

Utilisation des matériaux à changement de phase en textile

Pierre Viallier

Résumé Après une présentation du principe des matériaux à changement de phase, cet article expose les avancées réalisées dans le domaine du textile utilisant ce principe, en vue notamment de pouvoir protéger les utilisateurs à la fois du froid et de la chaleur. Une analyse de l'efficacité de ces textiles, dotés de paraffines micro-encapsulées, permet de préciser les applications les plus appropriées.

Mots-clés Textiles, matériau à changement de phase, encapsulation, paraffine.

Abstract Using phase change materials in textiles

After presenting the principle of phase change materials, this article describes the advances in the field of textiles using this principle, particularly with a view to protect users from both cold and heat. An analysis of their effectiveness with micro-encapsulated paraffin specifies then the most appropriate applications for these textiles.

Keywords Textiles, phase change materials, encapsulation, paraffin.



Figure 1 - Lors d'une randonnée par exemple, nos vêtements doivent nous protéger à la fois du froid et d'une longue exposition à la chaleur. Peut-on obtenir ces propriétés avec des matériaux à changement de phase ?

L'une des fonctions d'un vêtement est de nous protéger du froid, ce qui se réalise en accumulant des couches isolantes sur notre corps, ce résultat n'étant acquis que parce que notre corps est source de chaleur. Concernant la protection contre la chaleur, le vêtement peut nous protéger du rayonnement, mais pas de la chaleur proprement dite si l'exposition est très longue. Par contre, en transitoire et grâce à sa mauvaise conductivité thermique, le textile peut nous permettre d'entrer en contact avec un objet très chaud. Toutefois, notre corps possède un admirable mécanisme qui nous fait transpirer, et l'évaporation de cette eau va nous rafraîchir grâce à son importante chaleur de vaporisation : c'est un matériau à changement de phase naturel (MCP, en anglais « phase change material », PCM). Mais alors que l'isolation procurée par un vêtement, couplée à la chaleur fournie par notre métabolisme, permet de survivre un temps relativement long en atmosphère très froide si notre activité produit la quantité d'énergie suffisante à compenser les pertes à travers les vêtements isolants, il n'en est pas de

même en atmosphère très chaude où la perte d'eau est relativement rapide.

Quel est le principe des MCP et comment peut-il être utilisé pour concevoir des textiles présentant les mêmes propriétés ?

Principe des matériaux à changement de phase

Supposons qu'à l'intérieur des étoffes qui composent mon vêtement, j'insère une substance qui va respectivement fondre lorsque je pénètre dans une atmosphère chaude, et se solidifier dans une atmosphère froide : ma peau va se maintenir plus longtemps à la température à laquelle je me trouvais avant modification de la température de l'atmosphère. Mon MCP va changer d'état en absorbant, ou au contraire en restituant de l'énergie puisque le coefficient d'échange de chaleur avec l'atmosphère extérieure n'est pas modifié par l'introduction du MCP. Par contre, lorsque le changement d'état est terminé, le MCP n'a aucune action, le pouvoir d'isolation thermique d'un assemblage fibreux étant essentiellement lié à l'air piégé.

La figure 2 illustre l'évolution de la température de la peau à la surface des vêtements lorsque l'on atteint l'équilibre et qu'il fait froid dehors. Par contre, au temps 0, lorsque j'enfile la polaire et le coupe-vent, ces deux vêtements se trouvaient à la température ambiante : il y a une longue transitoire avant d'arriver à l'équilibre. Le but essentiel de la couche de vêtement est la diminution du coefficient de transfert thermique entre la peau et l'air extérieur, donc de diminuer la quantité de chaleur que nous devons produire pour maintenir notre peau, et par voie de conséquence notre corps, en température. La courbe de la figure 2 se calcule très facilement en fonction des caractéristiques des textiles (complexes air-fibres) que l'on estime en fonction du volume d'air emprisonné, comme on le fait pour un isolant classique utilisé en bâtiment. La seule difficulté est d'estimer l'épaisseur des couches d'air entre deux couches de vêtements (classiquement, on prend 1 mm).

