

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... | |
| 1.1 Principes du vieillissement des polymères | 4 |
| 1.1.1 Vieillissement physique | 4 |
| 1.1.2 Vieillissement chimique..... | 4 |
| 1.2 Mécanismes de vieillissement des polymères..... | 8 |
| 1.2.1 Vieillissement thermique des polymères | 8 |
| 1.2.2 Vieillissement photochimique des polymères..... | 9 |
| 1.2.3 Vieillissement hydrolytique des polymères | 9 |
| 1.2.3a Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau..... | 10 |
| 1.2.3b Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse..... | 12 |
| 1.3 Méthodes de prédiction de la durée de vie..... | 16 |
| 1.3.1 Méthode "Arrhenienne" | 16 |
| 1.3.2 Superposition temps-température | 18 |
| 1.3.3 Méthode à facteur d'accélération..... | 18 |
| 1.4 Structure et composition des habits de protection contre les incendies..... | 19 |
| 1.5 Vieillissement des vêtements de pompiers | 22 |
| 1.5.1 Vieillissement en service | 23 |
| 1.5.2 Vieillissement environnemental..... | 25 |
| 1.6 Données sur le vieillissement du Nomex® et du e-PTFE | 27 |
| 1.6.1 Le Nomex® | 27 |
| 1.6.2 Le polytétrafluoroéthylène expansée (e-PTFE) | 40 |
| 1.7 Conclusion | 43 |
| CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES | |
| 2.1 Introduction..... | 45 |
| 2.2 Matériaux | 46 |
| 2.3 Programmes de vieillissement | 48 |
| 2.3.1 Vieillissement thermique | 48 |
| 2.3.2 Vieillissement hydrolytique | 48 |
| 2.3.3 Vieillissement photochimique | 48 |
| 2.4 Propriétés mécaniques | 51 |
| 2.4.1 Résistance en traction | 51 |
| 2.4.2 Force de déchirure..... | 52 |
| 2.5 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau | 54 |
| 2.6 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 55 |
| 2.7 Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 59 |
| 2.8 Microscopie à force atomique (AFM) | 60 |
| 2.9 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 63 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.10 | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 64 |
|------|---|----|

| | | |
|-------------------|---|-----------|
| CHAPITRE 3 | EFFET DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LA MEMBRANE E- PTFE/NOMEX® | 66 |
| 3.1 | Introduction..... | 66 |
| 3.2 | Effet de vieillissement thermique sur la perméabilité à la vapeur d'eau | 66 |
| 3.3 | Effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques | 73 |
| 3.3.1 | Résistance à la traction..... | 74 |
| 3.3.2 | Résistance à la déchirure..... | 79 |
| 3.4 | Analyse des propriétés physico-chimiques et morphologique..... | 82 |
| 3.4.1 | Analyse de la composition chimique par FTIR | 82 |
| 3.4.2 | Analyse de la cristallinité | 87 |
| 3.4.3 | Analyse de la morphologie par MEB et AFM | 92 |
| 3.4.3a | Analyse par MEB..... | 92 |
| 3.4.3b | Analyse par AFM | 94 |
| 3.5 | Étude de la cinétique du vieillissement..... | 95 |
| 3.6 | Conclusion | 105 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| CHAPITRE 4 | EFFET DU VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA MEMBRANE E-PTFE/NOMEX® | 108 |
| 4.1 | Introduction..... | 108 |
| 4.2 | Effet du vieillissement photochimique sur la perméabilité à la vapeur d'eau | 109 |
| 4.3 | Effet du vieillissement photochimique sur les propriétés mécaniques | 112 |
| 4.3.1 | Force de déchirure..... | 112 |
| 4.3.2 | Force de traction | 116 |
| 4.4 | Évolution des propriétés physico-chimiques au cours du vieillissement..... | 120 |
| 4.4.1 | Analyse de la structure chimique par FTIR | 120 |
| 4.4.2 | Analyse de la cristallinité..... | 124 |
| 4.5 | Analyse de la morphologie par MEB et par AFM | 126 |
| 4.5.1 | Analyse par MEB..... | 126 |
| 4.5.2 | Analyse par AFM | 129 |
| 4.6 | Étude de la cinétique du vieillissement photochimique..... | 132 |
| 4.7 | Conclusion | 138 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| CHAPITRE 5 | VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DE LA MEMBRANE E- PTFE/NOMEX® | 140 |
| 5.1 | Introduction..... | 140 |
| 5.2 | Effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau | 141 |
| 5.3 | Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques | 143 |
| 5.3.1 | Force de déchirure..... | 143 |
| 5.4 | Évolution des propriétés physico-chimiques et morphologiques | 144 |
| 5.4.1 | Analyse de la composition chimique par FTIR | 144 |

| | | |
|---|---|-----|
| 5.4.2 | Analyse de la cristallinité par DRX | 146 |
| 5.4.3 | Analyse de la morphologie par MEB..... | 148 |
| 5.5 | Conclusion | 150 |
| CHAPITRE 6 EFFET SYNERGÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT | | 152 |
| 6.1 | Introduction..... | 152 |
| 6.2 | Force de déchirure..... | 152 |
| 6.3 | Évolution de l'état de surface | 154 |
| 6.4 | Étude de la cinétique du vieillissement combinés de la température, du rayonnement lumineux et de l'humidité sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® | 156 |
| 6.5 | Conclusion | 162 |
| CONCLUSION | | 163 |
| LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | | 168 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|---|------|
| Tableau 2.1 Programme de vieillissement UV | 50 |
| Tableau 3.1 Les valeurs de la force de traction et à la déchirure du Nomex, du e-PTFE et de la membrane e-PTFE/Nomex [®] | 73 |
| Tableau 3.2 Les attributions des principales bandes d'absorption IR du Nomex [®] | 84 |
| Tableau 3.3 Valeurs des durées de vie correspondant à une diminution de 60% du module de traction initial de la membrane e-PTFE/Nomex [®] | 97 |
| Tableau 3.4 Les valeurs de facteurs de glissement du module de pré-tension utilisé pour construire la courbe maitresse | 99 |
| Tableau 4.1 Les valeurs de A et de B et le temps de la vie calculée (t_v) pour les différentes conditions du vieillissement..... | 133 |
| Tableau 4.2 Valeurs de E_a calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique | 134 |
| Tableau 4.3 Valeurs de α calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique | 136 |
| Tableau 5.1 Effet du vieillissement hydrolytique sur la perméabilité | 141 |
| Tableau 6.1 les résultats expérimentaux de l'effet du vieillissement (T, UV et RH) sur la force de déchirure de la membrane..... | 159 |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|--|------|
| Figure 1.1 Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires | 6 |
| Figure 1.2 Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel..... | 6 |
| Figure 1.3 Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire | 7 |
| Figure 1.4 Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère | 11 |
| Figure 1.5 Gonflement du polymère après pénétration de molécules d'eau..... | 12 |
| Figure 1.6 Mécanismes d'hydrolyse des aramides catalysée par des bases ou par des acides | 15 |
| Figure 1.7 Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère | 16 |
| Figure 1.8 Principe de l'extrapolation arrhenienne | 17 |
| Figure 1.9 Schématisation du principe de superposition temps-température (STT)..... | 18 |
| Figure 1.10 Principe de la prédition de la durée de vie | 19 |
| Figure 1.11 Composition de vêtement de protection contre l'incendie | 20 |
| Figure 1.12 Morphologie de la membrane humidifuge | 21 |
| Figure 1.13 La perte potentielle de la performance avant l'apparition de signes visuels | 23 |
| Figure 1.14 Exemple d'une brûlure derrière la bordure réfléchissante | 24 |
| Figure 1.15 Synthèse du poly(m-phénylène téraphthalamide) (Nomex®)..... | 28 |
| Figure 1.16 Schéma du procédé de mise en œuvre | 29 |
| Figure 1.17 Principaux modèles de structure des fibres | 30 |
| Figure 1.18 Zones amorphes et cristallines dans les fibres polymères | 31 |
| Figure 1.19 Représentation d'un plan de liaisons hydrogène | 32 |
| Figure 1.20 Courbes d'ATG, ATD et DTG | 33 |

