

Polyuréthane nanostructuré super-isolant : étude de faisabilité pré-industrielle - NANO-PU -

A. Rigacci et P. Achard ⁽¹⁾, J.C. Maréchal et D. Quenard ⁽²⁾, B. Ladevie ⁽³⁾, C. Ferrer, A.S. Consalès et J.P. Loustau ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ ARMINES, Ecole des Mines de Paris, Centre Energétique et Procédés (CEP), BP 207, 06 904 Sophia Antipolis

⁽²⁾ Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), DDD, 24 rue J. Fourier, 38 400 Saint-Martin d'Hères

⁽³⁾ ARMINES, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, LGPSD, route de Teillet, 81 000 Albi

⁽⁴⁾ TBC, Parc scientifique du Perget, 31 770 Colomiers

Objectifs.

Le programme de recherche **NANO-PU** s'inscrit dans le cadre général du développement de matériaux et composants super-isolants pour l'enveloppe du bâtiment. Plus précisément, il vise à développer des nouveaux composants d'isolation **minces** permettant d'atteindre des conductivités thermiques très faibles (inférieures à 0,020 W/m-K dans les conditions normales de température et de pression et inférieures à 0,005 W/m-K sous vides primaires) sans avoir recours aux gaz lourds ni aux vides poussés. Cette alternative est basée sur l'utilisation de **matériaux nanostructurés organiques**.

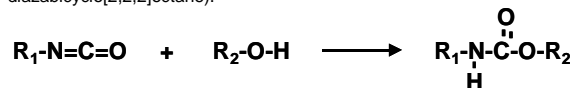
Périmètre de l'étude.

L'objectif de ce programme de 18 mois est double. Il s'agit :

- de développer un procédé d'élaboration sub-critique de matériaux nanostructurés à base de polyuréthane,
- de démontrer la faisabilité de l'élaboration à échelle pré-industrielle et d'établir le cadre d'un développement industriel.

Procédure expérimentale.

Les gels sont synthétisés en voie sol-gel par réticulation uréthane entre un polyol (le pentaérythritol) et un polyisocyanate aromatique (le PMDI ou 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène). Le milieu réactionnel - anhydre - est constitué d'un mélange de DMSO et de Forane 365HX®. Une amine tertiaire est utilisée comme catalyseur (DABCO TMR® ou 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane).

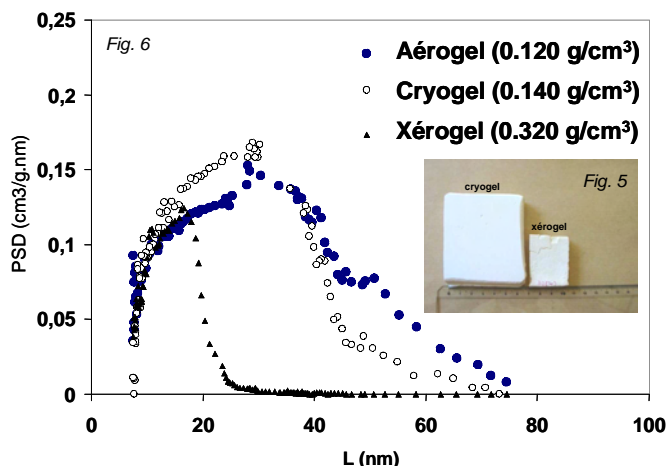


Les gels obtenus (selon le bilan réactionnel ci-dessus) sont lavés au cyclohexane. Ils sont ensuite congelés à -20 °C et 1 mbar avant de subir un lent réchauffage jusqu'à l'ambiante (-2.5°C/h), toujours sous 1 mbar.

A titre de comparaison, des gels identiques sont lavés à l'acétone puis séchés sous CO₂ supercritique (37°C et 85 bars) ou par évaporation. Les produits obtenus sont respectivement appelés aérogels et xérogels.

Influence du mode de séchage.

A la différence du séchage évaporatif, le procédé de cryodessiccation développé permet de maîtriser la densification inhérente à l'étape de séchage (Fig. 5). Comme le montrent les distributions de tailles de pores (obtenues ici en porosimétrie mercure non intrusive), les mésopores de grandes dimensions sont conservés (Fig. 6). Aussi, ce mode de séchage relativement *souple* permet de *tangenter* la voie supercritique.

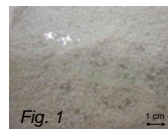


Résultats généraux.

La première année du projet NANO-PU s'est attachée au développement *laboratoire* d'un procédé de cryodessiccation de gels nanostructurés de polyuréthane (à porosité ouverte).

Le mode de séchage retenu a permis d'élaborer de manière reproductible des cryogels de polyuréthane de conductivité thermique équivalente proche de 0,025 W/m-K aussi bien sous forme divisée (Fig. 1) que monolithique (Fig. 2).

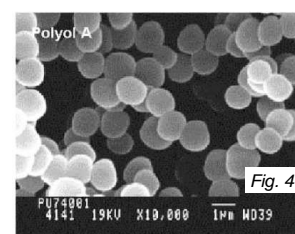
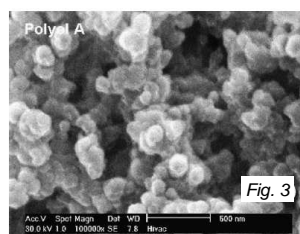
La métrologie demeure à affiner pour s'assurer des niveaux thermiques atteints.



L'étude de marché a été initiée mais n'est pas présentée dans le cadre de ce poster.

Influence du milieu réactionnel.

La composition du milieu réactionnel a une influence significative sur la texture des produits secs. Lorsque le milieu est riche en DMSO (ie lorsque le paramètre de Hildenbrand δ est supérieur à 10 (cal·cm⁻³)^{1/2}), le matériau final est nanostructuré (Fig. 3). Dans le cas contraire, les matériaux sont texturés à l'échelle de plusieurs μ m (Fig. 4). La nanostructuration s'affine pour les solutions « concentrées ».



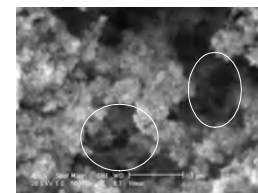
Conductivité thermique.

La conductivité thermique apparente (λ) a été mesurée à pression atmosphérique et température ambiante par la technique du fil chaud (CT-mètre, CSTB Grenoble) et calculée à partir de mesures de diffusivité (a) et de chaleur spécifique (C_p), obtenues respectivement par méthode Flash et en calorimétrie (EMAC).

$$\lambda = (\rho C_p) a$$

L'ensemble des mesures conduit à des valeurs comprises entre 0,025 W/m-K et 0,030 W/m-K pour des densités de 0,08 à 0,13.

Pour l'heure, la variation des paramètres sol-gel étudiés (composition du milieu réactionnel, concentration de réactifs en solution, nature et concentration du catalyseur, ...) ne permet pas d'observer de *franches* différences de conductivité. Il se pourrait que la présence systématique de macropores où le gaz est *libre* (Fig. 7) nivelle l'impact de la mésoporosité.



Conclusions et perspectives.

L'étude en cours a permis de démontrer l'élaboration de polyuréthane nanostructuré et nanoporeux isolant par chimie douce (synthèse sol-gel et séchage subcritique). L'optimisation du matériau passe désormais par l'élimination de la macroporosité.

La prochaine étape concerne l'élaboration de plus forts volumes et la finalisation de l'étude de marché.

Remerciements

Ce projet de recherche est financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR), géré et suivi par l'Agence nationale de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME). Les auteurs remercient Madame Monique REPOUX (ARMINES/EMP/CEMEF) pour les clichés MEB.