N° : **40323**

THESE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

en Mécanique Energétique Matériaux

par **Gauthier BEDEK**

Elaboration et conception d'une structure textile auto-rafraichissante

Soutenance prévue le 30 Aout 2010 devant le jury d'examen

S. Bourbigot, ENSCL	Président du jury
D. Poncelet, ONIRIS	Rapporteur
M. Nardin, IS2M	Rapporteur
E. Devaux, GEMTEX	Directeur de Thèse
D. Dupont, HEI	Co-Directeur de Thèse
S.Varieras, Enveho	Examinatrice
F. Salaun, GEMTEX	Examinateur
B.Tillmann, Despature & Fils	Examinateur
D. Deranton, HEI	Invité

L'aboutissement de cette thèse dans le domaine des matériaux textiles m'a permis de rencontrer un grand nombre de disciplines motivantes et intéressantes. De peur d'oublier des noms, je ne citerai pas l'ensemble des personnes ayant participé de près comme de loin à ces travaux, j'espère que celles-ci se reconnaitront d'elles-mêmes.

Tout d'abord je souhaite remercier la société Despature & Fils, à l'initiative du projet, pour leur confiance et leur soutien dans mes initiatives.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire GEnie des Matériaux TEXtiles (GEMTEX) et de la Haute Ecole d'Ingénieur (HEI), je leur exprime ma gratitude pour leur patience et leur disponibilité tout au long de ces trois années. Je remercie également les sociétés Influtherm et Enveho pour leur expertise. Enfin, je tiens à remercier l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, en particulier l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN) et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) pour avoir mis à ma disposition leurs outils de mesures et leur savoir faire.

Je ne pourrai pas oublier le soutien entier que m'a porté l'ensemble de ma famille, spécialement Tiphaine qui m'a encouragé jusqu'au dernier moment… Une pensée toute particulière pour mon fils Raphaël, arrivé sur les derniers mètres de mon travail de rédaction. Je remercie également l'ensemble de mes collègues et ami(e)s.

J'exprime également ma gratitude aux membres de mon jury de thèse. Le Professeur Serge Bourbigot, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), le Professeur Denis Poncelet, Responsable Microencapsulation à l'ONIRIS de Nantes-Atlantique, et le Professeur Michel Nardin, Directeur de Recherche à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et Sabine Varieras, Docteur en énergétique et transferts thermique, gérante de Enveho S.A.R.L.

Un grand merci à mon directeur de Thèse, le Professeur Eric Devaux, à mon co-directeur de Thèse, Daniel Dupont, Maitre de conférence HdR à HEI et à l'ensemble de mes encadrants de Thèse, Fabien Salaün, Maitre de conférence HdR au GEMTEX, Denis Deranton, enseignant chercheur à HEI ainsi qu'à mes encadrants industriels, Brice Tillmann, Olivier Maret, et Cyril Chaigneau.

Remerciements……I
SOMMAIRE GENERAL……...III

INTRODUCTION GENERALE ……..1

CHAPITRE I
Etat de l'art sur la conception et l'élaboration d'un textile auto-rafraichissant

La thermique vestimentaire

I.1 Notions physiologiques 10
I.1.1 Notion de thermorégulation 14
I.1.2 Notion de confort thermique 15
I.1.2.1 Bilan thermique et confort thermique local 15
I.1.2.2 Sensibilités thermique et hydrique 17
I.1.2.3 Zones de neutralité thermique 19
I.1.2.4 Effet de l'acclimatation 21
I.2 Le mécanisme sensoriel 21
I.2.1 Capteurs et récepteurs thermiques 21
I.2.2 L'effet de l'humidité sur la peau 23
I.3 Evaluation de l'interface homme/ textile dans le confort physiologique 24
I.3.1 Tests au porter 25
I.3.1.1 Echelle de confort thermique 25
I.3.1.2 Indices de confort 26
I.3.2 Évaluation du confort thermique des étoffe à partir du skin model 28
I.3.3 Test d'évaluation des transferts de masse 32
I.3.3.1 Propriétés de respirabilité 33
I.3.3.1.1 Perméabilité à l'air 33
I.3.3.1.2 Transmission de vapeur d'eau 34
I.3.3.2 Transfert de l'eau liquide 35
I.3.4 Tests d'évaluation sensoriel 36
I.4 Conclusion 36

Textiles Intelligents

II.1 Généralités 50
II.1.1 Définition et classification 50
II.1.2 Domaines d'application 51
II.2 Textiles intelligents appliqués au confort thermique 51
II.2.1 Structures intelligentes « passives » et « actives » 52
II.2.1.1 Matériaux à changement de phase (PCM) 52
II.2.1.2 Matériaux à mémoire de forme 53
II.2.1.3 Matériaux conducteurs 54
II.2.1.4 Matériaux respirants et/ou imper-respirants 54
II.2.2 Structures interactives 55

II.3 Textiles auto-rafraîchissants 56
II.3.1 Définition et état de l'art 56
II.3.2 Objectifs et stratégies 57

CHAPITRE II
Stockage de l'énergie thermique

II.1 Le stockage de l'énergie thermique 65
II.2 Systèmes de réaction physico-chimiques par dissolution avec l'eau 69
II.3 Classification des systèmes de réactions physico-chimiques par dissolution avec l'eau 71
II.3.1 Les électrolytes 71
II.3.1.1 Les ionophores 71
II.3.1.2 Les ionogènes 73
II.3.2 Les non- électrolytes 74
II.4 Bilan et stratégie 77
II.4.1 Analyses thermiques des polyols sélectionnés 78
II.4.2 Analyse du xylitol en solution aqueuse 81
II.4.2.1 Généralités 82
II.4.2.2 Diagramme de solubilité 83
II.4.2.3 Comportement thermique 84
II.4.2.4 Enthalpie de dissolution 85
II.5 Conclusion 87

CHAPITRE III
Microencapsulation du xylitol par polycondensation interfaciale avec une membrane poly(urée-uréthane)

Première partie- Microencapsulation appliquée au domaine textile- Application aux systèmes piégeants

III.1 Etat de l'art de la microencapsulation appliquée au domaine textile 95
III.1.1 Introduction 95
III.1.2 Structure, fonctions, et mode d'action des microparticules 96
III.1.3 Les différents procédés de microencapsulation 98
III.1.3.1 Procédé physico-chimique 99
III.1.3.2 Procédés chimiques 101
III.1.3.2.1 Technique de polymérisation interfaciale 102
III.1.3.2.2 Technique de polymérisation in situ 104
III.1.4 Objectifs et procédé de microencapsulation envisagé 104
III.2 Mécanisme de formation de microparticules par polymérisation interfaciale d'un composé hydrosoluble en dispersion inverse 105
III.2.1 Les principes de l'émulsion 106
III.2.1.1 Les tensioactifs 106
III.2.1.2 Stabilité de l'émulsion 107
III.2.1.3 Influence des paramètres physico-chimiques 108
III.2.1.4 Influence des paramètres physiques 110

III.2.2 Etape de formation de la membrane par polymérisation interfaciale. 112
III.2.2.1 Généralités 112
III.2.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques 114
III.3 Application à un système poly (urée-uréthane) 115
III.3.1 Schéma réactionnel 115
III.3.2 Contrôle des propriétés physico-chimiques de la membrane 116
III.3.2.1 Perméabilité 116
III.3.2.2 Propriétés mécaniques 117
III.4 Conclusion 119

Deuxième partie- Synthèse et caractérisation de microparticules contenant du xylitol par polymérisation interfaciale

III.5 Paramètres de synthèse 129
III.5.1 Choix du solvant de la phase continue 129
III.5.2 Formulation de la phase à disperser 130
III.5.3 Paramètres de cisaillement 132
III.5.4 Choix du tensioactif 132
III.5.5 Etape de polymérisation interfaciale 135
III.5.5.1 Choix du polyisocyanate 135
III.5.5.2 Protocole de synthèse 135
III.6 Techniques de caractérisation 136
III.6.1 Caractérisations physiques des microparticules 136
III.6.2 Caractérisations chimiques des microparticules 137
III.6.2.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier 137
III.6.2.2 Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide 137
III.6.2.3 Analyse par Spectroscopie aux Rayons X (XPS) 138
III.6.2.4 Mesure de l'énergie de surface 138
III.6.3 Caractérisations thermiques des microparticules 140
III.6.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle 140
III.6.3.2 Analyses thermogravimétriques 141
III.7 Résultats et discussion 142
III.7.1 Mécanisme de formation 142
III.7.2 Analyse thermogravimétrique des microparticules 147
III.7.3 Influence du solvant 150
III.7.3.1 Morphologie 151
III.7.3.2 Structure chimique 152
III.7.3.3 Taux d'actif 157
III.7.3.4 Bilan et stratégie 158
III.7.4 Influence du taux de cisaillement 159
III.7.4.1 Morphologie 159
III.7.4.2 Structure chimique 160
III.7.4.3 Taux d'actif 162
III.7.5 Influence du taux de MDI 163
III.7.5.1 Morphologie 163
III.7.5.2 Structure chimique 164
III.7.5.3 Taux d'actif 167

III.7.6 Etat de surface 167
III.7.7 Conclusion 170
III.8 Caractérisation hydrique et évaluation des propriétés rafraîchissantes ... 170
III.8.1 Chargement en eau 170
III.8.1.1 Hygroscopicité 170
III.8.1.2 Absorption d'eau liquide 171
III.8.2 Déchargement en eau 172
III.8.3 Diffusion de l'actif 174
III.9 Conclusion 175

CHAPITRE IV
Evaluation et caractérisation des structures textiles auto-rafraîchissantes

IV.1 Mode de fixation des microcapsules pour la réalisation des structures auto rafraîchissantes 181
IV.2 Mode opératoire de l'élaboration des structures auto rafraichissantes..... 183
IV.2.1 Choix des supports textiles 183
IV.2.2 Présentation du greffage appliqué 184
IV.2.2.1 Mode d'application 184
IV.2.2.2 Formulation des bains de foulardage 185
IV.3 Caractérisation des structures textiles auto rafraîchissantes 186
IV.3.1 Caractérisation métrologique 186
IV.3.1.1 Masse surfacique 186
IV.3.1.2 Epaisseur 186
IV.3.1.3 Perméabilité à l'air 186
IV.3.2 Skin model 186
IV.3.3 Caractérisation des transferts de masse 186
IV.3.3.1 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) 186
IV.3.3.2 Propriétés de gestion de l'humidité 188
IV.3.3.3 Calorimétrie de mélange avec l'eau à 35℃. 188
IV.3.4 Modélisation de la prédiction de la sensation thermique 188
IV.4 Evaluation des structures auto rafraîchissantes 189
IV.4.1 Caractérisation métrologique 189
IV.4.2 Evaluation du confort thermique en régime stationnaire 191
IV.4.3 Caractérisation en transferts hydriques 192
IV.4.4 Couplage et modélisation physiologique, et évaluation dynamique du confort thermique 196
IV.5 Conclusion 203

CONCLUSION GENERALE…… 207

ANNEXES……I

INTRODUCTION GENERALE

L’industrie textile rencontre de nombreuses difficultés liées entre autres à la concurrence des pays à faible coût de main d’œuvre et à la délocalisation. Face à cette course à la production « discount », les acteurs de la filière adaptent et diversifient leur offre. Les industries dites « traditionnelles » étant les plus touchées, elles s’orientent vers des produits de niche comme le marché des textiles « intelligents », fonctionnels, et techniques, à haute valeur ajoutée, où le savoir faire et l’innovation jouent un rôle prépondérant. Impulsées par l’augmentation du standard de vie, les attentes vers des produits fonctionnels apportant un confort en fonction des activités toujours plus nombreuses des consommateurs permettent de diversifier les innovations dans le domaine de vêtements s’adaptant à leur environnement.

La structure textile intervient dans le maintien de l’équilibre thermique entre la chaleur produite par le corps et celle cédée au milieu extérieur. La perception de confort et la régulation thermique sont étroitement liées et complémentaires. Le corps humain est capable de ressentir plusieurs degrés de chaud ou de froid, allant de la simple perception de la température à la brûlure. Outre l’interface textile, ces caractéristiques dépendent de facteurs extérieurs tels que la vitesse du vent, le niveau de rayonnement ou la température et l’humidité relative de l’air environnant. Ainsi, la notion de sensation, ou ressenti « frais » est une notion complexe faisant intervenir de nombreux paramètres physiques, physiologiques, et psychologiques. L’interface textile définie par ses transferts thermiques et de masse est capable d’être adaptée en fonction de l’environnement et de l’activité du sujet. Depuis la fin des années 80, un nouveau type de matériau capable de répondre à un stimulus physiologique via les transferts thermiques, est apparu sur le marché : les matériaux à changement de phase (PCMs). Intégrés aux vêtements, ils peuvent améliorer et adapter le comportement thermique des étoffes : ce sont des textiles fonctionnels dits « intelligents ».

La première partie de ce travail consiste à poser la problématique sur la conception d’une étoffe auto-rafraîchissante. Il est d’abord établi la théorie sur la thermique vestimentaire avant de s’intéresser à l’interface textile et aux moyens existants pour évaluer le confort à partir du matériau lui-même. Ensuite, il est synthétisé l’état de l’art sur les textiles intelligents appliqués au domaine du confort textile, et

particulièrement en environnement chaud. L'objectif est de déterminer le cahier des charges d'un produit sous-vestimentaire auto-rafraîchissant réversible simple et durable.

La deuxième partie s'axe sur l'ensemble des matériaux permettant le stockage d'énergie thermique. En effet, un bon nombre de matériaux sont limités par leur enthalpie globale, leur fenêtre thermique d'utilisation, ou leur mécanisme d'action. Ainsi, en considérant le cahier des charges fixé lors de l'étude préliminaire du premier chapitre, nous nous sommes intéressés à une gamme limitée de matériaux répondant à nos attentes.

La troisième partie s'oriente vers la mise en place d'un protocole de protection par la microencapsulation adaptée au principe actif et au cahier des charges du produit. Après un état de l'art sur les techniques existantes dans le domaine textile, le procédé retenu y est détaillé. La partie expérimentale se divise alors en trois parties, à savoir le choix des paramètres de synthèse, l'influence de ceux-ci sur les propriétés physico-chimiques des microparticules, et l'évaluation du caractère rafraichissant des microparticules retenues. L'ultime étape de ce projet étant de passer à l'échelle industrielle, l'application à plusieurs solvants est abordée, mais n'a pas été développée pour l'ensemble de l'étude. La finalité des travaux est de choisir la synthèse adéquate au développement de l'étoffe auto-rafraîchissante.

La quatrième partie s'intéresse à l'intégration des microparticules sur différents supports textiles. Apres un bref état de l'art sur le moyen d'intégration des microparticules, les prototypes auto-rafraîchissants sont évalués par des analyses thermiques, métrologiques, et de transferts de masse. Une partie est consacrée au ressenti thermo physiologique selon différents degrés d'activité en environnement chaud.

CHAPITRE I

Etat de l’art sur la conception et l’élaboration d’un textile auto-rafraichissant

SOMMAIRE

I La thermique vestimentaire 9
I.1 Notions physiologiques 10
I.1.1 Notion de thermorégulation 14
I.1.2 Notion de confort thermique 15
I.1.2.1 Bilan thermique et confort thermique local 15
I.1.2.2 Sensibilités thermique et hydrique 17
I.1.2.3 Zones de neutralité thermique 19
I.1.2.4 Effet de l'acclimatation 21
I.2 Le mécanisme sensoriel 21
I.2.1 Capteurs et récepteurs thermiques 21
I.2.2 L'effet de l'humidité sur la peau 23
I.3 Evaluation de l'interface homme/ textile dans le confort physiologique 24
I.3.1 Tests au porter 25
I.3.1.1 Echelle de confort thermique 25
I.3.1.2 Indices de confort 26
I.3.2 Évaluation du confort thermique des étoffe à partir du skin model 28
I.3.3 Test d'évaluation des transferts de masse 32
I.3.3.1 Propriétés de respirabilité 33
I.3.3.1.1 Perméabilité à l'air 33
I.3.3.1.2 Transmission de vapeur d'eau 34
I.3.3.2 Transfert de l'eau liquide 35
I.3.4 Tests d'évaluation sensoriel 36
I.4 Conclusion 36

II Textiles intelligents 50
II.1 Généralités 50
II.1.1 Définition et classification 50
II.1.2 Domaines d'application 51
II.2 Textiles intelligents appliqués au confort thermique 51
II.2.1 Structures intelligentes « passives » et « actives » 52
II.2.1.1 Matériaux à changement de phase (PCM) 52
II.2.1.2 Matériaux à mémoire de forme 53
II.2.1.3 Matériaux conducteurs 54
II.2.1.4 Matériaux respirants et/ou imper-respirants 54
II.2.2 Structures interactives 55
II.3 Textiles auto-rafraîchissants 56
II.3.1 Définition et état de l'art 56
II.3.2 Objectifs et stratégies 57

I. LA THERMIQUE VESTIMENTAIRE

I La thermique vestimentaire 9
I.1 Notions physiologiques 10
I.1.1 Notion de thermorégulation 14
I.1.2 Notion de confort thermique 15
I.1.2.1 Bilan thermique et confort thermique local 15
I.1.2.2 Sensibilités thermique et hydrique 17
I.1.2.3 Zones de neutralité thermique 19
I.1.2.4 Effet de l'acclimatation 21
I.2 Le mécanisme sensoriel 21
I.2.1 Capteurs et récepteurs thermiques 21
I.2.2 L'effet de l'humidité sur la peau 23
I.3 Evaluation de l'interface homme/ textile dans le confort physiologique 24
I.3.1 Tests au porter 25
I.3.1.1 Echelle de confort thermique 25
I.3.1.2 Indices de confort 26
I.3.2 Évaluation du confort thermique des étoffe à partir du skin model 28
I.3.3 Test d'évaluation des transferts de masse 32
I.3.3.1 Propriétés de respirabilité 33
I.3.3.1.1 Perméabilité à l'air 33
I.3.3.1.2 Transmission de vapeur d'eau 34
I.3.3.2 Transfert de l'eau liquide 35
I.3.4 Tests d'évaluation sensoriel 36
I.4 Conclusion 36

I La thermique vestimentaire

L'être humain vit constamment dans un environnement thermique changeant, et ce, naturellement, avec la volonté de sentir d'une manière confortable. Le confort thermique est une notion de satisfaction vis à vis de l'environnement extérieur. Une personne qui se trouve dans un état de neutralité thermique ne souhaite ni avoir plus chaud ni avoir plus froid. Cette réaction physiologique est déterminée par la quantité de chaleur produite par le corps et celle transmise au milieu extérieur. Pour le corps humain, un environnement confortable est celui qui lui permet de diffuser sa chaleur au même rythme qu'elle est produite. La quantité de chaleur produite dépend de l'activité de la personne et de la quantité de chaleur transmise au milieu extérieur au travers des vêtements, de son mode de transfert et des paramètres qui y sont associés.

L'organisme ne régule pas directement sa température mais les échanges de chaleur avec son environnement. Les diverses couches successives entre la peau et l'environnement externe adoptent des températures particulières selon les quantités de chaleur échangées et les contraintes auxquelles elles sont soumises.

La structure textile intervient dans le maintien de l'équilibre thermique entre la chaleur produite par le corps et celle cédée au milieu extérieur. Quand elle est bien adaptée, elle protège le corps humain contre les éventuelles hyperthermies ou hypothermies. Elle est caractérisée par sa résistance aux transferts de chaleur et de masse. Cependant, ses caractéristiques dépendent de facteurs externes comme la vitesse, l'humidité, la température de l'air…

Depuis trente ans, l'apparition des textiles techniques, et en particulier des textiles dits « intelligents » permettent d'interagir avec les conditions environnantes. Fort d'un désir accru de performances et d'une augmentation du standard de vie, de nouvelles technologies textiles voient le jour dans l'habillement en améliorant le confort du porteur, et en favorisant ainsi les échanges entre l'homme et son environnement [1]. Parmi celles-ci, les technologies s'adaptant thermiquement, et incorporant des matériaux à changement de phase (PCMs), ont connu un fort développement depuis une vingtaine d'années [2]. Aujourd'hui, la recherche s'oriente vers la compréhension des phénomènes de transferts et de gestion de l'humidité, en lien avec le domaine

du confort vestimentaire, suggérant une adaptation plus complexe de l'interface textile.

I.1 Notions physiologiques

Chez l'homme, la production de chaleur est très variable et dépend du niveau d'activité métabolique. Celui-ci est influencé par de nombreux paramètres tels que l'environnement et l'activité physique. L'homme est un homéotherme qui doit maintenir sa température centrale dans une zone très étroite (environ 37℃), et ce en dépit des variations du milieu extérieur ou de celles liées à l'activité physique. Toutes les régions du corps n'ont pas la même température. La température centrale est celle d'un noyau central représenté par l'ensemble des organes situés dans le crâne, la cavité abdominale, et la cavité thoracique, et doit être maintenue à 37±1℃ [3]. Par opposition, on parle de la température de l'enveloppe, représentée par la peau, dont la température varie plus largement, en fonction de la zone. Par exemple, les extrémités externes peuvent atteindre des variations de plus de 15℃ [5,6].
L'élément régulé reste la température du noyau ou température centrale, et les transferts de chaleur se font par l'intermédiaire de l'interface cutanée. La stabilité de la température centrale résulte de l'équilibre entre les gains et les pertes de chaleur [4, 7-9].
En toutes circonstances, le bilan thermique, qui est la somme algébrique des flux de chaleur produits par l'homme et de ceux échangés avec l'environnement, doit être nul. Il s'agit donc d'un équilibre entre la thermogenèse (production de chaleur) et la thermolyse (perte de chaleur). L'organisme échange de la chaleur avec l'environnement par conduction, rayonnement, convection, et évaporation par voies cutanées et respiratoires.

- Echanges de chaleur par conduction

Les échanges de chaleur par conduction sont les échanges par contacts avec une surface solide. Une personne debout a un pourcentage de contact avec le sol de 3 %, et si elle est assise ou allongée, il peut représenter entre 8 et 40 % de sa surface totale. En général, les transferts de chaleur par conduction sont très faibles, et peuvent atteindre 3 % de la chaleur dissipée totale [10]. La majorité des échanges

par conduction ont lieu entre le vêtement et les solides à son contact (chaussures/sol, siège/fesses), ou encore entre les mains et des objets qu'ils soient froids ou chauds. Le flux de chaleur de la surface en contact vers la peau est décrit par la relation Eq. I-1.

$$K = h_K (T_{sk} - T_S) \qquad \text{Eq. I-1}$$

Où K est le flux conductif global de la surface de peau à la surface en contact ($W.m^{-2}$), h_K le coefficient d'échange par conduction du segment/objet ($W.m^{-2}.K^{-1}$). T_{sk}, et T_S (K) sont respectivement les températures de peau et de la surface du solide en contact.

- Echange de chaleur par convection

Au niveau respiratoire (C_{res}) les échanges sont fonction du débit ventilatoire et de la différence de température entre l'air inspiré et l'air expiré [11] (Eq. I-2).

$$C_{res} = \frac{V \rho C_p (T_{ex} - T_a)}{A_D} \qquad \text{Eq. I-2}$$

Où V est le débit ventilatoire ($l.s^{-1}$), ρ la masse volumique des gaz expirés ($kg.l^{-1}$), C_p la chaleur spécifique des gaz ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), et A_D la surface corporelle calculée (m^2).

T_{ex} et T_a sont respectivement les températures de l'air expiré, et de l'air inspiré (K).

En 1972, Fanger a proposé une expression simplifiée décrite dans l'équation Eq. I-3 [11].

$$C_{res} = 0{,}0014.\mathrm{M}(34 - T_a) \qquad \text{Eq. I-3}$$

Avec M la puissance métabolique exprimée en $W.m^{-2}$, et T_a la température de l'air inspiré (K).

Au niveau de la surface cutanée, les échanges par convection s'établissent entre la peau et l'air ambiant au contact, ou dans le microclimat vestimentaire créé par l'air

emprisonné entre la peau et la première couche du vêtement. Le flux de chaleur échangé par convection (C en $W.m^{-2}$) est alors calculé selon l'équation Eq. I-4.

$$C = h_C . f_{cl,C}(T_{sk} - T_a) \qquad \text{Eq. I-4}$$

Où h_c est le coefficient de convection ($W.m^{-2}.K^{-1}$) qui varie avec la vitesse de l'air. $f_{cl,C}$ est le facteur de réduction des échanges convectifs par le vêtement (Sans dimension).

Ces échanges augmentent lorsque l'air est renouvelé plus rapidement sous l'effet du déplacement du porteur : c'est l'effet « pompe » du climat sous-vestimentaire (lame d'air entre la peau et le vêtement). Le coefficient de convection h_C varie avec la vitesse de l'air et la posture du sujet. Par exemple, lorsque celle-ci passe de 0 à 2 $m.s^{-1}$, les échanges par convection sont multipliés par trois [11].

- Echange de chaleur par rayonnement

L'importance des échanges par rayonnement dépend des différences de température entre le corps humain et la source chaude, de la distance qui les sépare et de leur pouvoir d'absorption respectif. Tous les corps, quel que soit leur état, émettent et absorbent de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. La capacité d'un corps à échanger de la chaleur sous cette forme dépend de son émissivité. La fraction de la surface du corps participant aux échanges varie avec la posture du sujet. Le flux thermique échangé par rayonnement est calculé selon la relation Eq. I-5.

$$R = h_R . \frac{A_R}{A_D} f_{cl,R}(T_{sk} - T_a) \qquad \text{Eq. I-5}$$

Où h_R est le coefficient d'´echange par rayonnement ($W.m^{-2}.K^{-1}$), A_R / A_D est la fraction de la surface du corps participant aux échanges, et $f_{cl,\ R}$ est le facteur de réduction des échanges radiatifs par le vêtement.

- Echange de chaleur par évaporation au niveau cutané (sudation) et pulmonaire

Au niveau respiratoire (E_{res}), le flux thermique est estimé par l'expression Eq. I-6 proposée par Fanger [12].

$$E_{res} = 0{,}0173.\mathrm{M}(P_a - 5{,}87) \qquad \text{Eq. I-6}$$

Il est fonction de l'écart entre la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air inspiré (P_a en kPa), l'air expiré (P_{ex} en kPa) et du débit ventilatoire (V en $l.s^{-1}$), soit indirectement de l'activité métabolique.

Au niveau de la peau, le phénomène de sudation permet une déperdition calorifique évaporative importante. En effet, l'évaporation du film liquide placé à la surface de la peau s'effectue en prélevant l'essentiel de la chaleur nécessaire à l'organisme, et est évaluée en considérant la loi de Kerslake (Eq. I-7).

$$E = h_E.wf_{cl,E}(P_{sk,sat} - P_a) \qquad \text{Eq. I-7}$$

où E est le flux évaporatoire global de la peau ($W.m^{-2}$), P_a la pression partielle de vapeur d'eau ambiante (kPa), $P_{sk,sat}$ la pression saturante de vapeur d'eau à la température de peau T_{sk} (kPa), w la mouillure cutanée (sans dimensions), et $f_{cl,\,E}$ le facteur de réduction des échanges evaporatifs par le vêtement (sans dimensions).

h_E représente le coefficient d'évaporation et est selon l'analogie Nusselt/ Sherwood directement proportionnel au coefficient de convection h_C suivant la relation de Lewis Eq. I-8 :

$$h_E = LR.h_C \qquad \text{Eq. I-8}$$

Où LR est le coefficient de Lewis d'environ 16.6 $K.kPa^{-1}$ dans des conditions intérieures normales. La mouillure w exprime le rapport de la quantité d'eau se trouvant sur la peau à un instant donné sur la quantité d'eau maximale pouvant être admise sur celle-ci. Elle est calculée à partir du rapport entre le flux évaporatoire E

actuel et le flux évaporatoire maximum admis (E_{max}), selon la relation de l'équation Eq. I-9.

$$w = 0{,}06 + 0{,}94\frac{E}{E_{\max}} \qquad \text{Eq. I-9}$$

I.1.1 Notion de thermorégulation

La combinaison des pertes et des gains de chaleur constitue la thermorégulation du corps humain, et permet de maintenir l'ensemble des organes internes à une température sensiblement constante, et ce malgré des variations importantes des conditions extérieures. La thermorégulation est basée sur quatre mécanismes d'échanges, à savoir la transpiration, la contraction musculaire, la vasodilatation et la vasoconstriction [14-15].

- La transpiration par le biais de l'augmentation de l'évaporation de l'eau à la surface de la peau accroît les pertes de chaleur. Cette voie de dissipation de l'énergie thermique est prépondérante dans certaines conditions. Il s'agit de la transformation physique de l'état liquide à l'état gazeux de l'eau qui absorbe une grande quantité de chaleur : 580 kcal.l^{-1} d'eau évaporé à 37°C. Ainsi, l'évaporation est le mode de thermolyse fondamental chez l'homme, une augmentation de la température interne induit un débit sudoral important pouvant atteindre un maximum de 450 ml.h^{-1} pour une température centrale supérieure à 39,6°C (Figure I-1) [16].

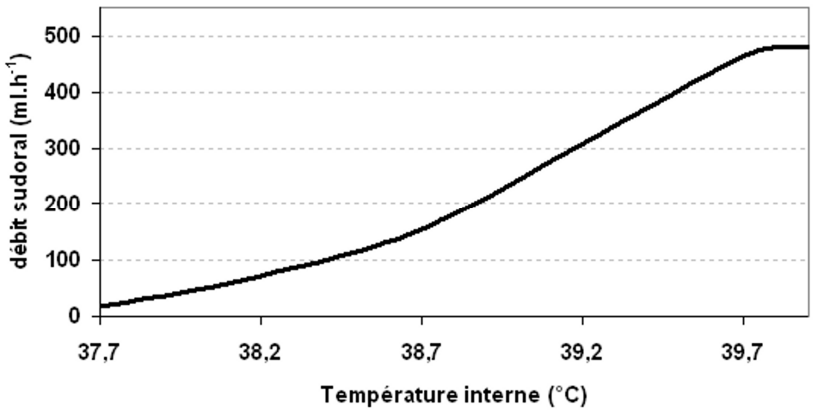


Figure I-1. Débit sudoral dégagé en fonction de la température interne du corps pour des conditions environnementales standards

- La contraction musculaire est le mécanisme qui accroit la production de chaleur corporelle par le frisson ou le mouvement involontaire des muscles.

- La vasodilatation des vaisseaux périphériques est une ouverture des boucles capillaires cutanées pour évacuer la chaleur produite des parties profondes vers la périphérie en changeant le diamètre des vaisseaux sanguins, et en augmentant le débit de sang du système vasculaire, modifiant de ce fait les propriétés de conductance de la surface de la peau (5 à 6 fois supérieures).

- La vasoconstriction est le mécanisme inverse de la vasodilatation qui ralentit les échanges en diminuant le diamètre des vaisseaux, ralentissant en conséquence le débit sanguin.

I.1.2 Notion de confort thermique

I.1.2.1 Bilan thermique et confort thermique local

La stabilité de la température corporelle chez l'homme nécessite un équilibre entre la production de chaleur endogène, résultat du métabolisme de base (ou de l'activité métabolique M), du travail physique fourni à l'extérieur (W) et des pertes de chaleur vers le milieu extérieur. L'équation du bilan thermique à l'équilibre est décrite par Eq. I-10.

$$K + (C + C_{res}) + R + (E + E_{res}) - (M - W) = 0 \qquad \text{Eq. I-10}$$

Où (M-W) est la production de chaleur interne, C et C_{res} sont les échanges de chaleur par convection respectivement cutanée et respiratoire. E et E_{res} sont les échanges de chaleur par évaporation cutanée et respiratoire. R et K représentent respectivement les échanges de chaleur par rayonnement, et par conduction.

Cette équation illustre le fait que la production de chaleur interne du corps est, à l'équilibre thermique, compensée par les échanges de chaleur au niveau des voies respiratoires par convection et évaporation ainsi que par les échanges au niveau de la peau par conduction, convection, rayonnement et évaporation. L'équilibre thermique est atteint lorsque le bilan est nul. Dans ce cas, la température du corps ne varie pas. Par convention, les échanges de chaleur sont positifs lorsqu'ils apportent de la chaleur au corps, et ils sont négatifs lorsqu'ils provoquent une déperdition de chaleur. Au repos, la totalité de l'énergie consacrée au métabolisme est transformée en chaleur. Selon le bilan thermique global, le sujet se trouve dans une zone de confort thermique. La Figure I-2 présente les gains et pertes de chaleur en fonction de la température ambiante [17]. Il est admis qu'à partir de 30°C, les pertes par évaporation sont majoritaires, alors qu'en dessous, les déperditions par conduction, convection, et par rayonnement suffisent à équilibrer les transferts thermiques. Cependant, l'environnement n'est pas le seul critère qui influence la thermorégulation ; l'activité du métabolisme (M-W) interagit et rend la notion de confort bien plus complexe.

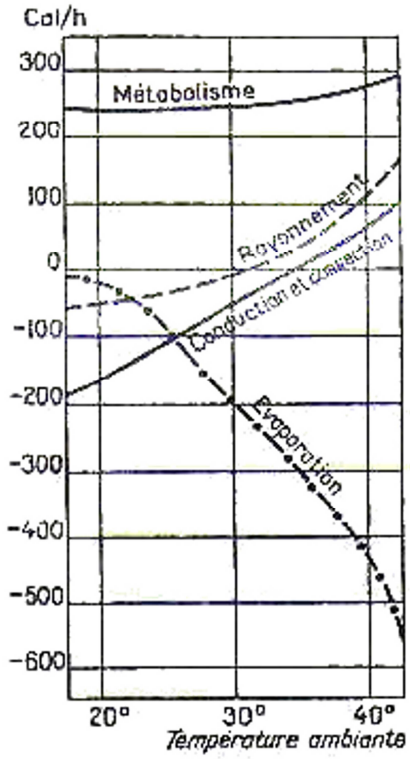


Figure I-2. Décomposition des gains et pertes de chaleur du corps en fonction de la température ambiante [17]

I.1.2.2 Sensibilités thermique et hydrique

Schématiquement, la sensibilité thermique correspond à deux qualités, la sensibilité au froid et au chaud. La sensation qui accompagne les changements de température dépend de la température cutanée initiale, de la vitesse de changement de température, et de la surface stimulée.

Pour des températures cutanées basses (28℃), le seuil de sensibilité au chaud (1℃) est élevé et celui au froid (0,2℃) est bas. Si la température cutanée initiale augmente, le seuil au chaud diminue et le seuil au froid augmente. En fonction des conditions initiales, et pour une même température cutanée finale (32,5℃), le réchauffement de la peau de 32℃ à 32,5 ℃ entraine une sensation de chaud, alors que le refroidissement de la peau de 33℃ à 32,5℃ engendre une sensation de froid [18, 19].

En outre, la sensibilité au froid ou au chaud apparaît si les variations de température sont au moins de 6℃ par minute. Si la variation de température est plus faible, l'écart thermique peut devenir très important avant que le sujet ne ressente un changement de température [20].

Enfin, la sensibilité thermique augmente avec la surface stimulée. La sensibilité thermique est alors dépendante de l'aire de stimulation (intégration spatiale) et de la zone stimulée (densité de récepteurs différentes) [18, 19].

La sensibilité hydrique correspond à la détection par le corps de l'humidité à la surface de peau. Une élévation de température cutanée permet une libération d'acétylcholine augmentant la sensibilité des récepteurs situés sur les cellules sécrétrices des glandes sudoripares, responsables des phénomènes de sudation. Ainsi, l'inconfort au chaud est bien souvent lié à la mouillure de peau. En effet, pour les sujets habillés, une mouillure de peau W supérieure à 0,2 est alors perçue comme un inconfort. La notion d'inconfort est amenée lorsqu'un partie de la sueur commence à ruisseler dans les régions où l'évaporation se retrouve limitée (Figure I-3). Il s'agit souvent du tronc qui possède le plus faible coefficient d'évaporation et bénéficie bien souvent du plus grand isolement thermique local. La mouillure de peau est alors le résultat de l'ensemble de l'environnement, de l'activité relative, et des propriétés du vêtement. Théoriquement, la mouillure peut atteindre une valeur de 1, cependant les études menées en laboratoire montrent que le corps ne peut avoir qu'une mouillure maximale de 0,8 [21]. La zone de neutralité d'inconfort au mouillé lors du déclenchement des phénomènes de sudation peut être définie pour une mouillure n'excédant pas 0,2.

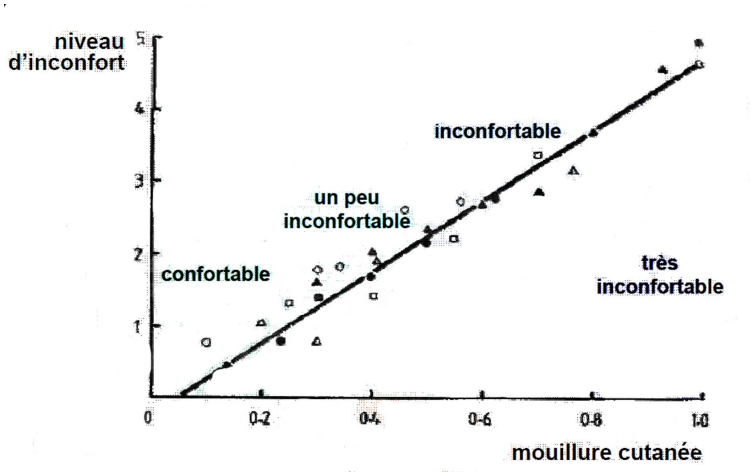


Figure I-3. Zone de confort en fonction de la mouillure cutanée [26]

I.1.2.3 Zones de neutralité thermique

Il est possible d'identifier plusieurs classes d'ambiances thermiques. Le caractère plus ou moins tolérable de la zone est fonction de la possibilité d'équilibrer le bilan thermique après la mise en jeu des mécanismes de régulation. Ainsi, si ce bilan est équilibré, le sujet se situe dans une situation plus ou moins tolérable. Si celui-ci n'est pas équilibré, une situation d'inconfort contraignant est ressentie (Figure I-4).

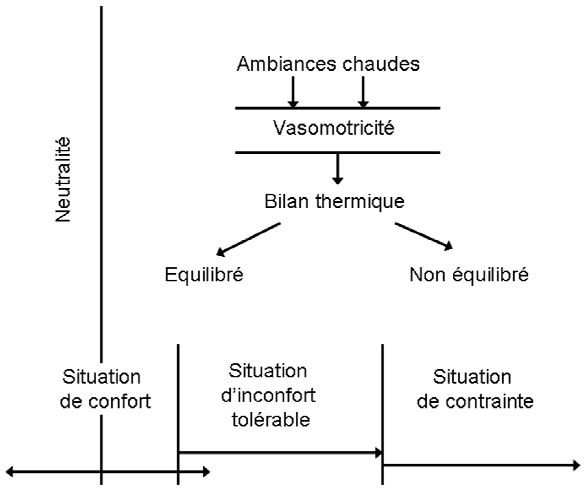


Figure I-4. Caractérisation des ambiances thermiques neutres et chaudes et des réponses physiologiques correspondantes

Il n'existe aucune étude physiologique précise permettant d'évaluer objectivement le confort thermique. Une zone de neutralité thermique varie selon l'habillement, la saison, et l'activité. Pour normaliser les études, le « clo » est utilisé comme unité de résistance thermique de l'habillement. Cette valeur particulière correspond à l'isolation thermique vestimentaire nécessaire pour maintenir la balance thermique d'un homme sédentaire dans un environnement à 21℃ en air calme, et est égale à $0{,}155 m^2.K.W^{-1}$. Les valeurs utilisées pour l'habillement de l'individu sont respectivement pour l'hiver et l'été de 0,9 clo et 0,5 clo (Figure I-5) [22,23].

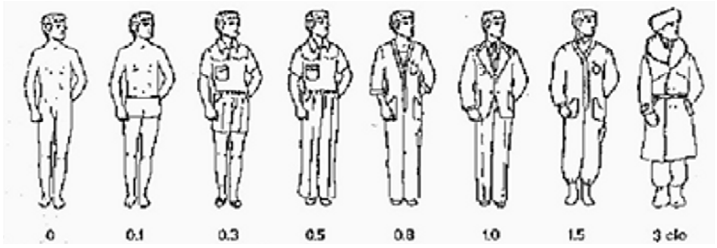


Figure I-5. Habillement de l'individu en clo selon Fanger [24]

L'activité métabolique « met » correspond à l'association de la puissance totale du métabolisme, de la puissance musculaire produite vers l'extérieur, et de la vitesse relative de l'air créé par l'activité induite (Figure I-6). Une activité de 1 met (assis) est considérée comme faible. A partir de 3 met (marche), elle est d'intensité modérée. Au dessus de 6 met (course…) l'activité est intense. [25]

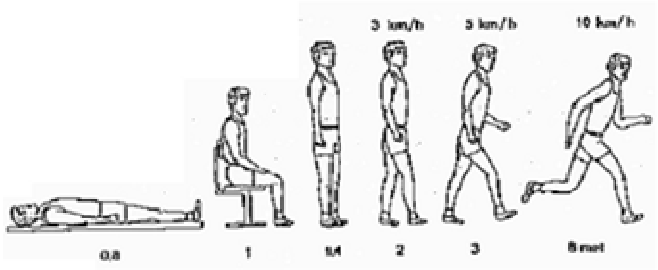


Figure I-6. Variation de l'activité métabolique en met selon Fanger [24]

La zone qui correspond à une adaptation complète des récepteurs constitue la zone de neutralité thermique. Elle se situe chez l'homme, entre 33 et 35°C pour la surface entière du corps, ou entre 30 et 36°C pour une surface de 15 cm². Dans la vie courante, le port de vêtements nous permet de maintenir une température cutanée relativement constante, autour de 30°C, alors que la température ambiante n'est que de 18-20°C. En dehors de cette zone de neutralité thermique, les thermorécepteurs ne s'adaptent pas complètement. La sensation de froid ou de chaud persiste. La Figure I-7 représente la zone de neutralité thermique en fonction de la tenue et de l'activité selon Fanger.

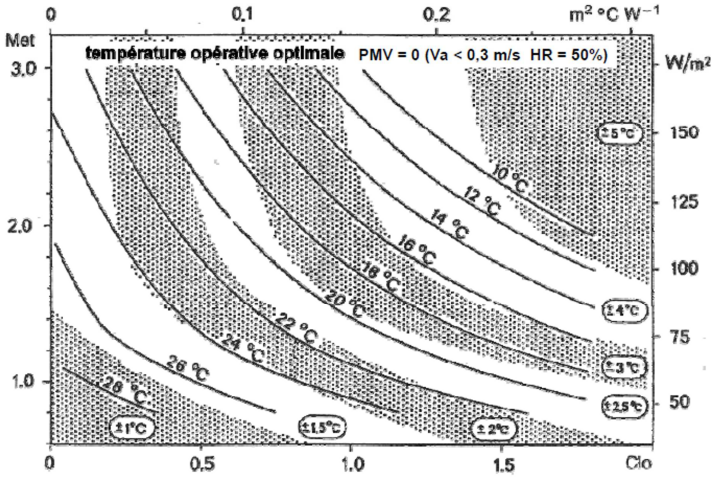


Figure I-7. Représentation de la zone de neutralité thermique en fonction de la tenue vestimentaire et de l'activité métabolique selon Fanger [24]

I.1.2.4 Effet de l'acclimatation

Si les réactions physiologiques des hommes sont semblables, leurs intensités varient selon les individus. Les variations peuvent être importantes et principalement influencées par l'acclimatation, l'entraînement physique, l'âge, le sexe, le poids, et le régime alimentaire [27].

Sous l'effet d'expositions différentes, l'organisme développe des adaptations lui permettant une meilleure tolérance. Ces adaptations transitoires s'atténuent avant de disparaitre totalement à l'arrêt de l'exposition. Une personne acclimatée présente :

- une meilleure efficacité de la sudation pour une même température centrale ;
- une réduction de l'astreinte cardio-vasculaire.

D'autres facteurs, comme l'entraînement physique entraîne une amélioration du rythme du système cardio-vasculaire. L'effet de l'âge joue également un rôle essentiel. Ainsi plus l'organisme vieillit, et plus sa tolérance à l'inconfort est grande [28, 29].

I.2 Le mécanisme sensoriel

I.2.1 Capteurs et récepteurs thermiques

La perception et la régulation thermique sont étroitement liées et complémentaires. La fonction thermoréceptrice est assurée par des organes sensoriels discrets situés dans le derme de la peau et au niveau de l'hypothalamus, siège de contrôle de l'ensemble de la thermorégulation. Le degré de sensation est fonction de l'état de stimulation de l'extrémité des nerfs de ces organes [30,31].

Le corps humain est capable de ressentir plusieurs degrés de chaud ou de froid, allant de la simple perception de la température jusqu'à la brûlure. La perception devient douloureuse si la température cutanée est inférieure à 17℃ ou supérieure à 44℃. Il existe dans la peau des terminaisons nerveuses libres, proches des capillaires sanguins, sensibles au froid ou au chaud. La Figure I-8 présente la gamme de température de peau inhérente à l'activation des thermorécepteurs.

Les récepteurs au froid, liés à des fibres myéliniques fines (5-15 $m.sec^{-1}$), sont superficiels et localisés dans l'épiderme. Les récepteurs au chaud, liés à des fibres amyéliniques de type C (0,7-1,2 $m.sec^{-1}$), sont plus profonds dans le derme [32-34].

Les fibres afférentes provenant de ces thermorécepteurs présentent plusieurs caractéristiques fonctionnelles :

- leurs seuils de stimulation sont voisins des seuils de sensibilité thermique cutanée ;
- elles montrent une variation d'activité proportionnelle à la variation de la température cutanée (réponse phasique ou dynamique) ;
- elles montrent une activité tonique, proportionnelle à la température cutanée ;
- les récepteurs au froid présentent un maximum d'activité vers 30℃ alors qu'au chaud, il se situe vers 43℃.

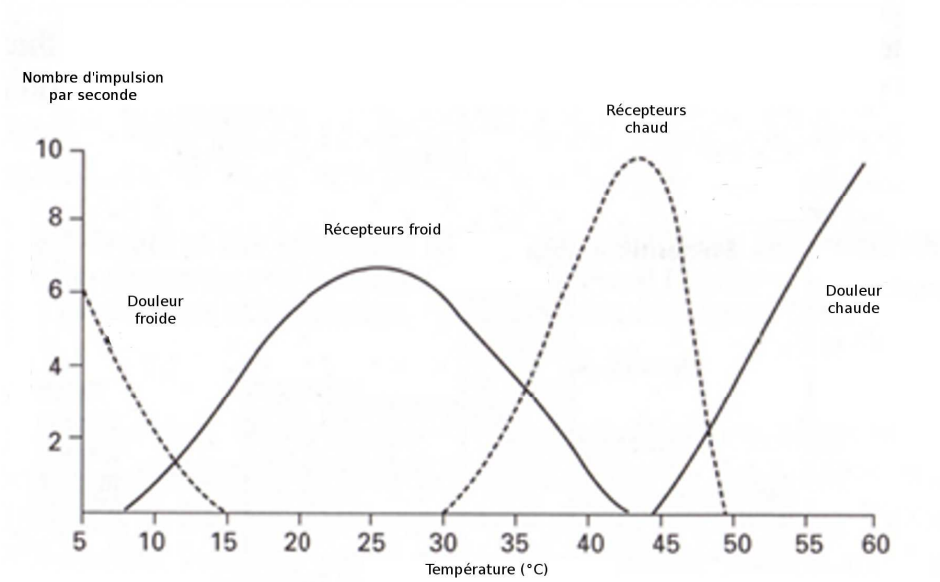


Figure I-8.Fréquence des récepteurs au froid, au chaud, et à la douleur chaude et froide des fibres nerveuses à différentes températures [35]

La densité de la peau en thermorécepteurs est très variable et toujours inférieure à celle des points au toucher des mécanorécepteurs. Les points sensibles au froid (main de 1 à 5 point.cm^{-2}) sont beaucoup plus nombreux que les points sensibles au chaud (main de 0,4 point.cm^{-2}). Par ailleurs, la plus grande densité de thermorécepteurs est située dans l'epiderme du visage (16-19 point.cm^{-2}). La dimension des champs récepteurs de ces thermorécepteurs est très petite (inférieur à 1 mm^2), chaque fibre innervant un petit nombre de récepteurs [36].

I.2.2 L'effet de l'humidité sur la peau

Aucun capteur n'a été mis en lien direct avec la détection de l'humidité. Cependant, l'organisme est sensible à l'humidité de peau causée par la sudation. Cette sensation est bien souvent corrélée à l'inconfort au chaud [37]. En 1972, Kerslake *et al.* ont considéré que l'inconfort était relatif au phénomène de gonflement de l'épiderme lorsqu'il absorbait l'humidité [38]. Plus tard, Berglund *et al.* ont émis l'hypothèse que le gonflement de la peau pourrait stimuler les mécanorécepteurs tactiles de la peau et serait alors ressenti comme un inconfort [39]. *Grosdown et al.* ont quant à eux observés que les mécanorécepteurs étaient davantage stimulés par la friction des vêtements au contact de la peau [40].

L‘humidité relative de l’air affecte directement non seulement l’évaporation de l’humidité à la surface de peau, mais également celle provenant de la respiration. Elle a ainsi une influence sur les pertes de chaleur du corps et implicitement sur la sensation thermique. Ainsi, la sensation d’inconfort au mouillé lors de l’enclenchement de la transpiration est souvent liée à l’inconfort au chaud. L’intervention du vêtement va modifier le mode d’échange avec l’environnement, en agissant comme une barrière. Après un effort intense, le porteur peut ressentir une sensation de froid humide, due au stockage de la sueur par le textile.

I.3 Evaluation de l’interface homme/ textile dans le confort physiologique

Il est communément admis que le confort est personnel et qu’il ne peut être ni mesuré, ni quantifié. En réalité, le confort vestimentaire est directement lié aux échanges thermo-physiologiques. Ainsi, il est basé sur le principe de la balance thermique. La notion de confort au porter est un phénomène complexe, somme du confort thermophysique, sensoriel, ergonomique, et psychologique [41].

- Le confort thermophysique influence directement la thermorégulation de l’organisme. Il considère à la fois les transferts thermiques et d’humidité au travers du vêtement.
- Le confort sensoriel est régi par les sensations mécaniques du textile contre la peau. Cette sensation peut être agréable, pour un vêtement lisse et souple, ou désagréable pour un vêtement rugueux, rêche, voir mouillé.
- Le confort ergonomique est caractérisé par la coupe du vêtement et la liberté de mouvement induite par celle-ci. Il est lié à l’élasticité de l’étoffe, et à la confection du vêtement.
- Le confort psychologique est lié aux aspects de mode ou de préférences personnelles.

Depuis plus de 60 ans, la recherche d’une meilleure compréhension du rôle et de l’influence du textile sur les sensations de confort se sont accompagnées d’une somme considérable de travaux expérimentaux et théoriques [26, 42,43].

L’homme est rarement dans une situation de neutralité thermique constante, puisqu’il est constamment soumis à une activité physique ou métabolique variable, et à des

conditions environnementales changeantes. Le vêtement ne modifie pas les principes physiques des échanges de chaleur mais influence ces échanges en modifiant les coefficients de convection, de rayonnement et d'évaporation.
L'être humain a toujours utilisé la couche d'air confiné sous le vêtement pour améliorer son confort thermique, en particulier dans le cas des climats extrêmes (touaregs, inuits…). La présence de cette couche d'air génère un microclimat jouant un rôle très actif dans la gestion de l'isolation thermique du vêtement et sa résistance aux transferts d'humidité. Ce microclimat est à la fois lié à la température de l'air confiné, à son humidité relative, au temps de confinement et à son renouvellement. Lors d'une forte activité générant une importante production métabolique, les transferts de chaleur et d'humidité vers l'environnement sont renforcés par des circulations d'air à travers les ouvertures et les pores du vêtement amenés par les mouvements du corps.

I.3.1 Tests au porter

La méthode d'évaluation du confort la plus évidente est d'utiliser des sujets humains pour effectuer des tests au porter. Ils peuvent être effectués en conditions réelles pratiques, ou sous environnement contrôlé en enceinte climatique avec une activité prédéfinie. Il est possible d'intégrer au porteur des capteurs pour obtenir des données physiologiques quantifiées telles que le rythme cardiaque, le débit sanguin, la température rectale (pour la température centrale), les températures de peau à différentes positions, l'humidité du microclimat. Afin d'obtenir de bon résultats statistiques, il est nécessaire de tester un groupe de sujets d'âge, de sexe, d'acclimatation, de condition physique, et de régime identiques. Certaines normes existent pour harmoniser les protocoles de tests au porter ; par exemple, la norme ISO 10551 offre un panel d'échelles de jugement, de formulaires et de fiches types sur le ressenti [44].

I.3.1.1 Echelle de confort thermique

Les échelles de confort thermique ont permis de définir les paramètres physiologiques optimaux en accord avec la sensation psychologique du confort. La

zone de confort de ces échelles varie entre 17℃ et 31℃, selon 7 divisions de 3℃, fonction des conditions climatiques et de l'activité de l'opérateur, ou classées de -3 à +3 avec 0 comme neutre selon Fanger. La plus utilisée est l'échelle de Bedford devenue une norme internationale ASHRAE et décrite Tableau I-1.

Tableau I-1. Echelle de Bedford, d'ASHRAE, et indices numériques équivalents selon Fanger

Echelle de BEDFORD	Echelle ASHRAE	Indice numérique (FANGER)
Beaucoup trop chaud	Chaud	+3
Trop chaud	Tiède	+2
Confortablement tiède	Légèrement tiède	+1
Confortable	Neutre	0
Confortablement frais	Légèrement frais	-1
Trop frais	Frais	-2
Beaucoup trop frais	Froid	-3

I.3.1.2 Indices de confort

Les indices de confort prévoient des situations optimales où un maximum de personnes sont en situation de confort, à partir d'observations physiologiques sur des sujets en situation psychologique confortable. Les indices les plus utilisés sont le PMV (« Predicted Mean Vote ») et le PPD (« Predicted Percentage Dissatisfied »). Fanger a défini trois conditions pour qu'une personne soit en situation de confort thermique, à savoir un bilan thermique équilibré, une sudation modérée et une température moyenne de la peau située dans la limite du confort [26]. Les niveaux optimaux des deux derniers paramètres sont liés au métabolisme.

Dans ces conditions, l'équation du bilan thermique n'est fonction que de six paramètres :

- la température de l'air ;
- la température moyenne radiante ;
- l'humidité relative de l'air ;

- la vitesse de l'air ;
- l'isolation vestimentaire ;
- l'activité du sujet.

Connaissant cinq d'entre eux, le niveau optimal du sixième peut en être déduit. La méthode de Fanger, reprise dans la norme ISO 7730 analyse les conditions de confort thermique et introduit deux des indices analytiques d'astreinte thermique, le PMV et le PPD [45].

Le PMV permet de calculer le vote moyen de sensation thermique d'un groupe important de personnes en se référant à une échelle subjective comportant sept points, de très chaud à très froid. Du fait de la complexité de l'expression, des tableaux et des abaques existent pour faciliter son utilisation. Toute condition conduisant à une valeur de PMV comprise entre -1 et +1 est jugée acceptable par la norme (Tableau I-1).

Certains sujets pourront ne pas être en situation de confort, et ce même si le PMV est égal à 0. Une situation confortable est celle qui contente le plus grand nombre de personnes. Il est donc utile de pouvoir prédire dans une situation donnée le pourcentage de gens satisfaits ou insatisfaits par rapport à l'environnement thermique. Les indices PMV et PPD sont liés par une relation dont il ressort qu'aucune condition thermique ne peut satisfaire 100 % des personnes, et que dans le cas le plus favorable il subsiste 5 % d'insatisfaits. La description de ces deux indices est présentée à la Figure I-9. En dessous de la courbe, on identifie le pourcentage de personnes insatisfaites, et au-dessus celles satisfaites.

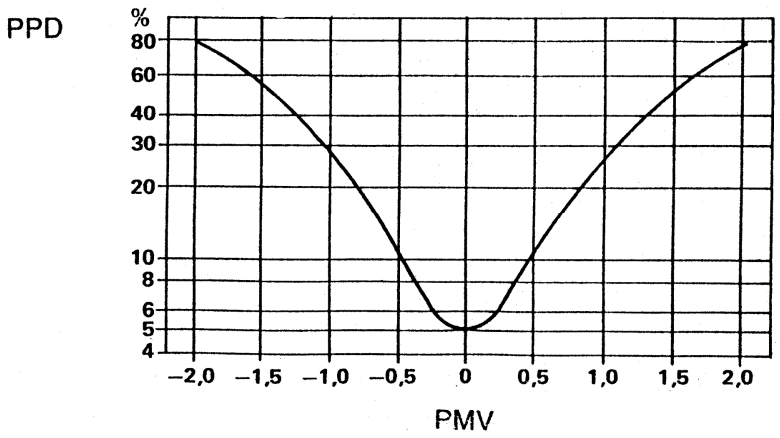


Figure I-9. Pourcentage prédit d'insatisfait (PPD) en fonction du vote moyen prédit (PMV)

I.3.2 Évaluation du confort thermique des étoffe à partir du skin model

La corrélation des données thermo-physiologiques des textiles étant importante, en particulier pour les vêtements techniques, l'apparition d'une méthode simple, rapide, directement sur étoffe s'est imposée dans le domaine de l'évaluation du confort thermique.

Le « skin model », ou la « plaque chaude gardée transpirante », est un appareil de mesure simulant la peau de l'homme. Malgré ses nombreux avantages, comme son coût, sa précision, il n'en demeure pas moins qu'elle reste limitée à l'étude des étoffes et n'apporte que très peu d'éléments de réponse sur le vêtement lui-même.

L'alternative proposée dans la littérature pour palier au manque d'informations du « skin model » sur le produit final est le mannequin thermique, qui conserve le même principe, mais se rapproche des paramètres morphologiques pour l'évaluation du vêtement dans son ensemble comprenant la convection sous vestimentaire. Néanmoins, son coût élevé, et la difficulté de contrôler la sudation reste un frein important à bon nombre d'études [47, 48]. Ces dernières années, l'utilisation du mannequin thermique transpirant s'est développée rapidement avec de nouveaux types de mannequins et de nouveaux champs d'applications. Cependant, les essais et les méthodes d'évaluation diffèrent à tel point que cela influence la valeur réelle de l'habillement qui s'en trouve mal étudié. En outre, la pertinence de la valeur de ces essais dans la pratique reste à développer plus intensément [49, 50]. Ainsi, le « skin model » est très utilisé par les industriels pour donner des informations directement sur les transferts thermiques et de masses du textile pris séparément (Figure I-10).

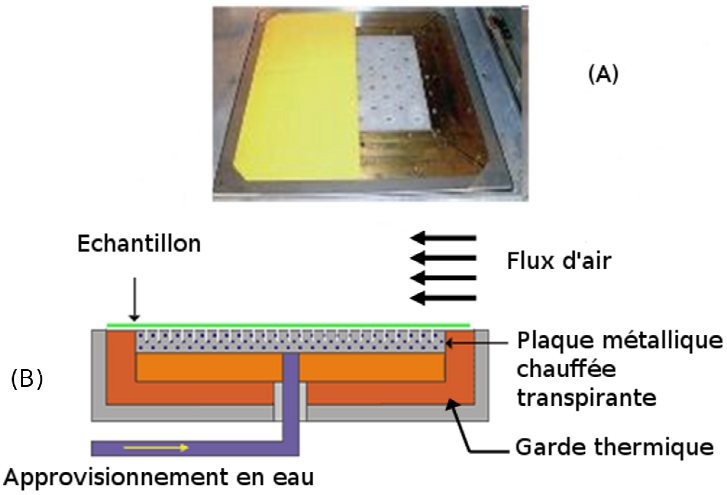


Figure I-10.Photographie (A) et schéma représentatif (B) du skin model selon la norme ISO 11092 [46]

L'appareil est composé d'une plaque poreuse par laquelle passe de l'eau alimentée par des canaux d'approvisionnement, pour simuler la transpiration (Figure I-10). La température de la plaque est maintenue à 35℃, avec ou sans alimentation en eau. On intervient également sur les paramètres de l'environnement (température ambiante, humidité relative, flux d'air). Ainsi, pour des conditions normales de porter, on évalue deux types de résistances propres à l'étoffe.

- La résistance thermique, ou R_{cT}.

Il s'agit de l'énergie qu'il faut pour maintenir la température de la plaque chaude recouverte d'une étoffe à 35℃. Le textile est disp osé sur une plaque métallique qui simule la peau et qui est chauffée à 35℃ par une r ésistance électrique interne, et balayée par un flux d'air de 1m.s^{-1} sur sa face externe, la température et l'humidité relative de l'environnement étant de 65 %HR et 20℃ . La résistance thermique est définie par la relation Eq. I-11. Plus la résistance thermique est élevée, plus l'isolation est importante et plus le produit est chaud.

$$R_{cT} = \frac{(T_{sk} - T_a)}{H_c} \qquad \text{Eq. I-11}$$

Où R_{cT} est la résistance thermique de l'étoffe (m^2.K.W^{-1}), et H_c est la puissance fournie à la plaque pour maintenir sa température constante à 35℃ (W.m $^{-2}$). T_{sk} et T_a (K) sont respectivement la température de la peau et celle de l'air extérieur.

- La résistance évaporative, ou R_{eT}.

Il s'agit de l'énergie nécessaire pour faire passer de la vapeur d'eau à travers le système. Le textile est disposé sur une plaque métallique qui simule la peau et qui est chauffée à 35°C par le biais d'une résistance électrique interne, et balayée par un flux d'air de 1 $m.s^{-1}$ sur sa face externe, la température et l'humidité relative de l'environnement étant de 40 %HR et 35°C. L'alimentation en eau de la plaque est effectuée afin d'obtenir une saturation proche de 100 %HR. La résistance évaporative est définie par la relation Eq. I-12. Plus sa valeur est élevée, plus l'obstacle est important. Un produit présentant une bonne respirabilité a une résistance évaporative faible.

$$R_{eT} = \frac{(P_{sk} - P_a)}{H_e} \qquad \text{Eq. I-12}$$

Où R_{eT} est la résistance évaporative ($m^2.Pa.W^{-1}$), et H_e est la puissance fournie à la plaque pour maintenir celle-ci à sa température constante de 35°C quand l'eau s'évapore à sa surface pour transférer à travers l'échantillon ($W.m^{-2}$). P_{sk} et P_a (Pa) sont respectivement leà la surface de la peau et celle de l'air extérieur.

Afin de pouvoir évaluer le confort thermique global de l'étoffe, l'indice de perméabilité, ou I_{mT} est calculé. Il est défini par le rapport entre la résistance thermique et la résistance évaporative du produit, rapportée à la valeur de ce rapport pour l'air calme, et mesuré suivant la norme ISO 11092, mesurée par la relation Eq. I-13.

$$I_{mT} = 60 \frac{R_{cT}}{R_{eT}} \qquad \text{Eq. I-13}$$

Le produit le plus chaud et le plus respirant étant l'air, la valeur de l'indice de perméabilité est nécessairement compris entre 0 (étoffe non respirante présentant une résistance évaporative très élevée) et 1 (cas idéal correspondant à l'air calme).

Ainsi, on définit une plage de confort du vêtement. Pour une activité donnée, la plage de confort d'un vêtement est définie par deux températures extrêmes :

- T_{min}, ou température pour laquelle la sensation de froid apparaît ;
- T_{max}, ou température pour laquelle apparaît l'inconfort d'une peau mouillée, dû à la production de sueur qui dépasse la capacité d'évacuation du vêtement.

La plage de confort du vêtement est la différence [T_{min}-T_{max}]. Une valeur élevée signifie que le vêtement s'auto-adapte à des conditions d'utilisation très différentes. La température T_{min} est déterminée par la valeur de la résistance thermique R_{cT} (R_{cT} élevée correspond à T_{min} basse, ce qui signifie que le vêtement est chaud). La plage de confort [T_{max}-T_{min}] est liée à l'indice de perméabilité I_{mT} (I_{mT} élevée correspond à une plage étendue de confort, donc un niveau de confort élevé).

Watkins et Slater ont observé que la valeur de la résistance thermique pour des niveaux intensifs d'activité ou pour des conditions climatiques chaudes, est insuffisante pour caractériser et comparer les systèmes de vêtements [51]. L'évaporation de la sueur peut devenir sous certaines conditions une source importante de perte de chaleur. Par conséquent, la résistance thermique et la résistance à la vapeur d'eau des étoffes sont indispensables pour évaluer l'échange de chaleur du corps humain avec l'environnement. Celles-ci sont liées à la perception humaine de confort [52-55].

Qian et Fan considèrent que l'isolation thermique et la résistance à l'humidité de vapeur de l'habillement sont deux des plus importantes propriétés des vêtements au regard du confort thermique [56].

Selon Zhang *et al.*, lorsque la température de la peau est supérieure à la température ambiante, la perméabilité à l'air d'un textile influence le confort, ce qui est cause de stress thermique [57]. Lorsque la température ambiante est supérieure à 37°C, l'évaporation est le seul moyen de dissiper la chaleur. *Li et al.* ont observé que lorsque la transpiration apparaît, le caractère hygroscopique du vêtement a une influence significative sur la thermorégulation de l'homme et le confort thermique dans des conditions environnementales données [58]. Toutes ces études mentionnées ci-dessus montrent que le skin model seul ne peut répondre à un phénomène aussi complexe, et que des évaluations complémentaires sont nécessaires pour classer plus objectivement les transferts thermiques et de masse durant une activité donnée et dans un environnement défini.