| | |
|--|----|
| Figure 1.21 Spectres FTIR de la fibre Nomex® neuve(a) et vieillie à différentes températures : 633K(b), 706K(c), 746K(d), 803K(e), 823K (f), 873K(g), 933K (h), 973K(i), 1023K(j), 1073K(k), et 1173K(l) | 34 |
| Figure 1.22 Images AFM de la fibre Nomex® avant et après pyrolyse | 35 |
| Figure 1.23 Évolution de la cristallinité du Nomex® | 36 |
| Figure 1.24 Spectres XPS de Nomex® | 37 |
| Figure 1.25 Hydrolyse des fonctions amides | 39 |
| Figure 1.26 Synthèse du PTFE | 41 |
| Figure 1.27 Différents morphologies d'e-PTFE après l'étirage | 41 |
| Figure 1.28 Effet de la température sur la force de traction de la membrane e-PTFE..... | 42 |
| Figure 2.1 Photos MEB de la membrane de l'humidité (a) côté e-PTFE et (b) côté Nomex® | 47 |
| Figure 2.2 Spectre des lampes UVA-340 dans la région UV | 49 |
| Figure 3.3 Coupe du QUV lors de la phase de condensation | 50 |
| Figure 2.4 Machine de traction universelle Alliance 2000 (MTS) | 51 |
| Figure 2.5 Principe du test de traction | 52 |
| Figure 2.6 Géométrie et dimensions des échantillons utilisés dans les tests de déchirure .. | 53 |
| Figure 2.7 Principe du test de déchirure | 53 |
| Figure 2.8 Schéma de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau..... | 54 |
| Figure 2.9 Schéma du principe de diffraction des rayons X | 56 |
| Figure 2.10 Principe de la loi de Bragg | 56 |
| Figure 2.11 Diffraction des rayons X d'un polymère amorphe | 57 |
| Figure 2.12 Diffraction des rayons X d'un polymère semi cristallin..... | 58 |
| Figure 2.13 Principe de fonctionnement d'un MEB | 59 |
| Figure 2.14 Principe de fonctionnement de l'AFM | 61 |
| Figure 2.15 Principe de fonctionnement de DSC | 63 |

| | |
|--|----|
| Figure 2.16 Variation de l'enthalpie en fonction de la température | 64 |
| Figure 3.1 Évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction | 67 |
| Figure 3.2 Images MEB du e-PTFE neuf (a) et | 69 |
| Figure 3.3 Spectre FTIR de la couche de e-PTFE avant et après le vieillissement à 320°C pendant 24 heures et 96 heures..... | 70 |
| Figure 3.4 Images MEB du e-PTFE vieilli à 275°C pendant 9 jours (a) et 16 jours (b)..... | 72 |
| Figure 3.5 Image MEB de la membrane e-PTFE/Nomex®..... | 73 |
| Figure 3.6 Exemple des courbes contrainte-déformation d'un échantillon | 74 |
| Figure 3.7 Évolution de la force de délamination de la membrane e-PTFE/Nomex® après le vieillissement à 190°C aux différents temps | 75 |
| Figure 3.8 Évolution du module de pré-tension en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique | 77 |
| Figure 3.9 Évolution de la force de traction en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique | 78 |
| Figure 3.10 Évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique | 78 |
| Figure 3.11 Exemples de courbes de déchirures force-déplacement obtenues pour différents temps de vieillissement à 320°C | 79 |
| Figure 3.12 Évolution de la force de déchirure en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique | 80 |
| Figure 3.13 Évolution de la force de déchirure de tissu de Nomex® en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique | 81 |
| Figure 3.14 Evolution de la structure chimique du Nomex® non vieilli et vieilli à 275°C pendant 96 h et 384 h en fonction de la durée de vieillissement..... | 85 |
| Figure 3.15 Spectre DRX du e-PTFE au cours du vieillissement thermique à 320°C | 87 |
| Figure 3.16 Images MEB de la surface des fibres Nomex® non vieilli(a), vieillis..... | 93 |
| Figure 3.17 Images AFM d'échantillons non vieilli et vieilli à 275°C pendant 9 jours | 94 |
| Figure 3.18 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir des courbes résiduelles de traction (60%) | 98 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.19 Courbe maitresse de l'évolution du module de pré-tension par rapport à 190°C | 99 |
| Figure 3.20 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir de la courbe maitresse de l'évolution du module de traction en fonction de la durée et de la température du vieillissement thermique..... | 101 |
| Figure 3.21 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir des courbes d'évolution de la résistance de déchirure | 103 |
| Figure 4.1 Évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du vieillissement | 109 |
| Figure 4.2 Images MEB du e-PTFE non vieilli (a) et vieilli à 1,35 W/m ² -70°C pendant 2 jours (b) et 4 jours (c) | 111 |
| Figure 4.3 Exemples de courbes force-déplacement de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® obtenues pour différents temps de vieillissement à 0,68W/m ² -80°C | 112 |
| Figure 4.4 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement (T= 70°C)..... | 113 |
| Figure 4.5 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement (T= 80°C)..... | 114 |
| Figure 4.6 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement (T= 50°C)..... | 115 |
| Figure 4.7 Effet de la température sur la vitesse de photodégradation | 116 |
| Figure 4.8 Exemple des courbes contrainte-déformation pour des échantillons | 117 |
| Figure 4.9 Évolution de la force de traction de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement | 118 |
| Figure 4.10 Évolution de l'allongement à la rupture de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement (T= 50,70 et 80°C)..... | 119 |
| Figure 4.11 Évolution des spectres IR-ATR de la fibre de Nomex® au cours de l'irradiation photochimique (70°C, 0,68 W/m ²) | 121 |
| Figure 4.12 Mécanismes possibles de photovieillissement du Nomex® | 122 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.13 Évolution des spectres IR-ATR de fibres de Nomex® au cours du vieillissement thermique à 80°C pendant 504 heures..... | 123 |
| Figure 4.14 Spectres DRX du Nomex® non vieilli et vieilli à 1,35 W/m2 à 70°C | 124 |
| Figure 4.15 Évolution de la cristallinité du Nomex® en fonction du temps de photovieillissement à différentes intensités lumineuses 0,35 et 1,35 W/m2 (T= 70°C)..... | 125 |
| Figure 4.16 Images MEB de fibres de Nomex® non vieillies (a) et vieillies à 1,35 W/m2 pendant 2 jours (b) et 10 jours (c, d)..... | 127 |
| Figure 4.17 Image par MEB à haute Résolution d'une fibre Nomex® non vieillie (a) et vieillie à 0,68 W/m ² -70°C pendant 3 jours (b, c et d)..... | 128 |
| Figure 4.18 Image par AFM de la surface d'une fibre de Nomex® non- vieillie (a) et vieillie à 0,68 W/m2 à 80°C pendant 168 heures (b)..... | 129 |
| Figure 4.19 Évolution de l'indice de rugosité sur la surface des fibres de Nomex® vieillies à 0,68 W/m2 à 80°C en fonction du temps de la photooxydation | 130 |
| Figure 4.20 Variation de la force de déchirure en fonction la rugosité des fibres | 131 |
| Figure 4.21 Variation du logarithme des temps de vie correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction de l'inverse de la température | 134 |
| Figure 4.22 Variation du logarithme des temps de vie correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction du logarithme de l'intensité lumineuse..... | 135 |
| Figure 4.23 Variation du logarithme $\ln(t) - \alpha \ln(I)$ correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction de l'inverse de la température | 136 |
| Figure 4.24 Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées du vieillissement photochimique | 137 |
| Figure 5.1 Images MEB du e-PTFE non-vieilli (a) et vieilli à 80%HR-80°C pendant 144 heures (b) et 456 heures (c) | 142 |
| Figure 5.2 Évolution de la force de déchirure en fonction la durée du vieillissement hydrolytique à différentes conditions d'HR et de température..... | 143 |
| Figure 5.3 Évolution des spectres FTIR-ATR de fibres du Nomex® au cours de vieillissement hydrolytique (HR 60% 80°C)..... | 145 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Figure 5.4 | Mécanisme d'hydrolyse de la fonction amide dans la structure du Nomex® ... | 146 |
| Figure 5.5 | Spectres DRX du Nomex® non vieilli et vieilli à 60%-80°C pendant 39 jours | 147 |
| Figure 5.6 | Images MEB du Nomex® non-vieilli (a) et vieilli à 100% HR-50°C..... | 149 |
| Figure 6.1 | Effet du vieillissement hydrolytique, photochimique et alterné UV/HR sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® | 153 |
| Figure 6.2 | Images MEB des fibres du Nomex® non vieilli (a) et vieilli par des cycles alternés $0,68 \text{ W/m}^2 + 100\% + 50^\circ\text{C}$ pendant 312 heures..... | 155 |
| Figure 6.3 | Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées pour le vieillissement multifactoriel | 161 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

