête-à-queue formant des pseudo-cycles en C10-C14 (organogel, aérogel et xérogel) et l'autre où elles sont empilées en tête-à-tête formant des pseudo-cycles en C12 (monocristaux) comme le résume la **Figure 39**.

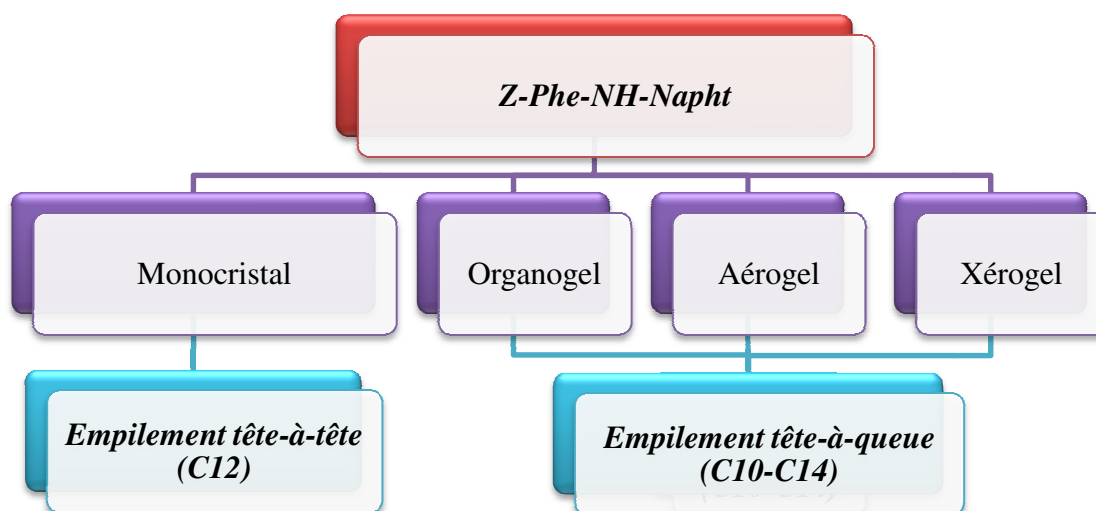


Figure 39 : Classement des états de la matière par mode d'empilement

Le dernier point de la partie fondamentale de cette thèse consiste à connaître le mode d'assemblage permettant la formation des fibres. Ayant démontré que la structure des états gels est la même, nous n'étudierons dans la suite que les résultats issus des aérogels. Pour cela, dans la partie qui suit, nous ferons une analyse détaillée des diffractogrammes fournis par la spectroscopie par Rayon-X.

A.IV – Proposition d'un modèle d'organisation du gélateur Z-Phe-NH-Napht : de la colonne à la fibre

Cette étude est basée sur l'analyse du diffractogramme de poudre d'un aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 2 % en masse dans la tétraline et ce afin obtenir les distances et les angles entre les objets constituant la fibre.

En cristallographie, la loi de Bragg⁸⁸ permet, à partir des angles de diffraction de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} d'un système cristallin.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

avec :

- h, k et l : les indices de Miller
- d_{hkl} : la distance interréticulaire
- λ : la longueur d'onde (1,54 Å)
- θ : l'angle de Bragg / l'angle de diffraction

Si nous considérons le diffractogramme de l'aérogel, **Figure 40**, nous pouvons observer qu'il existe un rapport mathématique entre la position des raies de diffraction des états gels : en considérant la première raie comme référence, on retrouve un rapport de $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$, $\sqrt{13}$ avec les raies de diffraction suivantes. D'après la littérature, ce rapport est caractéristique d'une organisation de symétrie hexagonale.^{92, 93, 94}

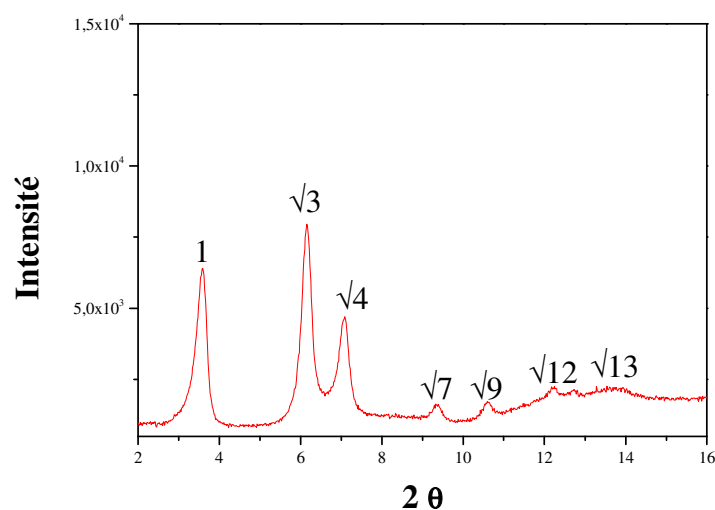


Figure 40 : Diffractogramme de poudre d'aérogel obtenu à partir d'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 2 % en masse dans la tétraline

Le **Tableau 17** récapitule la position des raies de diffraction avec les distances (d_{hkl}) auxquelles elles renvoient. La structure hexagonale étant identifiée, la relation permettant de déterminer le paramètre de maille en fonction des distances et des indices de Miller est la suivante :

$$1/d_{hkl}^2 = \frac{l^2}{c^2} + \left(\frac{2h}{a\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2k}{a\sqrt{3}}\right)^2 + 2\left(\frac{2h}{a\sqrt{3}}\right)\left(\frac{2k}{a\sqrt{3}}\right)\cos 60^\circ$$

Tableau 17 : Angles de Bragg et des distances interréticulaires d'un aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 2% en masse dans la tétraline

Indices de miller (hkl) des plans de diffraction	100	110	200	210	300	220
Rapport	1	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	$\sqrt{12}$
$2\theta(^\circ)$	3,59	6,14	7,09	9,38	10,6	12,31
$d_{hkl}(\text{Å})$	24,58	14,38	12,45	9,42	8,34	7,18
$a(\text{Å})$	28,38	28,76	28,75	28,78	28,89	28,72

Le paramètre de maille a été calculé pour chaque famille de plan hkl et a une valeur moyenne de $28,7 \pm 0,4 \text{ Å}$. La **Figure 41** représente la structure hexagonale que notre système semble présenter.

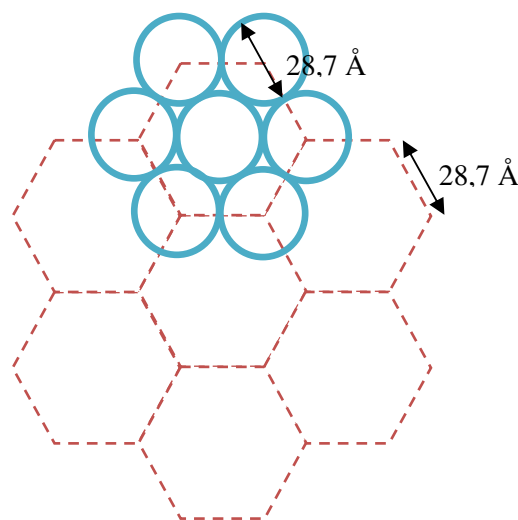


Figure 41 : Représentation schématique d'une structure hexagonale de paramètre de maille $a=28,7 \text{ Å}$

En nous basant sur les distances déterminées précédemment, nous pouvons proposer un mode de structuration intermédiaire entre les assemblages moléculaires et la fibre. Ces dernières sont donc composées d'objets qui s'organisent suivant une maille hexagonale de paramètre de maille 28,7 Å. Les objets seraient donc de forme tubulaire de diamètre 28,7 Å. Il est donc évident qu'une colonne d'environ 18Å de diamètre ne peut constituer un objet à elle seule. Nous avons dans un premier temps construit à l'aide de modèles moléculaires un empilement tête-à-queue des molécules par liaisons hydrogène comme décrit dans les études antérieures. La configuration la plus plausible de la molécule de Z-Phe-NH-Napht est présentée par la **Figure 42**.

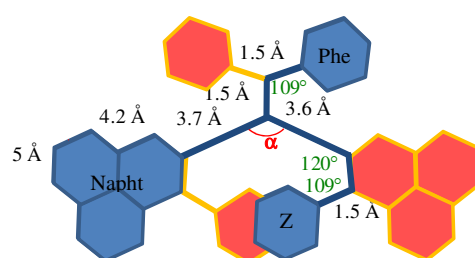


Figure 42 : Configuration de la molécule Z-Phe-NH-Napht proposée^{††}

Les groupements benzyle du Z et de l'acide aminé (Phe) sont repliés respectivement pour diminuer la gêne possible avec le groupement naphthalimide et favoriser les interactions de type π - π aromatiques entre les objets (colonnes). En fonction de l'inclinaison de la molécule dans l'espace, la projection de l'angle α sur le plan perpendiculaire à l'axe des liaisons hydrogène peut varier globalement de 108° à 130°. Il est donc possible d'imaginer des assemblages tubulaires de forme pentagonale, hexagonale ou heptagonale.

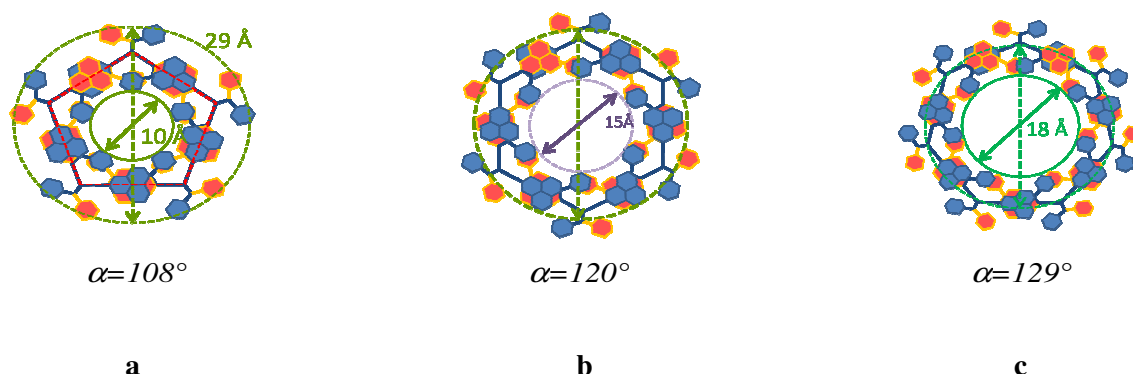


Figure 43 : Représentation schématique de l'assemblage tubulaire pentagonal (a), hexagonale (b) et heptagonale (c) compatibles avec les distances fournies par diffraction des Rayons-X^{††}

^{††} Les distances représentées ont été mesurées sur des modèles moléculaires MARUZEN à l'échelle 1 cm = 1 Å.

Le modèle que nous proposons est basé sur une structure hexagonale, c'est-à-dire présentant un angle $\alpha = 120^\circ$. Ainsi, le mécanisme de formation de la structure hexagonale se compose de trois étapes :

- La première étape consiste en la formation de colonnes par empilement des molécules par liaisons hydrogène, **Figure 44 a**.
- La seconde étape correspond à l'association des colonnes par interactions de type π - π aromatique entre les groupements naphthalimides, **Figure 44 b** pour former un nanotube.
- La dernière étape est l'assemblage des structures tubulaires via des interactions de type Van der Waals entre les résidus de chaîne latérale, **Figure 44 c**. L'association d'un grand nombre de structures tubulaires serait à l'origine des fibres visibles à l'échelle microscopique.

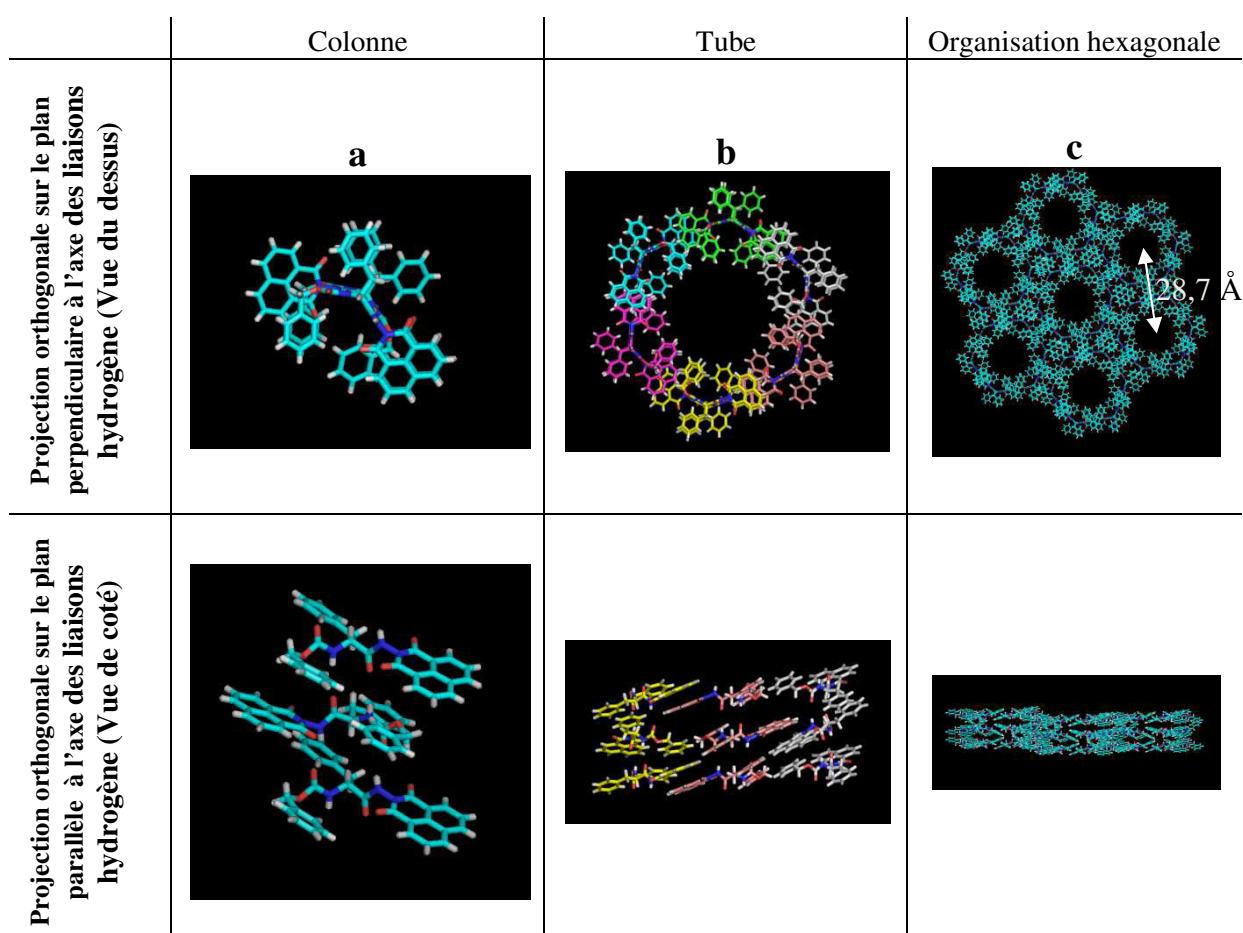


Figure 44 : Projections orthogonales du modèle d'assemblage possible de la colonne à la fibre pour la Z-Phe-NH-Napht sur les plans perpendiculaires et parallèle à l'axe des liaisons hydrogène^{‡‡}

^{‡‡} Modèle réalisé à l'aide du logiciel Pymol.

A.V – Conclusion sur l’auto-assemblage de Z-Phe-NH-Napht

Grâce aux études spectroscopiques infrarouge et par diffraction des Rayons-X, nous avons démontré qu’il existe trois modes d’organisation des systèmes solvant + gélateur : la solution isotrope dans lequel les molécules gélatrices n’interagissent pas les unes avec les autres, les gels où elles s’organisaient en tête-à-queue et le monocristal dont le mode d’empilement des molécules est tête-à-tête.

Dans ce chapitre, nous avons pu, proposer un modèle d’assemblage complet de la molécule à la fibre de Z-Phe-NH-Napht à partir de l’analyse cristallographique des données de diffraction des Rayons-X. Elle nous a permis de montrer que les fibres des états gels se composent d’objets qui s’organisent dans une maille hexagonale de paramètre de maille 28,7Å. A partir du mode d’organisation séquentiel démontré dans les études antérieures, nous avons pu proposer un modèle complémentaire permettant de passer des colonnes de molécules empilées par liaisons hydrogène aux tubes, issus de l’interdigitation des groupements naphthalimides. Ces derniers s’assemblant selon un réseau hexagonal par interactions π - π aromatique des résidus phénylalanine, forment les fibres observables par MEB.

**Partie B - Elaboration de matériaux isolants à base d'aérogel de
Z-Phe-NH-Napht**

B.I – Etat de l’art sur l’isolation thermique du bâtiment

Depuis les années 70, l’amélioration des performances énergétiques des bâtiments stimule la recherche dans le domaine des matériaux d’isolation. Le développement de ces matériaux et leur utilisation est née d’un contexte écologique et politique favorable.

En effet, au cours des 24 dernières années, le Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat publia des rapports concernant des prévisions sur l’évolution des températures de la Terre à la fin du siècle. Les dégradations infligées à l’environnement au travers des émissions de gaz à effet de serre pourraient conduire à une augmentation des températures moyennes allant jusqu’à 6°C.⁹⁵

Au vu de ces rapports alarmants, des politiques de développement durable des sociétés des pays industrialisés devaient être mises en place pour lutter contre le réchauffement climatique. Il était donc question de réduire les émissions des gaz à effet de serre (CO₂) provenant directement de la production et consommation d’énergie.

Les sources de consommation d’énergie largement pointée du doigt par les bilans énergétiques proviennent des secteurs résidentiel et tertiaire. Le secteur résidentiel englobe tous les équipements liés à la construction de bâtiments destinés à l’habitat.⁹⁶ Le secteur tertiaire regroupe les bâtiments liés aux activités commerciales telles que les commerces, les services et l’enseignement.⁹⁷ Il s’agit donc de l’énergie de chauffage, de l’eau chaude et de l’énergie de cuisson de ce type de locaux. En France, depuis 1973, la consommation des secteurs résidentiel et tertiaire représente entre 42 et 44,5% de la consommation totale du pays.

A partir des données du résidentiel et du tertiaire de 1973 à 2000, les discussions des instances européennes ont abouti à la publication au Journal Officiel de la Directive 2002/91/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2002 sur la performance énergétique des bâtiments. Cette directive prévoit une amélioration des performances énergétiques des bâtiments en vue de diminuer les consommations et donc in fine les émissions des gaz à effet de serre. L’objectif fixé par la politique européenne et même mondiale au travers du protocole de Kyoto est de diviser les émissions par un facteur quatre d’ici 2050.⁹⁸

D’après les études du Centre d’Etudes et de Recherches Economiques sur l’ENergie (CEREN), 70% de l’énergie des secteurs liés au bâtiment provient des installations de chauffage.⁹⁹ Cela signifie par exemple qu’en 2012, le chauffage des résidences et des

bâtiments du tertiaire à consommé 48,1 Mtep soit environ 31% de l'énergie totale consommée en France.¹⁰⁰ Au vu de ces résultats préoccupants, les réglementations de consommation énergétique sont apparues. La loi n°74-908 du 29 octobre 1974 relative aux économies d'énergie règlemente les équipements de chauffage mais aussi, la construction et l'aménagement des nouveaux bâtiments. 1975 est donc une date charnière pour les installations de chauffage pour les secteurs résidentiels et tertiaires. Les logements sont classés en deux catégories : les logements anciens, c'est-à-dire ceux construits avant 1975, date d'entrée en vigueur de la première réglementation thermique des bâtiments et les bâtiments récents, ceux qui sont apparues après.

Cette réglementation évolue d'année en année en limitant la consommation énergétique des bâtiments : comme le montre la **Figure 45**, les plafonds de consommation sont passé de 190 kWh^{§§}/(m².an) en 2000 à 50 kWh^{§§}/(m².an) en 2012.¹⁰¹ Elle force donc l'optimisation des systèmes de chauffage mais surtout l'amélioration des matériaux de construction.