I.3.3 Test d’évaluation des transferts de masse

Scheurell *et al.* ont confirmé que la perception de confort est influencée par le taux d'humidité, du microclimat, c'est-à-dire entre la peau et le vêtement [59]. En outre, la perception de l'humidité dépend de nombreux facteurs. Certaines études se sont intéressées au rôle des transferts d'humidité de l'habillement dans le confort perçu, où il apparaît que certaines des propriétés telles que les transferts d’humidité et le transport d’eau liquide jouent un rôle essentiel dans la perception du confort du porteur [60, 61].

Le transfert d'eau de la surface interne vers la surface externe d’un textile à l'autre est affecté par une combinaison de mécanismes. La surface d'un textile peut être humide par capillarité, et l'humidité peut être absorbée au sein de la structure. L'eau absorbée peut être transférée par diffusion, et peut être suivie d’une désorption de l'autre face du textile. Ces mécanismes sont généralement déterminés par le type de fibres utilisées lors de la construction de l'étoffe [62]. Ainsi, la contexture de l’étoffe, le type de matériau ou la forme des fibres utilisées, affectent la perception humaine de la sensation d'humidité, et sont des paramètres qui permettent d'améliorer le confort perçu. Pour les textiles à base de fibres hydrophiles, comme les fibres naturelles et fibres régénérées, l'eau est absorbée par l’hygroscopicité de celles-ci, transportée à travers les fibres gonflées, et s'évapore à la surface extérieure du textile. Pour les textiles conçus à partir de fibres synthétiques, et hydrophobes, l’eau est bloquée dans les espaces capillaires entre les fibres et les fils. Les mécanismes impliqués dans chaque étape du processus ci-dessus sont complexes et interdépendants.

Au cours d’une forte activité, dans un environnement chaud ou fortement humide, une transmission élevée de vapeur d'eau diffuse de la peau de l'utilisateur à travers les couches de textile vers le milieu extérieur. Ainsi, au bout d’un certain temps le microclimat situé dans l’espace sous-vestimentaire confiné va, lors de l’activation de la sudation, se charger plus rapidement en humidité ; c’est dans ce cadre que se place notre étude. Pour ce faire, deux types de transferts sont définis :

- Le transfert de gaz. Dans le cas de l'air sec, on parle de la perméabilité à l'air. Pour le transfert de l'air chargé d'humidité, on mesure la transmission à la vapeur d'eau.
- Le transfert ou la gestion de l'eau liquide de la face interne vers la face externe.

I.3.3.1 Propriétés de respirabilité

I.3.3.1.1 Perméabilité à l'air

La respirabilité d'un vêtement est un phénomène relativement complexe. Elle va interagir sur les propriétés de confort thermique, notamment lors d'activités physiques (marche, course…), et d'environnement venteux. La coupe d'un vêtement influence la composition et le temps de renouvellement de l'air du microclimat [63].
Nilsson *et al.* ont étudié l'effet des différentes couches qui composent un vêtement d'hiver (représenté par une isolation vestimentaire de 3 clo (cf. Figure 4 I) dans une soufflerie climatique, et ont proposé une équation de correction de l'indice de respirabilité I_{mT} tenant compte de la vitesse de marche, de la vitesse du vent et de la perméabilité à l'air de la couche extérieure du vêtement. Havenith et Nilsson ont repris ces travaux, et y ont ajouté des données provenant d'autres sources. L'équation de l'I_{mT} modifiée, noté $I_{mT,C}$, est présentée Eq. I-14 [64,65].

$$I_{mT,C} = [e^{[-0.0512.(V_{air}-0.4)+0.794.10^{-3}.(V_{air}-0.4)^2-0.0639\times W]P^{0.1434}}].I_{mT} \qquad \text{Eq. I-14}$$

V_{air} représente la vitesse de l'air ($m.s^{-1}$). W est la vitesse de marche ($m.s^{-1}$), et P est la perméabilité à l'air ($l.m^{-2}.s^{-1}$), mesurée par la norme ISO-EN 9237 [66].
L'évolution de l'indice de respirabilité I_{mT}, estimé en pourcentage de réduction (sachant que 100 % correspond à $I_{mT,C}=I_{mT}$), fonction de la vitesse du vent et de la vitesse de marche est présenté Figure I-11 pour une étoffe présentant une faible et une forte perméabilité à l'air (respectivement 100 et 1000 $l.m^{-2}.s^{-1}$). On observe que le confort du porteur est fortement affecté par cette dernière. En réalité, ce sont les paramètres structurels, tels que le nombre et la taille des pores dans la contexture de

l'étoffe, mais aussi la forme et l'orientation des fibres et fils qui influencent la perméabilité à l'air de l'étoffe [67-69].

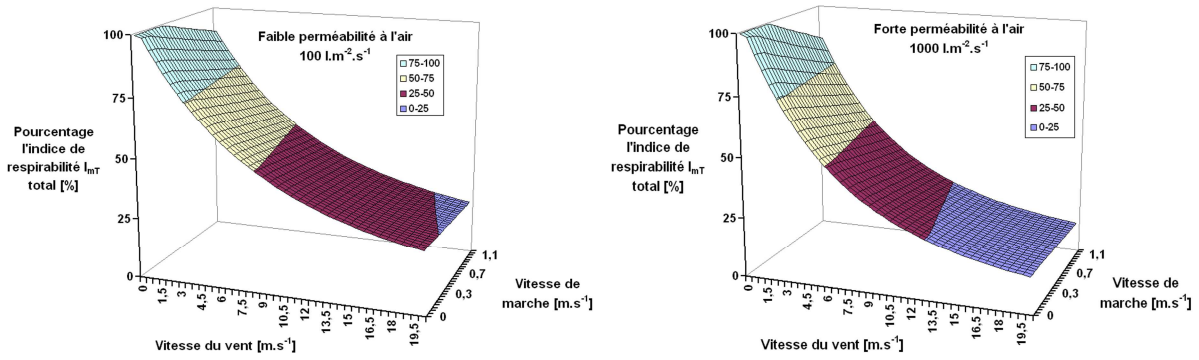


Figure I-11. Effets du vent et de la marche sur les propriétés isolantes d'un vêtement. Ces effets sont évalués en pourcentage de réduction de l'indice de perméabilité I_{mT} selon la norme ISO 9237. La perméabilité à l'air de l'étoffe est respectivement de 100 $l.m^{-2}.s^{-1}$ (gauche) et de 1000 $l.m^{-2}.s^{-1}$ (droite)

I.3.3.1.2 Transmission de vapeur d'eau

Il existe différentes méthodes d'essai disponibles pour la mesure de la transmission de vapeur d'eau. La plupart différent dans les mécanismes de construction, les conditions de test, les paramètres de mesure et les unités [70-72]. En revanche, toutes les méthodes mesurent le taux de transmission à la vapeur d'eau, c'est-à-dire la quantité de vapeur d'eau passant à travers une étoffe par unité de temps. Bien qu'il existe plus de 30 tests différents pour évaluer ce taux de transmission, seuls quelques-uns peuvent prédire correctement la façon dont le produit interagit en condition de porter. Les autres ne prennent pas en compte le confort et la respirabilité du vêtement dans sa globalité. Parmi ces tests, on retrouve la méthode de la coupe droite et de la coupe inversée suivant la norme ASTM-E96, respectivement procédure B et BW, la cellule dynamique de perméabilité à l'humidité (DMPC) selon la norme ASTM-F2298, ou encore la méthode de la « coupe sèche inversée » suivant la norme ISO15496 [73-75]. L'ensemble de ces méthodes consiste à forcer le passage de la vapeur d'eau au travers du matériau textile.

Durant ces dernières années, de nombreuses études ont été menées afin de déceler les méthodes les plus pertinentes vis-à-vis de la notion de confort au porter. Considérant la plaque chaude gardée comme référent dans le domaine de l'évaluation du confort, E.A. Mc Cullough *et al.* ont évalués 26 étoffes imper-

respirantes en utilisant les cinq méthodes énoncées précédemment. Les résultats ont mis en évidence une corrélation (-0.91) entre la ISO15496, et la ISO11092 [76].

I.3.3.2 Transfert de l'eau liquide

Wong *et al.* ont identifié plusieurs facteurs principaux qui influencent la perception sensorielle subjective du confort des vêtements d'un humain, à savoir le confort thermique en condition humide, et le confort sensoriel régi par les aspects mécaniques [77,78]. Le poids du confort humide exprime environ 50 % de la variance totale du confort. Par conséquent, afin d'améliorer les performances des vêtements, il est important de s'intéresser à leur comportement vis-à-vis de l'eau liquide sous forme de sueur [79].

Le transport de la sueur liquide se diffuse dans de nombreuses directions. La capacité de gestion de l'humidité ou du transfert d'eau liquide influence la perception humaine en terme de sensation d'humidité et joue un rôle prépondérant sur la sensation de confort. Les propriétés de gestion d'humidité des matériaux poreux, et en particulier des textiles, dépendent de leur résistance à la vapeur d'eau, de leurs propriétés d'absorption de l'eau, mais aussi de la capillarité des fibres et fils, ainsi que de la structure géométrique interne des matériaux constitutifs [80]. Certaines normes et méthodes d'essais peuvent être employées pour évaluer le pouvoir d'absorption simple et les propriétés de capillarité en fonction du temps, comme la norme ISO 9073-8 qui évalue l'absorption par capillarité d'un textile positionné verticalement. Ainsi les normes existantes ne permettent pas de mesurer le comportement dynamique du transfert des liquides dans les matériaux des vêtements d'une façon réaliste.

Li *et al.* ont développé un nouvel outil de mesure, le MMT (ou « Moisture Management Tester »), permettant de caractériser les transferts d'humidité au sein d'un échantillon textile, et faisant l'objet d'une norme AATCC TM195 depuis juin 2009 [83-85].

Le principe du MMT est basé sur le fait que lorsque l'humidité se propage au travers d'un textile, le contact de la résistance électrique de l'étoffe change, ainsi que la valeur de la variation de sa résistance. Celle-ci dépend de deux facteurs :

- les composants de la solution d'essai ;

- la teneur en eau dans le matériau.

Lorsqu'on fixe la résistivité de la solution d'essai, la résistance électrique mesurée est liée uniquement à la teneur en solution saline dans le matériau testé. Ainsi, le MMT est conçu pour détecter, mesurer et enregistrer le transport d'un liquide dans des directions multiples. Une série d'indices est définie et calculée pour caractériser les performances de gestion de l'humidité de l'échantillon testé (cf. annexes).

I.3.4 Tests d'évaluation sensoriel

D'autres paramètres peuvent être mesurés [84, 85]. À titre d'exemple, il est possible d'évaluer l'indice de surface, qui caractérise la rugosité de la surface du textile ou de la «pilosité». Si un textile est trop lisse (ou plat), la fibre s'accroche à la sueur de la peau mouillée. Si les extrémités des fibres présentes sont trop nombreuses et trop raides, le textile sera rêche. Ainsi, un bon compromis est nécessaire. D'autres paramètres comme l'indice d'accrochage humide, l'indice de sorption, le nombre de points de contact avec la peau, et la rigidité du textile peuvent être mesuré.
Des analyses thermiques peuvent également être conduites pour constater l'effet de frais ou de chaud d'une étoffe au contact avec la peau pour une brève période de temps [87, 88]. Il s'agit de mesurer l'effusivité thermique correspondant à la capacité de l'étoffe à échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Ce type d'évaluation reste très marginal et ne concerne que des applications précises, ou des produits à fort potentiel marketing.

I.4 Conclusion

Les normes disponibles telles que l'ISO 11092 et l'ISO 7730 définissent le confort thermophysique. Elles restent cependant basées sur les conditions stationnaire et homogène d'un environnement et du porteur. Ainsi, mis à part les tests au porter, il n'existe pas d'évaluation du confort thermique permettant d'englober l'ensemble des aspects du confort définis par Mescheel, ainsi que l'ensemble des facteurs regroupés sur la Figure I-12 [41].

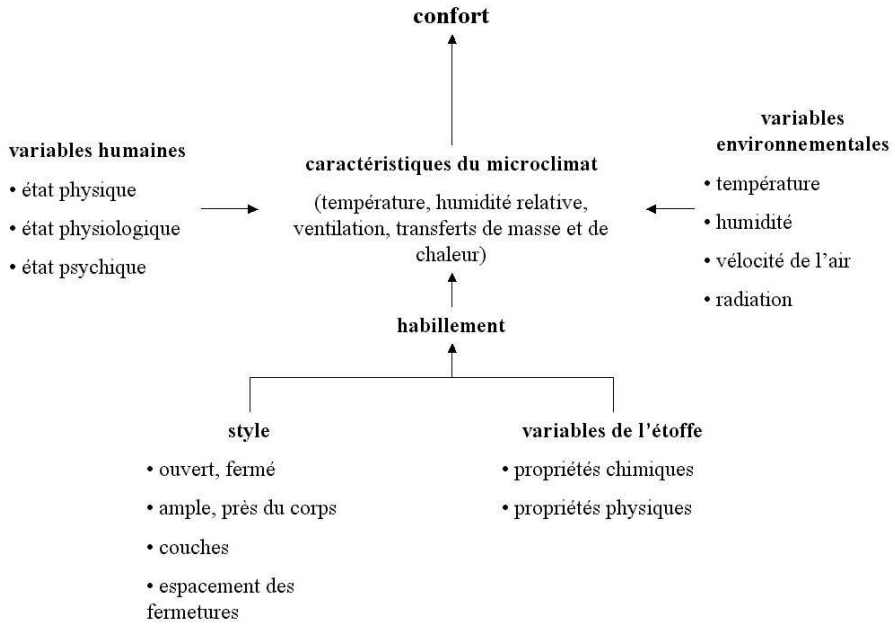


Figure I-12. Variables affectant la sensation de confort selon Yoo [104]

On se rend compte de l'importance, dans les marchés tels que l'habillement, le sport, ou la protection individuelle, de définir l'interaction des vêtements dans le domaine transitoire. En effet, le corps, notamment en environnement chaud, ou sous forte activité, n'est pas statique, et s'adapte en permanence. Ainsi le vêtement, interface proche de la surface cutanée, va interagir par des transferts thermiques et de masses. C'est dans ce sens que l'on voit apparaître de nouveaux appareils de mesure tentant de répondre à la compréhension des phénomènes transitoires, notamment des transferts de masses de l'eau sous forme liquide. De nouvelles normes sont apparues telles que l'ISO-EN9237 et l'ISO 15496 pour la respirabilité, et l'AATCC TM195 pour la gestion de la sueur liquide, qui permettent de compléter l'évaluation et la compréhension des phénomènes transitoires dans le domaine du confort, en venant compléter la norme aujourd'hui bien établie du « skin model ».

Dans de nombreux domaines textiles (média de filtration, médecine…) on voit apparaître un nouveau moyen d'évaluer les propriétés : il s'agit de la modélisation informatique [88-90]. De plus en plus de scientifiques s'intéressent à la modélisation des vêtements [91-95]. Depuis soixante ans, une large part de la communauté scientifique spécialisée dans le domaine de la physiologie s'intéresse à élaborer des modèles thermophysiologiques permettant de modéliser l'ensemble des réactions du

corps humain vis-à-vis de son activité et de son environnement local. Quelques uns ont même eu un grand succès en pratique, comme Gagge (1968), Hardy (1972), Hwang et Kong (1977), Wissler (1988) et Werner (1989) [96]. Ce nombre important de modèles montre l'importance et l'intérêt porté à ce genre de simulateur physique, comme la résistance à des conditions extrêmes, la distribution thermique lors d'exercices, ou la survie, ou plus généralement la modélisation du confort thermique [97-103].

En se basant sur ces avancées, et en collaboration avec DAMART et Influtherm, centre de recherche spécialisé en thermique et informatique, il a été développé en 2008 un logiciel de Prédiction de la Sensation Thermique (PSTE). Le but de ce logiciel est de prédire à partir des paramètres de transferts thermiques et de masses des étoffes, le confort thermophysique d'un porteur. Le fonctionnement du logiciel est explicité en annexe. Il s'agit d'un modèle physiologique couplé à une interface de modélisation d'une étoffe monocouche.

Références bibliographiques

[1] E.r.g. Eckert, R.J. Goldstein, W.E. Ibele, S.V. Patankar, T.W. Simon, P.J. Strykowski, K.K. Tamma, T.H. Kuehn, A. Bar-Cohen, J.V. R.Heberlein, J.H. Davidson, J. Bischof, F. Kulacki, U. Kortshagen, Heat transfer- a review of 1995 literature, International Journal of Heat and Mass Transfer, 42 (15), Août 1999, pp. 2717-2797

[2] *http://www.outlast.com/index.php?id=1&L=2*, Accès Novembre 2009

[3] C. Bernard, Leçons sur la chaleur animale, effets de la chaleur et sur la fièvre, Ballière éditeurs, Paris, 1876, pp. 1-470

[4] A. Dittmar, G. Delhomme, T. Pauchard, Le corps humain : Un système thermique complexe, Actes du congrès annuel de la société Française des Thermiciens, ENSMA, Paris, mai 1995

[5] B.W. Olesen, P.O. Fanger, The skin temperature distribution for resting man in confort, Archive Science Physiology, 27, 1984, pp. 385-393

[6] H. Zhang, Human Thermal Sensation and Comfort in Transient and Non-Uniform Thermal Environnements, PhD., CEDR, University of California at Berkeley, 2004

[7] H. Hensel, Temperature reception and thermal comfort- prévision quantitative des effets physiologiques et psychologiques de l'environnement thermique chez l'homme, édition CNRS, Strasbourg, 1973, pp. 359-370

[8] V. Candas, Confort thermique, Techniques de l'Ingénieur, Strasbourg, BE 9 085, 2003

[9] R. Henane, V. Bansillon, Métabolisme et échanges thermiques chez le grand brûlé en phase aiguë, Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation, 33 (2), 1976, pp. 193-205

[10] A. Hedge, Thermal Sensation and Thermoregulation, Lecture notes: *http://ergo.human.cornell.edu/studentdownloads/DEA350pdfs/thermreg.pdf* , Cornell University, *2002*

[11] P. Mairiaux, J. Malchaire, Le travail en ambiance chaude, Masson ed., Paris, 1990, pp. 172-196

[12] P.O. Fanger: Thermal Comfort. Copenhagen, Danish Technical Press, Doctoral dissertation reprinted several times, inter alia McGraw Hill Book Company, New York, 1970

[13] J.Y. Couraud, Cours de Licence Biologie Cellulaire et Physiologie, Université Paris Diderot, Paris 7, 2007

[14] N. Pan, P. Gibson Thermal and moisture transport in fibrous materials, The skin's role in human thermoregulation and confort, ed. N. Pan et P. Gibson, 2006, pp. 560-602

[15] J. Brocas, C. Fromageot, Transferts et régulations : Les échanges d'énergie entre l'environnement, l'homme et l'animal, La thermorégulation, éd. pradel, 1993

[16] B. Saltin, A.P. Gagge, sweating and Body Temperatures during Exercise, Int. J. Biometeor, 15 (2-4), 1971, pp. 189-194

[17] H. Hermann, J.F. Cier, précis de physiologie, Tome IV, ed. Masson et Cie, 1970

[18] R. Kenshalo, Correlations of temperature sensation and neural activity : a second approximation, Thermoreception and temperature regulation, ed. par J. Bligh & K. Voigt, Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 67-88

[19] J.C. Stevens, K.K. Choo, Temperature sensitivity of the body surface over the life span, Somatosensory & Motor Research, 15 (1), 1998, pp. 13-28

[20] P. Buser, M. Imbert, La somesthésie, Neurophysiologie fonctionnelle II : psychophysiologie sensorielle, édition P. Buser & M. Imbert, Hermann, Paris, 1982, pp. 99-226

[21] L.G. Berglund, R.R. Gonzalez, Evaporation of sweat from sedentary man in humid environnements, Journal of Applied Physiology, 42 (5), 1977, pp. 767-772

[22] E.A. McCullough, B.W. Jones, J. Huck, A comprehensive data base for estimating clothing insulation, ASHRAE Transactions, 91 (2), 1985, pp. 29-47

[23] ISO 9920, Ergonomics of the thermal environment- Estimation of thermal insulation and water vapour resistance of a clothing ensemble, International Standards Organization for Standardisation, 2007

[24] P.O. Fanger, Thermal comfort: Analysis and applications in environmental engeneering, Mc Graw-Hill, New-York, 1972

[25] D.L. Costill, J.H. Wilmore, Physiologie du sport et de l'exercice: Adaptations physiologiques à l'effort, ed. Deboeck, chapitre19, pp. 504-516

[26] B. Kapitaniak, Cours sur l'ergonomie de l'ambiance physique et psychosociale, Unité d'Ergonomie Faculté de Médecine Pitié-Salpêtrière, Paris

[27] G. Havenith, J.M.L. Coenen, L. Kistemaker, Relevance of individual characteristics for human heat stress response is dependent on exercise intensity and climate type, Europ. Journal of Applied Physiology, 77, 1998, pp. 231-241

[28] J. Semenza, C. Rubin, K. Falter, Heat related deaths during july 1995 heat wave in Chicago, The New England Journal of Medecine, 335 (2), 1996, pp. 84-90

[29] C. Martinet, J.P. Meyer, Travail à la chaleur et confort thermique, Note Scientifique et Technique 184, INRS, 1999

[30] A.C. Guyton, J.E. Hall, Textbook of Medical Physiology, W.B. Saunders Company, 2000

[31] A.D. Craig, Pain mechanism : Labeled lines versus convergence in central processing, Annual Review of Neuroscience, 26, 2003, pp. 1-30

[32] H. Hensel, Thermoreception and Temperature Regulation, London, Academic Press, 1982

[33] C. Bazett, B. McGlone, The temperature in the tissue which accompanies temperature sensations, Journal of Physiology, 69, 1930, pp. 88-112

[34] C. Bazett, B. McGlone, 'Experiments on the mechanism of simulation of end-organs for cold', America Journal of Physiology, 93, 1930, pp. 632

[35] A.C. Guyton, J.E. Hall, Textbook of Medical Physiology, 9th edition, Philadelphia: W.B. Saunders Co., 1996

[36] H. Hensel, Thermoreception and Temperature Regulation, London, Academic Press, 1982

[37] L.G. Berglund, D.J. Cuningham, parameters of human discomfort in warm environments, ASHRAE Transactions, 92 (2b), 1986, pp. 732-746

[38] D.K. Kerslake , The Stress of Hot Environments, Cambridge, UK, Cambridge University Press, 1972

[39] L. Berglund, Comfort criteria-humidity and standards, Proceedings of the Pan Pacific Symptosium on Building and Urban Environmental Conditionning in Asia, Nagoya Japan, March 16-18, 2, pp. 369-382

[40] A.R. Gwosdow, J.C. Stevens, L.G. Berglund, J.A.J. Stolwijk, Skin Friction and Fabric Sensations in Neutral and Warm Environments, Textile Research Journal, 56 (9), 1986, pp. 574-580

[41] J. Mescheels, Körper-Klima-Kleidung : Wie funktioniert unsere Kleidung ?, Berlin, Schiele & Schön, 1998

[42] R.A. Haslam, K.C. Parsons, Quantifying the effects of clothing for models of human responses to the thermal environment. Ergonomics, 31, 1988, pp. 1787-1806

[43] E.A. McCullough, Factors affecting the resistance to heat transfer provided by clothing. The Human-Environment System, 1991, pp. 139–142

[44] ISO 10551, Ergonomie des ambiances thermiques, Evaluation de l'influence des ambiances thermiques à l'aide d'échelles de jugement subjectifs, 1995

[45] EN ISO 7730, Détermination analytique et interprétation du confort thermique par le calcul des indices PMV et PPD et par des critères de confort thermique local, 2007

[46] ISO 11092, Textiles-Physiological effects-Measurements of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded hotplate test), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1993

[47] G. Havenith, R. Heux, W.A. Lotens, Resultant clothing insulation : A function of body movement, posture, wind, clothing fit and ensemble thickness, Ergonomics, 33 (1), 1990, pp. 64–84

[48] E.J. Arpin, B.W. Jones, S.A. Konz, F.H. Rohles, E.A. McCullough, Heat transfer characteristics of clothing worn in hot industrial environments. ASHRAE transactions, 88 (1), 1982, pp. 1077-1094

[49] H. Ingvar, Proceedings of a European Seminar on Thermal Manikin Testing, National Institute for Working Life, February 1997

[50] E.A. McCullough, Interlaboratory study of sweating manikins. 5th European Conference on Protective Clothing and Nokobetef 7, Switzerland, EMPA, 2001

[51] D.A. Watkins, K. Slater, The moisture vapour permeability of textile fabrics, Journal of Textile Institute, 72 (1), 1981, pp. 1-18

[52] R. Postle, S. Kawabata, M. Niwa, A.E. Stearn, Analysis of Measurements of Fabric Handle and Mechanical Properties, Second Australia-Japan Bilateral Science and Technology Symposium, Journal of the Textile Machinery Society of Japan, Melbourne, 1983, pp. 281-290

[53] B. Pause, Measuring the water vapour permeability of coated fabrics and laminates, Journal of Coating Fabric, 4 (25), 1996, pp. 311-320

[54] J.E. Ruckman, An analysis of simultaneous heat and water vapour transfer through waterproof breathable fabrics, Journal of Coating Fabric, 26, 1997, pp. 293-307

[55] C. Prahsarn, R.L. Barker, B.S. Gupta, Moisture vapour transport behavior of polyester knit fabrics, Textile Research Journal, 75 (4), 2005, pp. 346-351

[56] X. Qian, J. Fan, A quasi-physical model for predicting the thermal insulation and moisture vapour resistance of clothing, Applied Ergonomics, 2008, pp. 1-14

[57] P. Zhang, R.H. Gong, Y. Yanai, H. Tokura, Influence of clothing material properties on rectal temperatures in different environments, International Journal of Clothing Science and Technology, 14 (5), 2002, pp. 299-306

[58] Y. Li, Perceptions of temperature, moisture and comfort in clothing during environmental transients, Ergonomics, 48 (3), 2005, pp. 234-248

[59] D.M. Scheurell, S.M. Spivak, N.R.S. Hollies, Dynamic surface wetness of fabrics in relation to clothing comfort, Textile Research Journal, 55, 1985, pp. 394-399

[60] M.K. Bakkevig, R. Nielsen, The impact of activity level on sweat accumulation and thermal comfort using different underwear, Ergonomics, 36, 1994, pp. 787-800

[61] Y. Guo, Y. Li, H. Tokura, Impact of fabric moisture transport properties on physiological responses when wearing protective clothing, Textile Research Journal, 78 (12), 2008, pp. 1057-1069

[62] M.M. Adler, W.K. Walsh, Mechanisms of transient moisture transport between fabrics », Textile Research Journal, 54 (5), 1984, pp. 334-343

[63] A. Mukhopadhyay, V.K. Midha, A review on designing the waterproof breathable fabrics Part II : Construction, Journal of Industrial Textiles, 38 (1), 2008, pp. 17-40

[64] G. Havenith, H. Nilsson, Clothing evaporative heat exchange in comfort standards, European Journal of Applied Physiology, 92 (6), 2004, pp. 636-640

[65] H.O. Nilsson, H. Anttonen, I. Holmer, new algorithms for prediction of wind effects on cold protective clothing. 1st European Conference on Protective Clothing and Nokobetef 6. Norra Latin, Stockholm, Sweden, 2000

[66] ISO EN-9237 Textiles- Determination of permeability of fabrics to air. International Standards Organisation, 1995

[67] A. Olsanskiene, R. Milasıus, Integrated Fabric Firmness Factor as a Criterion of Air Permeability, Designing. Proceeding 2nd International Textile Clothing & Design Conference, 2004

[68] F. Ceken, An investigation about air permeability of Wool/ Polyester and Wool/ Acrylic knitted fabrics, Tekstil ve Konfeksiyon, 2, 1997, pp. 111-115

[69] Y. Kavusturan, The effects of some knit structures on the fabric properties in Acrylic Weft knitted Outerwear fabrics, Tekstil Maraton, 2002, pp. 40-46.

[70] J. Huang, X. Qian, Comparison of test methods for measuring water vapor permeability of fabrics, Textile Research Journal, 78 (4), 2008, pp. 342-352

[71] M.K. Bakkevig, R. Nielsen, Impact of activity level on sweat accumulation and thermal comfort using different underwear, Ergonomics, 38 (5), 1995, pp. 926-939

[72] J. Huang, Review of tests methods for measuring water vapour transfer properties of fabrics, Cellulosic Polymer, 26 (3), 2007, pp. 167-191.

[73] American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards-Part 3.01, 1999

[74] ASTMF2298-03, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards Standard Test Methods for Water Vapor Diffusion Resistance and Air Flow Resistance of Clothing Materials Using the Dynamic Moisture Permeation Cell, 2003

[75] ISO/ DIS 15496, Textiles-Measurement of water vapour permeability of textiles for the purpose of quality control, International Standard Organization, 2001

[76] E.A. McCullough, K. Myoungsook, S. Huensup, A comparison of standard methods for measuring water vapour permeability fabrics, Measurement Science and Technology, 14 (8), 2003, pp. 1402-1408

[77] A. Wong, Y. Li, K.W. Yeung, Psychological sensory perceptions and preferences of young adults towards tightfit sportswear, Journal Textile Institute, 2002

[78] A.S.W. Wong, Y. Li, Comparison of different hybrid models' performances in prediction of overall clothing comfort from fabric physical properties, Journal Society Fiber Science Technology, 2002

[79] K. Umbach, Moisture transport and wear comfort in microfiber fabrics, International Textile Rep., 74, 1993, pp. 174–178

[80] Y. Li, The liquid transport behavior of fabric and its influence on the comfort performance of clothing, CSIRO Report, 1996

[81] Y. Li, K-W. Yeung, Y. Kwok, Moisture management of textiles, US Patent 6,499,338 B2, December 2002

[82] J. Hu, Y. Li, K-W. Yeung, S.W. Wong, W. Xu, Moisture management tester: a method to characterize fabric liquid moisture management properties, Textile Research Journal, 75 (1), 2005, pp.57-62

[83] B. Yao, Y. Li, J. Hu, Y. Kwok, K. Yeung, An improved test method for characterizing the dynamic liquid moisture transfer in porous polymeric materials, Polymer Testing, 25, 2006, pp.677-689

[84] V.T. Bartels, K.H. Umbach, skin sensorial wear comfort of sportswear, 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria, 2001

[85] V.T. Bartels, K.H. Umbach, test and evaluation methods for the sensorial comfort of textiles, Euroforum 'Toucher du Textile', Paris, France, 2002

[86] T. Tzanov, L. Hes, Thermal Properties of Silicone-Treated Textile Materials, Canadian Textile Journal, 2000, pp. 37-40

[87] S. Kawabata, S. Niwa, H. Sakaguchi, Application of the new thermal tester « thermolabo » to the evaluation of the clothing comfort, The Textile Machinery Society of Japan, 38, 1985, pp. 343-353

[88] M.M. Schoppee, A Poisson Model of Nonwoven Fiber Assemblies in Compression at High Stress, Textile Research Journal, 68 (5), 1998, pp. 371-384

[89] A. Kurbak, T. Alpyildiz, A Geometrical Model for the Double Lacoste Knits, Textile Research Journal, 78, 2008, pp. 232-247

[90] T.V. Sagar, P. Potluri, Computation of Bending Behavior of Woven Structures Using Optimization Techniques, Textile Research Journal, 74, 2004, pp. 879-886

[91] F. Jintu, L. Zhongxuan, L. Yi, Heat and moisture transfer with sorption and condensation in porous clothing assemblies and numerical simulation, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, 2000, pp. 2989-3000

[92] F. Jintu, W. Xinhuo, Modeling heat and moisture transfer through fibrous insulation with phase change and mobiles condensates. International Journal of Heat and Mass Transfer, 45, 2002, pp. 2342-2352

[93] F. Jintu, W. Xinhuo, C. Xiaoyin, S. Weiwei, An improved model of heat and moisture transfer with phase change and mobiles condensates insulation and comparison with experimental results, Int.J. of Heat and Mass Transfer, 47, 2004, pp. 2343-2352

[94] L. Fengti, L. Yi, L. Yingxi, L. Zhongxua, Numerical simulation of coupled heat and mass transfer in hygroscopic porous materials considering the influence of atmospheric pressure, Numerical heat transfer Part B: fundamentals, 45 (3), 2004, pp. 249-262

[95] N. Gjaddar, K. Ghali, J. Byron, Integrated human-clothing system model for estimated effect of walking on clothing insulation, International Journal of Thermal Science, 42, 2002, pp.605-619

[96] A.L. Vallerand, G. Savourey, A.M. Hanniquet, J.H.M. Bittel, How should body heat storage be determined in humans: by thermometry or calorimetry?, European Journal of Applied Physiology and Occupational Physiology, 65 (3), 1992, pp. 286-294

[97] S.I. Tanabe, K. Kobayashi, J. Nakano, Y. Ozeki, M. Konishi, Evaluation of thermal comfort using combined multi-node thermoregulation (65MN) and radiation models and computational fluid dynamics (CFD), Energy and Building, 34, 2002, pp. 637-646

[98] A.P. Gagge, Rational temperature indices of man's thermal environment and their use with a 2-node model of his temperature regulation, The symptosium on temperature Regulation During Exercise, Indiana Federal proceeding, 32 (5), 1973

[99] G. Yangheng, M.H. Hosni, B.W. Jones, T.P. Gielda, H. Ezzat-Khalifa, G.D. Mathur, H.I. Levin, Investigation of human thermal comfort under highly transient conditions for automotive applications: Part 2 : Thermal sensation modelling, Technical and symptosium papers presented at the 2003 annual meeting of the American Society for Heating, Refrigerating and Air-Conditionning Engineers : Kansas city MO, ASHRAE transactions, 109, 2003, pp. 356-365

[100] D. Fiala, K.J. Lomas, M. Stohrer, First principles modelling of thermal sensation responses in steady-state and transient conditions. Technical and symptosium papers presented at the 2003 winter meeting of the American Society for Heating, refrigering and air-conditionning Engineers: Chicago IL ASHRAE-transactions, 109 (1), 2003, pp. 179-186

[101] C. Huizenge, Z. Hui, E. Arens, A model of human physiology and comfort for assessing complex thermal environnements, Building and Environement, 36, 2001, pp. 691-699

[102] X. Wang, F.K. Paterson, Estimating thermal transient comfort, 1992, ASHRAE transactions, 98 (1), pp. 182-188

[103] B.W. Jones, Transient interaction between the human and the thermal environment, ASHRAE Transactions, 98 (1), 1992, pp. 189-195

[104] S. Yoo, Comfort Properties of Heat-Resistant Protective Workwear in Varying Conditions of Physical Activity and Environment. Part I: Thermophysical and Sensorial Properties of Fabrics, Textile Research Journal, 75 (7), 2005, pp. 523-530

II. TEXTILES INTELLIGENTS

II Textiles intelligents 50
II.1 Généralités 50
II.1.1 Définition et classification 50
II.1.2 Domaines d'application 51
II.2 Textiles intelligents appliqués au confort thermique 51
II.2.1 Structures intelligentes « passives » et « actives » 52
II.2.1.1 Matériaux à changement de phase (PCM) 52
II.2.1.2 Matériaux à mémoire de forme 53
II.2.1.3 Matériaux conducteurs 54
II.2.1.4 Matériaux respirants et/ou imper-respirants 54
II.2.2 Structures interactives 55
II.3 Textiles auto-rafraîchissants 56
II.3.1 Définition et état de l'art 56
II.3.2 Objectifs et stratégies 57

II Textiles intelligents

II.1 Généralités

L'industrie du textile et de l'habillement a rencontré en France par le passé de nombreuses difficultés liées entre autres à la concurrence des pays à faible coût de main d'œuvre et à la délocalisation. Pour y faire face, les acteurs de la filière adaptent et diversifient leur offre. Les industries et débouchés traditionnels étant les plus touchés, ils s'orientent vers des niches de produits, comme les marchés textiles techniques et à haute valeur ajoutée, où le savoir faire et l'innovation jouent un rôle prépondérant. De nouveaux produits présentant une fonctionnalité avancée en termes de confort thermique peuvent se positionner sur des niches de produits innovants pour répondre au mieux aux attentes des consommateurs.

Il a toujours été de notre volonté de s'inspirer de la nature afin de créer des vêtements avec des niveaux plus élevés de fonctions et d'élégance. Le développement des microfibres est un très bon exemple, à partir duquel des études biologiques ont permis la mise au point de fibres plus fines et plus performantes que la majorité existante en bien des aspects.

La peau possède des capteurs qui peuvent détecter la pression, la douleur, la température... et peut travailler intelligemment avec les stimuli de l'environnement. Elle génère de larges quantités de sueur pour refroidir notre corps quand il est chaud, et stimule la circulation du sang quand il fait froid. Elle est perméable, permettant à l'humidité de pénétrer ou de s'évaporer. Cependant, étudier puis élaborer un matériau intelligent comme notre peau est en soi une tâche très difficile.

Durant ces dix dernières années, la recherche et le développement dans les matériaux « intelligents » ont conduit à la naissance d'un large éventail de nouveaux produits, notamment dans l'aérospatial, les transports, les télécommunications, l'habitat, ou l'habillement. Ces vêtements se doivent d'agir comme une seconde peau capable de faciliter les échanges avec le milieu environnant.

II.1.1 Définition et classification

Les textiles intelligents se définissent comme des textiles susceptibles de détecter et de réagir aux conditions environnementales à partir d'un stimuli mécanique,

thermique, chimique, électrique ou magnétique. Selon l'activité fonctionnelle des textiles intelligents, ceux-ci peuvent être classés en trois catégories [1] :

- Les textiles intelligents « passifs » qui constituent la première génération, peuvent détecter les conditions environnementales ou les stimuli ;
- Les textiles intelligents « actifs » appartiennent à la seconde génération de textiles intelligents actant à la fois comme actionneur et capteurs, en agissant sur le signal détecté, soit directement, ou depuis une unité de contrôle ;
- Les textiles intelligents « interactifs », troisième génération de textiles intelligents, peuvent sentir, réagir et s'adapter aux conditions environnementales ou aux stimuli. Cette classe de textiles est issue d'un couplage des textiles traditionnels et des technologies du vêtement s'appuyant sur les sciences des matériaux, de la mécanique des structures, des capteurs et actionneurs, de la technologie du traitement du signal, de la communication, de l'intelligence artificielle, de la biologie…

II.1.2 Domaines d'application

G. Nelson conclut dans ses travaux relatant les avancées techniques des textiles fonctionnels que les applications n'ont de limites que celles des créateurs et des utilisateurs [2]. En effet, bien que les vêtements intelligents fassent partie du vocabulaire textile depuis peu, les fonctionnalités et les domaines d'applications sont nombreux. Ils peuvent désormais recharger des appareils électroniques personnels, détecter les maladies, conserver l'énergie, s'auto-nettoyer, imiter la nature, et même surveiller les changements de température [3]. Les champs d'application des textiles intelligents incluent les domaines du sport, de la mode, de la santé, de la défense et de l'aérospatial.

II.2 Textiles intelligents appliqués au confort thermique

La structure textile intervient dans le maintien de l'équilibre thermique entre la chaleur produite par le corps et celle cédée au milieu extérieur (cf. I.2.). Elle est caractérisée par sa résistance aux transferts de chaleur et aux transferts d'humidité. Depuis vingt ans, un nouveau type de matériau d'isolation a fait son apparition sur le

marché textile : ce sont les matériaux à changements de phase (PCMs), permettant d'améliorer le comportement thermique des étoffes (perméabilité à l'air, conductivité et résistance thermique). Ce type de matériau, thermorégulé, interagit directement à l'interface homme/environnement en modifiant les caractéristiques du microclimat.

II.2.1 Structures intelligentes « passives » et « actives »

II.2.1.1 Matériaux à changement de phase (PCM)

Les matériaux à changement de phase absorbent ou libèrent l'énergie thermique afin de limiter les transfert thermiques brutaux sur une plage de température de 2 à 3℃ pour les corps purs, et plus large pour certains mélanges [4]. Par un changement de phase solide-liquide du matériau, il se produit temporairement un effet de refroidissement dans les couches textiles concernées. Cette énergie calorifique provient soit du porteur soit de l'environnement. Si par la suite, le vêtement est porté dans un environnement plus frais, les PCMs restituent cette quantité d'énergie préalablement stockée et génèrent ainsi une sensation de chaud, ou un retard au froid, lors du changement de phase liquide-solide. Les «concepteurs» de cette technologie assurent que les échanges produisent un effet tampon dans le vêtement, minimisant les changements de température à la surface de la peau et prolongeant ainsi la sensation de confort du porteur lors de chocs thermiques.

En 1987, Triangle Research and Development Corporation (TRDC), travaillant en partenariat avec la NASA pour les programmes spatiaux, a montré la faisabilité d'incorporer les PCMs dans les supports textiles pour constituer une barrière thermique. La licence du brevet de cette technologie fut cédée à la société Gateway Technologies, maintenant connue sous le nom Outlast Technologies au début des années 90.

Les structures textiles commercialisées par Outlast Technologies contiennent des paraffines et des PEG (polyéthylènes glycols) microencapsulés dont le changement de phase a lieu sur une gamme de température très proche de celle de la peau [5-8]. Ces PCMs sont microencapsulés sous forme de petites sphères, de quelques microns de diamètre, résistantes à l'abrasion, à la pression, à la chaleur et ayant une bonne stabilité et compatibilité chimique, pour prévenir de toute diffusion à l'état liquide [15]. Quel que soit l'état physique du matériau, il reste emprisonné à

l'intérieur, ce qui permet d'envisager l'incorporation des microcapsules dans les supports textiles soit par filage, par enduction ou encore dans une mousse [10].
De tels produits sont commercialisés dans le domaine du sport, de la protection (militaire…), ou des vêtements de travail (bâtiment,…) [11]. En revanche, la mise en œuvre des PCMs sur textile n'est pas satisfaisante. L'incorporation de microcapsules nécessite un compromis avec les propriétés de transferts de l'étoffe ; l'enduction engendre une diminution considérable de la respirabilité des vêtements et modifie les transferts d'humidité au travers de celle-ci [12]. Ainsi, un compromis entre taux d'emport et respirabilité s'impose pour ce type de produit. Depuis quelques années, un nouveau type de procédé a émergé pour intégrer les microcapsules PCMs au sein d'une étoffe, le greffage. Cette technique correspond à la fixation durable par liaisons covalentes de la membrane de la capsule sur la fibre textile [13]. De nouveaux produits ayant des cavités remplies de PCMs au sein des fibres de viscose sont également commercialisés [14].

II.2.1.2 Matériaux à mémoire de forme

Les Matériaux à Mémoire de Forme (MMF) sont susceptibles de changer de forme d'un état transitoire à l'autre, et ce en fonction d'un stimulus externe. Le changement de forme est le plus souvent activé par la température, mais aussi par une contrainte mécanique, électromagnétique, électrique, pH… [16-18]. Depuis plusieurs années, des applications intéressantes dans le domaine du confort ont vu le jour avec le développement des Polymères ou Gels à Mémoire de Forme (respectivement PMF et GMF).
Les premiers PMF sont apparus en 1984 au Japon. Ils sont au même titre que les alliages, des polymères bi- ou tri-blocs, apportant différentes propriétés et réactions à des stimuli. La membrane polyuréthane Diaplex commercialisée par Mitsubishi Heavy Industries© est un exemple de PMF appliqué au domaine textile. Une partie de la membrane est constituée d'une couche fine d'un polymère non poreux, qui tire avantage des micromouvements browniens (ou vibrations thermiques) survenant dans celle-ci lorsque la température s'élève au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. À la suite de ces mouvements, les molécules forment des espaces libres, ou micropores, dans la membrane, permettant à la transpiration

sous forme vapeur de s'échapper. L'augmentation de la perméabilité de la membrane lorsque la température croit, permet de répondre intelligemment aux changements d'environnement du porteur [19]. Plusieurs compagnies commercialisent les PMF, parmi lesquelles Mitsubishi Heavy Industrie©, mais aussi CRG Industries LLC© (Veritex®), Bayer MaterialScience©, ou MnemoScience GmbH©.

Les GMF ont la capacité de réagir aux variations infinitésimales de leur environnement par les changements de volume. Les changements de volume peuvent être déclenchés par la température, par variation de la valeur du pH... [7-8]. Les gels faits à partir des poly (N-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm) ont suscité un intérêt considérable en raison de leur température d'activation, ou LCST (« Lower Critical Solution Temperature »), dans un milieu aqueux d'environ 32-34℃, proche de la température cutanée [20]. La majeure partie des développements concerne le domaine pharmaceutique avec la libération contrôlée de principes actifs dans les organes comme le foie [21]. Cependant, le potentiel de ces biomatériaux s'oriente depuis peu vers des applications textiles.

II.2.1.3 Matériaux conducteurs

Lors des échanges thermophysiques avec l'étoffe, une partie des transferts se fait par conduction. Ainsi, il est possible d'insérer des matériaux conducteurs améliorant les échanges par conduction. Avec l'ajout de nickel, de cuivre, d'argent ou de carbone dans les vêtements, ceux-ci offrent une combinaison de propriétés thermiques et électriques pour une variété d'applications [22].

L'utilisation de matériaux conducteurs électriques permet de concevoir des vêtements chauffés par effet Joule dans des conditions hivernales extrêmes ou des combinaisons de plongée pour les eaux très froides. Dans ces cas, une source d'énergie électrique est nécessaire [23].

II.2.1.4 Matériaux respirants et/ou imper-respirants

Les innovations dans le domaine des textiles respirants ou imper-respirants peuvent être de quatre types [25], à savoir composés de microfibres haute densité, intégrant un film microporeux, hydrophiles, ou une combinaison de ces deux derniers.

- Textiles haute densité

L'étoffe est tissée très serrée avec des microfibres afin qu'aucun interstice n'apparaisse entre les fils [26-27]. L'étoffe a de bonnes propriétés de souplesse et de toucher, et possède une très grande respirabilité, notamment à la vapeur d'eau [27].

- Textiles laminés et enduits avec un film microporeux

Selon cette technique, un film barrière fonctionnel, résistant à l'eau et respirant est laminé avec un adhésif spécial sur une base textile. Ce film microporeux est classé comme « imper-respirant » de par sa structure poreuse permanente. La membrane est construite de telle manière que les pores peuvent permettre le transfert d'eau sous forme vapeur mais pas liquide [28].

- Textiles conçus avec un film ou un traitement hydrophile

La transmission de la vapeur d'eau est assurée par un mécanisme moléculaire d'adsorption, de diffusion, et de désorption. Les groupements hydrophiles intégré dans les chaînes de polymères de celui-ci absorbent, diffusent et désorbent les molécules de vapeur d'eau à travers le film vers l'extérieur.

II.2.2 Structures interactives

Peu de commercialisation de vêtements interactifs existent pour les applications liées au domaine du confort. Parmi celles-ci, les « e-textiles » font partie des technologies les plus abouties. Ce sont des textiles embarquant de l'électronique. Par exemple, le soutien gorge intelligent inventé par Wallace *et al.* de l'université de Wollongong (Australie), est capable de changer ses paramètres de forme, en serrant et desserrant ses sangles en réponse au mouvement du porteur pour offrir un meilleur soutien aux sujets en action [29]. Les structures textiles sont enduites d'un polymère conducteur utilisé pour véhiculer et capter les diverses informations. Il détecte un mouvement excessif et adapte sa forme pour améliorer le confort du porteur.

Ce type de conception de structure fait actuellement l'objet d'un développement poussé. Il y a une forte volonté de commercialiser ces produits d'ici 5 à 10 ans, majoritairement dans le domaine du confort appliqué au sport et à la protection [30].

II.3 Textiles auto-rafraîchissants

II.3.1 Définition et état de l'art

Le rafraîchissement se définit par l'action de rendre plus frais, de tempérer le corps. Ainsi, un textile « rafraîchissant » ou « auto-rafraîchissant » est susceptible de répondre à un déséquilibre du bilan thermique lors des échanges thermophysiologiques. Celui-ci suggère un acte d'autonomie, c'est-à-dire que le système doit réagir aux paramètres physiologiques apportés par le corps, afin de rafraichir celui-ci. Un textile auto-rafraîchissant est un textile intelligent actif, répondant à un stimulus extérieur, et réagissant en refroidissant le corps, et ce au moment propice ou le bilan thermique commence à être déséquilibré.
Trois types de conceptions se distinguent, i.e. les textiles intelligents créant un phénomène d'illusion thermique, les super-absorbants, et les structures « calorifugées ».

- Les textiles intelligents « actifs » basés sur les technologies de COGNIS© Deutschland GMBH & CO (Skintex® Supercool), ou Bayer© avec TASTEX COOL-EX® créent un phénomène d'illusion thermique [31]. Il s'agit de microcapsules enfermant une substance active physiologique engendrant un effet rafraîchissant au niveau de l'épiderme. Le frottement mécanique permet de rompre la membrane des microcapsules en libérant un agent physiologique rafraîchissant. Au contact de la surface cutanée, cette substance (l-menthol) induit une sensation de rafraîchissement sans baisse de température. Cette illusion thermique est due à l'excitation des thermorécepteurs au froid de la surface de la peau, perçue par le système nerveux de la personne comme un rafraîchissement [32]. L'utilisation de substances telles que le l-menthol permet de stimuler les récepteurs au froid situés sur le derme de la peau, et dilate les vaisseaux sanguins, causant une sensation de froid combinée à des effets anesthésiques et analgésiques.
Une étude réalisée par l'INSERM a attiré l'attention sur l'utilisation de ce type de leurre, quant à la dangerosité qu'ils procurent [33]. Ils peuvent être nocifs pour le porteur et causer des déshydratations, ou des expositions au soleil prolongé.

- Les textiles super absorbants à base de polyacrylates.

Les polymères superabsorbants (SAP) permettent de stocker 200 à 400 fois leur poids en eau, rapidement, en se transformant en gel. Copolymères polyacrylates/ polyacrylamides non-toxiques, ils sont produits sous forme de monofilaments pour être introduits dans les structures textiles. Ils peuvent impacter une large gamme d'applications, telles que le sport ou l'hygiène. Dans le domaine du confort thermique, les SAP servent de réserve d'eau qui une fois en contact avec la peau s'évapore. Néanmoins, les SAP induisent un inconfort dû à la sensation fortement humide. De plus, ce phénomène est non réversible.
Pour les applications dans le domaine de l'hygiène, l'introduction de sels permet de prévenir le porteur en cas d'incontinence via une réaction exothermique avec l'urine [34].

- Les structures « calorifugées »

D'autres technologies élaborées par la NASA concernent les LCVG pour « Liquid Cooling and Ventilation Garment ». Longs sous-vêtements de spandex, ils sont couverts de minuscules tubes dans lesquels circule de l'eau de refroidissement rafraîchissant l'astronaute [35].

II.3.2 Objectifs et stratégies

Sachant que nous devons développer un système utilisable en environnement chaud, à la fois simple, autonome, réversible, fin (étant un sous-vêtement), monocouche, et non-dangereux, il est important de définir convenablement le cahier des charges du textile auto-rafraîchissant souhaité.
Dans le domaine du confort thermique pour des applications sous-vêtements, les propriétés améliorées ces dernières années se sont portées essentiellement sur la respirabilité, particulièrement sur la perméabilité à la vapeur d'eau en relation avec le transport d'humidité (cf. II.2). Parmi celles-ci, les textiles « hydrophiles » sont aujourd'hui très utilisés et relativement bien maitrisés pour des structures améliorant le transport de l'humidité, la technologie « Nano-Dry® » de Burlington pour les traitements hydrophiles, et la technologie Coolmax®, de Dupont, avec des fibres multicanaux. Ces produits managent l'humidité de peau afin d'évacuer l'humidité présente dans le microclimat sous-vestimentaire. L'objectif est double, il évite l'inconfort au mouillé, tout en améliorant les transferts thermophysiologiques.

La modélisation de la sensation thermique d'un porteur nu (0 clo), ou vêtu d'un sous-vêtement en coton (0,3 clo), selon PSTE dans un environnement chaud (cf. annexe), et fonction de l'activité physique du porteur (de 1 à 6 met) nous confirme cette observation (Figure II-1). En effet, quelles que soit l'activité physique et l'isolation vestimentaire, l'inconfort thermique du porteur apparaît avec l'augmentation plus ou moins importante de la mouillure cutanée.

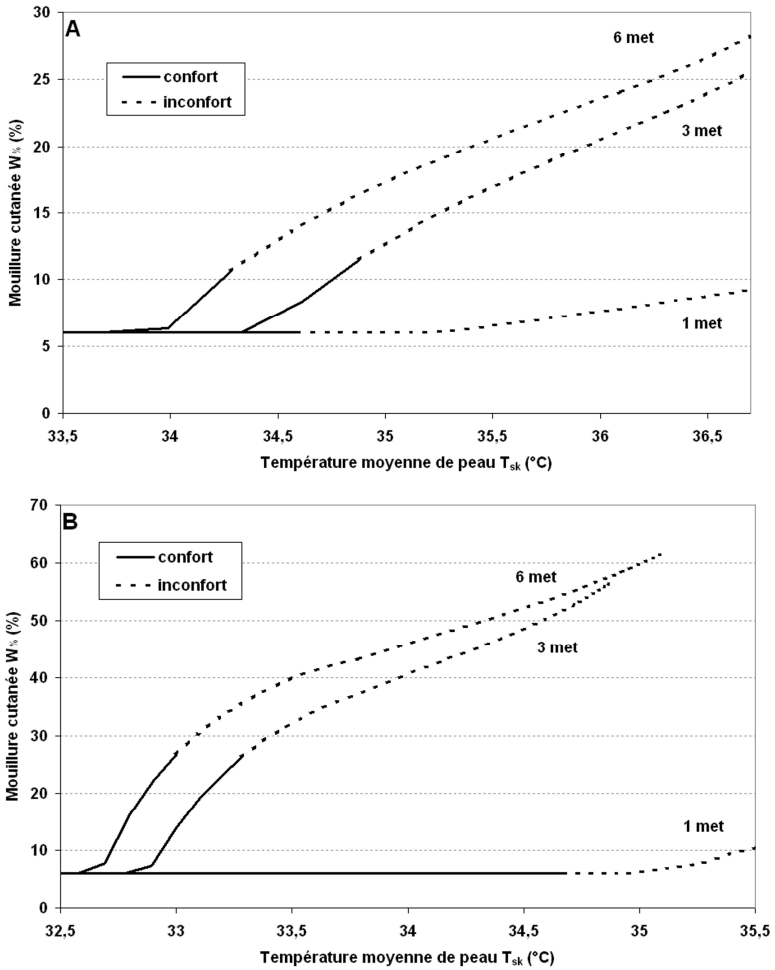


Figure II-1. Modélisation de la température moyenne de peau T_{sk} fonction de la mouillure cutanée $w_{\%}$, et évolution du confort thermique dans une ambiance chaude, fonction de l'activité du porteur pour une isolation vestimentaire de 0 clo (A) et 0,3 clo (B)

Par rapport à des technologies telles que celles utilisant des PCMs qui ne prennent en compte que les transferts thermiques, on se propose pour un environnement chaud de considérer la mouillure de peau et les transferts hydriques comme un stimulus au textile auto-rafraichissant. Ainsi, en réponse à la mouillure cutanée, le textile doit réagir thermiquement en abaissant la température de peau. Pour ce faire,

l’incorporation d’un composé pouvant réagir avec la sueur pour absorber l’energie thermique permettrait de concevoir un textile intelligent régulé thermiquement par un stimulus hydrique.

Références bibliographiques

[1] M.K. Singh, Pakistan Textile Journal, http://www.ptj.com.pk/Web%202004/08-2004/Smart%20Textiles.html, accès septembre 2009

[2] G. Nelson, Application of microencapsulation in textiles, International Journal of Pharmaceutics, 242, 2002, pp. 55-62

[3] X. Tao, smart fibres, fabrics and clothing, The Textile Institute, Woodhead Publishing limited, 2001, pp. 1-6

[4] F. Salaun, Conception-élaboration de textiles réactifs : Application à la thermorégulation, Thèse de doctorat, Lille I, 2001

[5] B. Pause, Development of self-conditioning sport shoe with pcm, Techtextil Symposium 1999, Messe Frankfurt, lecture 305, 1999, pp. 22-26

[6] B. Pause, Development of heat and cold insulating membrane structures with phase change material. Journal of Coated Fabrics, 25 (7), 1995, pp. 59-68

[7] Technical Textiles International. Phase change materials show potential for medical applications, 1999, pp. 23-26

[8] T.H. Tassinari, P. Leitsh, Interactive textiles; new materials in the new millennium: part 1, Journal of Industrial Textiles, 29 (3), 2000, pp.173-190

[9] L.P. Rolland, J.C. Reisdorf, WO2006062610, Phase change material (PCM) compositions for thermal managment, Dupont, 2006

[10] J. Neuwald, EP 1703033A2, Interior building panel with PCM, Corus Technology BV, 2006

[11] F. Salaun, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeaux, Development of Phase Change Materials in Clothing Part I: Formulation of Microencapsulated PhaseChange, Textile Research Journal, 2010 (0), pp. 1-11

[12] H. Chung, G. Cho, Thermal Properties and Physiological Responses of Vapor-Permeable Water-Repellent Fabrics Treated with Microcapsule-Containing PCMs, Textile Research Journal, 74, 2004, pp. 571-575

[13] A. Isido, M. Ma, F. Da Silva, WO2008041191, Agglomerates of microcapsules of phase change materials (PCM), processes for their formation and application in fibrous or porous polymeric materials, Université de Minho, 2008

[14] http://www.omikenshi.co.jp/products/ecf/97.6f.html, accès Novembre 2009

[15] D.P. Colvin, Y.G. Bryant, Fibers with enhanced, reversible thermal energy storage properties. Techtextil-Symposium, 1992, pp. 1-8

[16] Z.G. Wei, R. Sandström, S. Miyazaki, Shape memory materials and hybrid composites for smart systems, Part 1, Journal of Material Science, 33, 1998, pp. 3743-3762

[17] A. Lenlein, S. Kelch, Shape-Memory Polymers, 41th Angewandte Chemie International Edition , 2002, pp. 2034-2057

[18] A. Lendley, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, Light-induced shape memory polymers, Nature, 434, 14 April 2005

[19] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, Large Magnetic field induced strains in Ni2MnGa single crystals, Applied Physycs. Letters, 69 (8), 1996, pp. 1966-1968

[20] S. Hayashi, Y. Tasaka, N. Hayashi, Y. Akita, Development of Smart Polymer Materials and its Various Applications, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, 41 (1), 2004, pp. 1-3

[21] Z.C. Wang, X.D. Xu, C.S. Chen, G.R. Wang, B. Wang, X.Z. Zhang , R.X. Zhuo, Study on novel hydrogels based on thermosensitive PNIPAAm with pH sensitive PDMAEMA grafts, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 67 (2), 2008, pp. 245-252

[22] B. Liu, J. Hu, The Application of Temperature-Sensitive Hydrogels to Textiles: A Review of Chinese and Japanese Investigations, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 13 (6), January-December 2005

[23] K. Martin, V. Markus, B. Bramberger, US Patent 2006027552

[24] A. R. Deangelis, E. Wolynes, US Patent 2003208851

[25] A.K. Sen, Coated Textiles : Principles and Applications, tech editor Damewood Journal, Technomic Publishing Co., USA, 2001, pp. 133-154

[26] L. Gottward, Water vapor permeable PUR membranes for waterproof laminates, Journal Coated Fabrics, 25, pp. 169-175, 1996

[27] M.V. Roey, Water resistant breathable fabrics, Journal Coated Fabrics, 1991, pp. 20-31

[28] L. Kramar, Recent and future trends for high performance fabrics providing breathability and waterprofness, Journal Coated Fabrics, 1998, pp.107-115

[29] http://www.abc.net.au/science/news/stories/s131388.htm, accès Septembre 2009

[30] H. Mattila, Intelligent textiles and clothing-a part of our intelligent ambience, intelligent textiles and clothing, The Textile Institute, 2006, pp. 3-10

[31] A. Mehling, J. Seemann, D. Melchior, B. Fabry, WO/2004/106621, Substance d'apprêt pour matières textiles, World Intellectual Property Organization, 2005

[32] M. Erman, Society of Flavor Chemists, 29 (8), 2003, pp. 34-50

[33] S. Thebault, L. Lemonnier, G. Bidaux, M. Flourakis, A. Bavencoffe, D. Gordienko, M. Roudbaraki, P. Delcourt, Y. Panchin, Y. Shuba, R. Skryma, N. Prevarskaya, Novel Role of Cold/Menthol-sensitive Transient Receptor Potential Melastatine Family Member 8 (TRPM8) in the Activation of Store-operated Channels in LNCaP Human Prostate Cancer Epithelial Cells, The Journal of Biological Chemistry, 280 (47), 2005, pp. 39423-39435

[34] C. Olson, WO2007/044162, Absorbent article featuring a temperature change member, Kimberly-Clark Worlwide Inc., World Intellectual Property Organization, 2007

[35] V.L. Pisacane, L.H. Kuznetz, J.S. Logan, J.B. Clark, E.H. Wissler, Thermoregulatory models of safety-for-flight issues for space operations, Acta Astronautica, 59 (7), 2006, pp. 531-546

CHAPITRE II

Stockage de l’énergie thermique

SOMMAIRE

II.1 Le stockage de l'énergie thermique 65
II.2 Systèmes de réaction physico-chimiques par dissolution avec l'eau 69
II.3 Classification des systèmes de réactions physico-chimiques par dissolution avec l'eau 71
II.3.1 Les électrolytes 71
II.3.1.1 Les ionophores 71
II.3.1.2 Les ionogènes 73
II.3.2 Les non- électrolytes 74
II.4 Bilan et stratégie 77
II.4.1 Analyses thermiques des polyols sélectionnés 78
II.4.2 Analyse du xylitol en solution aqueuse 81
II.4.2.1 Généralités 82
II.4.2.2 Diagramme de solubilité 83
II.4.2.3 Comportement thermique 84
II.4.2.4 Enthalpie de dissolution 85
II.5 Conclusion 87

II.1 Le stockage de l'énergie thermique

Le stockage de l'énergie est une préoccupation dans de nombreux domaines depuis les années 1950 avec la conquête de l'espace, et connaît à l'heure actuelle de nombreux débouchés notamment dans le domaine du bâtiment, de l'électronique, de l'écologie, et d'une manière générale dans le domaine du confort. Depuis le milieu des années 90, plusieurs produits basés sur les technologies de stockage d'énergie sont apparus sur le marché textile, et notamment Coolvest® utilisant des poches de matériaux stockant l'énergie, ou Comfortemp® et Thermasorb® (Outlast®) utilisant la technique de microencapsulation [1-2].
Il existe trois principes physiques afin d'assurer un stockage d'énergie thermique, i.e. la chaleur sensible, la chaleur latente, et les réactions physico-chimiques (Figure II-1).

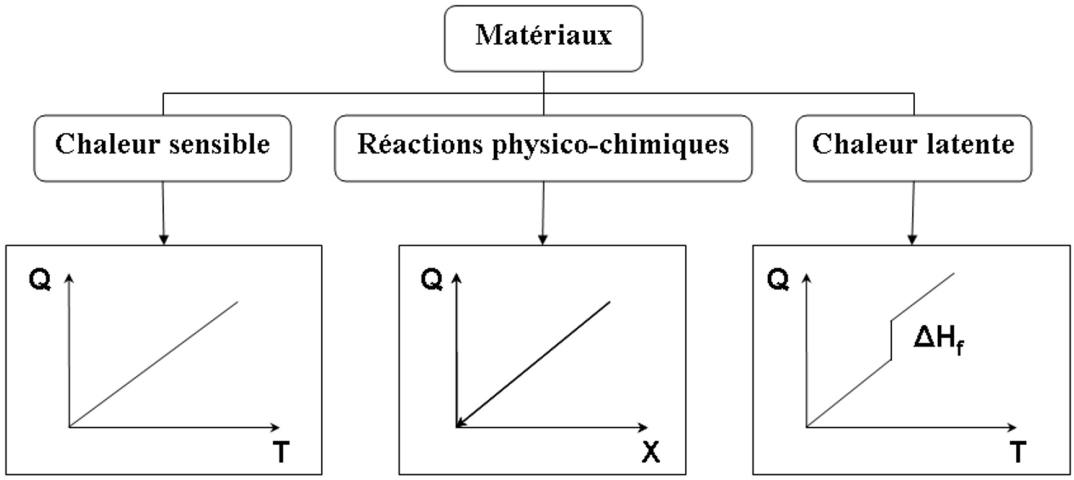


Figure II-1. Classement des principes de stockage d'énergie et représentation des principes de fonctionnement de la capacité de stockage d'énergie Q en fonction de la température T ou de la fraction des composés X

Le stockage d'énergie par chaleur sensible est très utilisé, et ce depuis longtemps, malgré de faibles performances. Les principaux matériaux utilisés pour ce type de stockage sont l'eau, la roche, l'huile, ou encore les céramiques. La chaleur sensible se définit par l'échange de chaleur en faisant varier la température d'un système sans changement de phase (Figure II-1). L'énergie stockée Q est à la fois tributaire

de la variation de la température et de la masse du matériau, ainsi que de ses propriétés thermiques, et notamment sa capacité calorifique C_p ($J.g^{-1}.K^{-1}$). Elle correspond à l'apport d'énergie nécessaire pour élever la température de la substance d'une unité de masse de un kelvin selon l'équation Eq. II-1.

$$Q = m.\int_{T_i}^{T_f} C_p(T).dT \qquad \text{Eq. II-1}$$

Où T_i et T_f sont les températures initiales et finales, et m est la masse du matériau. Ainsi, cette grandeur est caractéristique d'une substance donnée. Néanmoins, ce type de stockage reste limité par de volumes considérables à mettre en jeu [3-4].

