

Les textiles imper-respirants

Florence Dieval et Pierre Viallier

Résumé	Cet article expose les mécanismes chimiques et physico-chimiques qui expliquent comment un textile peut être imper-respirant. La propriété de déperlanche d'un tissu est définie, puis sont présentés différents types de membranes et leurs traitements permettant d'obtenir ces propriétés de manière optimisée.
Mots-clés	Textiles, imper-respirant, déperlanche, tension de surface, membrane microporeuse, apprêt fluoré.
Abstract	Waterproof-breathable textiles This article describes the chemical and physico-chemical properties explaining the waterproof-breathable property of textiles. Deperlency of a fabric is defined and different types of membranes and their treatments to obtain these properties in an optimized way are presented.
Keywords	Waterproof-breathable textiles, deperlency, surface tension, microporous membrane, fluorinated primer.

Les anciens imperméables

Même si la vie est issue de l'eau, l'homme a toujours cherché à s'en protéger et, lorsqu'il se déplace, il est contraint de porter des vêtements imperméables à l'eau. La peau de l'animal (en général en fourrure) est conçue de telle sorte qu'elle reste sèche sous la pluie : lorsqu'un chien s'ébroue en entrant dans une maison, il évacue de ses poils les gouttelettes d'eau qui n'ont pas mouillé ses poils, recouverts de corps gras.

Il semble que l'emploi du traditionnel coton huilé soit ancien chez les marins, et c'était un « imper-respirant ». On raconte qu'une veste en coton huilé se bonifie en vieillissant : bien sûr, les huiles employées contenaient des insaturés, d'où la « vulcanisation » (les chaînes se réticulent) et une meilleure tenue à l'eau. Par contre, il fallait mieux ne pas les mettre en contact avec d'autres vêtements dans l'armoire pour éviter les taches, raconte-t-on... Nous ajoutons qu'avec les lessives modernes et fréquentes, le coton huilé a peu de chance de rester imperméable. Mais on trouve encore les véritables « barbour® », célèbres imperméables créés vers le début du XX^e siècle par la société Barbour, bien que cette marque fasse également des produits beaucoup plus modernes ! On retrouve ce même effet dans les vêtements en laine non dessuintés, par exemple les houppelandes de berger (*figure 1*). Nous allons voir qu'il s'agit de vêtements « déperlants », comme on nomme ce traitement actuellement. Mais avant de parler des réalisations, il faut d'abord exposer le problème et dissiper un certain nombre de malentendus.

La notion d'imper-respirant

Tous ces vêtements n'étaient une protection contre la pluie, surtout une pluie abondante, que pendant un court laps de temps. Ils absorbaient l'eau jusqu'à atteindre un poids insupportable, puis séchaient très lentement. Pourquoi alors avoir recours à des imper-respirants ? Les cirés de protection traditionnels étaient des toiles, souvent en coton, enduits d'une couche de polychlorure de vinyle (PVC). Pour différentes raisons, liées à la nature de ce polymère, la

couche de PVC était (et est toujours) relativement épaisse. D'où l'obtention de produits rigides et imperméables à l'eau liquide certes, mais également à l'air et aux gaz en général, donc à l'eau vapeur. Ce qui explique l'emploi du PVC enduit pour les toboggans-canots de survie en avions, piscines gonflables, etc.

Avec l'utilisation de ce type de vêtement, on se trouvait donc rapidement dans une sorte d'enceinte confinée. En outre, la toile enduite, en contact avec l'extérieur, est souvent froide par rapport à la peau. L'humidité présente dans l'enceinte va donc se condenser à l'intérieur du vêtement et l'on va se retrouver dans de l'eau liquide. Le rêve est donc que la vapeur d'eau produite par notre peau puisse s'évacuer à l'extérieur du vêtement, ce qui impose une perméabilité aux gaz en théorie (nous verrons que l'on peut faire autrement). Dans le même temps, l'utilisateur veut que l'eau de l'extérieur (la pluie le plus souvent) ne puisse pas traverser la couche protectrice. Pour ajouter à la difficulté, il souhaite également que le vêtement soit « coupe-vent ». Cette action est facile à comprendre : si l'air extérieur arrive sur votre peau avec un échange suffisant, il va évaporer l'eau présente à la surface, provoquant un refroidissement lié à la consommation de la chaleur latente de vaporisation de cette eau ; l'air sécherait donc, mais en même temps, nous aurions froid. Malheureusement, une membrane qui ne laisse passer les gaz que dans un sens n'existe pas.