| | |
|--------|--|
| ATR | Réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance) |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| AFM | Microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy) |
| AFU | AATCC Fading Units |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) |
| DTA | Analyse thermodifférentielle (Differential Thermal Analysis) |
| DRX | Diffractométrie de rayons X (X-ray diffraction) |
| E-PTFE | Polytétrafluoroéthylène expansé |
| EDS | Spectrométrie X par dispersion en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) |
| ESCA | Spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (Electron Spectroscopy for Chemical Applications) |
| FTIR | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform Infra Red spectroscopy) |
| HR | Humidité relative |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| NFPA | National Fire Protection Association |
| PMIA | Poly(m-phenylene terephthalamide) |
| PU | Polyurethane |
| PMMA | Poly(methyl methacrylate) |

| | |
|------|---|
| POM | Polyoxyméthylène |
| PE | Polyéthylène |
| PP | Polypropylène |
| PET | Polyéthylène téréphthalate |
| RMS | Racine carrée de l'amplitude (Root Mean Square) |
| TTS | Superposition temps-température (Time Temperature Superposition) |
| TGA | Analyse thermo-gravimétrique (Thermogravimetric analysis) |
| T | Température |
| UV | Rayonnement Ultraviolet |
| WVTR | Vitesse de transmission de la vapeur d'eau (Water Vapour Transmission Rate) |
| WVP | Perméabilité à la vapeur d'eau (Water Vapour Permeability) |

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉS DE BASE

| | |
|-----|---------------|
| m | mètre |
| kg | kilogramme |
| s | seconde |
| K | kelvin |
| mol | mole |
| °C | degré Celsius |

Aire

| | |
|--------|------------------|
| m^2 | mètre carré |
| cm^2 | centimètre carré |

Volume

| | |
|--------|-----------------|
| m^3 | mètre cube |
| cm^3 | centimètre cube |

UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

Longueur

| | |
|--------------|------------|
| m | mètre |
| cm | centimètre |
| mm | millimètre |
| μm | micromètre |
| \AA | angstrom |

UNITÉS DE MASSE

Masse

| | |
|----|-------------|
| Kg | kilogramme |
| g | gramme |
| mg | milligramme |

Masse volumique

kg/m^3 kilogramme par mètre cube

Masse Molaire

g/mol gramme par mol

UNITÉS MÉCANIQUES

Vitesse

mm/min millimètre par minute

Angle

rad radian
° degré

UNITÉS DE TEMPS

h heure
min minute
s seconde
d jour

Force

N newton

Énergie

kV kilovolt
kJ kilojoule
J joule
ev électron volt

Puissance

W watt

Flux énergétique

kW/m^2 kilowatt par mètre carré
 W/m^2 watt par centimètre carré

Contrainte, pression

MPa mégapascal
Pa pascal

INTRODUCTION

La sécurité est une question importante dans presque tous les secteurs d'activité. Par conséquent, l'utilisation de vêtements de protection est nécessaire pour de nombreux professionnels, comme les pompiers, les policiers, etc. Ces vêtements permettent de faire face d'une façon plus sécuritaire aux situations potentiellement dangereuses qu'ils doivent affronter quotidiennement. Ils doivent donc fournir une bonne protection contre une variété de risques professionnels tout en évitant un impact négatif sur les performances et l'apparence des utilisateurs.

Les vêtements de protection utilisés actuellement par les services d'incendie sont conçus pour assurer une protection aux pompiers contre plusieurs facteurs de risque comme la chaleur, le feu et l'humidité. Ils servent aussi à protéger contre les coupures mineures et l'abrasion.