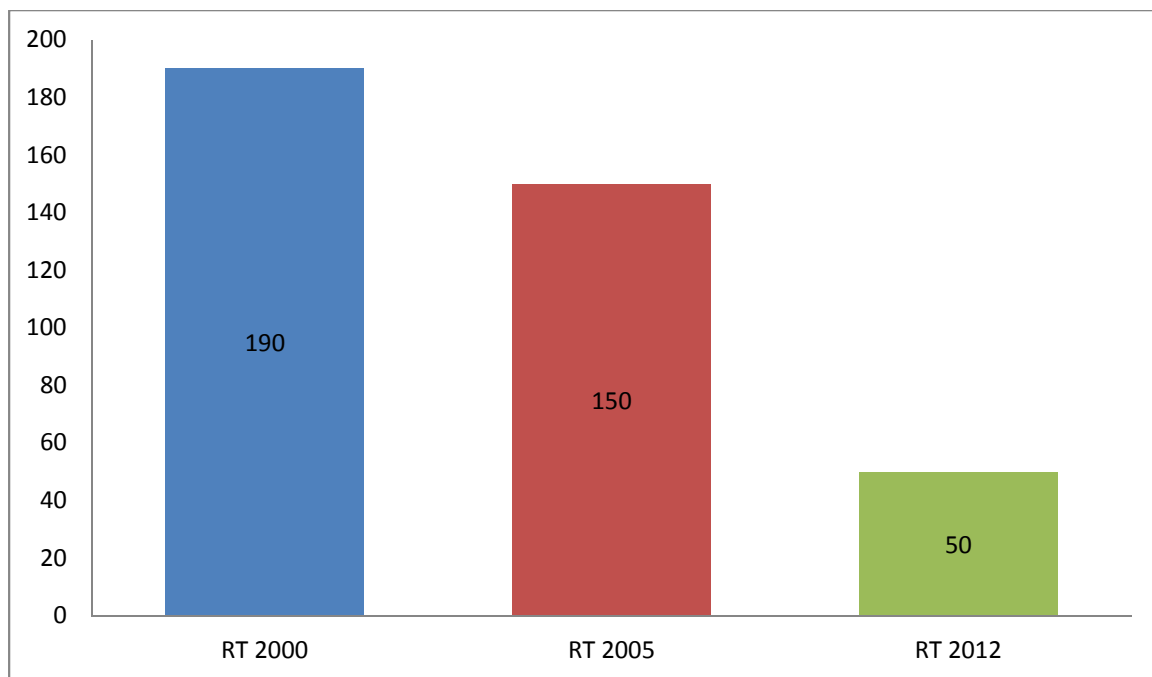


Figure 45: Evolution des exigences réglementaires de consommation énergétique des bâtiments neufs pour l'obtention du label bâtiment basse consommation en kWh^{§§}/(m².an)¹⁰¹

^{§§} Cette valeur ne tient pas compte de la production et l'acheminement de l'énergie jusqu'à l'utilisateur.

L'évolution constante de cette politique écologique et énergétique explique donc que l'isolation thermique du bâtiment soit devenue le cheval de bataille des entreprises dans ce domaine. Cela se traduit donc par un besoin réel de matériaux de plus en plus efficaces sur le marché des isolants thermiques.

Dans la littérature, il est possible de trouver de nombreuses classifications de ces matériaux, en fonction de leur nature,¹⁰² de la structure de leur matrice solide¹⁰³ ou encore en fonction de leurs propriétés d'isolation.¹⁰⁴ La classification que nous allons retenir pour ce petit historique des matériaux isolants est celle par nature du matériau. Dans cette classification représentée **Figure 46**, on retrouve les matériaux traditionnels, c'est-à-dire ceux qui sont couramment utilisés depuis ces 40 dernières années puis les nouveaux matériaux qui sont issus des dernières technologies.

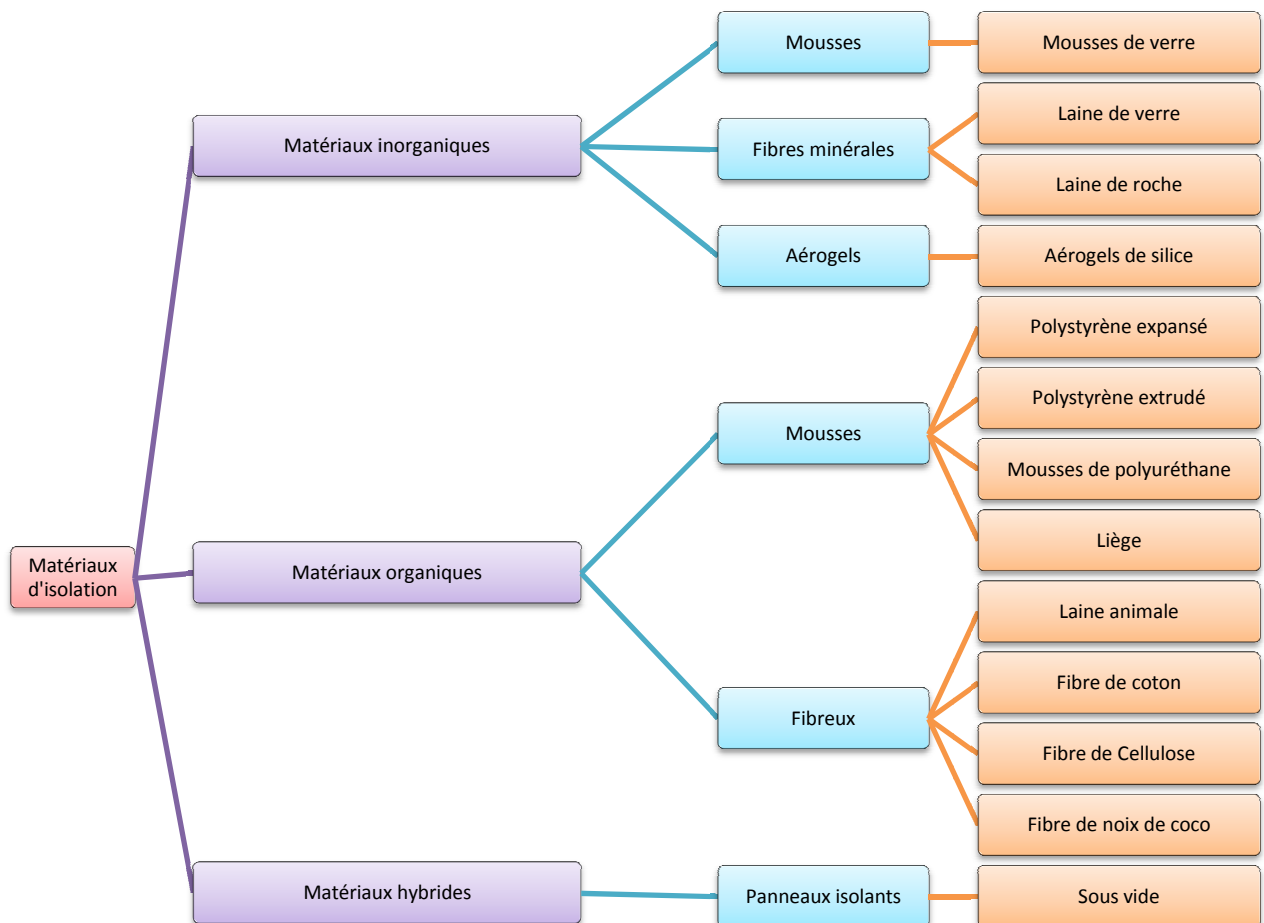


Figure 46 : Classification des matériaux utilisés pour l'isolation thermique du bâtiment^{102, 103, 104}

➤ Les isolants traditionnels

Dans la littérature on retrouve six grandes catégories d'isolants thermiques traditionnels. Nous allons donc les décrire brièvement ainsi que leurs propriétés.

Dans la catégorie des isolants minéraux, il existe deux morphologies différentes : les mousses¹⁰³ et les matériaux fibrillaires.^{102,104} Lorsque l'on parle de mousses isolantes, cela renvoie directement aux mousses de verre encore appelées verre cellulaire.¹⁰⁵ Un exemple de mousse de verre peut être représenté par le FOAMGLAS® WALL BOARD W+F de FOAMGLAS.¹⁰⁶ Le verre cellulaire est obtenu à partir de verre recyclé broyé et de noir de carbone. Le verre mélangé au carbone est fondu à haute température (environ 1 000° C) dans des moules. L'expansion provoquée par l'apparition du CO₂ issu de la dégradation du carbone génère des cavités dans le verre. Ce matériau est extrêmement durable, il ne fait pas intervenir de composants écologiquement nuisibles ou toxiques dans sa composition finale. Il présente une conductivité thermique de l'ordre de 35 à 55 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour des densités de 110 à 180 kg.m⁻³. Ses propriétés thermiques sont fixes car la porosité étant fermée, l'humidité ne peut pas y pénétrer. Ce matériau pose néanmoins des problèmes de fragilité lorsque les panneaux sont trop fins, ce qui le rend difficile à manipuler et à adapter sur les chantiers.

Les matériaux fibrillaires^{102,104} comme les laines de verres comme ACOUSTILAINE 035 de KNAUF INSULATION¹⁰⁷ et les laines de roche¹⁰² représentées par exemple par HARDROCK 2 NU de ROCKWOOL¹⁰⁸ représentent 60 % du marché européen. Elles sont produites à partir de verre borosilicaté chauffée à 1 400° C et de roches chauffées à 1 500° C. Le matériau ainsi fondu est injecté dans une filière en rotation pour le verre et sur une suite de plusieurs rotors pour la roche. La centrifugation génère dans les deux cas l'apparition des fibres. Ces matériaux sont très facilement adaptables et simples de mise en place car ils peuvent être découpés et manipulés sur le chantier sans risque de dégradation des propriétés thermiques. Les laines de verre et de roche présentent respectivement une conductivité thermique de l'ordre de 39 et 37 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour des densités de 13 à 100 et 30 à 180 kg.m⁻³. Leurs propriétés thermiques sont fortement dépendantes de la teneur en humidité et de la masse volumique appliquée. Par exemple, une augmentation de l'humidité contenue dans le matériau de 10 % en volume conduit à une augmentation de conductivité thermique de l'ordre de 18 mW.m⁻¹.K⁻¹.

Les isolants organiques présentent eux aussi les deux mêmes types de matériaux que les isolants minéraux. Les mousses sont principalement des polymères synthétiques et

représentent 27 % du marché européen. Il existe sur le marché quatre principaux types de mousses isolantes : les mousses de polystyrène expansé, de polystyrène extrudé, de polyuréthane et de liège.

- Les mousses de polystyrène expansé comme le POLYTHERM SOL de polydec¹⁰⁹ sont obtenues à partir de petites sphères de polystyrène contenant un agent d'expansion. L'expansion du matériau apparaît quand les billes sont chauffées avec des vapeurs d'eau et le matériau acquiert sa cohésion grâce aux sphères qui s'accolent les unes aux autres. Les produits qui en découlent peuvent se présenter sous forme de rouleau ou sous forme de panneau prêt à la pose. La conductivité thermique est de l'ordre de $36 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des densités de 18 à $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Leurs propriétés thermiques sont elles aussi fortement dépendantes de la teneur en humidité et de la masse volumique appliquée. Par exemple, une augmentation de l'humidité contenue dans le matériau de 10 % en volume entraîne une augmentation de conductivité thermique de l'ordre de $18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- La mousse de polystyrène extrudée comme le JACKODUR plus 300 standard de JACKON insulation¹¹⁰ est obtenue à partir de polystyrène liquide par addition d'un agent d'expansion. L'expansion du matériau apparaît après extrusion dans une filière où il règne une pression inférieure. La différence de pression provoque l'expansion des gaz dans la mousse et donc l'expansion de celle-ci. Les produits qui en découlent peuvent se présenter sous forme de rouleau ou de panneau prêt à la pose. La conductivité thermique est de l'ordre de $34 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des densités de 20 à $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les propriétés thermiques sont elles aussi fortement dépendantes de la température, de la teneur en humidité et de la masse volumique appliquée. Par exemple, une augmentation de l'humidité contenue dans le matériau de 10 % en volume entraîne une augmentation de conductivité thermique de l'ordre de $10 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- La mousse de polyuréthane comme EFIMUR® de EFISOL¹¹¹ est obtenue par réaction chimique entre des isocyanates et des polyols en présence d'eau. Le polymère en cours de formation est expansé par dégagement gazeux issu de la réaction entre l'isocyanate et l'eau. Il est possible de fabriquer des plaques découpables et adaptables sur chantier, mais il est aussi possible de réaliser la polymérisation directement sur site. Ce matériau peut être utilisé pour refermer

des interstices qui présentent des formes très complexes. En matière d'isolation, il présente une conductivité thermique de $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des densités de 30 à 80 kg.m^{-3} . Le principal défaut est qu'en cas d'incendie, le matériau émet des fumées toxiques. La dépendance des propriétés thermiques à la teneur en humidité et de la masse volumique appliquée est aussi avérée. Par exemple, une augmentation de l'humidité contenue dans le matériau de 10% en volume entraîne une augmentation de conductivité thermique de l'ordre de $26 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- La mousse de liège (THERMOLIEGE / CORTISOL de Domus Matériaux Verts¹¹²) est un matériau naturel qui provient de l'écorce du chêne. Il peut être modifié industriellement pour être utilisé sous forme de granules ou sous forme de panneaux. Les panneaux peuvent être adaptés sur chantier, par découpe ou perçage sans aucune incidence sur les propriétés thermiques. Il présente une conductivité thermique de 30 à $40 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des densités de 100 à 150 kg.m^{-3} . Le liège étant un matériau 100% naturel, sa production est limitée par la quantité d'arbres disponibles pour exploitation.

Les matériaux fibrillaires organiques naturels peuvent d'être d'origine animale ou végétale. Il est possible d'utiliser toutes les laines animales NATURELAINE de NATURELAINE¹¹³ pour produire des isolants thermiques mais la plus courante est la fibre de laine de mouton. Une fois tondue, la laine est lavée puis traitée contre les insectes nuisibles. Elle est disponible sous forme de rouleaux. Il s'agit d'un matériau naturel à 100% qui présente une conductivité thermique de l'ordre de $41 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une densité de 16 kg.m^{-3} . Malgré les traitements contre les insectes, ce matériau reste tout de même sujet à dégradation au cours du temps. De plus, n'étant pas hydrophobe, ses propriétés thermiques doivent très probablement varier avec le taux d'humidité. Nous n'avons pas trouvé de données chiffrées à ce sujet.

Les fibres d'origine végétale proviennent de la transformation du végétal en copeaux et la fabrication de panneaux à partir de ceux-ci à l'aide d'un liant qui peut être une colle ou de fibres synthétiques. Ces matériaux sont regroupés sous l'appellation fibre de cellulose. Il s'agit d'un matériau naturel dont la matière première est bien souvent un sous produit de l'industrie du bois, par exemple HOFATEX de VALNAT¹¹⁴, du chanvre ou du lin respectivement comme FLORAPAN PLUS¹¹⁵ et MAGRIPOL PREMIUM.¹¹⁶ Ils sont pratiques d'utilisation sur les chantiers car n'imposent pas de contraintes de découpage. Ils

présentent une conductivité thermique entre 40 et 60 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour une densité de 50 à 250 kg.m⁻³. Les propriétés thermiques sont fortement dépendantes de la teneur en humidité ambiante. Par exemple, une augmentation de l'humidité contenue dans le matériau initialement sec de 5 % en volume entraîne une augmentation de conductivité thermique de l'ordre de 26 mW.m⁻¹.K⁻¹.

Les fibres d'origine synthétiques¹¹⁷ du type ECOPEG®39 de PEG¹¹⁸ se composent de fibres issues du recyclage de bouteilles en plastiques. Le polyéthylène téréphtalate est fondu puis extrudé et enfin soufflé pour affiner les fibres de polymères. Ces fibres sont récupérées pour former un matelas conditionné sous la forme de rouleau ou de panneau. Il s'agit d'un matériau issu du recyclage de déchets ménagers qui présente une bonne hydrophobicité et peut être facilement recyclé. Sa conductivité thermique se situe entre 36 et 48 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour une densité de 17,5 kg.m⁻³.¹¹⁹

Les matériaux d'isolation traditionnels présents sur le marché sont donc de natures, de composition et/ou de structures différentes et présentent des conductivités thermiques supérieures à 25 mW.m⁻¹.K⁻¹.

Depuis 1975, la réglementation en termes de thermique du bâtiment impose d'atteindre une résistance thermique au moins égale à $R = 4 \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. Cette résistance thermique correspond au rapport épaisseur e (m) sur conductivité thermique λ (W.m⁻¹.K⁻¹) :

$$R = \frac{e}{\lambda}$$

On s'aperçoit donc que l'épaisseur nécessaire pour atteindre cet objectif est proportionnelle à la conductivité thermique du matériau. La **Figure 47** résume l'épaisseur des isolants traditionnels les plus courants nécessaire pour répondre à la réglementation thermique du bâtiment.

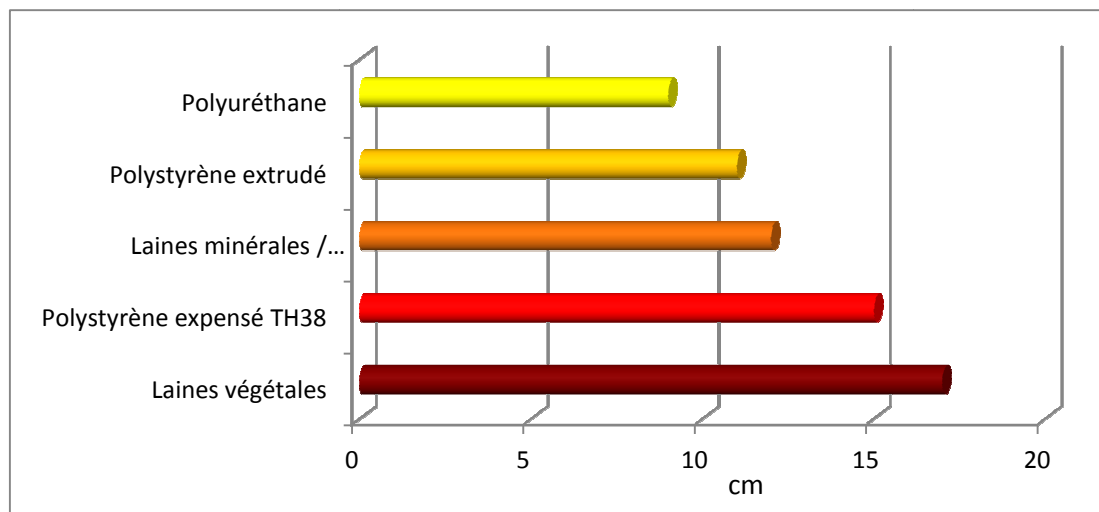


Figure 47 : Epaisseur de matériau isolant traditionnel nécessaire sur ou dans une paroi pour une résistance thermique de $R = 4 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ¹²⁰

L'utilisation d'un matériau faiblement isolant peut conduire dans certains cas à une diminution non négligeable de la surface habitable. Pour illustrer ces propos, prenons l'exemple d'une pièce de géométrie carrée de 36 m^2 . La perte de surface habitable minimale par isolation à la laine de roche s'élève à $2,82 \text{ m}^2$ pour 12 cm d'isolant posés.

Compte tenu de cette problématique, il était intéressant de focaliser les recherches vers des matériaux de très faible conductivité thermique permettant de diminuer l'épaisseur efficace des isolants. La recherche de matériaux super-isolants possédant une conductivité thermique inférieure à celle de l'air $25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a fait l'objet d'investigations. Pour atteindre de telles performances, on pourra agir sur les propriétés intrinsèques du matériau mais également sur les conditions d'utilisation.

➤ Les nouveaux isolants thermiques

Il est connu que la conductivité thermique diminue lorsque l'on se place sous vide. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation des panneaux isolants sous vide (PIV).^{104,121} Ces isolants du type SLIMVAC de MICROTHERM¹²² se composent d'une âme en matériau isolant enveloppée sous vide dans une enveloppe barrière thermo-soudable étanche aux gaz. Les matériaux utilisés pour l'âme sont divers et variés, il est possible d'utiliser les mousses de polymères ou des fibres de verres ou des poudres de silice mais les plus courants sont des aérogels de silice amorphe. Ces âmes sont encapsulés dans des enveloppes polymères multicouches métallisées pour étanchéifier aux gaz et aux vapeurs d'eau, à des pressions de l'ordre de 10 à 50 mbar pour supprimer la conductivité thermique des gaz dans les

phénomènes de transfert thermique convectif et donc réduire la conductivité thermique globale du matériau. Les conductivités thermiques sont extrêmement bonnes, de l'ordre de 3 à 4 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour une densité de 150 à 180 kg.m⁻³.¹²² En revanche, ces matériaux sont extrêmement difficiles à poser du fait de la fragilité des enveloppes. Une formation spécifique des ouvriers est indispensable. De plus, ce matériau n'est pas adaptable sur le chantier car il est impossible de le découper. D'autre part, les polymères qui forment l'enveloppe du matériau sont sujets à dégradation au cours du temps, ce qui modifie et altère le niveau de vide. La pénétration d'air et d'humidité dans le matériau provoque une augmentation de la conductivité thermique de 16 mW.m⁻¹.K⁻¹ au minimum.

A pression atmosphérique, les aérogels de silice tel que AEROGEL GRANULATS de AGITEC,¹²³ ou encore les composites à base d'aérogels de silice tels que les composites aérogel/fibre de verre/noir de carbone SPACELOFT SUBSEA d'ASPEN¹²⁴ ou cryogel/fibre de verre-feuilles d'aluminium CRYOGEL d'ASPEN¹²⁵ apparaissent dans le monde de la super-isolation thermique comme étant les matériaux les plus prometteurs. Ces composites sont le résultat du séchage d'un gel de silice obtenu par le procédé sol-gel associé à d'autres éléments renforçant leurs propriétés thermiques et/ou mécaniques.