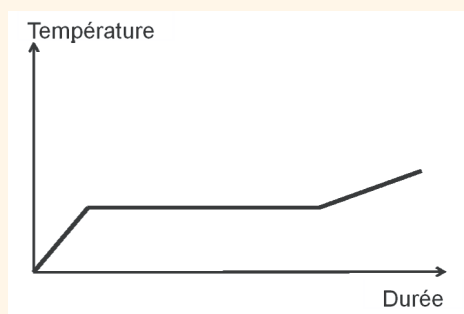
Bref rappel de thermodynamique

Lorsqu'une substance change d'état, cette modification se fait de façon isotherme. Mais l'enthalpie de changement d'état, appelée chaleur latente, est consommée au cours de ce changement d'état. Prenons l'exemple de l'eau : sa chaleur de vaporisation est très importante (e.g. à 25 °C, $L = 43,99 \text{ kJ/mole}$, soit $2,44 \text{ kJ/g}$). Cette valeur élevée est liée à la structure particulière de l'eau liquide. L'enthalpie de vaporisation correspond à l'énergie nécessaire pour rompre toutes les liaisons physiques entre les molécules qui existent à l'état condensé, alors qu'une chaleur de fusion correspond non pas à la rupture de nombreuses liaisons, mais à une modification de structure ; elle est donc moins importante. Ainsi la chaleur latente de fusion de la glace n'est que de $6,0 \text{ kJ/mole}$, soit $0,33 \text{ kJ/g}$, i.e. sept fois moins que l'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide.

Il existe aussi des changements de structure solide-solide, qui sont également des changements d'état, mais les enthalpies mises en jeu sont faibles et les cinétiques sont en général très lentes (elles peuvent même se compter en jours...).

Reprenons maintenant de la glace à -20 °C et apportons lui un flux de chaleur constant. La courbe de température en fonction de la durée est représentée sur la figure. Ce cycle fait bien apparaître que la glace va permettre de garder les produits au frais – du moins à 0 °C – tant qu'elle fond.

Le changement d'état liquide-vapeur est employé dans les installations frigorifiques et la climatisation. Le produit qui subit cette transformation est un fréon ou de l'ammoniac, mais dans ces installations, la modification du volume et les pressions engendrées ne posent pas de problème.



Évolution de la température d'un bloc de glace chauffé à puissance constante.

Chaleur massique de la glace : 2 kJ/kg ; chaleur massique de l'eau liquide : $4,18 \text{ kJ/kg}$; chaleur de fusion de l'eau à 0 °C : 335 kJ/kg .

En passant dans une ambiance plus fraîche, cet ensemble va aller vers un nouvel équilibre qui fera que, pour rester à température à peu près constante, notre corps devra réagir. Mais tant que les vêtements restent à la température à laquelle nous les avons enfilés dans le cas présent, nous restons à la bonne température : nous allons donc inclure dans le vêtement une substance se solidifiant vers 16 °C qui va retarder la propagation du froid dans les couches du vêtement, les MCP ne modifiant en rien l'équilibre final de température dans les couches de vêtement.

Quelles substances utiliser en MCP textile ?

Les MCP sont employés dans de nombreux domaines – matériaux de construction, électronique, spatial, etc. –, et on trouve généralement sur le marché des MCP actifs de -15 à 105 °C . Le textile, destiné essentiellement à l'habillement, requiert des exigences spécifiques, et les MCP doivent :

- avoir une température de fusion comprise entre 16 et 35 °C ;

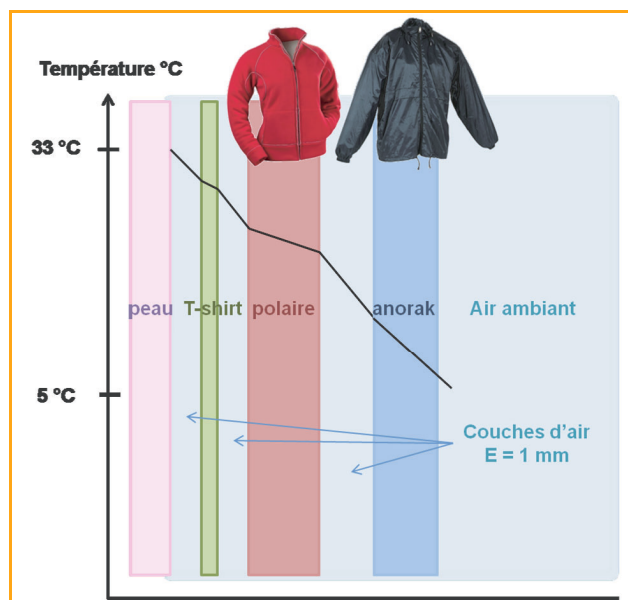


Figure 2 - Profil de température entre la peau et l'extérieur.