On entend également, pour les membranes imper-respirantes, une explication particulièrement erronée : la molécule de vapeur d'eau serait plus petite que la molécule d'eau



Figure 1 - Berger en houppelande, un vêtement déperlant !

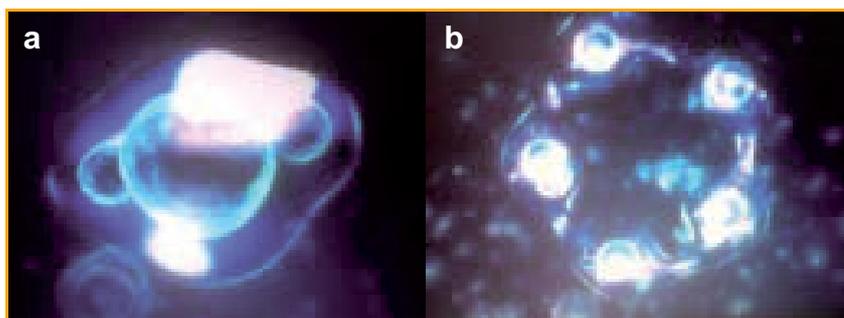


Figure 2 - a) Molécule d'eau, diamètre $\approx 0,15$ nm ; b) Micro-cluster avec environ quatre à huit molécules d'eau (<http://giewasser.ch/francais/index.htm>).

liquide ! Laissons cette explication ainsi que les dessins associés à la télévision, et ne confondons pas molécule d'eau et goutte d'eau. Ce qui est en revanche vrai est que l'eau, liquide très polaire, a tendance à se grouper en paquets de molécules nommés « clusters » ou « icebergs » (voir figure 2). Cependant, même dans l'eau liquide, il y a une probabilité non nulle de rencontrer des molécules isolées qui vont enrichir la phase vapeur, et réciproquement.

Un autre point à connaître est le potentiel chimique de la vapeur d'eau : $\mu = \mu_0 + RT \ln(P/P_0)$, où P_0 est une pression de référence (1 bar par convention) et μ_0 le potentiel chimique standard. Supposons que l'extérieur soit saturé d'eau (il pleut), alors $P/P_0 = 1$, et donc $\mu = \mu_0$. Si maintenant nous sommes à la même température sous le vêtement (une membrane n'est jamais épaisse et très isolante) et que $P/P_0 < 1$ (puisque sec, μ derrière la membrane est plus petit que μ_0 extérieur), alors, à moins de défier la thermodynamique, l'eau ne sortira pas, même à l'état de vapeur. Un vêtement avec membrane respirante doit donc être conçu de telle sorte qu'il y ait une zone sèche entre la membrane et l'extérieur (figure 3). Par contre, si l'eau ruisselle sur la membrane, la vapeur ne va pas sortir.

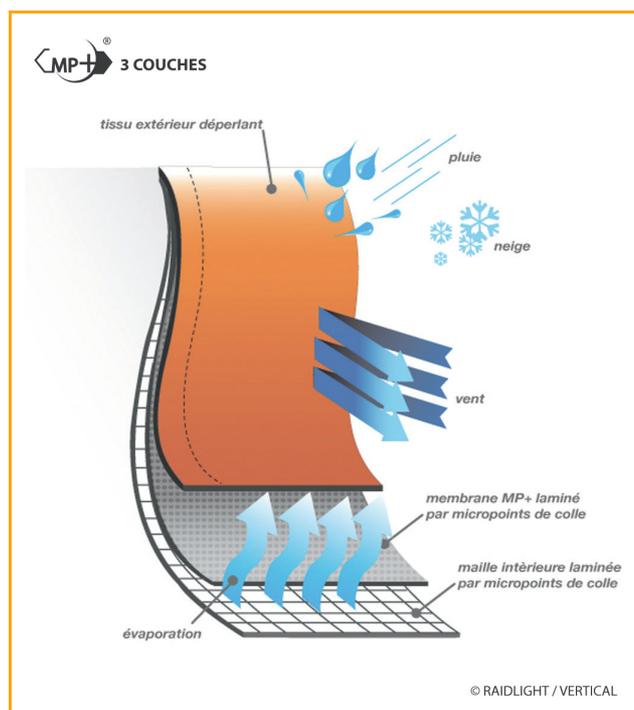


Figure 3 - Membrane imper-respirante (www.mp-plus.info).