Le stockage par chaleur latente s'effectue sans variation de température, mais par changement de phase du matériau. Ce type de stockage fait intervenir une transition de phase du premier ordre, ou variation d'enthalpie de fusion ΔH_f (Figure II-1) [5]. Dans la pratique, on utilise non seulement la chaleur latente de changement d'état à une température donnée intrinsèque au matériau mais aussi sa chaleur sensible avant et après transformation (Eq. II-2).

$$Q = m.\int_{T_i}^{T_{tr}} C_p(T).dT + m.\Delta H_f + m.\int_{T_{tr}}^{T_f} C_p(T).dT \qquad \text{Eq. II-2}$$

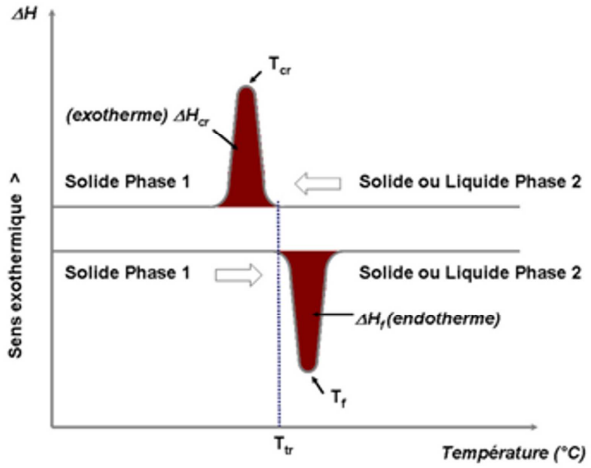


Figure II-2. Principe de fonctionnement d'un PCM par changement de phase

Lors de la montée en température, le matériau absorbe de l'énergie du milieu extérieur pour atteindre une température de transition T_{tr}, frontière entre la phase 1 à la phase 2. Lors de son refroidissement, le matériau passe de la phase 2 à la phase 1 et restitue au milieu extérieur toute l'énergie préalablement stockée tout en restant à la température T_{tr} (Figure II-2). Les matériaux utilisés pour ce type de stockage dans le domaine textile se divisent en deux classes, à savoir les paraffines et les hydrates salins (Figure II-3).

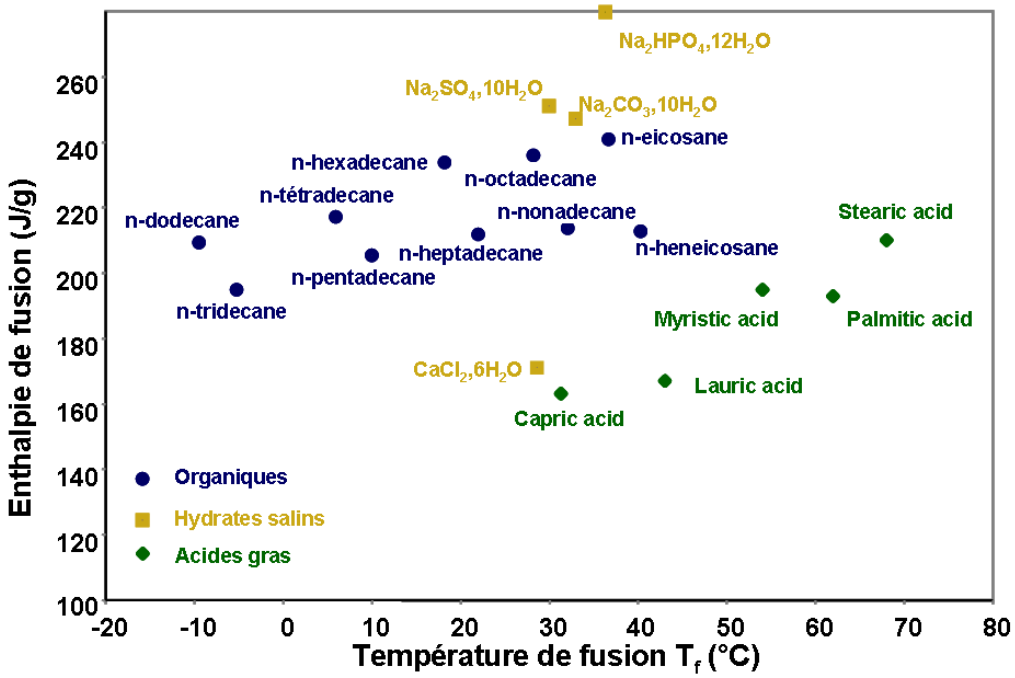


Figure II-3. Présentation et classification des principaux PCMs utilisés pour les applications textiles

Les PCMs organiques sont essentiellement des composés paraffiniques, sous-produits pétroliers de formule générale C_nH_{2n+2}. Dans le domaine textile, les PCMs organiques sont choisis avec une fenêtre d'application s'étendant de -10°C à 40°C, avec une enthalpie de fusion correspondante de 140 à plus de 240 $J.g^{-1}$ (Figure II-3). La performance du matériau est directement en lien avec la longueur du squelette carboné, et de la parité des atomes de carbone ; pour les n pairs, l'enthalpie va de 220 $J.g^{-1}$ à 240 $J.g^{-1}$, alors que pour les n impairs, celle-ci s'étend de 190 $J.g^{-1}$ à 210 $J.g^{-1}$. Les acides gras font également partie des matériaux organiques, mais

possèdent des enthalpies de fusion de 160 $J.g^{-1}$ à 200 $J.g^{-1}$, et une température de fusion plus élevée.

Les PCMs inorganiques, et plus spécifiquement les hydrates salins représentent une alternative intéressante aux paraffines en raison de leur faible coût, et de leur grande capacité de stockage (entre 170 $J.g^{-1}$ et 280 $J.g^{-1}$) (Figure II-3). Néanmoins, le principal problème rencontré lors de l'utilisation de ces matériaux réside dans la ségrégation de phase lors de la fusion. En effet, on retrouve les hydrates à fusion congruente et incongruente. Seule la fusion congruente correspond à une transition parfaitement réversible, mais ce type de PCMs à une température de fusion et un coût plus élevé. La fusion incongruente se caractérise par le passage d'un état monophasé solide d'un état biphasé liquide/solide irréversible. Pour palier ce phénomène, il est possible d'ajouter au système un agent nucléant en quantité telle que celui-ci ne modifie pas les caractéristiques thermophysiques du mélange [6]. Ce mode de stockage est plus intéressant que le premier puisqu'il permet de stocker l'énergie à une température donnée.

Le stockage d'énergie thermique par réaction physico-chimique s'effectue en utilisant l'énergie libérée ou requise lors d'une réaction chimique. Le principe de base est le suivant :

$$AB \underset{}{\overset{T, P, \varepsilon}{\rightleftharpoons}} A + B$$

A l'aide de la chaleur du milieu extérieur, le composé AB se décompose en deux composés A et B qui peuvent être stockés séparément. Si on mélange A et B, le composé AB se reforme et la chaleur est alors dégagée ou absorbée. La quantité de chaleur Q dégagée ou absorbée lors d'une réaction chimique à pression constante dépend de l'état d'avancement ε de la réaction impliquée, de la température et de la pression selon l'équation Eq. II-3.

$$Q = \int_0^{\varepsilon} H_r(T,P).d\varepsilon \qquad \text{Eq. II-3}$$

Les réactions chimiques impliquées lors de ce processus doivent satisfaire à la réversibilité totale de la réaction puisque les produits issus de celle-ci sont susceptibles d'être séparés et peuvent être stockés à l'état solide et mélangés pour libérer de la chaleur lors du besoin d'énergie. La chaleur mise en jeu est égale au produit de l'enthalpie de réaction par l'avancement ε (Eq. II-4).

$$Q = \Delta H_r(T, P) \qquad \text{Eq. II-4}$$

Ainsi, les possibilités d'intégration de systèmes de stockage d'énergie thermique par réaction physico-chimique dans le domaine textile demeurent difficiles à concevoir. En effet, ce type de stockage pose la contrainte de la réversibilité. Parmi ceux-ci, on retrouve le stockage d'énergie utilisant la dissolution selon le même mécanisme. De la même façon AB se décompose en deux composés A et B dans un solvant en excès. On définit alors l'enthalpie de dissolution ΔH_{diss}.

II.2 Systèmes de réaction physico-chimiques par dissolution avec l'eau

L'expérience montre que la dissolution d'un corps, ou soluté, dans un solvant peut être exothermique ou endothermique. Le Chatelier fut l'un des premiers à expliquer ce phénomène, unifiant les phénomènes de l'équilibre chimique en les rattachant à un même principe, celui de la réaction antagoniste à la cause de déplacement d'équilibre.

Le stockage de la chaleur par réaction physico-chimique a de nombreux avantages, à savoir une densité énergétique et une enthalpie de réaction élevée, une large plage de température de réaction, une cinétique de réaction rapide, des prix de revient faibles, et des matières pouvant être non toxiques.

Parmi l'ensemble des matériaux stockant l'énergie par dissolution, le bon choix d'un matériau ne peut se faire que par la prise en compte des critères thermodynamiques, cinétiques, chimiques, et économiques jugés indispensables pour un bon fonctionnement de l'application visée. Parmi celles-ci, on retrouve l'enthalpie de dissolution et la solubilité à une température donnée T_{diss}. En effet, ces paramètres ne sont pas uniques et dépendent des conditions environnementales.

Dans le cas d'un solvant aqueux, le mécanisme de dissolution est le suivant :

$$AB_s + H_2O \underset{}{\overset{T_{diss}}{\rightleftharpoons}} (A + B)_{aq}$$

Le composé AB solide se dissocie dans le solvant aqueux en excès à une température T_{diss}. Etant donné que l'eau est un milieu polaire, on applique la règle des similitudes qui veut que seuls les solutés polaires se solubilisent en phase aqueuse. Ainsi, la solubilisation correspond aux interactions soluté-soluté remplacées par des interactions soluté/solvant. La dissolution engendre une absorption ou un dégagement d'énergie caractérisée par son enthalpie de dissolution $\Delta H_{diss}(T)$. La température opératoire dépend du soluté et des interactions soluté-solvant et soluté-soluté, et est comprise d'une manière globale dans l'état liquide de l'eau, à savoir entre 0℃ et 100℃ à pression ambia nte. En général, la solubilité est d'autant plus grande que la chaleur de dissolution est élevée. De même, selon la pureté et l'origine des solutés, les interactions soluté-solvant varient, et l'enthalpie de dissolution diffère de quelques $J.g^{-1}$.

Comme pour les matériaux à changement de phase inorganiques, le phénomène de cristallisation est essentiel pour la réversibilité d'un système de stockage d'énergie. Dans le cas de la dissolution en milieu aqueux, celle-ci est dépendante du soluté et de sa capacité à cristalliser, c'est-à-dire à se rétablir dans un état ordonné solide. Cette étape est contrôlée par des lois cinétiques complexes dépendantes de son environnement (vitesse de refroidissement, pression, pureté…).

Le choix du bon matériau se fait par la prise en compte de certaines de ces caractéristiques intrinsèques vis-à-vis de l'eau, mais aussi des facteurs économiques. Il faut également prendre en compte la stabilité thermique et chimique du produit (nocivité, réactivité…), en vue de son intégration dans un système de stockage d'énergie avec ses contraintes industrielles.

II.3 Classification des systèmes de réactions physico-chimiques par dissolution avec l'eau

Parmi les matériaux solubles susceptibles de convenir au stockage de chaleur par dissolution avec l'eau, on distingue deux grandes familles de solutés : les électrolytes et les non-électrolytes (Figure II-4).

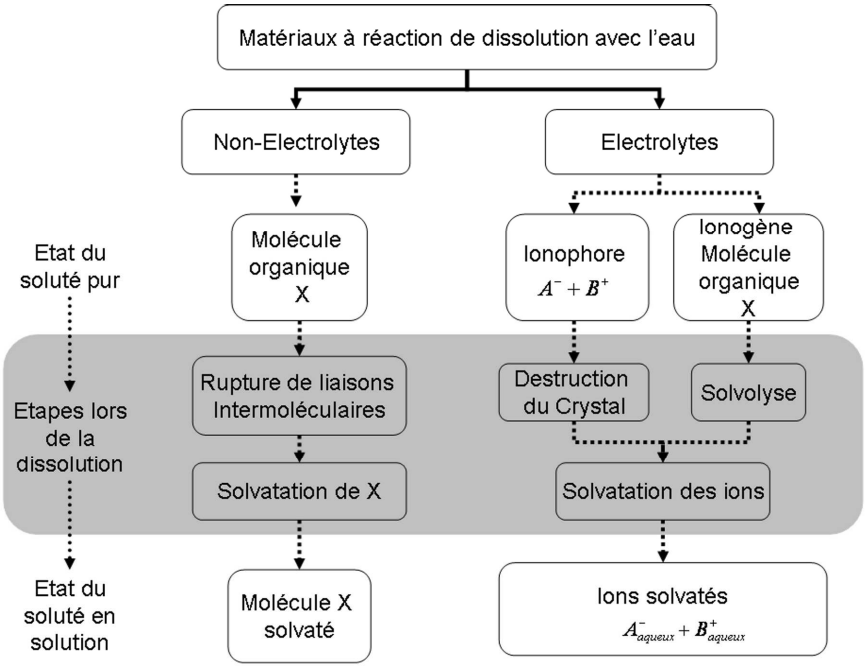


Figure II-4. Mécanisme de dissolution des différentes classes de solutés X dans un solvant moléculaire tel que l'eau [7]

II.3.1 Les électrolytes

II.3.1.1 Les ionophores

Par définition, une espèce ionophore se dit d'un soluté qui porte des ions. C'est le cas des composés solides ioniques tels que le chlorure de sodium (NaCl) présent dans la sueur. Ce type de soluté est totalement soluble dans l'eau.

La dissolution d'un édifice cristallin nécessite la création de liaisons entre les molécules de solvant et le cristal lui-même : la solvatation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre le soluté et l'ensemble des molécules du solvant qui l'entourent, formant une sphère autour de chaque particule. Ce

phénomène de dissolution peut être vu comme la succession de deux étapes (Eq. II-5) [7].

$$\Delta H_{diss} = \Delta H_{coh} + \Delta H_{hyd} \qquad \text{Eq. II-5}$$

Les ions ou les molécules du solide doivent rompre la cohésion du solide pour se séparer. Cette étape est endothermique et son enthalpie correspond à l'enthalpie de cohésion du solide, ou enthalpie réticulaire ΔH_{coh}. Ensuite, il y a un processus visant à créer des liaisons ions-solvant ; c'est-à-dire la solvatation de particules séparées du soluté par les molécules de solvant. La chaleur libérée est exothermique et correspond à une enthalpie d'hydratation ΔH_{hyd}.

Les valeurs expérimentales du Tableau II-1 obtenues à 25℃ dans un calorimètre à pression constante indiquent que la dissolution des solides ionophores peut être exothermique ou endothermique. Il y a un phénomène de compétition entre les interactions de la cohésion du solide, et les liaisons ions-solvant de l'hydratation. Une dissolution endothermique implique une enthalpie de cohésion élevée, alors qu'une dissolution exothermique entraine une enthalpie de cohésion peu élevée, pour une enthalpie d'hydratation importante.

Les composés constitués de petits ions très chargés (Mg^{2+}, Ca^{2+}) nécessitent une énergie importante afin de dissocier le solide. C'est pour cela que ces composés sont souvent insolubles. La charge très forte explique la dissolution exothermique, car l'eau est très polaire ce qui crée de fortes affinités lors de l'hydratation (enthalpies d'hydratation élevées) (Tableau II-1). De la même manière, plus le rayon de l'ion est petit, et plus l'enthalpie d'hydratation est élevée (Li^+, Na^+ et K^+). La raison est qu'une molécule d'eau peut s'approcher plus près du centre des charges des petits ions, et que par conséquent, l'interaction est plus forte. Il y a cependant des exceptions (Ag^+ est plus gros que Na^+) s'expliquant par la possibilité de formation de liaisons covalentes entre l'ion et les molécules d'eau.

Les valeurs absolues des enthalpies de dissolution endothermiques sont plus faibles et moins nombreuses que celles exothermiques. Celles-ci s'étalent de 35 $J.g^{-1}$ ($Mg(OH)_2$), à 478 $J.g^{-1}$ (AgI_2).

Tableau II-1. Enthalpie de dissolution ΔH_{diss} à 25°C de la majorité des sels inorganiques, pour des solutions très diluées, en $J.g^{-1}$

Cation	Anion							
	fluorure	chlorure	bromure	iodure	hydroxyde	carbonate	nitrate	sulfate
Lithium	-188,0	872,8	561,9	472,9	985,8	246,4	39,2	271,2
Sodium	-45,2	-66,7	5,8	50,0	1113,0	252,0	-240,0	16,9
potassium	305,2	-231,0	-167,3	-122,3	1019,6	223,9	-345,5	-136,7
ammonium	32,4	-276,6	-163,3	-94,5	---	---	-321,0	-49,9
Argent	177,3	-457,0	-449,5	-477,9	---	-151,6	-133,0	-57,1
magnésium	202,3	1680,6	1444,3	1214,8	-35,0	150,7	821,8	447,3
Calcium	-147,4	733,0	644,7	578,5	172,1	131,0	135,2	132,3
aluminium	321,6	2467,5	2287,9	1852,3	---	---	---	1023,5

Le problème des espèces ionophores vient de la réversibilité du système. En effet, une fois dissociés, les ions sont séparés, et la cristallisation dans l'état initial est difficile. Certains paramètres, comme le pH, viennent créer des phénomènes de complexation et de précipitation venant rendre certaines réactions irréversibles.

II.3.1.2 Les ionogènes

Une espèce ionogène se définit comme étant constituée d'espèces électriquement neutres, c'est-à-dire sous forme moléculaire avant dissolution, et engendrant par l'action du solvant la formation d'espèces ioniques à certains endroits de celle-ci. La dissociation ionique dans l'eau se fait par une véritable réaction chimique avec le solvant selon le mécanisme suivant :

$$MX \xleftrightarrow{Eau\ à\ T_{diss}} (MOH + HX)_{aq}$$

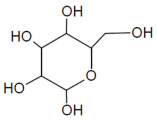
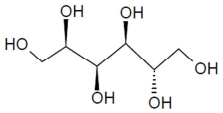
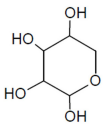
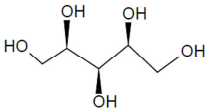
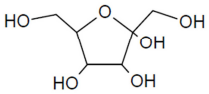
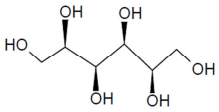
MX se dissocie par l'action de l'eau en (MOH + HX). MX avant dissolution ne comporte que des liaisons covalentes plus ou moins polarisées. Une fois dans l'eau, les molécules d'eau du solvant s'équilibrent avec les ions dissociés. L'eau se révèle ainsi le solvant ionisant privilégié par un transfert d'ions H^+ et OH^- [8-9].

II.3.2 Les non- électrolytes

Un soluté est non-électrolyte s'il est organique et reste sous cette forme une fois dissout dans un solvant. Par conséquent, il n'engendre pas de transport d'ions en solution. Son mécanisme de dissolution se déroule en deux étapes (Figure II-4). La première est la rupture des liaisons intermoléculaires, en dispersant les molécules du soluté, et en confrontant les forces intermoléculaires du corps dissout et du solvant. Ce sont souvent les groupements polaires qui créent les interactions. La dissolution est d'autant plus grande pour les composés organiques contenant des liaisons alcools [10]. La deuxième étape est la solvatation des molécules organiques dispersées. L'étude de cette étape montre que l'eau est un milieu particulièrement attachant, exerçant un couplage actif entre les liaisons intermoléculaires locales du soluté, et ce avec une grande souplesse d'ajustement [11]. En effet, l'eau possède un excellent réseau de liaisons hydrogènes, ce qui lui permet de créer un réseau avec l'ensemble des composés organiques polaires dissociés lors de la première étape [12].
Parmi les espèces non-électrolytes engendrant une réaction endothermique, on retrouve essentiellement les saccharides, et les polyols (Figure II-5).

Le terme « polyol » est la contraction de polyalcool, c'est-à-dire corps possédant plusieurs fonctions alcool. Composé organique de formule générale $C_nH_{2n+2}O_n$, un polyol possède au moins deux groupements hydroxyles. La plupart de ceux-ci sont présents dans la nature, en particulier dans les végétaux, mais connaissent une production industrielle très importante depuis les années 1920 pour fournir une alternative alimentaire aux personnes devant limiter leur consommation de sucre, en particulier les diabétiques. Ils dérivent des saccharides par hydrogénation catalytique (Tableau II-2).

Tableau II-2. Exemples de polyols obtenus à partir de leur saccharide référent pour le xylitol, le sorbitol et le mannitol [13]

Saccharide référent		Polyol obtenu par hydrogénation catalytique	
Nom	Formule	Nom	Formule
Glucose		Sorbitol	
Xylose		Xylitol	
Fructose		Mannitol (+Sorbitol)	

La substitution de la molécule saccharide transforme la forme cyclique en chaine carbonée linéaire, ce qui implique des conséquences sur les propriétés physico-chimiques. Les saccharides cycliques sont moins flexibles et mobiles que les polyols. Ainsi, les polyols présentent une forte affinité avec l'eau [14-15].

Toutes ces modifications créent une réaction endothermique avec l'eau supérieure à leur saccharide référent (Figure II-5). Mis à part l'isomalt, l'ensemble des polyols a une enthalpie de dissolution supérieure à celle du lactose et du sucrose, atteignant des valeurs supérieures à 100 $J.g^{-1}$ pour l'erythritol, le sorbitol le mannitol, et enfin le xylitol à plus de 150 $J.g^{-1}$. Ces différences thermodynamiques peuvent être attribuées à la masse molaire et au nombre de fonctions hydroxyles –OH par molécule de polyol, mais également à la conformation de la structure (cas du sorbitol et du mannitol).

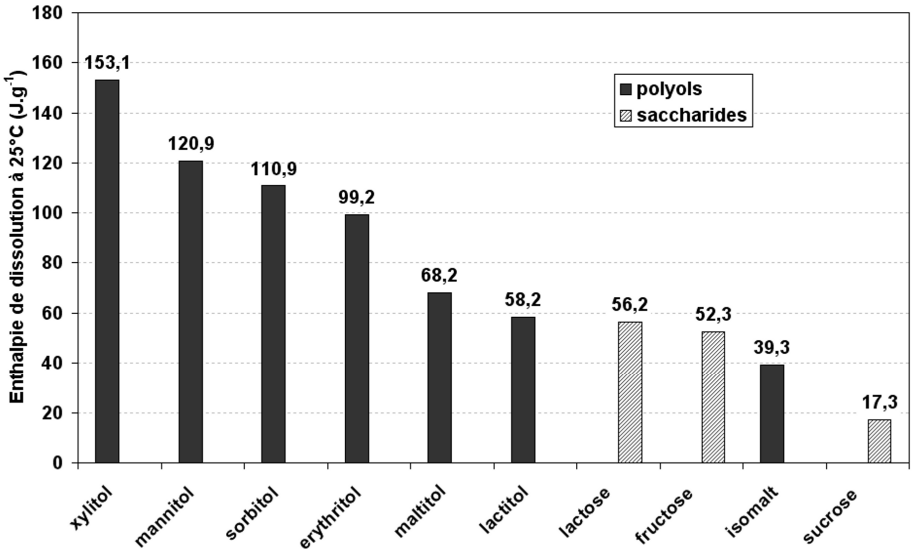


Figure II-5. Enthalpie de dissolution de quelques saccharides et polyols à 25℃ [16-18]

Ainsi, la solubilité est très différente selon les polyols (Figure II-6-A). Le sorbitol et le lactitol présentent une forte solubilité suivie du mannitol et de l'isomalt. De même, la solubilité des saccharides est grande. La solubilité est fonction de la température. Le xylitol et le sorbitol augmentent fortement leur solubilité avec la température en passant à plus de 2,30 $g.ml^{-1}$ et 2,80 $g.ml^{-1}$ respectivement de 20℃ à 50℃.

La capacité du produit à capter l'eau, ou hygroscopicité, à 20℃ (Figure II-6-B) montre que l'ensemble des saccharides et des polyols sous forme de poudre cristalline augmente brutalement leur hygroscopicité. Le point d'Equilibre à l'Humidité Relative (ERH) qui marque la brusque absorption de l'eau indique que le sorbitol et le xylitol ont des valeurs plus basses (74 % et 82 %), alors que le mannitol (94 %) est faiblement hygroscopique [19-22].

Tableau II-3. Valeurs de l'équilibre à l'Humidité Relative du sucrose et de certains polyols à 20℃

	Sucrose	Sorbitol	Xylitol	Mannitol	Maltitol	Isomalt	Lactitol	Erythritol
ERH (%)	84	74	82	94	89	88	90	91

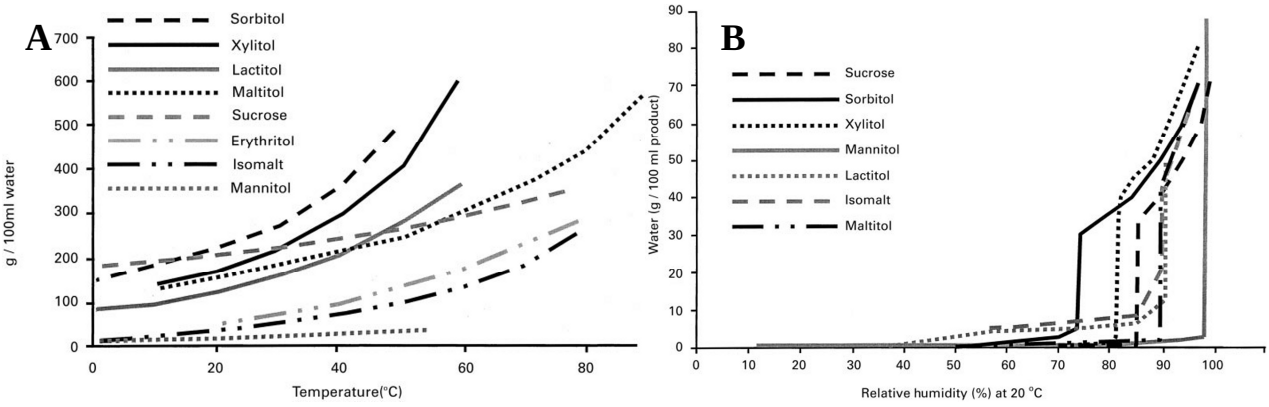


Figure II-6. Courbes de solubilité (A) et hygroscopicité à 20℃ (B) du sucrose et de certains polyols [16;23-25]

II.4 Bilan et stratégie

Différents types de mécanismes de dissolution existent pour le stockage d'énergie thermique souhaité. Deux types de classes de matériaux existent. La majorité des matériaux inorganiques présentent des enthalpies de dissolution exothermiques. Néanmoins certaines espèces présentent des enthalpies négatives pouvant aller jusqu'à -478 $J.g^{-1}$, ce qui est très intéressant par comparaison avec les matériaux à changement de phase. Cependant, ils se dissocient en phase aqueuse et présentent des conditions de cristallisation réduites.

Les matériaux organiques, et en particulier les polyols possèdent une réaction de dissolution pouvant aller jusqu'a -153 $J.g^{-1}$ pour le xylitol. Ils sont stables chimiquement et ne se dissocient pas une fois solubilisés.

Les polyols sont largement utilisés en tant qu'agents rafraîchissants pour les applications alimentaires. On définit les propriétés organoleptiques de fraîcheur d'une substance comme celles qui sont perceptibles par les organes des sens.

Celles-ci dépendent de la chaleur de dissolution, de la solubilité et de la taille des cristaux [26]. Plus la chaleur de dissolution est élevée, plus l'absorption d'énergie est grande. Considérée en moyenne à 37℃, la salive con tenue dans la bouche est un milieu de solvatation pour les aliments en contact avec elle. Ainsi, la salive, principalement composée d'eau, dissout les polyols. Plus la solubilité du polyol est élevée, et plus la part de cristaux mis en jeu lors de la dissolution avec l'eau est importante. C'est pour cela que la solubilité est un paramètre essentiel pour le

rafraîchissement. Enfin, plus les particules contenant les cristaux sont fines, et plus la cinétique de dissolution est rapide [16].

Pour les produits mentholés, la sensation de refroidissement est une caractéristique désirée, et pour cette raison, le xylitol est souvent utilisé. Dans le chocolat, l'effet de refroidissement est minimisé par l'utilisation du maltitol ou d'isomalt [27 ;28]. En 2000-2001, les ventes de polyols ont été estimées à environ 1,4 millions de tonnes, s'élevant à une valeur totale de 1,3 milliard de dollars. Le sorbitol possède la plus large part du marché (48 %), suivi du xylitol (12 %), et du mannitol (11 %) [29] (Tableau II-4).

Tableau II-4. Indication des prix moyens de différents polyols et du sucrose. Approximation du prix par kg basé sur une poudre sèche (Prix communiqués par Roquette Frères, 62080 Lestrem, Cedex, France en 1999) [16 ;30]

	Sucrose	Sorbitol	Xylitol	Mannitol	Maltitol	Isomalt	Lactitol	Erythritol
Prix moyen estimé (€.kg^{-1})	0,48	1,04	2,55-2,83	1,51-1,70	1,52	1,52	1,42	>3,24

II.4.1 Analyses thermiques des polyols sélectionnés

Les caractéristiques thermiques des polyols sélectionnés ont été étudiées par calorimétrie différentielle (DSC) en utilisant l'appareil de TA Instrument DSC 2920 piloté sur ordinateur à l'aide du logiciel TA Advantage control. Les analyses sont réalisées sous flux d'azote avec un débit de 50 ml.min^{-1}. Les échantillons d'une masse de l'ordre de 5,0 ± 1 mg sont placés dans un creuset en aluminium, fermés par un couvercle troué pour garantir l'inertie chimique du milieu.

Les essais se sont déroulés avec une rampe de température de 1°C.min^{-1} et 10°C.min^{-1}. La plage de température explorée va de -30 à 220°C. Les échantillons sous forme de poudre cristalline, fournis par Sigma-Aldrich, ont une pureté supérieure à 99 %, et sont introduits dans les capsules à température ambiante. Chaque échantillon subit un programme de deux cycles identiques (-30°C → 220°C → -30°C).

La propriété thermique qui caractérise l'état amorphe métastable est la transition vitreuse, marquée par sa température caractéristique T_g. Les propriétés de cet état

sont à la fois solides et fragiles, similaires aux propriétés du verre en dessous de la transition vitreuse, et se comportant comme un liquide visqueux au dessus de celle-ci. Les polyols tendent à cristalliser assez rapidement à partir de leur état amorphe à une température supérieure à celle de la transition vitreuse T_g [31].
L'ensemble des résultats est comparé aux valeurs de la littérature (Tableau II-5).

Tableau II-5. Caractéristiques thermiques des polyols mesurées et comparées à la littérature [32 ;33]

	Rampe de température ($°C.min^{-1}$)	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Température de fusion T_f (°C)		Enthalpie de fusion ΔH_f ($J.g^{-1}$)	Source
			Onset	Max.		
Xylitol	1	-24,0	92,7	93,7	249,5	Notre étude
	5	-24,1	92,7	--	232	Talja *et al.* [33]
	10	-20,5	--	95,7	245,1	H.P.Diogo *et al.*[27]
	10	-20,6	93,3	98,7	236,4	Notre étude
Sorbitol	1	-3,58	95,7	97,9	146,1	Notre étude
	5	-6,0	95	--	165	Talja *et al.* [33]
	10	-1,1	94,5	98,9	179,7	Notre étude
Mannitol	1	--	164,8	166,6	284,7	Notre étude
	--	--	164,4	166,2	290,1	Ninni *et al.* [31]
	10	--	165,1	171,5	286,9	Notre étude
Méso-erythritol	1	--	118,2	120,0	333,7	Notre étude
	5	-44,9	118	--	315	Talja et al. [33]
	10	--	106,1	118,2	297,3	Notre étude

Quel que soit le polyol étudié, les mesures sont d'autant plus proches de la littérature que la rampe est lente. Les valeurs obtenues pour le xylitol, le sorbitol et le méso-erythritol, et notamment la valeur « onset » du point de fusion sont proches de celles observées par Talja *et al.* [33].

Deux types de comportements thermiques sont observés. Le méso-erythritol et le mannitol cristallisent parfaitement à une température supérieure à leur T_g théorique, et ce quelle que soit la rampe de température (Figure II-7).

Le thermogramme DSC du 2ème cycle du mannitol à 1°C.min^{-1} indique qu'il commence sa cristallisation à 124,9°C pour une rampe à 1°C.min^{-1}. A 10°C.min^{-1} la cristallisation débute à 114,9°C : Il y a un retard à la cristallisation correspondant à un phénomène de surfusion.

Au niveau du pic de cristallisation, une différence est observée au niveau des enthalpies de fusion et de cristallisation. Ce problème peut être causé par l'appareillage qui a du mal à maintenir sa consigne de température tout au long de la procédure. Ce problème peut être minimisé en réduisant les masses d'échantillons introduites. Or, ce phénomène est toujours observable avec une masse de l'ordre de 1 mg et une rampe de 0,5°C.min^{-1}. Aucune transition vitreuse n'est observée au dessus de -30°C [34-35]. Le même phénomène est observé pour le méso-erythritol (Figure II-7).

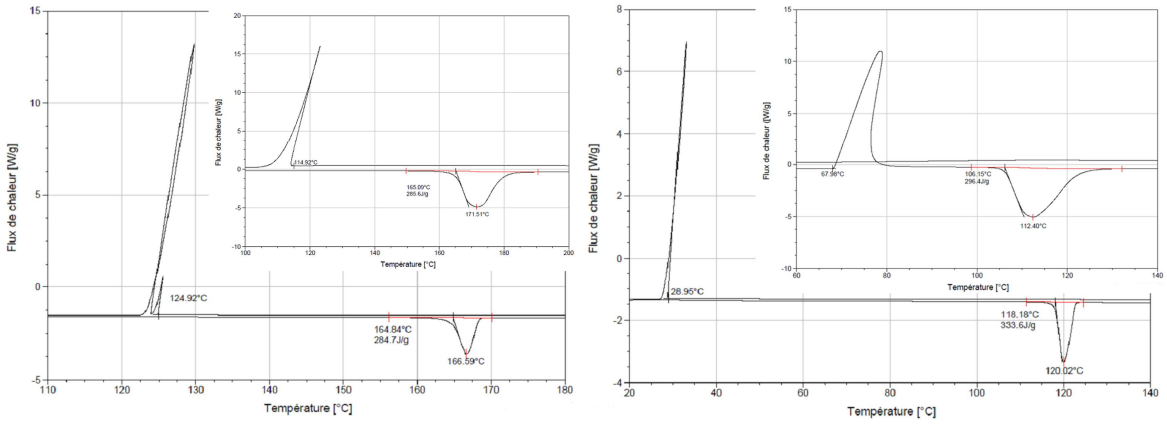


Figure II-7. Thermogramme DSC du mannitol et du méso-erythritol à 1°C.min^{-1} et 10°C.min^{-1}

Aucune cristallisation n'est observée au 2ème cycle pour le xylitol et le sorbitol, quelle que soit la rampe de température appliquée. En revanche, après un temps de repos de minimum douze heures à température ambiante, un pic de fusion est de nouveau détecté en DSC pour le xylitol. Les valeurs de transition vitreuse du sorbitol sont légèrement supérieures (Tableau II-5).

Malgré une légère différence de stéréochimie, le sorbitol et le mannitol présentent des comportements à la cristallisation totalement différents. La différence de l'état

amorphe entre ces isomères est attribuée à la différence du réseau entre les liaisons hydrogène [33 ; 37-39].

Talja *et al.* ont étudié le comportement thermique du xylitol, du sorbitol, et du méso-erythritol par analyse diélectrique (DEA), différentielle calorimétrique (DSC) et dynamique mécanique (DMA) [33]. Il a été observé que l'ajout de cristaux de xylitol dans une solution liquide amorphe initie l'amorçage plus rapide de la cristallisation. Ils ont également montré le caractère réversible du xylitol amorphe à cristalliser, ainsi que celui de l'erythritol. Ils n'ont pas pu observer cette faculté dans le cas du sorbitol [33]. Selon Roos *et al.* la différence entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, ainsi que le rapport entre les deux peut être utilisé afin de caractériser la tendance du polyol à cristalliser [31]. Généralement, les valeurs élevées signifient que le matériau cristallise instantanément, et qu'il a une enthalpie de fusion importante (Tableau II-6).

Tableau II-6. Evaluation du potentiel de cristallisation des polyols

	$T_f - T_g$	T_f / T_g
Méso-erythritol*	163,08	1,71
Xylitol	116,78	1,47
Sorbitol	99,29	1,37
Mannitol	--	--

* les mesures sont faites à partir de la T_g récupérée dans la littérature

L'erythritol présente un rapport (T_f / T_g), et une différence de températures ($T_f - T_g$) très élevée, suivi par le xylitol, et le sorbitol, ce qui est en accord avec les remarques faites précédemment [31, 40].

II.4.2 Analyse du xylitol en solution aqueuse

Il a été décidé de s'intéresser à un seul actif. En regroupant l'ensemble des propriétés thermophysiques, l'intérêt s'est porté sur le xylitol. Ainsi, la suite de l'étude consiste à analyser le comportement du xylitol en solution aqueuse.

II.4.2.1 Généralités

Lorsqu'un polyol est solubilisé (ou fondu dans le cas d'une élévation de température du produit pur), une force entraine les molécules du produit à s'organiser sous forme d'une phase cristalline. Cependant, et même si la solution aqueuse de polyol est saturée, elle ne cristallise pas tant que la force n'excède pas une certaine valeur critique, décrite par le phénomène de sursaturation. Plusieurs principes peuvent générer l'état de sursaturation, illustrés par la représentation de la courbe de solubilité en fonction de la température d'une solution aqueuse de polyol (Figure II-8).

- Refroidissement d'une solution sous-saturée (Passage A → B, Figure II-8).

En ne dépassant pas la limite de solubilité aqueuse d'un polyol à une température donnée, la solution de polyol se trouve dans la zone sous-saturée (A). En refroidissant le mélange liquide amorphe, l'équilibre est déplacé jusqu'au moment où la solution migre dans la zone de sursaturation, métastable (B). Le degré de sursaturation dépend de la concentration initiale, et du refroidissement appliqué.

- Evaporation de l'eau (Passage A → C, Figure II-8).

Dans des conditions isothermes, ce phénomène consiste à déplacer les concentrations de la solution aqueuse en éliminant l'eau (C).

- Ajout d'un solvant insoluble au polyol (Passage A → D, Figure II-8).

Il s'agit d'ajouter un solvant dans une solution sous-saturée (A). La nouvelle solution possède une solubilité inférieure à la solution initiale, l'équilibre est déplacé (courbe grisée Figure II-8), la solution obtenue est sursaturée (D).

L'éventail de concentration situé au-dessus de la zone de sursaturation est appelé région métastable de sursaturation. Cette région peut être affectée par différents paramètres comme la température, ou la présence d'impuretés, puisqu'ils influencent la barrière énergétique lors de la formation de la phase solide.

Une solution devenue métastable peut demeurer dans cet état si la température reste constante et s'il n'y a pas d'impuretés dans le milieu. Une certaine énergie, ou force, est donc requise pour faire passer les molécules de l'état liquide à l'état solide. La présence d'impuretés vient fournir la quantité d'énergie nécessaire permettant aux molécules en phase liquide à franchir la barrière énergétique requise pour la

cristallisation. L'impureté joue le rôle d'agent nucléant : c'est ce qui est observé par Talja *et al*. lors de l'ajout de cristaux de xylitol dans une solution sursaturée de xylitol [33]. Il y a également une zone de limite métastable, au delà de laquelle la nucléation se produit spontanément (Figure II-8).

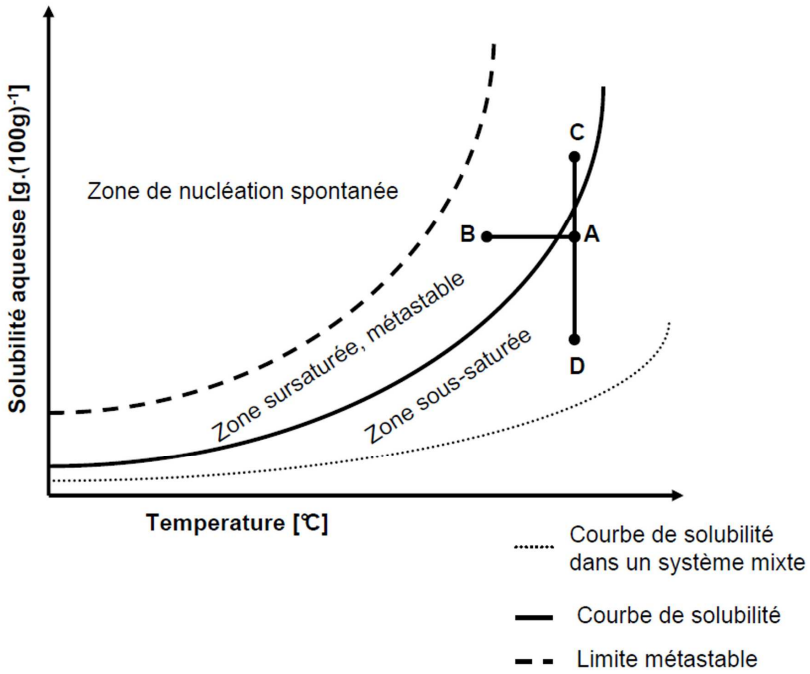


Figure II-8. Courbe de solubilité et limite métastable d'une solution aqueuse de polyol [41]

II.4.2.2 Diagramme de solubilité

Bensouissi *et al.* ont montré que le xylitol comparé au mannitol, maltitol, et à la sucrose, possède toutes les conditions requises pour une large zone métastable et une nucléation entravé (Figure II-9) [42]. Ainsi, la stabilité d'une solution sursaturée dépend de nombreux facteurs tels que la température, le passé thermique, la présence d'impuretés, la tension superficielle, ou encore la viscosité de la solution.

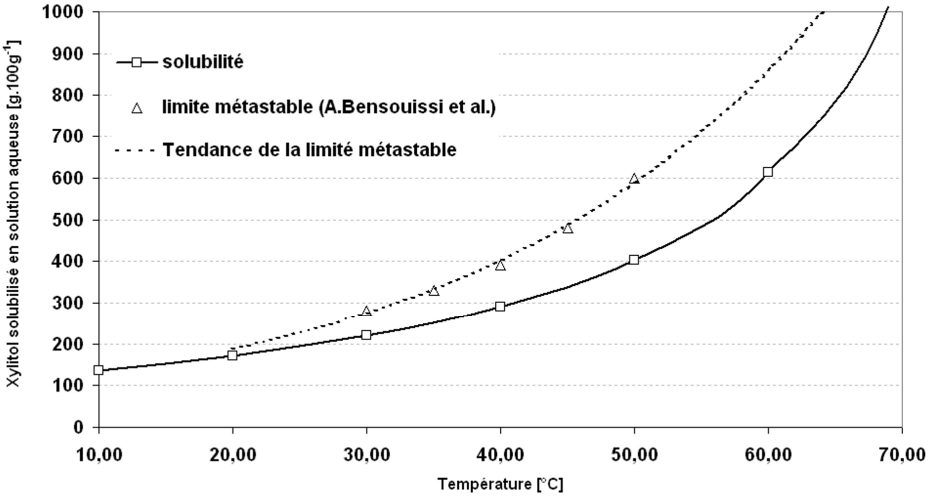


Figure II-9. Diagramme de solubilité et limite métastable du xylitol en fonction de la température

II.4.2.3 Comportement thermique

Le comportement thermique en solution est différent en fonction de la concentration en xylitol dans la solution aqueuse. Il est possible de réaliser le diagramme binaire xylitol/ eau par analyse thermique. Différents mélanges de xylitol en solution aqueuse ont été réalisés, et des analyses DSC ont permis la construction d'une ébauche du diagramme binaire à partir de la valeur des pics (Figure II-10). Les mélanges aqueux de xylitol sont définis par la fraction molaire Eq. II-6.

$$X_{xylitol} = \frac{n_{xylitol}}{n_{eau}} \qquad \text{Eq. II-6}$$

Où $n_{xylitol}$ et n_{eau} sont respectivement le nombre de moles introduites de xylitol et d'eau.

L'utilisation de mélanges fondus et cristallisés n'est pas acceptable en raison du phénomène de sursaturation. Un nombre restreint de points de mesure a été réalisé dans la fenêtre d'une fraction molaire de xylitol n'excédant pas 0,18 (Figure II-10). La courbe au-dessus de cette limite est une tendance s'inspirant du diagramme binaire du sorbitol observé par Siniti *et al.* (Figure II-11). Seul le point de mesure à une fraction molaire de 1 (xylitol pur) a une valeur certaine [43].

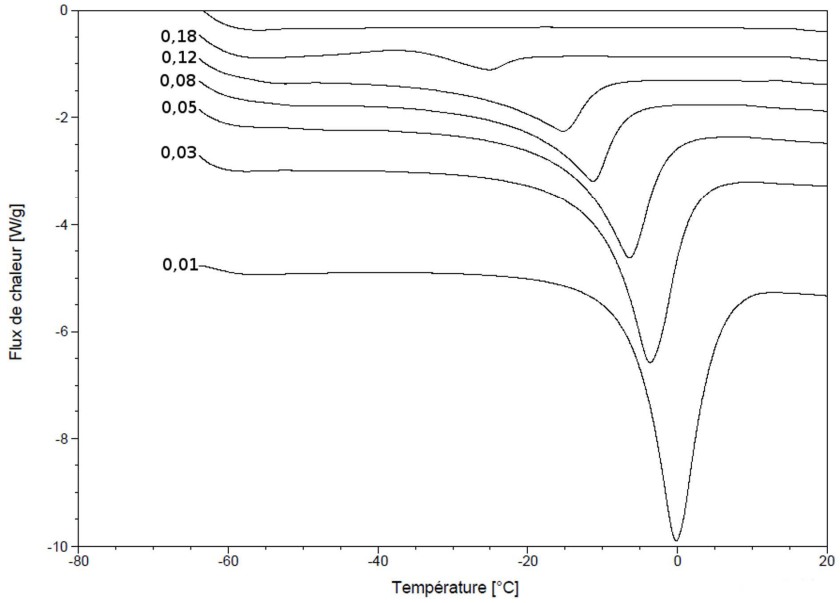


Figure II-10. Diagramme DSC à 10°C.min $^{-1}$ des mélanges de différentes fractions molaires en xylitol $X_{xylitol}$

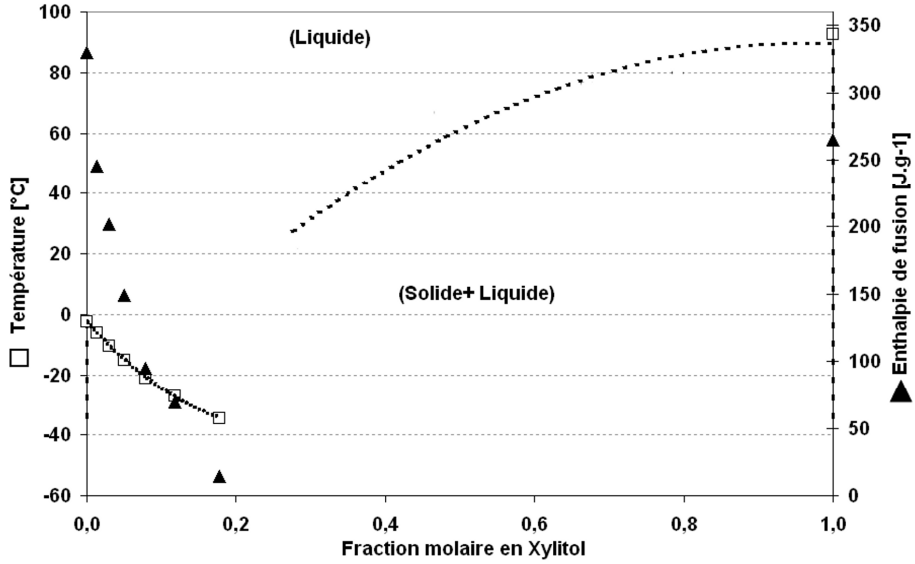


Figure II-11. Diagramme binaire xylitol/ eau

II.4.2.4 Enthalpie de dissolution

Point fort dans le développement du produit rafraîchissant, il est nécessaire de pouvoir mesurer correctement l'enthalpie de dissolution du xylitol. La problématique est d'étudier la dissolution de différentes concentrations de xylitol en solution aqueuse. L'enthalpie de dissolution dans l'eau est obtenue à l'aide d'un calorimètre

Setaram C80 type Tian-Calvet, équipé d'une cellule de mélange à retournement (Figure II-12).

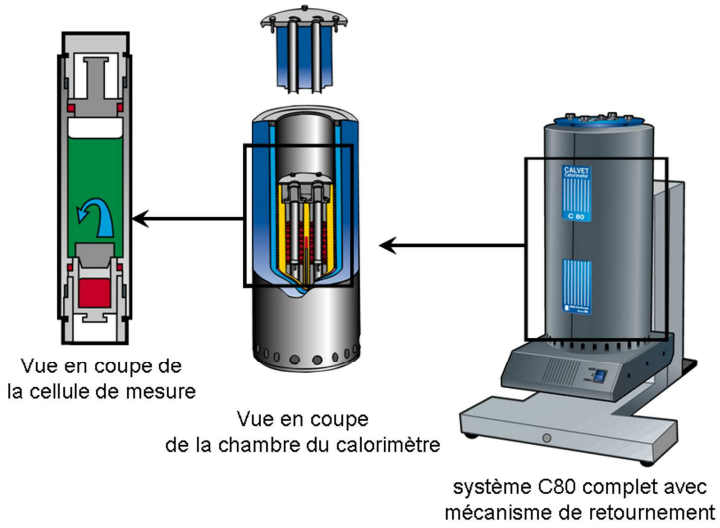


Figure II-12. Schéma détaillé du calorimètre C80 type Tian-Calvet avec mécanisme de retournement et cellules de mélange associées

La poudre de xylitol est introduite dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure, avant d'y être enfermée par un bouchon, l'ensemble étant vissé dans le corps de la cellule. 1 ml de mercure est introduit au dessus du bouchon afin d'assurer une bonne étanchéité. L'eau est introduite au-dessus du mercure. Dans la cellule de référence, la même quantité d'eau est introduite au-dessus du mercure. Le compartiment du bas reste vide. La température du C80 est maintenue à 35℃. Une fois la température stable, le calorimètre est retourné dans sa totalité (Figure II-12).
Les différents rapports massiques eau/xylitol, calculés comme étant le rapport de masses introduites de l'eau et du xylitol, sont présentés Tableau II-7 (courbes en annexe). Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, une rigueur particulière est prise afin d'avoir une masse de xylitol introduite équivalente d'environ 373 mg.

Tableau II-7. Résultats obtenus de l'enthalpie de dissolution par calorimétrie de mélange

Ratio Eau/Xylitol	Température [℃]	Masses introduites [mg]		Enthalpie ($J.g^{-1}$)
		Xylitol	Eau	
1	22,8	373,2	373,6	150, 3
2	34,7	373	740	163,4
1	34 ,6	373,4	373,7	167,4
0,6	34,7	373	247,6	89,9
0,5	34 ,7	372,3	186,1	69,9

On observe une saturation du xylitol, c'est-à-dire un maximum de l'enthalpie de dissolution à 35℃ pour un ratio massique (eau/ xyl itol) supérieur ou égal à 1. Pour un ratio inférieur, l'enthalpie de dissolution se comporte linéairement, et tous les cristaux de xylitol ne sont pas dissous. L'ensemble des valeurs reste cependant du même ordre que celles-citées précédemment. Une mesure avec un ratio de 1 à été réalisé à 22,8℃. L'enthalpie de dissolution est de 150,3 $J.g^{-1}$.

II.5 Conclusion

L'objectif du système de stockage d'énergie textile « auto-rafraichissant » étant de pouvoir capter l'eau au maximum afin d'éviter la mouillure cutanée excessive tout en absorbant un maximum d'énergie, le choix des polyols parmi le xylitol, le sorbitol, le mannitol, et l'erythritol semble particulièrement intéressant. Il a été décidé de s'intéresser à un seul actif. En considérant que celui-ci doit posséder un effet endothermique maximum avec l'eau, le choix s'est porté sur l'analyse du comportement physico-chimique du xylitol. Celui-ci se trouve à la fois hygroscopique, fortement soluble.

Références bibliographiques

[1] R.G. Mansfield, Phase Change Materials : From original applications in space suits and gloves, phase change materials are finding their way into consumer products, Textile world, Mars 2004

[2] Y.G. Bryant, D.P. Colvin, W20O9/324241, Tissu présentant des propriétés thermiques reversibles améliorées, Triangle Research & Development corp., 2009

[3] O. Sidler, Pour une meilleure gestion de la chaleur dans l'habitat : Le stockage, Solaire 1, Juillet 1981

[4] A. Djerrada, Stockage thermique de l'énergie solaire, ENSAM, Paris, Septembre 1988

[5] M. Makinen, Intelligent Textile & clothing, Introduction to phase change materials, pp. 23-30

[6] P. Achard, D. Lecomte, D. Mayer, Etude des transferts thermiques dans un stockage par chaleur latente utilisant un échangeur tubulaire immergé, Revue Générale de thermique, 254, 1983, pp. 169-175

[7] M-O. Delcourt, N. Bois, F. Chouaib, Équilibres chimiques en solution, pp. 135

[8] M. Griffé, Chimie par M. Griffé, Chap. XVIII-Dissociation ionique, pp. 352-260

[9] B. Trémillon, G. Durand, Electrochimie-préliminaires à l'étude, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J1602, pp. 1-7

[10] J.J. Savage, R.H. Wood, Enthalpy of dilution et of aqueous mixtures of amides, sugars, urea, ethylene glycol, and pentaerythritol at 25℃: Enthalpy of interaction of the hydrocarbon, amide, and hydroxyl functional groups in dilute aqueous solutions, Journal of Solution Chemistry, 5 (10), Oct 76, pp. 733-750

[11] A. Gerschel, Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée, 7.liaisons dans l'eau. Fluctuations. Hydratation, ed. CNRS, pp. 207-264

[12] A-C. Eliasson, Mono- and disaccharides: Physicochemical and functional aspects, Carbohydrates in food, 2nd edition, pp. 45

[13] F. Ndindayino, Isomalt comme excipient dans la fabrication des comprimés, Université pharmaceutique de Gent, Thèse Sciences pharmaceutiques, 2001-2002

[14] S.A. Cooke, P. Westh, The vapour pressure of water as a function of solute concentration above aqueous solutions of fructose, sucrose, raffinose, erythritol, xylitol and sorbitol, Journal Chemical and Thermodynamics, 34, 2002, pp. 1545-1555

[15] M.S. Billaux, B. Flourie, C. Jacquemin, B. Messing, Handbook of sweeteners: sugar alcohols, pp. 72-80

[16] A. Zumbe, A. Lee, D. Storey, Polyols in confectionery: the route to sugar-free, reduced sugar and reduced calorie confectionery, British Journal of Nutrition, 85 (1), 2001, S31-S45

[17] Xyrofin Ltd, Xylitol technical properties. Product Brochure, Redhill, UK, 1995

[18] Y. Bot, P.A. Gouy, Polyols from starch. In Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives, 1995, pp. 155-176

[19] D.A. Withmore, Developments in the properties and applications of Lycasin and sorbitol, Food Chemical, 16, pp. 209-229

[20] M. Serpollini, Sugarless confectionery-using sorbitol, mannitol and lycasin I, Confectionary Products, 54, pp. 332-335

[21] J.B. Barth, Humectant sweetener, United States Patent US 3932604, 1976

[22] P. Losee, R.F. Austin, B.D. Austin, Inclusion of tooth whitening oxidation chemistries into a tooth-paste composition, Unites States Patent US 5785957, 1998

[23] plaquette Roquette, Polyols. Roquette Frères, 62080 Lestrem, Cedex, France, 1998

[24] Y. Le bot, P.A. Gouy, Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives, 1995, pp. 155-177

[25] D. Machiels, L. Istasse, La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments, Annales de Médecines Vétérinaires, 2002, 146, pp. 347-352

[26] F. Hutteau, Contribution à l'étude physico-chimique du mécanisme de chimio réception de la saveur sucrée, Thèse de doctorat, Chimie Physique Industrielle, Université de Reims Champagne-Ardenne, 15 Janvier 1998

[27] H.P. Diogo, S.S. Pinto, J.J. Moura Ramos, Slow molecular mobility in the crystalline and amorphous solid states of pentitols : a study by thermally stimulated depolarisation currents and by differential scanning calorimetry, Carbohydrate Research, 342, 2007, pp. 961-969

[28] J.E. Hammond, T.K. Streckfus, Xylitol chewing gum, United States patent US 3899593, 1975

[29] Business Communications Co. Inc., The global market for polyols, International sugar journal, Etats-Unis, 104 (1244), 2002, pp. 352-354

[30] H. Schiweck, A. Bär, R. Vogel, E. Schwarz, M. Kunz, Sugar alcohols, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, 2000

[31] Y. Roos, Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates, Carbohydrates Research, 238, 1993, pp. 39-48

[32] R. Bhesh, Y. Bhandari, Y.H. Roos, Dissolution of sucrose crystals in the anhydrous sorbitol melt, Carbohydrate Research, 338, 2003, pp. 361-367

[33] R. A. Talja, Y.H. Roos, Thermochimica Acta, 380, 2001, pp. 109-121

[34] P. Ye, T. Byron, Characterization of D-Mannitol by Thermal Analysis, FTIR & Raman Spectroscopy, American Laboratory, 40 (14), Aout 2008, pp. 24-27

[35] A. Hawe, W. Frieß, Impact of freezing procedure and annealing on the physico-chemical properties and the formation of mannitol hydrate in mannitol–sucrose–NaCl formulations, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 64, 2006, pp. 316-325

[36] J.P. Young, G.A. Jeffrey, Determination of the crystal structure of the A Form of d-glucitol by neutron and X-ray diffraction. Acta Crystallography, B27, 1971, pp. 2393-2401

[37] S. Quinquenet, M. Ollivon, C. Grabielle-Madelmont, Polymorphism of hydrated sorbitol, Thermochimica Acta, 125, 1988, pp.125–140

[38] T. Yoshinari, International Journal of Pharmaceutics, 258, 2003, pp.109-120

[39] L. Yu, Amorphous pharmaceutical solids: preparation, characterization and stabilization, Advanced Drug Delivery Reviews, 48, 2001, pp. 27-42

[40] Raemy, T.F. Schweizer, Journal Thermal Analysis, 28, 1983, pp. 7751-7752

[41] M. Bourré, Cristallisation du saccharose dans la production de sucre dur d'érable, Faculté des études supérieures de l'Université de Laval, M. Sc., Janvier 1997

[42] A. Bensouissi, B. Roge, M. Mathlouthi, Effect of conformation and water interactions of sucrose, maltitol, mannitol and xylitol on their metastable zone width and ease of nucleation, Journal of Food Chemistry, 3 (75), 2009

[43] M. Siniti, S. Jabrane, J.M. Létoffé, Study of the respective binary phase diagrams of sorbitol with mannitol, maltitol and water, Thermochemica acta, 325 (2), 1999, pp.171-180

CHAPITRE III

Microencapsulation du xylitol par polycondensation interfaciale avec une membrane poly(urée-uréthane)

SOMMAIRE

Première partie- Microencapsulation appliquée au domaine textile- Application aux systèmes piégeant

III.1 Etat de l'art de la microencapsulation appliquée au domaine textile 95
III.1.1 Introduction 95
III.1.2 Structure, fonctions, et mode d'action des microparticules 96
III.1.3 Les différents procédés de microencapsulation 98
III.1.3.1 Procédé physico-chimique 99
III.1.3.2 Procédés chimiques 101
III.1.3.2.1 Technique de polymérisation interfaciale 102
III.1.3.2.2 Technique de polymérisation in situ 104
III.1.4 Objectifs et procédé de microencapsulation envisagé 104
III.2 Mécanisme de formation de microparticules par polymérisation interfaciale d'un composé hydrosoluble en dispersion inverse 105
III.2.1 Les principes de l'émulsion 106
III.2.1.1 Les tensioactifs 106
III.2.1.2 Stabilité de l'émulsion 107
III.2.1.3 Influence des paramètres physico-chimiques 108
III.2.1.4 Influence des paramètres physiques 110
III.2.2 Etape de formation de la membrane par polymérisation interfaciale 112
III.2.2.1 Généralités 112
III.2.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques 114
III.3 Application à un système poly (urée-uréthane) 115
III.3.1 Schéma réactionnel 115
III.3.2 Contrôle des propriétés physico-chimiques de la membrane 116
III.3.2.1 Perméabilité 116
III.3.2.2 Propriétés mécaniques 117
III.4 Conclusion 119

Deuxième partie- Synthèse et caractérisation de microparticules contenant du xylitol par polymérisation interfaciale

III.5 Paramètres de synthèse 129
III.5.1 Choix du solvant de la phase continue 129
III.5.2 Formulation de la phase à disperser 130
III.5.3 Paramètres de cisaillement 132
III.5.4 Choix du tensioactif 132
III.5.5 Etape de polymérisation interfaciale 135
III.5.5.1 Choix du polyisocyanate 135
III.5.5.2 Protocole de synthèse 135
III.6 Techniques de caractérisation 136
III.6.1 Caractérisations physiques des microparticules 136
III.6.2 Caractérisations chimiques des microparticules 137

III.6.2.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier 137
III.6.2.2 Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide 137
III.6.2.3 Analyse par Spectroscopie aux Rayons X (XPS) 138
III.6.2.4 Mesure de l'énergie de surface 138
III.6.3 Caractérisations thermiques des microparticules 140
III.6.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle 140
III.6.3.2 Analyses thermogravimétriques 141
III.7 Résultats et discussion 142
III.7.1 Mécanisme de formation 142
III.7.2 Analyse thermogravimétrique des microparticules 146
III.7.3 Influence du solvant 150
III.7.3.1 Morphologie 151
III.7.3.2 Structure chimique 152
III.7.3.3 Taux d'actif 157
III.7.3.4 Bilan et stratégie 158
III.7.4 Influence du taux de cisaillement 159
III.7.4.1 Morphologie 159
III.7.4.2 Structure chimique 160
III.7.4.3 Taux d'actif 162
III.7.5 Influence du taux de MDI 163
III.7.5.1 Morphologie 163
III.7.5.2 Structure chimique 164
III.7.5.3 Taux d'actif 167
III.7.6 Etat de surface 167
III.7.7 Conclusion 170
III.8 Caractérisation hydrique et évaluation des propriétés rafraîchissantes 170
III.8.1 Chargement en eau 170
III.8.1.1 Hygroscopicité 170
III.8.1.2 Absorption d'eau liquide 171
III.8.2 Déchargement en eau 172
III.8.3 Diffusion de l'actif 174
III.9 Conclusion 175

III.1 Etat de l'art de la microencapsulation appliquée au domaine textile 95
III.1.1 Introduction 95
III.1.2 Structure, fonctions, et mode d'action des microparticules 96
III.1.3 Les différents procédés de microencapsulation 98
III.1.3.1 Procédé physico-chimique 99
III.1.3.2 Procédés chimiques 101
III.1.3.2.1 Technique de polymérisation interfaciale 102
III.1.3.2.2 Technique de polymérisation in situ 104
III.1.4 Objectifs et procédé de microencapsulation envisagé 104
III.2 Mécanisme de formation de microparticules par polymérisation interfaciale d'un composé hydrosoluble en dispersion inverse 105
III.2.1 Les principes de l'émulsion 106
III.2.1.1 Les tensioactifs 106
III.2.1.2 Stabilité de l'émulsion 107
III.2.1.3 Influence des paramètres physico-chimiques 108
III.2.1.4 Influence des paramètres physiques 110
III.2.2 Etape de formation de la membrane par polymérisation interfaciale 112
III.2.2.1 Généralités 112
III.2.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques 114
III.3 Application à un système poly (urée-uréthane) 115
III.3.1 Schéma réactionnel 115
III.3.2 Contrôle des propriétés physico-chimiques de la membrane 116
III.3.2.1 Perméabilité 116
III.3.2.2 Propriétés mécaniques 117
III.4 Conclusion 119

III.1 Etat de l'art de la microencapsulation appliquée au domaine textile

III.1.1 Introduction

La microencapsulation regroupe l'ensemble des procédés conduisant à l'obtention de capsules d'une taille s'échelonnant du micron au millimètre, et contenant un actif, qu'il soit à l'état solide, liquide, ou gazeux. Ce principe permet d'isoler la substance encapsulée du milieu environnant, et la protège de tout facteur extérieur. Les premières publications sur le sujet datent de 1931, et concernent le domaine pharmaceutique [1]. Par la suite, Green *et al.* ont développé et breveté un procédé de microencapsulation aboutissant en 1956 à la mise au point d'un système capsulaire sensible à la pression pour l'application sur le papier autocopiant sans carbone [2]. L'exploitation des travaux de Green *et al.* a permis de montrer le potentiel d'application de cette technique, la présentant comme une alternative pour la protection du principe actif vis-à-vis du milieu extérieur, et la diffusion contrôlée de ce dernier [3]. Depuis, cette technologie a de nombreux intérêts dans le domaine industriel, parmi lesquels l'industrie pharmaceutique, cosmétique [4], agroalimentaire [5], agrochimique, ou encore celle du textile [6]… La microencapsulation permet d'apporter des propriétés par la protection, et/ou la libération d'agents antibactériens, celle des arômes [7], mais aussi dans le masquage du goût des médicaments administrés par voie orale [8].

