

REALISATION ET MESURE DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES D'UN COMPOSITE POLYMERE – MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE. APPLICATION AUX PAROIS DE L'ENVELOPPE LEGERE DES BÂTIMENTS.

L. ROYON¹, A. BONTEMPS², H. SALLEE³, K. JOHANNES³.

¹ *Université Paris-Est, Laboratoire MSC, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet CC 7056, Paris cedex 13, France.*

² *Université Joseph Fourier, Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels (LEGI), BP 53, Grenoble cedex 9, France*

³ *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 24, rue Joseph Fourier, 38400, Saint Martin d'Hères, France.*

RESUMÉ

Une paraffine insérée dans une matrice polymère est proposée en tant que MCP en vue de développer des parois susceptibles de stocker l'énergie thermique sous forme latente. Le matériau se présente sous la forme d'un gel de paraffine qui n'exsude pas lorsque la proportion de polymère est fixée à 20% massique. La paraffine choisie a un point de fusion voisin de 27°C.

Une étude calorimétrique est menée au moyen d'une DSC en vue d'évaluer l'enthalpie de fusion et la température de transition solide - liquide de la paraffine gélifiée. Des mesures de conductivité thermique sont également menées au moyen d'un conductivimètre à fil chaud.

Puis le comportement thermique du MCP soumis à changement d'état est caractérisé. Un dispositif expérimental est utilisé afin de placer un échantillon de MCP sous des conditions aux limites contrôlées. Les durées de stockage et déstockage sont étudiées en fonction des sollicitations thermiques imposées à l'échantillon de paraffine gélifiée.

1. INTRODUCTION

Le stockage thermique peut jouer un rôle important dans la réduction des pertes énergétiques des bâtiments. En effet, la consommation d'énergie est intermittente et conduit en particulier à des pics qui nécessitent quelquefois la mise en route de moyens supplémentaires soit individuels soit collectifs pour une période limitée. D'autre part, la demande croissante d'énergie conduisant à un accroissement de l'utilisation des combustibles fossiles incite à se tourner vers les énergies renouvelables et dans ce cas, la production d'énergie est elle-même intermittente. Le stockage de l'énergie est un moyen d'apporter une réponse pour adapter demande et production d'énergie.

De plus, il existe une demande de plus en plus forte pour le confort d'été et pour répondre à cette nouvelle exigence, la climatisation n'est pas la solution idéale car elle accroît la consommation énergétique et nécessite une maintenance rigoureuse pour assurer la qualité de l'air.

L'enveloppe des bâtiments traditionnels est restée pendant très longtemps un moyen passif permettant d'une part de limiter les pertes ou les apports thermiques d'autre part, d'assurer une certaine climatisation de par son inertie thermique. En effet, l'énergie thermique stockée dans les murs pendant les périodes chaudes est restituée pendant les périodes froides. Dans les bâtiments actuels, en particulier dans le domaine tertiaire, on s'efforce de diminuer l'épaisseur des parois pour diminuer les coûts tout en respectant les normes pour limiter les pertes thermiques. Cependant, de telles structures ne permettent pas d'avoir une inertie thermique suffisante capable d'amortir les fluctuations de la température extérieure. L'utilisation de Matériaux à Changement de Phase (MCP) dans les parois elles-mêmes permet de substituer au stockage par chaleur sensible un stockage par

chaleur latente qui nécessite un volume bien moindre pour la même quantité d'énergie thermique. Enfin, concernant l'utilisation des apports solaires, l'énergie transmise à travers les vitrages pourra aussi être stockée par le MCP et restituée en cas de besoin [1].

Cependant l'utilisation de MCP induit des problèmes spécifiques. Le premier est le choix du matériau dont la température de fusion doit être proche de la température de confort des occupants. Un autre est que la structure dans laquelle est stocké le MCP doit être parfaitement étanche pour éviter toute fuite du produit lorsqu'il est à l'état liquide. Ceci pose donc le problème du conditionnement du MCP dans les cloisons. L'objectif de cette étude est de trouver un conditionnement assurant l'étanchéité qui permette d'avoir des performances compatibles avec un stockage et un déstockage quotidien.