Les tissus déperlants

Qu'est-ce qu'un tissu déperlant ? Tout simplement, la goutte d'eau déposée sur ce type d'étoffe ne va pas s'étaler mais va « rouler » sur le textile. Pour comprendre ce phénomène, un petit rappel de physique va tout éclaircir.

Partons de l'énergie de surface, parfois appelée « tension de surface » : il s'agit de l'énergie nécessaire à créer pour agrandir une interface ; par exemple, pour étaler un liquide, cette énergie de surface γ est évidemment fonction des deux milieux séparés par l'interface. Ainsi, γ_{la} est l'énergie de surface de l'interface liquide/air, γ_{sa} celle de l'interface solide/air et γ_{sl} celle de l'interface solide/liquide.

Considérons l'interface de la goutte liquide posée sur un solide (figure 4). L'équilibre des forces à cette interface s'écrit :

$$\gamma_{la} \cos \theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sa}$$

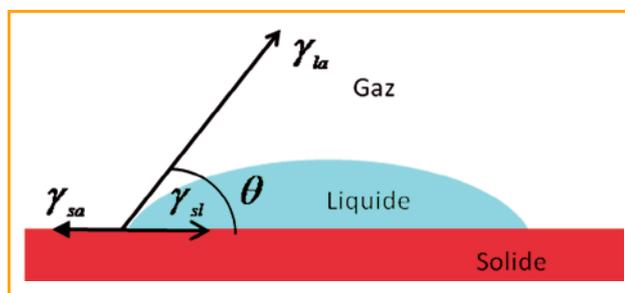


Figure 4 - Mouillage partiel du solide par le liquide.

Si $\theta = 180^\circ$, situation idéale, la goutte ne mouille absolument pas. Au contraire, si $\theta = 0^\circ$, on a un mouillage complet.

Un traitement déperlant a pour but d'obtenir un angle θ grand. Pour ce faire, nous avons la chance que l'eau ait une tension de surface élevée, environ égale à 20°C à 70 mJ/m^2 .

En outre, γ_{sl} est l'énergie à l'interface de deux milieux condensés, et donc, en général : $\gamma_{sl} \ll \gamma_{sa}$. À noter qu'on néglige souvent d'écrire le a en indice : γ_{sa} est noté γ_s et γ_{la} est noté γ_l .

L'équation de l'équilibre des forces à l'interface montre que plus γ_s est petit, moins le liquide mouillera le solide, surtout si γ_l est grand (voir tableau p. 48).

Une règle très simplifiée dit que pour ne pas mouiller, un liquide doit avoir une tension de surface supérieure à celle du solide sur lequel il est susceptible de s'étaler.

Pour diminuer la tension de surface du solide, nous allons étaler sur sa surface un produit de très petite tension de surface, par exemple une paraffine ($\gamma_{sl} = 30 \text{ mJ/m}^2$). C'est la technique du coton huilé.

Par contre, il faut se souvenir que cette technique ne peut fonctionner qu'avec des toiles très serrées, car il ne faut pas qu'à la moindre pression exercée sur la goutte d'eau, celle-ci traverse le tissu. Pour un trou cylindrique par exemple, cette pression est facilement calculable grâce à un appareil nommé le « Schmerber », dont le principe est de mesurer la pression à partir de laquelle l'eau passe à travers le tissu (figure 5).

L'équation de la capillarité (figure 6) montre bien que plus le rayon du tube r est petit avec un $\cos \theta$ négatif, plus la pression Schmerber sera élevée ; par contre, s'il y a mouillage, i.e. $\cos \theta > 0$, l'inverse se produit.

Propriétés de surface pour quelques tissus (M : mouillage ; NM : pas de mouillage).