Durant les dernières décennies, des progrès ont été réalisés au niveau de la conception et la fabrication de ces vêtements de protection (Horrocks 2005). Les technologies actuellement employées dans la fabrication de ces vêtements sont dominées par les matériaux barrières microporeux et les fibres synthétiques de haute performance résistantes aux flammes. Cependant, les matériaux de protection ont des limitations et la recherche se poursuit encore dans nombreux domaines. Des chercheurs dans le monde entier continuent à étudier des questions telles que la conception et la durabilité des vêtements de protection, le transfert d'humidité dans l'habillement, la contrainte thermique et les améliorations des méthodes d'analyse utilisées.

Lorsque les pompiers sont déployés pour lutter contre un incendie, ils sont soumis à une variété de contraintes sévères et dangereuses (Loren 2006). L'exposition la plus commune est le flux de chaleur à faible niveau de rayonnement sur des périodes de temps prolongées. Les pompiers peuvent également être soumis à l'énergie rayonnante produite par l'incendie ou au contact avec les flammes. Ils peuvent aussi subir des brûlures par la vapeur d'eau emprisonnée entre la peau et les vêtements.

Ces conditions subies par les pompiers en opérations agissent sur les matériaux dont sont constitués les vêtements de protection. En effet, ces vêtements sont composés des matériaux polymères dont les propriétés sont affectées par les différents agents de vieillissement tels que la température, l'humidité et les rayons UV (Torvi and George 1999). Les performances de ces vêtements au cours de la vie en service peuvent donc être très différentes de celles correspondant à l'état neuf, et ne plus satisfaire aux critères décrits dans les normes relatives aux équipements de protection pour la lutte contre les incendies, par exemple NFPA 1971 et CAN/CGSB-155.1. Ceci pourrait mettre en danger la sécurité de leurs utilisateurs.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet du vieillissement de la membrane humidifuge entrant dans la constitution d'un vêtement de protection contre les incendies. Compte tenu de la sensibilité des matériaux polymères aux agents environnementaux (température, humidité, rayonnement solaires, et oxygéné de l'air), cette membrane risque de se dégrader plus ou moins rapidement. Il est donc primordial de pouvoir prédire la durée de vie de cette couche en conditions d'utilisation. En effet, des chercheurs ont montré que parmi les trois couches constituant les vêtements de pompiers, la membrane humidifuge est la couche la plus sensible au vieillissement (Rossi and Zimmerli 1997).

Pour pouvoir atteindre un tel objectif, il faut dans un premier temps comprendre les mécanismes responsables de la dégradation et l'effet de la dégradation sur les différentes propriétés. En effet, le vieillissement des polymères organiques entraîne une évolution irréversible de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, qui résulte de la modification de la structure chimique des macromolécules induites par la chaleur, l'absorption de l'énergie lumineuse et l'humidité.

La membrane humidifuge étudiée dans le cadre de ce travail est constituée d'une membrane en PTFE expansée (polytétrafluoroéthylène), un matériau hydrophobe, laminée sur un tissu de Nomex®, permettant d'avoir un textile étanche mais respirable et offrant ainsi un maximum de protection, de solidité et de durabilité. Cette couche d'e-PTFE contient neuf milliards de pores par once au carré. Ces pores sont bien plus petits qu'une gouttelette d'eau

mais plus grandes qu'une molécule de vapeur; par conséquent, la pluie ou la neige ne peuvent pas pénétrer la membrane mais la vapeur d'eau peut s'échapper.

La particularité de cette étude est qu'elle porte non seulement sur l'effet individuel de la température, de la lumière solaire et de l'humidité mais aussi sur l'effet synergétique de ces trois facteurs. Au terme de cette étude, nous avons utilisé un modèle mathématique généralisé pour la prédiction de la durée de vie de la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® en prenant en compte les différentes données expérimentales acquises lors du vieillissement.

Cette thèse comporte six chapitres:

- le premier est consacré à l'étude bibliographique du vieillissement des vêtements de protection et plus particulièrement des matériaux polymères utilisés dans les membranes humidifuges. Il contient en particulier un état de l'art sur le vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique de ces polymères;
- les techniques expérimentales utilisées et les protocoles de vieillissement mis au point pour la réalisation de cette étude sont décrits dans le deuxième chapitre;
- le troisième chapitre présente l'effet du vieillissement thermique sur la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex®;
- le quatrième chapitre s'intéresse au vieillissement photochimique de la membrane humidifuge;
- le cinquième chapitre présent l'effet du vieillissement hydrolytique sur la membrane humidifuge;
- le sixième chapitre discute l'effet synergétique des agents de vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique sur la membrane, et présente la prédiction de la durée de vie de la membrane e-PTFE/Nomex® en tenant compte des différents paramètres du vieillissement.

Cette thèse se termine par une conclusion générale de cette étude.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Principes du vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication (Verdu 1984). Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique,etc) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

1.1.1 Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

1.1.2 Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend (Verdu 2002b) :

Le vieillissement thermochimique qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolysé) ou dans l'air (thermooxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

Le vieillissement photochimique c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

Le vieillissement hydrolytique, s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

Le vieillissement radiochimique par des radiations ionisantes de forte énergie (X , α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

Les coupures statistiques des chaînes : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (voir Figure 1.1) (Verdu 1990).

Le terme «statistique» ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante "random chain scission".

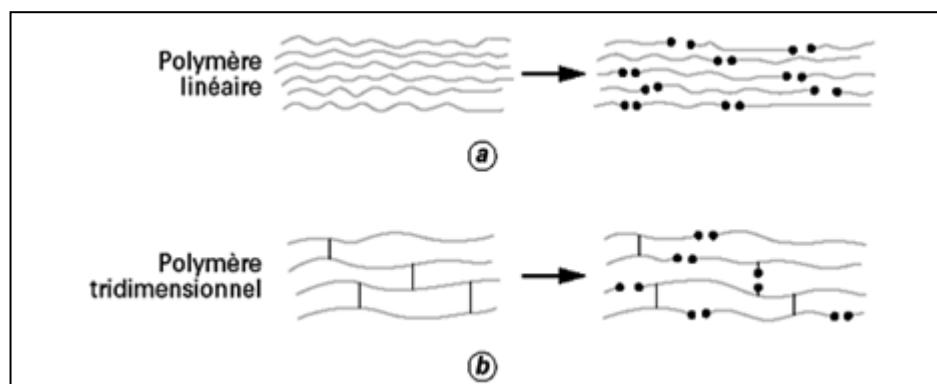


Figure 1.1 Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires
Tirée de Verdu (1990)

La réticulation : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (voir Figure 1.2) (Verdu 2002a).