2. PRÉSENTATION DU MATÉRIAU À CHANGEMENT DE PHASE

La procédure de fabrication, qui repose sur un savoir-faire du laboratoire [2,3], comprend les étapes suivantes : on mélange à un corps à changement de phase (sous forme liquide), un polymère soluble que l'on porte à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Après une agitation magnétique de 2 heures qui permet l'obtention d'une solution homogène, on place le mélange dans un moule qu'on laisse refroidir dans une étuve maintenue à 50°C pendant 5 h. Le matériau est ensuite disposé à température ambiante. Au final, on obtient une matrice polymère dans laquelle est ensaché un élément à changement de phase comme l'illustre la figure 1.

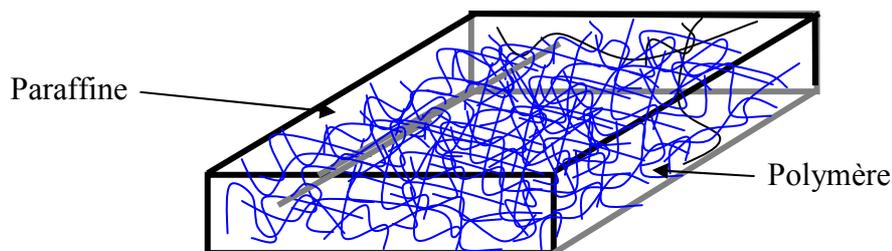


Figure 1. Représentation schématique d'un MCP conditionné sous forme de plaque

Les proportions des deux composants de base, l'élément à changement de phase et le polymère, sont optimisées de manière à obtenir un matériau possédant à la fois une forte enthalpie de fusion et une rigidité suffisante face aux contraintes thermiques. Ces deux critères sont difficiles à remplir simultanément puisque le premier résulte de la quantité d'élément à changement de phase contenue dans le matériau alors que le second est lié à la quantité de polymère mise en œuvre. Un compromis a donc été recherché de manière à aboutir à une formulation qui répond de façon satisfaisante à ces deux critères. La concentration massique de 20% en polymère a été adoptée dans le cadre de cette étude.

3. CARACTERISATION THERMIQUE DES ECHANTILLONS

3.1. Méthodes employées

3.1.1. Conductivité thermique – Méthode du fil chaud

La mesure de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud s'effectue en régime transitoire. Le principe est de chauffer par effet joule un élément chauffant filiforme situé à l'intérieur du matériau que l'on désire caractériser et de mesurer l'élévation de température au voisinage du fil par l'intermédiaire d'un capteur qui lui est associé. La longueur de l'élément chauffant doit être suffisamment importante devant la distance à laquelle la mesure de température est effectuée afin que le transfert de chaleur soit unidimensionnel en géométrie cylindrique. Une description de la méthode peut être trouvée dans la référence [4]

Cette méthode suppose que le milieu peut être considéré comme semi-infini, qu'il est homogène et que la résistance de contact entre la sonde et le matériau peut être négligée. La principale source d'erreur est l'hétérogénéité du matériau. Néanmoins les mesures de la conductivité effective se sont avérées être reproductibles.

3.1.2. Microcalorimètre

La mesure d'enthalpie de ces matériaux est couramment réalisée par calorimétrie différentielle (DSC). Cette méthode dynamique ne nécessite que quelques mg de matériaux, mais pour obtenir un bon signal de mesure, la vitesse de balayage en température doit être rapide, de l'ordre de quelques degrés ou dizaine de degrés par minute. Dans ces conditions il est possible de déterminer la chaleur latente des MCP avec une bonne précision. Par contre, les déterminations, de la température de changement d'état et de la chaleur spécifique en fonction de la température sont fortement dépendantes de la vitesse de chauffage et de la masse de l'échantillon. Les travaux de l'IEA 1 montrent (Figure 2) qu'en DSC, lorsque la vitesse de chauffage augmente, les courbes se décalent vers la droite et s'aplatissent.