	γ (dynes/cm)	Tissus microfibre PET/ traitement déperlant fluoré	Tissus PET/ traitement déperlant fluoré	Tissus coton/PET traitement déperlant fluoré	Tissus coton/PET Scotchguard™
Éther	17,0	M	M	M	M
Acétate d'éthyle	20,2	M	M	NM	NM
Acétone	23,7	M	NM	NM	NM
Cyclohexane	24,8	M	NM	NM	NM
Chloroforme	27,1	NM	NM	NM	NM
Toluène	28,1	NM	NM	NM	NM
Acétone (50 %)	29,5	NM	NM	NM	NM
Styrène	31,6	NM	NM	NM	NM
Acide acétique (70 %)	34,4	NM	NM	NM	NM
Acide formique	37,0	NM	NM	NM	NM
Acétone (25 %)	40,7	NM	NM	NM	NM

Ajoutons un dernier point : on va déposer des gouttes sur le tissu, donc au maximum quelques millimètres d'eau, mais cette eau percut le tissu avec une certaine énergie cinétique. En outre, avec nos mouvements, nous allons frotter un tissu sur un autre, appliquant donc une pression sur l'eau. Ainsi, pour un vêtement de protection, une pression Schmerber plus petite que 2000 mm d'eau est faible. Notons que la valeur en mm équivaut à la hauteur de la colonne d'eau (en millimètre) que peut supporter l'étoffe sans que l'eau passe à travers (1 Schmerber = 1 mm de colonne d'eau). La pression moyenne de l'eau de pluie varie de 1 000 à 2 000 Schmerber. Les membranes de référence du marché ont en général un indice Schmerber supérieur à 10 000.

Lorsque la porosité est fixée en dimension, comment faire croître cette hauteur d'eau ? : en diminuant θ . Pour atteindre ce but, nous devons donc diminuer γ_s bien en dessous de la valeur obtenue avec une paraffine. Précisons qu'actuellement, le corps gras insaturé est souvent remplacé par un polydiméthylsiloxane (PDMS) (figure 7), que l'on réticule pour le rendre solide au lavage.

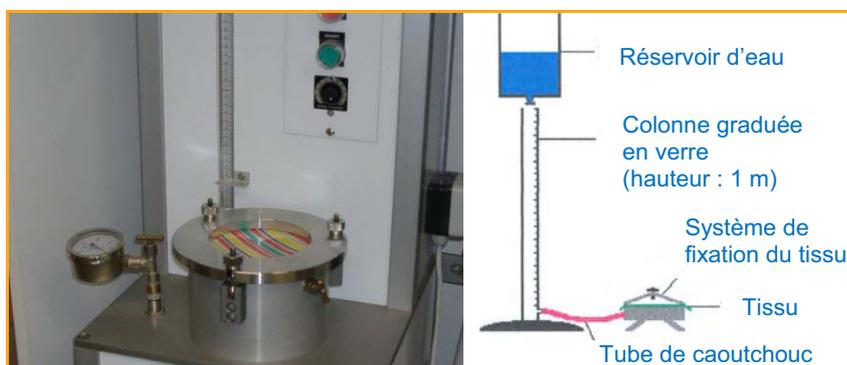


Figure 5 - Appareil de mesure Schmerber.

ment montré qu'une substance semblait très intéressante : le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Malheureusement, la physico-chimie de ce polymère fait que l'on ne peut pas en enduire un textile avec les techniques disponibles, contrairement à ce que l'on fait avec les métaux pour produire les instruments de cuisine. On peut toutefois greffer un chaînon fluoré sur un polymère destiné à enduire du textile. Un des plus anciens traitements de cette famille est le Scotch-guard™ avec l'acrylate fluoré (figure 8).

Les apprêts fluorés

Les apprêts fluorés sont mis sur le tissu extérieur pour une meilleure protection. Le tableau ci-dessus nous a claire-

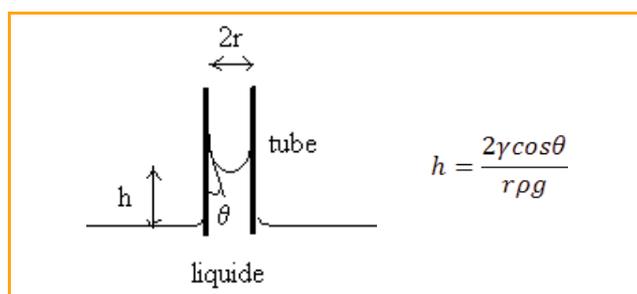
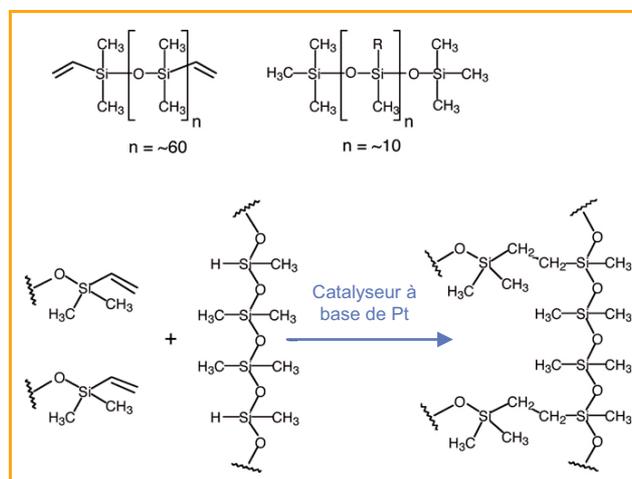