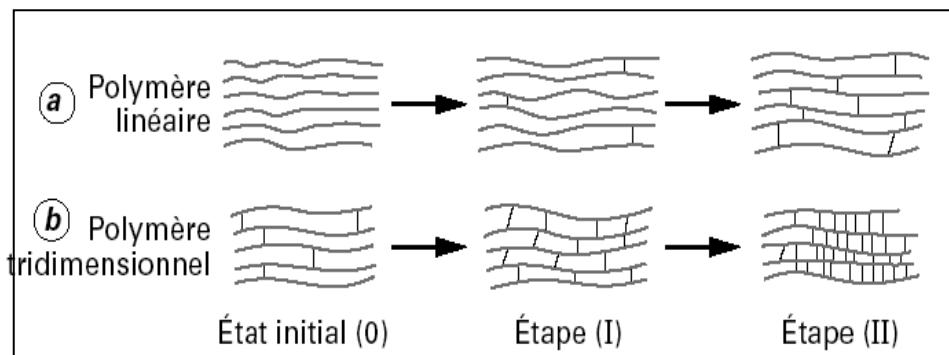


Figure 1.2 Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel
Tirée de Verdu (2002a)

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PV), nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

Les réactions de dépolymérisation qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

Les réactions conservant le squelette macromoléculaire : pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre la figure 1.3 (Verdu 1984).

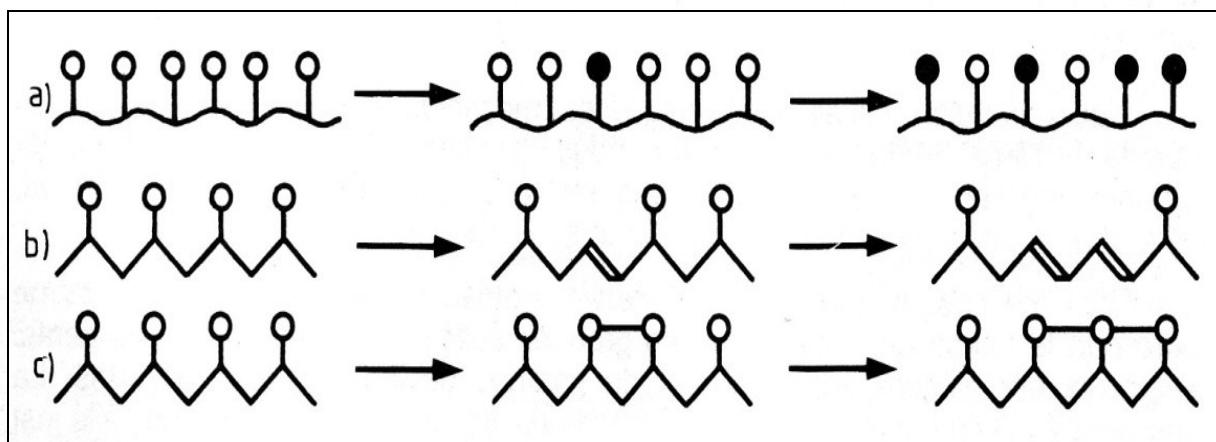


Figure 1.3 Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire

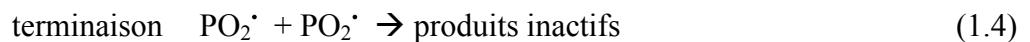
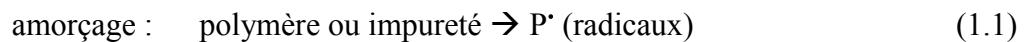
Tirée de Verdu (1984)

1.2 Mécanismes de vieillissement des polymères

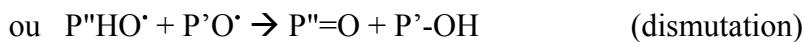
1.2.1 Vieillissement thermique des polymères

La thermooxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit (Verdu 1984):



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (PO_2H), des peroxydes (PO_2P), des cétones ou des aldéhydes ($P'=O$) et des alcools (POH) soient formés par ce processus standard. La réaction (1.2) correspondant à la transformation des radicaux primaires P^\cdot en radicaux pyroxyyles (PO_2^\cdot) est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de O_2). La réaction (1.3) gouverne donc la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Le classement de la stabilité vis-à-vis de l'oxydation correspond donc à celui

des énergies de liaisons C-H contenues dans le squelette macromoléculaire et prend en compte des critères d'encombrement stérique lié à l'accessibilité de l'atome d'hydrogène.

1.2.2 Vieillissement photochimique des polymères

La photooxydation est aussi une réaction en chaîne, similaire à la réaction de thermooxydation mais en diffère par la première étape puisque l'énergie nécessaire à l'amorçage n'est pas apportée par la chaleur mais par un photon. La cinétique de la photodégradation des matériaux polymères est déterminée par différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau et la présence d'agents anti-UV.

Lorsque les matériaux polymères sont exposés au rayonnement UV, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans leur structure moléculaire, soit dans les additifs ou les impuretés. Cette absorption du matériau peut provoquer la scission des chaînes moléculaires et la création de radicaux libres.

La progression de la photodégradation dépend de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties amorphes et élevée dans les parties caoutchoutiques (Verdu 2002a; Verdu 2002b). Généralement, la photodégradation se manifeste dans un premier temps à la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène. Dans le cas des fibres polymères synthétiques, le rapport surface/volume est très élevé; le phénomène de la photodégradation est donc très important. De plus, l'efficacité des agents anti-UV déposés à la surface du matériau peut être diminuée par son extraction lors du lavage.

1.2.3 Vieillissement hydrolytique des polymères

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais en ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

1.2.3a Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule H_2O , du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère.

Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau.

Hydrophilie des polymères

L'hydrophilie d'un polymère peut être appréciée d'après la teneur en eau W_m , généralement exprimée en pourcentage massique, qu'il est capable d'absorber à l'équilibre.

En milieu atmosphérique, W_m est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR .

$$\text{On peut généralement écrire : } W_m = K (HR)^\alpha \quad (\text{Verdu 2000}) \quad (1.5)$$

Avec K : une constante dépendant de la nature du polymère et de la température

α : un exposant généralement voisin de l'unité

Selon Van Krevelen (Van Krevelen and Hoflyzer 1976), la quantité de molécules d'eau fixées par un groupement chimique donné est indépendante de la structure dans laquelle il est engagé et l'absorption d'eau dans un polymère est une fonction molaire additive. Van Krevelen propose alors une relation empirique simple pour estimer la quantité d'eau maximale que peut absorber un polymère :

$$W_m = H \cdot 1800 / M \quad (1.6)$$

Avec H : la quantité en moles de molécules d'eau absorbées par unité monomère de masse molaire M .

Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères

Les deux principales conséquences « primaires » de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Ces phénomènes ont des conséquences importantes sur le comportement mécanique et physico-chimique du polymère vieilli.

Plastification:

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines (Danieley and Long Jr 1981; Peyser and Bascom 1981; Maggana and Pissis 1997) pour établir des liaisons préférentielles avec eux comme le montre la figure 1.4 (Verdu 2000).