La littérature scientifique et les brevets recensés dans ce domaine n'ont cessé de croître depuis le milieu des années 70 (Figure III-1) [9-13]. Malgré un faible recul de la progression des parutions de brevets à la fin des années 80, la microencapsulation suscite aujourd'hui de nombreux intérêts marqués par la parution d'études scientifiques importantes (600 articles en 2004), et accompagnés par le développement d'inventions d'intérêt industriel protégées [14].

Appliquée au domaine textile, la microencapsulation accuse un retard par rapport à la croissance forte des développements industriels, mais évolue de la même manière depuis les années 90, marquées par le développement des PCMs. Les applications textiles industrielles de la microencapsulation atteignent une part de 18 % en 2004 par rapport à la part globale des brevets parus pour la microencapsulation tous domaines confondus, marqué par l'apparition sur le marché des textiles intelligents fonctionnalisés (Figure III-1) [15-18].

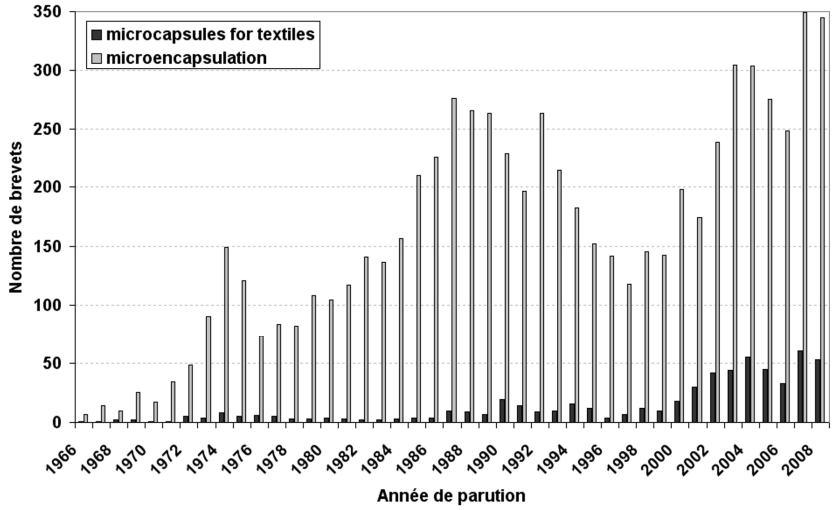


Figure III-1. Evolution du nombre de brevets en fonction du temps selon l'expression « microcapsules for textiles » et « microencapsulation » [19]

III.1.2 Structure, fonctions, et mode d'action des microparticules

La morphologie des microparticules peut être classée en deux catégories selon leur microstructure, c'est-à-dire en fonction de la dispersion du principe actif contenu en leur sein (Figure III-2).

- Les microcapsules, ou structure « cœur-couronne » sont de forme sphérique. Le cœur est composé de la substance active à encapsuler, et la couronne est l'enveloppe solide formée par l'agent encapsulant. De cette façon, chaque microcapsule se comporte comme un système réservoir.
- Les microsphères sont constituées d'un réseau ou matrice polymère dans lequel est dispersée la substance active.

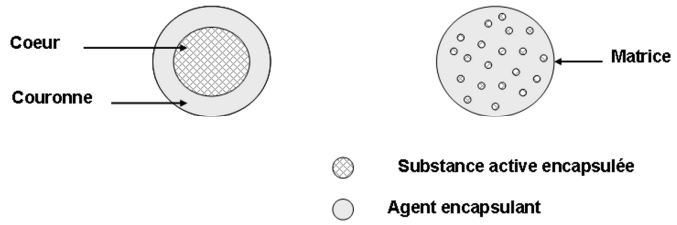


Figure III-2. Type de morphologies de particules obtenues par les procédés d'encapsulation

L'obtention d'une structure mono nucléus, même si elle demeure des plus courantes et des plus recherchées, n'est pas exclusive. Il existe plusieurs formes possibles de microparticules [20].

La nature des produits encapsulés peut être hydrophile ou lipophile et avoir diverses propriétés. De même, le rôle joué par la membrane des microparticules est multiple. Il dépend du mode d'action désiré et du domaine d'application. L'encapsulation est utilisée pour deux types de fonctions : la protection, et la libération de l'actif (Figure III-3).

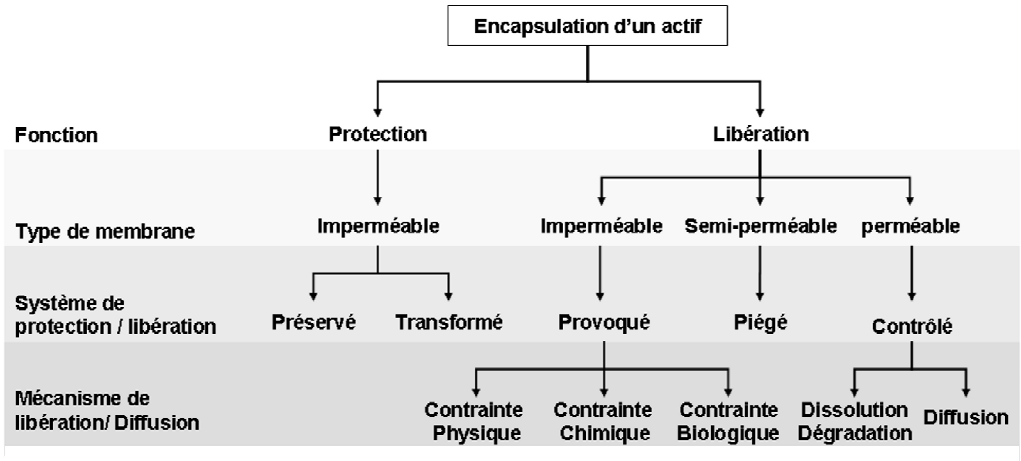


Figure III-3. Fonction et mode d'action de l'encapsulation d'un actif

La protection de l'actif peut avoir plusieurs rôles. D'une part, elle peut préserver un principe actif ou une substance du milieu extérieur lors de la conception d'un produit. La substance encapsulée peut alors sans dégradation subir divers post traitements comme des cuissons, extrusions, stérilisations… La membrane peut également servir d'organe protecteur en réduisant la volatilité de l'actif (gaz), ou éviter sa diffusion (liquide). D'autre part, elle peut « transformer » un liquide en « pseudo-solide ». Lors de l'encapsulation d'un produit liquide, celui-ci est transformé en poudre d'une granulométrie plus ou moins fine, ce qui permet d'agir par exemple sur la masse volumique d'un liquide, ou permet de mélanger deux réactifs sans les faire réagir.

La libération du produit encapsulé peut être obtenue par trois types de mécanismes distincts (Figure III-3). Le premier concerne les systèmes à libération provoquée dans lesquels le contenu est libéré après la rupture de la paroi sous l'effet d'une contrainte physique (mécanique, thermique, rayonnement), chimique (solvant spécifique, pH), ou biologique (enzyme). Le second concerne les systèmes à libération contrôlée ou

prolongée qui induisent la libération de l'actif soit par diffusion à travers la paroi perméable (l'épaisseur et la porosité de la membrane ainsi que la microstructure de la particule influencent le temps de relargage), soit par la dégradation chimique ou enzymatique de la membrane polymère qui devient poreuse et permet la diffusion de l'actif [21]. Enfin, le dernier concerne les systèmes piégés aussi appelés « capsules pièges » ou « microréacteurs » qui sont constitués par des microparticules qui ne relarguent pas leur actif. Ce système se présente sous la forme d'un noyau d'absorbât enrobé par une membrane polymère *semi-perméable* permettant les échanges avec les réactifs du milieu environnant. Ce système est caractérisé par la tenue mécanique et la perméabilité des membranes des capsules. Des applications industrielles possibles comme le piégeage de principes actifs situés à l'extérieur des capsules et absorbés par l'actif encapsulé ont été développées. Frère et Danicher ont mis au point un procédé de complexation d'ions métalliques ou de molécules organiques en vue d'une dépollution d'eaux industrielles ou d'une purification des milieux par élimination sélective d'éléments toxiques et radioactifs [22].

III.1.3 Les différents procédés de microencapsulation

Les procédés peuvent être classés selon trois principes, à savoir mécaniques, chimiques et physico-chimiques (Tableau III-1).

Les procédés mécaniques concernent principalement le domaine agroalimentaire et pharmaceutique, et utilisent en outre comme matériau enrobant les alginates, les dérivés cellulosiques, les dérivés méthacryliques, ou la gélatine.

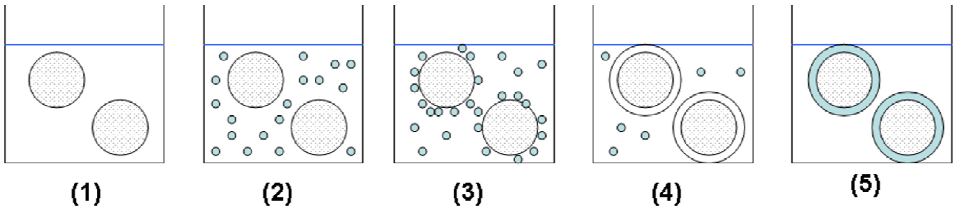
Les procédés chimiques et physico-chimiques, notamment la coacervation, la polymérisation *in situ* et la polymérisation interfaciale sont utilisés dans le domaine textile, et permettent d'encapsuler des composés avec des membranes naturelles (poly (acide lactique)) ou synthétiques (polyamide, polyester, polyuréthane, polyurée).

Tableau III-1. Classification des principaux procédés de microencapsulation

Procédés	Techniques d'encapsulation	Polymères utilisés	Diamètre moyen (µm)
Mécanique	Lit d'air fluidisé	Alginate, dérivés cellulosiques, dérivés méthacryliques	>75
	Spray drying	Colloïdes hydrophiles, dérivés cellulosiques, gélatine	5-500
Chimique	Polymérisation interfaciale	Polyamide, polyester, polyuréthane, polyurée	2-2000
	Polymérisation in situ	Dérivés acryliques et aminoplastes	0,5-1000
Physico-chimique	Coacervation simple	Gélatine, Méthylcellulose, pectine, PVA, acétophtalate de sodium	2-1200
	Coacervation complexe	Gélatine/ gomme arabique, gélatine/ acide polyacrylique, gélatine/ alginate de sodium	2-1200
	Hot melt (Gélification thermique)	Cire de carnauba	0,5-500
	Evaporation de solvant	Poly (acide lactique), poly (acide glycolique), polystyrène, poly (méthacrylate de méthyle), ethylcellulose	0,5-1000

III.1.3.1 Procédé physico-chimique

La technique de coacervation s'applique à des solutions colloïdales de substances macromoléculaires et désigne le changement de solubilité des solutions de colloïdes (Figure III-4).



(1) Dispersion du Principe actif dans la solution de polymère
(2) Formation du coacervat ou séparation de phase
(3) Dépôt du coacervat
(4) Formation d'un enrobage continu
(5) Solidification de la membrane

Figure III-4. Procédé d'encapsulation par coacervation

Cette technique nécessite la coacervation d'un ou de plusieurs polymères (respectivement nommés coacervation simple ou complexe) par séparation de phase. Elle peut être provoquée par un changement de conditions physico-chimiques (pH…), par l'addition d'un non-solvant, ou celle d'un polymère incompatible. Finalement, la membrane est consolidée par le retrait complet du solvant, ou par réticulation des chaînes polymères issues du coacervat (étape 4 et 5). L'ensemble des polymères, solvants, et agents de coacervation les plus couramment utilisés sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Polymères, solvants et agents de coacervation couramment employés dans les méthodes d'encapsulation par coacervation

Polymère	Solvant	Agent de coacervation
Gélatine	Eau	Ethanol, électrolytes à base de Na^+, K^+, NH_4^+
Méthylcellulose	Eau	Acétone, électrolytes
Pectine	Eau	Isopropanol
Alcool polyvynilique (PVA)	Eau	Propanol
Acétophtalate de cellulose	Eau	Di-sodium hydrogénophosphate
Ethylcellulose	Dichlorométhane	Addition d'un non-solvant (n-hexane)
Carboxymethylcellulose et poly(d,1-acide lactique)	Acétate d'éthyle	Addition d'un non-solvant, ether ethylique
Nitrate de cellulose	Ether	Coacervation interfaciale induite par la nature aqueuse du produit encapsulé
Polyethylène-co-acétate de vinyle	Toluène chaud	Addition d'un polymère incompatible (polybutadiene, polyméthylsiloxane) et abaissement de la température

III.1.3.2 Procédés chimiques

Les procédés chimiques se différencient des procédés physico-chimiques et mécaniques par la formation *in situ* de la membrane polymère en utilisant des monomères, pré-polymères et oligomères. Deux types de techniques basés sur les procédés chimiques se distinguent, la technique de polymérisation interfaciale et la polymérisation *in situ* (Tableau III-1).

III.1.3.2.1 Technique de polymérisation interfaciale

La technique de polymérisation interfaciale (PI) simple à mettre en œuvre et très répandue est la combinaison d'une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E) et d'une réaction chimique entre deux réactifs à l'interface entre la phase continue et dispersée. En règle générale, l'un des solvants du système est l'eau [30]. La phase dispersée contient un solvant X, un monomère A et le principe actif (Figure III-5). Elle peut être soit lipophile ou hydrophile. La phase continue est constituée d'un solvant Y et d'un monomère B. Au départ, l'émulsion se fait sans le monomère B, introduit une fois l'émulsion stabilisée : la réaction de polymérisation s'amorce.

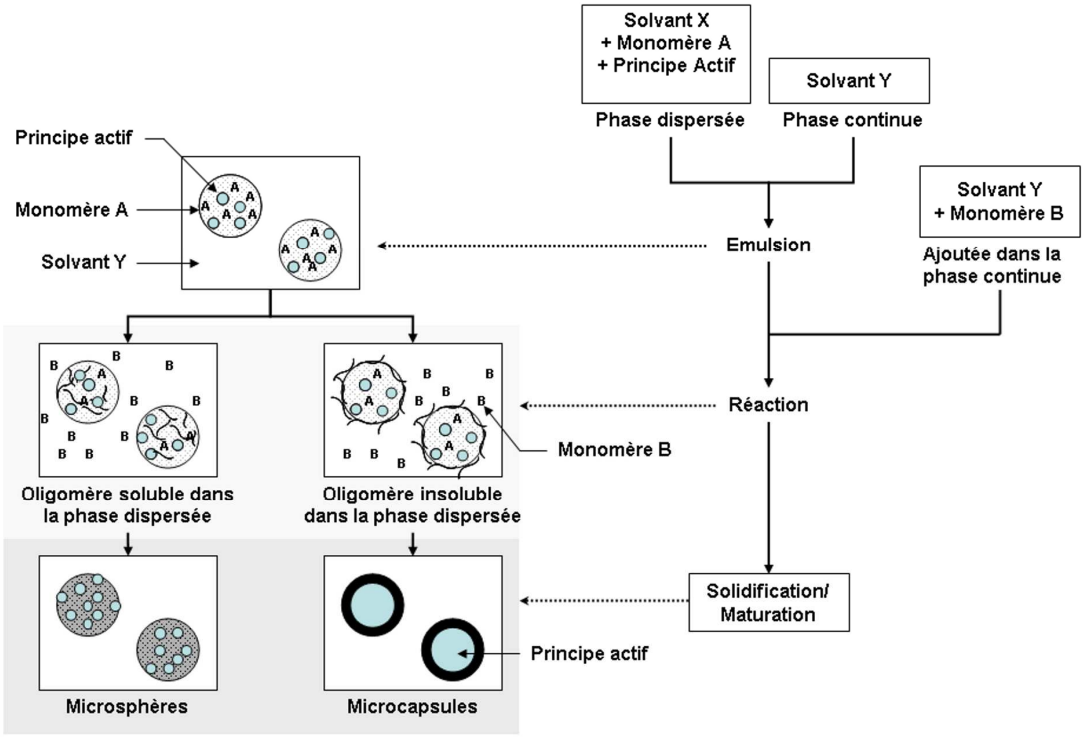


Figure III-5. Schéma de principe et mécanisme de formation des microparticules par polymérisation interfaciale [10]

Dans les conditions idéales où chacun des monomères est présent dans une seule des deux phases (coefficients de partage égaux à 0 ou 1), la réaction de polymérisation débute à l'interface et forme la première pellicule protectrice de microparticules appelée membrane primaire. Ensuite, par diffusion des monomères à travers cette pellicule, la réaction de polymérisation se poursuit et permet de consolider la membrane. En pratique, il existe un coefficient de partage des

monomères entre les deux phases. Des oligomères se forment à l'interface ou à l'intérieur des gouttelettes, en fonction de leur solubilité, et génèrent l'obtention de microsphères ou de microcapsules (Figure III-5).

Si les oligomères formés sont solubles dans les gouttelettes, ils s'y développent jusqu'à former une matrice polymère solide formant des microsphères. Si les oligomères sont insolubles dans les gouttelettes, ils précipitent à l'interface de la particule dispersée et forment une membrane protectrice conduisant à la formation de microcapsules.

Deux types de réactions chimiques existent en fonction des réactifs : la polycondensation et la polyaddition (Tableau III-3).

Tableau III-3. Nature des polymères synthétisés par polymérisation interfaciale

Monomère phase aqueuse	Monomère phase organique	Polymère formé	Type de réaction
Diamine	Dichlorure d'acyle	Polyamide	Polycondensation
Diphénol	Dichlorure d'acyle	polyester	Polycondensation
Diamine	Dichloroformate	Polyuréthane	Polycondensation
Diol	Diisocyanate	Polyuréthane	Polyaddition
Diamine	Diisocyanate	Polyurée	Polyaddition
Monomère formé in situ (amine primaire)	Diisocyanate	Polyurée	Polyaddition + Polycondensation

Les exemples de commercialisation sont relativement nombreux. Dans le domaine phytosanitaire (insecticides, herbicides, fongicides) les actifs sont encapsulés avec des membranes polyamides, polyurée, et polyuréthane, ce qui permet pour l'ensemble des produits d'avoir une toxicité et une volatilité relativement réduite, ainsi qu'une durée de vie améliorée [31].

De plus, cette technique développée industriellement permet l'obtention de particules relativement petites, à savoir d'un diamètre moyen compris entre 10 et 30 µm. La membrane polymère représente 5 à 15 % de la masse totale (cas de la microcapsule), ce qui lui permet une haut taux d'encapsulation, et une porosité

ajustable pour optimiser la diffusion de la matière active. C'est ainsi, que Laguecir *et al*. ont conçu à partir de ce procédé un système d'encapsulation piégeant l'actif en son sein, et permettant la diffusion de l'eau au travers de la membrane polyamide [32].

III.1.3.2.2 Technique de polymérisation *in situ*

La polymérisation *in situ* se différencie de la polymérisation interfaciale par le fait que seule une phase contient le ou les monomères susceptibles de réagir à l'interface pour former la membrane polymère. Généralement, un monomère, le plus souvent vinylique ou acrylique tel que le styrène ou le méthacrylate de méthyle est solubilisé dans la substance à encapsuler en présence d'un amorceur organosoluble. Cette solution est émulsifiée dans l'eau à l'aide d'un tensioactif approprié. La polymérisation étant amorcée, le polymère résultant qui doit être incompatible avec l'eau, et plus hydrophile que l'actif à encapsuler, peut alors se déposer à l'interface phase organique/ phase aqueuse pour former la couronne de la particule. Pour la consolider, un réticulant comme le divinylbenzene peut être utilisé avec le styrène comme co-monomère. Cette méthode permet généralement l'obtention de systèmes matriciels.

Des systèmes particuliers, le plus souvent classés parmi les procédés d'encapsulation *in situ*, sont les méthodes d'encapsulation basées sur l'utilisation de pré-polymères solubles dans l'eau. Ces systèmes font intervenir des pré-condensats de formaldéhyde et d'urée ou de formaldéhyde et de mélamine. La précipitation de ces pré-condensats solubles dans l'eau est induite par chauffage en milieu acide ou catalysée par des sels ($MgCl_2$).

III.1.4 Objectifs et procédé de microencapsulation envisagé

Le choix d'un procédé de microencapsulation doit répondre à un certain nombre de critères imposés par l'utilisation des particules. Cette utilisation est directement reliée aux caractéristiques et propriétés de celles-ci (distribution en taille et géométrie des microparticules ; épaisseur, structure et nature chimique de la membrane ; nature du principe actif encapsulé ; mode de libération de la substance active).

L'un des objectif de ce travail est d'encapsuler le xylitol avec une membrane permettant à la fois de le protéger des agressions extérieures (thermiques, mécaniques, intempéries), sans obstruer le transfert d'humidité afin d'activer par dissolution de l'actif, en empêchant celui-ci de migrer vers l'extérieur. Ainsi, seul le système « piège », ou « microréacteurs » composés à partir d'une membrane semi-perméable peut convenir à ces attentes.

Parmi l'ensemble des systèmes semi-perméables, l'extraction liquide-liquide est particulièrement intéressante. Dans la littérature, les premières études sur l'encapsulation d'un matériau « extractant » ont été réalisées par Watarai *et al.* par polycondensation interfaciale des capsules en polyamide d'une taille comprise entre 1 et 3 µm. Ce n'est qu'à partir de 1994 que Ni *et al.* créèrent un système « extractant » à partir d'une membrane polyurée et comprenant une taille moyenne de 200 µm [49-50]. Parmi l'ensemble des procédés proposés, la maîtrise de la porosité est un élément clé. En général, deux types de polymères sont utilisés pour contrôler les propriétés semi-perméables des membranes de microcapsules par P.I., i.e. le polyuréthane et le polyamide [34-40]. Le polyuréthane est formé par la réaction entre un polyisocyanate et un polyol, alors que le polyamide se forme à partir d'une polyamine et d'un polychlorure d'acyle (Tableau III-3). Notre étude considère l'encapsulation d'un composé hydrosoluble faisant partie de la famille des polyols. Ainsi, la polymérisation interfaciale d'une émulsion E/H entre polyol et isocyanate et visant à la formation du polyuréthane semble la solution la plus adéquate. En pratique, il existe un procédé chimique de polymérisation interfaciale entre l'eau et les isocyanates (Tableau III-3): en chauffant, les isocyanates sont partiellement hydrolysés à l'interface des phases organiques/ aqueuses et visent à la formation d'une couronne polyurée [48]. Ainsi, le polyol solubilisé contenu à l'intérieur de la phase aqueuse est susceptible de rentrer en compétition avec les molécules d'eau lors de la rencontre de celles-ci avec les groupements isocyanates pour former un réseau poly (urée-uréthane).

III.2 Mécanisme de formation de microparticules par polymérisation interfaciale d'un composé hydrosoluble en dispersion inverse

Parmi l'ensemble des techniques, la polymérisation interfaciale présente un certain nombre d'avantage pour la conception de microparticules « pièges » contenant l'actif hydrosoluble. Dans la littérature, ce procédé est souvent décrit comme une technologie tout-en-un, où l'étape d'émulsion et la polymérisation se déroulent dans le même réacteur [49]. Ces deux étapes requièrent néanmoins des conditions thermodynamiques et cinétiques différentes.

III.2.1 Les principes de l'émulsion

Cette étape est qualifiée de limitante car elle conditionne l'obtention de particules, agissant sur leur taille et leur distribution. D'une manière générale, une émulsion se définit comme un système stable de deux fluides non miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes.
La formation d'une émulsion nécessite la présence d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Il est apporté de l'énergie dans ce système diphasique par l'intermédiaire d'un émulsificateur (paramètres physiques), ce qui engendre des forces motrices et provoque la dispersion et le cisaillement de la phase dispersée par son fractionnement. La stabilité du système est assurée par l'ajout d'émulsifiants qui engendrent des forces résistantes et tendent à maintenir la forme des gouttelettes. D'une part, l'émulsion est influencée par les paramètres physiques tels que les outils de dispersion (matériel d'agitation, vitesse…), le rapport volumique des deux phases, et la viscosité de celles-ci. D'autre part, elle est influencée par les paramètres chimiques tels que la présence de tensioactifs, et la composition chimique des phases [50-51].

III.2.1.1 Les tensioactifs

Les tensioactifs utilisés pour stabiliser la dispersion agissent de deux manières. Ils réduisent la tension interfaciale entre les deux phases assurant la stabilité de la phase dispersée à l'état de gouttelettes dans la phase continue, et ils créent une barrière électrostatique et/ou stérique grâce à leur adsorption à l'interface, limitant la coalescence des gouttelettes et contribuant ainsi à obtenir une distribution en taille étroite. Ces molécules, constituées d'une ou plusieurs parties hydrophiles associées

à une ou plusieurs parties hydrophobes aussi dites amphiphiles, viennent se placer à l'interface de la dispersion des gouttelettes et abaissent la tension de surface. Les tensioactifs sont caractérisés par leur Balance Hydrophile-Lipophile (HLB), qui est l'expression de l'importance relative de la partie hydrophile et lipophile de ces molécules. Ainsi, un tensioactif lipophile a une faible HLB, alors qu'un tensioactif hydrophile possède une forte valeur de HLB. Pour une dispersion inverse, il est admis un tensioactif de HLB s'échelonnant de 3 à 8 [52-53].

III.2.1.2 Stabilité de l'émulsion

La stabilité de l'émulsion dépend essentiellement de l'état de rapprochement des particules dispersées. Plus la distance les séparant est grande, plus leur énergie libre est élevée. Cet éloignement est marqué par les forces stériques et/ ou électrostatiques. Plusieurs mécanismes peuvent causer l'instabilité physique de l'émulsion en système inverse, à savoir la floculation, la sédimentation, la coalescence, et le mûrissement d'Ostwald (Figure III-6).

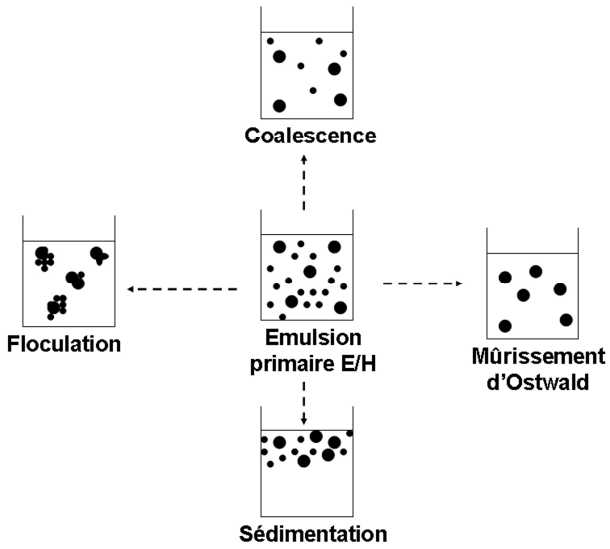


Figure III-6. Mécanisme à l'origine de l'instabilité d'une émulsion E/H

La floculation est causée par l'agrégation des gouttelettes, sans pour autant qu'elles ne se mélangent. Ainsi, il est possible de reformer l'émulsion par un apport énergétique moindre que celui ayant servi à former l'émulsion E/H.

La sédimentation, ou à l'inverse le crémage, sont réversibles, et considérés comme la seconde étape de la floculation. La formule de Stockes qui régit la perte de l'homogénéité de l'émulsion (Eq. III-1) indique que ce mécanisme est directement lié à la différence de densité entre les deux phases par la vitesse de perte d'homogénéité V ($m.s^{-1}$).

$$V = \frac{2.g.r^2 \Delta\rho}{9\eta} \qquad \text{Eq. III-1}$$

Où g est l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), r le rayon des gouttelettes (m), Δρ la différence des masses volumiques entre la phase dispersante et dispersée ($kg.m^{-3}$), et η la viscosité du milieu continu (Pa.s).

Ainsi, ce mécanisme peut être limité en s'assurant de l'obtention d'une émulsion fine, et en travaillant avec un rapport des densités proche de 1.

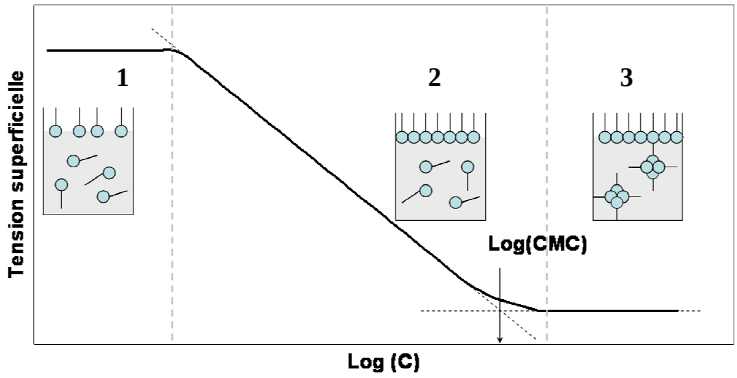
La coalescence est liée à la diminution de l'énergie libre du système. Elle se compose de deux étapes. La première correspond au rapprochement des gouttes. La deuxième consiste en un amincissement des membranes dispersantes jusqu'à l'éclatement, permettant la fusion des gouttes. Une augmentation du temps d'emulsification limite la coalescence et diminue le diamètre moyen [54].

Le mûrissement d'Ostwald correspond à la diffusion des petites gouttes non stabilisées dans les plus grosses sans augmenter le diamètre moyen. L'action du mécanisme d'Ostwald dépend alors de la taille, de la polydispersité de l'émulsion et de la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue. L'ajout d'un cotensioactif ou d'un agent hydrophobe limite ce phénomène [55].

III.2.1.3 Influence des paramètres physico-chimiques

Les gouttelettes d'une émulsion sont constamment en mouvement via l'apport d'énergie. Les tensioactifs présentent un comportement particulier en solution, pouvant modifier les propriétés physico-chimiques du milieu. A basse concentration, les molécules s'orientent à l'interface en fonction de la nature de la phase liquide, et au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, il y a formation d'une monocouche puis association de ces molécules de façon à minimiser la

surface de contact entre leurs parties hydrophiles et hydrophobes. La structure issue de ce comportement est appelée micelle, et la concentration à laquelle ce phénomène est observable par la mesure de la tension superficielle est nommée concentration micellaire critique CMC (Figure III-7). En général, la concentration en tensioactif doit être supérieure à celle à la CMC. Lorsque la surface des gouttelettes devient saturée, le reste des tensioactifs se retrouve dispersé dans la phase aqueuse sous forme de micelles. Ainsi une trop faible concentration entraine une déstabilisation du système et la formation d'agrégats essentiellement dues à une polymérisation anarchique [56], alors qu'à l'inverse, une trop grande quantité risque de générer des réactions secondaires lors de la microencapsulation [57-58].



1 Tensioactif en solution et absorbé à l'interface eau/air

2 Saturation de l'interface eau/air par le tensioactif

3 Apparition des micelles de tensioactif

Figure III-7. Variation de la tension superficielle d'une solution fonction de sa concentration en tensioactif organosoluble

Au niveau des paramètres des deux phases de l'émulsion, la variation de la densité (cf. mûrissement d'Ostwald) et de la viscosité des phases influencent la taille et la distribution en taille des microparticules. Maa *et al.* ont mis en évidence l'influence de la viscosité de la phase continue et de la phase dispersée sur la taille des gouttelettes d'une émulsion E/H. [59-61]. L'augmentation de la viscosité de la phase organique continue prolonge la période de transition avant que les gouttelettes n'atteignent une taille d'équilibre. De la même façon, l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse dispersée tend à augmenter la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion. Le rapport des viscosités R (Eq. III-2) permet d'estimer la distribution de taille de ces gouttelettes.

$$R = \frac{\eta_d}{\eta_c}$$ Eq. III-2

Où η_d et η_c sont les viscosités respectivement des phases dispersées et continues. La déformation d'une goutte dans un écoulement à cisaillement peut être estimée par R (Figure III-8). Pour des valeurs faibles de R, la goutte en forme d'ellipse se positionne parallèlement aux lignes de courant, et donne une distribution bimodale. Pour une valeur proche de un, la goutte prend la forme d'une haltère avant de se séparer en gouttelettes satellites de distribution monomodale. Pour une valeur de R supérieure à dix, il est difficile d'obtenir le fractionnement. En jouant sur les paramètres environnementaux, il est possible de faire varier les viscosités. Ainsi, le mécanisme de fractionnement de l'émulsion d'un système biphasique est différent selon les conditions appliquées. La température tend à diminuer le caractère visqueux des liquides, ce qui implique une modification de R.

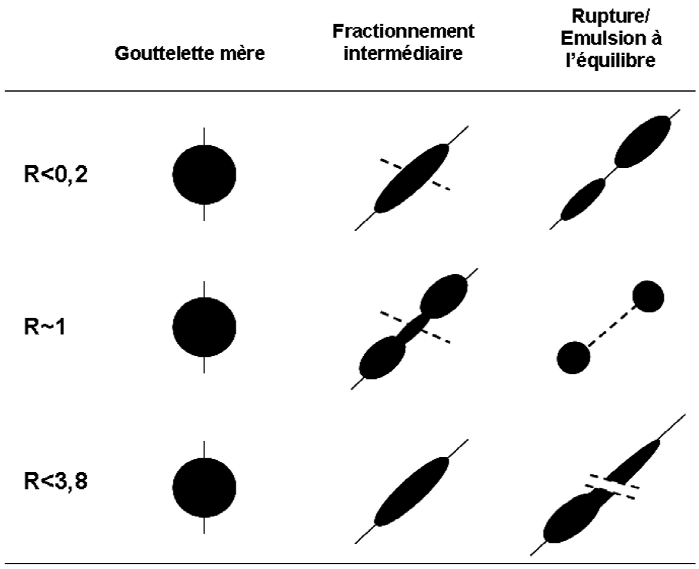


Figure III-8. Mécanisme de fractionnement d'une gouttelette « mère » soumise aux contraintes entrainées par un écoulement à cisaillement rotor-stator en fonction de R [62]

III.2.1.4 Influence des paramètres physiques

Les forces à l'origine de la rupture des gouttelettes dépendent directement de l'énergie introduite par unité de masse de la phase à disperser. L'augmentation de la vitesse de rotation ou de la taille du système d'agitation induit une augmentation de l'énergie, et par conséquent réduit la taille des gouttelettes de l'émulsion. La distribution en taille des gouttelettes dépend de la distribution des forces motrices à travers le mélange en suspension. Ainsi, plus la distribution des forces est uniforme, plus la distribution en taille des gouttelettes est étroite [60-63].

L'emulsification peut être obtenue à partir d'appareillages aux principes très variés. A l'échelle laboratoire, trois types d'appareils se distinguent : les mobiles d'agitation, les homogénéisateurs et les sonicateurs. Les mobiles (ou pale) d'agitation ont des vitesses variant de 300 à 2000 tours.min^{-1}, alors que les mélangeurs type homogénéisateur rotor-stator dentelé (type Ultra turrax IKA) atteignent des vitesses allant de 6500 à 24000 tours.min^{-1} (Figure III-9). Le sonicateur transforme une énergie électrique en énergie mécanique par le biais d'ultrasons. Par rapport aux mélangeurs simples d'agitation à mouvements axiaux de formes variées, les homogénéisateurs rotor-stator grâce à leur configuration et leur vitesse de rotation beaucoup plus élevée permettent d'obtenir des microparticules avec un diamètre moyen plus faible (inférieur à 50 µm) [51]. Les sonicateurs, quant à eux, sont des outils plus marginaux utilisés à l'échelle nanométrique.

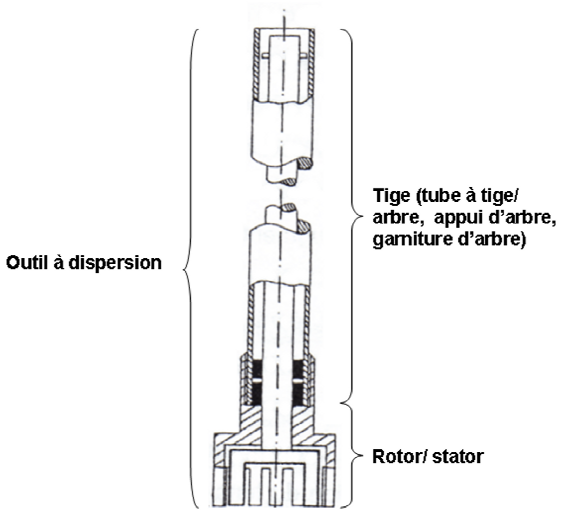


Figure III-9. Coupe transversale d'un homogénéisateur rotor-stator dentelé

La proportion volumique des phases, ou le rapport volumique R_{Vol} (Eq. III-3), influence la distribution énergétique nécessaire au mécanisme de fractionnement des gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue.

$$R_{Vol.} = \frac{V_d}{V_c} \qquad \text{Eq. III-3}$$

Avec R_{Vol} compris entre 0,1 et 0,5, aucune variation de la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion n'est observée. Seul le temps pour atteindre ce stade d'équilibre augmente. De même avec R_{vol} fixe, sa diminution par l'augmentation du volume de la phase dispersée n'influence pas la taille mais le temps de transition [61].

III.2.2 Etape de formation de la membrane par polymérisation interfaciale

III.2.2.1 Généralités

Dans un système matriciel, les monomères réagissent à l'interface des gouttelettes et les oligomères formés s'accumulent dans la phase dispersée jusqu'à la formation d'une matrice polymère solide. Le cas des systèmes cœur-couronne présenté Figure III-10 est plus complexe [65]. La vitesse de réaction chimique de polymérisation est souvent très grande et la formation d'une première paroi est quasiment instantanée, entrainant la première chute de concentration en monomère B présent dans le solvant Y. En revanche, l'obtention d'une seconde paroi, épaisse et rigide est beaucoup plus lente. Ceci s'observe par la deuxième chute de concentration en monomère B. La vitesse de la réaction est souvent limitée par la diffusion des monomères à travers la paroi primaire.

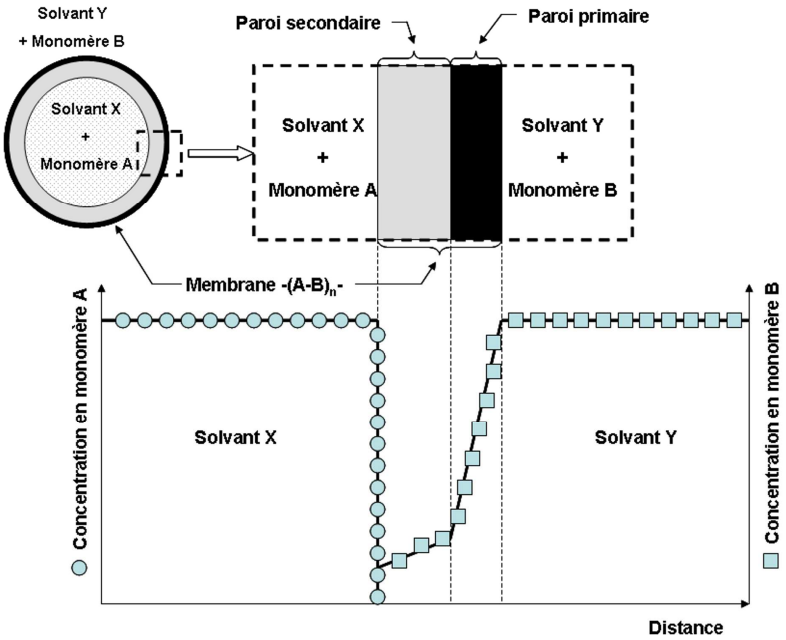


Figure III-10. Représentation schématique simplifiée de la constitution de la paroi d'une microcapsule, et évolution des concentrations en monomères lors de la polymérisation interfaciale

On parle de la formation de deux parois distinctes, l'une primaire, fine et spontanée, l'autre secondaire plus épaisse et de formation lente (Figure III-11). Il a été montré, sur polyamide et sur polyuréthane, que la membrane primaire est dense alors que la membrane secondaire est beaucoup plus poreuse au fur et à mesure de sa progression [65-67].

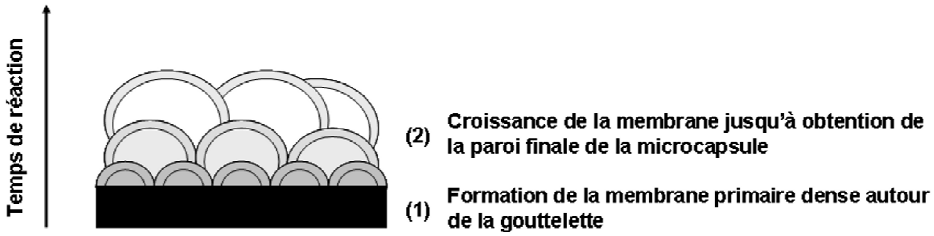


Figure III-11. Mécanisme de formation de la membrane des microcapsules par polymérisation interfaciale

D'une manière générale, la cinétique de réaction dépend de la nature chimique des monomères, mais aussi de la nature du solvant organique et de la diffusion des réactifs. L'ajout des réactifs dans la phase continue et la formation d'oligomères plus ou moins solubles modifient les paramètres d'émulsion, notamment par

l'augmentation de la viscosité des phases. Le mécanisme de formation de ce type de structure s'explique par la diffusion de la phase continue à travers la paroi dense pour former sur la surface interne des alvéoles dans la phase dispersée (Figure III-11). Une paroi se forme à cette nouvelle interface, et de nouvelles gouttelettes de phase continue plus grosses se forment de nouveau à l'interface avant de se solidifier. La localisation de la réaction dépend des coefficients de partage des monomères entre les deux phases. La réaction commence là où le produit des concentrations de monomères est le plus élevé [68]. Un ajout progressif du monomère contenu dans la phase continue favorise la formation de la membrane vers l'intérieur.

III.2.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques

Le procédé de formation de la membrane des microparticules est contrôlé par un certain nombre de facteurs propres aux conditions de synthèse parmi lesquels les réactifs, le milieu réactionnel, et les produits formés.

La masse molaire des monomères utilisés influence la diffusion au travers de la paroi primaire très peu poreuse. D'autres paramètres, comme les concentrations et les coefficients de partage des monomères influencent les propriétés de la membrane. Le choix des monomères constitutifs de la membrane interfère au fur et à mesure de la polymérisation sur les propriétés physico-chimiques et a une incidence sur le mécanisme de formation de celle-ci. La vitesse de diffusion du monomère vers le site de réaction situé à l'interface dépend de la concentration des réactifs dans chacune des phases [83].

Le milieu réactionnel, plus particulièrement les propriétés physico-chimiques des solvants du système diphasique influence la cinétique de la réaction de polymérisation. En dispersion inverse avec l'eau comme solvant de la phase dispersée, le solvant organique a une influence directe sur différents éléments de la réaction, comme la tension de surface [80], le coefficient de partage et la vitesse de diffusion des réactifs [81]. La viscosité de la phase continue doit être moins visqueuse que la phase à disperser, de manière à pénétrer préférentiellement dans

la membrane en formation. Les paramètres de viscosités peuvent être ajustés par modification de la température, de la concentration en monomère et en tensioactif.
Les produits formés lors de la polymérisation influencent les propriétés de la membrane. Dans le cas des microcapsules, la structure chimique et cristalline du polymère (paroi primaire) modifie les propriétés de transfert des réactifs lors de la croissance de la membrane créée à l'interface [10, 67, 70].

III.3 Application à un système poly (urée-uréthane)

III.3.1 Schéma réactionnel

La connaissance du mécanisme de formation de la membrane, ainsi que la réaction de polymérisation qui se produit lors de la synthèse permet de contrôler la morphologie des particules, ainsi que les propriétés physico-chimique de celles-ci [71-73]. Diverses études ont montré que les réactions de polycondensation se produisent principalement dans la phase organique [74]. Le mécanisme de la polycondensation du polyisocyanate à l'interface des gouttelettes peut être illustré par le mécanisme de réaction Figure III-12. Dans la première réaction (1), les monomères représentés par des diisocyanates « OCN=R=NCO » (fonctionnalité égale à 2) peuvent être lentement hydrolysés à l'interface aboutissant à la formation instable d'un groupe aminoacide. Ce dernier se dissocie en une amine terminale et produisant du dioxyde de carbone « CO_2 ». Cette réaction qui se réalise à l'interface de la phase organique dépend principalement de la diffusion des molécules d'eau dans le milieu ou au travers du réseau polymère formé. Le dégagement de « CO_2 » au cours de la formation de la membrane contribue à augmenter la porosité des particules. La fonction terminale amine créée à la fin de la réaction (1) réagit avec une fonction isocyanate «-N=C=O» pour former une liaison urée. Ensuite, les fonctions isocyanates réagissent avec les groupes hydroxyles du polyol « HO-R'-OH » pour former une liaison uréthane aboutissant à la formation du polyuréthane (3). Les liaisons hydroxyles primaires sont prépondérantes pour la réaction de polycondensation avec les groupements isocyanates, sachant que les polyisocyanates peuvent intervenir sur les fonctions hydroxyles afin de réticuler la membrane (celles-ci n'étant pas présentes Figure III-12). D'autres réactions peuvent intervenir pendant la croissance de la membrane, comme la réaction entre un

groupement isocyanate et une liaison uréthane ou urée résultant respectivement en la formation d'un allophanate ou d'un biuret, ce qui peut créer des ponts entre les chaînes polyuréthane et polyurée aboutissant à la formation du réseau poly (urée-uréthane).

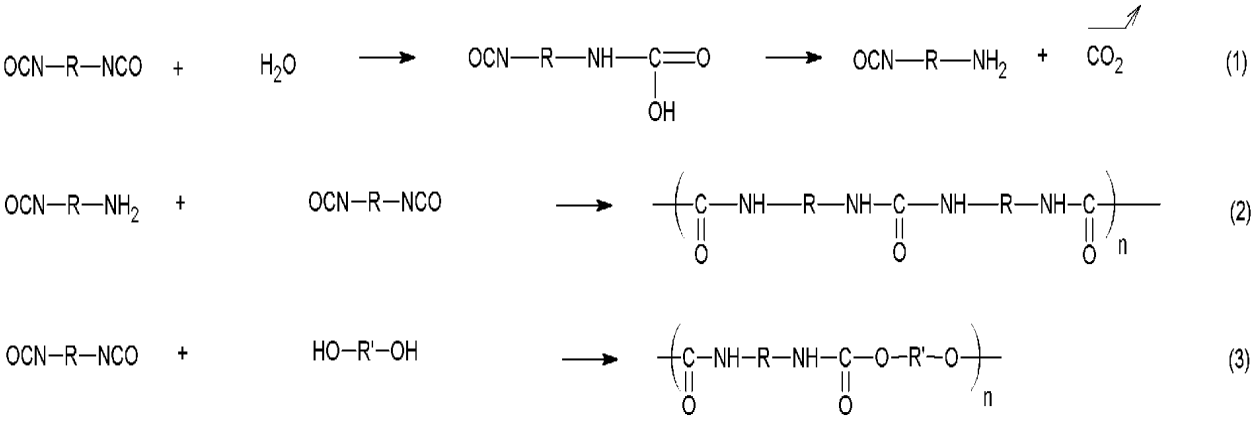


Figure III-12. Réaction de polycondensation et polyaddition entre un diisocyanate, un diol, et l'eau

III.3.2 Contrôle des propriétés physico-chimiques de la membrane

III.3.2.1 Perméabilité

Plusieurs caractéristiques physico-chimiques de la membrane déterminent sa perméabilité, à savoir la porosité, l'épaisseur, la cristallinité, et le caractère réticulé du polymère constitutif. Ces caractéristiques dépendent de divers facteurs interdépendants dont le principal est le choix des monomères constituant la membrane poly (urée-uréthane).

La diffusion de molécules dans un polymère se produit exclusivement dans les zones amorphes non réticulées. Plus le taux de cristallinité d'un polymère est élevé, plus la membrane est imperméable. Cela a été vérifié pour des microparticules à membrane polyamide et polyurée obtenues par polymérisation interfaciale [67-70]. Si le polymère issu de monomères avec deux fonctions réactives présente un caractère amorphe, une solution pour diminuer la perméabilité du polymère consiste à utiliser des monomères multifonctionnels ou un plastifiant afin de réticuler le polymère amorphe. L'augmentation du nombre de fonctions réactives par monomère ou la diminution de la masse molaire des monomères au moins trifonctionnels permet d'augmenter le degré de réticulation du polymère. Plus il est important, plus le maillage du réseau tridimensionnel sera serré et moins la membrane sera perméable

[67]. L'eau est un bon agent réticulant pour la membrane poly (urée-uréthane), créant des nœuds et diminuant la perméabilité de la membrane [72]. En revanche, la réticulation d'un polymère cristallin a tendance à augmenter sa perméabilité, car celle-ci empêche la formation des phases cristallines [75-76].
L'épaisseur et la porosité de la membrane sont des caractéristiques déterminantes. L'utilisation de monomères de forte masse molaire augmente l'épaisseur de la membrane et diminue sa porosité [67]. Des monomères de faible masse molaire strictement bifonctionnels aboutissent à un polymère linéaire pouvant avoir un caractère fortement cristallin, donc imperméable. Or, ce polymère est aussi beaucoup plus poreux donc finalement plus perméable qu'un polymère réticulé, synthétisé également avec des monomères de faible masse molaire [67]. En particulier pour les systèmes poly (urée-uréthane), plus la masse molaire du diol utilisée est importante, plus la membrane est épaisse et moins elle est poreuse [84]. La vitesse de précipitation des oligomères apparaissant à l'interface des gouttelettes joue également un rôle sur la porosité et l'épaisseur de la membrane [85]. Plus la vitesse de précipitation est élevée, plus la membrane est poreuse [86]. Cette vitesse de précipitation est liée à deux paramètres, la solvatation des chaines d'oligomères par les deux phases, et la vitesse de polymérisation. Cette dernière augmente avec celle de la polymérisation, dépendant de nombreux facteurs physiques (température de synthèse…) et physico-chimiques (réactivité et concentration des monomères…).

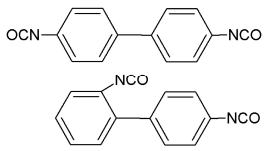
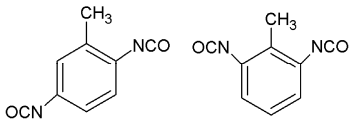
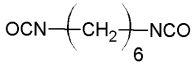
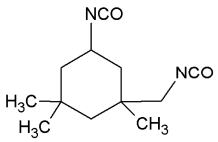
III.3.2.2 Propriétés mécaniques

La perméabilité exprimée par l'équilibre entre la porosité et l'épaisseur est prépondérante pour jouer sur le caractère perméable de la membrane. Néanmoins, une membrane peu épaisse et très poreuse est peu solide mécaniquement. Ces propriétés mécaniques sont d'abord dépendantes de la taille des microcapsules et des propriétés physico-chimiques des monomères. Plusieurs études ont montré que plus les microparticules sont petites, meilleure est leur résistance mécanique [44, 77-79]. La résistance des membranes poly (urée-uréthane) peut être améliorée en ajoutant un agent réticulant ou en utilisant des monomères de plus haute masse molaire. En particulier, plus la masse molaire du polyol est importante (apport de segment souple) moins le polymère est fragile. Les membranes poly (urée-uréthane)

synthétisées à la fois à partir de diisocyanate, de diol de forte masse molaire (allant de 500 $g.mol^{-1}$ à 5000 $g.mol^{-1}$) et d'allongeurs de chaines (polyols de masse molaire faible) sont constituées de séquences souples (diisocyanate et polyols de forte masse molaire), et de séquences rigides (diisocyanate et polyols de faible masse molaire). Selon la nature des monomères, les séquences souples et /ou rigides s'organisent et forment les phases souples et rigides à l'origine du caractère élastomère de la membrane [18].

Les principaux polyisocyanates utilisés pour la synthèse de microparticules poly (urée-uréthane) sont le méthylène diisocyanate modifié (MDI), le toluène diisocyanate (TDI), l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI), et l'isophorone diisocyanate (IPDI) (Tableau III-4).

Tableau III-4. Caractéristiques des principaux polyisocyanates utilisés pour la formation des membranes

Nom	Formule	Masse molaire (g.mol-1)	Densité	Fonctionnalité f
MDI		250,25	1,2	2 - 3 (mélange de pré-polymère du MDI)
TDI		174,15	1,2	2
HMDI		168,2	1,05	2- 3 (mélange de pré-polymère du HMDI)
IPDI		222,3	1,06	2

Lukaszczyk *et al.* ont observé que le MDI est le plus intéressant lors de la polymérisation interfaciale E/H, notamment car le réseau polymère associé est d'autant plus rigide et hydrophobe qu'avec l'emploi des autres polyisocyanates [75]. Cette particularité s'explique par le fait que les diisocyanates présentant des noyaux

aromatiques donnent naissance à une membrane plus rigide et solide qu'un polyisocyanate aliphatique [87].

III.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été présenté les généralités concernant le domaine de la microencapsulation, d'une part en montrant les différentes structures et les multiples rôles de celles-ci, et d'autre part en présentant les divers procédés qui aboutissent à l'obtention de microparticules renfermant un principe actif. Sachant que l'objectif de notre étude est d'encapsuler un principe actif hydrosoluble, le choix du procédé de microencapsulation s'est porté sur la polymérisation interfaciale en système inverse. Il a été abordé le mécanisme de formation de la membrane, et l'influence des paramètres physiques et physico-chimiques sur celle-ci. Compte tenu des propriétés particulières de l'actif polyol, et de la volonté d'obtenir une membrane *semi-perméable*, l'application à un système poly (urée-uréthane) s'est retrouvé être une solution intéressante. Ainsi, on s'est intéressé à observer l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés de perméabilité et les propriétés mécaniques de la membrane. Celles-ci sont principalement influencées par le type de monomères utilisés. L'augmentation de la masse molaire des monomères augmente l'épaisseur, diminue la porosité, et rend le polymère plus souple. De la même manière l'augmentation du nombre de fonctions réactives des monomères tend à diminuer la perméabilité et augmente la solidité des membranes.

Afin de pouvoir présenter une membrane suffisamment résistante, notre choix s'est porté sur le mélange d'isomères du MDI, le méthylène diphényle 2,4-diisocyanate et le méthylène diphényle 4,4-diisocyanate (Tableau III-4).

Références bibliographique

[1] Microparticule systems for the delivery of proteins and vaccines, drugs and the pharmaceutical sciences, ed. S. Cohen & H. Bernstein, 77, 1996, pp. 62-70

[2] B.K. Green, L. Schleicher, Coating of microscopic hydrophilic complex colloid rupturable capsules containing printing fluid, US Patent 2730456, 1956

[3] R. Arshady, Microspheres, microcapsules and liposomes : general concepts and criteria- Volume 1: Preparation & Chemical Applications, Ed. R. Arshady, Citus Books, 1999, pp. 577-694

[4] SJ. Park, R. Arshady, Microcapsules for fragrances and cosmetics. Microspheres, microcapsules and liposomes, Vol.6 : Microcapsule Patents and Products, Eds. R. Arshady & B. Boh , Citus Books London, 2003, pp. 157-198

[5] P. Vistrup, Microencapsulation of food ingredients. Leatherhead Publishing, Surrey, 2001

[6] B. Boh, I. Sajovic, K. Voda, Microcapsule applications: Patent and literature analysis. Microspheres, microcapsules and liposomes, Vol.6 : Microcapsule Patents and Products, Eds. R. Arshady et B. Boh, Citus Books London, 2003, pp. 47-83

[7] Z.M. Sun, D. Poncelet, J. Conway, R. Neufeld, Microencapsulation of lobster carotenoids within poly(vinyl alcohols) and poly(d,l-lactic acid) membranes, Journal of Microencapsulation, 12 (5), 1995, pp. 495-504

[8] P.B. Deasy, Microencapsulation and related drug process, Marcel Dekker, New York, 1984, pp.145-160

[9] P. Morancais, Etude de la formation des émulsions dans des mélangeurs statiques. Applications aux procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale, 1997

[10] R. Arshady, Preparation of microspheres and microcapsules by interfaciale polycondensation techniques, Journale of Microencapsualtion, 6 (1), 1989, pp. 13-28

[11] J.A. Herbig, “Microencapsulation” Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Ed. John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, New York, 8, 1971, pp. 719-736

[12] R. Arshady, Microspheres and microcapsules : a survey of manufacturing techniques. Part I: suspension cross-linking, Polymer Engineering and Science, 29, 1989, pp. 1746-1758

[13] T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, Microencapsulation: des sciences aux technologies, ed. Tech et doc, Lavoisier, 2007, pp. 54-79

[14] B. Boh, D. Kardos, Microcapsule patents and products : Innovation and trend analysis. Microspheres, Microcapsules and Liposomes, Vol.6 : Microcapsules patents and products, Eds. R.Arshady & B.Boh, Citus Book, London, 2003, pp. 47-83

[15] S. Hong, K. Park, Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics, Reactive and functional Polymers, 42, 1999, pp. 193-200

[16] A.K. Aggarwal, A. Dayal, N. Kumar, Microencapsulation processes and applications in textile processing, Colourage, 1998, pp. 15-24

[17] M.L. Nuckols, Analytical modelling of diver dry suit enhanced with microencapsulated phase change materials, Ocean Engineering, 26 (6), 1999, pp. 547-564

[18] S. Giraud, Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium-application: elaboration d'un système polyurethane monocomposant à propriété retardatrice de flame pour l'enduction textile, Thèse de doctorat, Lille I, 2002

[19] Scifinder scholar sur 7569 références de brevets, Accès Juin 2009

[20] A. Kondo, Microcapsules processing and technology, Marcel Dekker, New York, 1979

[21] W.R. Joseph, D.C. Musil, M.A. Daley, A.E. Daley,A.E.Wright, F.P. Abuto, J.D. Amundson, B.P. Argo, D.J. Drath, W.A. Hendrickson, H.A. Lafleur, J.M. Finney, C.J. Rueb, US WO 2007 078 362, Microencapsulated delivery vehicles including cooling agents, Kimberly-Clark Worldwide, 2007

[22] Y. Frere, L. Danicher, FR 2838655, Complexing composite microcapsules and their manufacture, 2003

[23] T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, Microencapsulation, des sciences aux technologies : Reglementations des produits chimiques et composés organiques volatils utilisés en microencapsulation, Ed. Tec&Doc, 2007, pp. 35-50

[24] J. Richard, J.P. Benoit, Microencapsuation, Techniques de l'Ingénieur, J2210, 2 (2210), 2000, pp. 1-20

[25] A. Laguecir, Synthèse de capsules complexantes en polyamide à base d'un gel d'acide polyacrylique : Application à l'extraction de métaux lourds et modélisation du transfert d'ions, Thèse Physico-chimie, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 2001

[26] S. Guinebretiere, Nanocapsules par emulsion-diffusion de solvent: Obtention, caractérisation et mécanisme de formation, Univ. Claude Bernard, Lyon, Nov. 2001

[27] H. Suryakusuma, W. Jun, Encapsulated hydrophilic polymer beads containing indomethacin as controlled release drug delivery systems, Journal of Pharmaceutical Pharmacology, 36, 1984, pp. 497-501

[28] L. Soriano, M. Liabres, C. Evora, Release control of albumin from polylactic acid microspheres, International Journal of Pharmaceutics, 125, 1995, pp. 223-230

[29] L.G. Martini, J.H. Collett, D. Attwood, Drug Development and Industrial Pharmacy, 26, 2000, pp. 7-12

[30] V.K. Korshak, V.A. Vasnev, Interfacial and Dispersion polymerization. In : Conprehensive Polymer Science, G.C.Eastmond, A.Ledwith, S.Rosso, Ed. P. Sigwalt , Pergamon Press, Oxford, 1988, pp. 5-167

[31] C. Meinard, C. Taranta, EP0399911, Process for producing microcapsules by interfacial polymerization, 2003

[32] A. Laguecir, B. Ernst, Y. Frere, L. Danicher, M. Burgard, Extraction of metal cations by polyterephthalamide microcapsules containing a poly(acrylic acid) gel, Journal of Microencapsulation, 19 (1), 2002, pp. 17-28

[33] T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, Microencapsulation: des sciences aux technologies, ed. Tech et doc, Lavoisier, 2007, pp. 55

[34] B.K. Green, L. Schleicher, , U.S. Patent 2800457, Oil-containing microscopic capsules and method of making them, 1953

[35] P.W. Morgan and S.L. Kwolek, Interfacial Polycondensation (II)Fundamentals of polymer formation at liquid interface, Journal of Polymer Science, 40, 1959, pp. 299-327

[36] N. Yan, M. Zhang, P. Ni, Effect of operating variables and monomers on the formation of polyurea microcapsules, Journal of Membrane Science, 72, 1992, pp. 163-169

[37] L.J.J.M. Janssen, K. Te Nijenhuis, Encapsulation by interfacial polycondensation (I). The capsule production and a model for wall growth, Journal Membrane Science, 65, 1992, pp. 59-68

[38] T. Kondo, M. Koishi, T. Ishizaka, Permeability of polyamide microcapsules toward ions and the effect of water structure, Journal of Membrane Science, 5, 1979, pp. 283-294

[39] E. Mathiowitz, M.D. Cohen, R. Langer, Novel microcapsules for delivery systems, Reactive Polymer, 6, 1987, pp. 275-283

[40] L. Danicher, P. Gramain, Y. Frère, A. Le Calvé, Model capsules: I. Synthesis, characteristics and properties of millimetric polyamide capsules, Reactive and Functional Polymers, 42 (1), 1999, pp. 111-125

[41] J-F. Sua, L-X. Wang, L. Renb, Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 299, 2007, pp. 268–275

[42] Y. Frere, L. Danicher, P. Gramain, Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation, European Polymeric Journal, 34, 1998, pp. 193-199

[43] Y. Shin, D.I. Yoo, K. Son, Development of thermoregulating textile materials with micro encapsulated phase change materials (PCM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules, Journal of Applied Polymer Science, 97, 2005, pp. 910-915

[44] E.Y. Kim, H. DoKim, Preparation and properties of microencapsulated octadecane with waterborne polyurethane, Journal of Applied Polymer Science, 96, 2005, pp. 1596-1604

[45] S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L.Tighzert, R.Delobel, F. Poutch, Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating, Polymer Degradation Stability, 88, 2005, pp. 106-113

[46] K. Hong, S. Park, Preparation of polyurea microcapsules with different composition ratios: structures and thermal properties, Material Science Engineer Part A, 272, 1999, pp. 418-421

[47] Y. Frere, L. Danicher, FR 2838655, Complexing composite microcapsules and their manufacture, 2003

[48] Y. Frere, L. Danicher, P. Gramain, Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation, European Polymer Journal, 34, 1998, pp. 193-199

[49] R. Arshady, Microcapsules for food, Journal of Microencapsulation, 10 (4), 1993, pp. 413-435

[50] H.S. Tan, TH. Ng, H.K. Mahabadi, Interfacial polymerization encapsulation of a viscous pigment mix : emulsification conditions and particle size distribution, Journal of Microencapsulation, 8, 1991, pp. 525-536

[51] H.K. Mahabadi, T.H. Ng, H.S. Tan, Interfacial/ free radical polymerization microencapsulation : kinetic of particle formation, Journal of Microencapsulation, 13 (5), 1996, pp. 559-573

[52] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology: Surfactants and detersive systems, 3rd edition, Wiley-Interscience Publication, 22, 1981, pp. 360-362

[53] W.C. Griffin, Encyclopedia of Chemical Technology by Kirk-Othmer: Emulsions, 3rd edition, Wiley-Interscience Publication, 8, 1981, pp. 900-929

[54] Y. Bahl, H. Sah, Dynamic changes in size distribution of emulsion droplets during ethyl acetate based microencapsulation process, AAPS PharmSciTech, 1, 2000

[55] K. Welin-Berger, B. Bergenstahl, Inhibition of ostwald ripening in local an esthetic emulsion by using hydrophobic excipients in the disperse phase, International Journal of Pharmaceutics, 2 (200), 2000, pp. 249-260

[56] M.L. Soto Portas, Elaboration et caractérisation des microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2003

[57] J.S. Cho, A. Kwon, C.G. Cho, Microencapsulation of octadecane as a phase change material by interfacial polymerization in an emulsion system, Colloid Polymer Science, 280, 2002, pp. 260-266

[58] X.Z. Lan, Z.C. Tan, G.L. Zou, L.X. Sun, T. Zhang, Microencapsulation of n-eicosane as energy storage material, Chinese Journal of Chemistry, 22, 2004, pp. 411-414

[59] Y.F. Maa, C. Hsu, Microencapsulation reactor scale up by dimensional analysis, Journal of Microencapsulation, 13 (1), 1996, pp. 53-66

[60] Y.F. Maa, C. Hsu, Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation, Journal of Microencapsulation, 13 (4), 1996, pp. 419-433

[61] Y.F. Maa, C. Hsu, Liquid-liquid emulsification by rotor stator homogenization, Journal of Controlled Release, 38 (2-3), 1996, pp. 219-228

[62] P. Morançais, Etude de la formation des émulsions dans des mélangeurs statiques. Applications aux procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale de Nantes, N°ED82-297, 1997

[63] B. Ovez, B. Citak, D. Oztemel, A. Balbas, S. Peker, S. Cakir, Variation of droplet sizes during the formation of microcapsules from emulsions, Journal Microencapsulation, 14, 1997, pp. 489-499

[64] H.S. Tan, T.H. Ng, H.K. Mahabadi, Interfacial polymerization encapsulation of a viscous pigment mix: emulsification conditions and particle size distribution, Journal of Microencapsulation, 8 (4), 1991, pp. 525-536

[65] LJJM. Janssen, K. Te Nijenhuis, Encapsulation by interfacial polycondensation. I: The capsule production and a model for wall growth, Journal of Membrane Science, 65 (1-2), 1992, pp. 59-68

[66] L. Danicher, P. Gramain, Y. Frère, A. Le Calvé, Model capsules: I. Synthesis, characteristics and properties of millimetric polyamide capsules, Reactive and Functional Polymers, 42 (1), 1999, pp. 111-125

[67] E. Mathiowitz, M.D. Cohen, Polyamide microcapsules for controlled release. I: Characterization of the membranes, Journal of Membrane Science,40 (1), 1989, pp. 1-26

[68] R. Arshady, M.H. George, Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation : A methodological survey, Polymer. Engineering Science, 33 (14), 1993, pp. 865-876

[69] LJJM. Janssen, A. Boersma, K. Te Nijenhuis, Encapsulation by interracial polycondensation. III. Microencapsulation; the influence of process conditions on wall permeability, Journal of Membrane Science, 79 (11), 1993, pp. 11-26

[70] SK. Yadav, KC. Khilar, AK. Suresh, Journal of Membrane Science, 125 (49), 1997, pp. 213-233

[71] D.L. Lyman, Polyurethanes: the chemistry of the diisocyanate-diol reaction, Marcel Dekker, New York, 1972

[72] J. Lukaszczyk, P. Urbas, Influence of the parameters of encapsulation process and of the structure of diisocyanates on the release of codeine from resinate encapsulated in polyurea by interfacial water promoted polyreaction. Reactive and Functional Polymers, 33 (2), 1997, pp. 233-239

[73] K. Hong, S. Park, Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. Reactive and Functional Polymers, 42, 1999, pp. 193-200

[74] A.M. Pensé, C. Vauthier, J.P. Benoît, Study of the interfacial polycondensation of isocyanate in the preparation of benzalkonium chloride loaded microcapsules, Colloid and Polymer Science, 272, 1994, pp. 211-219

[75] P.W. Morgan, S.L. Kwolek, Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1959, pp. 1741-1748

[76] S.K. Yadav, N. Ron, D. Chandrasekharam, K.C. Khilar, A.K. Suresh, Polyureas by interfacial polycondensation: preparation and properties, Journal of Macromolecular Science-Physics 35 (5), 1996, pp. 807-827

[77] T. Ohtsubo, S. Tsuda, K. Tsuji, A study of the physical strength of fenitrothion microcapsules, Polymer, 32 (13), 1991, pp. 2395-2399

[78] AWL. Jay, MA. Edwards, Mechanical properties of semi permeable microcapsules, Canadian Journal of Physiological Pharmacology, 46, 1968, pp. 731-737

[79] D. Poncelet, RJ. Neufeld, Shear Breakage of Nylon Membrane Microcapsules in a Turbine Reactor, Biotechnology and Bioengineering, 33, 1989, pp. 95-103

[80] V.V. Korshak, V.A. Vasnev, Comprehensive Polymer Science, Interfacial and Dispersion Polymerization, Pergamon Press, 5, 1988, pp. 167-196

[81] S.J. Wagh, S.S. Dhumal, A.K. Suresh, An experimental study of polyurea membrane formation by interfacial Polycondensation, Journal of Membrane Science, 328, 2009, pp. 246-256

[82] T.J. Hsu, L.J. Lee, Reaction injection molding of polyureas. I. Kinetic study, Polymer Engineering and Science, 28, 1988, pp. 955-963

[83] K. Mizuno, Y. Taguchi, M. Tanaka, The Effect of the Surfactant Adsorption Layer on the Growth Rate of the Polyurethane Capsule Shell, Journal of Chemical Engineering of Japan, 38 (1), 2005, pp. 45-48

[84] K. Hong, S. Park, Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segment and their characteristics, Reactive and Functional Polymers, 42 (3), 1999, pp.193-200

[85] L.P. Cheng, A.H. Dwan, C.C. Gryte, Membrane formation by isothermal precipitation in polyamide–formic acid–water systems. I. Description of membrane morphology, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 33, 1995, pp. 211-222

[86] R. Arshady, Review preparation of microspheres and microcapsules by interfacial polycondensation techniques, Journal of Microencapsulation, 6 (1), 1989, pp. 13-28

[87] C. Pousse, Encapsulation de cristaux liquids en vue de leur incorporation dans une matrice polymère, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1995

Deuxième partie

Synthèse et caractérisation de microparticules contenant du xylitol par polymérisation interfaciale

III.5 Paramètres de synthèse 129
III.5.1 Choix du solvant de la phase continue 129
III.5.2 Formulation de la phase à disperser 130
III.5.3 Paramètres de cisaillement 132
III.5.4 Choix du tensioactif 132
III.5.5 Etape de polymérisation interfaciale 135
III.5.5.1 Choix du polyisocyanate 135
III.5.5.2 Protocole de synthèse 135
III.6 Techniques de caractérisation 136
III.6.1 Caractérisations physiques des microparticules 136
III.6.2 Caractérisations chimiques des microparticules 137
III.6.2.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier 137
III.6.2.2 Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide 137
III.6.2.3 Analyse par Spectroscopie aux Rayons X (XPS) 138
III.6.2.4 Mesure de l'énergie de surface 138
III.6.3 Caractérisations thermiques des microparticules 140
III.6.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle 140
III.6.3.2 Analyses thermogravimétriques 141
III.7 Résultats et discussion 142
III.7.1 Mécanisme de formation 142
III.7.2 Analyse thermogravimétrique des microparticules 146
III.7.3 Influence du solvant 150
III.7.3.1 Morphologie 151
III.7.3.2 Structure chimique 152
III.7.3.3 Taux d'actif 157
III.7.3.4 Bilan et stratégie 158
III.7.4 Influence du taux de cisaillement 159
III.7.4.1 Morphologie 159
III.7.4.2 Structure chimique 160
III.7.4.3 Taux d'actif 162
III.7.5 Influence du taux de MDI 163
III.7.5.1 Morphologie 163
III.7.5.2 Structure chimique 164
III.7.5.3 Taux d'actif 167
III.7.6 Etat de surface 167
III.7.7 Conclusion 170
III.8 Caractérisation hydrique et évaluation des propriétés rafraîchissantes 170
III.8.1 Chargement en eau 170
III.8.1.1 Hygroscopicité 170
III.8.1.2 Absorption d'eau liquide 171
III.8.2 Déchargement en eau 172
III.8.3 Diffusion de l'actif 174
III.9 Conclusion 175

L'objectif de cette étude est de mettre en place un protocole de microencapsulation du xylitol pour le protéger et permettre les échanges hydriques par une membrane semi-perméable composée d'un réseau poly(urée-uréthane). En adaptant les conditions de synthèse, il est possible de donner aux microparticules de xylitol les caractéristiques spécifiques présentées ci-dessous:

- avoir une quantité de xylitol suffisante afin de servir de réactif et de principe actif ;
- avoir une enveloppe semi-perméable;
- avoir un diamètre inférieur à 50 µm (voir entre 10 et 30 µm) pour éviter l'endommagement des microparticules lors de la mise en œuvre sur support textile.