- être chimiquement stables, incolores (en cas de fuites accidentelles), être autorisés au contact avec la peau ;
- avoir une tension de vapeur relativement faible jusqu'à $80-100 \text{ °C}$ (séchage en tumbler : grand séchoir qui permet une relaxation totale de l'étoffe) ;
- si possible résister aux opérations de nettoyage si l'utilisation est dans le domaine de l'habillement.

La cristallisation de ces produits doit être spontanée et surtout ne pas poser de problème de retard à la cristallisation. On utilise exclusivement le changement de phase liquide-solide (ou inversement), la transition solide-solide étant trop lente et avec des enthalpies trop faibles, et la transition liquide-vapeur entraînant un changement de volume trop important pour pouvoir encapsuler la vapeur (en outre, les microcapsules sont souvent perméables à long terme aux liquides et à court terme à la vapeur, surtout sous pression).

Le tableau I présente quelques produits utilisés en textile en tant que MCP. En réalité, on utilise souvent des mélanges de ces paraffines, ce qui permet d'avoir des températures de fusion comprises entre 22 et 37 °C , cette température variant de façon continue selon le mélange choisi. Mais il existe de nombreux autres produits ; la littérature nous parle régulièrement de nouveaux MCP, mais aucun produit n'a une chaleur de fusion spectaculairement plus importante.

Tableau I - Produits utilisés en textile en tant que matériaux à changement de phase (L_{fusion} : chaleur de fusion, voir encadré).

Produit	Formule	$T_{\text{fusion}} \text{ (°C)}$	$T_{\text{ébullition}} \text{ (°C)}$	$L_{\text{fusion}} \text{ (J/g)}$
Heptadécane	$\text{C}_{17} \text{H}_{36}$	22	302	213
Octadécane	$\text{C}_{18} \text{H}_{38}$	28	316	244
Nonadécane	$\text{C}_{19} \text{H}_{42}$	32	330	222
Eicosane	$\text{C}_{20} \text{H}_{42}$	36,8	343	247

Ces produits, qui sont encapsulés, ont néanmoins des inconvénients :

- une inflammabilité, difficile à résoudre ;
- une masse volumique faible, donc une chaleur latente volumétrique faible ;
- un coût élevé (qui en réalité n'est pas dû au coût des produits eux-mêmes, mais à leur micro-encapsulation).

Actuellement, des recherches sont conduites pour employer des eutectiques, mais ces mélanges ne sont pas encore appliqués en textile et leur intérêt est loin d'être certain.

Un des avantages des paraffines est que leur encapsulation est relativement aisée : il suffit d'en faire une microdispersion dans l'eau, opération relativement facile car ces paraffines sont totalement insolubles et ont une masse volumique raisonnable par rapport à l'eau ; on les encapsule par exemple avec des silicones. En outre, au changement d'état, la variation du volume est faible, d'où une bonne stabilité mécanique des capsules. Ces paraffines ont de plus une stabilité chimique qui permet d'envisager leur utilisation sur plusieurs années.

De tels produits existent sur le marché. Le maximum que l'on puisse trouver à ce jour est une veste protégeant le torse d'une forte chaleur (veste de combat) : elle est garantie pour 45 minutes de porter, mais pèse 2,5 kg ! Les MCP ont cependant une action limitée et il ne faut pas attendre de la veste qu'elle nous permette de rester au frais en marchant toute une journée en été : humidifier une casquette de toile est plus efficace du point de vue énergétique.

Quelle est l'efficacité des MCP dans le textile ?

Si l'on désire que les microcapsules résistent au lavage et à l'usage en général, elles doivent être liées au textile. Il est possible de les incorporer lors du filage des fibres synthétiques, mais cela n'est pas simple : beaucoup de fibres filées par voie fondue le sont à des températures de l'ordre de 300 °C, ce qui pose des problèmes avec les capsules. Toutefois, il existe des fibres filées par coagulation de solutions (PVC, viscose, etc.) dans lesquelles il est facile d'incorporer des MCP encapsulés (l'adjectif facile étant toutefois un euphémisme). Par contre, sur produit fini, on peut « enduire » avec un mélange de résines acryliques dans lequel sont dispersées les microcapsules. D'autres résines sont toujours possibles, mais il faut penser à la température de traitement après dépose pour réticuler l'enduction. On peut ainsi avoir des étoffes contenant une quantité relativement importante de MCP par unité de surface.