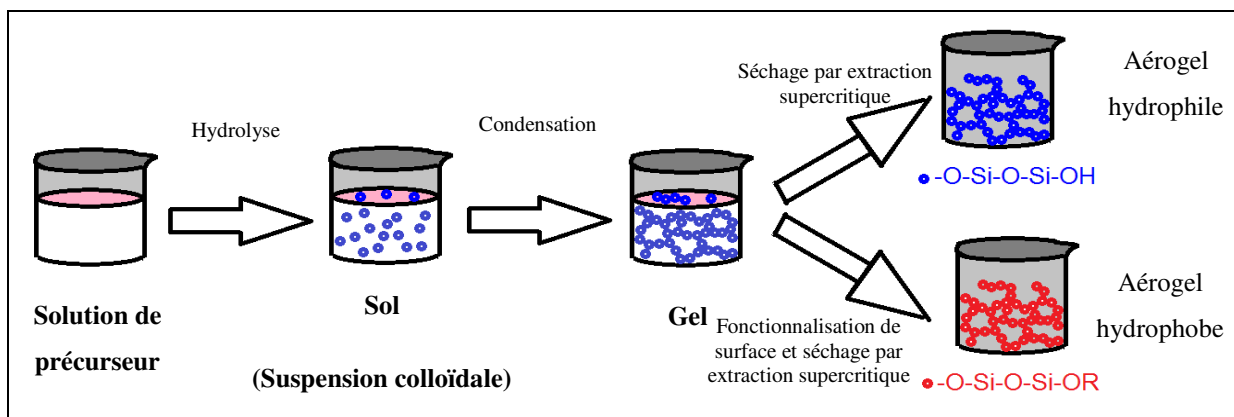


Figure 48 : Schéma du protocole de préparation des aérogels de silice

Le procédé sol-gel se compose de deux étapes. La première est une étape d'hydrolyse. Dans l'exemple des gels de tétraéthylorthosilicate dans l'eau en présence d'un catalyseur acide, nous obtenons l'acide silicique et de l'éthanol. Dans l'étape suivante, la condensation, les molécules d'acide silicique réagissent ensemble en milieu basique pour donner des particules primaires (O-Si-O-Si)_n. Elles forment ensuite de petits agrégats qui sont reliés entre eux par des liaisons siloxanes. Ces gels sont ensuite vieillis afin d'améliorer leur résistance mécanique en augmentant le nombre de liaisons entre les agrégats formant un réseau tridimensionnel renforcé.^{126,127} A l'issue de cette synthèse, le gel obtenu est séché soit par

extraction du solvant par la méthode des fluides supercritiques, soit par sublimation pour obtenir un aérogel monolithique. L'utilisation de telles méthodes est indispensable pour éviter la génération de contraintes capillaires au sein du matériau provoquant sa fissuration et sa destruction. En ce qui concerne leur utilisation, ces matériaux sont disponibles sur le marché sous forme de granulats de monolithes, ou encore sous la forme de rouleaux ou de plaques de composite. En effet, du fait de leurs faibles propriétés mécaniques, ils sont trop fragiles pour une manipulation sur le chantier. Pour cela, la tenue mécanique est généralement assurée par une matrice à laquelle ils sont associés. Ces matériaux présentent les conductivités thermiques les plus faibles des isolants à pression atmosphérique. Elles sont comprises entre 13 et 14 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des densités de 160 à 190 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La silice naturellement hydrophile doit être rendue hydrophobe par des traitements chimiques supplémentaires. Ce traitement est indispensable afin d'éviter la dégradation des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux fortement dépendantes de la teneur en humidité.^{128,129} Un défaut majeur de ce matériau est qu'il génère beaucoup de poussières irritantes qui sont particulièrement nocives pour la santé. Afin de diminuer la conductivité radiative, c'est-à-dire la conductivité thermique par rayonnement de ces matériaux, on y ajoute du noir de carbone¹²⁴ qui est reconnu comme étant une substance cancérigène.

Les performances de ces deux super-isolants sont basées sur de nouvelles technologies permettant donc une forte diminution des conductivités thermiques bien en dessous des 25 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les épaisseurs nécessaires pour une résistance thermique de $R = 4 \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ sont par conséquent inférieures à celles nécessaires pour les isolants traditionnels. Elles sont représentées dans la **Figure 49**.

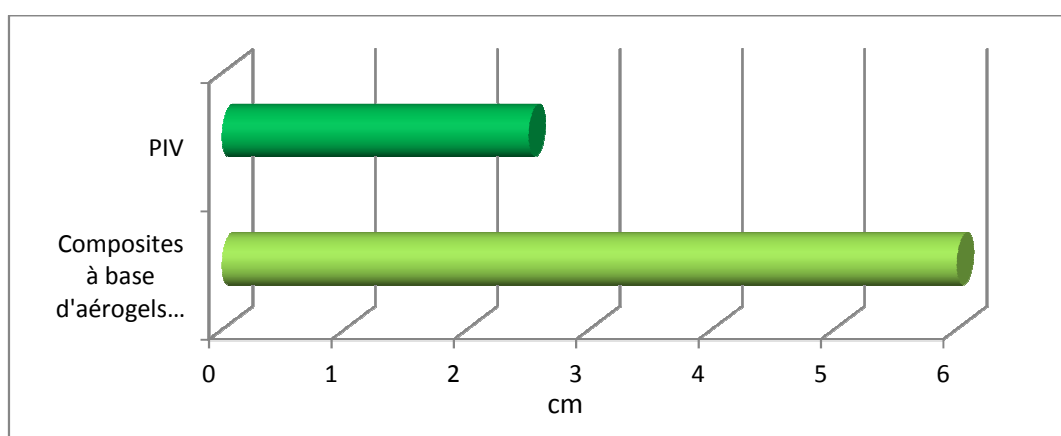


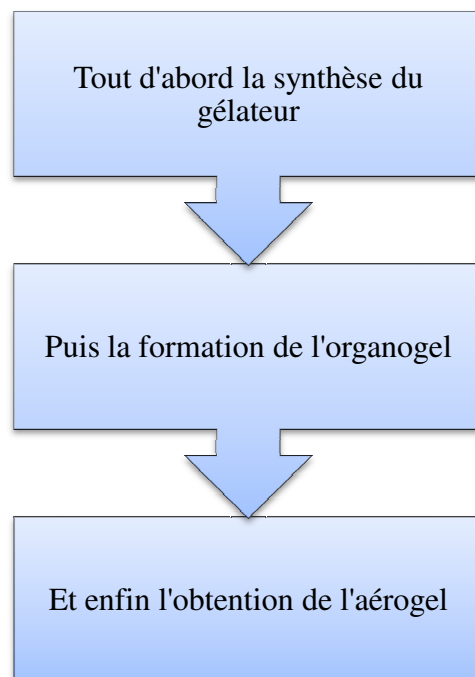
Figure 49 : Epaisseur (cm) de matériau super-isolant nécessaire sur ou dans une paroi pour une résistance thermique de $R = 4 \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ ¹²⁰

Si nous reprenons l'exemple de la pièce de 36 m² à isoler, la perte de surface habitable n'est plus que de 1,43 m² avec une isolation par 6 cm de composites à base de silice contre 2,82 m² pour l'utilisation de 12 cm de laine de roche.

Au travers de cette étude bibliographique, il ressort que des nouveaux isolants thermiques plus performants sont recherchés afin d'obtenir une meilleure isolation thermique avec une épaisseur minimale. Les aérogels correspondent aux besoins exprimés. Ainsi, l'augmentation progressive du nombre de produits super-isolant à base d'aérogels de silice développé par les entreprises tels qu'Enersens, SMAC S.A et même ROCKWOOL par sa filiale HECK Wall Systems est le signe que la transition vers ces nouveaux matériaux s'opère déjà aujourd'hui. De plus, la publication de travaux en 2014 sur les aérogels organiques tels que les Aéropectines montre que ces matériaux possèdent également des propriétés de super-isolants thermiques¹³⁰ et est le signe d'une recherche active dans ce domaine. La poursuite de l'étude des aérogels organiques à base de Z-Phe-NH-Napht semblait donc tout à fait appropriée au contexte actuel.

B.II - Amélioration des conditions d'élaboration et des propriétés des aérogels de Z-Phe-NH-Napht

Les aérogels obtenus à partir de molécules organiques de faible masse moléculaire Z-Phe-NH-Napht étudiées par Florent Allix ont montré de bonnes propriétés d'isolant thermique en laboratoire ($\lambda_{\text{phe}} = 27 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Une analyse comparative avec certains produits commerciaux encore amplement utilisés tels que le polystyrène extrudé ($\lambda_{\text{polystyrène}} = 35 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et les panneaux écologiques en fibre de bois ($\lambda_{\text{bois}} = 36 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) a souligné les meilleures propriétés d'isolant thermique des aérogels organiques. De plus, ce matériau possédant naturellement des propriétés hydrophobes,¹ conserverait ses propriétés thermiques pour des taux d'humidité ambiante élevés. Le but visé est ici de présenter un protocole d'élaboration allant de la matière première au matériau aérogel qui soit le plus compatible possible avec une éventuelle commercialisation. Afin de pouvoir envisager une mise sur le marché de tels composés, plusieurs améliorations restent nécessaires. Le problème étant complexe, nous avons dans un premier temps tenté d'effectuer les améliorations possibles à notre échelle. L'élaboration des aérogels peut être découpée en 3 phases.



A notre échelle, nous pourrions apporter des améliorations à chacune de ces phases du protocole afin de le rendre compatible avec une production industrielle.

La première étape d'élaboration des gels est donc la synthèse des molécules gélatrices. Pour une application industrielle, nous devons alors vérifier les disponibilités en matières

premières d'une part et d'autre part savoir si le schéma de synthèse mis en place en laboratoire fonctionnait à plus grande échelle.

La deuxième étape est la formation de l'organogel. La composante majoritaire de cet état est le solvant. Nous nous sommes donc attelés à sélectionner un solvant compatible avec l'industrie mais répondant aussi aux critères de gélification et au procédé de fabrication de l'aérogel.

La troisième étape consiste à l'extraction du solvant et l'obtention de l'aérogel. Le procédé de séchage étant maîtrisé et déjà appliqué dans l'industrie des aérogels de silice, nous ne nous y sommes pas attardés. En revanche, à l'échelle du laboratoire, cette étape est suivie de la caractérisation thermique, mécanique et physico-chimique du matériau menant à sa validation ou à l'optimisation de ses propriétés intrinsèques. Dans la suite de ce manuscrit, nous détaillerons donc ces trois étapes pour aboutir au matériau final.

B.II.1 -Etude de la faisabilité de la synthèse industrielle

Le schéma de synthèse présenté **Figure 50** résume les produits et solvants utilisés au cours de la synthèse de la molécule.

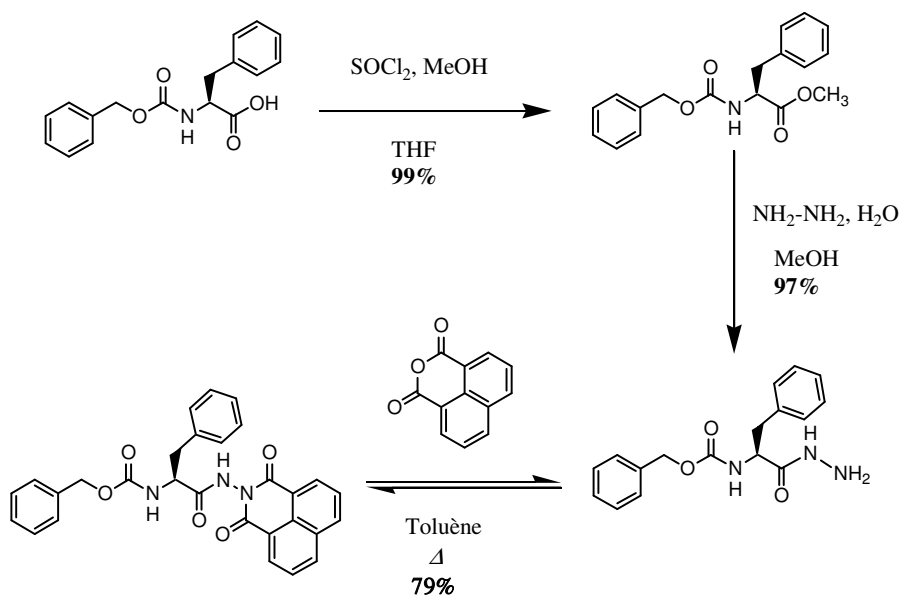


Figure 50 : Schéma de synthèse de Z-Phe-NH-Napht

Comme nous pouvons le voir dans la **Figure ci-dessus**, à l'échelle laboratoire, les réactifs de synthèse sont le chlorure de thionyle, le méthanol, l'hydrazine monohydrate, et l'anhydride naphthalique. Les réactions se déroulent dans le tétrahydrofur, le méthanol puis le toluène pour un rendement final de 75,6%.

La première contrainte qui apparaît pour l'éventuelle industrialisation de matériaux à base d'aérogels de Z-Phe-NH-Napht est la disponibilité des matières premières, en l'occurrence, l'acide aminé phénylalanine ainsi que les réactifs de transformation.

La L-phénylalanine étant un élément constitutif de sucre à faible apport calorique (l'aspartame), sa production ne cesse d'augmenter d'année en année avec la montée en force des boissons « light » et autres aliments allégés.¹³¹ La phénylalanine est donc l'un des acides aminés les plus produits et commercialisés. En 1996, le monde consommait 8 000 tonnes de phénylalanine par an. De nos jours, la production d'acides aminés en général avoisine les 2 millions de tonnes par an. La phénylalanine employée dans notre synthèse est protégée en N-terminal par un groupement protecteur benzyloxycarbonyle (Z). Ce groupement est lui aussi couramment utilisé et associé à l'acide aspartique pour la synthèse de l'aspartame.¹³²

Le réactif suivant, le chlorure de thionyle, est un des éléments de synthèse d'un antidépresseur commercialisé : le Lexapro. Ses conditions d'utilisation à l'échelle industrielle sont donc maîtrisées et ne soulèvent pas de problème particulier.¹³³

L'hydrazine, sous sa forme anhydre, est un composé hautement inflammable bien connue pour son emploi dans les carburants pour fusée.¹³⁴ Utilisé sous sa forme monohydratée, sa dangerosité diminue très fortement. Son utilisation industrielle est elle aussi courante et maîtrisée.

Le dernier réactif indispensable à l'obtention de la molécule Z-Phe-NH-Napht est l'anhydride naphthalique. Ce produit entre dans la composition d'antidotes relatifs à l'utilisation de certains herbicides et ne soulève aucun problème d'utilisation en industrie.¹³⁵

Tous ces réactifs faisant déjà partie du paysage des industries chimiques, il n'y a donc pas de crainte concernant l'approvisionnement ou leur utilisation à l'échelle industrielle. Les questions de disponibilité ne se posent pas pour les solvants (tétrahydrofurane, méthanol et toluène) qui sont tous très courants dans l'industrie chimique.

La seconde contrainte concerne le procédé de fabrication. Les étapes de synthèse sont ponctuées de différentes purifications :

- A la fin de la première étape de synthèse, le produit qui est une huile est extrait à l'éther puis lavé avec les solutions saturées d'hydrogénocarbonate de sodium et chlorure de sodium pour neutralisation.

- La deuxième étape de synthèse se termine par un lavage à l'eau pour éliminer l'hydrazine en excès.
- L'obtention du produit final à l'issue de la dernière étape de synthèse passe par une ultime purification. Jusqu'à présent, nous ne sommes pas parvenus à purifier des quantités supérieures à 2 g par chromatographie sur colonne. D'une part, les impuretés et le produit présentent des rapports frontaux (RF) très proches en chromatographie sur couche mince, ce qui rend une séparation par chromatographie sur silice très délicate. D'autre part, les quantités de solvants nécessaires pour solubiliser le brut de réaction pour ce mode de purification sont trop importantes. Par exemple, pour solubiliser 10 g de brut de synthèse, il faut 1,2 litres de dichlorométhane. A notre échelle, il est impossible de réaliser une telle purification sans équipement adapté. Pour ces raisons, nous employons la cristallisation lente dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole.

A l'échelle du laboratoire, la synthèse d'une dizaine de grammes et sa purification ne pose pas de problème. Le rendement après purification par cristallisation est de l'ordre de 75 %. En revanche, pour une synthèse à partir de 50 g de produit de départ, la purification par cristallisation devient longue et très consommatrice de solvant. Le solvant le plus efficace pour solubiliser la molécule Z-Phe-NH-Napht est le dichlorométhane. Il faut en moyenne 6 litres de solvants pour solubiliser le produit brut de synthèse et le double d'éther de pétrole pour la cristallisation. Une fois le produit cristallisé, il est filtré et les solvants peuvent être récupérés et recyclés par évaporation du filtrat. Cette démarche permet l'obtention d'un produit de très grande pureté avec un rendement de 50 %.

En somme, à notre échelle, la voie de synthèse détaillée ci-dessus est efficace pour la synthèse de petites quantités de gélateur. Les disponibilités en matières premières et en solvant ne constituent pas un obstacle à la synthèse qui fonctionne aussi pour de grandes quantités. Cependant, l'obtention d'un produit de grande pureté nécessite des méthodes de purification autres que celles disponibles en laboratoire. La question à notre échelle est de savoir si ce degré de pureté est indispensable aux performances du matériau dans le cadre d'une application industriel en tant qu'isolant thermique du bâtiment. Si les propriétés du matériau final sont indépendantes de la présence des impuretés, la dernière étape de purification peut simplement être supprimée. Il sera donc indispensable de mener une étude comparant la conductivité thermique du matériau à base d'aérogel en fonction du degré de

pureté de la poudre de Z-Phe-NH-Napht utilisée pour l'élaboration de l'organogel correspondant.

La synthèse à l'échelle industrielle étant en dehors de notre savoir faire, une collaboration avec un ingénieur spécialisé en génie des procédés industriels devra être envisagée afin d'optimiser le procédé avec un outillage et des méthodes industrielles. Dans le cas de cette thèse, nous ne travaillerons donc qu'avec un produit de haute pureté.

B.II.2 – L'élaboration des organogels de Z-Phe-NH-Napht

Le solvant constitue 97% de la masse totale des organogels. Les solvants étudiés jusqu'alors ne tiennent pas compte des impératifs réglementaires industriels. Les réglementations Européennes tendent vers une élimination de toutes les substances à risque dans un futur proche. L'emploi de solvants non dangereux pour l'homme et l'environnement au cours d'un processus de fabrication devient un argument de plus en plus important dans les stratégies de production et de vente des industries. Par ailleurs d'un point de vue financier, la constante évolution des normes de sécurité demande une amélioration continue des équipements et méthodes utilisés.¹³⁶ L'innovation ayant un coût, ces dispositifs indispensables deviennent de plus en plus onéreux. La compatibilité du solvant de production est donc un point primordial.

Si l'on se réfère à la classification des solvants établie selon les normes REACH par les industriels, les solvants sont répartis en trois grandes catégories^{137,138} :

- La catégorie I qui regroupe les solvants qui doivent être absolument évités car fortement suspectés d'être cancérigènes et dangereux pour l'environnement. Dans cette catégorie se retrouvent tous les solvants classés CMR (carcinogène, mutagènes, toxique pour la reproduction)
- La catégorie II qui rassemble les solvants qui doivent être limités car fortement suspectés d'être responsables de toxicités réversibles. La limitation se traduit par un contact minimal de l'ouvrier fabricant le produit avec le solvant en industrie, et une quantité résiduelle de substance sensible extrêmement faible dans le produit vendu au consommateur.
- La catégorie III qui se compose de ceux qui sont sans risque potentiel.

Les catégories I et II renferment des solvants halogénés et aromatiques, la catégorie III, quant à elle contient des alcools, des cétones et des esters comme le montre l'exemple non exhaustif de classification **Tableau 18**.

Tableau 18: Classification des solvants par catégorie d'appartenance¹³⁷

Catégorie 1 : A éviter	Catégorie 2 : A limiter	Catégorie 3 : Sans risques
1,1-Dichloroéthène	1,2- Dichloroéthène	1,3-butanediol
1,2-Dichloroéthane	1,2- Dimethoxyéthane	1,3-propanediol
Benzène	1,4-Dioxane	1,5-pentanediol
Tétrachlorure de carbone	2-Methoxyéthanol	2(2-aminoethoxy) éthanol
Trichloroéthane	3-Méthyl-1-butanol	2,5-hexanediol
Autres dérivés chlorés	Acétonitrile	2-Méthyl-1-propanol
	Chlorobenzène	3-Methyl-1,5-pentanediol
	Chloroforme	3-pentanol
	Cyclohexane	Acétate d'éthyle
	Dichlorométhane	Acétone
	Ethylène glycol	Butanol
	Formamide	Diéthylène glycol
	Hexane	Diméthylsulfoxyde
	Méthanol	Ethanol
	N,N-Diméthylformamide	Ethyl éther
	Ter-butanol	Heptane
	Tétraline	Isobutyl et Isopropyl acétate
	Toluène	Méthyl acétate
	Xylène	Méthyl éthyl cétone
	...	Pentane
		Pentanol
		Propanol
		Ter-butanol
		Terbutyléthyléther
		Tétraéthylène glycol
		...