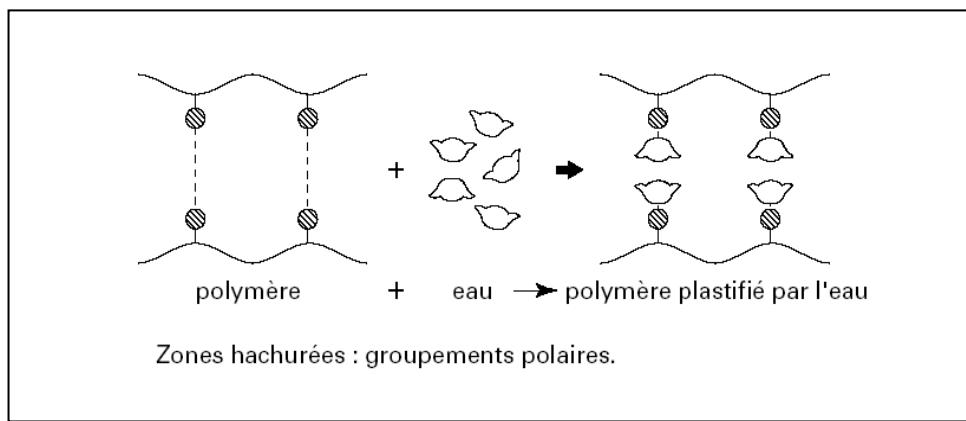


Figure 1.4 Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère
Tirée de Verdu (2000)

Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimiques du polymère (Adamson 1980; Morgan, O'Neal et al. 1980; Ennis, Pearce et al. 1989).

Gonflement:

Lorsque l'eau pénètre dans un polymère, son volume tend à s'additionner à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres comme la montre la figure 1.5 (Verdu 2005).

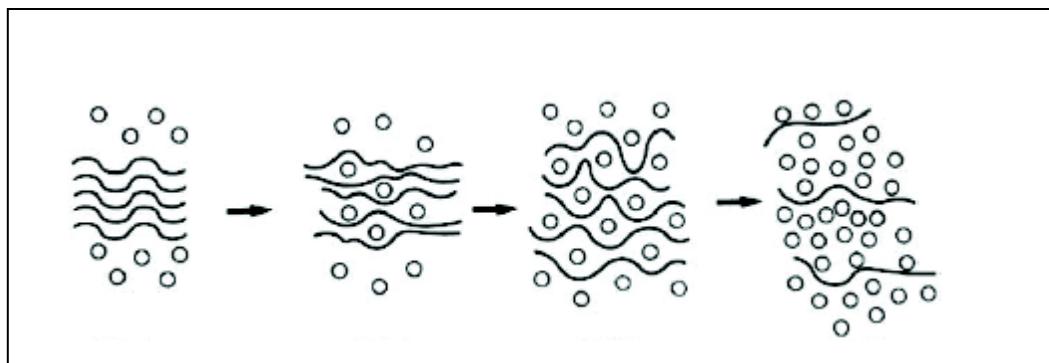


Figure 1.5 Gonflement du polymère après pénétration de molécules d'eau
Tirée de Verdu (2005)

La plastification et le gonflement sont théoriquement des phénomènes réversibles, autrement dit les propriétés initiales du matériau peuvent être retrouvées après dessication de celui-ci.

Cependant cette réversibilité n'est pas toujours respectée et peut être altérée par divers phénomènes :

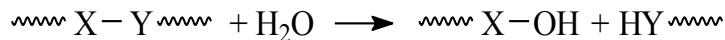
- rupture par gonflement différentiel résultant du gradient de concentration d'eau dans la profondeur du matériau avant saturation (profil de vieillissement);
- hydrolyse;
- relaxation de contraintes résiduelles et réarrangements morphologiques divers (post-cristallisation par exemple) facilités par l'état de plastification.

1.2.3b Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales (par exemple

esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit (Verdu 2000) :



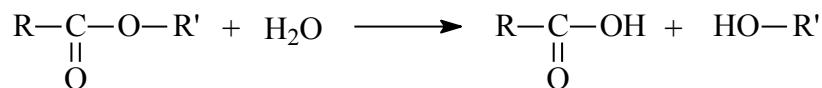
Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers: ions H^+ , métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont :

- Les groupes ester :



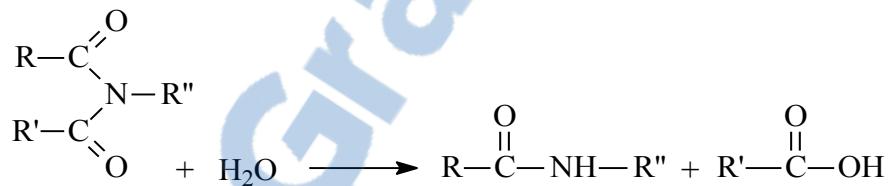
On les trouve dans les polyesters linéaires (polyéthylène téréphthalate (PET), polybutylène téréphtalate (PBT), polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques), les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...), les aramides, les époxydes réticulés par des anhydrides.

- Les groupes amide :



Ils se trouvent dans les polyamides et les poly(amides-imides).

- Les groupes imide :



Ils se trouvent dans les polyimides et poly(amides-imides).

D'autres groupes sont également réactifs vis-à-vis de l'eau, mais à un degré moindre que les précédents, comme par exemple les liaisons silicones (Si-O-), les polyéthers (C-O-) ou les polyuréthanes ($\text{---NH}-\underset{\substack{|| \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{O}\text{---}$). On n'observe leur hydrolyse que dans des conditions

sévères (températures élevées, présence de catalyseurs...).

Les aramides sont susceptibles de subir une hydrolyse catalysée par des bases ou par des acides selon les mécanismes réactionnels suivants (figure 1.6)(Verdu 2000) :