Figure 6 - Loi de Jurin.

h : hauteur d'ascension du liquide due à l'effet de capillarité ; γ : tension superficielle du liquide ; θ : angle de raccordement entre le liquide et la paroi du tube ; ρ : masse volumique du liquide ; r : rayon du tube ; g : accélération de la pesanteur.

Figure 7 - Polydiméthylsiloxane (PDMS) avec R = CH₃ (généralement) ou H (parfois).

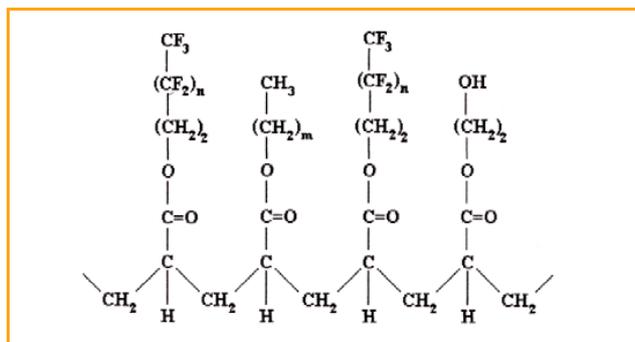


Figure 8 - Acrylate fluoré.



Figure 9 - Gouttes d'eau sur un tissu déperlant.

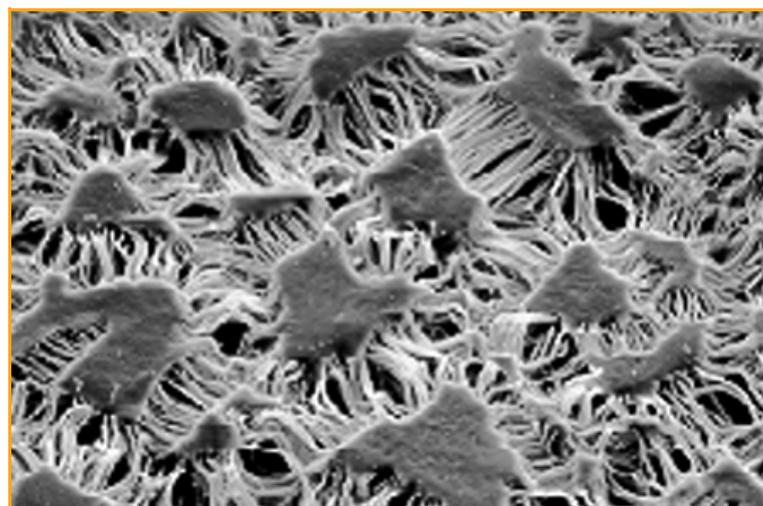


Figure 10 - Membrane PTFE. La taille des îles est d'environ 10 µm.

Dans l'espace, cette molécule a d'un côté les chaînons fluorés, de l'autre les groupes polaires. Ces derniers vont lui permettre de s'adsorber sur la fibre de cellulose par exemple. Il reste un détail : pour obtenir la dispersion avec laquelle nous allons traiter le tissu, nous devons prendre un agent dispersant volatil, sans quoi il restera sur le tissu. Correctement traité, un tel tissu a une tension de surface de l'ordre de 25 mJ/m².

Pour mesurer l'efficacité du traitement, on emploie la technique de mesure de l'AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists). En effet, un tissu n'est pas une surface plane et il est donc fort difficile de faire une mesure d'angle de goutte sur le textile. On va donc disposer successivement des gouttes de cinq liquides de tensions de surface décroissantes : dès que l'on atteint celui pour lequel

la goutte s'étale, on obtient une cotation de la déperlance (voir le *tableau*).