Il est logique qu'à terme, les solvants appartenant aux catégories I et II soient remplacés, si possible, par ceux de la catégorie III, moins dangereux et plus simple d'utilisation pour une industrie future « verte ».

Afin de sélectionner un solvant disponible à la tonne, nous nous sommes basés sur les données de l'Institut Nationale de Recherche et de Sécurité (INRS). Il considère quatre types de solvants :

- Les solvants oxygénés : Alcools, Esters, Cétones, Ether de glycol, Ethers
- Les solvants hydrocarbonés : Solvants pétroliers et aromatiques
- Les solvants halogénés
- Les solvants n'entrant dans aucune des catégories ci-dessus : Solvants particuliers

La fréquence d'utilisation industrielle de ces solvants peut être extrapolée à partir de la répartition de la consommation globale des solvants en France en 2004, **Figure 51**.

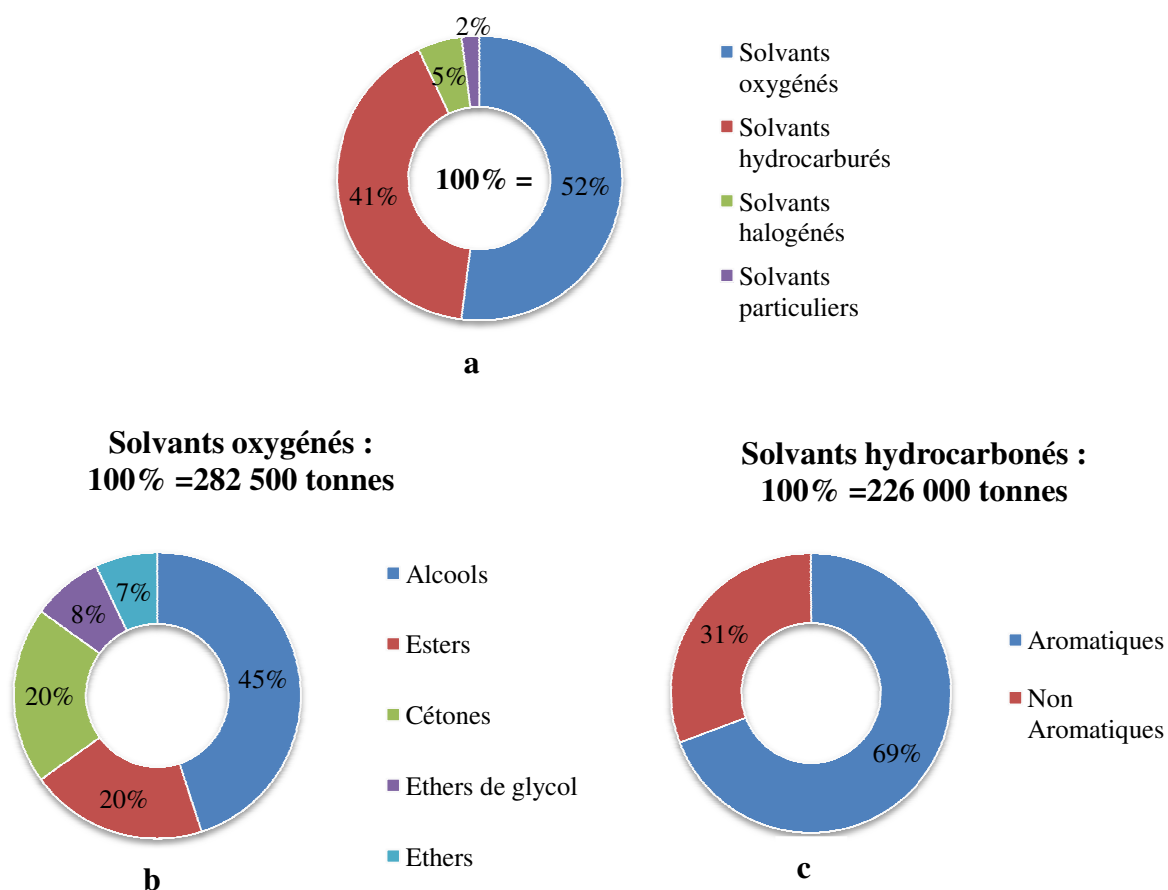


Figure 51 : Consommation globale de solvants en France¹³⁹

La **Figure 51 a** montre que les solvants les plus courants dans l'industrie Française sont les solvants oxygénés (41 %) et hydrocarbonés (52 %).¹³⁹ Si nous nous fions aux données de la **Figure 51 b**, nous pouvons voir que les solvants oxygénés les plus courants sont les alcools (45 %), avec 127 125 tonnes consommées en 2004. Pour les solvants hydrocarbonés,

la **Figure 51 c** montre que les solvants aromatiques avec 69 % soit 155 940 tonnes sont les plus utilisés.¹³⁹

Si nous appliquons les contraintes réglementaires définies par REACH, nous pouvons voir que l'emploi des solvants aromatiques comme le toluène et la tétraline n'est pas à envisager dans un avenir proche pour la production industrielle de matériaux. Il ressort donc de cette étude que les solvants les plus compatibles avec le milieu industriel sont les alcools. Il nous fallait donc trouver un solvant alcoolique de la catégorie III capable de former des gels avec Z-Phe-NH-Napht.

Afin d'éviter une étude trop exhaustive nous avons tout d'abord tenté une approche rationnelle basée sur le paramètre de Hansen. Florent Allix a démontré que les solvants aromatiques et chlorés dont le paramètre de Hansen δ_h est compris entre 0,2 et 1,4 (cal/cm³)^{1/2} ont la capacité de former un gel avec les molécules de Z-Phe-NH-Napht.¹² A des fins de comparaison, les paramètres de Hansen des alcools de catégorie III ont été collectés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 : Paramètres de Hansen des solvants de la catégorie III comparés avec les aromatiques déjà étudiés

	Solvant	Paramètre de Hansen δ_h (cal/cm ³) ^{1/2}
Alcools à tester	1,3-propanediol	11,3
	1,3-butanediol	10,5
	1,5-pentanediol	Indisponible
	2(2-aminoethoxy)ethanol	Indisponible
	2,5-hexanediol	Indisponible
	3-Methyl-1,5-pentanediol	Indisponible
	3-pentanol	Indisponible
	Diéthylène glycol	10,0
	Ethanol	9,5
	Isopropanol	8,0
	Tert-butanol	7,2
Tétraéthylène glycol	Indisponible	
Aromatiques compatibles avec la gélation	Chlorobenzène	1
	Tétraline	1,4
	Toluène	1

Tout d'abord, on remarque que seuls 50 % des alcools ont un paramètre de Hansen répertorié dans la littérature. De plus, le paramètre de Hansen des alcools connus est compris entre 7,2 et 11,3 (cal/cm³)^{1/2}. Ces valeurs sont bien loin de celles des solvants aromatiques compris entre 0,2 et 1,4 (cal/cm³)^{1/2}. Ce résultat n'est pas surprenant puisque le paramètre de Hansen est lié à la capacité du solvant à établir des liaisons hydrogène.¹⁴⁰ Il n'est donc pas étonnant de voir que les solvants alcooliques capables de former des liaisons hydrogène par la présence de leur groupement -OH présentent des valeurs de δ_h très supérieures à ceux des solvants aromatiques.

En conséquence, ce paramètre ne peut nous aider à la sélection des alcools à étudier. Nous avons donc, dans un premier temps, testé expérimentalement les solvants qui étaient à notre disposition. Les résultats des essais de gélation sont décrits dans le **Tableau 20**.

Tableau 20 : Essais de gélation des solvants de la catégorie III

Solvant	Etat de Z-Phe-NH-Napht après solubilisation à chaud
Ethanol	Solution
1,3-butanediol	Gel
3-pentanol	Gel
1,5-pentanediol	Gel
2,5-hexanediol	Gel
1,3-propanediol	Gel
3-Methyl-1,5-pentanediol	Gel
Diéthylène glycol	Solution
Tert-butanol	Gel
Isopropanol	Gel
2(2-aminoethoxy) éthanol	Solution
Tétraéthylène glycol	Solution

L'éthanol, le diéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le 2(2-aminoethoxy)éthanol peuvent être éliminés car ils ne conduisent pas à la formation de gel.

Dans un deuxième temps, nous devons nous assurer que les solvants sélectionnés puissent conduire à des gels même en présence d'une concentration élevée en gélateur. En

effet, en gardant en tête les objectifs de performance thermique, nous devons être sûr de pouvoir densifier nos matériaux et ainsi diminuer à la fois la taille des pores et donc la conductivité thermique.

Pour rappel, chaque gel obtenu dans un solvant donné est caractérisé par sa CCG en dessous de laquelle aucun gel ne se forme. A partir de cette concentration critique de gélation, on peut réaliser des gels plus ou moins concentrés jusqu'à atteindre un maximum que nous appellerons concentration maximum de gélation (CMG) au-delà de laquelle on observe un précipité dans le gel comme représenté dans la **Figure ci-dessous**.



Figure 52 : Etat du système gélateur/solvant en fonction de sa teneur en gélateur

Les valeurs de CMG pour chacun des solvants sélectionnés sont répertoriées dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Récapitulatif présentant les alcools de la catégorie III capables de former un gel avec les pourcentages maximum testés pour gélation.

Solvant	Pourcentage massique maximal pour gélation (%)
1,3-butanediol	29,4
3-pentanol	28,7
1,5-pentanediol	29,8
2,5-hexanediol	29,9
1,3-propanediol	28,8
3-Methyl-1,5-pentanediol	30
Tert-butanol	6,8
Isopropanol	3,3

Le tert-butanol et l'isopropanol présentent respectivement des concentrations maximales de gélation de 6,8 et 3,3 % en masse de gélateur. Les quantités de gélateurs

admissibles pour gélation sont donc relativement faibles. Seuls le 3-pentanol et les diols acceptent une CMG de l'ordre de 30% en masse et sont donc compatibles avec notre étude.

De cette étude, il ressort que le 3-pentanol et les diols permettent d'obtenir des organogels en présence d'une quantité non négligeable de Z-Phe-NH-Napht.

B.II.3 – Amélioration des propriétés thermiques des aérogels par densification

Si nous nous référons aux travaux antérieurs réalisés par Litovsky *et al.* en 1996, la corrélation entre isolation thermique et porosité est établie, la conductivité thermique diminuant avec les dimensions des pores.¹⁴¹ Très récemment, Yves Jannot, Alain Degiovanni et Vincent Félix ont développé une méthode de mesure de la distribution des tailles de pores dans les matériaux par voie thermique : la porosimétrie thermique.^{142,143}

Cette méthode de mesure est basée sur la détermination de la conductivité thermique du matériau poreux à différentes pressions. La conductivité thermique de l'air variant en fonction de la pression pour une taille de pore donnée, il est possible d'estimer la porosité prédominante du matériau à partir de la courbe expérimentale de la conductivité thermique en fonction de la pression. La **Figure 53** représente la conductivité thermique de l'air en fonction de la taille de la porosité dans laquelle il est enfermé. L'allure de chaque courbe est caractéristique d'une taille de pore.

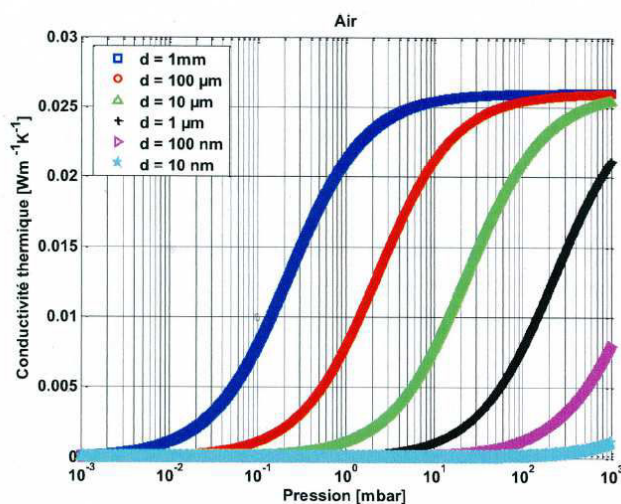


Figure 53 : Conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour plusieurs valeurs de taille de pore¹⁴²

De manière extrêmement simplifiée, la reconstitution de la courbe expérimentale avec des sections de celles de la **Figure 53** va nous renseigner qualitativement sur les différentes

tailles de pore en présence. L'exemple utilisé pour illustrer cette méthode est celui de l'aérogel à 3 % en masse issu du toluène **Figure 54**.

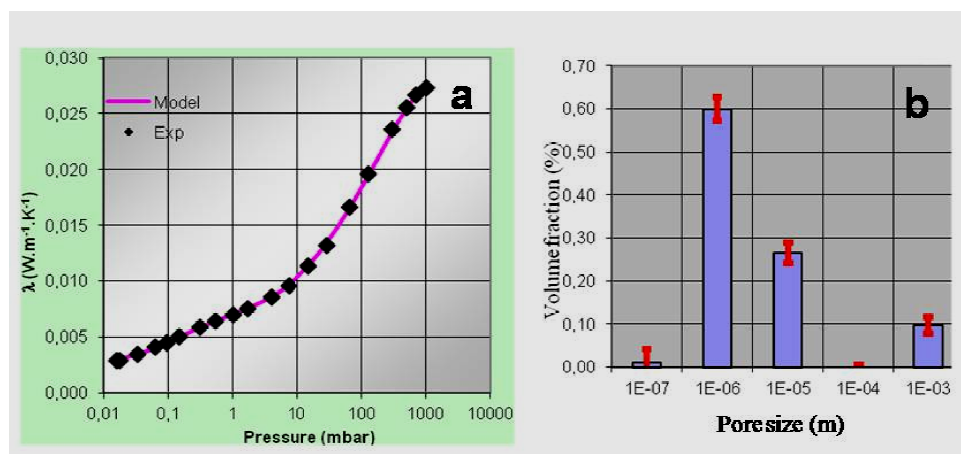


Figure 54 : Conductivité thermique en fonction de la pression (a) et distribution des tailles de pore en fonction de la fraction volumique (b) pour un aérogel à 3% en masse dans le toluène.

La quantification du nombre de pores par taille se fait par la minimisation des erreurs quadratiques entre la courbe expérimentale et la courbe issue du modèle basé sur cinq classes de tailles de pore possibles (100 nm, 1µm, 10 µm, 100 µm, 1 mm),¹⁴³ **Figure 54 a**. A partir de l'expression du modèle, il est possible d'estimer la distribution des tailles de pore obtenue. La **Figure 54 b** représente les résultats de la quantification par inversion des mesures de conductivité thermique sous vide.^{142, 143}

Ces résultats démontrent que nos aérogels à 3 % en masse de gélateur dans le toluène présentent majoritairement des pores de 1µm de diamètre. Une étude comparative employant cette méthode de caractérisation a permis de situer les aérogels de Z-Phe-NH-Napht à 2 % et 3 % en masse obtenus dans le toluène par rapport à l'aérogel de silice commerciale. Cette étude réalisée par Vincent Félix est résumée dans le **Tableau 22**.

Tableau 22 : Masse volumique, porosité prédominante et conductivité thermique de la phase solide des aérogels de silice et de Z-Phe-Nh-Napht obtenus à partir d'organogels à 2 % et 3% en masse dans le toluène¹⁴²

Matériau	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Porosité prédominantes (nm)	Conductivité thermique (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Aérogel de silice fibreux	145,0	10 ²	16,0
Aérogel de Phe à 3wt%	26,8	10 ³	30,7
Aérogel de Phe à 2wt%	17,7	10 ³	27,6

Comme nous le voyons, les aérogels à base de silice se composent majoritairement de pores de 100 nm de diamètre alors que les nôtres montrent une porosité de 1 à 10 μm . Cette différence d'un facteur 10 entre les matériaux à base de silice et nos matériaux organiques est sans aucun doute à l'origine des différences de performances thermiques. Si l'on compare la densité des matériaux il semble que la taille des pores soit liée à la densité. Ainsi, le matériau à base de silice est de 5 à 9 fois plus dense que les matériaux à base de Z-Phe-NH-Napht. Il est donc clair que l'utilisation de gel concentré pouvait nous permettre d'obtenir des aérogels plus denses et donc possédant de meilleures propriétés d'isolant thermique.

B.II.3.1 – Obtention d'aérogels concentrés par extraction supercritique au CO₂

Nous avons trouvé les solvants permettant d'augmenter la concentration en gélateurs, il nous fallait maintenant savoir si ces solvants pouvaient être extraits par le procédé d'extraction supercritique au CO₂.

En effet, Florent Allix a démontré dans sa thèse que le séchage supercritique au CO₂ est indispensable pour l'obtention de l'aérogel.

Rappelons que le CO₂ est couramment utilisé dans l'industrie et peu dangereux. Il présente un point critique dont les coordonnées sont très intéressantes : $T_C = 31^\circ \text{C}$ et $P_C = 73,8 \text{ bar}$. D'une part, l'utilisation de ce composé est commode pour les gels qui présentent une forte sensibilité vis-à-vis de la température, tels que nos gels physiques de Z-Phe-NH-Napht dans le toluène. Ils peuvent présenter des T_g allant de 45°C à plus de 100°C pour des concentrations allant de 0,5 % et 4 % en masse de gélateur. L'emploi de températures supérieures mènerait à la destruction des gels. Dans certains cas, ce fluide, sous sa forme supercritique, peut même jouer le rôle de solvant pour la gélation comme démontré par Placin F. *et al.*⁶⁸ Leur expérience ayant mené à un matériau cotonneux, nous ne nous sommes pas attardés à appliquer cette méthode à notre molécule.

D'autre part, du point de vue énergétique, sa mise en œuvre est faiblement énergivore du fait des faibles températures et pressions nécessaires à son passage en phase supercritique. En conséquence, les coûts de l'utilisation du CO₂ sont faibles. Si on ajoute à cela le faible prix de production du CO₂, il s'agit d'un fluide très intéressant pour l'industrie.

Comme expliqué auparavant dans le paragraphe A.III.1, afin d'éviter toute contrainte capillaire pouvant mener à l'effondrement du gel, il faut s'assurer de toujours être au-dessus du point critique du **système binaire** afin que celui-ci soit constamment monophasique

supercritique au cours de l'extraction.^{144, 145, 146} Les diagrammes d'états des systèmes binaires CO₂/solvant ne sont pas tous disponibles dans la littérature. La solution couramment employée pour déduire les paramètres nécessaires à une extraction supercritique consiste à exploiter les études de modélisation de l'évolution du pourcentage molaire de CO₂ en fonction de la pression à une température donnée pour le système binaire considéré. En conséquence, la disponibilité de ces diagrammes constitue un nouveau critère de sélection du solvant.

Parmi les données de la littérature, seuls des diagrammes relatifs au système gélateur/3-pentanol sont disponibles. Le diagramme **Figure 55** représente les courbes de bulles (transition de phase gaz/liquide+gaz) et de rosée (transition de phase liquide + gaz/liquide) du système CO₂/3-pentanol pour des pressions allant de 2 à 92 bar aux températures de 40° C (313 K) et 50° C (323 K). En fonction de la température et de la pression sélectionnée, on connaît le pourcentage de chaque phase en présence pour une composition donnée.^{147, 148}

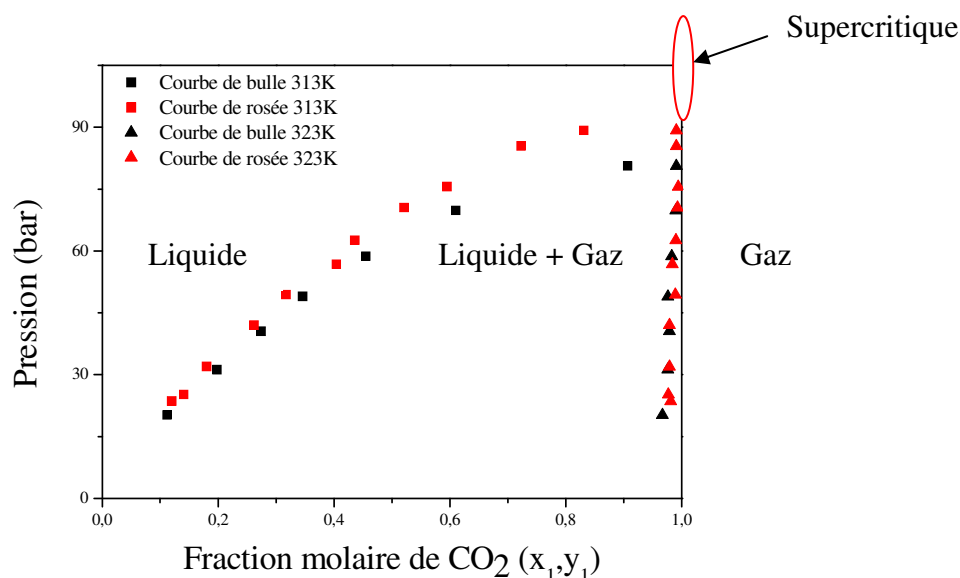


Figure 55 : Données de pression et de fraction molaire pour l'équilibre liquide/vapeur du système CO₂/3-Pentanol à 313K et 323K¹⁴⁷

Pour l'extraction des fluides supercritiques, les données qui nous intéressent sont les coordonnées du point critique qui définissent la limite entre les phases Liquide, Gaz et Liquide + Gaz et supercritique. La température de travail que nous avons choisie d'utiliser est la même que pour les autres solvants (toluène et tétraline) : 45° C (318 K). Par extrapolation, sur le diagramme binaire, la courbe correspondante se situe entre 40° C (313 K) et 50° C (323 K). Par lecture graphique, les pressions critiques à ces températures sont respectivement 82

bar et 92 bar. La pression critique à une température de 45° C correspond donc à une valeur moyenne d'environ 87 MPa. En nous plaçant à 90 bars pour une température de 45° C, nous serions donc au-dessus du point critique, dans le domaine monophasique supercritique. Au final, l'utilisation du 3-pentanol permettrait d'utiliser des conditions identiques à celles du système binaire CO₂/Toluène utilisé dans les études antérieures à savoir une température de 45°C et une pression de 90 bars.¹

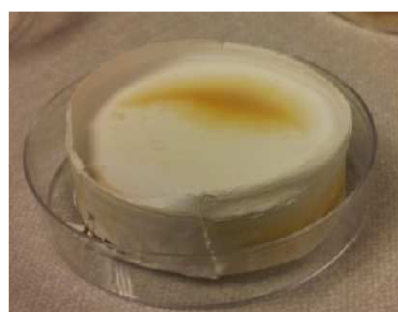
Nous avons donc réalisé des aérogels à partir d'organogels de Z-Phe-NH-Napht à 20% en masse dans la tétraline et 15 % en masse dans le 3-pentanol. Les conditions d'extraction des deux solvants sont rappelées dans le **Tableau 23**. Les gels avant et après séchage sont visibles **Figure 56**.