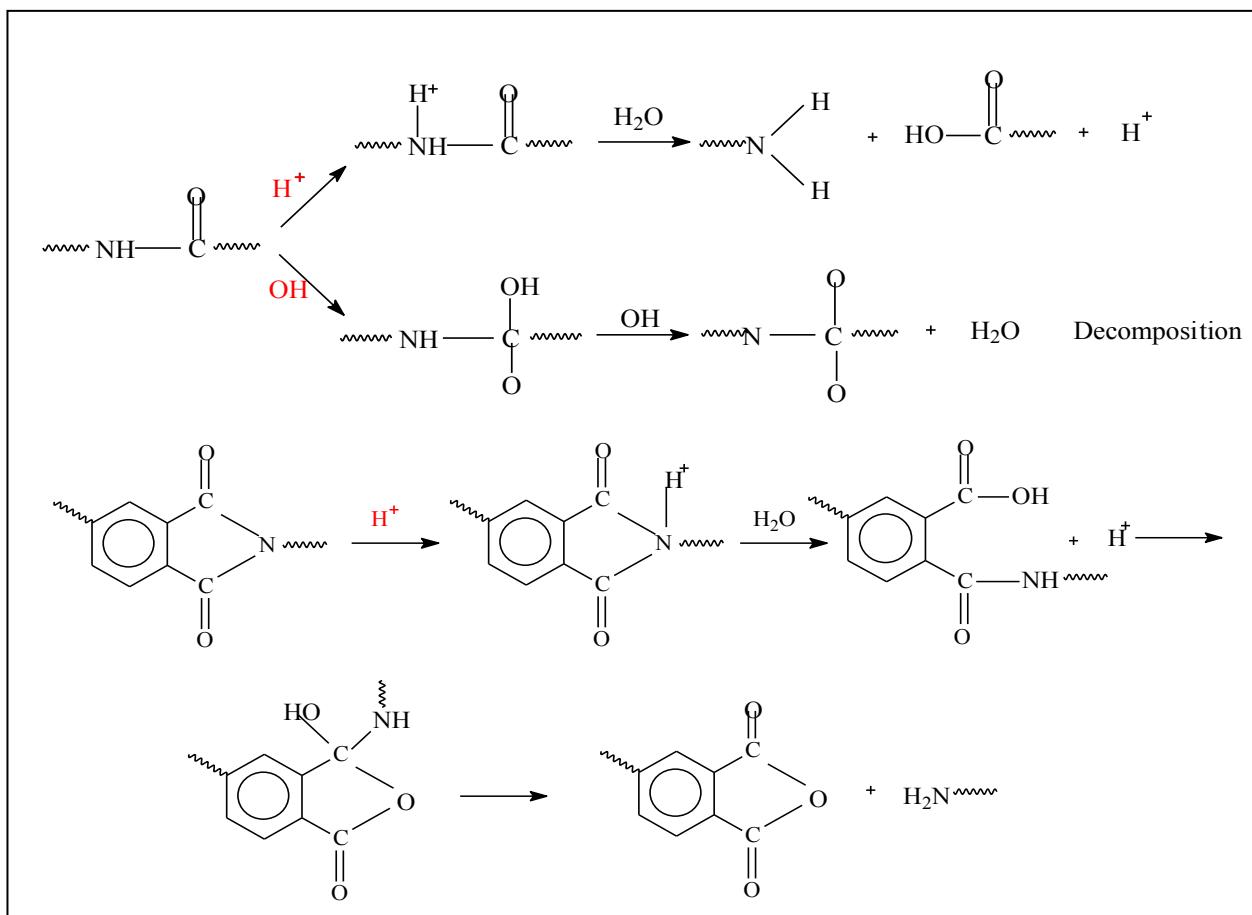


Figure 1.6 Mécanismes d'hydrolyse des aramides catalysée par des bases ou par des acides

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau décrits précédemment. Dans le cas des effets physiques en l'absence d'endommagement, les propriétés se stabilisent après saturation du matériau (Verdu 2000). Cependant, les effets chimiques entraînent la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution des propriétés physiques (figure 1.7).

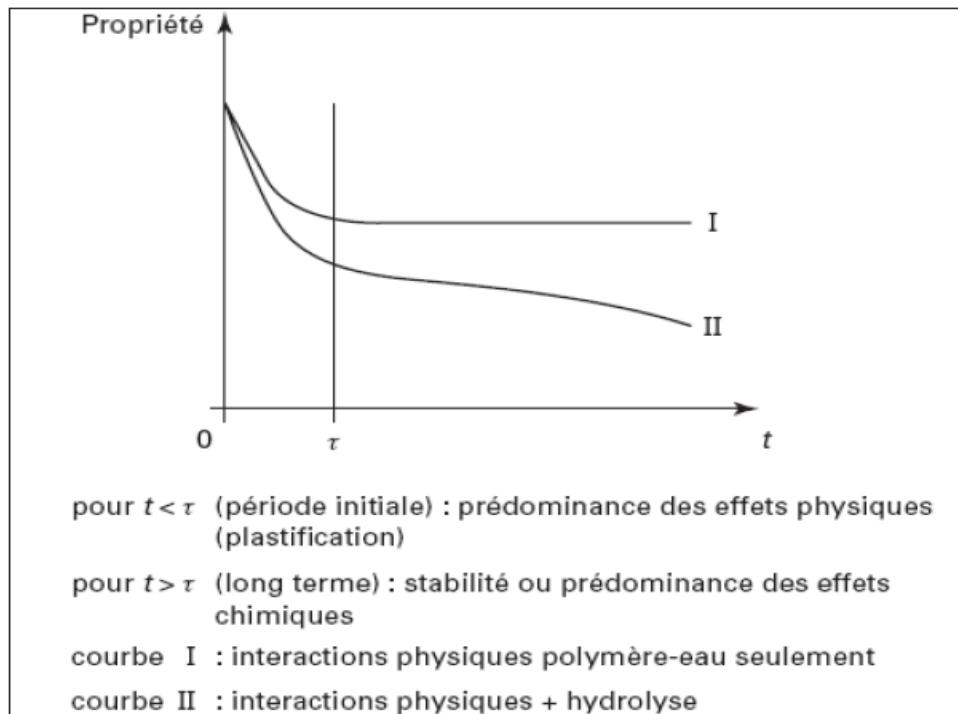


Figure 1.7 Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition en milieu humide
Tirée de Verdu (2000)

1.3 Méthodes de prédiction de la durée de vie

1.3.1 Méthode "Arrhenienne"

C'est une approche de prédiction de la durée de vie basée sur l'exploitation des essais de vieillissements thermiques accélérés et sur l'hypothèse que les durées de vie t obéissent à la loi d'Arrhenius:

$$t = t_0 \exp(-E / RT) \quad (1.7)$$

Où :

t_0 est un coefficient pré-exponentiel (même unité que t).

E est l'énergie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

R est la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T est la température absolue (en K).

Les essais de vieillissement accéléré visent alors à déterminer les paramètres t_0 et E .

Le principe est illustré par la figure 1.8. Le critère de fin de vie est choisi arbitrairement. Il s'agit généralement d'une propriété mécanique PM, par exemple 50% de perte de la valeur initiale de la propriété mesurée PM_F .