La maitrise de la porosité du polymère semi-perméable doit être réalisée afin de conserver l'actif sous forme solide et liquide. Dans le but de comprendre et de contrôler le processus de formation de la microparticule, plusieurs types de synthèses ont été réalisés avec différents types de solvant, différents taux de cisaillement, et différentes quantités de polyisocyanate.

III.5 Paramètres de synthèse

III.5.1 Choix du solvant de la phase continue

La quantité de xylitol dans la phase dispersée peut être optimisée par la montée en température du mélange binaire eau/ xylitol (cf. diagramme binaire Figure II-11). La température de synthèse est choisie en fonction de la solubilité du xylitol proche de son point de fusion. Il a été décidé de réguler l'ensemble des synthèses dans un bain de glycol à 80°C. Parmi les solvants disponibles et ayant porté notre intérêt, on retrouve les triglycérides, les alcools, les hydrocarbures, les alcanes, et les cétones (Tableau III-5).

En se référant à l'équation de Stockes, plus la vitesse de sédimentation est faible, et plus le système est stable. Celle-ci calculée pour des particules de 10 µm est faible dans le cas le miglyol, de l'éthanol, et du toluène, avec des valeurs respectives de $0{,}03.10^{-4}$, $1{,}16.10^{-4}$, et $1{,}97.10^{-4}$ $m.s^{-1}$ (Tableau III-5). Le choix s'est porté sur le

miglyol et le toluène, solvants ayant une température d'ébullition supérieure à celle de la synthèse.

Tableau III-5. Températures d'ébullition et estimation des vitesses de sédimentation de différents mélanges pour des particules de 10 µms de diamètre, et calculées à partir de l'équation Eq. III-1

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	Viscosité (mPa.s)	V (10^{-4} m.s-1)
Miglyol 812	143	0,94	0,59	0,03
Ethanol	79	0,78	1,08	1,16
Toluène	111	0,87	0,59	1,97
Méthanol	65	0,79	0,55	2,27
Acétate d'éthyle	77,1	0,9	0,44	2,29
n-heptane	98	0,68	0,39	3,8
Acétone	56,1	0,79	0,32	3,9
n-hexane	68,7	0,66	0,29	5,29

Le type d'émulsion est principalement déterminé par le rapport volumique des phases dispersée/ continue. Pour permettre la mise en émulsion complète de la phase aqueuse, un ratio volumique de 1/2 a été choisi (Eq.III-3).

III.5.2 Formulation de la phase à disperser

L'établissement d'une émulsion stable joue un rôle important dans l'obtention des microparticules, et dépend de nombreux facteurs dont l'importance varie d'un système à un autre selon les caractéristiques désirées. Dans cette étude, la température d'émulsion est liée à la température de solubilisation du principe actif. Les tests de miscibilité ont montré que l'eau est à la fois un non-solvant des polyisocyanates et un solvant des polyols, en particulier du xylitol [1]. Elle permet de diminuer la température, la viscosité et la densité de la phase dispersée liquide, tout en évitant les phénomènes de déstabilisation liés à l'emploi de réactifs extérieurs agissant comme agent nucléant du xylitol. L'eau permet également de créer un réseau poly (urée-uréthane). Il a été estimé le rapport des viscosités selon l'équation Eq. III-2 pour différentes fractions molaires en xylitol à 80°C. Les résultats obtenus

avec le toluène et le miglyol, respectivement $R_{Toluène}$ et $R_{Miglyol}$ sont présentés en Figure III-13.

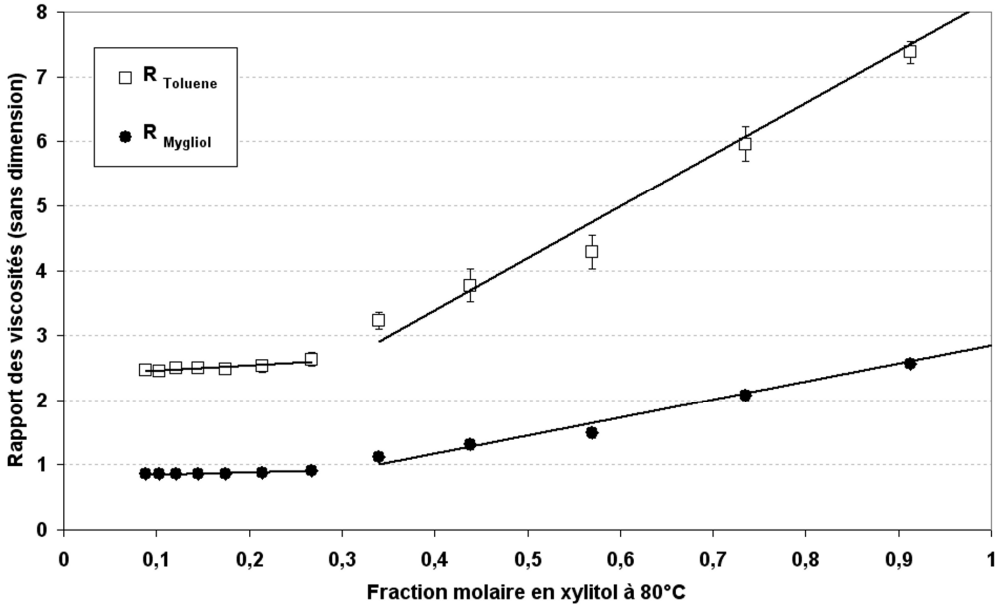


Figure III-13. Rapport des viscosités à 80°C en fonction de la fraction molaire en xylitol de la phase dispersée

L'estimation de R fournit des indications sur le mécanisme de fractionnement de la phase dispersée aqueuse (Figure III-8). Dans le cas du toluène, le rapport des viscosités $R_{Toluène}$ est stable en atteignant une valeur moyenne de 2,5 dans une zone de fraction molaire comprise entre 0,1 et 0,26. Ceci indique que la phase dispersée aqueuse est plus visqueuse que la phase dispersante composée du toluène ($R_{Toluène}$>1). A partir d'une fraction molaire de 0,3, $R_{Toluène}$ augmente fortement pour atteindre une valeur supérieure à 7 pour une fraction molaire $X_{Xylitol}$ de 0,9. De la même manière, dans le cas du miglyol, $R_{Miglyol}$ est stable jusqu'à une fraction molaire d'environ 0,26, et augmente plus faiblement que $R_{Toluène}$ à partir de 0,3 pour atteindre 2,8 à une fraction molaire en xylitol de 0,9.

La rupture de pente pour une fraction molaire en xylitol de 0,26 se produit pour les deux solvants, indiquant que dans cette zone ce rapport est dépendant de la viscosité de la phase à disperser.

On choisie une fraction molaire en xylitol à 0,26 pour faciliter le fractionnement, notamment dans le cas du toluène.

Avec une fraction molaire en xylitol de 0,26, les rapports $R_{Toluène}$ et $R_{Miglyol}$ sont respectivement de 2,7 et 0,97, indiquant selon le Figure III-8 que le fractionnement de la phase continue est plus uniforme pour le toluène.

III.5.3 Paramètres de cisaillement

A partir du cahier des charges, le diamètre moyen souhaité est compris entre 10 et 30 µm. Il est décidé de travailler avec un homogénéisateur rotor/stator pour l'étape d'émulsion E/H, et une ancre d'agitation pour la mise en dispersion des particules lors de la polymérisation interfaciale. Les paramètres de cisaillement sont fixés à 13500 tours.min^{-1} pendant 20 minutes pour l'obtention d'un diamètre moyen souhaité pour chacun des solvants, la mise en suspension se faisant à 400 tours.min^{-1} pour éviter l'agrégation des particules lors de l'étape de maturation de la membrane.

III.5.4 Choix du tensioactif

La sélection du tensioactif adapté à notre système s'est faite selon la méthode de la HLB requis et décrite par Griffin. Cette méthode consiste à déterminer la HLB de l'émulsion par un balayage de la gamme selon le type d'émulsion. Le souhait d'obtenir une émulsion E/H requiert l'emploi d'un tensioactif ayant une HLB comprise entre 2 et 8.

Le choix s'est orienté sur la préparation de mélanges de Span 85 (HLB =1,8) et de dioléate de PEG 400 (HLB =8,3), dont la HLB est donnée par la formule Eq. III-4. La miscibilité des tensioactifs dans les solvants organiques sélectionnés a été vérifiée auparavant, et un soin particulier est pris afin d'homogénéiser le mélange.

$$HLB_m = \frac{x.HLB_{Span85} + (100 - x).HLB_{dioléatePEG400}}{100} \qquad \text{Eq. III-4}$$

Où HLB_m représente la HLB du mélange de tensioactifs, et x la proportion massique du Span 85 en pourcentage massique.

Le protocole de formation de l'émulsion consiste à disperser 60 ml d'une solution aqueuse composée d'une fraction molaire en xylitol de 0,26 à 80°C, dans 120 ml de solvant organique (toluène ou miglyol) à 13500 tours.min^{-1} pendant 20 minutes. Le type d'émulsion et la granulométrie sont analysés par microscopie (Axioskop ZEISS) sur une goutte prélevée étalée avec précaution sur la lamelle de verre. Le dispositif est équipé d'une caméra numérique (IVC 800 12S) reliée à un ordinateur et permettant de mesurer le diamètre moyen des gouttelettes suivant un grossissement allant de X5 à X64.

La stabilité est observée après une période de 12 heures dans un bain thermorégulé de glycol à 80°C. Les résultats des observations ainsi que l'analyse de la stabilité et du diamètre moyen sont présentés respectivement Tableau III-6 et Figure III-14.

Tableau III-6. Influence de la valeur de la HLB à partir d'un mélange Span 85/ Dioléate de PEG 400 sur le type d'émulsion, sa stabilité, et sa distribution en taille avec le toluène et le miglyol

Solvant	HLB	Span 85/ Dioléate de PEG 400 (wt%/wt%)	Type	Stabilité[a]	Diamètre moyen[b] (µm ± SD)
Toluène	1,8	100/ 0	E/H	+ (coalescence)	14,1 ± 3,9
	3	81,5/ 18,5	E/H	+++	13,0 ± 1,5
	4	66/ 34	E/H	+++	15,6 ± 2,3
	5	50,8/ 49,2	E/H	++	16,3 ± 2,8
	6	35,4/ 64,6	E/H	- (coalescence)	15,3 ± 4,5
	7	20/ 80	H/E/H	-- (sédimentation)	20,6 ± 8,6
	8,3	0/ 100	H/E/H	-- (sédimentation)	25,7 ± 10,8
Miglyol	5	50,8/ 49,2	H/E/H	+ (coalescence)	12,9 ± 4,2
	6	35,4/ 64,6	E/H	+++	10,6 ± 1,7
	7	20/ 80	E/H	+++	8,8 ± 1,4
	8,3	0/ 100	H/E/H	+ (coalescence)	8,7 ± 2,9

[a] classification : +++, excellent ; ++, bonne ; +, satisfaisante ; -, faible ; --, très faible

[b] Le diamètre des particules est exprimé comme étant la moyenne de 200 mesures déterminées par microscopie optique

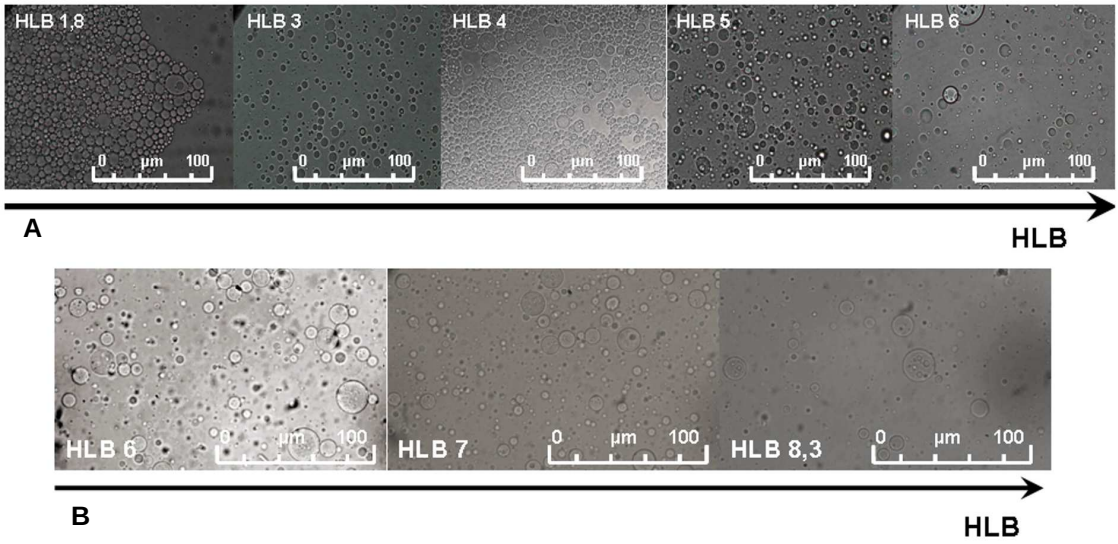


Figure III-14. Evolution de la granulométrie de l'émulsion (clichés optiques X40) en fonction de la HLB du système à 13500 tours.min^{-1} pendant 20 minutes à 80°C avec une phase continue de toluène (A), ou de miglyol 812 (B)

La zone de HLB balayée pour le toluène est comprise entre 1,8 et 8,3. Celle du miglyol a été restreinte entre 6 et 8,3, conformément aux observations faites par Pensé *et al.* [2].

Lors de l'étude de la stabilité de l'émulsion faite avec le toluène, un phénomène de coalescence est observé pour les HLBs de 1,8 et de 6. Au dessus d'une valeur de HLB de 6 la stabilité de l'émulsion est très faible, et il apparaît une déstabilisation de l'émulsion liée à une sédimentation. Pour une valeur comprise entre 3 et 5, une meilleure stabilité est observée. Le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion dans cette zone indique que la distribution en taille la plus étroite est obtenue pour une HLB de 3 avec un diamètre moyen de 13,0±1,5 µm.

Avec le miglyol, un phénomène de coalescence est observé pour les valeurs de HLB inférieures à 6. Une bonne stabilité s'observe pour une HLB comprise entre 6 et 7. La distribution en taille la plus étroite est obtenue pour une HLB de 7.

Selon le solvant utilisé, la HLB requise pour obtenir une bonne stabilité et une distribution en taille étroite lors de l'émulsion n'est pas la même. La masse volumique plus élevée du miglyol tend à diminuer le phénomène de sédimentation (Tableau III-5). L'évolution du diamètre des gouttelettes, plus petites dans le cas de l'émulsion avec le miglyol est conforme aux viscosités mesurées.

Dans notre étude, nous avons fixé le taux en tensioactif à 5 % en volume par rapport à la phase organique.

III.5.5 Etape de polymérisation interfaciale

III.5.5.1 Choix du polyisocyanate

Avec une densité de la phase aqueuse moyenne de 1,3, le choix du MDI qui possède une densité de 1,2 se confirme (rapport des densités proche de 1). Contrairement au composé pur qui a une température de fusion proche de 45°C, le MDI utilisé est un liquide visqueux à température ambiante, et est composé d'un mélange d'isomères, le méthylène diphényle 2,4-diisocyanate et le méthylène diphényle 4,4-diisocyanate. Le MDI utilisé provient de chez Huntsman sous le nom commercial « suprasec 2030 » et possède une fonctionnalité moyenne de 2,3.

Pour les synthèses, le pourcentage massique de MDI introduit varie. Celui-ci est calculé par rapport à la quantité de xylitol initialement introduite dans la phase aqueuse.

III.5.5.2 Protocole de synthèse

La phase aqueuse contient 27,72 g de xylitol solubilisé dans 24 ml d'eau à 80°C est préparée dans un réacteur de 250 ml. Elle est ajoutée petit à petit sous agitation à 120 ml d'une phase organique contenant 5 wt% de tensioactifs et préalablement chauffée à 80°C. 20 minutes après cisaillement par l'homogénéisateur rotor-stator, l'émulsion établie est stable. Une quantité de MDI préalablement diluée dans 10 ml de solvant organique est introduite au goutte à goutte. Une fois le MDI introduit, l'ensemble est maintenu à 80°C, sous faible agitation à 400 tours.min^{-1} pendant 90 minutes afin d'éviter l'agrégation des microparticules (Figure III-15). Lorsque l'étape de maturation est terminée, 100 ml de solvant organique est ajouté afin de diluer la synthèse. L'ensemble de la solution est filtrée, lavée au solvant organique respectif, puis à l'eau, afin d'éliminer d'éventuelles traces de MDI et de xylitol. La poudre gonflée est ensuite séchée pendant 12 heures à 60°C .

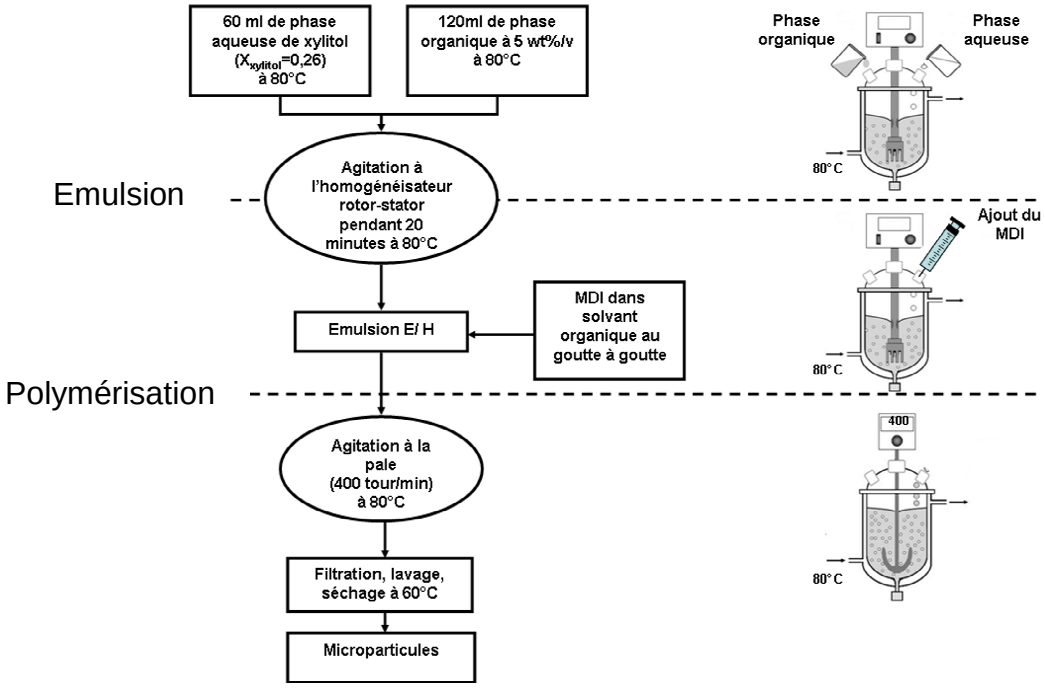


Figure III-15. Protocole expérimentale de microencapsulation du xylitol

Pour chaque manipulation, le rendement de la synthèse est évalué selon l'équation Eq. III-5.

$$\eta_{\%} = \frac{m_{microparticules}}{\sum m_{monomères,eau}} \times 100 \qquad \text{Eq. III-5}$$

Où $m_{microparticules}$ représente la masse sèche récupérée de microparticules, et $\Sigma m_{monomères,eau}$ sont les masses de l'ensemble des réactifs introduits, à savoir le xylitol, l'eau et le MDI.

III.6 Techniques de caractérisation

III.6.1 Caractérisations physiques des microparticules

Les caractérisations physiques sont réalisées à l'aide de l'observation par microscopie optique en réflexion (Axioskop ZEISS) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'observation par microscopie optique est faite sur une goutte du slurry étalée avec précaution sur la lame de verre. Les mesures du diamètre des

microparticules sont faites par un dispositif équipé d'une caméra. La morphologie de surface, ainsi que la forme des microparticules sont observées par MEB (Philips XL30 ESEM/ EDAX- SAPPHIRE).

III.6.2 Caractérisations chimiques des microparticules

III.6.2.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier

Pour chaque expérience, une analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) en mode transmission est réalisée des que les microparticules sont sèches. 1 mg de microparticules est mélangé à 200 mg de bromure de potassium sec. L'ensemble est broyé puis pastillé à l'aide d'une presse hydraulique (Graseby Specac) sous une pression de 10^9 Pa. La pastille est aussitôt placée dans le spectromètre IRTF Nicolet type Nexus piloté sur ordinateur et utilisant le système informatique OMNIC. Les spectres sont réalisés sous un balayage d'air sec exempt de dioxyde de carbone, obtenu avec un purgeur assécheur Whatman. Le nombre de balayages par spectre est fixé à 256 avec une résolution de 0,5 cm^{-1}.
Une analyse quantitative par déconvolution est effectuée sur la zone 1500-1700 cm^{-1} en utilisant « peakfit » (version 4.0, Jandel, Scientific software, 1995) sous forme de lorentzienne/gaussienne. L'objectif est de quantifier la proportion en urée et uréthane dans la membrane (cf. III.7.1). La position, la largeur des bandes, et les amplitudes des pics ont été évaluées de sorte que la bande résultante ne dérivent pas de plus de 4cm^{-1} de son pic originel, que tous les pics aient une largeur à mi-hauteur respectable (<20-25 cm^{-1}), et que le coefficient de corrélation du spectre obtenu par déconvolution r^2 soit supérieur à 0,99. Les résultats de quatre expériences ont été moyennés.

III.6.2.2 Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

Pour étudier la structure chimique des microparticules, l'analyse RMN en solide (noyau 13C) a été utilisée. Les spectres sont réalisés sur le spectromètre ASX 400 (Bruker) avec une sonde de 4 mm opérant à 9,4 T dans les conditions de rotation à l'angle magique de l'échantillon (MAS, 13 kHz) avec le découplage dipolaire des

protons (DD), afin d'améliorer la résolution des signaux. Il a été augmenté la sensibilité en faisant un transfert d'énergie des 1H sur les 13C par polarisation croisée (CP). Ainsi, l'évolution de certaines espèces chimiques a pu être observé par déconvolution à l'aide de « dmfit » (D.Massiot, CNRS Orléans, 2008) sous forme de lorentzienne/gaussienne.

III.6.2.3 Analyse par Spectroscopie aux Rayons X (XPS)

L'analyse des surfaces (environ à 400 nm) a été caractérisée par un spectromètre ESCALAB 220 incluant des générateurs de vide. La source monochromatique utilisée est le Cu-Kα (1486,6 eV) opérant en mode analyseur constant d'énergie (CAE, de 150,0 eV pour les études spectrales, et 40 eV pour les spectres de haute résolution). L'énergie de liaison de l'orbitale du carbone 1s pour le groupe $–CH_2-$ est fixé à 285,0 eV, et est utilisé comme étalon référent pour l'échelle énergétique. Les échantillons sont déposés au préalable sur une plaque d'indium et introduits dans une chambre permettant l'obtention d'une pression de $1,3\times10^2$ Pa. La pression appliquée dans l'analyseur principal est entre 10^5 et 10^6 Pa. L'ensemble des analyses quantitatives est mesuré par le logiciel Eclipse de VG Scientific.

III.6.2.4 Mesure de l'énergie de surface

L'hydrophobicité et la mouillabilité des microparticules ont été évaluées par la mesure de l'angle de contact utilisant un goniomètre (Digidrop, GBX, France), équipé d'une source lumineuse et d'une caméra CCD (25 images par seconde). Les angles de contact (θ) sont mesurés avec trois liquides, i.e. l'eau, le diiodométhane, et l'α-bromonaphtalène sur une pastille de microparticules préalablement séchées et compressées à température ambiante (10^9 Pa, diamètre de 14 mm). Une goutte de liquide est disposée sur la pastille et l'image est immédiatement enregistrée via un système informatique raccordé à la caméra CCD (Figure III-16). Le volume d'une goutte déposée à la seringue est d'environ 6 µl. Chaque surface est mesurée sur cinq mesures d'angle pour chaque liquide. Les gouttes sont déposées au moins à 1 mm du bord ou de tout autre élément étranger.

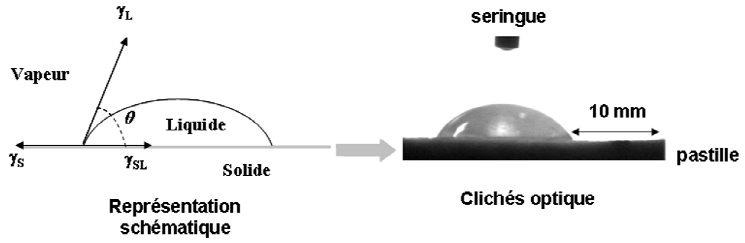


Figure III-16. Mesure de l'angle de contact par le mesureur d'angle Digidrop (GBX)

La mesure sur différents liquides permet de calculer les composantes polaires et dispersives (ou apolaires) de la tension de surface des microparticules par la méthode de Fowkes. (Eq. III-6) [3-6].

$$\cos\theta = 2\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\sqrt{\gamma_S^D} + 2\frac{\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} - 1 \qquad \text{Eq. III-6}$$

Où γ_L et γ_S sont les tensions de surfaces respectives du liquide et du solide, sommes de la composante polaire (respectivement γ_L^p ou γ_S^p) et de la composante dispersive (respectivement γ_L^D ou γ_S^D).

La mesure de l'angle de contact avec un liquide apolaire, tel que γ_L^p = 0 mN.m^{-1} permet la détermination de la composante dispersive de la tension de surface du solide, en traçant la droite de pente 2.$\sqrt{\gamma_S^D}$ selon l'équation Eq. III-7.

$$\cos\theta = 2\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\sqrt{\gamma_S^D} - 1 \qquad \text{Eq. III-7}$$

La composante polaire de la tension de surface du solide est quant à elle déterminée en mesurant l'angle de contact entre des liquides polaires et le solide. La droite *cosθ*

fonction de $\sqrt{\gamma_L^D}/\gamma_L$ est tracée et a pour pente la même valeur que précédemment, soit $2.\sqrt{\gamma_S^D}$ (Figure III-17). La différence d'ordonnée Δy entre les deux droites correspond à $2.\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}/\gamma_L$.

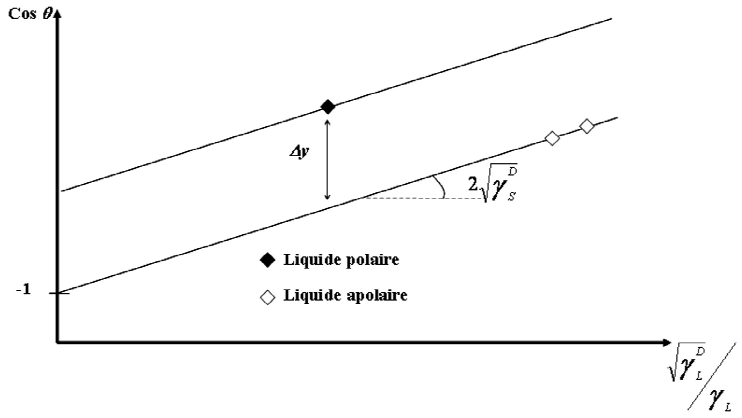


Figure III-17 : Représentation des courbes obtenues en appliquant la méthode de Fowkes

Deux liquides apolaires (le diiodométhane et l'α-bromonaphtalène) et un liquide polaire (l'eau déminéralisée) ont été utilisés (Tableau III-7).

Tableau III-7. Valeurs des énergies de surface de divers liquides

Liquides	γ_L (mN.m^{-1})	γ_L^D (mN.m^{-1})	γ_L^p (mN.m^{-1})
Eau	72,6	21,6	51
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
α-bromonaphtalène	44,6	44,6	0

III.6.3 Caractérisations thermiques des microparticules

III.6.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle

Les propriétés thermiques des microparticules ont été analysées à l'aide du calorimètre TA Instrument DSC2920 piloté par un système informatique équipé du

logiciel TA Advantage control. L'indium est utilisé afin de calibrer l'appareil de mesure en température. L'ensemble des analyses est réalisé sous flux constant d'azote (50 ml.min^{-1}) entre -30°C et 150°C à 1°C.min $^{-1}$. Les échantillons d'une masse d'environ 5±0,2 mg sont placés dans un creuset en aluminium serti. Le taux d'actif encapsulé peut être estimé par la mesure de l'enthalpie de fusion du xylitol selon l'équation Eq. III-8.

$$\%_{Xylitol} = 100 \times \frac{\Delta H_{microparticules}}{\Delta H^{0}_{Xylitol}} \qquad \text{Eq. III-8}$$

Où $\Delta H_{microparticules}$ et $\Delta H^{0}_{Xylitol}$ sont respectivement les enthalpies de fusion des microparticules et du xylitol (249,5 J.g^{-1}).

L'enthalpie de dissolution a été déterminée à l'aide du calorimètre Setaram C80 en isotherme à 35°C, équipé d'une cellule de mélange à retournement. La procédure est la même que celle réalisée pour l'étude de la chaleur de dissolution à 35°C pour le xylitol. Les études préalablement menées sur le polyol seul nous ont permis d'optimiser les proportions en eau et en microparticules à un ratio massique de 1 : 2 afin d'avoir une enthalpie de dissolution maximale. Le taux de xylitol actif encapsulé à 35°C peut être calculé à partir de l'équation Eq. III-9.

$$\%^{35}_{Xylitol\ \ actif} = 100 \times \frac{\Delta H^{35}_{diss,microparticules}}{\Delta H^{35}_{diss,Xylitol}} \qquad \text{Eq. III-9}$$

Où $\Delta H^{35}_{diss,microparticules}$ et $\Delta H^{35}_{diss,xylitol}$ sont respectivement les enthalpies de dissolution à 35°C des microparticules et du xylitol (167,4 J.g^{-1}).

III.6.3.2 Analyses thermogravimétriques

La dégradation thermique est observée par analyse thermogravimétrique avec le TGA 2950 de TA Instruments sous un flux d'azote purifié (99,99 %) de 60 ml.min^{-1} sous une rampe de 10°C.min $^{-1}$, de la température ambiante à 650°C. L'échantillon, d'environ 15±0,1 mg, est placé à l'intérieur d'une nacelle en platine.

La cinétique de séchage des microparticules a été étudiée suivant différents profils de température, à savoir 0,1℃.min $^{-1}$, 1℃.min $^{-1}$, et 5℃.min $^{-1}$, à l'aide du Netsch STA 449C entre 25℃ et 35℃, suivie d'une isotherme de 100 minutes, sous un flux d'air de 60 ml.min^{-1}. La poudre sèche (5±0,2 mg) est disposée sur un creuset ouvert en aluminium préalablement placé pendant 4 heures dans une enceinte CLIMATS-2221-HA stabilisée à 25℃ et 90 %. La même quantité de poudre sèche est introduite dans le creuset référence afin d'analyser uniquement la cinétique de séchage des microparticules.

III.7 Résultats et discussion

III.7.1 Mécanisme de formation

Le MDI est lentement hydrolysé à l'interface aboutissant à la formation instable d'un groupe aminoacide se dissociant en une amine terminale et produisant du dioxyde de carbone « CO_2 » (Figure III-12). Ce dégagement est observé lors de l'introduction du MDI par un dégagement gazeux dans la préparation. La fonction terminale amine créée à la fin de cette réaction réagit avec une fonction isocyanates du MDI pour former une liaison urée. Ensuite, les fonctions isocyanates réagissent avec les groupes hydroxyles primaires du xylitol pour former une liaison uréthane aboutissant à la formation du polyuréthane. L'ensemble de ces réactions aboutit à la formation d'un réseau poly (urée-uréthane) (Figure III-20). La réticulation du réseau polyuréthane peut se faire par la réaction des groupements hydroxyles secondaires du xylitol, moins préférés comme site réactionnels que les hydroxyles primaires (non représenté Figure III-20).

Le temps de polymérisation de l'étape de maturation a été préalablement étudié (Tableau III-8).

Tableau III-8. Rendement de synthèse obtenu en fonction du temps de polymérisation de l'étape de maturation

Temps de polymérisation	Rendement de synthèse*

(min)	η% (%)
30	50,7 ± 4,5
90	59,7 ± 1,0
180	59,1 ± 1,1

* Chaque mesure est faite sur deux synthèses, et permet d'obtenir une moyenne

Le rendement de synthèse varie avec le temps de polymérisation pour atteindre un seuil à 90 minutes avec environ 59 %. Au delà de cette période, la croissance de la membrane n'évolue plus. De même, l'écart-type est plus important à 30 minutes, qu'à 90 et 180 minutes, ce qui indique qu'il y a des « fuites » d'actif plus importantes lors des lavages à l'eau à 30 minutes. Ainsi, le temps de polymérisation de cette étape peut être fixé à 90 minutes.

Les spectres IRTF du MDI, du xylitol, de la membrane, et des microparticules sont présentés Figure III-18 pour le cas d'une synthèse type réalisée. Le spectre IRTF de la membrane seule a été obtenu après avoir réalisé 20 lavages consécutifs. L'absence de l'actif a été confirmée par analyse DSC (absence du pic de fusion du xylitol).

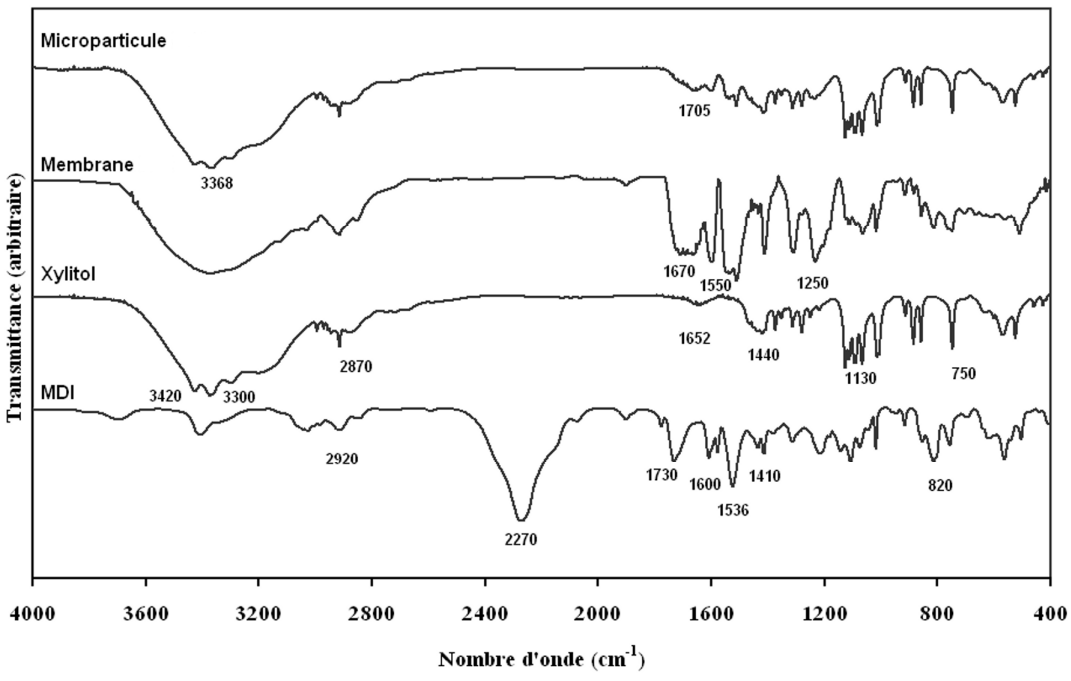


Figure III-18. Spectre infrarouge des réactifs (MDI et xylitol), de la membrane et des microparticules types par polymérisation interfaciale (exemple de ST5)

L'absence de la bande d'absorption des groupes isocyanates à 2270 cm^{-1}, et l'apparition de la vibration des groupes C=O entre 1770 cm^{-1} et 1660 cm^{-1}, marqués par la formation d'urée et d'uréthane à la fois sur le spectre de la membrane seule et celui des microparticules confirme que la réaction du MDI est complète, et que celui-ci a totalement réagi. A la fois le spectre FTIR de la membrane que celui des microparticules contenant le xylitol dans la région attribuée aux carbonyles, indique deux pics fins à 1705 cm^{-1} et 1730 cm-1, et un large à 1670 cm^{-1}. Ceux-ci sont attribués à la déformation de valence des groupements C=O libres et liés des groupes urée et uréthane. La large bande dans la région 3450-3300 cm^{-1} est attribuée à la vibration des groupements N-H. Les vibrations de valence des C-H asymétriques et symétriques due aux groupements méthyles et méthyléniques est observée entre 2920 cm^{-1} et 2870 cm^{-1}. L'apparition de la bande à 1130 cm^{-1} est attribuée aux groupements C-O-C, et celle à 820 cm^{-1} aux groupements =C-H. Les vibrations des groupes N-H et C-N sont egalement observés à 1536 cm^{-1} et 1250 cm^{-1}. Le spectre FTIR des microparticules contient également des caractéristiques attribuées au spectre du MDI, à savoir à 1600 cm^{-1}, 1410 cm^{-1}, et 820 cm^{-1} respectivement pour les vibrations des groupements C=C, C-C, et C-H des aromatiques. Le spectre FTIR des microparticules contient également des caractéristiques des bandes d'absorption du xylitol. Les vibrations des groupements hydroxyles apparaissent à 3420 cm^{-1}, 3368 cm^{-1}, et 3300 cm^{-1}. L'absorption à 1652 cm^{-1} est principalement associée à l'eau absorbée. Les bandes à 1440 cm^{-1} et 1326 cm^{-1} s'associent aux vibrations des groupements C-H et OH, et la bande oscillante dans la région 900-850 cm^{-1} est attribuée aux groupements $-CH_2$ du xylitol, ce qui confirme l'encapsulation du xylitol par une membrane poly(urée-uréthane) lors de la polymérisation interfaciale.

La spectroscopie CP-DD-MAS RMN ^{13}C du xylitol présente trois signaux attribuables aux cinq atomes de carbone que compte la structure chimique de ce polyol. Ils sont situés à 72,38 ppm, 71,06 ppm, et 62,83 ppm (Figure III-19). Ces trois signaux sont attribués respectivement aux méthylènes (C_1, C_5), et aux méthyles ((C_2, C_4), C_3) [7].

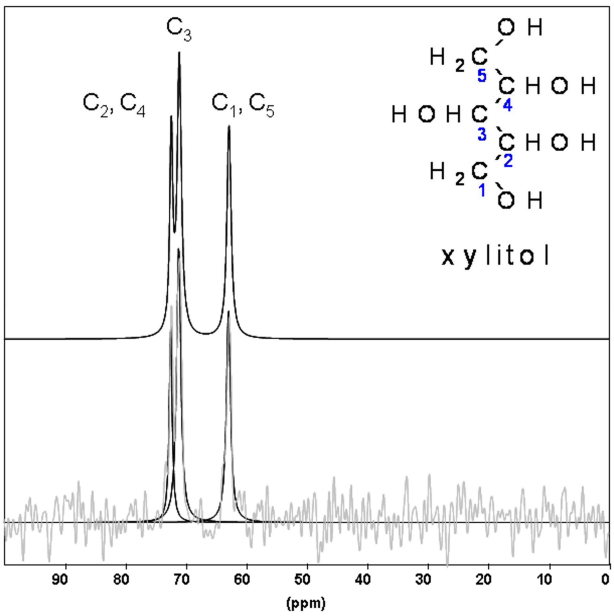


Figure III-19. Formule chimique du xylitol et spectre DD-CP-MAS RMN 13C du xylitol

Le couplage de la spectroscopie CP-DD-MAS RMN ^{13}C des microparticules (Figure III-21) associé aux analyses faites en IRTF permet de définir la structure chimique du polymère associé (Figure III-20).

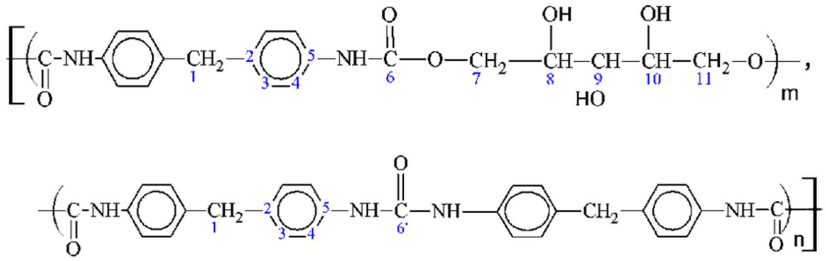


Figure III-20. Formule chimique déduite de la membrane des microparticules type polymérisation interfaciale. Les indices associés aux atomes de carbones sont identifiables sur le spectre -DD-MAS RMN 13C des microparticules Figure III-21.

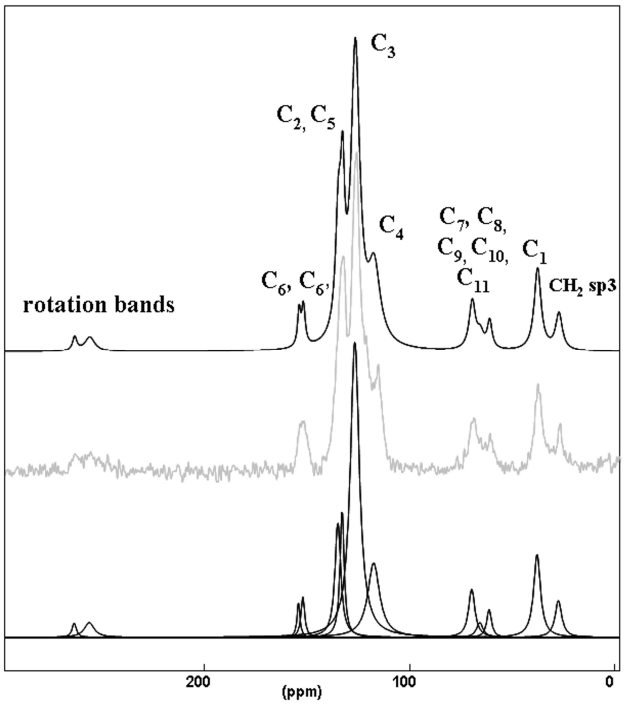


Figure III-21. Spectre CP-DD-MAS RMN 13C des microparticules type polymérisation interfaciale (exemple de ST5)

Dans la région des déplacements chimiques des C=O, les fonctions urée et uréthane sont identifiables aux pics de résonnance à 155,78 ppm et 153,53 ppm respectivement pour C_6 et $C_{6'}$. Les pics à 119,75 ppm, 128,95 ppm, 135,23 ppm, et 137,23 ppm correspondent aux déplacements chimiques du carbone C_{sp2} lié à l'hydrogène -H (C_2, C_3, C_4), et à l'azote -N (C_5) du noyau aromatique présent sur le monomère MDI initialement. Le pic compris dans la région 60-75 ppm est attribué aux espèces carbonyles (C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}). Les groupes -CH_2 présents entre deux groupes phényles sont observés à 40 ppm (C_1). Le pic observé à 30 ppm correspond à la présence de groupements aliphatiques -CH_2 au sein de la structure chimique de la membrane des microparticules ($CH_{2,sp3}$). Le nombre d'observations faites dans la littérature montre l'impact de la réaction entre l'isocyanate et les surfactants ou les stabilisateurs présents initialement dans le milieu [8-10]. Ainsi, le pic de résonnance de groupes aliphatiques découle de la réaction entre le MDI et les groupes hydroxyles du Span 85 et/ou du dioléate de PEG 400.

III.7.2 Analyse thermogravimétrique des microparticules

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour la membrane PU seule sans l'actif xylitol. Certaines études ont montré que la première étape de dégradation des poly(urée-uréthane) est une réaction de dépolymérisation [8-16] . Celle-ci débute entre 200 et 250℃ selon le réseau et correspond à la rupture des liaisons uréthanes conduisant à la libération du polyol et de l'isocyanate ayant servi à la synthèse (Figure III-22, (1)). Sous pression atmosphérique, les monomères issus de cette dépolymérisation se volatilisent lentement, et subissent une suite de réactions secondaires complexes, à savoir des réactions de scission aboutissant à des molécules plus volatiles, des réactions de réarrangements, ou des réactions de réticulation.

Grassie *et al.* se sont intéressés à la dégradation du poly(urée-uréthane) issu du MDI [13, 17]. Les réactions secondaires aboutissant à la libération du MDI au cours de la dépolymérisation forment des groupements urée. Ceux-ci sont stables jusqu'à environ 500℃. De même, l'isocyanate libéré lors de la dépolymérisation peut réagir selon une réaction de dimérisation et conduire à la formation de carboimide (Figure III-22, (2)). Celui-ci peut engendrer des réactions secondaires avec le polyol libéré et conduire à la formation d'un composé réticulé comportant des groupements urée (Figure III-22, (3)) [18]. De même, lors de la dégradation d'un poly (urée-uréthane), il y a libération d'eau (déshydratation des fonctions alcool). La réaction de l'eau avec plusieurs isocyanates aboutit à des groupements urée via la formation d'amine (Figure III-22, (4)). L'eau peut réagir au même titre que le polyol avec le carboimide pour former des groupements urée (Figure III-22, (5)) [19]. Ainsi, à partir de 500℃ environ, l'ensemble des groupements uréthanes sont décomposés et la dernière dégradation du résidu correspond à la décomposition des groupements urée résultants.

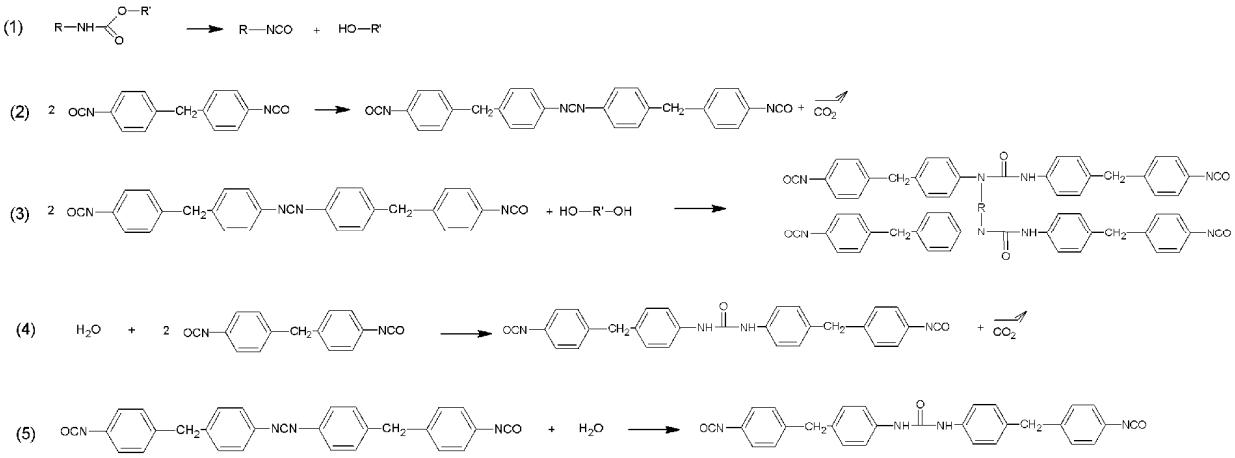


Figure III-22. Réaction de dégradation de la membrane poly(urée-uréthane)

La courbe thermogravimétrique de la membrane poly(urée-uréthane) montre distinctement ces deux étapes de dégradation (Figure III-23). La première débute à 200℃ avec un maximum de dégradation à 276℃, et la seconde commence à 400℃ avec un maximum à 546℃. Aucun résidu n'est observé au dessus de 650℃.

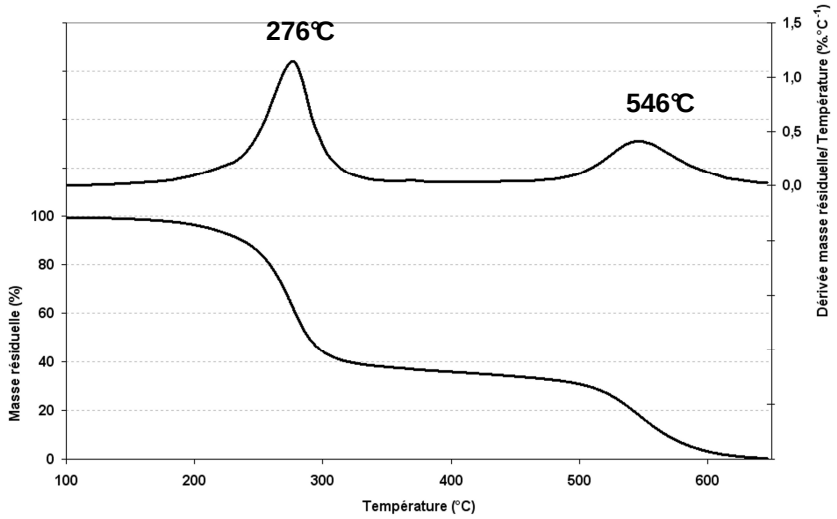


Figure III-23. Courbes thermogravimétriques de la membrane poly (urée-uréthane) seule des microparticules (exemple de ST5)

La courbe thermogravimétrique du xylitol présentée Figure III-24 montre que celui-ci se dégrade en une seule étape. Il est thermostable en dessous de 180℃ et sa perte de poids commence à 200℃. Son taux maximum de perte de masse est atteint à 324℃, et est complètement dégradé à 332℃. Des résultats similaires ont déjà été obtenus par B.Tong *et al.* [23]. Cette étape unique de dégradation indique que le

xylitol se déshydrate, et forme des réactions de scission donnant des molécules plus volatiles.

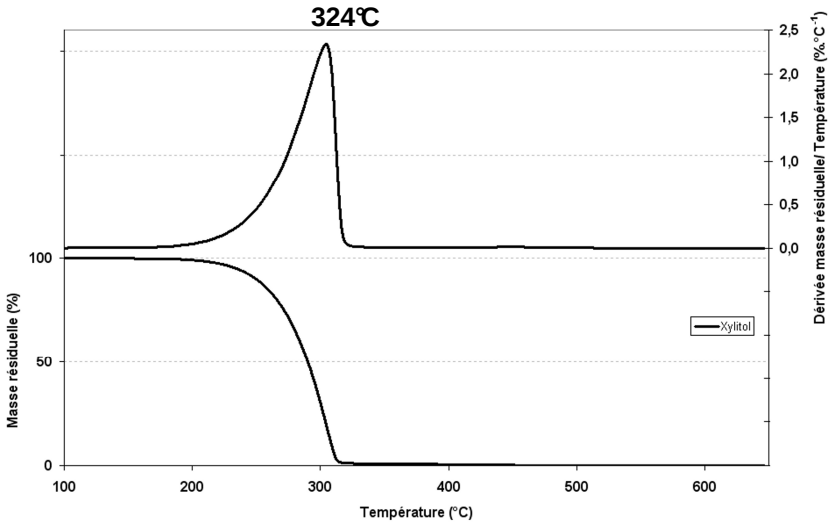


Figure III-24. Courbes thermogravimétriques du xylitol

Il est possible de tracer en fonction de la température la courbe de différence de masses résiduelles. Elle représente la différence entre la perte de masse expérimentale des microparticules et la perte de masse déduite de celles des deux constituants des microparticules, membrane poly(urée-uréthane) et xylitol (respectivement Figure III-23 et Figure III-24), pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de la membrane est indépendante de celle du xylitol selon l'équation Eq. III-10. Elle permet ainsi de mettre en évidence les interactions entre le poly (urée-uréthane) et le xylitol.

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp.}}(T)_{microparticules} - M_{théo.}(T)_{membrane\,/\,Xylitol} \qquad \text{Eq. III-10}$$

Où $M_{exp.}(T)_{microparticules}$ représente la masse résiduelle des microparticules en fonction de la température T, et $M_{théo.}(T)_{membrane/xylitol}$ la masse résiduelle des mêmes microparticules calculée en combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la membrane poly (urée-uréthane) et du xylitol en fonction de la température et pondérée par leur taux massiques selon l'équation Eq. III-11.

$$M_{théo.}(T)_{membrane/Xylitol} = (1-x).M_{exp.}(T)_{membrane} + x.M_{exp.}(T)_{Xylitol} \qquad \text{Eq. III-11}$$

Où x représente le taux massique en xylitol calculé à partir du taux massique obtenu par mesure de son enthalpie de fusion à l'aide de la calorimétrie différentielle. $M_{exp.}(T)_{membrane}$ et $M_{exp.}(T)_{Xylitol}$ sont respectivement les masses résiduelles de la membrane poly (urée-uréthane) et du xylitol en fonction de la température T.

Les résultats obtenus avec les microparticules (exemple de ST5, décrit par la suite) sont présentés Figure III-25. Entre 250℃ et 280℃, on observe une déstab ilisation suivie d'une forte stabilisation confirmant que la dégradation du xylitol favorise la dépolymérisation, et entraine la formation de groupements urée qui stabilisent le système [25].

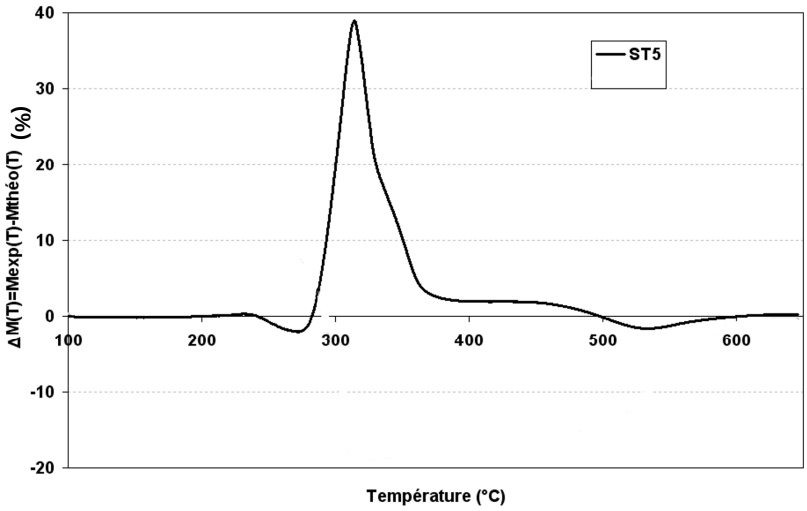


Figure III-25. Courbe de différence de masses des microparticules obtenues (exemple de ST5)

III.7.3 Influence du solvant

Les paramètres physico-chimiques de la phase continue (solubilité du MDI, densité, viscosité) ont une influence à la fois sur l'étape d'émulsion, mais également sur celle de formation de la membrane poly(urée-uréthane) par polymérisation interfaciale. Lors de l'étape d'émulsion, deux solvants ont été retenus : le toluène et le miglyol. L'influence du solvant sur la polymérisation interfaciale, la morphologie, les propriétés thermiques et chimiques des microparticules, est observé sur des synthèses à trois taux différents de MDI (Tableau III-9). Toutes les synthèses ont été

réalisées sous un taux de cisaillement de 13500 tours.min^{-1} lors de l'étape d'émulsion.

Tableau III-9. Présentation des conditions de synthèse

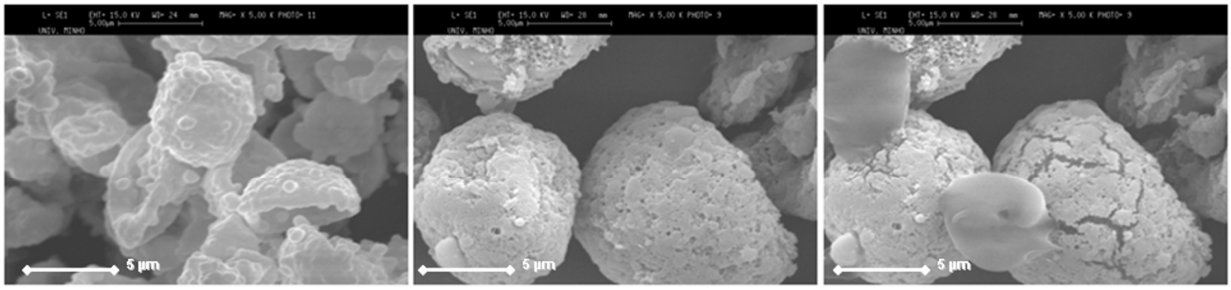
Synthèse	Conditions de synthèse		η %	Diamètre moyen (µm ± S.D.)
	Solvant	Taux de MDI (%)		
ST2	Toluène	20	19,4	19,8 ± 1,7
SM1	Miglyol	20	80,8	9,8 ± 1,2
ST5	Toluène	30	59,7	15,3 ± 2,0
SM2	Miglyol	30	73,9	10,7 ± 1,4
ST8	Toluène	40	42,1	17,4 ± 1,4
SM3	Miglyol	40	80,8	12,3 ± 1,9

III.7.3.1 Morphologie

Les résultats du diamètre moyen observés sont conformes à ceux obtenus lors de la phase d'émulsion (III.5.4). Dans les deux cas, une légère augmentation du diamètre est observée par rapport aux tailles de l'émulsion (Tableau III-6). Le rendement de synthèse moyen obtenu à partir du miglyol reste supérieur à celui obtenu avec le toluène. Il semblerait qu'à l'issue de la synthèse, les membranes des microparticules soient gonflées par le miglyol, ce dernier se trouvant toujours présent en partie après les post-traitements (cf. Annexe). ST5 présente un rendement de synthèse trois fois supérieur à ST2.