Tableau 23 : Récapitulatif des données de séchage par CO₂ supercritique des solvants utilisés

Solvant	Pression (Bars)	Température (° C)
Tétraline	180	45
3-Pentanol	90	45



a



b

Figure 56 : Organogel à 15 % en masse de gélateur dans la tétraline avant (**a**) et après séchage (**b**)

A première vue, le séchage du gel de tétraline concentré en Z-Phe-NH-Napht fournit un aérogel semblable visuellement à ceux faiblement concentré **Figure 56**. Ces nouveaux aérogels plus denses **Figure 56 b** ne présentent pas de variation de volume et sont plus faciles à manipuler. Ils semblent présenter une tenue mécanique supérieure. En revanche, le séchage des gels de 3-pentanol est plus délicat que les gels de tétraline. En effet, en sortie d'autoclave, le matériau semble moins bien résister à l'extraction car il présente systématiquement des

craquelles en bordure de l'échantillon. La manipulation de ces matériaux doit se faire de manière beaucoup plus précautionneuse que ceux issus de la tétraline.

Une étude comparative en MEB des aérogels de Z-Phe-NH-Napht obtenus à partir d'un organogel à 1,5 % et 20% dans la tétraline et un aérogel obtenu à partir d'un organogel à 15 % en masse dans le 3-pentanol a été effectuée. Les résultats de l'observation de la microstructure de ces aérogels sont présentés **Figure 57**.

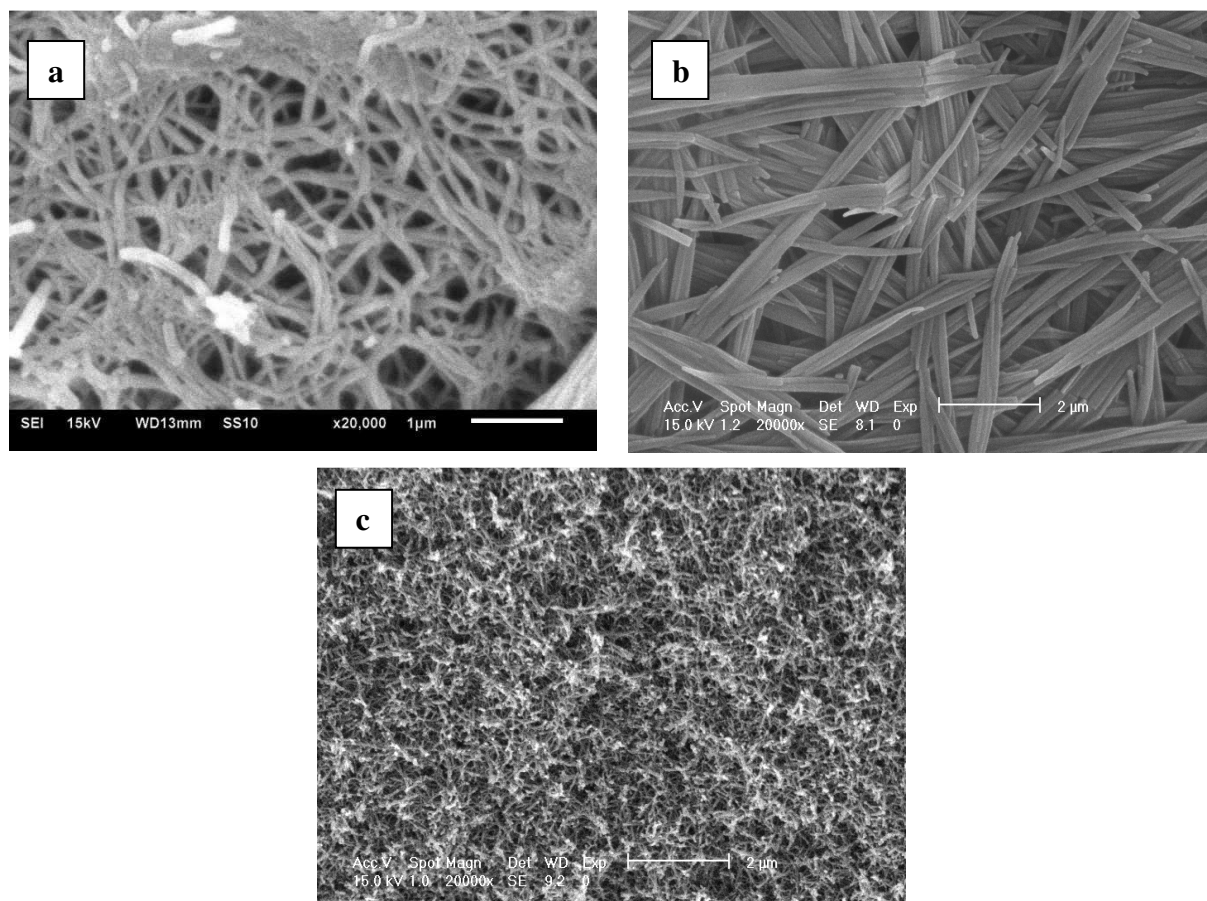


Figure 57 : Micrographies MEB d'aérogels obtenus à partir d'organogel de Z-Phe-NH-Napht à 1,5% en masse (a) et 20 % en masse (b) dans la tétraline et à 15% en masse dans le 3-Pentanol (c)

La comparaison entre matériau faiblement concentré **Figure 57 a** et concentré **Figure 57 b** montre que l'augmentation de la quantité de gélateur dans l'organogel de tétraline provoque une densification du réseau fibrillaire par augmentation de la quantité de fibres. Il est aussi à noter un changement de la morphologie des fibres du réseau. En effet, les fibres des aérogels issus de gel concentré se présentent sous la forme de petites baguettes rectilignes. Nous remarquons aussi une agglomération des fibres plus fréquente mais la taille des fibres isolées semble rester identique, entre 1500-1600 Å.

La micrographie de l'aérogel issu de l'alcool **Figure 57 c** révèle quant à lui une structure fibrillaire beaucoup plus fine que ceux issus du solvant aromatique à forte teneur en gélateur. En effet, les fibres issues du gel d'alcool présentent des tailles de l'ordre de 40-50 Å contre 1500-1600 Å dans le solvant aromatique. Ce résultat démontre qu'en plus du phénomène de densification, la nature du solvant de préparation du gel joue un rôle capital dans la nature des fibres obtenues. Ainsi, il semble dans notre cas que le passage d'un solvant aromatique à un solvant alcoolique conduit à l'obtention de fibres plus fines à l'inverse des travaux décrits dans la littérature par Guenet *et al.* ; ces derniers ont montré que lors de l'élaboration d'un gel physique d'oligo(*p*-phenylene vinylene), l'utilisation de l'alcool benzylique génère la formation de fibres de diamètre plus important que pour l'ester benzylique ou encore la trans-décaldine.¹⁴⁹ La nature du solvant influe donc sur la gélation mais de manière différente pour chaque gélateurs.

Du point de vu thermique, cette différence structurale semblait prometteuse car les fibres étant plus petites, le matériau est plus divisé donc la porosité est plus fine pour une masse de gélateur donnée. Nous avons réalisé une étude comparative des propriétés thermiques des deux aérogels denses. Nous avons donc tenté de déterminer la conductivité thermique de ces matériaux par la méthode tri-couche développée au LEMTA déjà utilisé pour les premiers aérogels organiques de Z-Phe-NH-Napht. Il est possible de résumer cette méthode comme suit : elle est basée sur un dispositif expérimental spécifique représenté **Figure 58**.

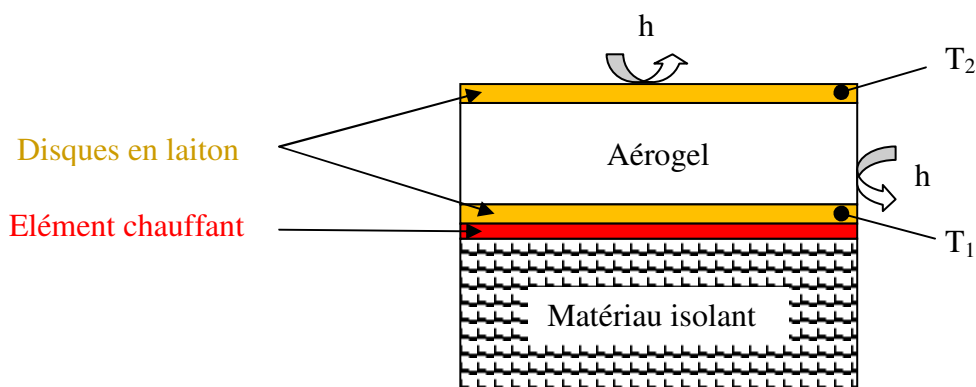


Figure 58 : Schéma de principe de la méthode tri-couches^{142,143}

Cette méthode n'est pas basée sur une approche classique où la température T_2 de la plaque supérieure est exprimée en fonction du temps, du flux imposé ϕ , des conductivités thermiques et capacités thermiques volumiques (λ et ρc) de l'isolant et des plaques de laiton,

et des échanges par convection et conduction naturelle (h) dans l'expression du modèle. On considère directement la valeur expérimentale de $T_2(t)$ ce qui permet de s'affranchir des pertes liées à l'isolant.^{142,143}

L'échantillon est placé entre deux plaques de laiton dont les températures T_1 et T_2 sont mesurées par des thermocouples. La plaque de laiton 1 est en contact direct avec la source de chaleur et l'autre est laissée à l'air libre, ce qui permet les échanges de chaleur avec l'air ambiant par convection et conduction naturelle (h). Lorsqu'un flux de chaleur est imposé par l'élément chauffant, il apparaît un gradient de température dans le matériau. Les températures des deux plaques sont alors enregistrées en continue par les thermocouples.

Dans cette méthode le modèle permettant d'obtenir la conductivité thermique et la capacité thermique volumique provient de l'expression :

$$T_{2\text{modèle}}(t) = T_{1\text{expérimental}}(t) \otimes F_{\text{modèle}}(t, \lambda, \rho c, h) \quad (\text{Eq. 1})$$

avec F la fonction de transfert du modèle dépendant du temps t , de la conductivité thermique λ , de la capacité thermique volumique ρc et des pertes h . Nous obtenons alors une courbe :

$$T_{2\text{modèle}} = f(t, \lambda, \rho c, h) \quad (\text{Eq. 2})$$

Les valeurs de conductivité thermique et de capacité thermique volumique sont obtenues par minimisation de l'écart quadratique entre le modèle et les données expérimentales :

$$\sum_i [T_{2\text{ expérimental}} - T_{2\text{ modélisée}}(t, \lambda, \rho c, h)]^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

L'utilisation de cette méthode de mesure sur les aérogels a fourni des résultats intéressants en ce qui concerne les aérogels de téraline permettant leur comparaison avec ceux à 3%. Malheureusement et comme nous l'avons signalé plus haut les échantillons monolithiques issus du 3-pentanol sont plus fragiles. Il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures de propriétés thermiques sur ces échantillons. Les résultats des mesures thermiques effectuées sur des aérogels issus d'organogels différemment concentrés sont présentés dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Conductivités thermiques à pression atmosphériques des aérogels de Z-Phe-NH-Napht obtenus à partir des organogels à 3 %, 15 % et 20 % en masse dans la tétraline.

Matériau	Densité (kg.m ⁻³)	Conductivité thermique à pression atmosphérique (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Aérogel de Phe à 3wt%	27	26,7
Aérogel de Phe à 15wt%	136	25,0
Aérogel de Phe à 20wt%	181	23,0

On remarque que plus la densité est importante plus la conductivité est faible. Ainsi, la conductivité thermique des aérogels issus de gels à 15 et 20% est supérieure respectivement de 1,7 à 3,7 mW.m⁻¹.K⁻¹ par rapport à celle obtenue avec l'aérogel issu de gel à 1,5 %. Cette amélioration n'est cependant pas spectaculaire car multipliant par 5 la quantité de gélateurs la conductivité thermique ne diminue que de 6 %. Cette faible évolution peut s'expliquer par deux phénomènes antagonistes : une quantité de matière plus importante dans un volume donné conduit bien à une diminution de la porosité. Néanmoins, la densification conduit également à une augmentation de la conductivité thermique par conduction dans le solide. Au final ce qui est gagné d'une part est perdu par ailleurs. Pour qu'une diminution sensible soit observée il faut que la densification s'accompagne également d'une diminution efficace de la porosité.

Compte tenu de ce que nous avons observé en microscopie, il paraissait évident que la microstructure observée pour l'aérogel formé à partir du gel dans le 3-pentanol était plus apte à contribuer à une diminution de la conductivité thermique.

Les tests de conductivité étant impossible à réaliser sur les échantillons obtenus, nous avons tenté de combiner cet aérogel à une matrice ayant pour rôle d'augmenter les propriétés mécaniques. Nous avons donc entrepris d'élaborer des composites à partir de nos aérogels et de matériau isolant existants.

B.II.3.2 –Amélioration des propriétés mécaniques par l'élaboration de composites à base d'organogels concentrés : les Aérobois

➤ Elaboration du matériau composite Aérobois

Il nous fallait trouver une matrice permettant de consolider notre aérogel. L'idée poursuivie était de trouver un matériau de faible densité capable d'être imprégnée par une solution chaude d'organogel. Le refroidissement de la solution devait conduire à un matériau

hybride matrice/organogel dont nous pourrions extraire le solvant par le procédé classique supercritique au CO₂. Nous avons recherché logiquement notre matrice dans les matériaux déjà utilisés sur le marché de l'isolation thermique. Notre choix s'est porté sur un matériau commercial à vocation écologique, le Holzfelx standard d'HOMATHERM¹⁵⁰ à base de fibres de bois. Ce matériau se présente sous la forme de panneau flexible visible **Figure 59**. Bien que nous ne connaissions pas la composition exacte de ce matériau, nous savions qu'il s'agissait en fait d'un matériau composite possédant des fibres synthétiques assurant la cohésion des fibres de bois. Les caractéristiques fournisseur sur ce matériau donnent une conductivité thermique de 39 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour une densité 40 à 50 kg.m⁻³.



Figure 59 : Matrice composite semi-rigide fibre de bois/fibres synthétiques

Un calcul simple permet de montrer qu'en partant d'un matériau de densité de 50 kg.m⁻³ l'ajout d'aérogel de densité 136 kg/m⁻³ obtenue à partir d'un organogel à 15 % en masse de gélateur dans le 3-pentanol permettait d'obtenir un matériau de densité 186 kg.m⁻³ équivalente à celle des aérogels de silice voisine de 180 kg.m⁻³.

Il nous fallait dans un premier temps vérifier qualitativement la bonne imprégnation de la matrice bois par les solvants que nous allions utiliser : la tétraline et le 3-pentanol. Nous avons déposé une goutte de chaque solvant à la surface du matériau à base de fibres de bois. Les gouttes de solvant organiques ont instantanément pénétré le matériau.

Les aérobois ont par la suite été obtenus par imprégnation de la matrice bois par une solution à 20 % d'organogélateur Z-Phe-NH-Napht dans la tétraline dans un cas et une solution à 15% de gélateur dans le 3-pentanol dans l'autre cas. Des échantillons carrés de 4,5

cm de côté pour des épaisseurs de l'ordre de 4 à 6 mm ont été immergés dans une solution d'organogélateur maintenue à 90°C. Après refroidissement, le composite bois/gel fut soumis à un séchage par extraction des fluides supercritiques dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'obtention de l'aérogel seul. La photographie des échantillons avant (a) et après séchage (b) sont présentées **Figure 60**.



Figure 60 : Composite fibres de bois/fibres synthétiques avant (a) et après séchage (b)

Le résultat obtenu a dépassé nos attentes. Ainsi, si comme nous l'espérions le matériau obtenu est bien plus rigide que l'aérogel seul, la présence d'aérogel dans la matrice bois augmente considérablement la tenue mécanique de celle-ci. Nous observons donc un effet synergique aussi important qu'inattendu. Les échantillons se présentent sous une forme solide non flexible. Ils peuvent être manipulés sans risque et ne s'effritent pas.

A ce stade de l'étude et compte tenu du manque d'informations sur la matrice bois, nous ne pouvons pas exclure que l'augmentation de la tenue mécanique ne soit pas due à une réaction chimique entre le gélateur et la matrice et plus particulièrement avec les fibres synthétiques. Sur un échantillon nous avons récupéré le gélateur par dissolution dans de l'éthanol. Le gélateur a pu être récupéré intégralement et des analyses RMN et infrarouge ont permis de vérifier que la structure du gélateur était bien conservée.

La microstructure des échantillons de composites ont été observés en MEB et comparée à celle de la matrice bois seule et à celle de l'aérogel. Les micrographies sont présentées dans la **Figure 61**.

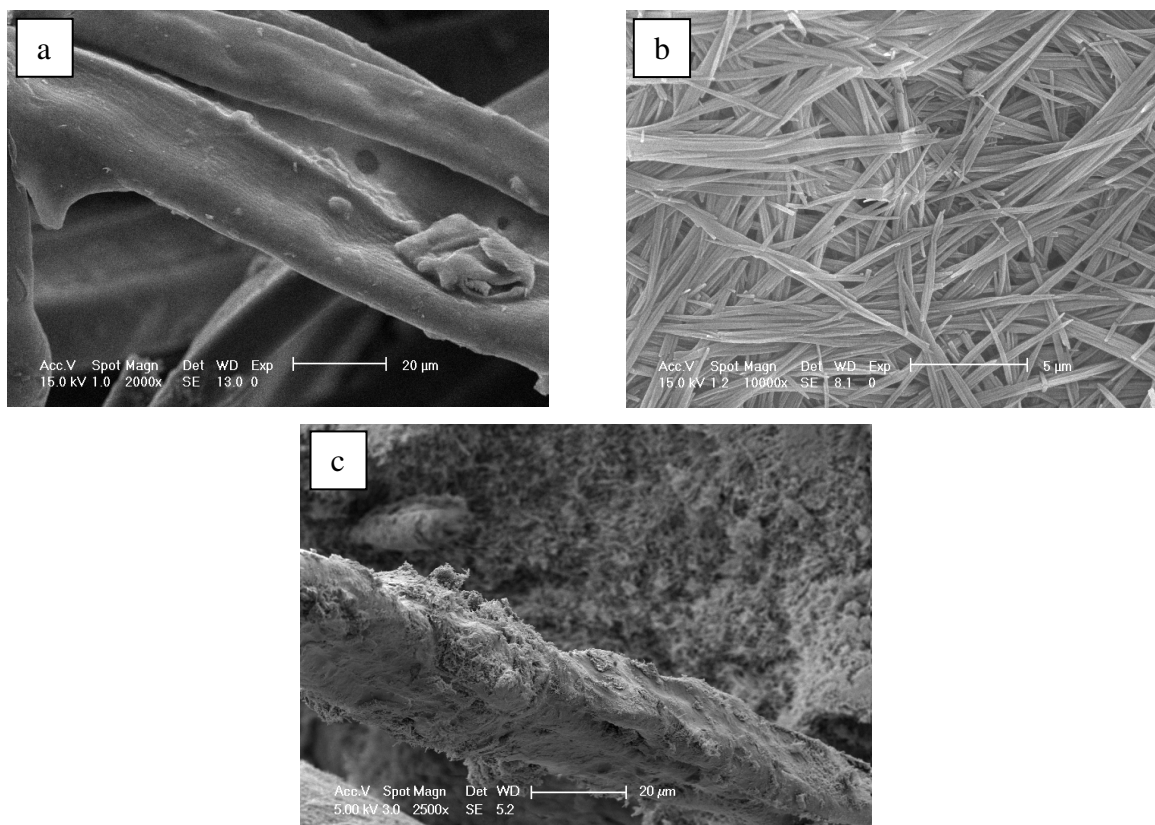


Figure 61 : Micrographies MEB d'une matrice de fibre de bois (HOMATHERM) avant coulée de l'organogel (a), d'aérogel issu de tétrahyde (b) et du composite bois/aérogel organique (c)

Les résultats obtenus démontrent une bonne imprégnation des fibres de bois par les molécules organogélatrices. En effet, en comparant les clichés des **Figure 61 a** et **c** on peut observer qu'après séchage des échantillons les fibres de la matrice bois sont totalement enrobées par l'aérogel (**Figure 61 c**).