Ce sont ces produits que l'on emploie pour faire des canapés et des nappes antitaches. Ils sont efficaces mais résistent mal au vieillissement. Le problème a été beaucoup étudié. D'abord, lors des opérations d'entretien, on a tendance à laisser des tensioactifs et on en redépose souvent en fin de lavage sous l'appellation d'adoucissant. En outre, il semble que lors du lavage, l'orientation des chaînons fluorés peut se modifier. Ces chaînons fluorés, très hydrophobes, sont mis en contact avec de l'eau pendant la lessive. Pour se disperser autour d'eux, l'eau doit rompre des liaisons hydrogène. Or, cette rupture coûte de l'énergie. Les chaînons fluorés mobiles vont donc se réorganiser en quittant l'extérieur de l'étoffe. Cependant, l'acrylate, surtout réticulé, ne se dissout pas dans l'eau. Pour réorienter les produits, il suffit de les traiter à chaud en atmosphère sèche. Cette réorientation des chaînons fluorés se produit aussi très lentement à l'atmosphère, qui est souvent humide : c'est ainsi qu'un canapé antitache perd de son efficacité. Mais il la retrouvera après un repassage à sec. Par contre, la taille des pores entre fibres peut être bien trop grande pour avoir une pression Schmerber de l'ordre de 8 100 mm d'eau ; d'où l'idée des membranes imper-respirantes pour diminuer la taille des vides entre fibres.

Les membranes imper-respirantes

Les cirés anciens étaient des textiles recouverts d'une enduction relativement épaisse en PVC (des articles encore plus anciens étaient enduits en caoutchouc naturel). Ces enductions étaient globalement imperméables à l'air et à la vapeur d'eau, transformant l'utilisateur en éponge imbibée de sueur. Mais si l'on désire que l'eau sorte, on veut également que le vent glacial qui nous frappe soit arrêté : il faut donc une porosité très faible et si possible « tortueuse ». Or, un coupe-vent va également ralentir la diffusion de la vapeur d'eau, qui est un gaz comme un autre.

Plusieurs techniques sont envisageables (et commercialisées) :

- Les membranes continues sans trou, mais dont les macromolécules qui les constituent ont des groupements hydrophiles grâce auxquels l'eau pourra diffuser d'une face à l'autre de la membrane. Comme toujours évidemment, ceci ne fonctionne que si l'on a de l'eau sur la face interne et une zone sèche à l'extérieur. C'est pourquoi la membrane est toujours recouverte côté externe par une étoffe traitée hydrophobe et déperlante donc serrée, autrement il n'y aurait pas diffusion de l'eau interne vers l'extérieur, le potentiel chimique de l'eau étant égal sur chaque face de la membrane. Telle que nous venons de la décrire, la cellulose, *i.e.* le papier, ferait une excellente membrane. Or la cellulose, outre qu'elle absorbe et peut certes transporter l'eau, perd toute résistance mécanique et surtout va garder l'eau absorbée en raison de la création de liaisons hydrogène fortes eau-cellulose, et de la création d'entropie en zone amorphe avec le mélange eau-cellulose.

On va donc employer une membrane conçue dans un matériau hydrophobe. Il existe plusieurs membranes de ce type : la plus connue est un copolymère polyéthylène téréphthalate (PET)-polyéther. Le PET est parfaitement hydrophobe, il a peu de groupes hydrophiles et la membrane garde ses

propriétés mécaniques, même dans l'eau. Dans la même catégorie de produits, on rencontre des membranes en polyuréthane porteur de groupes hydrophiles.

Il existe de nombreuses membranes de ce type dites « respirantes », mais leur perméabilité à l'air est très faible, voire nulle. Par contre, une certaine quantité d'eau peut migrer d'une face à l'autre de la membrane. Il faut cependant ajouter que les membranes hydrophiles peuvent se « tartiner » de mouillant et elles risquent alors de très mal fonctionner puisque cette couche superficielle de mouillant va bloquer une couche d'eau adsorbée à la surface de la membrane.

- À côté de cette famille de membranes, on trouve les produits contenant des micropores. Étant poreux, ils ne doivent pas être mouillés par l'eau afin que la pression statique nécessaire à faire pénétrer l'eau au travers de ces membranes soit élevée. C'est pour cette raison que le produit le plus utilisé dans cette famille est le PTFE qui, correctement étiré, est microporeux, mais suffisamment finement et tortueux dès que l'épaisseur est suffisante pour être coupe-vent. En outre, le PTFE a une tension de surface faible, de telle sorte qu'il n'est pas mouillé par l'eau (figure 10).