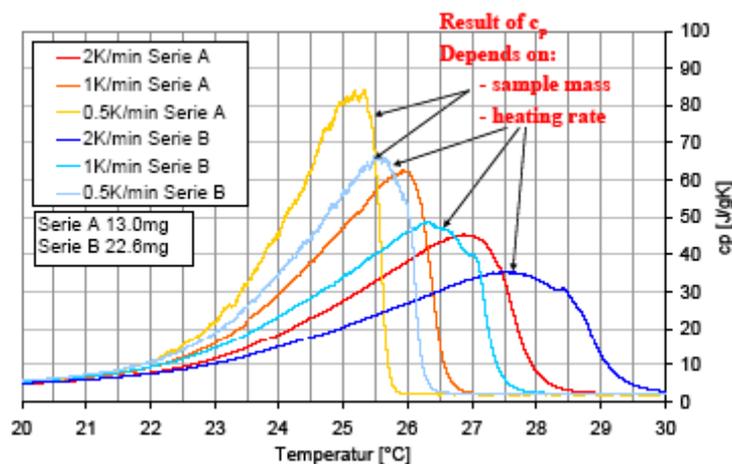


Figure 2. Résultats de mesures de C_p en DSC à différentes vitesses de chauffage et différentes masse d'échantillons.

Ces phénomènes sont liés essentiellement au principe de mesure. L'échantillon est posé sur un capteur plan. Le chauffage et la mesure se font uniquement par la base de l'échantillon ce qui engendre en fonction de la vitesse de sollicitation et de la masse de l'échantillon un gradient thermique plus ou moins important dans l'échantillon.

Donc pour caractériser avec précision les MCP, les mesures sont réalisées avec un micro calorimètre SETARAM basé sur le principe Tian-Calvet utilisant une technologie de capteur de flux 3D qui permet de caractériser des échantillons ayant une masse 15 à 20 fois supérieure à ceux utiliser en DSC permettant ainsi de réduire la vitesse de chauffage à 0,05 ou 0,1°C °C/mn. Ces faibles vitesses de sollicitations en température se rapprochent de celles rencontrées dans les applications bâtiment.

3.2. Résultats

3.2.1. Conductivité thermique

Les MCP organiques ont, en règle générale, des conductivités thermiques faibles. C'est un handicap pour les transferts thermiques. Pour y remédier des essais d'incorporation de polyamide ont été réalisés. Les résultats des mesures sont présentés Tableau 1 pour deux températures (13 °C et 39 °C) pour lesquelles la paraffine est respectivement à l'état solide et à l'état liquide. On remarque que

cet apport n'a pas d'effet sur la conductivité thermique qui, à 39 °C est identique à celle de la paraffine pure. Il semble que la quantité de polyamide soit trop faible.

On est en présence de deux matériaux ayant des conductivités très éloignées, le MCP (isolant) et le polyamide (conducteur). Dans ce cas c'est plutôt un phénomène de percolation qui est attendu. Dans la théorie des milieux effectifs le seuil de percolation se trouve au voisinage de 1/3.

Tableau 1 : Conductivité thermique

Matériaux	Conductivité thermique (W/m.K)	
	13°C	39°C
Paraffine+ 20% Polymère + polyamide	0,24	0,18
Paraffine + 20% Polymère	0,28	0,20

3.2.2 Microcalorimètre

L'analyse en microcalorimétrie montre que l'ajout de polyamide dans le polymère réticulé diminue sensiblement la chaleur latente. La substitution du MCP par le polyamide peut être une explication. Sur le tableau 2 on note la position des pics d'enthalpie ainsi que la température d'Onset. Cette dernière est déterminée en prenant l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion de la montée en température. Par ailleurs on constate un décalage du pic de 1 °C environ vers les températures plus basses avec le polyamide (figures 3 (a) et 3(b)). Ce décalage reste encore à expliquer.