➤ Mesure de la conductivité thermique des matériaux composites

Nous avons par la suite mesuré les propriétés thermiques de ces composites. Nous avons comparé les conductivités thermiques des aérogels seuls, des composites aérogel/fibres de bois ainsi que des composites xérogel/fibres de bois. La mesure de ce dernier échantillon doit permettre de valider la nécessité de l'utilisation du séchage supercritique au CO₂. Le composite xérogel/bois est obtenu par évaporation du solvant sous vide. Contrairement aux aérogel de faible densité qui nécessitent l'utilisation de la technique tri-couches, les matériaux composites ainsi que les aérogels formés dans cette étude ont une densité compatible avec les méthodes de mesure de conductivité thermique conventionnelles. Nous avons décidé d'employer la méthode du plan chaud centré représentée **Figure 62**. Selon cette méthode, la mesure de conductivité thermique est effectuée en régime permanent, unidirectionnelle et

symétrique ; l'élément chauffant est placé entre deux échantillons suffisamment épais pour être considérés comme des milieux semi-infinis pendant une durée t_f . La conductivité thermique s'exprime par la relation :

$$\lambda = \frac{\Phi e}{S \Delta T} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec : Φ : le flux de chaleur généré par l'élément chauffant à travers la surface S

e : l'épaisseur d'un échantillon

S : Surface des échantillons

ΔT : la différence de température entre t_0 et t

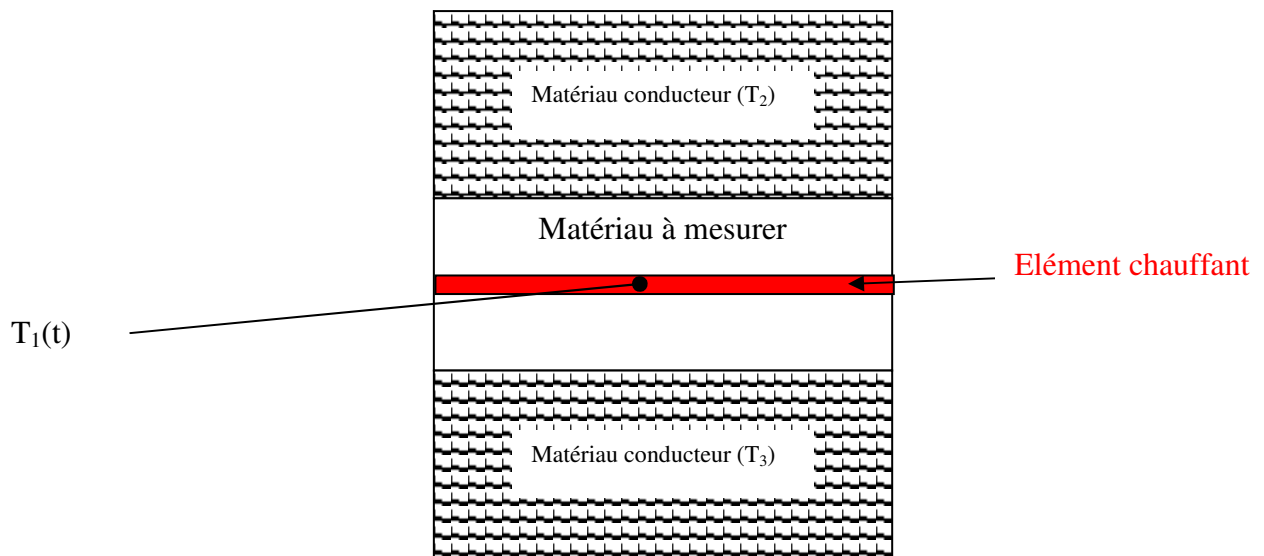


Figure 62 : Schéma de principe de la méthode du plan chaud^{142,142}

L'adaptation de l'équation **Eq.4** à ce dispositif de mesure est :

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{\Phi e}{S \Delta T} \quad (\text{Eq.5})$$

Les résultats sont présentés dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 : Conductivités thermiques à pression atmosphérique déterminées par la méthode au plan chaud.

Matériau	Densité (kg.m⁻³)	Conductivité thermique à pression atmosphérique (W.m⁻¹.K⁻¹)
Matrice de bois	43-66	0,039
Aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 20% préparé dans la tétraline	181	0,023
Composite préparé dans la tétraline (20 %)	240	0,035
Composite préparé dans le 3- pentanol (15 %)	183	0,026
Composite Bois/Xérogel	217	0,046
Aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 15% dans le 3-pentanol	136	0,014 ^{***}

Par cette technique, la matrice bois seule présente une conductivité thermique de 40 mW.m⁻¹.K⁻¹. Cette valeur est proche de celle fournie par le fournisseur (39 mW.m⁻¹.K⁻¹).

L'aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 20% dans la tétraline présente quant à lui une conductivité thermique de 23 mW.m⁻¹.K⁻¹.

Le composite bois/aérogel préparé dans la tétraline présente une conductivité thermique de 35 mW.m⁻¹.K⁻¹. Il y a donc une amélioration vis-à-vis du bois seul de 4 mW.m⁻¹.K⁻¹. Lorsque le composite est préparé dans le 3-pentanol le résultat est beaucoup plus intéressant. En effet, le composite présente une conductivité thermique de 26 mW.m⁻¹.K⁻¹. L'ajout d'aérogel préparé à partir d'organogel Z-Phe-NH-Napht dans le 3-pentanol permet une amélioration de la conductivité thermique de 13 mW.m⁻¹.K⁻¹. Ce résultat est considérable puisque le matériau bois imprégné est à la limite des matériaux superisolants. Par extrapolation la conductivité thermique de l'aérogel seul, qui n'avait pas pu être mesurée expérimentalement du fait de la fragilité des éprouvettes, a pu être estimée à 14 mW.m⁻¹.K⁻¹. Ce résultat très satisfaisant est en accord avec nos prévisions basées sur la microstructure observée par MEB. Le séchage de gels de 3-pentanol permet d'obtenir des aérogels composés de fibres beaucoup plus petites que celles obtenues dans la tétraline et ce changement au niveau de la microstructure conduit à une diminution de la conductivité thermique du matériau.

*** Estimé à partir des données du composite

Nous avons également mesuré la conductivité thermique du composite bois/xérogel issu de Z-Phe-NH-Napht à 15% en masse dans le 3-pentanol. A la différence des composites bois/aérogel, ce matériau est obtenu par évaporation du solvant sous vide. A la fin du séchage, l'échantillon a subi l'effet des forces capillaires engendrées par l'évaporation du solvant, les surfaces planes avant séchage sont déformées et les dimensions de l'échantillon sont réduites. En revanche, les propriétés mécaniques semblent aussi bonnes que pour les autres composites et ont permis de préparer les éprouvettes de mesure des propriétés thermiques. Les résultats d'analyse fournissent une conductivité thermique est de $46 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Elle est supérieure de $20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à celle obtenue pour le composite bois/aérogel dans le même solvant et supérieure de $7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à celle du bois seul. L'insertion du xérogel dégrade donc les propriétés thermiques du matériau à base de fibres de bois. Ces valeurs ne sont pas surprenantes car comme nous l'avons expliqué dans les paragraphes précédents, la porosité des matériaux d'isolation est à l'origine de leurs performances thermiques. En insérant le xérogel dans le bois, nous avons comblé les pores par un solide fibrillaire dense et diminué ainsi la porosité du matériau.




➤ **Mesure de l'hydrophobicité des matériaux composites**

Comme nous l'avons précisé précédemment, la conductivité thermique des matériaux isolants est sensible à l'humidité.^{151,152} Nous savions que les aérogels que nous avons obtenus étaient hydrophobes, nous avons donc voulu mesurer l'apport de nos aérogels sur l'hydrophobicité des matrices bois.

L'hydrophobicité de nos matériaux issus de la molécule Z-Phe-NH-Napht a été évaluée par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau de volume contrôlé déposée à leur surface. Le principe est le suivant : lorsqu'une goutte d'eau est en contact avec un substrat solide sous l'effet de la gravité, elle va interagir avec la surface. Ces interactions sont soit répulsives et la goutte va rester sous une forme sphérique, soit attractives et elle va s'étaler sur la surface du solide pour former un film plus ou moins épais. Plus l'angle de contact entre la surface de la goutte et le solide est grand, plus les interactions répulsives sont fortes et donc dans ce cas, plus le matériau est hydrophobe. Le dispositif de mesure utilisé est un Dataphysics OCA 15 EC. L'appareil se compose d'une seringue contenant l'eau, d'un dispositif repoussant le piston de la seringue et d'une caméra permettant de numériser le profil des gouttes en contact avec le substrat. Les images sont traitées automatiquement par informatique et la mesure de l'angle est donnée directement en degrés.

Le volume des gouttelettes d'eau employé peut atteindre 30 μl sans influencer sur les mesures.^{153,154} Les résultats de cette étude confrontant le composite et ses composantes seules sont résumés dans le **Tableau 26**.

Tableau 26 : Comparaison des angles de contact d'une goutte d'eau de 30 μl sur le composite bois/aérogel issu de 3-pentanol, l'aérogel seul et la matrice bois seule.

Angle de contact (°)			
	Matrice en fibres de bois (Homatherm 43 kg/m^3)	Aérogel de Z-Phe-NH-Napht à 15% en masse dans 3- pentanol	Composite Matrice de bois/ Z-Phe-NH-Napht à 15% en masse dans 3- pentanol
			
1	105	129	123 ^{†††}
2	102	129	121 ^{†††}
3	106	127	129 ^{†††}
4	100	130	126 ^{†††}

Le matériau à base de bois seul présente des angles de contact légèrement supérieurs à 100°, le qualifiant ainsi d'hydrophobe. A première vue, ce résultat peut paraître assez étonnant pour un matériau naturellement hygroscopique comme le bois, mais n'oublions pas la présence des fibres synthétiques liantes qui doivent conférer une hydrophobie minimale au matériau. Ces valeurs sont malgré tout légèrement sous-estimées du fait du mauvais état de surface du matériau. Le traitement informatique réalise une mauvaise estimation de la ligne de base qui biaise légèrement les mesures. L'aérogel seul est quant à lui très hydrophobe puisqu'il présente des angles de contact compris entre 127 et 130°. Cela confirme les observations qualitatives qui avaient pu être faite lors des études précédentes de Florent Allix sur les monolithes issus d'organogels faiblement concentrés. Pour le composite aérogel/bois des angles de contact compris entre 121° et 129° ont été mesurés. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles mesurées pour le matériau bois seul et montrent la valeur ajoutée de l'enrobage des fibres de bois par nos aérogels en termes d'hydrophobicité. Il est à noter que ces valeurs semblent légèrement sous-estimées par altération de la ligne de base par la

^{†††} Valeur >130° car la rugosité importante du matériau pose des problèmes de ligne de base

présence des fibres de bois déformant la surface de l'échantillon. La valeur réelle doit vraisemblablement dépasser les 130°, ce qui fait de ce matériau composite un matériau très hydrophobe.

Nous avons démontré par ces travaux qu'une densification des aérogels conduit à une augmentation de leur conductivité thermique. Plus que la densification, nous avons mis en évidence que la nature du solvant utilisée pour élaborer les organogels était primordiales. Ainsi, une densification ne suffit pas à elle seule à engendrer une diminution globale de la conductivité thermique. Ainsi, dans le cas de la tétraline, une densification conduit bien à une diminution de la porosité qui contribue à la diminution de la conductivité thermique. Néanmoins cette diminution de la porosité n'est pas suffisante pour contrer la contribution du solide qui a l'inverse conduit à une augmentation de la conductivité thermique. L'utilisation du 3-pentanol a permis de diminuer considérablement la taille des fibres et de ce fait la porosité. Une conductivité thermique de l'ordre de 14 mW.m⁻¹.K⁻¹ a pu être estimée pour les aérogels correspondants, ce qui permet de qualifier ces matériaux de super-isolants. Ces aérogels très friables ont pu être renforcés par l'élaboration de composite bois/aérogel. Nous avons observé un effet synergique conduisant à l'obtention de matériau de tenue mécanique supérieur aux matériaux de base utilisés. Ainsi, l'ajout d'aérogel dans la matrice bois permet d'obtenir un matériau beaucoup plus rigide que la matrice bois de départ. L'imprégnation de la matrice bois avec l'organogel suivi de l'extraction du solvant supercritique au CO₂ conduit à un matériau isolant possédant une conductivité thermique $\lambda = 26 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui constitue la limite entre matériau isolant et super-isolant. Enfin, la présence d'aérogels dans le composite renforce de façon importante l'hydrophobicité du matériau.

B.III – Conclusion : les aérobois de nouveaux matériaux isolants à base d'aérogel de Z-Phe-NH-Napht

La voie de synthèse de Z-Phe-NH-Napht utilisée en laboratoire nous semble compatible avec une étude de faisabilité technique à l'échelle industrielle : les matières premières sont disponibles et la synthèse semble applicable à des quantités importantes. Une étude plus approfondie faisant intervenir des professionnels du génie des procédés sera cependant nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

Nous sommes parvenus à trouver un solvant, le 3-pentanol qui permet l'obtention d'organogel concentré, qui est compatible avec les méthodes de séchages supercritique au CO₂, indispensables pour l'obtention d'aérogels qui est de surcroit compatibles avec les réglementations industrielles.

L'utilisation du 3-pentanol permet de modifier la microstructure des fibres ce qui conduit à une augmentation de la conductivité thermique. Les aérogels obtenus ont une conductivité thermique estimée à 14 mW.m⁻¹.K⁻¹ ce qui les rangent dans la catégorie des super-isolants thermiques. Nous n'avons cependant pas réussi à obtenir des échantillons exploitables en l'état, du fait de leur faible tenue mécanique. L'association de cet aérogel à un matériau à base de fibres de bois fournit cependant un composite isolant et hydrophobe qui possède de bonnes propriétés mécaniques apparentes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats obtenus ont permis de compléter l'étude de l'organisation moléculaire des molécules de Z-Phe-NH-Napht lorsqu'elles sont impliquées dans un phénomène de gélation. Nous avons confirmé l'association tête-à-queue des gélateurs et l'interdigitation des colonnes formées qui conduit à la formation des fibres. Une organisation supérieure de symétrie hexagonale a pu être proposée selon les données de diffraction des Rayons-X.

Nous avons également prouvé par une analyse en infrarouge que l'organisation présente dans les gels est différente de l'organisation supramoléculaire mise en évidence à l'état monocristallin. L'association tête-à-tête dans les monocristaux est caractérisée par une signature spectrale au niveau de la zone Amide A présentant une seule bande. L'association tête-à-queue se reconnaît par la présence de deux bandes dans cette même zone. Une corrélation avec la nature des pseudo-cycles formés par l'établissement des liaisons hydrogène a été mise en évidence.

Le séchage par un procédé d'extraction supercritique du solvant au CO₂ permet d'obtenir un aérogel possédant des propriétés d'isolant thermique. Le remplacement des solvants aromatiques précédemment utilisés pour former les organogels par du 3-pentanol a permis d'optimiser considérablement les propriétés de l'aérogel. La modification de la microstructure des fibres et la densification du matériau a permis de diminuer la conductivité thermique. L'imprégnation des fibres de bois d'un isolant classique par l'organogel suivi d'un séchage par CO₂ supercritique conduit à un composite rigide présentant une bonne tenue mécanique et une conductivité thermique de 26 mW.m⁻¹.K⁻¹ et de surcroît très hydrophobe. L'hydrophobicité de ce matériau préserverait ces bonnes propriétés thermiques dans le temps. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet : ¹⁵⁵

A notre échelle, nous sommes donc parvenus à proposer un matériau qui pourrait fournir une solution aux problèmes de pertes thermiques des bâtiments et dont le procédé de production serait compatible avec une industrie « verte ».

Partie expérimentale

Experimental part

I- General methods

Pure raw materials were purchased from Sigma-Aldrich. Methanol of the first step has been purified by distillation and kept dry by molecular sieve. THF has been distilled over sodium and benzophenon.

A CEM Discover LabMate microwave was used to heat and dissolve the molecules in the solvents. The maximal power used was 150 Watts. The samples were heated up during two minutes at the required temperature.

Infrared spectra have been recorded by a BRUKER TENSOR 27 spectrometer with a liquid nitrogen cooled MCT detector. Liquid solutions have been recorded by using CaF₂ windows of 500 μm optic path length by transmission method. Gels and crystals have been analyzed by using a ATR method with a Specac's Golden Gate™ ATR module. The spectra resolution is 2 cm^{-1} over 128 scans.

Monocrystal X-Ray diffraction measurements have been performed using an Agilent Technologies SuperNova diffractometer, a four-circle diffractometer equipped with a CCD detector. The temperature was controlled with an Oxford Cryosystems cooling device.

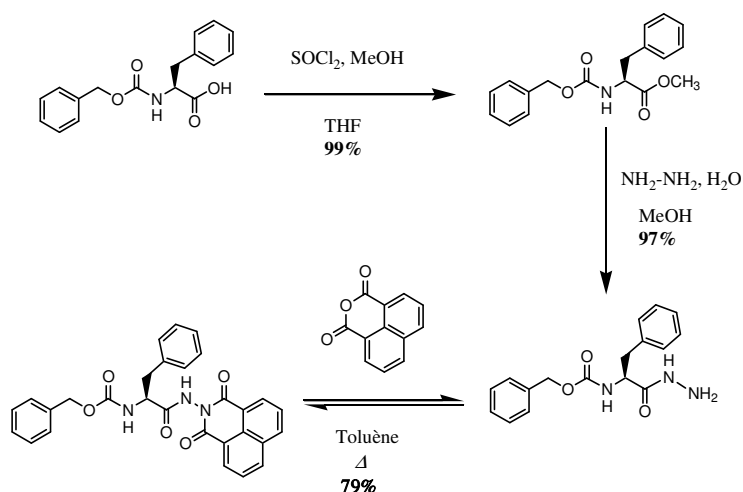
Powder X-Ray diffraction measurements have been performed using a Panalytical X'Pert PRO diffractometer equipped with a Cu tube, a Ge(111) incident beam monochromator ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) and an X'Celerator detector.

The drying of the sample has been performed by using an experimental supercritical CO₂ dryer of Daniel Bart team (LRGP).

Thermal conductivity measurement has been performed with Alain Degiovanni and Yves Jannot from the Laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique appliqué (LEMETA) by using an experimental measurement system.

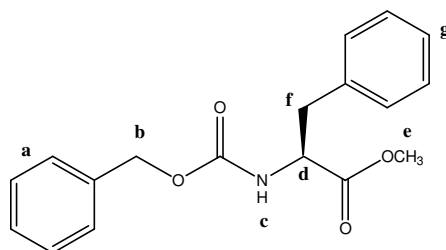
Contact angle was measured using Dataphysics OCA 15 EC which is composed of a droplet dispensing system and a CCD camera to digitize the droplet profile. Baseline and contact angle are measured automatically by the software.

II- Z-Phe-NH-Napht synthesis



Z-Phe-OMe synthesis : Methylesterification of Z-Phe-OH

SOCl_2 (1.2 eq.) was added to a solution of Z-Phe-OH in dry THF and MeOH (10 eq.) at 0-5°C, then stirred for 12 hours at room temperature. The crude product was concentrated at reduced pressure and dissolved in EtO_2 , then the organic layer was washed with an aqueous saturated NaHCO_3 solution (three times), dried using MgSO_4 and concentrated at reduced pressure to give a pure product: a yellowish viscous oil (Yield %= 99).