Au contraire, les revêtements PTFE sont pratiquement toujours perméables aux molécules gazeuses quoique l'on fasse, ce qui pose des problèmes de corrosion sur les vannes industrielles revêtues de PTFE, ce défaut devenant un avantage pour une membrane imper-respirante.

Le problème du PTFE est la relative fragilité de cette membrane. Tous les fabricants vous diront néanmoins que leur membrane respire. Cela n'est pas exact. Certes, les membranes microporeuses ont en théorie une perméabilité à l'air supérieure à celle des membranes de la première famille. Mais elles sont toujours « coupe-vent » et le débit d'eau évacuée par le complexe étoffes-membrane est toujours très loin de ce qui est nécessaire pour éliminer totalement l'eau dégagée par un homme en plein effort. Dans le cas contraire, elles ne seraient pas coupe-vent.

Remarquons que ce que l'on demande aux vêtements n'est pas réellement possible : coupe-vent veut dire nous coupant des mouvements d'air qui feraient évaporer l'eau, et respirant veut dire perméable aux gaz. Il faut donc toujours jouer sur un compromis qui sera plus ou moins décevant mais toujours mieux que rien ou que l'enduction des anciens cirés.

Il faut également noter que pour s'ajouter à ce problème le fait que l'on dispose souvent sous la membrane un sous-vêtement en coton. Ce vêtement offre un très bon confort au début car il adsorbe l'eau en formant des liaisons hydrogène avec les hydroxyles OH de la cellulose. Mais cette adsorption va également diminuer le potentiel chimique de l'eau tant que l'on n'est pas saturé. Son évacuation à travers la membrane va donc être retardée par le coton.

La conclusion est donc que le polyester, toujours imprégné d'agents mouillants (dès la fabrication, le PET est imprégné de mouillants) est sans doute bien préférable en sous-vêtement. C'est d'ailleurs ainsi que sont conçus les vêtements de sportifs pour favoriser l'évacuation de la sueur. Mais les idées préconçues ont la vie dure.

On peut faire des membranes microporeuses avec d'autres matériaux que le PTFE mais elles auront toujours une tension de surface plus élevée, donc elles se mouilleront plus facilement, même si certaines fonctionnent relativement bien. Faut-il encore préciser que pour obtenir un bon toucher, on a tendance à ajouter à chaque lessive un assouplissant qui est riche en agents mouillants et souvent en ammoniums quaternaires comme anticryptogamiques* qui rendent hydrophile la surface extérieure du complexe étoffes-membranes, quand ce n'est pas la surface de la membrane ; d'où l'obtention de résultats décevants.

Conclusion

Le rêve de l'imper-respirant est toujours présent, d'autant que le marketing nous en parle, en montrant une molécule d'eau qui grossit en devenant liquide d'après les publicitaires.

En pratique, ce rêve est inaccessible car si l'air circule très facilement, l'eau pourra pénétrer dans le textile si l'extérieur du vêtement est mouillé : le clapet anti-retour n'a pas encore été inventé dans ce domaine. Le résultat sera toujours un compromis, certes meilleur que celui d'une enduction PVC pour le confort du porteur, mais la respirabilité sera toujours bien plus faible que ce que l'on souhaiterait pour éviter toute condensation dans le vêtement, surtout lors d'un effort.

Note et références

- * *Anticryptogamique* : qui permet de lutter contre les champignons et les végétaux cryptogames, c'est-à-dire dont les organes de la fructification sont peu apparents ou cachés tels que les mousses, les fougères ou les lichens.
- Träubel H., *New materials permeable to water vapour*, Springer, 1999.
- van Parys M., *Coating Eurotex*, Guimares, Portugal, 1994.
- Baxter S., Cassie A.B.D., The water repellency of fabrics and new water repellency test, *J. Textile Inst.*, 1945, 36, p. T67.
- van Roey M., Water resistant breathable fabrics, *Journal of Coated Fabrics*, 1991, 21, p. 20.

Florence Dieval et Pierre Viallier sont professeurs 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.
Courriels : p.viallier@uha.fr ; florence.dieval@uha.fr.

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !
www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France