La figure 3 indique la différence de puissance pour maintenir le torse d'un mannequin à 34 °C selon que la polaire et l'anorak ont des MCP ou non. Pour avoir un ordre de grandeur des quantités de chaleur mises en jeu, notre torse va dégager 20 à 75 W (ordre de grandeur sur une surface de moins de 1 m²), selon l'activité.

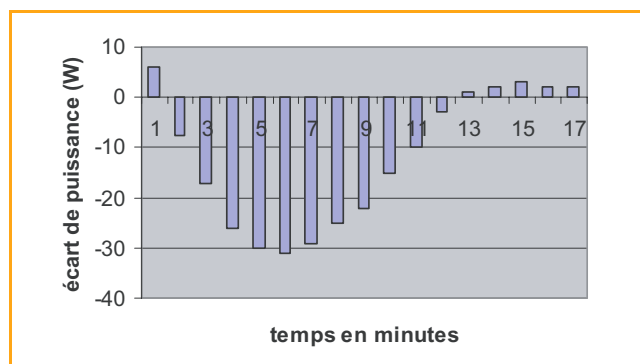


Figure 3 - Écart de puissance avec et sans MCP.

Par enduction, 30 à 60 g de MCP sont déposés par m², soit une chaleur de fusion de 12 000 J, c'est-à-dire 3 à 4 minutes de la chaleur dégagée par le torse en effort soutenu ! Pour contrôler la quantité de MCP présente sur le tissu, la meilleure technique est probablement de réaliser une analyse DSC (« differential scanning calorimetry ») d'un échantillon, le pic endothermique correspondant en général au pic de fusion du MCP. Si l'on accepte une couche d'enduction épaisse mais restant souple (limite à prendre en compte en habillement), on peut mettre beaucoup plus de MCP, mais il semble difficile de dépasser une centaine de grammes par m².

Il est intéressant de consulter les résultats obtenus par Schim et coll. qui donnent la perte de chaleur d'un mannequin, vêtu ou non de tissus, enduits ou non avec une mousse contenant des MCP [1]. Une première conclusion apparaît : l'action des MCP se fait sentir sur les dix premières minutes (avec d'ailleurs un maximum dès 5 min environ) ; mais pour obtenir un effet important, le mannequin était couvert de deux couches de vêtements avec MCP. Avec une seule couche, l'effet était moitié moindre que celui représenté sur la figure 3. Lorsque l'on passe du chaud au froid, le MCP qui était liquide va « lisser » le pic de transition. À l'inverse, si l'on place ce même mannequin dans une atmosphère chaude, cet effet n'existe pas puisque le MCP est liquide à l'ambiante. Attention : à l'équilibre, on ne trouve pas le même point que sans MCP, mais il faut se souvenir que les microcapsules sont incorporées dans une enduction qui change un peu les caractéristiques thermiques des vêtements. De même, cet ajout de MCP modifie légèrement la masse de l'étoffe, ce qui explique l'existence d'un léger décalage entre les deux courbes.

Si on intègre cette différence de puissance, on trouve l'énergie fournie par la cristallisation du MCP, mais on ne retrouve jamais l'énergie théorique de fusion du contenu des microcapsules car le MCP modifie légèrement les températures, et les échanges thermiques ne sont donc pas tout à fait les mêmes dans la phase dynamique. Ainsi dans l'exemple précédent, lorsque l'on va du chaud au froid, le MCP fournirait 5,85 kJ et une partie des MCP doit changer d'état plus lentement car la température sur les vêtements n'est jamais idéalement homogène. Dans cette même étude, des essais au porter en aveugle ont été réalisés par un panel d'utilisateurs et il semble que l'effet MCP ne soit pratiquement pas ressenti par le porteur, comme l'indique la mention « l'effet est à peine perceptible ». Ce n'est donc pas là l'utilité des MCP, même si l'on a essayé de les vendre pour cet usage.