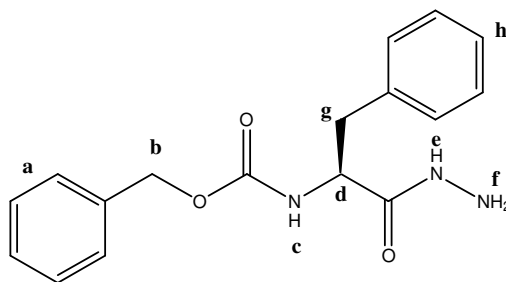


Formula : $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ **Molecular weight:** $313,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, DMSO) : $\delta = 7.8$ (s, 1H, Hc), 7.19-7.37 (m, 10H, Ha+Hg), 4.98 (s, 2H, Hb), 4.24-4.32 (m, 1H, Hd), 3.62 (s, 3H, He), 2.84-3.08 (m, 2H, Hf)

Z-Phe-NH-NH₂ synthesis : Hydrazidation of Z-Phe-OMe

Hydrazine monohydrate (2 eq.) was added to a solution of Z-Phe-OMe in methanol at 0-5°C, then stirred at room temperature until a precipitate appears. The white solid was filtered. The filtrate was concentrated a little bit and 2 or 3 droplets of hydrazine monohydrate was added and stirred until white precipitate appears. The formed solid was dissolved in the minimum amount of CH₂Cl₂ and washed with water. The organic layer is dried using MgSO₄ and evaporated under reduced pressure. The obtained product is a white solid (Yield %= 97).



Formula: C₁₁H₁₅N₃O₃ **Molecular weight:** 237.26 g.mol⁻¹

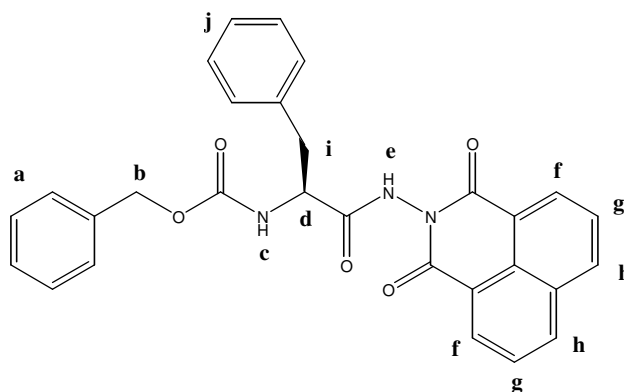
Melting Point: 123-125°C

¹H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 9.05 (s, 1H, He), 7.38-7.26 (m, 6H, Ha + Hc), 4.98 (s, 2H, Hb), 4.19 (br, 2H, Hf), 4.01-3.97 (m, 1H, Hd), 1.16 (d, 3H, J = 7.1 Hz, Hg).

MM-ESI (m/z): 238.05 [M+H]⁺.

Z-Phe-NH-Napht synthesis : Naphthaloylation of Z-Phe-NH-NH₂

Z-Phe-NH-NH₂ was added to a suspension of naphthalic anhydride (1 eq.) in toluene and the resulting mixture was refluxed for 18 hours. The water formed during the course of the reaction was trapped by using a Dean-Stark receiver. The hot system is evaporated in vacuo to dryness. The crude brown product is dissolved in the minimum amount of CH₂Cl₂. Brown color is removed passing through active alumina. Then, a large amount of petroleum ether is slowly added to the previous solution to obtain two phases. After 48 hours of slow crystallization and filtration, pure crystals are obtained. (Yield %= 79).



Formula: C₂₉H₂₃N₃O₅ **Molecular weight:** 493.51 g.mol⁻¹

Melting Point: 188-190°C [α]_D²⁰: -27.9° (0.067 g.mL⁻¹ in DMSO)

¹H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 11.07 (s, 1H, He), 8.58-8.52 (m, 4H, Hf + Hh), 7.96-7.90 (m, 2H, Hg), 7.74 (d, 1H, J = 9.0 Hz, Hc), 7.42-7.22 (m, 10H, Ha + Hj), 4.97 (d, 2H, J = 3.8 Hz, Hb), 4.70-4.63 (m, 1H, Hd), 3.32-3.28 (m, 1H, Hi), 2.95-2.87 (m, 1H, Hi).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 170.8, 161.7, 161.5, 155.8, 137.9, 137.0, 135.2, 131.54, 131.47, 129.3, 128.3, 128.1, 127.6, 127.44, 127.36, 127.2, 126.4, 121.8, 65.2, 54.8, 37.8.

IR (ATR): 3315, 3283, 3068, 3029, 2932, 1725, 1687, 1589, 1544, 1515, 1379, 1357, 1264, 1240, 1185 cm⁻¹.

HRMS (ESI) [M+Na]⁺ m/z calculated for C₂₉H₂₃N₃NaO₅: 516.1535, found: 516.1530.

Anal. calculated for C₂₉H₂₃N₃O₅: C, 70.58; H, 4.70; N, 8.51; found: C, 70.28; H, 4.72; N, 8.46.

III. Gel preparation

III. 1. Organogel preparation

A 100 ml balloon containing the appropriate quantity of powder, solvent and a magnetic stirrer was put in the microwave reactor. A reflux system was used to avoid any loss of solvent. The maximal microwave power was set up at 150 W and the stirring velocity at the medium level. The sample was kept at 100° C during 2 minutes and the hot solution was transferred in the appropriate mold. The mold was closed hermetically to prevent any evaporation and cooled at room temperature to obtain the gel.

CGC have been obtained by increasing the solvent quantity (dilution) and heating following the previous organogel preparation. Gel or solution states are checked after cooling at room temperature (25° C).

T_g have been obtained by using the falling ball method: a 10 ml gel was formed in a test tube and then heated up by using an oil bath with an iron ball (diameter=4mm, weight=0,26g) dropped off at its surface. T_g equals to the temperature when the ball falls at the bottom of the test tube.

Rheology can also be used for precise measurement. (rheometer AR2000)

Gel is placed between the static and the cross-hatched surface of the rheometer mobile tool. A sweep frequency of 1 Hz has been set up for the mobile tool and the temperature increased from 25° till 100° C. Elastic (G') and viscous (G'') modulus related to the temperature have been recorded and T_g was reached when $G'' > G'$.

III. 2. Aerogel preparation

The previously described organogel is locked inside the supercritical CO₂ dryer reactor with 0.5 g of solvent to prevent any evaporation from the gel. The valve between the reactor and the separator was closed and Liquid CO₂ (at 4°C) was pumped inside the reactor (at 15° C) at the appropriated pressure (Table 1).

Solvent	Pressure of CO ₂ (bar)
Tetralin	180
Toluene/3-Pentanol	90

Table 1 - Supercritical conditions of solvent/CO₂

Then reactor temperature was then set up to 45° C and the outlet valve was open to start the extraction with a CO₂ flow rate of 441 g/h. After 3 hours the volume of the extracted solvent is checked and the income of CO₂ in the reactor was closed. The pressure was decreased slowly (1 bar per minute) till atmospheric pressure to obtain the aerogel.

IV. Thermal properties

IV. 1. Samples preparation

The shape of the previously obtained Aerogels was modified by sanding with sandpaper to get discs (D x T = 45 x 5mm) or square plates of (L x W x T = 45 x 45 x 5 mm) with parallel areas. Pure aerogels were measured by the three-layered method with under discs shape and the composites by the middle hot plate with the square shapes samples.

IV. 2. Thermal conductivity measurements

IV. 2. a. Three-layered method

The cylindrical sample was place between the two brass discs. A thermal disturbance was imposed on one brass plate and the transient temperature variation of the two plates was recorded. Then, the transfer function was identified and the thermal conductivity was deduced by using an inverse method fully described in Vincent Félix thesis.

IV. 2. b. The middle hot plate

One square sample of controlled thickness ($t_{reference}$) and known thermal conductivity ($\lambda_{reference}$) was separated by the heating plate from our square sample. Then, they were placed between two blocs of conducting metals whose temperatures were recorded. A tension was then applied to the middle plate that generates a heat flux. The tension (U_{sample}) was adapted to get a gradient of more or less 10° C between the middle plate and the conducting blocs of our material ($T_{material}$). The measured temperature was computed in the mathematical relation to give the thermal conductivity of the tested material.

$$\lambda_{material} = \frac{t_{material}}{t_{reference}} \lambda_{reference} \left[\frac{2 \times U_{sample}^2 \times T_{reference}^*}{U_{reference}^{2*} \times T_{material}} \right]$$

* corresponds to the value of the temperature or tension when this experiment is driven with two reference plates.

Références bibliographiques

- [1] F. Allix, Etude Physico-Chimique d'Organogels et d'Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés D'Acides Aminés, Thèse doctorale, INPL, Nancy, **2011**
- [2] **B1.** B. Jamart-Grégoire, N. Brosse, Q. N. Pham, D. Barth, A. Scondo, A. Degiovanni, *Utilisation d'aérogels pour la préparation de matériau pour isolation thermique* INPL, Br. Fr. n°09/53363 du 20 mai 2009
- B2.** B. Jamart-Grégoire, N. Brosse, Q. N. Pham, D. Barth, A. Scondo, A. Degiovanni, *Utilisation d'aérogels pour la préparation de matériau pour isolation thermique*, *PCT Int. Appl. (2010)*, WO 2010133798 A2 20101125.A1 AT BE BG CH CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
- B3.** B. Jamart-Grégoire, N. Brosse, Q. N. Pham, D. Barth, A. Scondo, A. Degiovanni, *Use of aerogels for preparing a material for thermal insulation*. US 2012/0097884 A1 Apr. 26, 2012.
- [3] P. J. Flory, "Introductory lecture," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 57, p. 7, 1974.
- [4] P. Terech and R. G. Weiss, "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels.," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 8, pp. 3133–3160, 1997.
- [5] J. Phalippou, L. Kocon, Elaboration des gels et aérogels, *Tech. l'ingénieur*, n° ref. article : J 2230, 2004
- [6] F. Placin, J.-P. Desvergne, and F. Cansell, "Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 9, pp. 2147–2149, 2000.
- [7] A. Vintiloiu and J.-C. Leroux, "Organogels and their use in drug delivery-a review.," *J. Control. release*, vol. 125, no. 3, pp. 179–192, 2008
- [8] N. M. Sangeetha and U. Maitra, "Supramolecular gels: functions and uses.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 10, pp. 821–836, 2005.
- [9] C. Tomasini and N. Castellucci, "Peptides and peptidomimetics that behave as low molecular weight gelators.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 156–172, 2013.
- [10] C. Y. Goh, M. Mocerino, and M. I. Ogden, "Macrocyclic gelators," *Supramolecular Chemistry*, vol. 25, no. 9–11. Taylor & Francis, pp. 9–11, 2013.
- [11] G. Zhu and J. Dordick, "Solvent effect on organogel formation by low molecular weight molecules," *Chem. Mater.*, no. 13, pp. 5988–5995, 2006.

- [12] P. Curcio, F. Allix, G. Pickaert, and B. Jamart-Grégoire, “A favorable, narrow, δ h Hansen-parameter domain for gelation of low-molecular-weight amino acid derivatives,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 48, pp. 13603–13612, 2011.
- [13] K. J. Skilling, F. Citossi, T. D. Bradshaw, M. Ashford, B. Kellam, and M. Marlow, “Insights into low molecular mass organic gelators: a focus on drug delivery and tissue engineering applications.,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 2, pp. 237–56, 2014.
- [14] D. J. Abdallah and R. G. Weiss, “The quest for the simplest possible organogelators and some properties of their organogels,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 3, pp. 209–218, 2000.
- [15] P. Terech and R. G. Weiss, “Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels.,” *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 8, pp. 3133–3160, 1997.
- [16] T. Tachibana and H. Kambara, “The sense of twist in the fibrous aggregates from 12-hydroxystearic acid and its alkali metal soaps,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 173–174, 1968.
- [17] Y. Uzu and T. Sugiura, “Electron microscopic and thermal studies of optically active 12-hydroxystearic acids in soap formation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 346–349, 1975.
- [18] P. Terech, D. Pasquier, V. Bordas, and C. Rossat, “Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels,” *Langmuir*, vol. 16, no. 10, pp. 4485–4494, 2000.
- [19] Y. Lin and R. G. Weiss, “A Novel Gelator of Organic Liquids and the Properties of Its Gels,” *Macromolecules*, vol. 20, no. 2, pp. 414–417, 1987.
- [20] T. Ishii, R. Iguchi, E. Snip, M. Ikeda, and S. Shinkai, “[60]fullerene can reinforce the organogel structure of porphyrin-appended cholesterol derivatives: Novel odd-even effect of the (CH₂)_n spacer on the organogel stability,” *Langmuir*, vol. 17, no. 19, pp. 5825–5833, 2001.
- [21] J. Peng, H. Xia, K. Liu, D. Gao, M. Yang, N. Yan, and Y. Fang, “Water-in-oil gel emulsions from a cholesterol derivative: Structure and unusual properties,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 780–785, 2009.
- [22] A. Friggeri, O. Gronwald, K. J. C. Van Bommel, S. Shinkai, and D. N. Reinhoudt, “Charge-transfer phenomena in novel, dual-component, sugar-based organogels,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 36, pp. 10754–10758, 2002.
- [23] O. Gronwald, E. Snip, and S. Shinkai, “Gelators for organic liquids based on self-assembly: a new facet of supramolecular and combinatorial chemistry,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 148–156, 2002.

- [24] N. Yan, G. He, H. Zhang, L. Ding, and Y. Fang, "Glucose-based fluorescent low-molecular mass compounds: Creation of simple and versatile supramolecular gelators," *Langmuir*, vol. 26, no. 8, pp. 5909–5917, 2010.
- [25] I. Yoshikawa, S. Yanagi, Y. Yamaji, and K. Araki, "Nucleoside-based organogelators: gelation by the G-G base pair formation of alkylsilylated guanosine derivatives," *Tetrahedron*, vol. 63, no. 31, pp. 7474–7481, 2007.
- [26] S. M. Park, Y. S. Lee, and B. H. Kim, "Novel low-molecular-weight hydrogelators based on 2'-deoxyuridine.," *Chem. Commun. (Camb)*., vol. 1, no. 23, pp. 2912–3, 2003.
- [27] M. George, G. Tan, V. T. John, and R. G. Weiss, "Urea and thiourea derivatives as low molecular-mass organogelators," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, no. 11, pp. 3243–3254, 2005.
- [28] G. Wang and A. D. Hamilton, "Low molecular weight organogelators for water.," *Chem. Commun. (Camb)*., no. 3, pp. 310–1, 2003.
- [29] H. van Esch, F. Schoonbeek, M. de Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, and B. L. Feringa, "Cyclic Bis-Urea Compounds as Gelators for Organic Solvents," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 5, no. 3, pp. 937–950, 1999.
- [30] J. Brinksma, B. L. Feringa, R. M. Kellogg, R. Vreeker, and J. van Esch, "Rheology and Thermotropic Properties of Bis-Urea-Based Organogels in Various Primary Alcohols," *Langmuir*, vol. 16, no. 24, pp. 9249–9255, 2000.
- [31] R. G. Weiss and P. Terech, *Molecular gels: Materials with self-assembled fibrillar networks*. Springer Netherlands, pp. 1–978, 2006.
- [32] M. Suzuki, S. Owa, M. Kimura, A. Kurose, H. Shirai, and K. Hanabusa, "Supramolecular hydrogels and organogels based on novel l-valine and l-isoleucine amphiphiles," *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, no. 2, pp. 303–306, 2005.
- [33] M. Smith, R. J. Williams, C. Tang, P. Coppo, R. F. Collins, M. L. Turner, A. Saiani, and R. V. Ulijn, "Fmoc-diphenylalanine self assembles to a hydrogel via a novel architecture based on π - π interlocked β -sheets," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 37–41, 2008.
- [34] N. Brosse, D. Barth, and B. Jamart-Grégoire, "A family of strong low-molecular-weight organogelators based on aminoacid derivatives," *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, no. 52, pp. 9521–9524, 2004.
- [35] M. Raynal and L. Bouteiller, "Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters.," *Chem. Commun. (Camb)*., vol. 47, no. 29, pp. 8271–3, 2011.
- [36] W. Edwards, C. a. Lagadec, and D. K. Smith, "Solvent–gelator interactions—using empirical solvent parameters to better understand the self-assembly of gel-phase materials," *Soft Matter*, vol. 7, no. 1, p. 110, 2011.

- [37] M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft, "Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters," *J. Org. Chem.*, vol. 48, no. 17, pp. 2877–2887, 1983.
- [38] Y. Zhang, H. Wang, C. Zhao, B. Bai, and M. Li, "Kinetic and Morphological Studies of Two Different Topological Structures Developed from N, N'-Bis(4-N-Alkylo-Xybenzoyl) Hydrazine (4D 16) Organogel," *Soft Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 230–236, 2014.
- [39] E. Ostuni, P. Kamaras, and R. G. Weiss, "Novel X-ray Method for In Situ Determination of Gelator Strand Structure: Polymorphism of Cholesteryl Anthraquinone-2-carboxylate," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1326, 1996.
- [40] F. Allix, P. Curcio, Q. N. Pham, G. Pickaert, and B. Jamart-Grégoire, "Evidence of intercolumnar π - π stacking interactions in amino-acid-based low-molecular-weight organogels," *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 16818–16827, 2010.
- [41] K. Sakurai, Y. Jeong, K. Koumoto, A. Friggeri, O. Gronwald, S. Sakurai, S. Okamoto, K. Inoue, and S. Shinkai, "Supramolecular Structure of a Sugar-Appended Organogelator Explored with Synchrotron X-ray Small-Angle Scattering," *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 8211–8217, 2003.
- [42] G. Yu, X. Yan, C. Han, and F. Huang, "Characterization of supramolecular gels.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 16, pp. 6697–722, 2013.
- [43] J. Liu, P. He, J. Yan, X. Fang, J. Peng, K. Liu, and Y. Fang, "An organometallic super-gelator with multiple-stimulus responsive properties," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 2508–2511, 2008.
- [44] B. Escuder, M. LLusar, and J. F. Miravet, "Insight on the NMR study of supramolecular gels and its application to monitor molecular recognition on self-assembled fibers," *J. Org. Chem.*, vol. 71, no. 20, pp. 7747–7752, 2006.
- [45] G. Yu, X. Yan, C. Han, and F. Huang, "Characterization of supramolecular gels.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 16, pp. 6697–722, 2013.
- [46] M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai, and K. Hanabusa, "Supramolecular gels formed by amphiphilic low-molecular-weight gelators of N α -N ϵ diacyl-L-lysine derivatives," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 7, pp. 2133–2144, 2008.
- [47] L. Lu, T. M. Cocker, R. E. Bachman, and R. G. Weiss, "Gelation of organic liquids by some 5 α -cholestan-3 β -yl N-(2-aryl)carbamates and 3 β -cholesteryl 4-(2-anthrylamino) butanoates. How important are H-bonding interactions in the gel and neat assemblies of aza aromatic-linker-steroid gelators?," *Langmuir*, vol. 16, no. 1, pp. 20–34, 2000.
- [48] A. D. Nikolić, S. Petrović, D. Antonović, and L. Gobor, "N-H $\cdots\pi$ hydrogen bonding: FTIR study of N-butylpropionamides-aromatic donor systems," *J. Mol. Struct.*, vol. 408–409, pp. 355–357, 1997.

- [49] A. D. Nikolić, N. L. Kobilarov, and A. N. Brzić, “N-H... π hydrogen bonding: Infrared study of N-cyclohexylformamide-aromatic donor systems,” *J. Mol. Struct.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 179–188, 1983.
- [50] M. Tsuboi, “ ^{15}N isotope effects on the vibrational frequencies of aniline and assignments of the frequencies of its NH_2 group,” *Spectrochim. Acta*, vol. 974, no. 1954, 1960.
- [51] J. Arenas and R. Parellada, “ ^{15}N isotopic effects on the infrared spectrum of urea ($^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ and $^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$),” *J. Mol. Struct.*, vol. 10, no. 2, pp. 253–264, Nov. 1971.
- [52] L. A. Estroff and A. D. Hamilton, “Water gelation by small organic molecules,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 1201–1217, 2004.
- [53] Y. Jeong, K. Hanabusa, H. Masunaga, I. Akiba, K. Miyoshi, S. Sakurai, and K. Sakurai, “Solvent/gelator interactions and supramolecular structure of gel fibers in cyclic bis-urea/primary alcohol organogels,” *Langmuir*, vol. 21, no. 2, pp. 586–594, 2005.
- [54] Yao, Q. Lu, X. Wang, and F. Wang, “Reversible sol-gel transition of oligo(p-phenylenevinylene)s by π - π Stacking and dissociation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 17, pp. 4661–4668, 2014.
- [55] Duval, R. Duval, J. C. Richer, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, 4^{ème} ed, Paris : Lavoisier, 2010
- [56] Riou, Introduction à la cristalochimie, Paris : Ellipses, 2007
- [57] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, and O. Kramer, “Towards a phenomenological definition of the term ‘gel,’” *Polym. Gels Networks*, vol. 1, no. 1, pp. 5–17, 1993.
- [58] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd edn. John Wiley & Sons, pp. 529-530, 1980.
- [59] W. Burchard & S. B. Ross-Murphy, Introduction: Physical gels from synthetic and biological macromolecules. In Physical Networks: Polymers and Gels, Elsevier Applied Science, London, UK, pp. 1-14, 1990.
- [60] Collin, R. Covis, F. Allix, B. Jamart-Grégoire, and P. Martinoty, “Jamming transition in solutions containing organogelator molecules of amino-acid type: rheological and calorimetry experiments,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 10, p. 2947, 2013.
- [61] M. Perrut, “Extraction par fluide supercritique,” *Tech. l'ingénieur*, n° ref. article : j2770, 2014.
- [62] J. Zarzycki, M. Prassas, and J. Phalippou, “Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels,” *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 11, pp. 3371–3379, 1982.