En comparant les clichés MEB des deux types de microparticules, on observe clairement que l'état de surface de la membrane poly (urée-uréthane) est différent (Figure III-26). La morphologie de la membrane obtenue à partir du miglyol est rugueuse et relativement fragile (clichés SM2). Celle obtenue à partir du toluène est nettement plus lisse. L'évolution de cette dernière au sein du MEB (Clichés ST5 puis ST5 bis) montre que la pression et la température induite par le bombardement

d'électrons à 15 KeV a tendance à liquéfier l'actif et à craqueler la structure poly (urée-uréthane).



SM2 **ST5** **ST5 bis**

Figure III-26. Clichés MEB (X500) des microparticules avec une membrane poly (urée-uréthane) réalisée à partir d'une synthèse avec du miglyol (SM2) ou du toluène (ST5, et ST5 bis)

La formation d'une membrane rigide à l'interface E/H est liée à la précipitation des oligomères formés lors des réactions entre le xylitol et le MDI, et l'eau et le MDI, mais également à leur solubilisation dans le milieu continu. La croissance de la paroi dans la phase organique se poursuit par la diffusion des molécules d'eau à travers la membrane, gouvernée par les interactions oligomères/solvant, et notamment par le degré de gonflement de la membrane. Ainsi, les interactions phase organique-polymère influencent non seulement la morphologie, mais également l'épaisseur de la membrane et le degré de polymérisation. La solubilité des oligomères est plus importante avec le toluène qu'avec le miglyol, ce qui explique cette différence de morphologie de surface.

III.7.3.2 Structure chimique

En comparant le spectre CP-DD-MAS RMN^{13}C des synthèses réalisées avec les mêmes paramètres expérimentaux selon les deux types de solvants, on observe les mêmes attributions aux déplacements chimiques (Figure III-27).

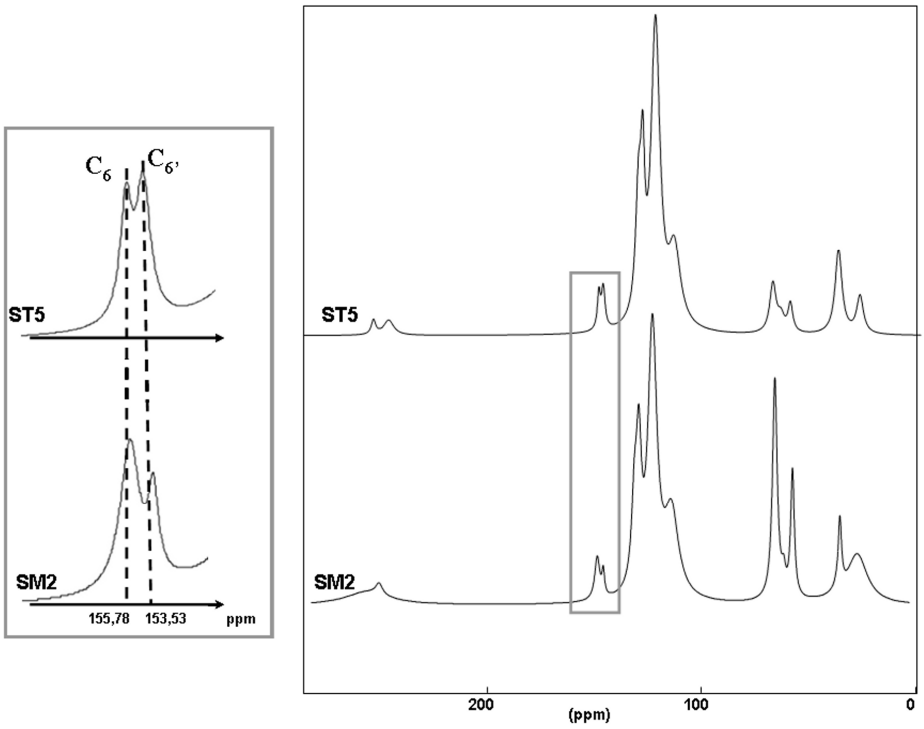


Figure III-27. Spectre CP-DD-MAS RMN13C des microparticules ST5 et SM2 et zoom des pics représentatifs des atomes de carbone (C_6 ; $C_{6'}$)

Cependant, des différences apparaissent au niveau quantitatif. En effet, on observe principalement que le déplacement chimique dans la région 75-60 ppm, identifié par les atomes de carbone C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11} des groupes carbonyles est différent dans le cas des synthèses réalisées avec les différents solvants, ce qui implique une proportion en urée/uréthane modifiée (ou m et n, Figure III-21) dans la structure chimique du polymère formé à l'interface. Pour confirmer cette hypothèse, la déconvolution de (C_6 ; $C_{6'}$) est réalisée. Les résultats obtenus par RMN ^{13}C des synthèses sont présentés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Présentation des résultats obtenus par déconvolution du spectre CP-DD-MAS RMN^{13}C et FTIR

	FTIR		RMN ^{13}C*	
Synthèse	Uréthane (%)	Urée (%)	Uréthane (%)	Urée (%)
ST2	44,8	55,2	42,4 (39,4)	57,6 (60 ,6)
SM1	70,1	29,9	72,2 (68,1)	27,8 (31,9)
ST5	34,7	65,3	33,0 (37,0)	67,0 (63,0)
SM2	59,1	40,9	57,0 (55,1)	43,0 (44,9)
ST8	37,0	63,0	33,0 (36,3)	67,0 (63,7)
SM3	29,4	70,6	25,0 (21,6)	75,0 (78,4)

* Les résultats entre parenthèses sont les analyses de déconvolution obtenues à partir du logiciel « PeakFit » sur la zone urée-uréthane à 160-150 ppm (cf. annexe).

Les résultats confirment que le solvant influence les réactions lors de la formation de la structure. La proportion d'uréthane est plus importante dans le cas des microparticules obtenues à partir du miglyol. Le diamètre moyen des microparticules SM est inférieur à celui des ST. Ainsi, la diminution du diamètre moyen augmente la surface spécifique, et influence le MDI qui migre plus facilement vers le xylitol ce qui favorise la formation de groupements uréthanes.
Le taux de MDI introduit influence également la structure chimique de la membrane. Dans le cas du miglyol, l'augmentation du taux de MDI diminue fortement la proportion en uréthane de la membrane. Pour le toluène, la proportion d'uréthane diminue et se stabilise à un taux massique de MDI de 30 % et 40 %. La forte réactivité de la réaction de formation de la membrane explique ces résultats.

A partir des analyses thermogravimétriques en fonction du taux de MDI introduit (Figure III-29), deux types de mécanismes de dégradation apparaissent : la perte de masse résiduelle est achevée en 3 ou 2 étapes. Dans les deux cas, la dégradation, la dépolymérisation du polyuréthane, et celle des oligomères sont observées. Cette étape est suivie par la recombinaison des oligomères polyurée, qui se dégradent à plus haute température. Les principales étapes de dégradation se situent entre 200 et 400℃. Les synthèses SM3, ST2, et ST8 montrent u n pic de dégradation entre 200

et 300℃, pour une perte de masse résiduelle d'environ 75 % à 400℃, alors que les synthèses SM1, SM2, et ST5 présentent deux pics successifs de dégradation entre 300 et 400℃, correspondant à une perte de masse résiduelle d'environ 85 % à 400℃. La stabilité thermique des microparticules SM1, SM2 et ST5 est meilleure que celle de SM3, ST2, et ST8 dans la zone 200-320°C. Ainsi, le solvant a une influence sur la stabilité thermique des microparticules. La présence de miglyol, observée par DSC, notamment pour SM1 et SM2 (cf. annexe), influence le mécanisme de dégradation (Figure III-28). La courbe thermogravimétrique du miglyol indique un maximum de dégradation à 315℃.

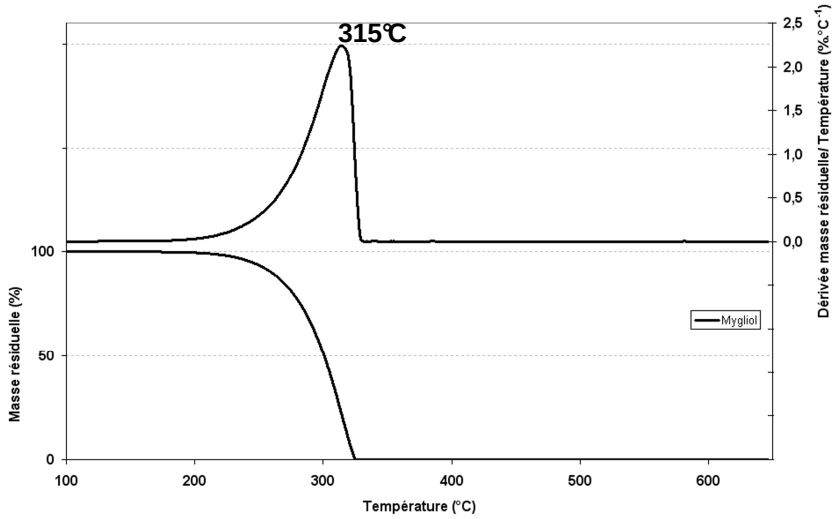
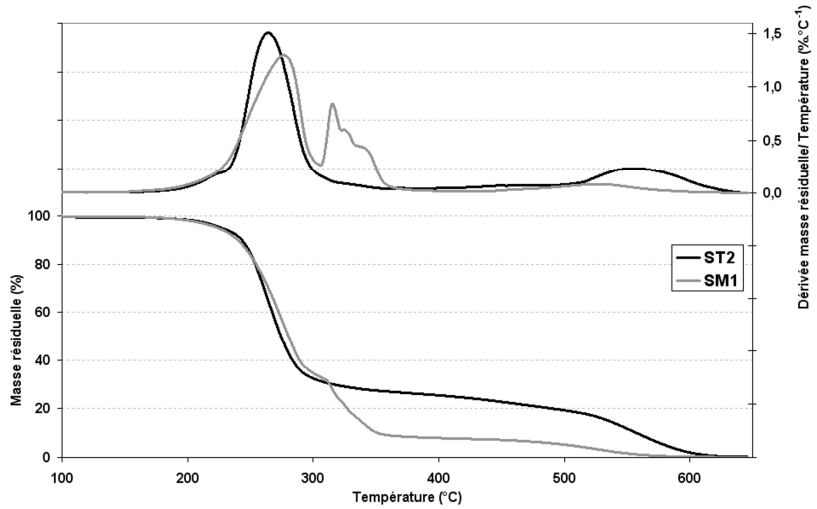


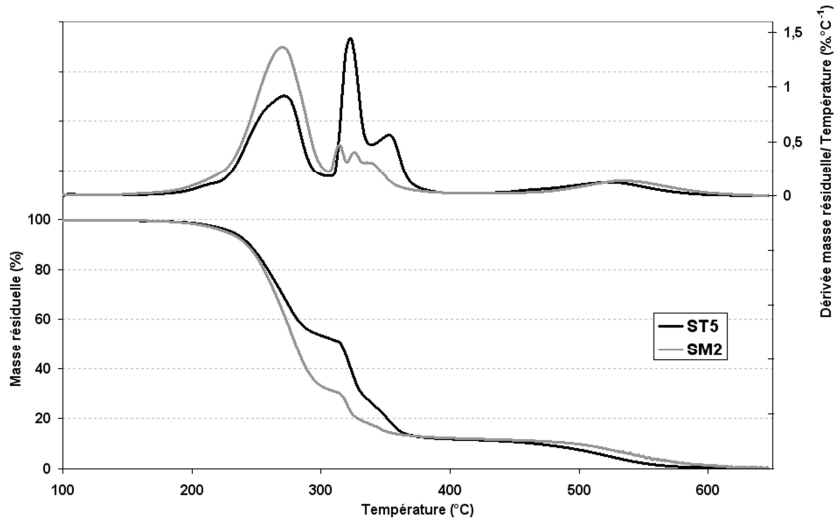
Figure III-28. Courbes thermogravimétriques du miglyol

Au niveau des courbes thermogravimétriques de SM1 et SM2, un mécanisme de dégradation complexe est observé autour de 315℃, pouvant être provoqué par la présence du miglyol au sein des microparticules.

A



B



C

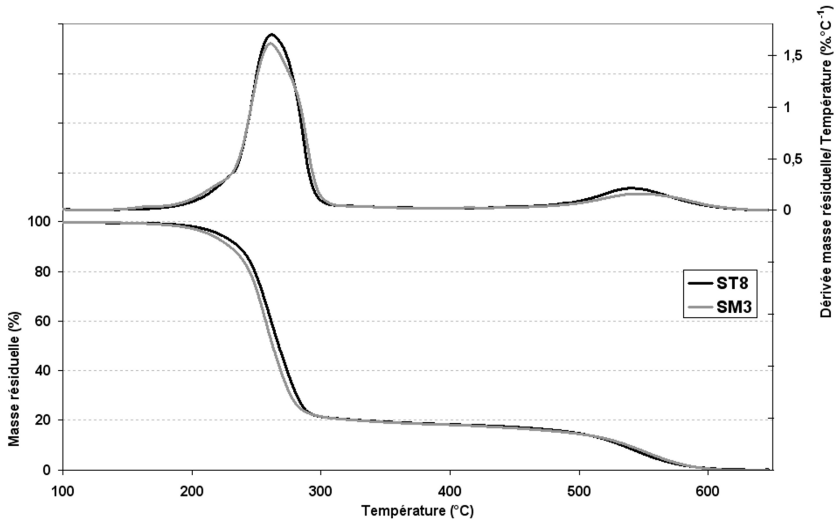


Figure III-29. Courbes thermogravimétriques des microparticules obtenues en fonction du solvant utilisé pour un pourcentage massique initial de MDI introduit de 20% (A), 30% (B), et 40% (C)

L'ensemble des résultats observés sur la morphologie des microparticules couplés aux analyses thermogravimétriques, montre que le mécanisme de formation de la

membrane est différent dans les deux cas. L'introduction du MDI dans la phase continue favorise la formation d'oligomères à l'interface avec l'eau et le xylitol. D'une part, si les oligomères sont solubles dans la phase dispersée, la formation d'une structure matricielle est favorisée. D'autre part, lorsque les oligomères sont insolubles dans la phase dispersée, ils se concentrent à l'interface, et une structure cœur-couronne est observée. Dans notre étude, on observe deux mécanismes de dégradation, impliquant une morphologie des microparticules différentes. Le mécanisme de dégradation en deux étapes indique que la stabilité est homogène, et que la structure de la microparticule peut être identifiable à une microsphère, alors que celui en trois étapes implique une structure type microcapsule cœur/couronne plus hétérogène.

III.7.3.3 Taux d'actif

Le taux de xylitol observé ($\%_{Xylitol}$, $\%^{35}_{Xylitol.actif}$) est différent en fonction des synthèses réalisées dans du miglyol ou du toluène (Tableau III-11).

Tableau III-11. Présentation des taux d'actif mesurés par calorimétrie différentielle, et par dissolution du mélange à 35°C

	Calorimétrie Différentielle		Calorimétrie de mélange			
	$\Delta H_{microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%_{Xylitol}$	$\Delta H^{35}_{diss,microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%^{35}_{Xylitol.actif}$	Pente (mW.min^{-1})	$\frac{\%_{xylitol}}{\%^{35}_{xylitol,actif}}$
ST2	95,5	36,9	24,4	15,1	-0,025	2,4
SM1	178,6	69,0	18,8	11,7	-0,011	5,9
ST5	196,3	75,8	124,3	77,1	-0,163	1,0
SM2	100,4	38,8	24,4	15,1	-0,012	2,6
ST8	140,7	54,3	38,1	23,6	-0,012	2,5
SM3	108,4	41,9	45,1	27,9	-0,098	1,3

Pour les synthèses obtenues à partir du toluène, le taux d'actif mesuré par DSC est toujours supérieur ou égal (pour ST5) au taux d'actif mesuré par calorimétrie de

mélange, alors que pour les synthèses réalisées à partir du miglyol, ce taux est strictement supérieur. Cette observation confirmée par le rapport des taux supérieur ou égal à 1 selon les cas, peut être interprétée par la difficulté d'accessibilité du xylitol par les molécules d'eau dans le cas des synthèses obtenues à partir du miglyol pouvant aller jusqu'à un rapport de 5,9 pour SM1. La présence du solvant organique après lavage des microparticules influence les transferts. Seul SM3 présente un rapport proche de 1,3, ce qui correspond avec les faibles pourcentages de miglyol observées après lavage à l'isopropanol (5,4 %) (cf. annexe). ST5 présente un rapport de 1, ce qui signifie que l'ensemble du xylitol est accessible aux molécules d'eau.

A taux de MDI identique introduit, les taux d'actifs obtenus sont toujours inférieurs dans le cas des synthèses réalisées avec le miglyol. Seul ST2 présente un taux en xylitol $\%_{Xylitol}$ inférieur, qui peut être expliqué par le très faible rendement de synthèse de ST2 (19,4 %) comparé à celui de SM1 (80,8 %).

Ce type de morphologie, matriciel ou cœur-couronne, peut être confirmé par l'analyse micro-calorimétrique par dissolution à 35°C visant à s'intéresser à la pente des pics endothermiques de mélange. Les microcapsules cœur-couronne permettent la dissolution de l'actif beaucoup plus rapidement que les systèmes matriciels. Un facteur 10 est observé entre ces deux types de structures.

III.7.3.4 Bilan et stratégie

Les analyses morphologiques et chimiques de la structure des microparticules permettent de mettre en évidence deux types de microparticules, à savoir les microcapsules cœur-couronne ou les réseaux matriciels. Leur obtention dépend à la fois du type de solvant utilisé, mais également du taux de MDI introduit, et de la taille initiale des gouttelettes formées.

Les différences entre les solvants s'expliquent en partie par la présence de miglyol; celui-ci limite les transferts d'eau avec l'actif xylitol, ce qui s'observe par un taux d'actif mesuré par calorimétrie de mélange très faible. Sachant que les étapes de post-traitement n'ont pas permis d'éliminer la totalité du miglyol, la suite de l'étude s'intéresse à l'influence du taux de cisaillement, et du taux de MDI, avec un solvant commun : le toluène.

III.7.4 Influence du taux de cisaillement

L'influence du taux de cisaillement a été observée à partir des synthèses réalisées à un pourcentage massique de MDI introduit de 30 % (Tableau III-12).

Tableau III-12. Présentation des conditions de synthèse, rendements de synthèse, et du diamètre moyen obtenu pour ST3, ST4, ST5, et ST6

Synthèse	Taux de cisaillement (tour.min^{-1})	Rendement η (%)	Diamètre moyen (µm ± S.D.)
ST3	6500	68,8	19,3 ± 2,7
ST4	11000	63,8	14,4 ± 2,2
ST5	13500	59,7	15,3 ± 2,0
ST6	16000	57,5	11,3 ± 1,4

III.7.4.1 Morphologie

D'une manière générale, l'augmentation du taux tend à diminuer le diamètre moyen des microparticules. L'uniformité observée par l'écart-type diminue avec le taux de cisaillement.

Le même type de morphologie est observé avec les observations MEB pour les microparticules réalisées à partir des taux de cisaillement supérieurs à 13500 tours.min^{-1} (Figure III-30). En dessous, la morphologie des microparticules est plus irrégulière, notamment à 6500 tour.min^{-1} où il n'y a plus aucune surface uniforme. Les microparticules sont très agglomérées, voir compactées, avec des défauts de surface que les microparticules au dessus de 13500 tours.min^{-1}. La présence de « creux » à un taux de cisaillement à 6500 tours.min^{-1} provient sans doute de l'association entre la migration des molécules d'eau gazeuse, et de la faible résistance mécanique de la membrane poly(urée-uréthane).

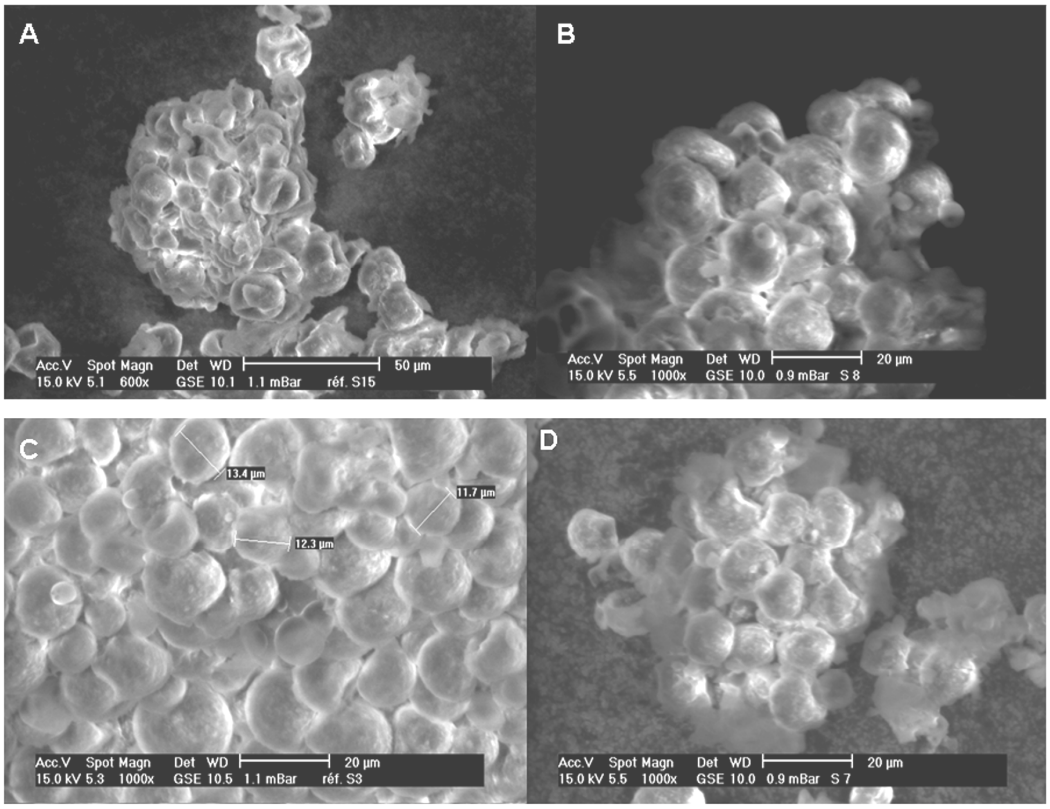


Figure III-30. Influence du taux de cisaillement sur la structure morphologique observée par clichés MEB. A (6500 rpm, X600), B (11000 rpm, x1000), C (13500 rpm, x1000), D (16000 rpm, x1000)

III.7.4.2 Structure chimique

Les analyses quantitatives par RMN^{13}C et FTIR des microparticules sélectionnées sont présentées Tableau III-13.

Tableau III-13. Présentation des résultats obtenus par déconvolution du spectre CP-DD-MAS RMN 13C et FTIR

	FTIR		RMN ^{13}C*	
Synthèse	Uréthane (%)	Urée (%)	Uréthane (%)	Urée (%)
ST3	21,3	78,7	22,7 (27,3)	77,3 (72,7)
ST4	22,8	77,2	17,0 (21,9)	83,0 (78,1)
ST5	34,7	65,3	33,0 (37,0)	67,0 (63,0)
ST6	33,0	67,0	26,5 (26,8)	73,5 (73,2)

La même évolution de la proportion uréthane estimée par RMN ^{13}C et FTIR est observée. L'augmentation du taux de cisaillement engendre la diminution du diamètre moyen des microparticules, et diminue la surface spécifique de celles-ci.

En observant le mécanisme de dégradation par analyse thermogravimétrique (Figure III-31), deux types de mécanismes de dégradation apparaissent.

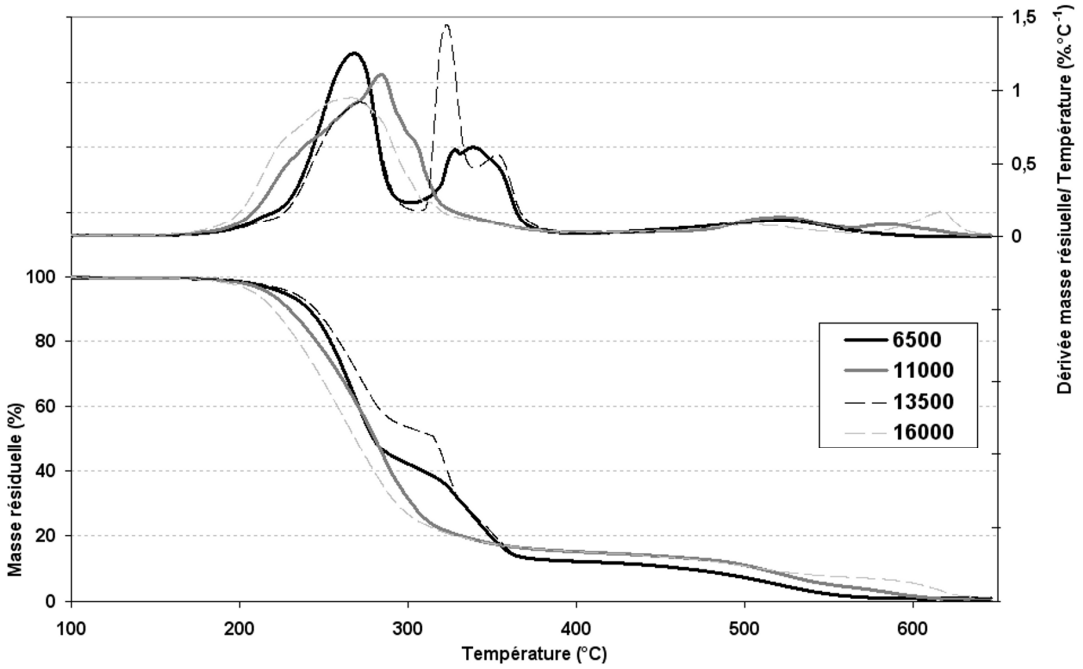


Figure III-31. Courbes thermogravimétriques des microparticules obtenues en fonction du taux de cisaillement appliqué lors de l'étape d'émulsion

La perte de masse résiduelle se déroule en 3 et 2 étapes, respectivement pour ST3 et ST5 (6500, et 13500 tours.min^{-1}), et ST4 et ST6 (11000, et 16000 tours.min^{-1}). Plus la proportion en polyuréthane est élevée et plus le début de dégradation est retardé : ST4 et ST6 ayant des proportions en polyuréthane respectives de 4,4 % et 15,7 % débutent leur dégradation à 207°C et 215°C. Les principales étapes de dégradation se situent entre 200 et 400°C. Les synthèses ST4 et ST6 montrent un pic de dégradation entre 200 et 300°C, pour une perte de masse résiduelle d'environ 82 %, alors que les synthèses ST3 et ST5 en plus de se dégrader en un pic entre 200 et 300°C, présentent deux pics successifs de dégradation entre 300 et 400°C, correspondant à une perte de masse résiduelle d'environ 88 %. La stabilité thermique des microparticules ST3 et ST5 est meilleure que celle de ST4 et ST6 dans la zone 200-320°C.

III.7.4.3 Taux d'actif

$\%_{xylitol,actif}$ est généralement inférieur ou égal à $\%_{xylitol}$. Les rapports $\%_{xylitol}$ sur $\%_{xylitol,actif}$ sont de 1 et 1,2 pour ST5 et ST6, alors qu'il est de 1,6 et 3,2 pour ST3 et ST4. L'enthalpie de dissolution à 35°C est la plus importante dans le cas de ST5 à 124,3 J.g^{-1}.

Tableau III-14. Présentation des taux d'actif mesurés par calorimétrie différentielle, et par dissolution du mélange à 35°C

	Calorimétrie Différentielle	Calorimétrie de mélange				
	$\Delta H_{microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%_{Xylitol}$	$\Delta H^{35}_{diss,microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%^{35}_{Xylitol.actif}$	Pente (mW.min^{-1})	$\frac{\%_{xylitol}}{\%^{35}_{xylitol,actif}}$
ST3	171,1	66,1	68,6	42,5	-0,173	1,6
ST4	150,9	58,3	29,4	18,2	-0,188	3,2
ST5	196,3	75,8	124,3	77,1	-0,163	1,0
ST6	168,3	65,0	85,8	53,2	-0,087	1,2

III.7.5 Influence du taux de MDI

L'influence de la concentration de MDI introduite à partir de deux vitesses de cisaillement, 6500 tours.min^{-1} (ST1, ST3, et ST7) et 13500 tours.min^{-1} (ST2, ST5, et ST8) est observé (Tableau III-15).

Tableau III-15. Présentation des conditions de synthèse, rendements de synthèse, et du diamètre moyen obtenu pour ST1, ST2, ST3, ST5, ST7, et ST8

	Conditions de synthèse			
Synthèse	Taux de cisaillement (tour.min^{-1})	%MDI introduit (%)	Rendement η (%)	Diamètre moyen (µm ±S.D.)
ST1	6500	20	43,9	21,6 ± 1,1
ST2	13500	20	19,4	19,8 ± 1,7
ST3	6500	30	68,8	17,1 ± 2,8
ST5	13500	30	59,7	15,3 ± 2,0
ST7	6500	40	67,3	16,6 ± 2,4
ST8	13500	40	42,1	17,4 ± 1,4

III.7.5.1 Morphologie

L'augmentation du taux de MDI tend à diminuer la taille moyenne des microparticules. Pour 40 % de MDI introduit, il été observé une distribution bimodale des particules. La morphologie associée à un taux massique de MDI de 40%, les microparticules ont un aspect ovoïdal, ce qui confirme que l'ajout trop important de MDI tend à déstabiliser l'étape d'émulsion. Le MDI introduit et les oligomères formés modifient la viscosité de l'émulsion et influencent le fractionnement des gouttelettes en intervenant sur un déséquilibre du rapport des viscosités $R_{Toluène}$ déjà élevé (2,7). Pour un taux massique de 20% en MDI, la morphologie des microparticules est plus irrégulière, notamment à 6500 tours.min^{-1}. Les microparticules sont très agglomérées, compactées, leur contour est difficile à distinguer. A un pourcentage

massique en MDI de 30%, la structure est beaucoup plus sphérique et régulière, notamment à 13500 tours.min^{-1}.

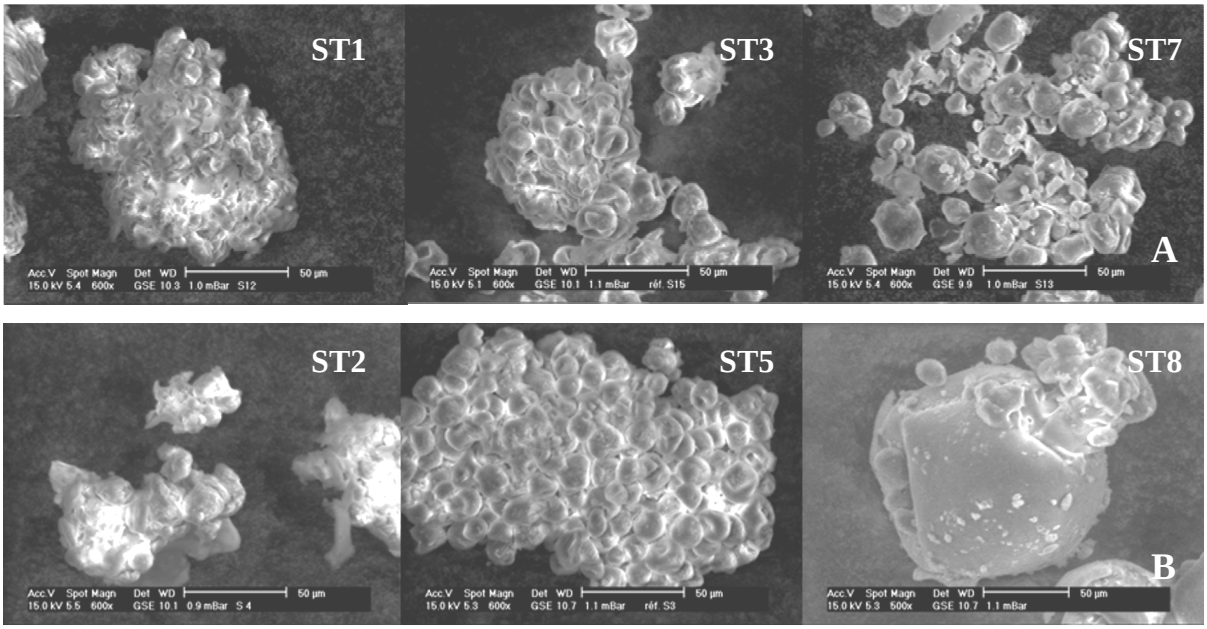


Figure III-32. Influence du taux de MDI sur le diamètre moyen des microparticules et sur la structure morphologique observée par clichés MEB (X600) pour 6500 tours.min^{-1} (A) et 13500 tours.min^{-1}(B)

III.7.5.2 Structure chimique

Tableau III-16. Présentation des résultats obtenus par déconvolution du spectre CP-DD-MAS RMN 13C, et FTIR

Synthèse	FTIR		RMN ^{13}C*	
	Uréthane (%)	Urée (%)	Uréthane (%)	Urée (%)
ST1	37,2	62,8	37,0 (39,3)	63,0 (60,7)
ST2	44,8	55,2	42,4 (39,4)	57,6 (60,6)
ST3	21,3	78,7	22,7 (27,3)	77,3 (72,7)
ST5	34,7	65,3	33,0 (37,0)	67,0 (63,0)
ST7	37,0	63,0	39,8 (39,5)	60,2 (59,5)
ST8	37,0	63,0	33,0 (36,3)	67,0 (63,7)

Pour un taux de MDI introduit identique, la proportion d'uréthane est plus importante pour un taux de cisaillement supérieur (13500 tours.min^{-1}), ce qui est en accord avec les observations faites précédemment sur l'influence du taux de cisaillement.
Pour un taux de cisaillement identique, il n'y a pas d'évolution visible de la proportion en urée-uréthane de la membrane.

Les analyses thermogravimétriques à 6500 tours.min^{-1} montrent que plusieurs mécanismes de dégradation interviennent (Figure III-33). La dégradation se réalise en trois étapes pour atteindre une perte de masse résiduelle respectivement de 90 % et 88 % à 400°C, pour un pourcentage massique de 20 % et 30 %. Le mécanisme de dégradation se réalise en deux étapes pour un pourcentage introduit de 40%, pour atteindre une perte de masse résiduelle à 400°C de 73 %.
Ainsi, à 6500 tours.min^{-1}, l'augmentation du taux de MDI implique le passage d'une structure cœur-couronne (ST1) vers une structure matricielle (ST7). Ainsi, la précipitation des oligomères formés à la surface est favorisée à un pourcentage massique en MDI inférieur à 30 %.
A 13500 tours.min^{-1}, deux types de mécanismes sont également observés. En revanche, aucune corrélation sur le mécanisme de dégradation en fonction du taux de MDI ne peut être établie. Les pertes de masse résiduelle sont de 88 %, 81 % et 75 % à 400°C respectivement pour ST5, ST8, et ST2. Ainsi, une structure cœur-couronne est obtenue à un pourcentage massique de 30 %, alors que celle-ci est matricielle pour les deux autres.

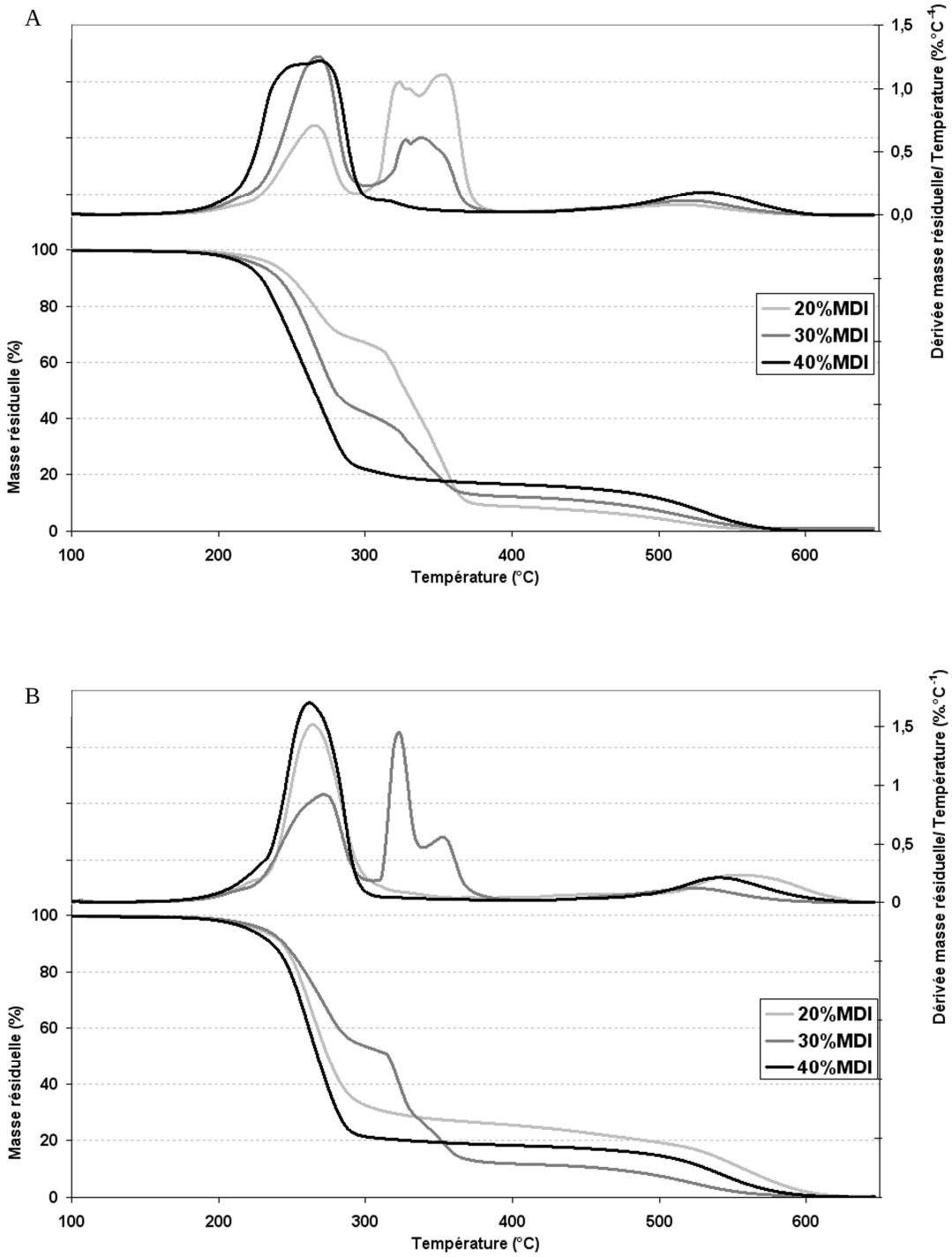


Figure III-33. Courbes thermogravimétriques des microparticules obtenues à 6500 tours.min^{-1} (A) et 13500 tours.min^{-1} (B) en fonction du taux de MDI introduit

III.7.5.3 Taux d'actif

Tableau III-17. Présentation des taux d'actif mesurés par calorimétrie différentielle, et par dissolution du mélange à 35°C

	Calorimétrie Différentielle	Calorimétrie de mélange				
	$\Delta H_{microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%_{Xylitol}$	$\Delta H^{35}_{diss,microparticules}$ (J.g^{-1})	$\%^{35}_{Xylitol.actif}$	Pente (mW.min^{-1})	$\frac{\%_{xylitol}}{\%^{35}_{xylitol,actif}}$
ST1	183,9	71	121,7	75,5	--*	0,9
ST2	95,5	36,9	24,4	15,1	-0,025	2,4
ST3	171,1	66,1	68,6	42,5	-0,173	1,6
ST5	196,3	75,8	124,3	77,1	-0,163	1,0
ST7	162,6	62,8	38,7	24	--*	2,6
ST8	140,7	54,3	38,1	23,6	-0,012	2,5

* Les résultats n'ont pas pu être analysés

D'une manière générale, le pourcentage en xylitol $\%_{xylitol}$ est toujours supérieur au pourcentage de xylitol actif $\%_{xylitol,actif}$ évalué par l'enthalpie de dissolution à 35°C. Le rapport $\%_{xylitol}$ sur $\%_{xylitol,actif}$ permet d'évaluer les propriétés d'accessibilité par l'eau du principe actif xylitol. Celui-ci est environ de 1 pour ST1 et ST5. Ce même rapport est supérieur ou quasiment égal à 2 pour toutes les autres synthèses, indiquant que la membrane poly(urée-uréthane) et la morphologie de la structure dans ces cas précis ne favorisent pas les transferts de l'eau vers l'actif xylitol. Il semble que les structures matricielles ne favorisent pas ces échanges (ST2, ST7, et ST8), alors que les systèmes cœur-couronne (ST1, ST5, voir ST3) favorise l'accessibilité du cœur, et entrainent une valeur plus importante de l'enthalpie de dissolution à 35°C (cas de ST5).

III.7.6 Etat de surface

L'objectif de cette partie est de mieux connaître l'état de surface de certaines microparticules et de réaliser un travail préliminaire à l'intégration des microparticules

sur les matrices textiles. L'état de surface est évalué par la méthode de mesure de l'angle de contact des microparticules avec différents liquides (Tableau III-18).

Tableau III-18. Energie de surfaces mesurées à température ambiante

Synthèse	Energie de surface ($mN.m^{-1}$ ± S.D.) Dispersive γ_S^D	Polaire γ_S^p
ST4	40,0 ± 0,6	10,2 ± 0,6
ST5	41,9 ± 0,6	13,0 ± 2,4
ST6	40,6 ± 0,3	10,4 ± 0,8
ST7	41,6 ± 0,6	14,0 ± 0,8
ST8	42,2 ± 1,1	16,4 ± 1,1

Il est également réalisé une analyse quantitative XPS avec le logiciel Eclipse software (VG Scientific). Les pics ont été fixés par la largeur totale à mi-hauteur des courbes C_{1s}, O_{1s}, N_{1S}, respectivement à 1,6, 1,8, et 1,7eV. Trois essais ont été réalisés pour chaque échantillon. Les résultats XPS montrent que l'ensemble des surfaces des membranes contient principalement les atomes élémentaires de l'oxygène, de l'azote, et du carbone. Les pics relatifs à la composition élémentaire sont centrés à environ 532, 399, et 284 eV, respectivement.

Le pic élémentaire de l'oxygène O_{1s} à 532 eV (Figure III-34, A) indique deux pics à une énergie de liaison de 532,5eV et 533,5 eV. Celui centré à 532,5eV peut être attribuée aux liaisons des groupements carbonyles, alors que celui à 533,5eV est représentative des liaisons des groupements C-OH.

Le pic élémentaire de l'azote N_{1s} à 399 eV (Figure III-34, B) indique deux pics à une énergie de liaison de 398,9 eV et 400,8 eV, représentant respectivement la liaison C-N et –NH.

L'analyse élémentaire du carbone C_{1s} à 284 eV (Figure III-34, C) indique quatre pics à une énergie de liaison de 285,0, 286,0, 286,5, et 289,0 eV, représentant respectivement les liaisons C–H, C-C, C=C, C–N, C–O, et HNCOO.

Ainsi, l'ensemble des analyses XPS permet de donner des informations nécessaires sur l'état de surface des microparticules.

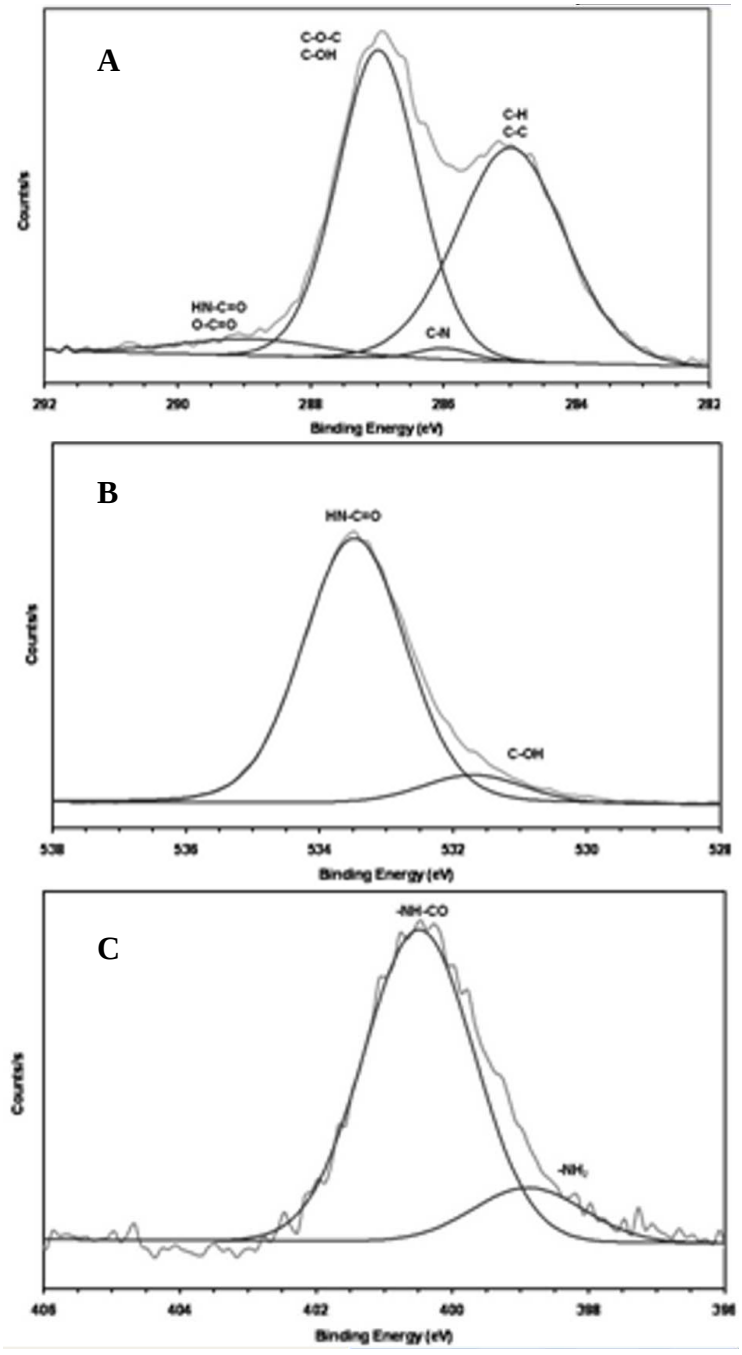


Figure III-34Analyse par XPS des pics élémentaires de l'oxygène O1s (A), de l'azote N1s (B), et du carbone C1s (C) avant et après déconvolution

III.7.7 Conclusion

Plusieurs synthèses ont été réalisées afin d'observer l'influence des microparticules sur le solvant, le taux de cisaillement et la proportion de monomère MDI introduit.
A partir de la modification des paramètres il est possible de modifier à la fois la morphologie, la structure chimique, et le taux d'actif encapsulé. Par différentes méthodes d'évaluation du taux d'actif xylitol, il est possible d'estimer les transferts d'eau vers l'actif. Cette propriété est fonction à la fois de la structure poly(urée-uréthane), mais également de la structure morphologique, et de l'épaisseur de la membrane. Les analyses thermiques, permettent de distinguer deux types de structures, à savoir cœur-couronne, et matriciel [24]. Alors que le réseau matriciel ne semble pas favoriser les transferts de l'eau liquide, le système cœur-couronne améliore ces échanges. Afin d'observer les transferts hydriques, deux synthèses sont choisies, à savoir cœur-couronne (ST5) et système matriciel (ST8). Celles-ci présentent des résultats similaires au niveau de leur structure chimique du réseau poly (urée-uréthane). ST5 est choisi pour ses propriétés respectant nos objectifs, avec $\%x_{ylitol}$ et $\%_{xylitol,actif}$ respectivement de 75,8 % et 77,1 %, ce qui représente une enthalpie de dissolution à 35°C de 124,3 $J.g^{-1}$.

III.8 Caractérisation hydrique et évaluation des propriétés rafraîchissantes

III.8.1 Chargement en eau

III.8.1.1 Hygroscopicité

L'hygroscopicité du xylitol et des microparticules ST5 et ST8 est présentée en Figure III-35. A une température donnée, l'humidité relative à l'Equilibre, ou ERH, définit l'humidité relative de l'environnement pour laquelle le matériau commence à absorber l'humidité. A 20°C, celle-ci est de 70 % pour le xylitol, ce qui a déjà été observé [26, 27]. ST5 et ST8 présentent le même ERH à 20°C. A 35°C, l'ERH est de 60 % d'humidité pour ST5 et ST8, et est inférieure à 50 %HR pour le xylitol. Ainsi, quel que soit la morphologie de structure, l'encapsulation permet de réduire l'hygroscopicité du xylitol.

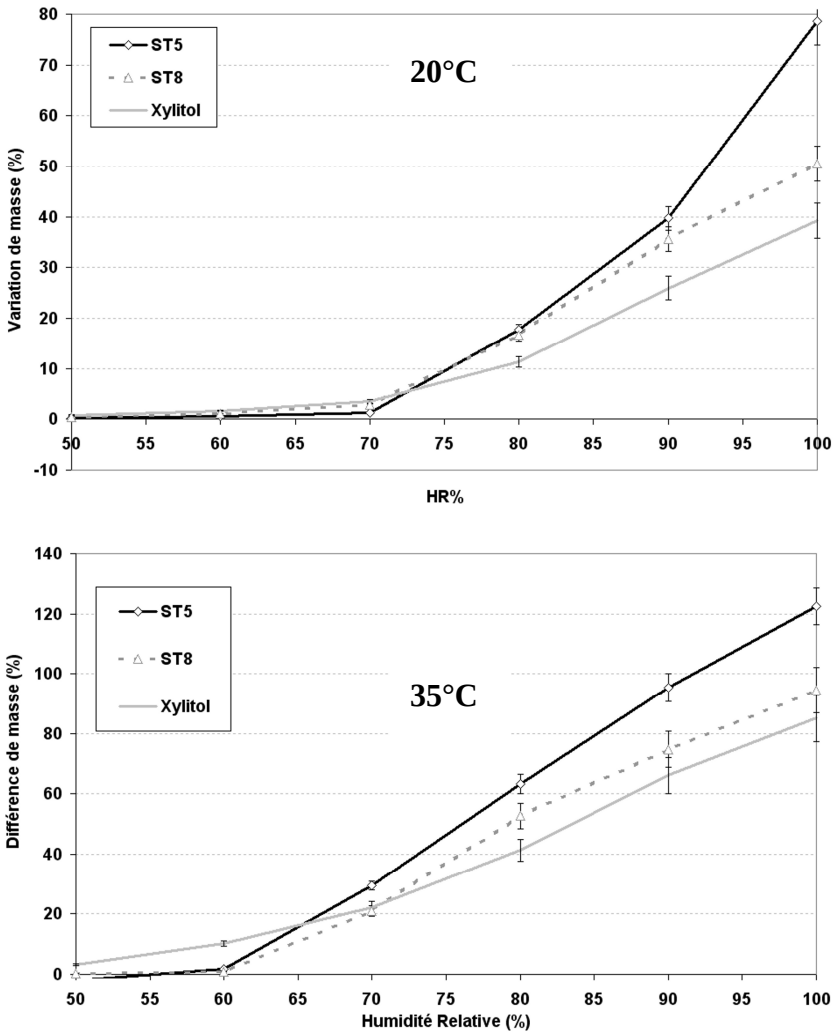


Figure III-35. Hygroscopicité à 20℃ et 35℃ du xylitol, d e ST5 et ST8

III.8.1.2 Absorption d'eau liquide

Les courbes obtenues par calorimétrie de dissolution à 35℃ avec l'eau sont présentées Figure III-36. On s'intéresse cette fois aux pentes lors de la sorption de l'eau par les échantillons. La plus importante pente est observée pour le xylitol, suivi de ST5, et ST8. Le taux d'actif respectif des microparticules, plus important pour ST5 explique en partie ces résultats.

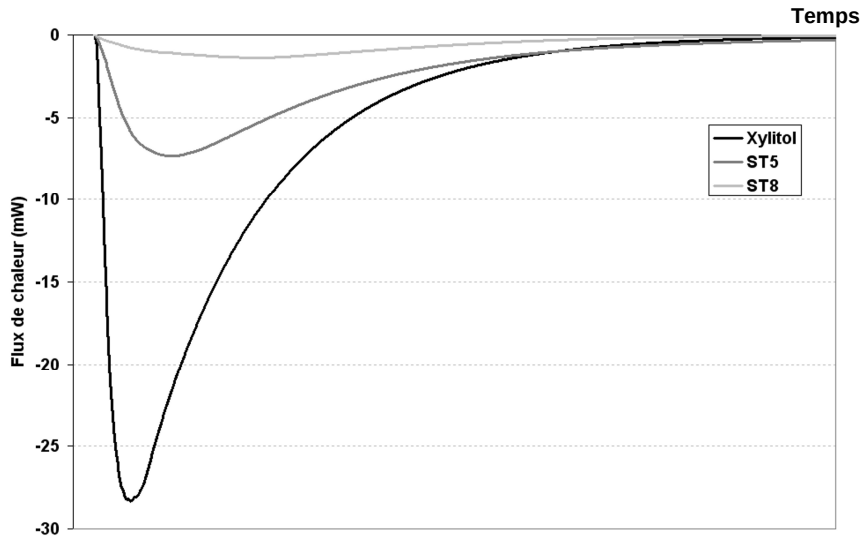


Figure III-36. Courbes de calorimétrie de dissolution avec l'eau à 35℃ du xylitol, de ST5 et de ST8

III.8.2 Déchargement en eau

La libération de l'eau absorbée par le xylitol et les microparticules a été observée par analyse thermogravimétrique sur Netsch STA 449C. Les rampes de séchage sont de 0,1℃.min $^{-1}$, 1℃.min $^{-1}$, et 5℃.min $^{-1}$ (respectivement Figure III-37 A, B, et C). Tous les échantillons ont préalablement été placés dans un environnement à 20℃ et 90 %HR pendant 4 heures. La procédure comprend deux creusets, un échantillon et un référent. Les deux creusets sont de masse identique avant la charge en humidité. On considéré uniquement la masse d'eau absorbée par les échantillons. Les profils de séchage sont réalisés entre 20℃ et 35℃.

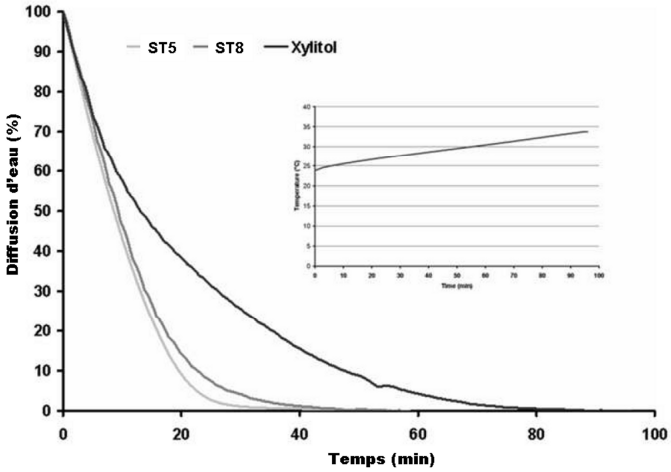
Les profils de température influencent le relargage de l'eau. Plus la rampe de température est élevée, plus l'eau est libérée rapidement. Le taux de libération de l'eau pour ST8 est deux fois plus élevé avec une rampe de séchage de 5℃.min $^{-1}$ qu'à 1℃.min $^{-1}$, qui est deux fois plus élevé qu'à 0,1℃.min $^{-1}$.

Quel que soit la rampe de température appliquée, le xylitol présente toujours le plus faible taux de diffusion par rapport aux microparticules ST5 et ST8.

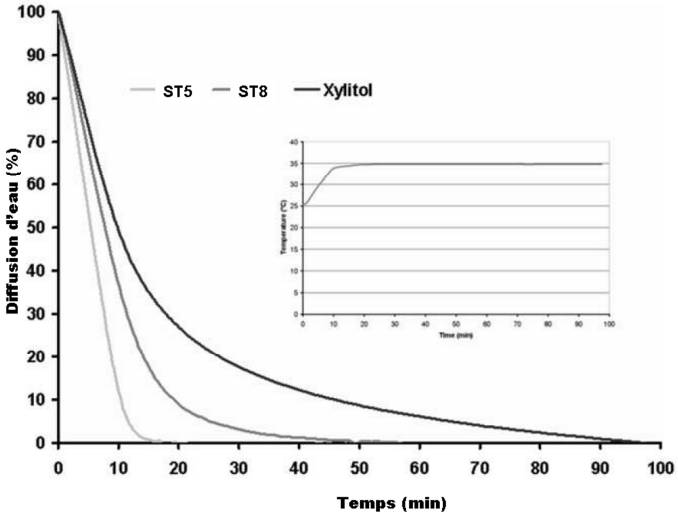
Plus la vitesse de chauffage est faible, plus les profils de libération d'eau entre les microparticules sont marqués. ST5 rejette plus vite l'eau que ST8. A partir de ces observations, on peut associer les profils de relargage aux morphologies des microparticules. La porosité, la rugosité de surface, et la morphologie de structure des microparticules influencent les transferts de l'eau. Ainsi, la vitesse de diffusion de ST8 et du xylitol peut être attribuée à l'effet labyrinthe des cristaux de xylitol

dispersés dans le système matriciel, comparé au système cœur-couronne facilitant les transferts.

A



B



C

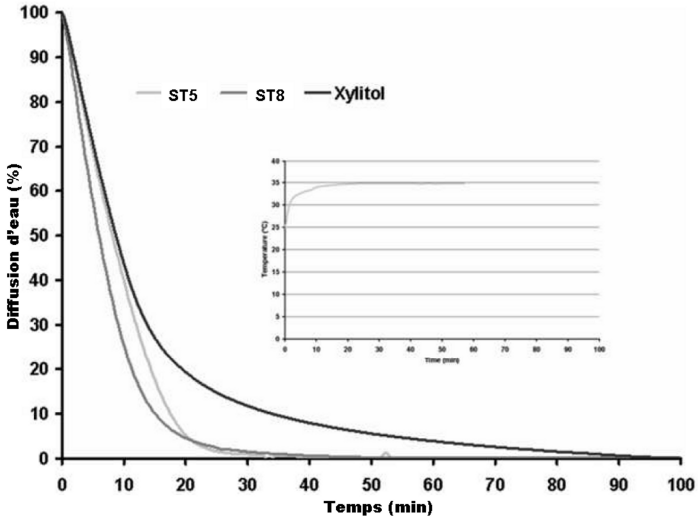


Figure III-37. Profils de diffusion de l'eau pour le xylitol, ST5, et ST8 avec une rampe de séchage de 0,1℃.min $^{-1}$ (A), 1℃.min $^{-1}$ (B), et 5℃.min $^{-1}$ (C)

III.8.3 Diffusion de l'actif

L'écoulement laminaire d'un liquide dans un tube capillaire est perturbé par la présence de molécules de soluté. D'un point de vue macroscopique, cette perturbation se traduit par une augmentation de la viscosité du solvant. Cette variation de viscosité est directement liée à la concentration et aux dimensions des molécules de soluté. Elle est particulièrement importante dans le cas des macromolécules. D'après la loi de Poiseuille, il existe une relation entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume V donné à travers le capillaire (Eq. III-12).

$$\eta = K\rho t \qquad \text{Eq. III-12}$$

Où ρ représente la densité de la solution, et K la constante dépendant des caractéristiques du tube capillaire.

Ainsi, un viscosimètre capillaire est utilisé pour mesurer la concentration en xylitol dans les eaux de rinçages. Le viscosimètre (Ubbelohde, de diamètre 0,58) est placé dans un bain thermostaté à 20℃. On mesure le temps d'écoulement t d'un volume V toujours identique. En effectuant différentes mesures avec une solution aqueuse de différentes concentrations en xylitol on réalise la courbe de dosage (Figure III-38).

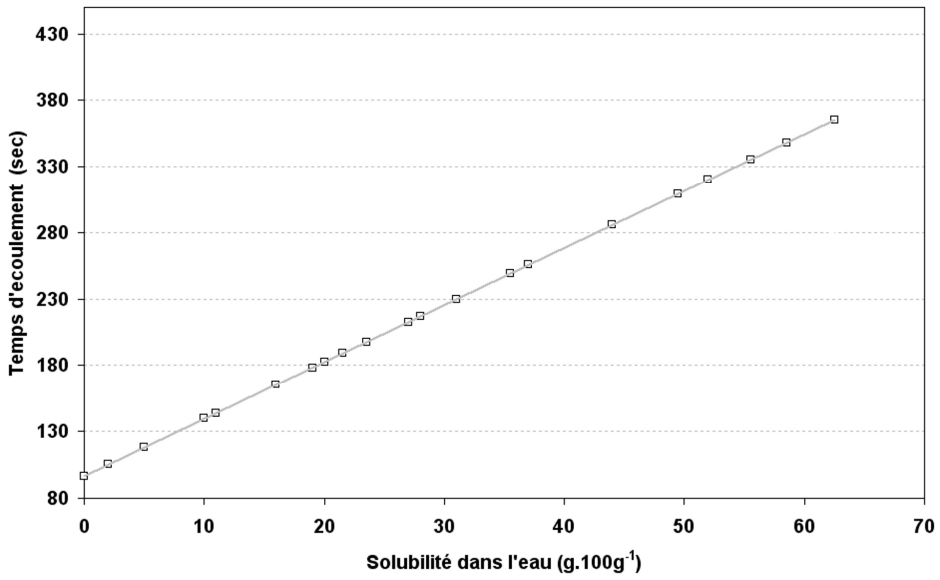


Figure III-38. Courbe de dosage obtenue par mesures viscosimétriques capillaires

Plusieurs lavages des poudres de microparticules ont été réalisés. Chaque lavage consiste à mettre 5 g de poudre dans 100 ml d'eau à 20℃ sous agitation pendant 20 minutes. Les microparticules sont ensuite filtrées et séchées pendant deux heures à 60℃. Le Tableau III-19 présente la perte d'actif obtenue après 3 et 5 lavages.

Tableau III-19. Perte d'actif mesuré par viscosimètre capillaire

Nombre de lavages	Perte d'actif (%)	
	ST5	ST8
3	24,1	31,0
5	41,4	53,1

La perte d'actif est plus importante dans le cas des systèmes matriciels que les cœur-couronne. Malgré cela, dans les deux types de morphologies, la perte de xylitol reste importante.

III.9 Conclusion

A partir de l'influence des paramètres de synthèses il a été réalisé différents types de microparticules contenant l'actif xylitol. Celles-ci ont été considérées comme étant soit un système cœur-couronne (exemple de ST5) ou soit un système matriciel (exemple ST8). Dans les deux cas, le transfert d'humidité gazeux ou liquide est avéré, et dépend en partie de la quantité de xylitol encapsulé, mais également de la porosité, de la rugosité de surface, et de la morphologie de structure des microparticules. Néanmoins, la forte diffusion de l'actif vers l'extérieur quelquesoit sa morphologie des microparticules reste importante.