L'avantage des MCP est qu'ils vont permettre d'éviter le petit pic froid inconfortable mais très court pour les personnes qui pénètrent fréquemment dans une chambre froide, et à l'inverse pour les personnes qui pénètrent dans des étuves ; ainsi en textile, lorsque le tissu s'est désenfilé d'un four de traitement, il faut aller le ré-enfiler et attendre que le four soit partiellement refroidi. Ce personnel ne reste que quelques minutes dans la chambre froide ou dans l'étuve, mais ces brèves périodes sont très pénibles. De même, il y a quelques années, des chaussures avec semelles riches en MCP avaient été fabriquées pour les personnes déposant de l'asphalte très chaud sur les routes ; le personnel qui va fréquemment de l'asphalte très chaud au bas côté utilise la transition (figure 4a). Les MCP ont donc une utilité, mais ils ne permettent pas d'avoir l'anorak très chaud : c'est le garnissage qui compte pour ce type de vêtement, en lui conférant un coefficient d'échange de

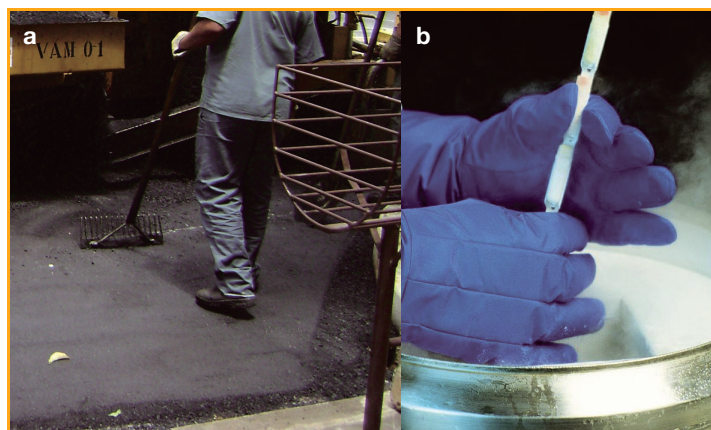


Figure 4 - a) Des chaussures avec semelles riches en MCP ont été fabriquées pour les personnes déposant de l'asphalte très chaud sur les routes ; b) Les matériaux à changement de phase sont adaptés à des utilisations de gants dans des milieux très froids, pendant un court laps de temps.

chaleur entre le corps et l'extérieur faible. Si les MCP ne servent à rien dans le garnissage d'un anorak ou d'une couette, ils atténuent néanmoins un peu la transitoire de mise en température (remplaçant ainsi la bassinoire de nos aïeux).

Conclusion

Une publicité grand public a voulu montrer que les matériaux à changement de phase allaient nous permettre

d'avoir des vêtements nous tenant au chaud par grand froid ; malheureusement, la thermodynamique ne permet pas ce miracle. Néanmoins, en évitant les transitoires désagréables, le MCP va améliorer le confort pendant les premières minutes. Mais sur la durée, les MCP ne servent jamais plus de quinze minutes, et pendant ce laps de temps, ils ont un effet très limité. Par exemple, les chaussettes de montagne avec des MCP sont inutiles.

En revanche, il est des usages pour lesquels ces quinze minutes sont bien suffisantes, en général pour des utilisations professionnelles où des personnes sont sujettes à entrer et sortir d'ambiances très chaudes ou très froides en y séjournant très peu de temps, ou encore des personnes doivent manipuler des produits très chauds ou très froids avec des gants (figure 4b).

Un second problème est que pour ressentir un effet MCP, il faut en employer une quantité non négligeable ; cette technique n'est donc pas adaptée à des articles fins, mais plutôt pour de gros gants d'isolation ou autre objet similaire.

[1] Schim H., McCullough E.A., Jones B.W., Using phase change materials in clothing, *Textile Research Journal*, 2001, 71, p. 495.

Pierre Viallier

est professeur à l'Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse (LPMT)*.

* Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse, EA 7189 CNRS/UHA, Université de Haute-Alsace, 11 rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex.
Courriel : p.viallier@uha.fr



ÉCOLE EUROPÉENNE DE CHIMIE, POLYMÈRES ET MATÉRIAUX
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS



Une carrière internationale

Préparez votre avenir

Intégrez l'Ecole européenne de Chimie,
Polymères et Matériaux de Strasbourg

Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs

25 rue Becquerel

67087 Strasbourg cedex 2

03 68 85 26 07 - ecpm-scolarité@unistra.fr

www.ecpm.unistra.fr



COURS DE LANGUES INTENSIFS

CURSUS FRANCO-ALLEMAND

STAGE À L'ÉTRANGER



3 filières 3 langues



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