Tableau 2 : Mesures thermiques

Produits	Masse (mg)	ONSET (°C)		PIC (°C)		Enthalpies (J/g)	
		Refr	Chauf	Refr	Chauf	Refr	Chauf
Paraffine + 20% Polymère + polyamide	383,97	26,7	25,4	25,2	28,4	127,1	125,7
Paraffine + 20% Polymère	308,88	28,1	27,2	25,8	29,2	131,2	131,7

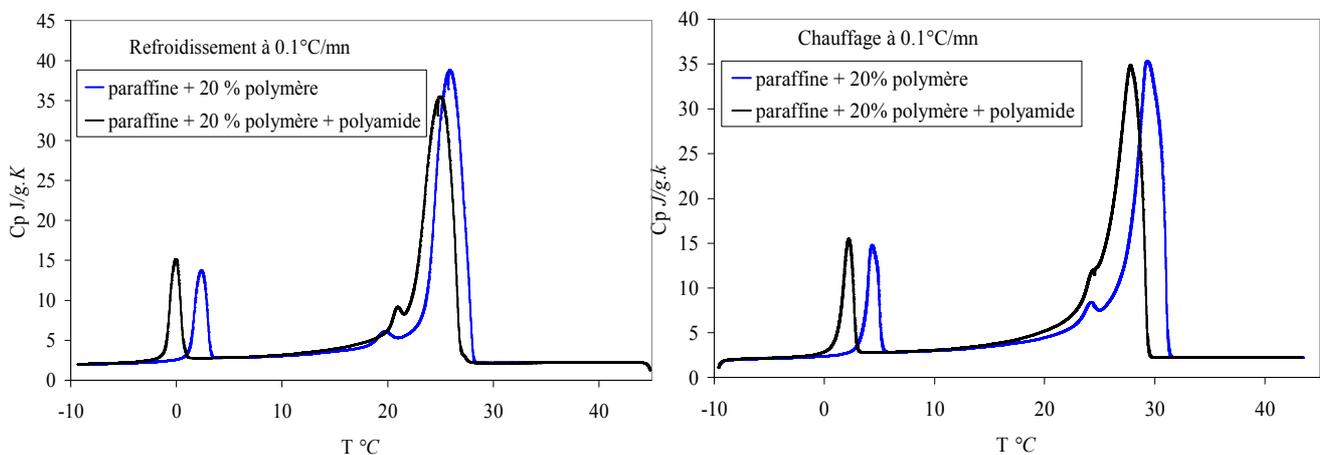


Figure 3. Courbes de Cp équivalent (a) Refroidissement (b) Chauffage

3.3. Cycles thermiques sur l'échantillon

Une expérience a été mise en place afin d'évaluer le stockage et le déstockage de la chaleur dans l'échantillon MCP + polyamide lorsqu'il est soumis à diverses sollicitations. Le dispositif expérimental est décrit sur la figure 4. Un échangeur à eau thermo régulé par un bain thermostaté permet de fixer la température sur l'une des faces de l'échantillon de MCP (Face 1). Cet échantillon est inséré dans une paroi isolante et équipé de thermo fluxmètres TSI et TS2 afin d'évaluer les évolutions de températures et de flux sur ses faces.

L'analyse de la figure 5, présentant les sollicitations en température sur l'échantillon, montre que ce dernier est sollicité en température selon un cycle thermique de période 24 h ($T_{\text{échangeur}} \sim TSI$).