- [63] G. W. Scherer and D. M. Smith, "Cavitation during drying of a gel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 189, pp. 197–211, 1995.
- [64] S. Scanlon and A. Aggeli, "Peptide aerogels comprising self-assembling nanofibrils," *Micro Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 24–29, 2007.
- [65] M. Kölbl and F. M. Menger, "Hierarchical structure of a self-assembled xerogel," *Chem. Commun.*, no. 3, pp. 275–276, 2001.
- [66] Hüsing and U. Schubert, "Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 1/2, pp. 22–45, 1998.
- [67] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, and J.-P. Pirard, "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 12, pp. 2481–2494, 2005.
- [68] F. Placin, J.-P. Desvergne, and F. Cansell, "Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 9, pp. 2147–2149, 2000.
- [69] M. Dalibart and L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge.," *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : P2845, 2000
- [70] W. Malfait, R. Verel, and M. Koebel, "Hydrophobization of Silica Aerogels: Insights from Quantitative Solid-State NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, (en cours de publication), 2014.
- [71] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. Park, "Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 48, pp. 14410–14415, 2002.
- [72] N. Pham, N. Brosse, C. Frochot, D. Dumas, A. Hocquet, and B. Jamart-Grégoire, "Influence of the gelator structure and solvent on the organisation and chirality of self-assembling fibrillar networks," *New J. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 1131- 1139, 2008.
- [73] C. A. Shalley, *Analytical methods in supramolecular chemistry-2nd completely revised and enlarged edition.* - Weinheim : Wiley-VCH, 2012
- [74] K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, and S. Shinkai, "Thermal and Light Control of the Sol-Gel Phase Transition in Cholesterol-Based Organic Gels. Novel Helical Aggregation Modes As Detected by Circular Dichroism and Electron Microscopic Observation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 15, pp. 6664–6676, 1994.
- [75] V. Setnička, M. Urbanová, K. Volka, S. Nampally, and J. M. Lehn, "Investigation of guanosine-quartet assemblies by vibrational and electronic circular dichroism spectroscopy, a novel approach for studying supramolecular entities," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 34, pp. 8735–8743, 2006.

- [76] V. Setnička, J. Nový, S. Böhm, N. Sreenivasachary, M. Urbanová, and K. Volka, "Molecular structure of guanine-quartet supramolecular assemblies in a gel-state based on a DFT calculation of infrared and vibrational circular dichroism spectra," *Langmuir*, vol. 24, no. 14, pp. 7520–7527, 2008.
- [77] Egerton, R. F. *Physical principles of electron microscopy*, Springer, 2005.
- [78] J. Tibault-Desseaux, P. Guyot, F. Louchet, J. L. Verger-gaugry, *Microscopie électronique en transmission, Transmission conventionnelle et balayage en transmission*, *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : P875, 2012.
- [79] Stroud, J. Long, J. Pietron, and D. Rolison, "A practical guide to transmission electron microscopy of aerogels," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 277–284, 2004.
- [80] Oostergetel, F. Esselink, and G. Hadziioannou, "Cryo-electron microscopy of block copolymers in an organic solvent," *Langmuir*, vol. 11, no. 10, pp. 3721–3724, 1995.
- [81] Friedrich, P. M. Frederik, G. De With, and N. A. J. M. Sommerdijk, "Imaging of self-assembled structures: Interpretation of TEM and Cryo-TEM images," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 49, no. 43, pp. 7850–7858, 2010.
- [82] Mammadov, A. B. Tekinay, A. Dana, and M. O. Guler, "Microscopic characterization of peptide nanostructures," *Micron*, vol. 43, no. 2–3, pp. 69–84, 2012.
- [83] Paqueton, & J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage Images, applications et développements*, *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : P866, 2012.
- [84] V. Jayawarna, M. Ali, T. A. Jowitt, A. F. Miller, A. Saiani, J. E. Gough, and R. V. Ulijn, "Nanostructured hydrogels for three-dimensional cell culture through self-assembly of fluorenylmethoxycarbonyl-dipeptides," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 611–614, 2006.
- [85] Gilead and E. Gazit, "Inhibition of Amyloid Fibril Formation by Peptide Analogues Modified with α -Aminoisobutyric Acid," *Angew. Chemie*, vol. 116, no. 31, pp. 4133–4136, 2004.
- [86] Rameshbabu, L. Zou, C. Kim, A. Urbas, and Q. Li, "Self-organized photochromic dithienylcyclopentene organogels," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, p. 15673, 2011.
- [87] W. B. Amos and J. G. White, "How the confocal laser scanning microscope entered biological research.," *Biol. Cell*, vol. 95, no. 6, pp. 335–342, 2003.
- [88] Dieter Schwarzenbach, Gervais Chapuis, *Cristallographie*, Presse polytechniques et universitaires romandes, pp 3 et 20, 2006
- [89] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, "The nature of p-p interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no.14, pp. 5525–5534, 1990.

- [90] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, and C. J. Urch, "Aromatic interactions," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 5, pp. 651–669, 2001.
- [91] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurečka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, and K. S. Kim, "Understanding of assembly phenomena by aromatic-aromatic interactions: Benzene Dimer and the substituted systems," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 18, pp. 3446–3457, 2007.
- [92] Q. H. Zhou, J. K. Zheng, Z. Shen, X. H. Fan, X. F. Chen, and Q. F. Zhou, "Synthesis and hierarchical self-assembly of rod-rod block copolymers via click chemistry between mesogen-jacketed liquid crystalline polymers and helical polypeptides," *Macromolecules*, vol. 43, no. 13, pp. 5637–5646, 2010.
- [93] P. Terech and A. Coutin, "Structure of a transient network made up of entangled monomolecular organometallic wires in organic liquids. Effects of an endcapping molecule," *Langmuir*, vol. 15, no. 17, pp. 5513–5525, 1999.
- [94] Sakurai, Y. Jeong, K. Koumoto, A. Friggeri, O. Gronwald, S. Sakurai, S. Okamoto, K. Inoue, and S. Shinkai, "Supramolecular Structure of a Sugar-Appended Organogelator Explored with Synchrotron X-ray Small-Angle Scattering," *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 8211–8217, 2003.
- [95] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), Mitigation of climate change, Working group III, Chapter 9 URL : {HYPERLINK : <http://mitigation2014.org/report/final-draft/> } (Consultée le 15/10/2014)
- [96] Commissariat générale au développement durable (service de l'observation et des statistiques), Note introductive sur les statistiques de consommation finale d'énergie par secteur, Août 2013, URL : {HYPERLINK : http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Themes/Energies_et_climat/Consommations_par_secteur/Tous_secteurs/note-intro-conso-finale-par-secteur-08-2013.pdf } (Consultée le 15/10/2014)
- [97] Commissariat générale au développement durable, Dix ans de consommation d'énergie dans le secteur tertiaire, Novembre 2012, (n°369) URL : {HYPERLINK : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Dix-ans-de-consommation-d-energie.html> } (Consultée le 15/10/2014)
- [98] Conseil générale de l'environnement et du développement durable, Le facteur 4 en France : la division par 4 des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050, Février 2013, Rapport n°-008378-01 URL : {HYPERLINK : http://www.cgedd.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/008378-01_rapport-final_cle0aca84.pdf } (Consultée le 15/10/2014)
- [99] Commissariat générale au développement durable, Modélisation économétrique des consommations de chauffage des logements en France, Mai 2010 (n°21) URL : {HYPERLINK : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/ED21b.pdf> } (Consultée le 15/10/2014)

- [100] Commissariat générale au développement durable, Chiffres clés de l'énergie, Edition 2013, parution Février 2014 {HYPERLINK : http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rep_-_chiffres_energie.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [101] ADEME, Réglementation thermique 2012 (RT 2012) : un saut énergétique pour les bâtiments neufs, Grenelle de l'environnement, Avril 2011 URL : {HYPERLINK : http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Reglementation_thermique.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [102] A. M. Papadopoulos, "State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments," *Energy Build.*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, Jan. 2005.
- [103] Karlsfeld, C. Langlais, Isolation thermique à température ambiante, *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : C3370, 2004
- [104] A. P. Jelle, "Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities," *Energy Build.*, vol. 43, no. 10, pp. 2549–2563, 2011.
- [105] A. Guillemet, Verres et produits verriers, *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : A2100, 1994
- [106] Foamglas, Verre cellulaire, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://fr.foamglas.com/fr/batiment/produits/vue_densemble_des_produits/foam_glas_boards/} (Consultée le 15/10/2014)
- [107] KNAUF INSULATION, Laine de verre, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.knaufinsulation.fr/products/acoustilaine-035-isolation-des-murs-par-linterieur-et-des-combles>} (Consultée le 15/10/2014)
- [108] ROCKWOOL, Laine de roche, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.rockwool.fr/documentations/fiches+produits+et+syst%C3%A8mes>} (Consultée le 15/10/2014)
- [109] POLYDEC, Polystyrène expansé, Fiche produit URL : <http://www.polydec.com/f4-polytherm-sol.html>(Consultée le 15/10/2014)
- [110] JACKON insulation, Polystyrène extrudé, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.jackon-insulation.com/fr/jackodur/produits/isolant-thermique-jackodur/jackodur-plus-300-standard/>}(Consultée le 15/10/2014)
- [111] EFISOL, Mousse polyuréthane, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.efisol.fr/murs/isolation-par-l-interieur-3215/nouveau-efimur-6281>} (Consultée le 15/10/2014)
- [112] Domus Matériaux Verts, Mousse de liège, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.domus-materiaux.fr/doc/doc_fichier/FichesProduits/FpThermoliegePanneau201110.pdf} (Consultée le 15/10/2014)

- [113] NATURELAINE, Laine de mouton, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.naturlaine.com/Naturlaine_Plaquette.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [114] VALNAT', Fibre de bois, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.valnat-isolation.com/pdf/hofatex/hofatex-therm.pdf>} (Consultée le 15/10/2014)
- [115] ISOVER, Laine de chanvre, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.isover.fr/doc/isover/ficheP/isolant_vegetal_chanvre_florapan_plus.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [116] VALNAT', Fibre de lin, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.valnat-isolation.com/pdf/DoP-PREMIUM-M-P-01.pdf>} (Consultée le 15/10/2014)
- [117] Beck, M., Rollend, G., Reed, L. K., Watson, M. T., Arseneau, D. W., Polyester Insulation, WO/1995/032859, 1995
- [118] PEG, Ouate de polyester, Fiche produit URL : {HYPERLINK : <http://www.peg.fr/wp-content/uploads/2013/02/EncartEcoPeg-4-CARACTERISTIQUE.pdf>} (Consultée le 15/10/2014)
- [119] Pôle éco construction Limousin, Ouate de polyester, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.crma-limousin.fr/portals/66/basedoc/Environnement/OUATE_DE_POLYESTER.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [120] B. Yrieix, Introduction des 5èmes journées techniques du GEsSI - Matériau super-isolant thermique, INSA de Lyon, Villeurbanne, 2014
- [121] BINE Informationdienst, Insulation through vacuums, a compact guide to energy research, Themeninfo I/2011, URL : http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Englische_Infos/themeninfo_I_2011_engl_internetx.pdf (Consultée le 15/10/2014)
- [122] MICROTHERM, Slimvac, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.microthermgroup.com/low/EXEN/assets_db/ITEMSKEYWORDS/3/items/documents/DataSheet-Slimvac_FR_090610_v1.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [123] AGITEC, AEROGEL GRANULAT, Fiche produit URL {HYPERLINK : http://agitec.ch/fileadmin/images/img/Download/Franzoesisch/AGITEC_Datenblaetter/Datenblatt_AEROGEL_granulat_F_20130530.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [124] ASPEN, SPACELOFT SUBSEA, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.aerogel.com/resources/common/userfiles/file/Data%20Sheets/Space loft_Subsea_DS.pdf} (Consultée le 15/10/2014)

- [125] ASPEN, CRYOGEL, Fiche produit URL : {HYPERLINK : http://www.aerogel.com/resources/common/userfiles/file/Data%20Sheets/Cryogel_Z_MSDS_FRENCH.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [126] G. M. Pajonk, "Some applications of silica aerogels," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 281, no. 7, pp. 637–651, 2003.
- [127] J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, and D. Y. Nadargi, "Silica Aerogel: Synthesis and Applications," *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1–11, 2010.
- [128] H. Yokogawa and M. Yokoyama, "Hydrophobic silica aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 186, pp. 23–29, 1995.
- [129] F. Schwertfeger, W. Glaubitt, and U. Schubert, "Hydrophobic aerogels from Si(OMe)₄/MeSi(OMe)₃ mixtures," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, pp. 85–89, 1992.
- [130] C. Rudaz, R. Courson, L. Bonnet, S. Calas-Etienne, H. Sallée, and T. Budtova, "Aeropectin: Fully biomass-based mechanically strong and thermal superinsulating aerogel," *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 6, pp. 2188–2195, 2014.
- [131] Gerigk, R. Bujnicki, E. Ganpo-Nkwenkwa, J. Bongaerts, G. Sprenger, and R. Takors, "Process control for enhanced L-phenylalanine production using different recombinant Escherichia coli strains," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 80, no. 7, pp. 746–754, 2002.
- [132] E. Oppici, F. Dallatomasina, P. Giardino, Aspartame synthesis, *Patent n° US 4656304 A*
- [133] J. P. Harrington, *Pharmaceutical Process Chemistry for Synthesis: Rethinking the Routes to Scale-Up*, John Wiley & Sons, pp.35, 2011
- [134] INRS, Fiche toxicologique Hydrazine, hydrate d'hydrazine et solutions aqueuses, FT 21
- [135] J. L. Ahle, F. M. Pallos, Compositions herbicides de 1,3-dicarbonyle ou de 1,3,5-tricarbonyle cyclohexane aroyles et systeme d'antidote relatif a ces compositions , *Brevet n° WO 1991013548 A1*
- [136] P. Colonna, *La chimie verte (TEC&DOC)*, Paris : Lavoisier , 2006
- [137] European Medicines Agency(2010), ICH Topic Q3C(R4), Impurities : Guideline for Residual solvents, URL : {HYPERLINK : http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500002674.pdf} (Consultée le 15/10/2014)
- [138] C. Hu, Y. Liu , Quality control in pharmaceuticals: residual solvents testing and analysis, National institute for food and drug control, Beijing (CHINA), URL : {HYPERLINK : <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/23736.pdf>} (Consultée le 15/10/2014)

- [139] INRS, Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004, Cahier de notes documentaires ND 2230-199-05, p.65 URL : {HYPERLINK : [http://www.hst.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202230/\\$File/ND2230.pdf](http://www.hst.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202230/$File/ND2230.pdf)} (Consultée le 15/10/2014)
- [140] G.Wypych, Handbook of solvents, chemtec Publishing, New York, 2001
- [141] E. Litovsky, M. Shapiro, and A. Shavit, "Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 5, pp. 1366–1376, 1996.
- [142] Y. Jannot, a. Degiovanni, and G. Payet, "Thermal conductivity measurement of insulating materials with a three layers device," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 5–6, pp. 1105–1111, Feb. 2009.
- [143] V. Félix , Caractérisation thermique de matériaux isolants légers : Application à des Aérogels de faible poids moléculaire, Thèse Doctorale, INPL, 2011
- [144] Y. Masmoudi, Etude du séchage par CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques, Thèse doctorale, Mines de Paris, 2006
- [145] Kocon and J. Phalippou, "Aérogels Aspects fondamentaux," *Tech. l'ingénieur*, no. ref. article : af3609, 2004
- [146] Van Bommel and A. De Haan, "Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no.4, pp. 943–948, 1994.
- [147] A. Bejarano, J. E. Gutiérrez, K. a. Araus, and J. C. de la Fuente, "Measurement and modeling of high-pressure (vapor+liquid) equilibria of (CO₂+alkanol) binary systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 5, pp. 759–763, May 2011.
- [148] H.-S. Lee, S. Y. Mun, and H. Lee, "High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + 3-Pentanol and Carbon Dioxide + 3-Pentanol + Water Systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 3, pp. 524–527, May 1999.
- [149] D. Dasgupta, S. Srinivasan, C. Rochas, A. Ajayaghosh, and J.-M. Guenet, "Solvent-mediated fiber growth in organogels," *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, p. 9311, 2011.
- [150] Homatherm, Holzflex standard URL : http://www.isolation-bois.com/wp-content/uploads/pdf/fiche_technique/holzflex_standard.pdf (Consultée le 15/10/2014)
- [151] Z. Pavlík, E. Vejmelková, L. Fiala, and R. Černý, "Effect of Moisture on Thermal Conductivity of Lime-Based Composites," *Int. J. Thermophys.*, vol. 30, no. 6, pp. 1999–2014, Sep. 2009.
- [152] X. J. Feng and L. Jiang, "Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 3063–3078, 2006.

- [153] W. Dos Santos, “Experimental investigation of the effect of moisture on thermal conductivity and specific heat of porous ceramic materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no.16, pp. 3977–3982, 2000.
- [154] L. Petit, J. P. Hulin, E. Guyon, *Hydrodynamique physique*, 3^e édition, EDP Sciences/CNRS Edition, p.36, 2012
- [155] **B4.** B. Jamart-Grégoire, A. Degiovanni, S. Son, Y. Jannot, G. Pickaert, *Matériau isolant thermique à base d'aérogel*, Empreinte officielle du dépôt : A4:73:76:93:0F:1A:7A:6B:7A:27:65:64:B3:B6:12:36:21:AB:79:B9, Aug. 28, 2014

Résumé

La préservation de l'environnement est devenue depuis une quarantaine d'années le cheval de bataille des politiques mondiales de développement durable. Depuis 1973, l'un des objectifs principaux de la France est la diminution de la consommation des énergies de chauffage des bâtiments du résidentiel et du tertiaire qui représentent plus de 40% de la consommation énergétique totale du pays. Le développement des isolants thermiques a été par conséquent un sujet de recherche qui a abouti à de nouveaux matériaux : les superisolants thermiques dont la conductivité thermique est inférieure à $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les aérogels organiques de faible densité de Z-Phe-NH-Napht étudiés au LCPM depuis une dizaine d'année présentent une structure fibrillaire qui leur confère des propriétés thermiques très intéressantes malgré une résistance mécanique très faible. Une étude fondamentale de l'organisation supramoléculaire nous a permis d'une part de démontrer l'existence de deux modes d'empilement des molécules organogélatrices : tête-à-tête (monocristaux) et tête-à-queue (gels), caractérisées par une signature infrarouge propre à des pseudo-cycles respectivement en C12 et C10/C14. D'autre part, nous avons étudié le mécanisme de formation séquentiel de ces gels et abouti à un modèle complet d'organisation de la molécule isolée à la fibre basé sur une symétrie hexagonale. En vue d'une commercialisation d'un isolant à base d'aérogel organique, nous avons tout d'abord optimisé le protocole d'obtention des aérogels pour ensuite travailler à l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. Nous sommes parvenus à un nouvel isolant hydrophobe présentant une conductivité thermique de l'ordre de celles des superisolants et de bonnes propriétés mécaniques compatibles avec les pré-requis industriels pour une application dans le bâtiment.

Mots-clefs

Conductivité thermique, isolant thermique, aérogel de faible poids moléculaire, organisation supramoléculaire, empilement tête-à-tête ou tête-à-queue, signature infrarouge de pseudo-cycles C10 et C12-C14, symétrie hexagonale, superisolant thermique.

Summary

Over the past forty years, environmental preservation has become the hobbyhorse of the world's political agenda on sustainable development. Since 1973, France's main objective in this domain has been to reduce the consumption of energy in heating residential and industrial buildings, which represents more than 40% of the national consumption. Consequently, the development of heat insulators has been the subject of research which has resulted in new materials: super thermal insulators with a thermal conductivity of less than $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Organic aerogels with a low density of Z-Phe-NH-Napht have been studied at LCPM for the past 10 years. Despite their very weak mechanical resistance they present a fibrillar structure which gives them very interesting thermal properties. A fundamental study of the supermolecular self-assembly allowed us to demonstrate the existence of two stacking methods of gelling molecules: head-to-head (monocrystals) and head-to-tail (gels) which are characterized by a specific infrared signature to the pseudo-cycles respectively on C12 and C10/C14. In addition, we also studied the sequential formation mechanism of these gels which resulted in a full model of their molecular organization from the single molecule to the fiber and based on a hexagonal packing symmetry. In aim of commercializing an insulator made from organic aerogels, we firstly optimized the protocol for obtaining aerogels to then work on improving their thermal and mechanical properties. We created a new hydrophobic insulator which has both a thermal conductivity in the range of the super heat insulators' and good mechanical properties that are compatible with industrial prerequisites for the construction of buildings.

Keywords:

Thermal conductivity, thermal properties, low molecular weight aerogel, supermolecular self-assembly, head-to-head and head-to-tail stacking, C12/C10-C14 pseudo-cycles infrared signatures, hexagonal packing symmetry, super thermal insulator.