Références bibliographiques

[1] S. Wang, Q.S. Li, Z. Li, M.G. Su, Solubility of Xylitol in Ethanol, Acetone, N,N-Dimethylformamide, 1-Butanol, 1-Pentanol, Toluene, 2-Propanol, and Water, Journal Chemical Engineering Data, 52, 2007, pp. 186-188

[2] A.M. Pensé, C. Vauthier, F. Puisieux, J.P. Benoit, Microencapsulation of Benzalkonium Chloride, International Journal of Pharmaceutics, 81 (2-3), March 1992, pp. 111-117

[3] M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces, Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), 1964, pp. 40-52

[4] S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever, O. Aral, XPS and water contact angle measurements on aged and corona-Treated PP, Journal of Applied Polymer Science, 74, 1999, pp. 1846-1850

[5] F. Salaun, G. Bedek, E. Devaux, D. Dupont, D. Deranton, Investigation of water absorption and diffusion in microparticles containing xylitol to provide a Cooling Effect by Thermal Analysis, International Journal of Thermophysics, 30 (4), 2009, pp. 1242-1256

[6] F. Salaun, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeau, Application of Contact Angle Measurement to the Manufacture of Textiles Containing Microcapsules, Textile Resarch Journal, 79 (13), 2009, pp. 1202–1212

[7] K.S. Khetwal, N. Mani and N. Pant, Indian Journal of Chemistry Part B, 39, June 2000, pp. 448-450

[8] J.H. Saunders, The Reactions of Isocyanates and Isocyanate Derivatives at Elevated Temperature, Rubber Chemistry and Technology, 32, 1959, pp. 337-345

[9] J.D. Ingham, N.S. Rapp, Polymer degradation. II. Mechanism of thermal degradation of polyoxypropylene glycol-toluene 2,4-diisocyanate polymer (POPG-TDI) and a block polyether glycol- TDI polymer**,** Journal of Polymer Science, Part A, 2 (11), 1964, pp. 4941-4964

[10] J.H. Saunders, J.K. Backus, Thermal degradation and flammability of urethane polymersRubber Chemistry and Technology, 39 (2), 1966, pp. 461-480

[11] W.P. Yang, C.W. Macosko, S.T. Wellinghoff, Thermal degradation of urethanes based on 4,4' diphenylmethane diisocyanate and 1,4 butanediol (MDI/BDO), Polymer, 27, 1986, pp. 1235-1240

[12] N. Grassie, M. Zulfiquar, Thermal Degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate), Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 16 (7), 1978, pp. 1563-1574

[13] N. Grassie, M. Zulfiquar, M.I. Guy, Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 18, 1980, pp. 265-274

[14] Y.T. Shieh, H.T. Chen, K.H. Liu, Y.K. Twu, Thermal degradation of MDI-based segmented polyurethanes, Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, 37 (22), 1999, pp. 4126-4134

[15] M.P. Thorne, The thermal decomposition of t-alkyl N-arylcarbamates. I. The effect of ring substituents, Canadian Journal of Chemistry, 45 (21),1967, pp. 2537-2546

[16] A. Ballisteri, S. Foti, P. Maravigna, G. Montaudo, E.J. Scamporino, Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 18, 1980, pp. 1923

[17] N. Grassie, M. Zulfiquar, Thermal degradation of the polyurethane from 1,4-butanediol and methylene bis(4-phenyl isocyanate), Journal of Polymer Science : Polymer Chemidtry Edition, 16 (7), 1978, pp. 1563-1574

[18] S. Dusquesne, Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescents-Application aux polyuréthanes, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, 2001

[19] N. Grassie, G.A. Perdomo Mendoza, Thermal degradation of polyether-urethanes: Part 3-Polyether-urethanes prepared from methylene bis(4-phenylisocyanate) and low molecular weight poly(ethylene glycols), Polymer Degradation and Stability, 10 (3), 1985, pp. 267-286

[20] J.S. Cho, A. Kwon, C.G. Cho, Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system, Colloid polymer science, 280 (3), 2002, pp.260-266

[21] F. Salaün, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeau, Preparation of multinuclear microparticles using a polymerization in emulsion process, Journal of applied polymer science, 107, 2008, pp. 2444-2452

[22] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell- Part II: Interfacial

polymerization technique, Reactive and Functional Polymer, 66, 2006, pp. 1118-1125

[23] B. Tong, Z.C. Tan, Q. Shi, Y.S. Li, D.T. Yue, S.X. Wang, Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol, Thermochimica Acta, 457 (1-2), 2007, pp. 20-26

[24] S.L. Chai, M. Ming Jin, H.M. Tan, Comparative study between core–shell and interpenetrating network structure polyurethane/polyacrylate composite emulsions, European Polymer Journal, 44 (10), 2008, pp. 3306-3313

[25] S. Giraud, F. Salaün, G. Bedek, I. Vroman, S. Bourbigot, Influence of chemical shell structure on the thermal properties of microcapsules containing a flame retardant agent, Polymer Degradation and Stability, xxx, 2009, pp. 1-5

[26] D.A. Withmore, Developments in the properties and applications of Lycasin and sorbitol, Food Chemistry, 16, pp. 209-229

[27] M. Serpollini, Sugarless confectionery-using sorbitol, mannitol and lycasin I, Confectionary Product, 54, pp. 332-335

CHAPITRE IV

Evaluation et caractérisation des structures textiles auto-rafraîchissantes

SOMMAIRE

IV.1 Mode de fixation des microcapsules pour la réalisation des structures auto rafraîchissantes 181
IV.2 Mode opératoire de l'élaboration des structures auto rafraichissantes 183
IV.2.1 Choix des supports textiles 183
IV.2.2 Présentation du greffage appliqué 184
IV.2.2.1 Mode d'application 184
IV.2.2.2 Formulation des bains de foulardage 185
IV.3 Caractérisation des structures textiles auto rafraîchissantes 186
IV.3.1 Caractérisation métrologique 186
IV.3.1.1 Poids surfacique 186
IV.3.1.2 Epaisseur 186
IV.3.1.3 Perméabilité à l'air 186
IV.3.2 Skin model 186
IV.3.3 Caractérisation des transferts de masse 186
IV.3.3.1 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) 186
IV.3.3.2 Propriétés de gestion de l'humidité 188
IV.3.3.3 Calorimétrie de mélange avec l'eau à 35℃. 188
IV.3.4 Modélisation de la prédiction de la sensation thermique 188
IV.4 Evaluation des structures auto rafraîchissantes 189
IV.4.1 Caractérisation métrologique 189
IV.4.2 Evaluation du confort thermique en régime stationnaire 191
IV.4.3 Caractérisation en transferts hydriques 192
IV.4.4 Couplage et modélisation physiologique, et évaluation dynamique du confort thermique 196
IV.5 Conclusion 203

La microencapsulation est une technologie relativement récente, trouvant quelques applications dans l'industrie textile montrant l'ampleur des possibilités d'utilisation. Cependant, celles-ci sont la plupart du temps restreintes puisque leur application sur textile modifie les propriétés de surface et le mécanisme d'action. En outre, la substance active doit être maintenue emprisonnée tout au long de l'application pour améliorer la sensation de confort.

Dans notre cas, la structure textile auto-rafraîchissante doit prendre en compte différents aspects:

- la température et l'humidité relative du microclimat et du milieu externe;
- la quantité déposée et la pureté du produit ;
- la surface du corps recouverte.

IV.1 Mode de fixation des microcapsules pour la réalisation des structures auto rafraîchissantes

L'apparition sur le marché de textiles intelligent utilisant des microcapsules étant devenue plus importante, le mode d'incorporation de celles-ci au sein de la structure textile est devenu un aspect important selon l'application visée. Trois types de modes d'incorporation existent, à savoir l'inclusion, l'enduction, et le greffage (Figure IV-1).

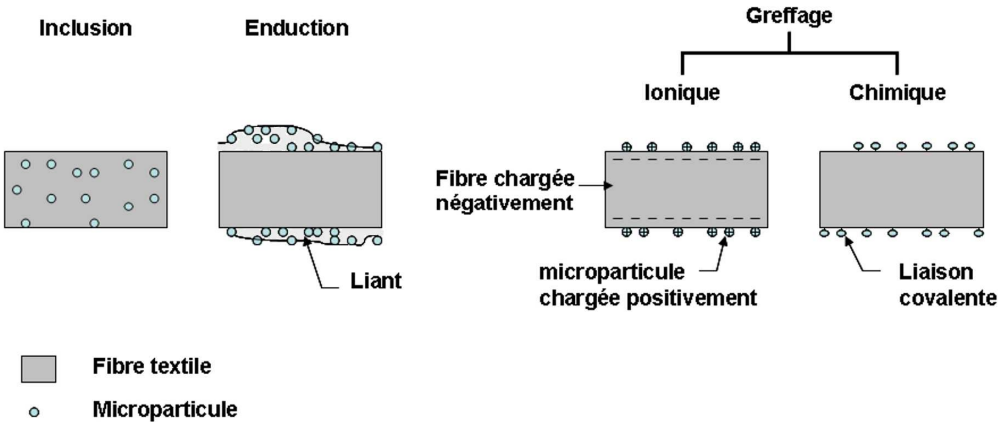


Figure IV-1. Mode d'incorporation de microparticules dans une matrice fibreuse

Le mode d'incorporation par inclusion concerne essentiellement l'introduction de micro- ou nano- particules directement lors du filage. Compte tenu du diamètre

moyen des particules, de la résistance thermique et mécanique de leurs membranes, seules certaines matrices polymères peuvent être utilisées. Les fibres acryliques ou viscose Outlast® « Thermocules™ » représentent un exemple de commercialisation de microcapsules thermorégulantes par inclusion. Cependant le taux de charge reste relativement faible, limité par les performances des procédés de filage [1].

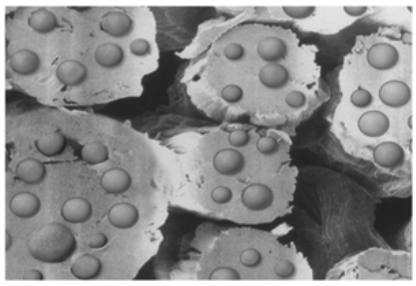


Figure IV-2. Clichés MEB d'une fibre acrylique contenant des microcapsules « Thermocules™ » Outlast® [1, 2]

Cette méthode d'incorporation ne convient pas à notre application puisque l'emprisonnement des microparticules empêche les transferts d'humidité.

La technique d'enduction utilise un liant, aussi appelé polymère d'enduction afin de fixer les microparticules sur la matrice textile. Les capsules dispersées dans un bain de liant sont introduites sur le substrat par de nombreuses techniques parmi lesquelles l'enduction à la râcle [3,4]. Cette technique permet aux microparticules de se trouver en surface en fonction de la contexture des textiles, améliorant leur accessibilité et leurs échanges avec le milieu environnant. Malgré une mise en œuvre relativement aisée par enduction, le liant entant que substance filmogène composée de longues chaînes macromoléculaires, crée un réseau bi- ou trifonctionnel. Celui-ci entraîne lors de la fixation des microparticules sur le textile l'inconvénient d'obstruer et de recouvrir les particules enduites [5]. Pour limiter ce désagrément, les microparticules peuvent être greffées chimiquement sur le textile. Pour effectuer ce type de fixation, la matière fibreuse doit être rendue réactive pour créer des liaisons entre le support et la membrane des capsules. Deux techniques peuvent être utilisées, l'activation chimique et l'activation par un faisceau d'électron. Le greffage ionique consiste à fonctionnaliser par un traitement ionisant la surface de la fibre pour casser les liaisons et créer des radicaux libres. Les radicaux formés réagissent ensuite avec la surface des microparticules pour créer des liaisons covalentes. Cette rupture des chaines macromoléculaires des fibres peut être

amenée par traitement plasma ou corona (Figure IV-1) [6]. Un autre procédé consiste à venir fonctionnaliser chimiquement ou physiquement la surface de la fibre afin de réaliser une liaison chimique covalente par le biais d'une molécule de pontage [7,8]. C'est une technique relativement bien maitrisée et pouvant être utilisée sur tout types de matériau [9].

IV.2 Mode opératoire de l'élaboration des structures auto rafraichissantes

Différentes techniques d'incorporations des microcapsules ont été réalisées, parmi lesquelles l'enduction par foulardage, et le greffage. Par le recouvrement des membranes, la technique d'enduction s'est révélée rapidement inopérante. Ainsi, la voix de greffage a été retenue. L'orientation vers le procédé de greffage élaboré et éprouvé par la société Devan Chemicals® a été choisie, car cette technique est en accord avec le cahier des charges initial du produit, et peut être adaptée sur tous types de supports textiles utilisés dans le domaine du sous-vêtement. L'ensemble des étapes associées à ce procédé sont confiées à Micropolis S.A. qui a en charge de greffer les microcapsules ST5 sur différents supports textiles fournis et lavés préalablement par nos soins.

IV.2.1 Choix des supports textiles

L'objectif est d'appliquer cette technologie sur une structure textile proche du corps et relativement sensible au porteur. L'étude s'est ainsi portée sur la sélection de trois types de structures tricotées largement utilisées dans le domaine du sous-vêtement (Tableau IV-1).

Tableau IV-1. Présentation des matrices textiles brutes utilisées

Nom	Composition	Contexture
CO	100% coton	1X1 Interlock
PA	100% Polyamide	1X1 Interlock
PET/PA	67% Polyester / 33% Polyamide	Double face

Le coton a été également choisi comme support textile référent du domaine d'application. Il a été choisi de travailler sur une matrice polyamide, référence sur le marché des sous-vêtements au toucher « frais ». Pour ces deux supports, une contexture simple, à savoir l'interlock 1x1 est choisi.
Enfin, la troisième étoffe, référent pour le commanditaire dans le domaine sportif, est composée majoritairement d'une fibre polyester traitée hydrophile sur sa face externe, et de fibres polyamide sur la face interne. Celle-ci, par sa contexture double face est spécialement conçue afin d'évacuer le plus rapidement possible l'humidité de peau vers la face externe.
Au travers des différents supports textiles choisis, l'influence du greffage, et de l'effet auto rafraîchissant des microcapsules ST5 pour une application visant les sous-vêtements ont été étudiés.

IV.2.2 Présentation du greffage appliqué

IV.2.2.1 Mode d'application

La société Micropolis S.A. en charge du greffage utilise le foulardage pour appliquer les microcapsules sur les matières textiles (Figure IV-3). Le principe de cette technique est d'insérer les microcapsules dans le bain de foulardage alors que l'étoffe entrainée par différents rouleaux circule au travers de celui-ci. Le tricot absorbe une quantité déterminée à l'avance, influencée par la vitesse de passage de l'étoffe, et de la concentration des produits dans le bain. L'étoffe contenant la solution imprégnée est ensuite placée au four pendant 30 minutes à 80-85℃, puis séchée à l'aide d'une étuve pendant 12 heures à 60℃.

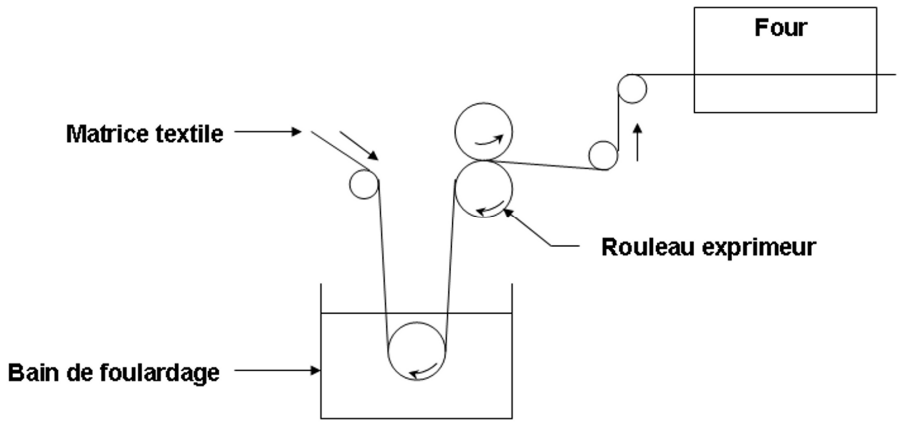


Figure IV-3. Schéma de principe du greffage par épuisement à l'aide du foulardage

IV.2.2.2 Formulation des bains de foulardage

N'ayant pas obtenu d'informations détaillées sur le mode opératoire, il est décrit succinctement la formulation des deux types de bains réalisés. Afin de pouvoir observer séparément l'influence du greffage, et des microcapsules, nous avons réalisé une formulation avec ou sans microcapsule. Le bain de foulardage avec les microcapsules représente un slurry de 20% en masse dispersé dans une solution aqueuse. Un deuxième bain de foulardage sans microcapsule est préparé afin d'étudier la phase de greffage intermédiaire indépendamment. Les trois supports textiles référencés Tableau IV-2 ont été imprégnés par les deux formulations de bain. « -GFT » correspond au traitement intermédiaire greffé sans microcapsules (« grafted »), et « -HPCM » représente les supports greffés avec les microcapsules (« Hydric Phase Change Material »).

Tableau IV-2. Dénomination des matrices utilisées

Type de structure / Matériau	Coton (100 %)	Polyamide (100 %)	Polyester/ Polyamide (67 %/33 %)
Matrice brute	CO	PA	PET/PA
Matrice intermédiaire	CO-GFT	PA-GFT	PET/PA-GFT
Structure auto rafraîchissante	CO-HPCM	PA-HPCM	PET/PA-HPCM

IV.3 Caractérisation des structures textiles auto rafraîchissantes

IV.3.1 Caractérisation métrologique

IV.3.1.1 Masse surfacique

Le poids surfacique est mesuré conformément à la norme ISO 3801:1977 sur des disques de 100cm² [10].

IV.3.1.2 Epaisseur

L'épaisseur est mesuré conformément à la norme ISO 5084:1996 à une pression de 0,1kPa [11].

IV.3.1.3 Perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est mesurée à l'aide de la norme ISO-EN 9237 utilisant le FX3300. Un flux d'air traverse par aspiration un échantillon sous une pression constante de 196 Pa sur une surface de 20 cm². En fonction de la puissance du flux d'air traversé, la perméabilité à l'air de l'échantillon est déterminée. Les résultats sont donnés en $L.m^{-2}.s^{-1}$ [12].

IV.3.2 Skin model

L'ensemble des mesures de résistance thermique (RcT) et de résistance évaporative (ReT) ont été faites selon la norme ISO 11092 utilisant le « skin model » (cf. Chapitre I).

IV.3.3 Caractérisation des transferts de masse

IV.3.3.1 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La perméabilité à la vapeur d'eau des textiles est mesurée selon la norme ISO 15496 [13]. L'échantillon textile est placé avec une membrane microporeuse hydrophobe et imper-respirant sur un support annulaire ; le tout est placé dans un bain-marie de manière à créer un contact entre la membrane et l'eau, puis laissé pendant 15 minutes. Un récipient contenant une solution saturée d'acétate de potassium, créant une humidité relative d'environ 23 %HR à la surface supérieure de l'échantillon, est recouvert d'une seconde membrane semi-perméable identique, puis pesée (m_0) et renversée au-dessus de l'échantillon placé dans le support annulaire, de telle sorte que la membrane soit en contact avec l'échantillon, permettant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau à travers le complexe (Figure IV-4).

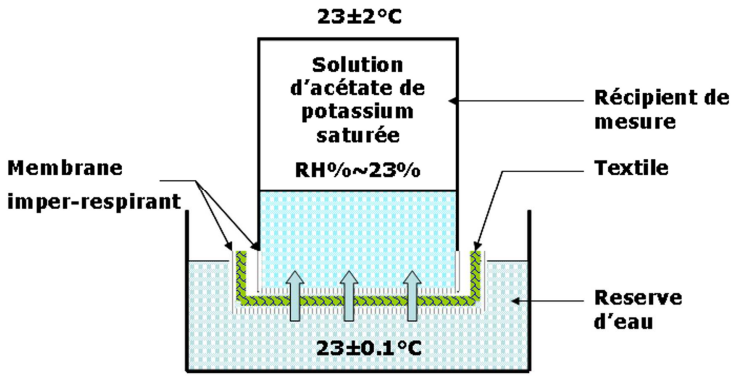


Figure IV-4. Schéma de principe de la mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau selon la norme ISO 15496 :2004

Au bout de 15 minutes, le récipient supérieur est de nouveau pesé (m_{15}). Au même moment, un contre essai est réalisé sans l'échantillon textile pour obtenir la perméabilité à la valeur d'eau de l'appareillage servant de tare (WVP_{app}). La perméabilité à la vapeur d'eau de l'étoffe WVP ($g.m^{-2}.Pa^{-1}.h^{-1}$) mesurée sur 5 échantillons est obtenue par le système de relation Eq. IV-1.

$$\begin{cases} \Delta m = m_{15} - m_0 \\ WVP_{app} = \dfrac{\Delta m_{app}}{a \times \Delta P \times \Delta t} \\ WVP = \left(\dfrac{a \times \Delta P \times \Delta t}{\Delta m} - \dfrac{1}{WVP_{app}} \right)^{-1} \end{cases}$$ Eq. IV-1

Où Δm et Δm_{app} (g) sont respectivement les variations de masse du récipient de mesure pendant la période Δt (h) de 15 minutes pour le système avec et sans l'étoffe. « a » représente la surface d'échange du récipient de mesure ($7{,}1.10^{-3}$ m²), ΔP la différence de pression partielle de vapeur d'eau à travers le système (2168 Pa).

IV.3.3.2 Propriétés de gestion de l'humidité

Les propriétés de gestion de l'humidité ont été évaluées par le « Moisture Management Tester » (MMT) de chez Atlas®. La procédure, ainsi que l'ensemble des mesures effectuées est présentée en annexe.

IV.3.3.3 Calorimétrie de mélange avec l'eau à 35°C

L'appareil utilisé pour ces mesures est un calorimètre C80 de SETARAM. Les cellules utilisées sont des cellules de mélange à retournement. Le protocole est similaire à celui présenté précédemment pour l'étude de la chaleur de dissolution des microparticules. Ici l'eau est introduite dans le compartiment bas de la cellule avant que celle-ci ne soit étanchéifiée par une goutte de mercure déposée au dessus. L'échantillon textile testé est découpé en fines lamelles, et est introduit au dessus du bouchon. Dans la cellule de référence, on suit la même procédure en utilisant la matrice brute (CO, PA, ou PET/PA) comme référence. De cette manière, une partie du bruit de la courbe est compensé par la référence contenant l'échantillon sans traitement. On observe le flux de chaleur induit par le traitement appliqué à 35°C.

IV.3.4 Modélisation de la prédiction de la sensation thermique

Le couplage physiologique est réalisé à l'aide du logiciel PSTE (Prédiction de la Sensation ThErmique). Celui-ci permet de prédire la sensation thermique dans le domaine transitoire. Il est défini un environnement chaud (26°C, 46%HR), et à trois

activités différentes (1, 3, et 6 met) (annexe). Les paramètres physiologiques évalués sont la température de peau T_{sk}, la mouillure de peau $w_{\%}$, et la sensation thermique prédite selon l'échelle de Fanger.

IV.4 Evaluation des structures auto rafraîchissantes

IV.4.1 Caractérisation métrologique

L'ensemble des résultats métrologiques obtenus est présenté Tableau IV-3. La masse surfacique et l'épaisseur du coton CO sont supérieures à celles du polyamide PA, et du polyester/ polyamide PET/PA. La perméabilité à l'air pour PET/ PA est environ trois fois supérieure à celle de CO, et PA deux fois supérieure à celle de CO. De nombreuses études considèrent que la perméabilité à l'air dépend à la fois du facteur de forme, et de la taille des pores, autant dans les espaces inter- et intra-fibreux. Les études de Olsankienne *et al.,* Ceken, et Kavusturan ont montré qu'il n'existe aucune corrélation établie entre ces paramètres [14-16].

Tableau IV-3. Résultats obtenus par caractérisations métrologiques

		Masse surfacique ($g.m^{-2}$)	Epaisseur (mm)	Perméabilité à l'air ($L.m^{-2}.s^{-1}$)
Coton	CO	216,4 ±6,0	1,24 ±0,01	992,0 ±56,5
	CO-GFT	223,8 ±6,1	1,17 ±0,01	1666,0 ±14,8
	CO-HPCM	236,3 ±6,2	1,18 ±0,02	1622,0 ±58,9
Polyamide	PA	166,6 ±5,2	0,77 ±0,03	1380,0 ±140,0
	PA-GFT	168,6 ±5,3	0,81 ±0,01	1402,0 ±45,9
	PA-HPCM	172,1 ±6,0	0,81 ±0,01	1640,0 ±99,0
Polyester/ Polyamide	PET/PA	143,6 ±0,6	0,80 ±0,01	2418,0 ±17,9
	PET/PA-GFT	147,8 ±1,2	0,81 ±0,02	2593,0 ±19,8
	PET/PA-HPCM	150,2 ±1,0	0,81 ±0,01	2590,0 ±30,8

A l'aide des résultats des masses surfaciques, il a été évalué le taux de greffage des matrices intermédiaires (Tx_{-GFT}) et des prototypes auto rafraîchissants (Tx_{-HPCM}), est évalué à partir de l'équation Eq. IV-2 (Tableau IV-4).

$$T\times_{-GFT} = \frac{\sigma_{-GFT} - \sigma}{\sigma} \times 100$$

$$T\times_{-HPCM} = \frac{\sigma_{-HPCM} - \sigma}{\sigma} \times 100 \qquad \text{Eq. IV-2}$$

Où σ, σ_{-GFT}, et σ_{-HPCM} représentent les masses surfaciques respectives de la structure initiale, intermédiaire, et finale auto rafraîchissante ($g.m^{-2}$).

Tableau IV-4. Taux de greffage intermédiaire et final évalué à partir des résultats de la masse surfacique des étoffes

	Tx_{-GFT} (%)	Tx_{-HPCM} (%)	Tx_{-HPCM}- Tx_{-GFT} (%)
Coton	3,4	9,2	5,6
polyamide	1,2	3,3	2,1
Polyamide/ polyester	2,9	4,6	1,6

Quelque soit la matrice initiale (CO, PA, et PET/ PA), on observe une augmentation de la masse surfacique par rapport aux valeurs des structures brutes. Le coton présente une augmentation de 9,2% entre CO et CO-HPCM, suivi du polyester/ polyamide avec 4,6%, et le polyamide avec 3,3%. De la même manière, cette augmentation de la masse surfacique s'observe entre le support brut et le support greffé intermédiaire Tx_{-GFT}. La variation de la masse surfacique entre les matériaux s'explique par la différence de présence en groupements hydroxyles, plus important en nombre dans le cas du coton. En effet, le greffage réagit avec les groupements fonctionnels terminaux de ce type. Ainsi, le taux de charges massique en microcapsules peut être estimé. CO-HPCM présente un taux de microcapsules (Tx_{-HPCM} - Tx_{-GFT}) de 5,6% suivi du polyamide PA-HPCM avec 2,1%, et enfin le polyester/polyamide PET/PA-HPCM avec 1,6%.

Les épaisseurs des structures intermédiaires et auto rafraîchissantes sont quasiment identiques au regard de l'écart type. La perméabilité à l'air augmente après greffage,

avec ou sans microcapsules, ce qui implique que celui-ci intervient en modifiant les facteurs de formes et la porosité des espaces inter- et intra-fibreux, en améliorant la respirabilité des structures.

Des analyses par microscopie à balayage confirment la présence des microcapsules au sein de chaque matrice après le greffage (Figure IV-5).

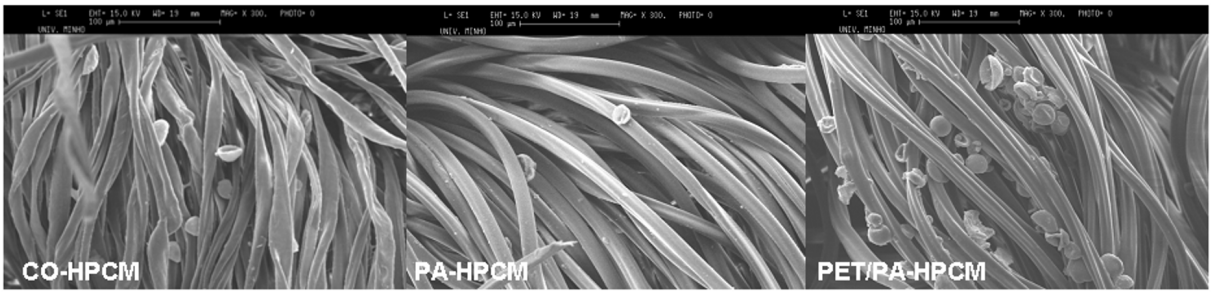


Figure IV-5. Clichés MEB des microcapsules ST5 greffées sur les étoffes sélectionnées (coton, polyamide, et polyester/ polyamide)

Quel que soit le support textile, les microcapsules sont fixées à la surface de la fibre. Certaines microcapsules sont cassées et semblent vidées.

IV.4.2 Evaluation du confort thermique en régime stationnaire

Les résultats obtenus en régime stationnaire par la norme ISO 11092 sont présentés Tableau IV-5. Il n'y a pas de différences majeures observées pour la résistance thermique RcT entre CO, PA, et PET/ PA. Pour les matrices traitées, quelle que soit la structure brute, une augmentation de la RcT est observée.

La résistance évaporative ReT évolue différemment. Elle est plus importante pour le coton (4,9 $m^2.Pa.W^{-1}$) suivie du polyamide (3,2 $m^2.Pa.W^{-1}$) et enfin du polyester/ polyamide (1,9 $m^2.Pa.W^{-1}$). Quelle que soit la structure brute, le prototype final avec microcapsules a systématiquement une ReT inférieure à celle de la structure intermédiaire (-GFT). Ainsi, l'ajout de microcapsules améliore les transferts évaporatifs.

Dans le cas du coton et du polyamide, on observe une augmentation de l'indice de perméabilité ImT pour les structures auto rafraîchissantes CO-HPCM et PA-HPCM (cf. Chapitre I). En revanche, il y a une diminution de cet indice pour le cas du

polyester/ polyamide de 0,8 (PET/PA) à 0,75 (PET/PA-HPCM), ce qui peut s'expliquer par la structure initiale qui possède une résistance évaporative relativement faible.

Tableau IV-5 . Résistance thermique RcT, évaporative ReT, et calcul de l'indice de respirabilité ImT selon la norme ISO 11092 (Skin Model)

		RcT (x1000 $m^2.K.W^{-1}$)	ReT ($m^2.Pa.W^{-1}$)	ImT
Coton	CO	25,0	4,7	0,32
	CO-GFT	28,0	4,6	0,37
	CO-HPCM	30,0	3,6	0,5
Polyamide	PA	26,0	3,2	0,49
	PA-GFT	29,0	3,6	0,48
	PA-HPCM	28,0	2,7	0,62
Polyester/ Polyamide	PET/PA	25,2	1,9	0,8
	PET/PA-GFT	30,0	3,2	0,56
	PET/PA-HPCM	30,0	2,4	0,75

IV.4.3 Caractérisation en transferts hydriques

Les résultats en transmission de vapeur d'eau ou « Water Vapour Transmission » (WVT) sont présentés Figure IV-6. Quelle que soit l'étoffe brute initiale (CO, PA, et PET/ PA), les valeurs de WVT des étoffes greffées sans microcapsules (« -GFT ») sont supérieures à celles des étoffes greffées avec microcapsules (« -HPCM »).

Au regard des résultats de perméabilité à l'air et de résistance évaporative, il est possible de dire que l'ajout de microcapsules diminue les propriétés de transmission à la vapeur d'eau par rapport aux étoffes greffées sans ajout de microcapsules.

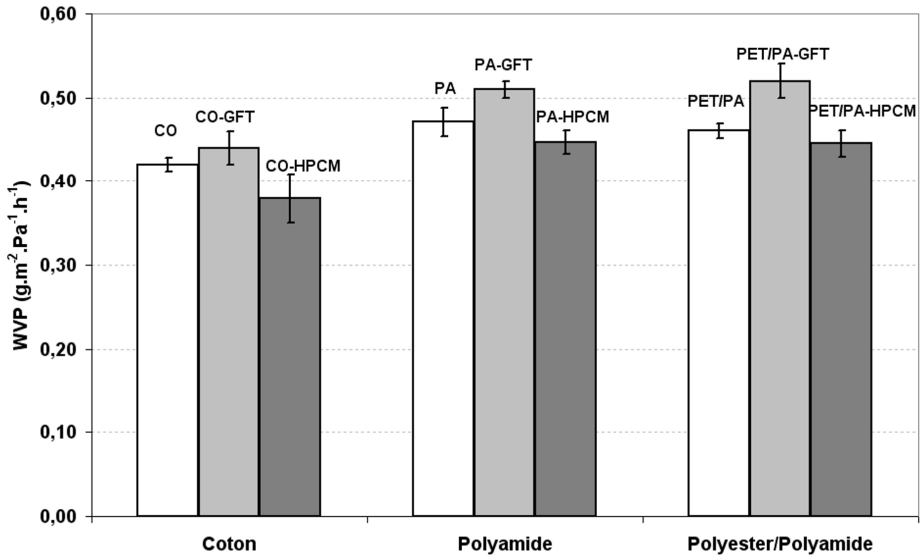


Figure IV-6. Transmission de vapeur d'eau WVP pour l'ensemble des échantillons réalisés

L'observation de la gestion des liquides est réalisée au moyen du « Moisture Management Tester » (MMT) (annexe). Les résultats Tableau IV-6 présentent une échelle allant d'une notation médiocre à excellente, respectivement pour 1 et 5.

Tableau IV-6. Notation des étoffes caractérisées par le MMT

	Wetting Time (s)		Absorption Rate (%.s^{-1})		Max Wetted Radius (mm)		Spreading Speed (mm.s^{-1})		R	OMMC
	T	B	T	B	T	B	T	B		
CO	3,5	3,5	3,0	3,5	3,0	2,0	2,5	2,0	1,5	1,0
CO-GFT	3,5	1,5	3,5	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
CO-HPCM	2,5	3,0	2,5	4,5	2,0	2,0	1,0	1,0	4,5	4,0
PA	1,0	3,0	1,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	4,0
PA-GFT	2,5	3,0	5,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,5
PA-HPCM	2,5	3,5	5,0	3,5	2,0	2,0	1,0	1,0	5,0	3,5
PET/PA	3,5	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	3,0	3,0	1,0	1,5
PET/PA-GFT	2,5	3,0	3,0	4,5	3,5	3,5	1,0	2,0	5,0	4,0
PET/PA-HPCM	2,5	3,5	2,5	4,0	1,5	1,5	1,0	1,0	5,0	3,5

*T correspond à la face supérieure ou coté peau (Top), et B la face inférieure (Bottom)

Le coton (CO) présente une absorption et une mouillure moyenne (AR et WT de 3,0 environ), une faible surface de diffusion R (1,5), une diffusion SS moyenne (2,0), et peu de propriétés de transport OMMC (1,0). Ainsi, CO est considérée comme absorbant rapidement et séchant lentement. Avec le traitement sans microcapsules (CO-GFT), l'étoffe présente une diffusion SS (1,0), une mouillure (AR) et une absorption (WT) plus lente. Ce dernier a également peu de propriétés de transport avec des valeurs de R et d'OMMC relativement faibles. L'étoffe traitée avec microcapsules (CO-HPCM) se comporte quasiment de la même manière, mise à part la valeur de R relativement élevée, mais négligeable au regard de l'écart-type. En revanche en observant l'évolution des courbes entre CO-GFT et CO-HPCM (annexe), notamment UT, il y a apparition d'une augmentation du pourcentage d'eau à partir de 60 secondes environ pour CO-HPCM, alors que dans le cas de CO-GFT, la face supérieure reste totalement sèche tout au long du test.

Dans le cas du polyester/ polyamide PET/ PA, le traitement de greffage (PET/PA-GFT) présente des capacités de diffusion, de mouillure, et d'absorption plus faibles que la structure initiale (PET/PA). A partir de 30 secondes environ, la surface supérieure absorbe de l'eau pour le cas de PET/PA-HPCM.

Ainsi, dans le cas du coton et du polyester/ polyamide, il semble que le traitement de greffage rende la structure inerte et hydrophobe vis-à-vis de l'eau, alors que l'ajout de microcapsules favorise le transfert de l'eau

Contrairement aux deux supports précédents, le polyamide (PA) présente une faible diffusion SS (1,0), et une OMMC très élevée (5,0), décrivant la structure comme laissant pénétrer l'eau. Avec le traitement sans microcapsules (PA-GFT), l'étoffe présente toujours une diffusion SS faible (1,0), et une faible propagation de l'eau MWR (1,0). En revanche, l'absorption AR et la mouillure WT sont améliorées. Les propriétés de diffusion restent très bonnes (4,0).

Pour voir si les microcapsules jouent leur rôle d'absorption avec l'eau, une batterie de tests a été réalisée pour observer le flux de chaleur par le mélange à 35℃ avec l'eau.

Pour les étoffes traitées sans microcapsules (-GFT), il y a un phénomène de compétition entre l'effet endothermique et exothermique du à la chaleur de sorption exothermique lors du gonflement par hydratation des fibres [17]. Quelle que soit

l'étoffe initiale, un pic exothermique est observé avec un ou plusieurs effets endothermiques. Ainsi pour le coton, puisque le gonflement des fibres engendrent un effet exothermique, difficile a distinguer sur la courbe, la matière hydrophile étant présente à la fois dans la cellule de référence que dans la cellule échantillon. La même observation a été faite pour les deux autres supports textiles.

Pour les étoffes traitées avec microcapsules (-HPCM), un effet endothermique marqué par un pic plus ou moins large selon l'échantillon est observé. De la même façon, et notamment dans le cas du coton et du polyamide, il y a présence d'un fin pic exothermique avant l'apparition majoritaire d'un pic endothermique plus large. Ainsi, pour l'ensemble des courbes traitées avec microcapsules (annexe), il est mesuré l'enthalpie associée, notée $\Delta H_{CO\text{-}HPCM}$, $\Delta H_{PA\text{-}HPCM}$, et $\Delta H_{PET/PA\text{-}HPCM}$, respectivement pour CO-HPCM, PA-HPCM, et PET/PA-HPCM (Tableau IV-7). Le taux de greffage équivalent a été mesuré en considérant l'enthalpie de dissolution à 35℃ de ST5 égale à 124,3 $J.g^{-1}$.

Tableau IV-7. Enthalpie de dissolution à 35℃ et calcul du taux d'emport équivalent

Référence	$\Delta H_{\text{-HPCM}}$* ($J.g^{-1}$)	Taux de greffage mesuré à partir de $\Delta H_{\text{-HPCM}}$ (%)	$Tx_{\text{-HPCM}}$-$Tx_{\text{-GFT}}$ (%)
CO-HPCM	-7,0	5,6	5,8
PA-HPCM	-3,4	2,7	2,1
PET/PA-HPCM	-2,2	1,8	1,7

*le signe - est indiqué pour le sens physique endothermique

On observe que l'effet endothermique est plus important dans le cas du coton CO-HPCM (7,0 $J.g^{-1}$), du polyamide/ polyester PET/PA-HPCM (3,4 $J.g^{-1}$), et du polyamide PA-HPCM (2,2 $J.g^{-1}$). En comparant le taux de greffage estimé par la mesure des enthalpies de dissolution, et en comparant avec la différence entre le taux de greffage obtenu avec microcapsules ($Tx_{\text{-HPCM}}$) et sans microcapsules ($Tx_{\text{-GFT}}$) par la mesure de la masse surfacique des échantillons(Tableau IV-4), et présenté Tableau IV-7, il est observé une similitude entre les différents taux de charges.

Le taux mesuré à partir des enthalpies de dissolution à 35℃ indique que la matrice textile greffée avec microcapsules absorbe l'eau, malgré un greffage (-GFT) qui a tendance à rendre hydrophobe la matière. De plus, le greffage n'obstrue pas les

transferts entre la membrane poly(urée-uréthane) et l'actif puisque l'effet endothermique n'est apporté que par les microcapsules. Cet effet endothermique intervenant lors de l'absorption, ou sorption de l'eau par l'étoffe, peut être considéré comme étant la chaleur de sorption négative de celle-ci.

IV.4.4 Couplage et modélisation physiologique, et évaluation dynamique du confort thermique

L'ensemble des propriétés des étoffes (conductrices, de diffusion, et radiatives) a été déterminé afin de pouvoir être intégré dans PSTE. Par rapport aux observations faites précédemment, il a été intégré la chaleur de sorption négative pour les prototypes avec microcapsules –HPCM. L'ensemble des paramètres (activité, environnement) est présenté en annexe.
La température et la mouillure de peau, ainsi que la prédiction de la sensation thermique fonction du temps et ce pour une activité de 1 met sont présentées pour le cas des couples CO/(CO-HPCM), PA/(PA-HPCM) et (PET/PA)/(PET/PA-HPCM) (Figure IV-7).

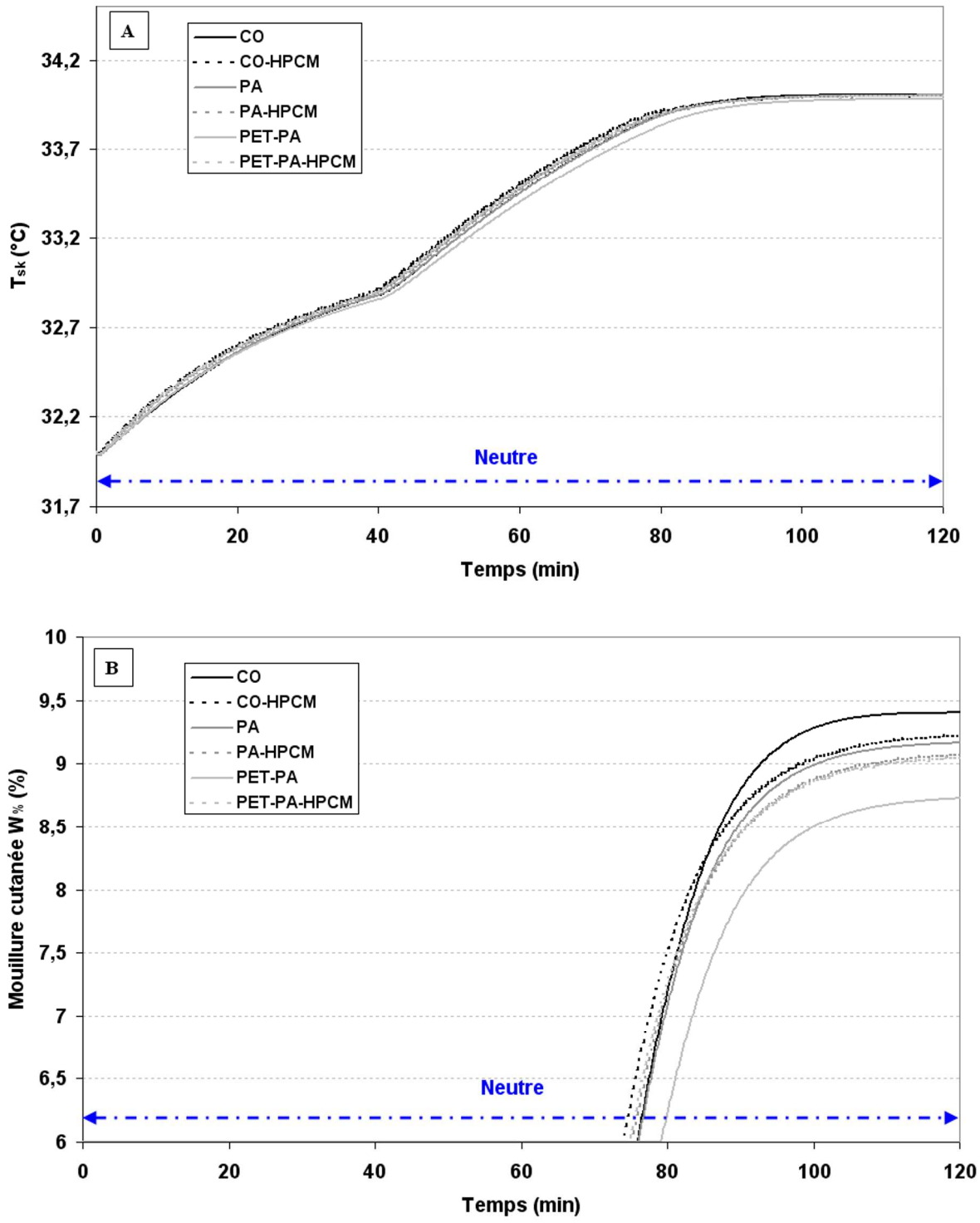


Figure IV-7. Température de peau T_{sk} (A) et mouillure cutanée $w_{\%}$ (B) et sensation thermique selon l'échelle de Fanger pour les étoffes brutes et greffés avec microcapsules (-HPCM) pour une activité de 1 met

Il n'y a pas de différence de comportement entre la température et la mouillure de peau T_{sk} et $w_{\%}$ (Figure IV-7). En effet, la même évolution de température de peau est observée avec pour tous les cas un maximum atteint de 34°C à partir de 90 minutes. La mouillure de peau w% évolue similairement entre les étoffes. Celle-ci augmente à partir de 74 minutes pour CO-HPCM, à 79 minutes environ pour PA et atteint une valeur faible n'excédant pas 9,5%. La sensation thermique est neutre tout au long de la modélisation.

Sachant qu'avec une activité de 1 met les phénomènes de sudation sont limités, l'humidité relative présent dans l'interface textile et/ou dans le microclimat est également faible. Ainsi, les microcapsules ne s'activent pas. L'ensemble des données thermo physiologiques sont régies par les propriétés métrologiques, notamment la respirabilité des étoffes. Compte tenu de l'activité faible du sujet, les mécanismes de sudation sont réduits pour atteindre à maximum de mouillure de 10%. Ce seuil n'engendrant pas d'apparition de forte humidité, voir de sueur liquide, entre le microclimat et l'étoffe, les mécanismes de sorption, et particulièrement l'effet endothermique de dissolution des microcapsules n'intervient pas. En considérant la sensation du porteur, « neutre », c'est-à-dire confortable tout au long de l'activité, le mécanisme auto-rafraîchissant n'a pas lieu d'être enclenché.

La température et la mouillure de peau, ainsi que la prédiction de la sensation thermique fonction du temps et pour une activité de 3 met sont présentées dans le cas des couples CO/(CO-HPCM), PA/(PA-HPCM), et (PET/PA)/(PET/PA-HPCM) (Figure IV-8).

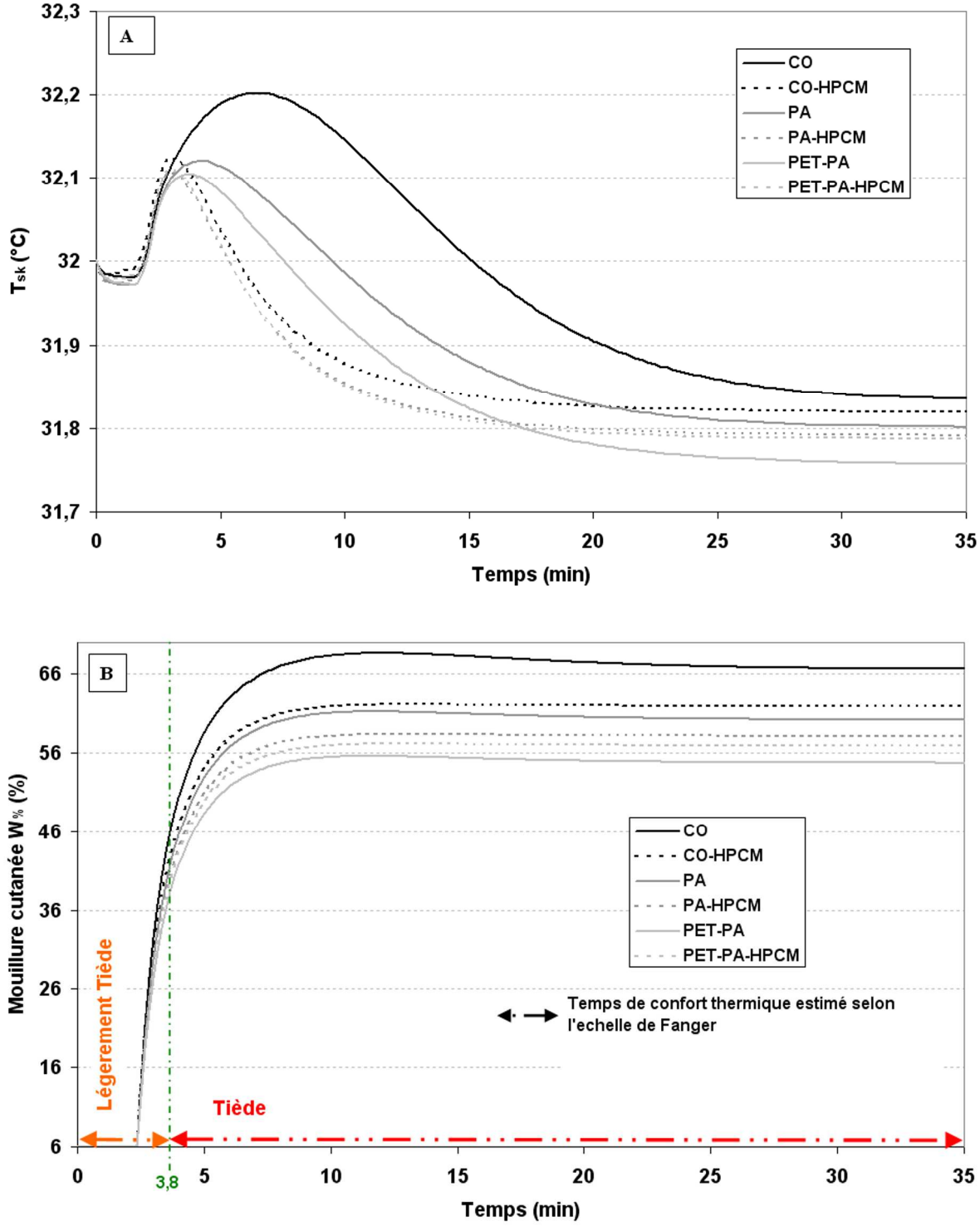


Figure IV-8. Température de peau T_{sk} (A) et mouillure cutanée $w_{\%}$ (B) et sensation thermique selon l'échelle de Fanger pour les étoffes brutes et greffés avec microcapsules pour une activité de 3 met

A 3 met, l'évolution de la température de peau T_{sk} pour CO et CO-HPCM est différente comparée aux autres (Figure IV-8). Alors que T_{sk} atteint un maximum

stationnaire de 31,8℃ à partir de 33 minutes et 20 secondes dans les deux cas, on observe une inversion des pentes. CO-HPCM atteint un maximum à 3 minutes 20 secondes avec une température de peau T_{sk} de 32,1℃ avant de diminuer, alors que CO continue sa progression de température T_{sk} pour atteindre 32,2℃ à 8 minutes et 20 secondes. De la même façon, PA-HPCM et PET/PA-HPCM suivent la même courbe de température de peau T_{sk} jusqu'à 3 minutes 20 secondes avant de diminuer plus fortement que l'étoffe brute associée. La mouillure cutanée suit la même allure pour toutes les étoffes avec une augmentation brutale à environ 3 minutes. Le mécanisme d'action des microcapsules se déclenche à partir de ce moment, ce qui correspond à la modification brutale de la température de peau T_{sk}. En revanche, le confort thermique observé est indifférent aux profiles de température et de mouillure de peau. Quel que soit celles-ci, le porteur passe d'une sensation de « légèrement tiède » à « tiède » à environ 3 minutes et 48 secondes, marquant son inconfort au chaud (+2 sur l'échelle de Fanger).

La température et la mouillure de peau, ainsi que la prédiction de la sensation thermique fonction du temps et pour une activité de 6 met sont présentées dans le cas des couples CO/(CO-HPCM), PA/(PA-HPCM), et (PET/PA)/(PET/PA-HPCM) (Figure IV-9).

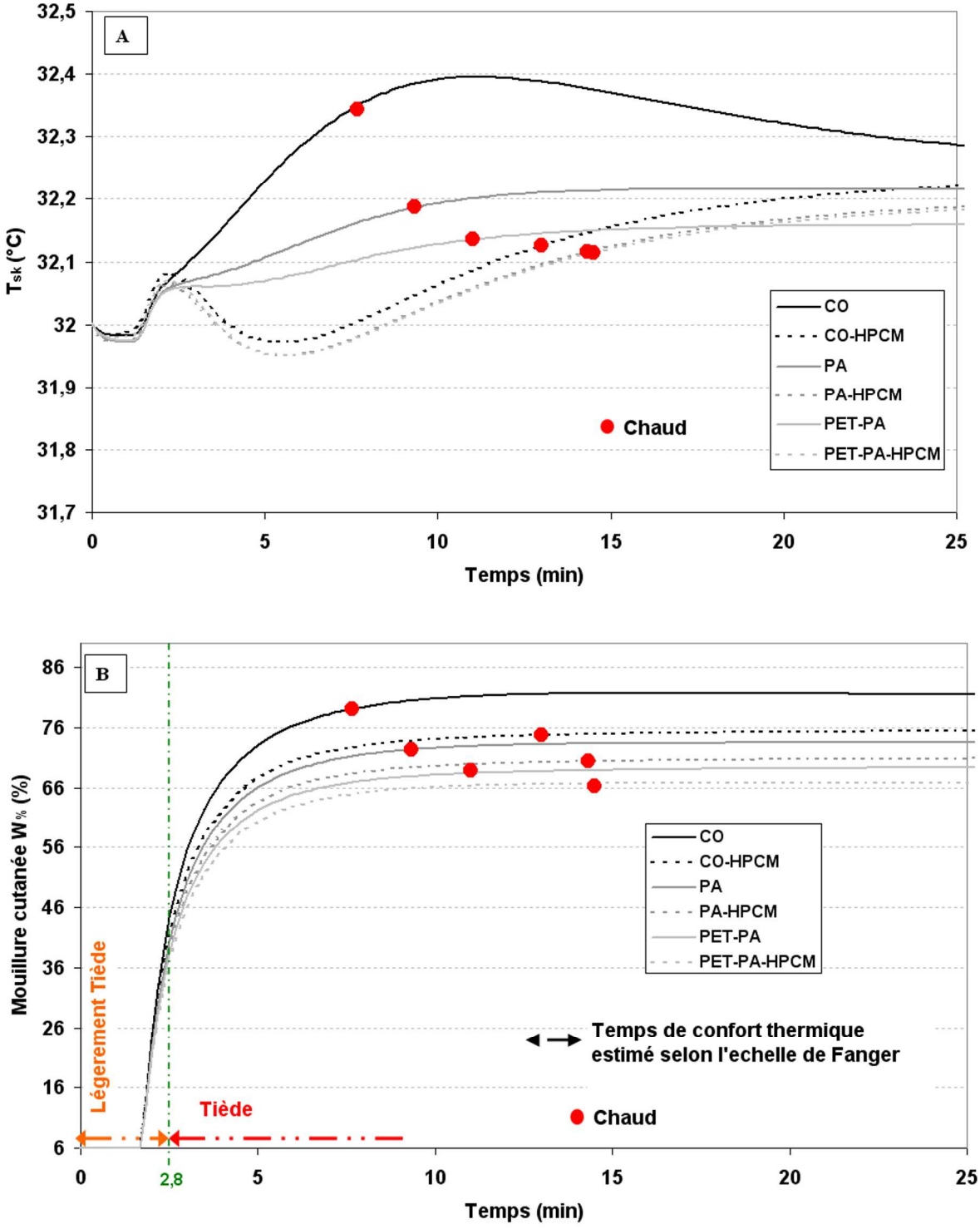


Figure IV-9. Température de peau T_{sk} (A) et mouillure cutanée $w_{\%}$ (B) et sensation thermique selon l'échelle de Fanger pour les étoffes brutes et gréffés avec microcapsules pour une activité de 6 met

A 6 met, similairement à 3 met, les microcapsules agissent au moment de l'apparition d'une mouillure de peau importante à 2 minutes et 30 secondes environ. Entre 0 et 3 minutes, T_{sk} et $w_{\%}$ présentent les mêmes valeurs pour CO et CO-HPCM. L'inconfort

au chaud est le même avec ou sans les microcapsules et apparaît à 2 minutes et 48 secondes. La mouillure de peau est plus faible à l'état stationnaire avec les microcapsules, quel que soit l'étoffe initiale. La contrainte au chaud, ou le passage de « tiède » à « chaud » est différent en fonction de l'étoffe, et du traitement réalisé. L'apparition de la contrainte au chaud apparaît pour CO à 7 minutes 40 secondes, suivies de PA à 9 minutes 20 secondes, et enfin de PET/PA à 11 minutes 40 secondes. Quelle que soit l'étoffe, le greffage des microcapsules a un effet retard sur la contrainte thermique avec celle de CO-HPCM qui apparaît à 13 minutes, suivie de PA-HPCM à 14 minutes et 20 secondes, et enfin de PET-PA-HPCM à 14 minutes 30 secondes. Ainsi, le greffage entraine un retard de la contrainte au chaud pour CO de 5 minutes 20 secondes, pour PA de 5 minutes, et pour PET/PA de 2 minutes 50 secondes.

Au travers de cette modélisation utilisant un logiciel de couplage thermo physiologique, et permettant de prédire la sensation thermique du porteur, il a pu être mis en évidence plusieurs remarques importantes sur l'effet des microcapsules (ST5) sur différentes matrices textiles initiales.

Il a été montré que l'ajout de microcapsules, marqué par une chaleur de sorption négative joue un rôle sur les échanges thermo physiologiques, en diminuant la température de peau T_{sk}, et par voie de conséquence la mouillure de peau $w_{\%}$. L'impact est cependant différent en fonction de la matrice initiale utilisée, et de l'intensité de l'activité suivie. En effet, plus la matrice initiale est performante du point de vue des transferts de masse, et moins l'application des microcapsules auto-rafraîchissantes HPCM a d'effet retard. Le taux de greffage qui a également une importance sur l'effet endothermique du vêtement joue un rôle non négligeable qui est observé avec le coton qui possède un fort taux de greffage de microcapsules. L'effet endothermique ne semble cependant pas ressenti lors d'une activité physique moyenne de 3 met, mais est en revanche perçue pour une forte activité de 6 met.

IV.5 Conclusion

Au travers de cette partie, trois étoffes sélectionnées pour leur utilisations reconnues dans le domaine sous vestimentaire ont servies de base au greffage des microcapsules auto-rafraîchissantes. Quelquesoit le support choisi, le greffage s'est avéré plus ou moins efficace selon les cas. La mesure de l'enthalpie de dissolution par calorimétrie de mélange a mis en évidence l'action de l'actif lors de la présence d'eau. De plus, la modélisation physiologique a permis d'apporter des données plus précises sur le comportement de l'étoffe vis-à-vis des réactions thermophysiologiques du porteur, ce qui vise à prouver l'efficacité du refroidissement sur la sensation thermique. Néanmoins, des tests au porter doivent être menés afin de confirmer cette tendance.

Références bibliographiques

[1] S. Giraud, F. Salaün, G. Bedek, I. Vroman, S. Bourbigot, Influence of chemical shell structure on the thermal properties of microcapsules containing a flame retardant agent, Polymer Degradation and Stability, 95 (3), Mars 2010, pp. 315-319

[2] http://www.outlast.com/index.php?id=103&L=2, accès Décembre 2009

[3] B. Boh, E. Knez, Microencapsulation of essential oils and phase change materials for applications in textile products. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 31, 2006, pp. 72-82

[4] G. Nelson, Application of microencapsulation in textiles. International Journal of Pharmaceutics, 242, 2002, pp. 55-62

[5] R. Badulescu, V. Vivod, D. Jausovec, B. Voncina, Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers, Carbohydrate Polymers, 71,2008, pp. 85-91

[6] N. Kurda, P. Le Thuaut, WO 2008/110681, Procédé de greffage par rayonnement ionisant au moyen d'une molécule tensioactive réactive, substrat textile et separateur de batterie obtenus par greffage, 2008

[7] Y. Frere, L. Danicher, M. Merji, WO 2007/096513, Capsules à surface modifiée pour greffage sur fibres, 2007

[8] D.S. Soane, D.A. Offord, W. Ware, M.R. Linford, E. Green, R. Lau, WO0106054, nanoparticules-based permanent treatment for textiles, 2001

[9] J. Naylor, R. Magalhaes, S. Pinto, WO2006117702, Microcapsules with functional reactive groups for binding to fibres and process of application and fixation, Université de Minho, Portugal, 2006

[10] ISO 3801:1977, Textiles-Woven fabrics- Determination of mass per unit length and mass per unit area, International Standard Organisation, 1977

[11] ISO 5084 :1996, Determination of thickness of textiles and textile products, International Standard Organisation, 1996

[12] ISO 9237:1995, Textiles - Détermination de la perméabilité à l'air des étoffes, International Standard Organisation, 1995

[13] ISO 15496 :2004, Textiles- Mesurage de la perméabilité à la vapeur d'eau des textiles dans le but du contrôle qualité, AFNOR, 2004

[14] A. Olsanskiene, R. Milasıus, Integrated Fabric Firmness Factor as a Criterion of Air Permeability, Designing. Proc. 2nd International Textile Clothing & Design Conference, 2004

[15] F. Ceken, An investigation about air permeability of Wool/ Polyester and Wool/ Acrylic knitted fabrics, Tekstil ve Konfeksiyon, 2, 1997, pp. 111-115

[16] Y. Kavusturan, The effects of some knit structures on the fabric properties in Acrylic Weft knitted Outerwear fabrics, Tekstil Maraton, 2002, pp. 40-46

[17] A. Henaim, S. BenAmar, X. Berger, Experimental and Modelisation Study of Dynamic Mass and Heat Transfer throw Clothing Fabric : Sorption, Anchorage and Capillarity Phenomenum, International Journal Thermal Science, 41, 2002, pp. 303-313

CONCLUSION GENERALE

Le potentiel de développement des matériaux intelligents appliqués au domaine du confort thermique vestimentaire étant devenu important ces dix dernières années, il y a un véritable intérêt porté sur les matériaux textiles s'adaptant aux conditions environnementales.

Lors du premier chapitre, il a été mis en évidence que les technologies textiles existantes ne répondent pas à la notion de textile auto-rafraîchissant en environnement chaud. Parmi ceux-ci, l'exemple des PCMs appliqués sur matrice textile présentent un mécanisme d'activation inadéquat à notre application. En se concentrant sur les paramètres physiologiques intervenant en environnement chaud, il a été observé que l'inconfort au chaud débute avec l'apparition des phénomènes de sudation. Ainsi, le textile auto-rafraichissant est défini comme étant un vêtement absorbant l'énergie lors de l'apparition des phénomènes évaporatoires cutanés.

Lors du second chapitre, il est classé l'ensemble des matériaux permettant le stockage de l'énergie thermique. Parmi ceux-ci, un vif intérêt est porté aux matériaux à stockage d'énergie par dissolution avec l'eau. Ce sont notamment les polyols, et plus précisément le xylitol qui a été retenu à la fois pour ces propriétés énergétiques, sa forte solubilité et son hygroscopicité, notamment dans une gamme de température supérieure à 20℃.

Le troisième chapitre s'axe sur le mode d'intégration du xylitol au sein d'une matrice textile. Compte tenu de la présence de groupements hydroxyles fonctionnels au sein du xylitol, il est proposé de réaliser une microencapsulation par polymérisation interfaciale visant à la création d'une membrane poly (urée-uréthane). Ainsi, le xylitol, jouant à la fois un rôle d'actif et de monomère de réaction, avec l'ajout d'un isocyanate adapté, permet la formation d'un réseau poreux capable d'échanger de l'humidité avec son environnement. Une phase expérimentale visant à optimiser les paramètres d'émulsion (cisaillement) et de polymérisation (taux de monomère introduit) a été réalisée sur deux solvants, à savoir le toluène et le miglyol. Le travail d'étude sur le miglyol a été arrêté pour des raisons de temps, afin de se concentrer sur le protocole de synthèse avec le toluène. Par différentes caractérisations physico-chimiques, deux types de morphologies ont été observées. Les microcapsules cœur couronne présentent de meilleures propriétés de dissolution avec l'eau que la structure matricielle (microsphère), ce qui est en parti du a son taux d'encapsulation plus important.

Le quatrième chapitre s'intéresse au mode de fixation des microcapsules sur différents supports textiles appliqués dans le domaine sous vestimentaire. Il a été retenu la solution de greffage réalisée par Devan Chemical S.A. Trois matrices de différents matériaux ont été fonctionnalisées. Il a été observé l'impact positif de l'ajout de microcapsules à changement de phase par dissolution (HPCM), et ce de manière différente selon le matériau utilisé. Les étoffes fonctionnalisées ont été évaluées sous PSTE afin de valider leur mécanisme de fonctionnement suivant l'évolution des paramètres thermo-physiologiques. Des tests sur sujets sont en cours afin de confronter les résultats obtenus, ainsi que de faire évoluer le modèle des transferts de masse utilisé pour l'interface textile de PSTE.

Annexes

SOMMAIRE

Présentation de PSTE III

Etude préliminaire : Adaptation des post-traitements X

Evaluation des propriétés de diffusion de la sueur XVII

Résultats obtenues par la caractérisation de gestion d'humidité par MMT XXIV

Evaluation des propriétés thermiques des tricots par dissolution à 35°C XXIX

Présentation de PSTE

Le corps humain est un système thermique complexe. Son fonctionnement s'accompagne d'une production de chaleur qu'il est nécessaire d'évacuer, de manière régulée, afin de maintenir la température interne autour de 37℃.

Le système de thermorégulation du corps ne permet cependant pas de s'adapter à une gamme restreinte de conditions climatiques. Le rôle des vêtements est de modifier les échanges entre la peau et le milieu environnant afin d'augmenter la gamme des climats supportables par l'homme ou de lui apporter un meilleur bien être thermique.

La modélisation thermique d'un vêtement est complexe car, en plus des paramètres purement thermiques, interviennent les notions de coupe et de surface recouverte : un même textile utilisé pour confectionner une cagoule, des chaussettes, un tee-shirt près du corps ou un tee-shirt ample ne proposera pas la même protection. De plus, un vêtement est souvent confectionné avec plusieurs étoffes séparées par des couches d'air.

Le logiciel PSTE®, faisant abstraction des notions de coupe et de surface recouverte, utilise un vêtement "standard" qui est composé d'un caleçon long et d'un tee-shirt avec manche longue et col rond ne laissant libre uniquement que les mains et la tête (Les pieds sont chaussés). Ce logiciel permet de prédire les sensations thermiques procurées par une étoffe. Pour cela il intègre un modèle de transferts thermiques dans les vêtements, un modèle de thermorégulation humaine, et une corrélation permettant de déterminer la sensation thermique.

Le modèle de thermorégulation utilisé est le modèle uni-segment de Gagge qui considère le corps humain dans son ensemble, sans distinction des différentes parties avec deux strates : la peau et l'intérieur du corps. PSTE® simule les échanges thermiques dans le sens transverse de l'étoffe. Il permet de caractériser le niveau de protection intrinsèque apportée par l'étoffe (constituant le caleçon et le tee-shirt) tout en prédisant la sensation thermique des étoffes (Figure A-1).