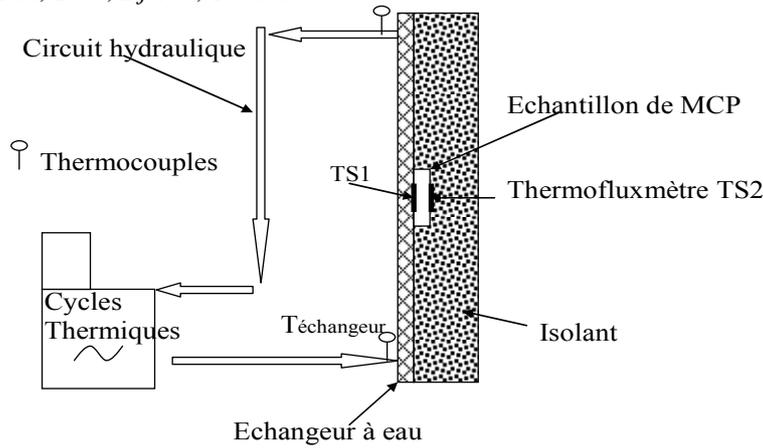


Figure 4:
Banc expérimental

Concernant l'évolution de la température sur la face 2, il est intéressant de noter le point d'inflexion présent sur la courbe $TS2$, qui débute aux environs des 26°C pour se terminer vers 29°C . Cette plage de température correspond à la plage de fusion déterminée en μDSC . Une fois la chaleur latente sollicitée, la pente de la courbe de température augmente à nouveau selon l'évolution imposée par le cycle puisque le MCP ne travaille plus qu'en chaleur sensible. Il sera intéressant par la suite d'évaluer la quantité de chaleur stockée lors du cycle. On peut également noter le très faible déphasage de $TS2$ par rapport à $TS1$ ainsi que le très faible amortissement. Concernant la phase de cristallisation, on constate un début de cristallisation vers 27°C avec un phénomène de surfusion bien identifié pour ce type de paraffine [5, 6].

Cette analyse a également été menée sur les flux stockés et déstockés par l'échantillon (Figure 6). La masse de l'échantillon étant de 141g , l'enthalpie spécifique totale qui peut être théoriquement stockée et déstockée est de $125,7\text{ J/g}$ en fusion et de $127,1\text{ J/g}$ en cristallisation, la différence entre les deux valeurs étant inférieure à la précision de la mesure (environ 5 J/g). En prenant l'intégrale du flux sur la période de stockage puis de déstockage, la quantité de chaleur effectivement absorbée par le matériau est de 101 J/g en fusion et de 92 J/g en cristallisation. On note par conséquent une perte par rapport aux valeurs théoriques, de 20% en fusion et de 28% en cristallisation. Pourtant en fusion l'échantillon semble avoir absorbé le maximum de chaleur puisque le fluxmètre sur la surface 2 (FI_{S2}) affiche un pic au temps $t \sim 24\text{h}$ correspondant au point où la pente de la courbe de température de la surface 1 ($TS1$) redevient importante. Ce pic est en fait dû à la conception du fluxmètre lui-même. Il reste cependant faible puisqu'un isolant se trouve directement en contact avec la face $S2$ mais justifie bien que l'ensemble de la chaleur latente a été sollicitée. On note néanmoins un léger flux thermique au travers de l'isolant à l'arrière du fluxmètre, flux qui change de sens après que $T_{S1} - T_{S2}$ ait changé de signe. Ceci pourrait expliquer les différences observées.