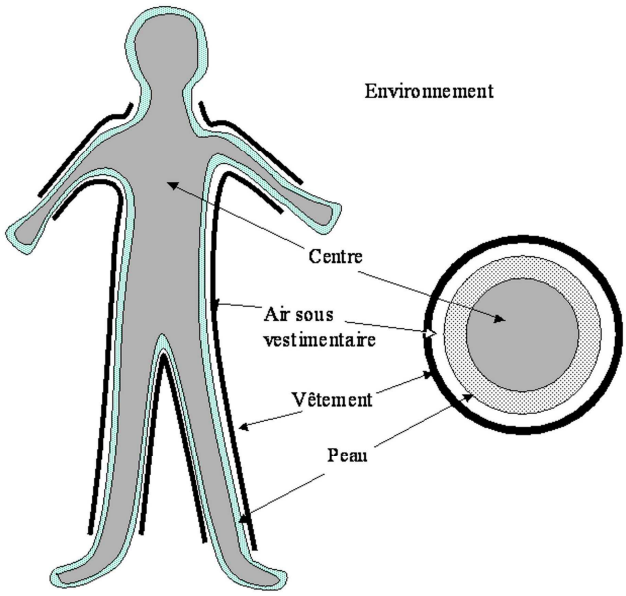


Figure A-1. Modèle unidimensionnel de PSTE® utilisant le modèle de Gagge

Le centre représente la région du corps dans laquelle la chaleur métabolique est générée. L'évacuation de cette chaleur va s'effectuer de différentes manières : par conduction, par la circulation sanguine, par la respiration, la convection, la diffusion (perspiration et transpiration), par rayonnement et par renouvellement d'air.
L'ensemble de ces échanges interviennent simultanément et interagissent les uns avec les autres (Figure A-2).

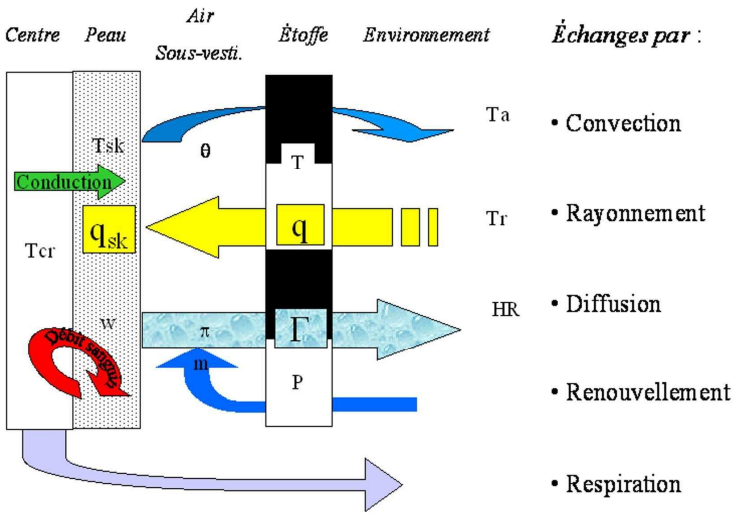


Figure A-2. Ensemble des échanges thermiques corporels

Le modèle PSTE prend en compte, de manière exhaustive, l'ensemble de ces échanges, exception faite, des échanges par renouvellement : il considère un vêtement près du corps avec une lame d'air moyenne sous-vestimentaire de 2 mm.
Le logiciel PSTE considère un individu nu dans une ambiance neutre (0 sur l'échelle de Fanger). A l'instant du démarrage de la simulation, il revêt la tenue standard et il est soumis à une ambiance définie par sa température d'air, son hygrométrie, la vitesse du vent et les conditions radiatives (présence de soleil ou non). Le logiciel calcule les évolutions temporelles de la température de peau, de la température interne, de la mouillure (qui définie le niveau de sudation) et du débit sanguin afin de pouvoir simuler la sensation thermique de l'individu. La simulation s'arrête lorsque les variables n'évoluent plus dans le temps.
Comme la sensation thermique est variable d'un individu à l'autre, le logiciel simule la sensation ressentie en moyenne, d'un sens statistique, par un homme de 20 ans de 1,77 m et de 73.7 kg (soit une surface corporelle de 1.90m²).
L'étape de validation du logiciel ayant été faite au préalable en interne, nous n'aborderons pas la partie de programmation.
A partir de PSTE, de nombreux paramètres peuvent être modélisés, tel que la température de peau (T_{peau} (°C)), la mouillure de peau (w (%)),les pertes cut anées par convection/ conduction (Cov ($W.m^{-2}$)), par rayonnement (Ray ($W.m^{-2}$)), par évaporation/ Diffusion (Dif ($W.m^{-2}$)), la température de l'étoffe (T_{etof} (°C)), la puissance absorbée par l'étoffe et provenant de la conduction/ convection (Co_E ($W.m^{-2}$)), des échanges radiatifs (Ra_E ($W.m^{-2}$)), de l'absorption d'eau (Di_E ($W.m^{-2}$)), le débit sanguin (Sk_{bf} ($l.h^{-1}$)), la température interne (T_{cr} (°C)), et enfin la sensation selon l'echelle de Fanger.
Parmi l'ensemble des paramètres mesurable on s'interesse à la température et à la mouillure de peau, respectivement Tsk et w. Rappelons que si la mouillure est inférieure à 20 %, aucune portion de la surface cutanée n'est mouillée. Au-delà de cette valeur, le débit de sueur est suffisamment important pour que, sur certaine zone du corps, l'eau ne puisse pas s'évaporer. A partir de 40 %, la sensation désagréable d'être mouillé peut apparaître. Au-delà de 80 % le corps est entièrement couvert de sueur et il y a ruissellement. Une valeur supérieure à 100 % indique que, pour pouvoir réguler correctement sa température le corps doit transpirer plus de sueur qu'il ne peut en évacuer. Les pertes par diffusion ont atteint leur limite.

Les paramètres d'entrée au système sont ceux liés aux propriétés de l'étoffe, à l'environnement, et à l'activité (Figure A-3).

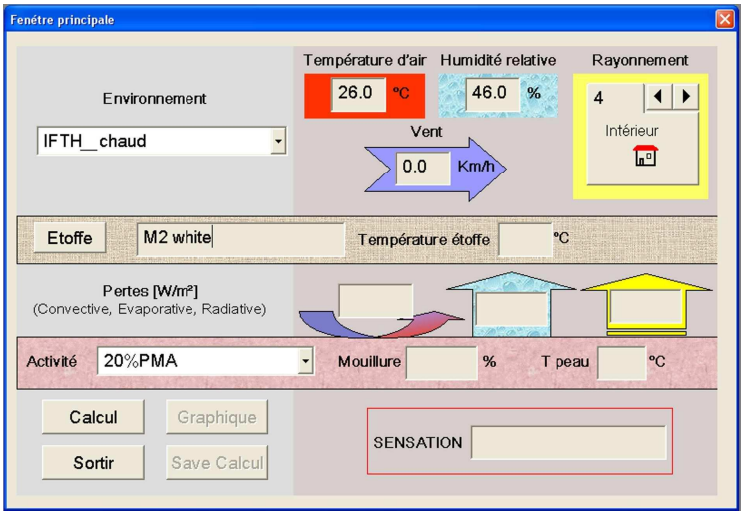


Figure A-3. Fenêtre principale du logiciel PSTE

1. Les propriétés de l'étoffe

La Figure A-4 représente l'ensemble des données nécessaire au logiciel. On y retrouve les propriétés conductrices, de diffusion, et de radiation.

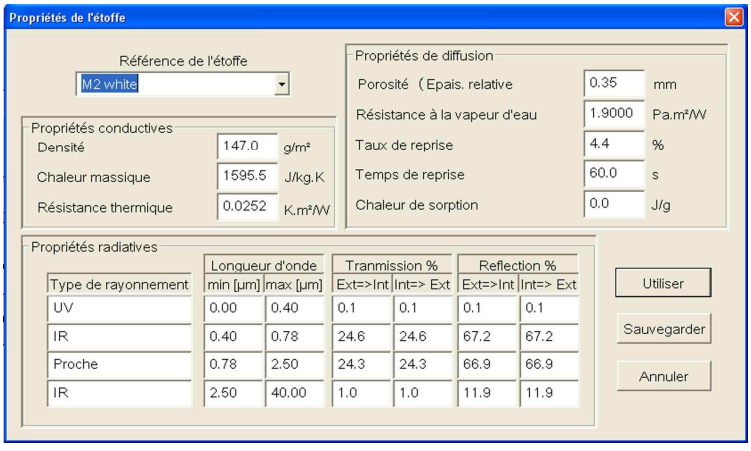


Figure A-4. Fenêtre des propriétés de l'étoffe du logiciel PSTE®

Les propriétés conductrices regroupent la masse surfacique de l'étoffe ($g.m^{-2}$), la chaleur massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), et la résistance thermique Rc_T ($K.m^2.W^{-1}$).

Les propriétés de diffusion considèrent la porosité, la résistance évaporative, le taux et le temps de reprise, et la chaleur de sorption.

La porosité, ou l'épaisseur relative inter-fibre, comme étant l'épaisseur totale de l'étoffe diminuée de l'épaisseur de fibre si cette dernière ne présentait aucune porosité ;
La résistance à la vapeur d'eau, ReT ($Pa.m^2.W^{-1}$) , définie selon la norme ISO 11092.
Le taux de reprise (%), ou quantité d'eau absorbée par les fibres de l'étoffe, dans un environnement à 100 % d'humidité relative, et exprimé en pourcentage du poids de l'étoffe déshydratée.
Le temps de reprise (s), ou temps nécessaire pour que l'étoffe passe d'un taux de reprise à un autre lorsqu'elle passe brusquement d'une ambiance vers une autre dont les hygrométries sont différentes.
La chaleur de sorption ($J.g^{-1}$), comme étant la quantité de chaleur dégagée par l'étoffe du à l'absorption d'eau (non compris la chaleur latente de condensation provenant du taux de reprise).
Les propriétés radiatives considèrent les propriétés de transmittance, et de reflectance, exprimées en pourcentage du rayonnement incident. Cette mesure est effectuée dans l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre 0,1-0,4 µm (UV), 0,4-0,8 µm (visible), 0,8-2,5 µm (proche Infrarouge), et au dessus de 2,5 µm (Infrarouge lointain).

2. Les propriétés de l'environnement

Celles-ci peuvent être définies par la température de rayonnement T_r (°C) (ou température moyenne des objets qui échangent de la chaleur par rayonnement avec l'individu), par l'éclairement solaire E_s ($W.m^{-2}$) (ou puissance reçue au sol par mètre carré), par la température spectrale T_s (K) (ou température qui permet de calculer la répartition spectrale de l'éclairement (Es)), par l'humidité relative HR(%), par la

température d'air T_{air} (℃), parla vitesse du vent V_{air} ($km.s^{-1}$), et par l'indice de représentation des conditions radiatives Nr (Tableau A-1).

Tableau A-1. Pictogramme représentatif de l'indice des conditions radiatives Nr

Nr	1	2	3	4
Pictogramme représentatif	Aucun			

L'ensemble de l'étude est réalisé en considérant un environnement chaud défini d'après les données Tableau A-2.

Tableau A-2. Données définie pour un environnement chaud d'après PSTE

T_r (℃)	E_s (W.m-2)	T_s (K)	HR (%)	T_{air} (℃)	V_{air} (km.s-1)	Nr
26,0	0,0	5800,0	46,0	26,0	0,0	4

3. Les propriétés de l'activité

Elles sont définies par la puissance totale du métabolisme ramenée à la surface corporelle (Met ($W.m^{-2}$)), par la puissance musculaire produite vers l'extérieur ramenée à la surface corporelle (Work ($W.m^{-2}$)), et par la vitesse relative d'air crée par l'activité simulée (V_{rel} ($km.h^{-1}$)).
Pour l'ensemble de l'étude, on considère les trois activités présentées Tableau A-3.

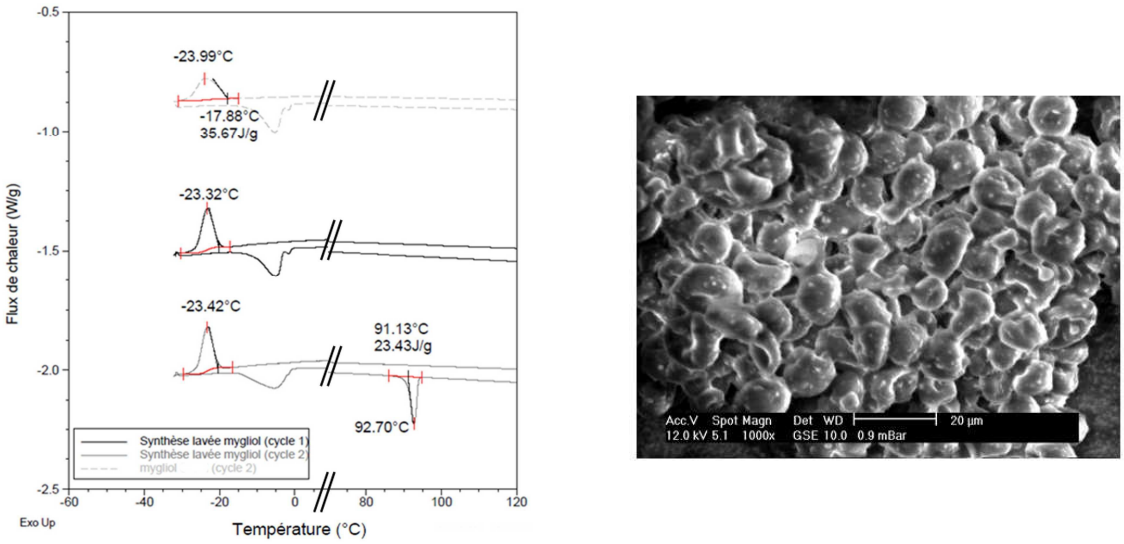
Tableau A-3. Données définies pour différentes activités d'après PSTE

met	Met (W.m-2)	Work (W.m-2)	Vrel (km.h-1)
1	61	0	0
3	220	25	1
6	290	50	1

Etude préliminaire : Adaptation des post-traitements

Lors des premières manipulations avec le mygliol, il a été modifié la procédure de post traitement du slurry. Initialement, les synthèses récupérées après séchage obtiennent des rendements η% supérieurs à 120%.

Par observation DSC, une part importante de mygliol est présente à l'intérieur des microparticules, ce qui a pour conséquence d'obstruer la cristallisation du xylitol (FigureA- 5). Les clichés MEB, l'aspect huileux, et l'enthalpie de cristallisation importante du mygliol présente au deuxième cycle DSC des microparticules confirment qu'il est impératif de trouver une procédure de lavage adaptée. Lors des DSC réalisées avec les microparticules, un décalage des pics de cristallisation est observé par rapport au mygliol seul, supposant que le mygliol est présent au sein des microparticules.



FigureA- 5. Thermogramme des microparticules obtenues après lavage avec le mygliol comparé avec le thermogramme du mygliol seul, et cliché MEB (X130) des microparticules identifiées en DSC

Afin de déterminer les paramètres de solubilité du mygliol on se propose d'utiliser la méthode de Hansen. Dans les années 1960, Hansen propose de scinder le paramètre de solubilité δ_t a en trois composantes principales, selon le type d'interactions intermoléculaires (Eq.8) : une interaction non-polaire dite force de dispersion de London (δ_D), une interaction polaire (δ_p) correspondant à la force polaire de Keesom (entre dipôles permanents), et une interaction due aux liaisons hydrogènes (δ_H).

$$\delta_t = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2}$$ Eq. A-1

Chaque solvant peut être alors représenté dans un espace tridimensionnel par un point dont les coordonnées sont les trois paramètres de Hansen (Tableau A-4).

Par une manipulation expérimentale, les solvants capables de solubiliser le soluté étudié permettent de définir les 3 coordonnées du centre ($\delta_{D,\ soluté}$; $\delta_{p,\ soluté}$; $\delta_{H,\ soluté}$) (Eq. A-2) et du rayon (R) (Eq. A-3) d'une sphère de Hansen à l'intérieure de laquelle l'ensemble des solvants présents sont solubles.

$$\delta_{D,soluté} = \frac{\sum_{S=1}^{N} \delta_{D,S}}{N} \; ; \; \delta_{p,soluté} = \frac{\sum_{S=1}^{N} \delta_{p,S}}{N} \; ; \; \delta_{H,soluté} = \frac{\sum_{S=1}^{N} \delta_{H,S}}{N}$$ Eq. A-2

$$R = Max \sqrt{4.(\delta_{D,S} - \delta_{D,soluté})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,soluté})^2 + (\delta_{H,S} - \delta_{H,soluté})^2} \quad \begin{matrix} N \\ 1 \end{matrix}$$ Eq. A-3

Où S représente les N solvants du soluté de coordonnées ($\delta_{D,S}$; $\delta_{p,S}$; $\delta_{H,S}$).

Les observations faites sur la solubilité du mygliol et sur le phénomène de gonflement de la membrane poly (urée-uréthane) avec une vingtaine de solvants ont permis de déterminer les coordonnées des barycentres respectifs à (16,16 ; 2,99 ; 4,55), et (16,78 ; 5,05 ; 8,16) pour un rayon R de 12,27 et 8,16 (Tableau A-4).

Tableau A-4. Liste des solvants utilisés pour la détermination des paramètres de solubilité de Hansen du mygliol et du réseau poly (urée-uréthane), et observations des résultats [1]

Solvant	paramètres solubilités Hansen (MPA1/2)			Observation Solubilité/ gonflement membrane	
	δD	δp	δH	Miglyol	poly (urée-uréthane)
Acétone	15,5	10,4	7	+++	+++
Acétonitrile	15,3	18	6,1	---	---
Allylalcohol	16,2	10,8	16,8	---	---
Benzène	18,4	0	2	---	---
2-Butanol	15,8	5,7	14,5	---	---
Ethanol	15,8	8,8	19,4	+++	+++
Éthyle acétate	15,8	5,3	7,2	+++	+++
Hexane	14,9	0	0	+++	---
Méthanol	15,1	12,3	22,3	---	---
IsoPropanol	15,8	6,1	16,4	+++	---
Toluène	18	1,4	2	+++	+++
Chloroforme	17,8	3,1	5,7	+++	+++
Dichloromethane	18,2	6,3	6,1	---	---
N,N-Diméthylacetamide	16,8	11,5	10,2	---	---
N,N-Diméthylformamide	17,4	13,7	11,3	---	---
Diméthyle sulfoxide	18,4	16,4	10,2	---	---
N-Methyl-2-pyrrolidone	18	12,3	7,2	---	---
alcool benzylique	18,4	6,3	13,7	+++	---
Tetrahydrofurane	16,8	5,7	8	---	---

La représentation sphérique Figure A-6 nous indique que seul l'isopropanol est à la fois un bon solvant du mygliol et un mauvais agent gonflant du polymère à l'interface.

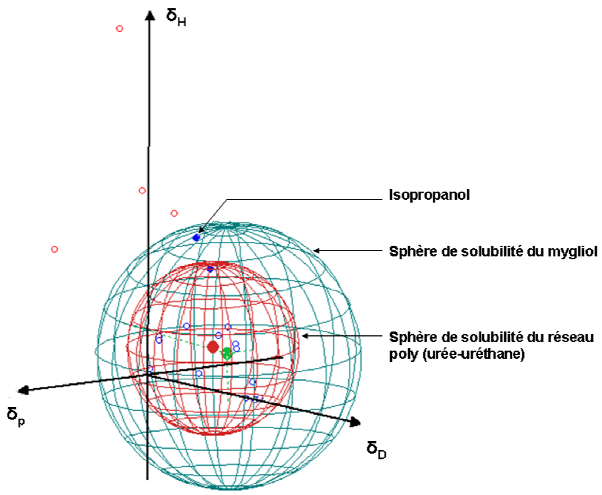


Figure A-6. Sphère de Hansen du mygliol et de la membrane poly (urée-uréthane) obtenue à partir d'une synthèse avec le mygliol

Après lavage à l'isopropanol, on observe une perte importante de mygliol. Néanmoins, malgré une nette amélioration des propriétés thermiques des microparticules, une partie du solvant n'a pu être enlevée. Celle-ci peut être estimée par la relation Eq.A-4 estimée par DSC.

$$\%_{Mygliol} = 100 \times \frac{\Delta H_{Mygliol,microparticules}}{\Delta H^{0}_{Mygliol}} \qquad \text{Eq. A-4}$$

Où $\Delta H_{Mygliol,microparticules}$ et $\Delta H°_{Mygliol}$ représentent respectivement l'enthalpie de cristallisation du mygliol présent dans les microparticules et l'enthalpie de cristallisation du mygliol seul au deuxième cycle (35,67J.g^{-1}).

Tableau A-5. Estimation du pourcentage de mygliol présent dans la poudre de microparticules type SM sélectionnées pour notre étude

Synthèse	$\Delta H_{Mygliol,microparticules}$ * (J.g^{-1})	$\%_{Mygliol}$ (%)
SM1	11,2	30,8
SM2	4,5	12,2
SM3	1,9	5,4

Les mesures estimées Tableau A-5 indiquent que selon les paramètres de synthèses le taux de mygliol évacué est différent. Il semble que plus le taux de MDI introduit est faible (SM1, SM2, et SM3), et plus le mygliol est présent après les étapes de lavage et séchage dans les microparticules.

L'élimination difficile du solvant des microparticules obtenues justifie le fait que le gonflement du réseau poly (urée-uréthane) est faible. Le mélange des microparticules obtenues à partir du mygliol dans le toluène a tendance à gonfler le réseau, voir à le dissocier complètement celui-ci, ce qui s'observe par la destruction du réseau impliquant le relargage du xylitol liquide qui se cristallise par la suite Figure A-7.

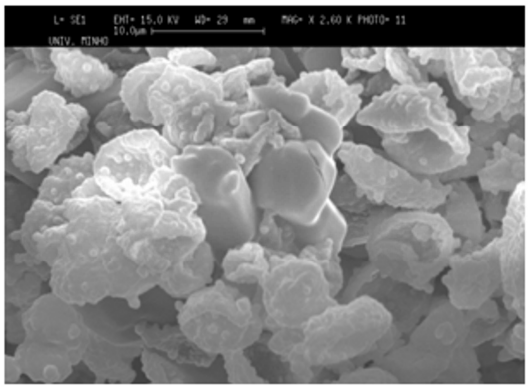


Figure A-7. Cliché MEB (X260) des microparticules SM2 lavées au toluène, et séchées

Référence bibliographique

[1] Y.Medina-Gonzalez, Etude des phénomènes de solubilisation de pré-polymères de résine epoxy dans les esters d'acide gras comme biosolvants, Thèse de doctorat, Chimie des Agroressources, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003

Evaluation des propriétés de diffusion de la sueur

Pendant le test, l'échantillon est placé entre les capteurs et un taux prédéfini d'une solution de sueur synthétique (0,21±0,01g) est introduite au centre du capteur supérieur sur une durée de vingt secondes à l'aide d'une pompe (Figure A-8). En exploitant une tête de mesure composée de six anneaux, il est possible de déterminer le contenu et le transport en eau en continu sur chaque face de l'étoffe (surface interne et externe) par la propagation de la solution dans trois directions :

- diffusion vers la face externe de l'échantillon ;
- transfert à travers l'échantillon de la face interne vers la face externe ;
- diffusion vers la face interne de l'échantillon.

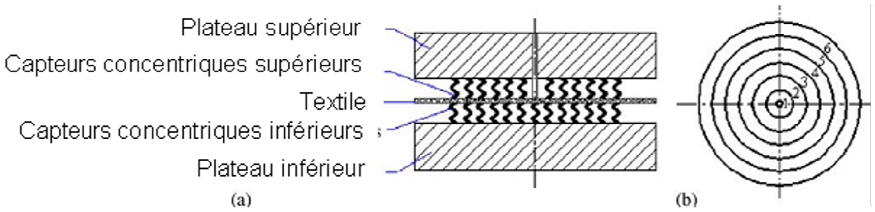


Figure A-8. Schéma de la tête de mesure du MMT (a) section (b) vue de haut sur la disposition des capteurs concentriques

Le contenu en eau correspond au contenu relatif exprimé en pourcentage par rapport à l'étoffe sèche de départ. Ainsi, celui-ci peut être supérieur à 100%. En supposant qu'à l'anneau i la tension détectée est V_i, le contenu en eau de l'anneau U_i est défini par l'équation Eq. A-5.

$$U_i = \frac{A_i}{R_i} = \frac{A_i.(V_{DD} - V_i)}{R_{Ref} \times V_i} \qquad \text{Eq. A-5}$$

Où A_i représente un facteur de calibration, R_i est la résistance de l'anneau i, R_{Ref} est la résistance de référence, et V_{DD} est la tension appliquée.

Le contenu total en eau U pour chaque face peut être calculé par l'équation Eq. A-6.

$$UT = \sum_{i=1}^{6} UT_i$$

$$UB = \sum_{i=1}^{6} UB_i$$

Eq. A-6

Où UT et UB (%) sont respectivement les contenus en eau fonction du temps respectivement de la face placée contre le capteur du dessus (face contre la peau), et la face placée contre le capteur du dessous (face externe). En se basant sur la variation de mesure de la tension, il est possible de quantifier le contenu en eau fonction du temps sur chaque face. Basée sur les données du test, et sur la courbe de mesure (Figure A-9), une série d'indices peuvent être définis et calculés afin d'évaluer les performances de transport d'humidité au sein d'une structure textile.

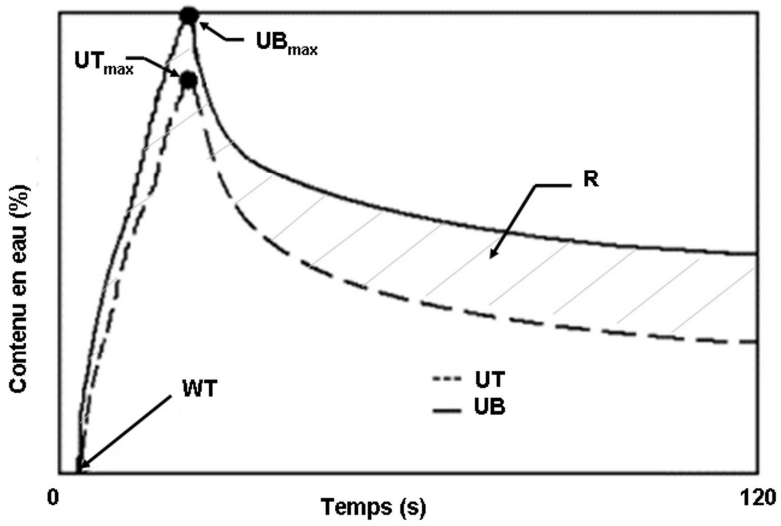


Figure A-9. Courbe explicative présentant les résultats obtenus du contenu en eau fonction du temps

Les indices mesurés sont le temps de mouillure (WT), le taux d'absorption (AR), le rayon de mouillure maximum (MWR), la vitesse de diffusion (SS), l'indice de transport (R), et la capacité globale de diffusion d'humidité (OMMC).

- Le temps de mouillure (s) WTT (face supérieure) et WTB (face inférieure) représentent le début de la mouillure après le début de l'amorçage de la pompe pour chaque face, lorsque la pente du contenu en eau pour chaque face est supérieure à tan (15°) ;
- Le taux d'absorption (%.s^{-1}) TAR (face supérieure) et BAR (face inférieure) correspondent à la capacité d'absorption moyenne de chaque face durant le temps d'amorçage de la pompe. Il est défini par la moyenne des pentes de la courbe Figure A-9 durant l'apport par la pompe en eau jusqu'au maximum du contenu en eau pour chaque face ;

- Le rayon de mouillure maximum (mm) MWR_{top} (face supérieure) et MWR_{bottom} (face inférieure) représentent les rayons maximum atteints par l'eau, lorsque les pentes de la courbe Figure A-9 deviennent supérieure à tan (15°) ;

- La vitesse de diffusion (mm.s^{-1}) TSS (face supérieure) et BSS (face inférieure) correspondent aux vitesses de diffusion accumulées du centre (anneau i=1) au rayon de mouillure maximum MWR, selon l'équation Eq. A-7.

$$TSS = \sum_{i=1}^{N_T} \frac{\Delta r_i}{t_i - t_{i-1}}$$

$$BSS = \sum_{i=1}^{N_B} \frac{\Delta r_i}{t_i - t_{i-1}} \qquad \text{Eq. A-7}$$

Où N_T et N_B sont le nombre d'anneau correspondant à MWR respectivement pour la face supérieure et la face inférieure ;

- L'indice de transport (R) est la différence entre les surfaces des deux courbes (Figure A-9) sur le temps de mesure total (120s), selon l'équation Eq. A-8.

$$R = \frac{Aire(UB) - Aire(UT)}{120} \qquad \text{Eq. A-8}$$

- La capacité globale de diffusion d'humidité (OMMC) est l'indice correspondant à la performance générale de l'étoffe à manager le transport de l'humidité liquide, qui comprend à trois indices, à savoir BAR, R, et BSS. L'OMMC est calculée selon l'équation Eq. A-9.

$$OMMC = 0{,}25 \times BAR_{ndv} + 0{,}5 \times R_{ndv} + 0{,}25 \times BSS_{ndv} \qquad \text{Eq. A-9}$$

Puisque BAR, R, et BSS n'ont pas les mêmes dimensions, il est défini des indices sans dimensions BAR_{ndv}, R_{ndv}, et BSS_{ndv} tel que :

$$BAR_{ndv} = \begin{cases} 1 & BAR \geq BAR_{\max} \\ \dfrac{BAR - BAR_{\min}}{BAR_{\max} - BAR_{\min}} & BAR \in [BAR_{\min}, BAR_{\max}] \\ 0 & BAR \leq BAR_{\min} \end{cases}$$

$$R_{ndv} = \begin{cases} 1 & R \geq R_{\max} \\ \dfrac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R_{\min}} & R \in [R_{\min}, R_{\max}] \\ 0 & R \leq R_{\min} \end{cases}$$

$$BSS_{ndv} = \begin{cases} 1 & BSS \geq BSS_{\max} \\ \dfrac{BSS - BSS_{\min}}{BSS_{\max} - BSS_{\min}} & BSS \in [BSS_{\min}, BSS_{\max}] \\ 0 & BSS \leq BSS_{\min} \end{cases}$$

OMMC est alors compris entre 0 et 1.

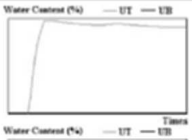
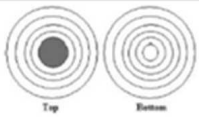
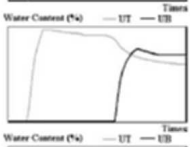
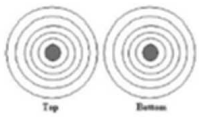
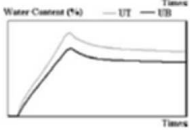
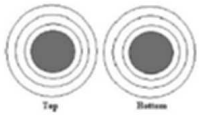
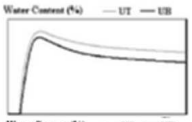
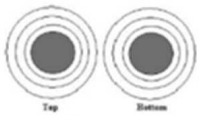
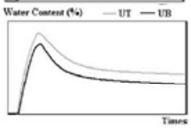
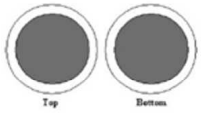
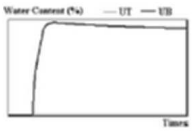
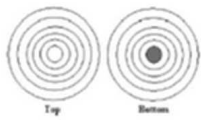
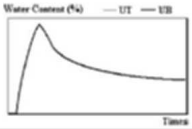
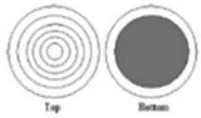
Il est possible de classer les performances des étoffes selon une échelle de 1 à 5 (Tableau A-6).

Tableau A-6. Table de notation selon les résultats obtenus pour l'ensemble des indices

	Grade	1	2	3	4	5	
WT	Non mouillant	>119	20-119	5~19	3~5	<3	Mouillage rapide
AR	Absorption lente	0~10	10~30	30~50	50~100	>100	Absorption rapide
MWR	Non mouillant	0~7	7~12	12~17	17~22	>22	Propagation de l'humidité grande
SS	Diffusion lente	0~1	1~2	2~3	3~4	>4	Diffusion rapide
R	Peu d'échanges	<-50	-50~100	100~200	200~400	>400	Echanges excellents
OMMC	Propriétés de gestion de l'humidité faible	0~0,2	0,2~0,4	0,4~0,6	0,6~0,8	>0,8	Gestion de l'humidité excellente

Malgré le détail du calcul des indices pris en compte, il est nécessaire de considérer l'ensemble des paramètres. Afin de donner une évaluation directe des performances en diffusion des liquides, les étoffes testées sont classées selon 7 catégories, évaluées selon la table de notation Tableau A-6, et les allures des courbes obtenues (Tableau A-7).

Tableau A-7. Classification des étoffes selon 7 catégories

Nom	Contenu en humidité sur les 2 faces	Surfaces humides sur les 2 faces (noir= surface humide)	Propriétés
« Waterproof »			Absorption très lente Diffusion lente Aucune propriété de transport, pas de pénétration
« Hydrofuge »			Pas de mouillage Pas d'absorption Pas de diffusion Peu de propriétés de transport, sans pression d'amorçage
Etoffe absorbant et séchant lentement			Absorption lente Diffusion lente Peu de propriétés de transport
Etoffe absorbant rapidement, et séchant lentement			Mouillage moyen à rapide Absorption moyenne à rapide Faible surface de diffusion Diffusion lente Peu de propriétés de transport
Etoffe absorbant et séchant rapidement			Mouillage moyen à rapide Absorption moyenne à rapide Large surface de diffusion Diffusion rapide Peu de propriétés de transport
Etoffe laissant pénétrer l'eau			Faible surface de diffusion Excellentes propriétés de transport
Etoffe manageant l'humidité			Mouillage moyen à rapide Absorption moyenne à rapide Large surface de diffusion sur la face extérieure Diffusion rapide sur la face extérieure propriétés de transport bonnes, voir excellentes

Résultats obtenues par la caractérisation de gestion d’humidité par MMT

Tableau A-8. Propriétés de Management d'humidité mesurées à l'aide du MMT

	WT (s)		AR (%.s-1)		MWR (mm)		SS (mm.s-1)		R	OMMC
	T	B	T	B	T	B	T	B		
CO	4,9 ±0,4	5,0 ±0,4	44,9 ±1,3	48,9 ±2,7	14,0 ±2,2	13,0 ±2,7	2,1 ±0,3	1,9 ±0,3	-14.3 ±28.1	0.2 ±0.0
CO-GFT	45,1 ±58,0	67,2 ±58,0	45,7 ±37,6	96,4 ±151,3	3,3 ±2,6	2,5 ±2,7	0,4 ±0,3	0,2 ±0,3	-171,7 ±1080,9	0,3 ±0,4
CO-HPCM	28,3 ±22,3	12,4 ±3,9	33,8 ±25,1	133,0 ±116,2	9,2 ±2,0	9,2 ±2,0	0,3 ±0,1	0,5 ±0,1	514,1 ±172,1	0,7 ±0,1
PA	120,0 ±0,0	8,4 ±1,3	0,0 ±0,0	111,2 ±43,8	0,0 ±0,0	5,0 ±0,0	0,0 ±0,0	0,6 ±0,1	1173,3 ±165,1	0,7 ±0,0
PA-GFT	31,0 ±43,8	17,9 ±16,3	161,4 ±141,9	129,8 ±129,2	6,7 ±6,8	7,5 ±6,1	0,4 ±0,4	0,5 ±0,3	466,4 ±493,3	0,5 ±0,3
PA-HPCM	20,4 ±0,8	7,5 ±3,3	141,6 ±44,8	57,6 ±15,1	10,8 ±2,0	10,8 ±2,0	0,5 ±0,2	1,1 ±1,1	423,4 ±142,3	0,6 ±0,1
PET/PA	6,1 ±1,2	6,1 ±1,6	56,6 ±7,6	55,5 ±3,0	20,0 ±0,0	20,0 ±0,0	2,3 ±0,2	2,4 ±0,3	-73,0 ±21,4	0,2 ±0,0
PET/PA-GFT	20,6 ±13,9	8,5 ±2,5	36,5 ±18,0	139,3 ±107,7	16,7 ±8,2	16,7 ±8,2	1,1 ±0,7	1,4 ±0,5	839,8 ±637,2	0,7 ±0,1
PET/PA-HPCM	29,9 ±2,0	7,3 ±2,1	29,1 ±2,9	69,0 ±6,8	10,0 ±7,1	10,0 ±7,1	0,3 ±0,3	0,9 ±0,2	601,0 ±273,3	0,6 ±0,1

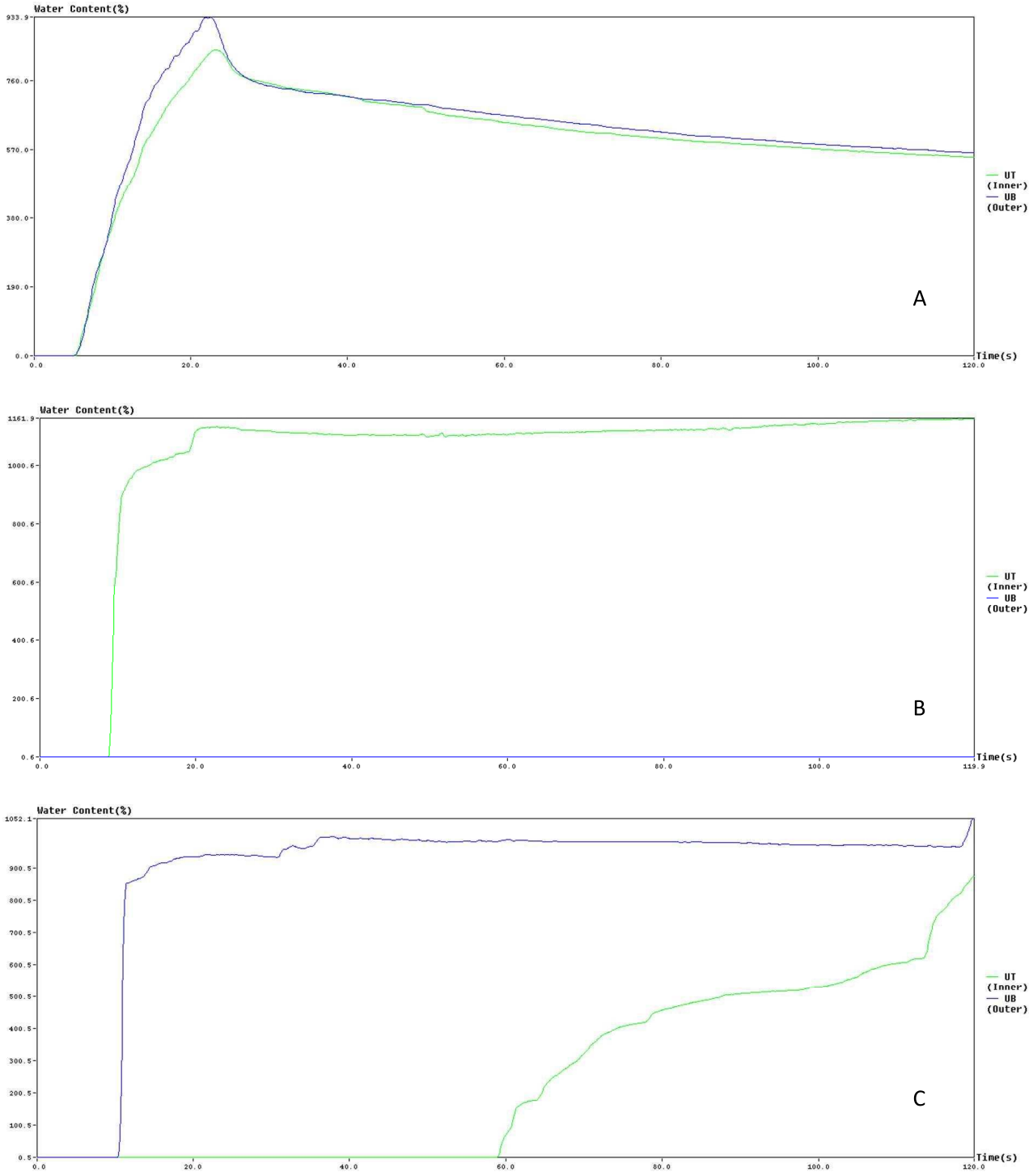


Figure A-10. Contenu en eau de la face externe (UB) et de la face interne (UT) pour les le coton CO (A), le coton greffé sans microcapsules (CO-GFT) et coton greffé avec microcapsules (CO-HPCM)

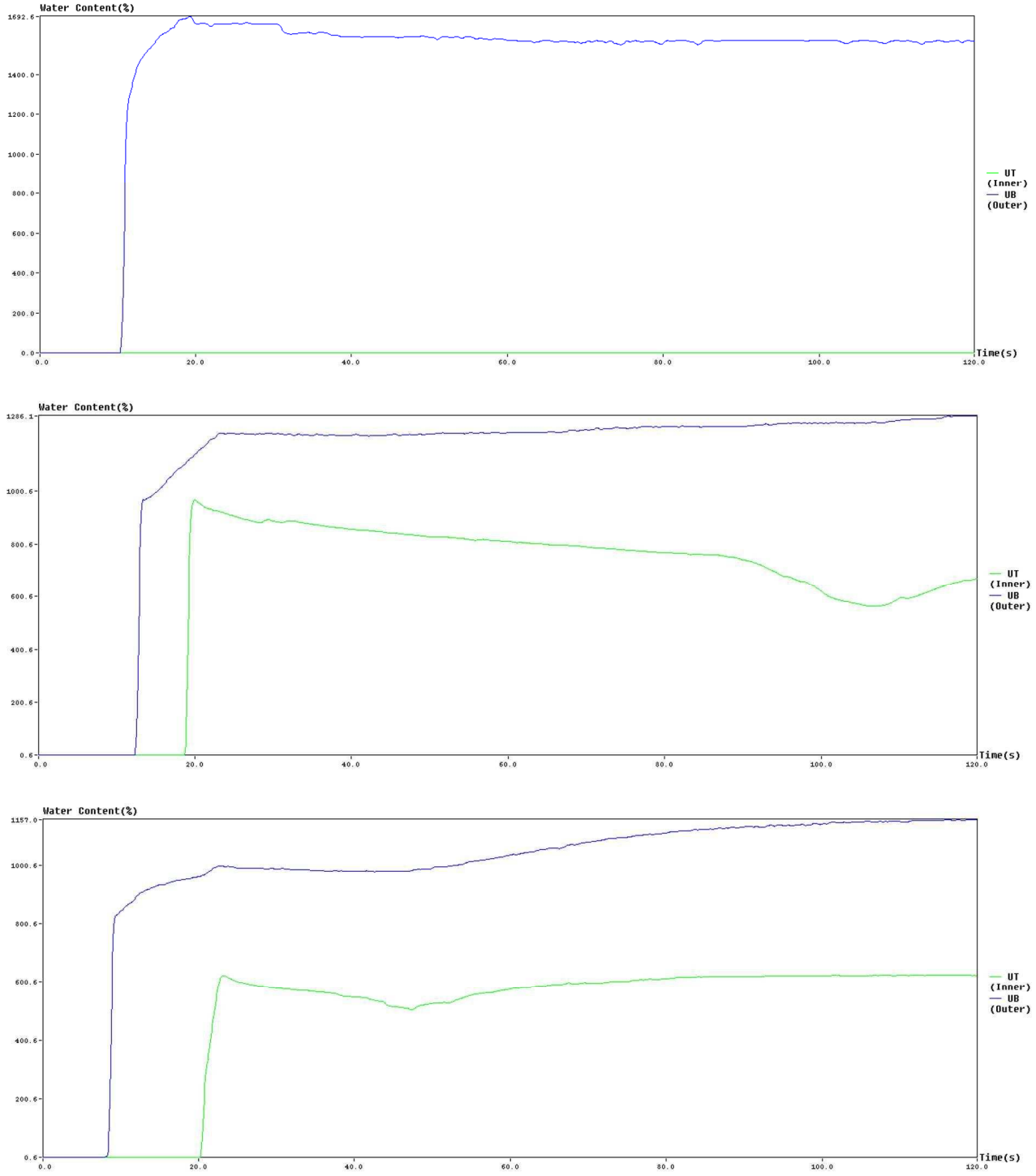


Figure A-11. Contenu en eau de la face externe (UB) et de la face interne (UT) pour les le polyamide PA (A), greffé sans microcapsules PA-GFT (B) et greffé avec microcapsules PA-HPCM (C)

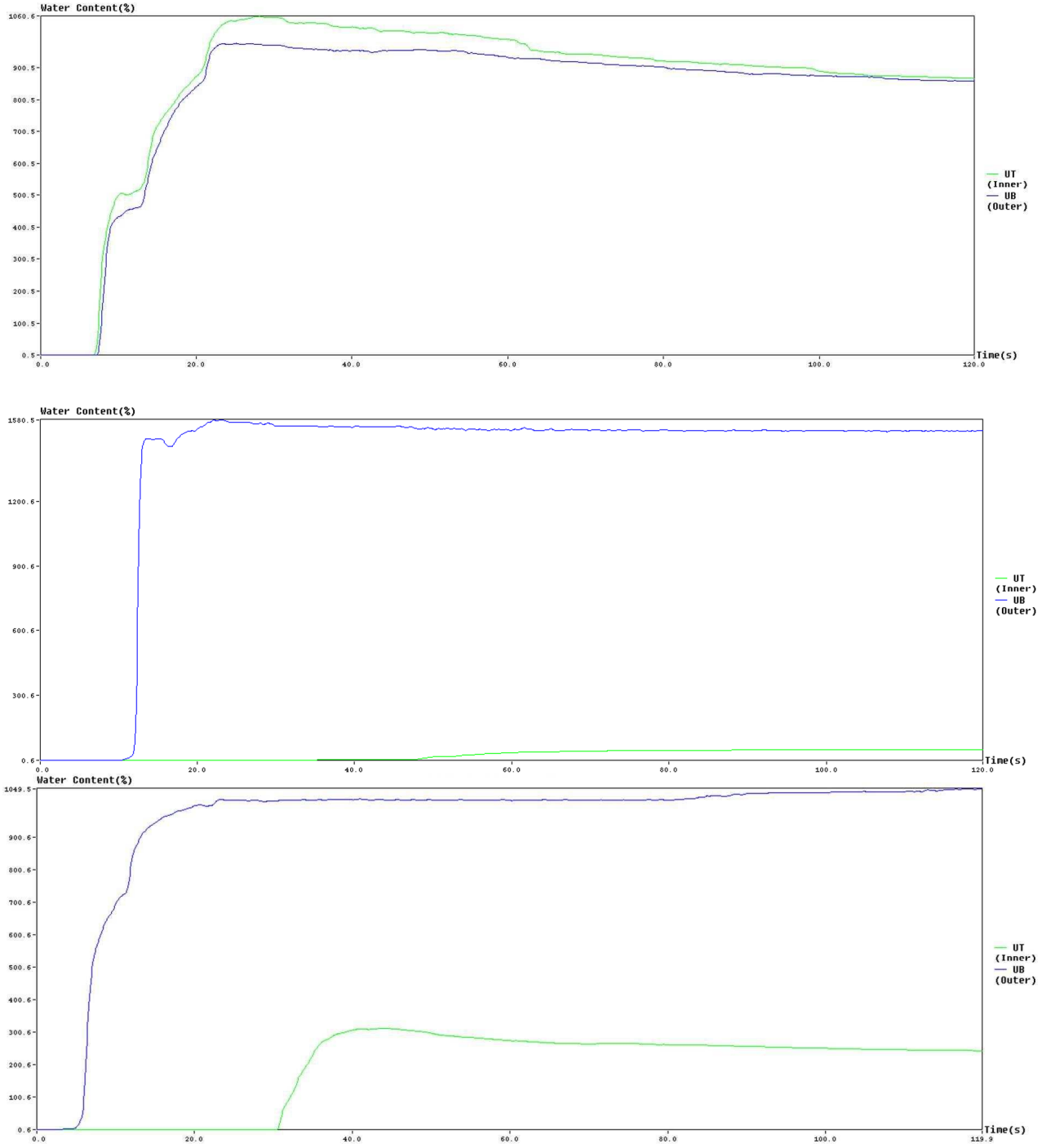
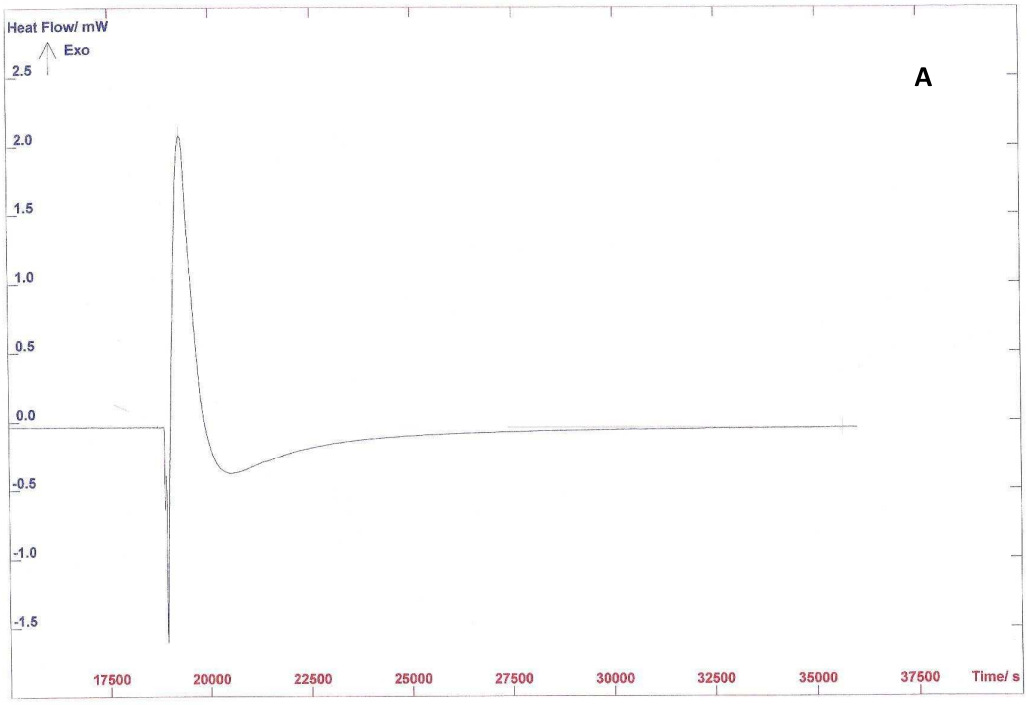


Figure A-12. Contenu en eau de la face externe (UB) et de la face interne (UT) pour les le polyester-polyamide PET/PA (A), greffé sans microcapsules PET/PA-GFT (B) et greffé avec microcapsules
PET/PA-HPCM (C)

Evaluation des propriétés thermiques des tricots par dissolution à 35℃



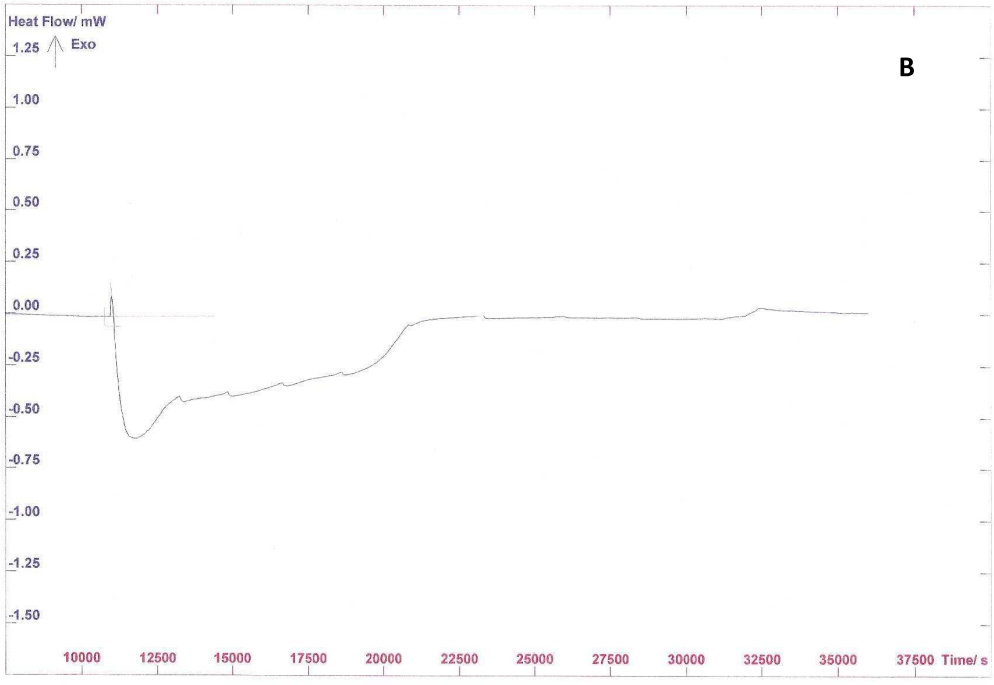


Figure A-1. Courbe de flux de chaleur mesuré à 35℃ par calorimétrie utilisant une cellule de mélange à retournement (C80, Setaram) pour le coton greffé sans microcapsules CO-GFT (A), et le coton greffé avec microcapsules CO-HPCM (B)

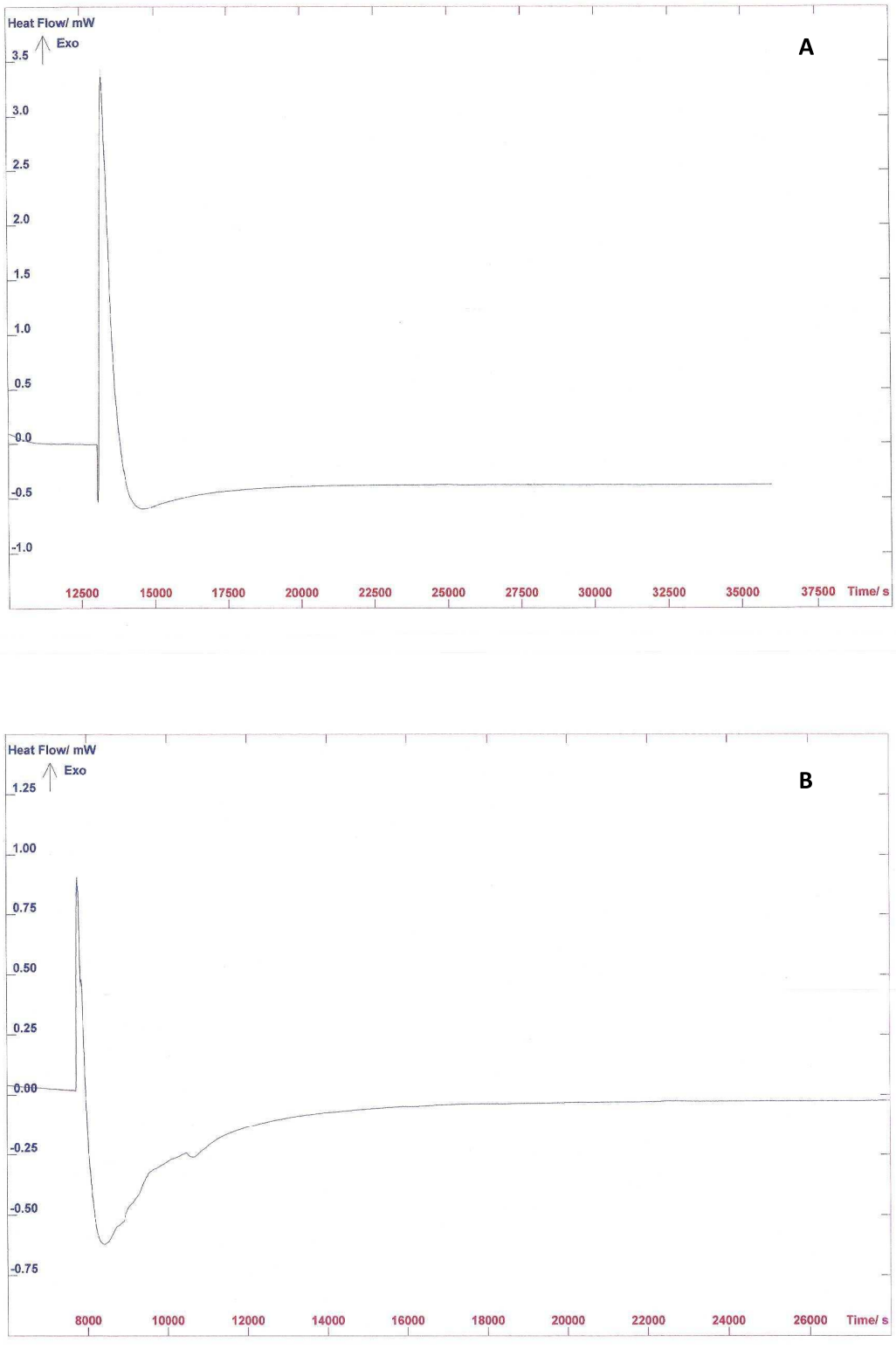
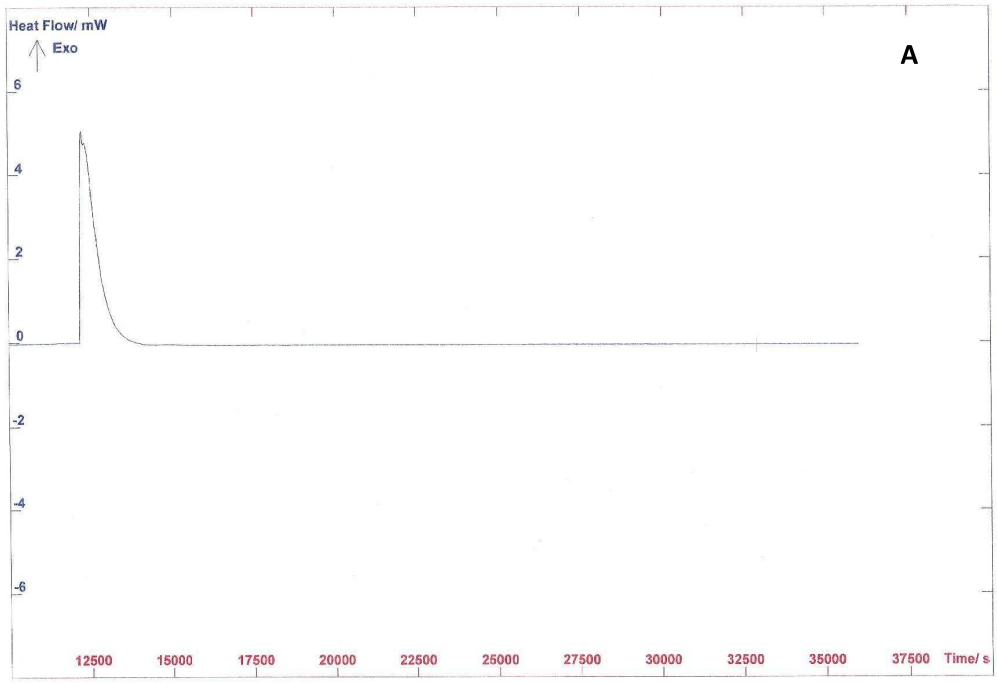


Figure A-2. Courbe de flux de chaleur mesuré à 35℃ par calorimétrie utilisant une cellule de mélange à retournement (C80, Setaram) pour le polyamide greffé sans microcapsules PA-GFT (A), et le polyamide greffé avec microcapsules PA-HPCM (B)



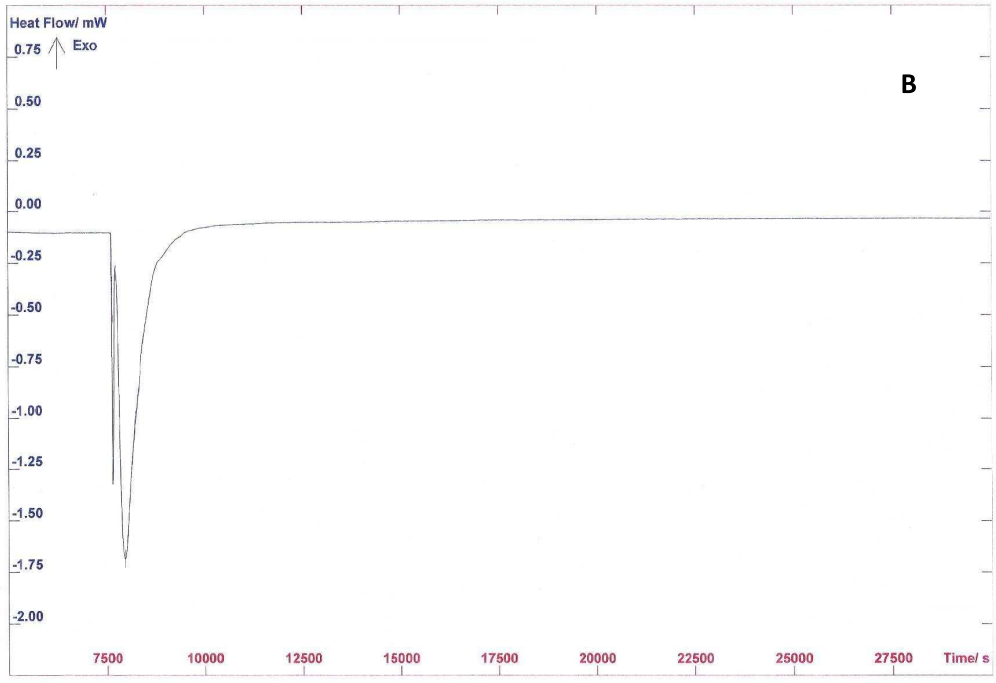


Figure A-3. Courbe de flux de chaleur mesuré à 35℃ par calorimétrie utilisant une cellule de mélange à retournement (C80, Setaram) pour le polyester/ polyamide greffé sans microcapsules PET/PA-GFT (A), et le polyester/ polyamide greffé avec microcapsules PET/PA-HPCM (B)

Résumé Elaboration et conception d'une structure textile Auto-rafraichissante

L'objectif de cette étude est de concevoir une structure textile auto-rafraîchissante. Le premier objectif consiste à définir le cahier des charges du produit. Après un état de l'art sur l'ensemble des technologies existantes, il a été mis en évidence qu'aucune ne correspond à la définition de textile intelligent auto-rafraichissant. Après une réflexion sur la cette notion, il a été proposé de développer une étoffe absorbant l'énergie du corps lors de l'apparition des phénomènes évaporatoires cutanés.
Après une étude sur l'ensemble des matériaux à stockage d'énergie, il a été étudié les propriétés physico-chimiques des matériaux absorbant l'énergie par dissolution avec l'eau. Parmi ceux-ci les polyols, et en particulier le xylitol a été retenu pour être intégré au sein d'une matrice textile. A partir des propriétés particulières du xylitol, il a été mis au point une méthode d'encapsulation par polymérisation interfaciale visant à la formation d'un réseau de poly(urée-uréthane). Ainsi, il est proposé de protéger le xylitol par une membrane microporeuse assurant les transferts d'humidité et bloquant l'actif. L'étude de l'influence des paramètres de synthèse montre qu'il est possible de modifier à la fois la morphologie, la structure chimique, et le taux d'actif encapsulé. Il a été retenu une synthèse de microcapsules possédant une enthalpie de dissolution à 35℃ de 124,5 $J.g^{-1}$.
A partir du mode de transfert particulier des microparticules vis-à-vis de leur environnement, celles-ci sont greffées sur différentes matrices textiles. La mesure de l'enthalpie de dissolution par calorimétrie de mélange a mis en évidence l'action de l'actif lors de la présence d'eau. De plus, la modélisation physiologique a permis d'apporter des données plus précises sur le comportement de l'étoffe vis-à-vis des réactions thermophysiologiques engagées. L'ensemble de ces résultats visent à prouver l'efficacité du refroidissement sur la sensation thermique en environnement chaud ou lors d'une activité intense.

Abstract Development of a self-refreshing textile material

The objective of this study is to design a self-refreshing textile structure. The first objective is to define the specifications of the product. After a state of the art on all existing technologies, it was revealed that none can correspond to the definition of a self-refreshing smart textile. It is proposed to develop an energy-absorbing material of the body at the onset of cutaneous evaporative phenomena. After a study of all materials which can store energy, it is studied the physico-chemical properties of materials absorbing the energy by dissolution with water. Among these polyols, especially xylitol is selected to be integrated within a fabric. From the properties of xylitol, it is developed a process of encapsulation by interfacial polymerization to form a network of poly (urea-urethane). Thus, it is proposed to protect xylitol by a microporous shell that ensures the transfer of moisture. The influence of synthesis parameters shows that it is possible to alter both the morphology, chemical structure, and the rate of encapsulated xylitol. He is chosen a synthesis of microcapsules having an enthalpy of dissolution at 35 °C of 124.5 $J.g^{-1}$. From the mode of transfer of particular microparticles against their environment, the microparticles are grafted onto different knitting fabrics. The measurement of the enthalpy of mixing with water revealed the action of dissolution. Furthermore, physiological modelling has led to give us precise data on the behaviour of the material against thermophysioloy reactions. All these results are intended to demonstrate the effectiveness of cooling on thermal sensation in hot environment or during intensive activity.