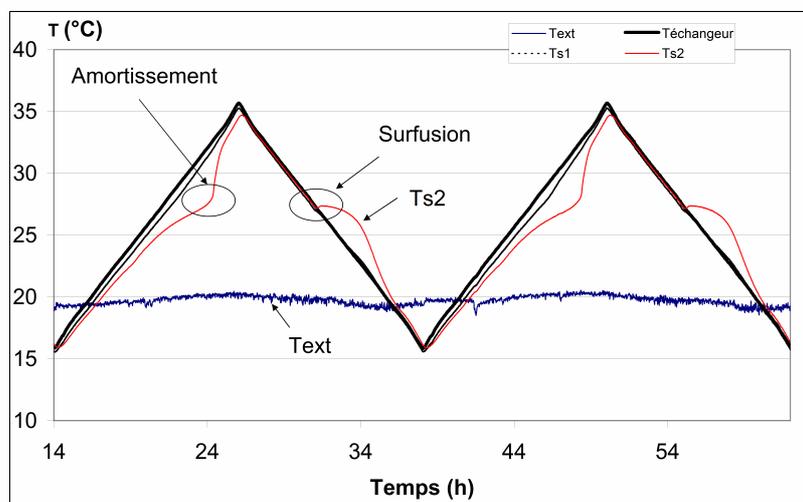


Figure 5. Évolution des températures aux surfaces de l'échantillon

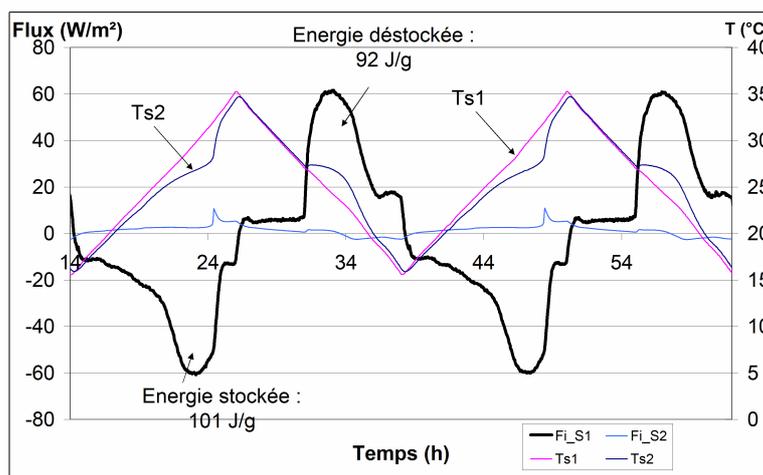


Figure 6. Évolution des densités de flux et des températures sur les faces du MCP

4. CONCLUSIONS

Cette étude montre la possibilité d'obtenir des enveloppes étanches pour conditionner un matériau à changement de phase. La solution retenue est un mélange de 20 % de polymère et de paraffine. Par la suite cette formulation a été modifiée en ajoutant du polyamide dans le but d'améliorer la conductivité thermique de l'échantillon de MCP, principal verrou des applications des MCP.

La caractérisation thermique des échantillons - conductivité thermique, enthalpie massique et capacité thermique massique en fonction de la température montre que l'ensemencement en polyamide de l'échantillon réduit à la fois son enthalpie et sa conductivité thermique.

Enfin, les cycles de températures menés sur l'échantillon grâce au dispositif expérimental mis en place ont permis d'analyser le comportement du MCP (phase de stockage, de déstockage, phénomène de surfusion). Cette expérimentation corrobore les résultats obtenus en micro calorimétrie. L'analyse des flux thermique aux faces de l'échantillon indique en revanche une différence entre l'enthalpie massique théorique et celle obtenue par intégration du flux de l'ordre de 20% en fusion contre 28% en cristallisation. Une analyse des pertes thermiques de l'installation est en cours pour expliquer éventuellement ces différences

REMERCIEMENTS

Cette étude a été financée par l'ADEME dans le cadre du programme PREBAT ainsi que par la région Rhône-Alpes dans le cadre du Cluster Énergies (projet MANITOBAT)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Tyagi, V.V. et Buddhi, D., *PCM thermal storage in buildings: A state of art*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1146-1166
- 2 - Royon, L., *Mise au point et étude du comportement thermique et rhéologique d'un nouveau matériau pour le stockage d'énergie à basse température*, Université Paris 7 Denis Diderot, Thèse de 3^{ème} cycle, Nov. 1992
- 3 - Flaud, P Tardi, M., Schwartzmman, S., Quemada, D., Brevet Anvar, n°854012929, 1987
- 4 - De Ponte F. et Klarsfeld, S., *Conductivité thermique des isolants* in Techniques de l'ingénieur, R 2930.
- 5 - Ahmad, M., Bontemps, A. Sallée, H. et Quenard, D., *Thermal testing and numerical simulation of a prototype cell using light wallboards coupling vacuum isolation panels and phase change material*. Energy and Buildings, 2006. **38**(6): p. 673-681.
- 6 - Ahmad, M., Bontemps, A. Sallée, H. et Quenard, D. *Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material*. Energy and Buildings, 2006. **38**(4): p. 357 -366