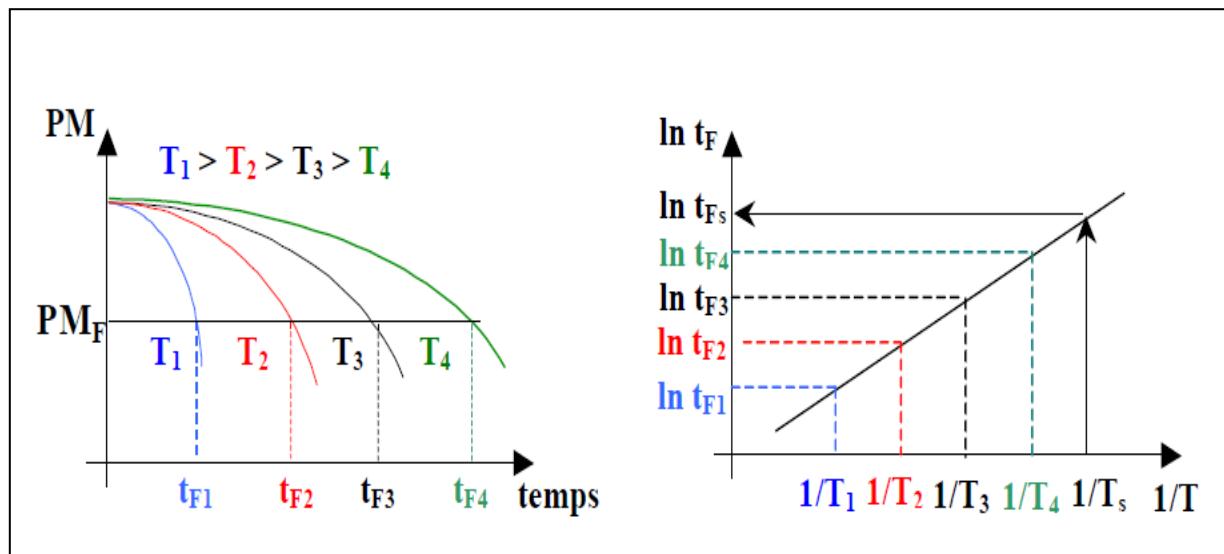


Figure 1.8 Principe de l'extrapolation arrhenienne
Tirée de (Richaud 2006)

Pour les deux autres cas de vieillissement (photochimique et hydrolytique), les expressions les plus fréquemment utilisées pour la prédition des temps de vie sont (Verdu 2002a) :
vieillissement photo-chimique :

$$t = t_0 (I)^a \exp(-E / RT) \quad (1.8)$$

vieillissement par humidité :

$$t = t_0 (HR)^b \exp(-E / RT) \quad (1.9)$$

Dans les équations précédentes t_0 , a et b sont des constantes propres du matériau, HR est l'humidité relative, et I est l'intensité lumineuse mesurée en W/m^2 .

1.3.2 Superposition temps-température

Pour mettre en évidence le caractère arrhenien ou non du comportement d'un matériau au vieillissement, l'approche de superposition temps-température (TTS) est utilisée par plusieurs auteurs. Cette approche ne permet pas seulement de calculer la durée de vie du matériau mais aussi de réaliser une simulation de son vieillissement dans les conditions d'utilisation.

Le principe de superposition temps-température consiste à décaler horizontalement les courbes dans le diagramme de façon à construire une courbe unique dite courbe maîtresse, correspondant à une température de référence (T_0) ; on désigne par a_T le facteur de glissement (figure 1.9)(Guillet and Carrot 1999).

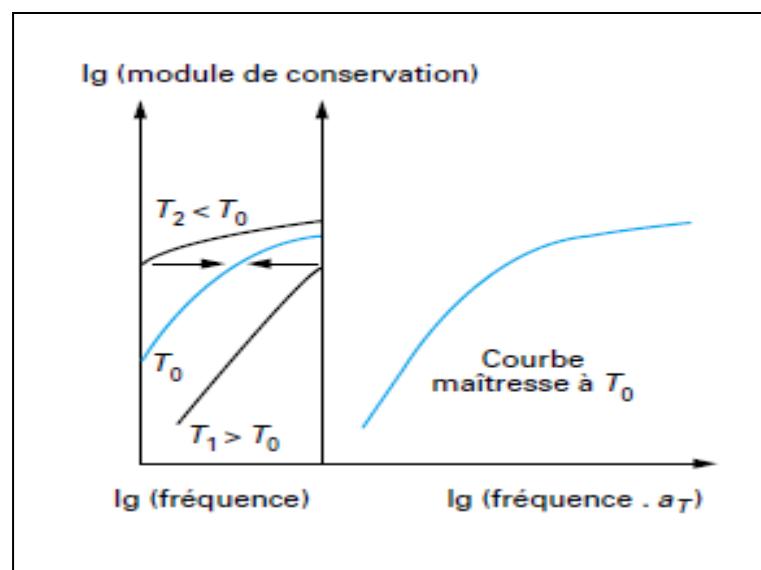


Figure 1.9 Schématisation du principe de superposition temps-température (STT)
Tirée de Guillet (1999)

1.3.3 Méthode à facteur d'accélération

Cette approche est résumée par la figure 1.10 : à x heures de vieillissement accéléré correspondent $F_A \cdot x$ heures de vieillissement naturel, F_A étant le facteur d'accélération (Appert 2007).

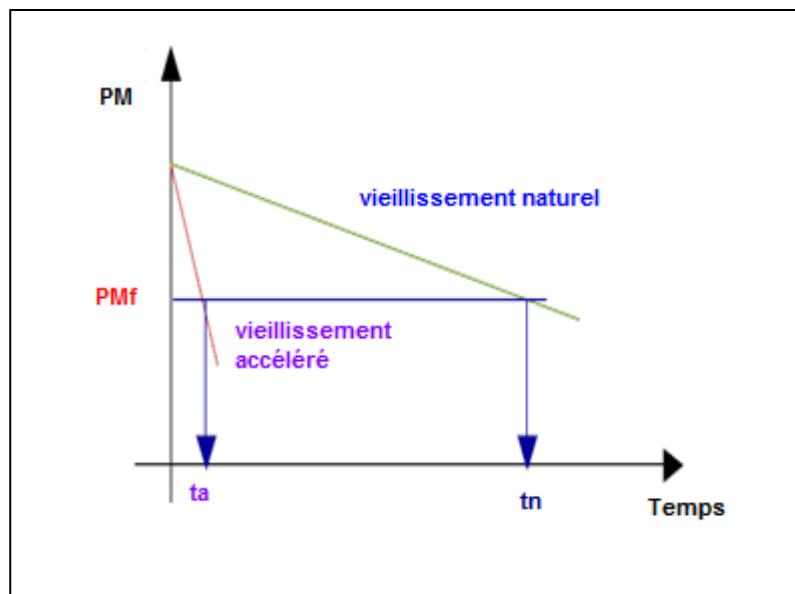


Figure 1.10 Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération

L'hypothèse principale de cette approche est la suivante : si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, alors les courbes cinétiques de vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques, et l'on peut définir un facteur d'accélération F_A caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, telles que les durées de vie en vieillissement naturel (t_n) et accéléré (t_a), liées par une relation de proportionnalité :

$$t_n = F_A \cdot t_a \quad (1.10)$$

1.4 Structure et composition des habits de protection contre les incendies

Les fibres synthétiques de haute performance possèdent une excellente stabilité thermique à l'oxydation, une très bonne résistance à la flamme, et des comportements mécanique et diélectrique supérieurs. C'est pour ces raisons qu'elles ont trouvé des utilisations croissantes dans une grande variété d'applications en technologie moderne (sport, aéronautique...), ou encore pour la fabrication des vêtements de protection contre les incendies qui tirent profit de la stabilité thermique de ces fibres.

Selon la technologie actuelle, les vêtements de combat d'incendie sont composés de trois couches superposées comme la montre la figure 1.11(Davis, Chin et al. 2010):

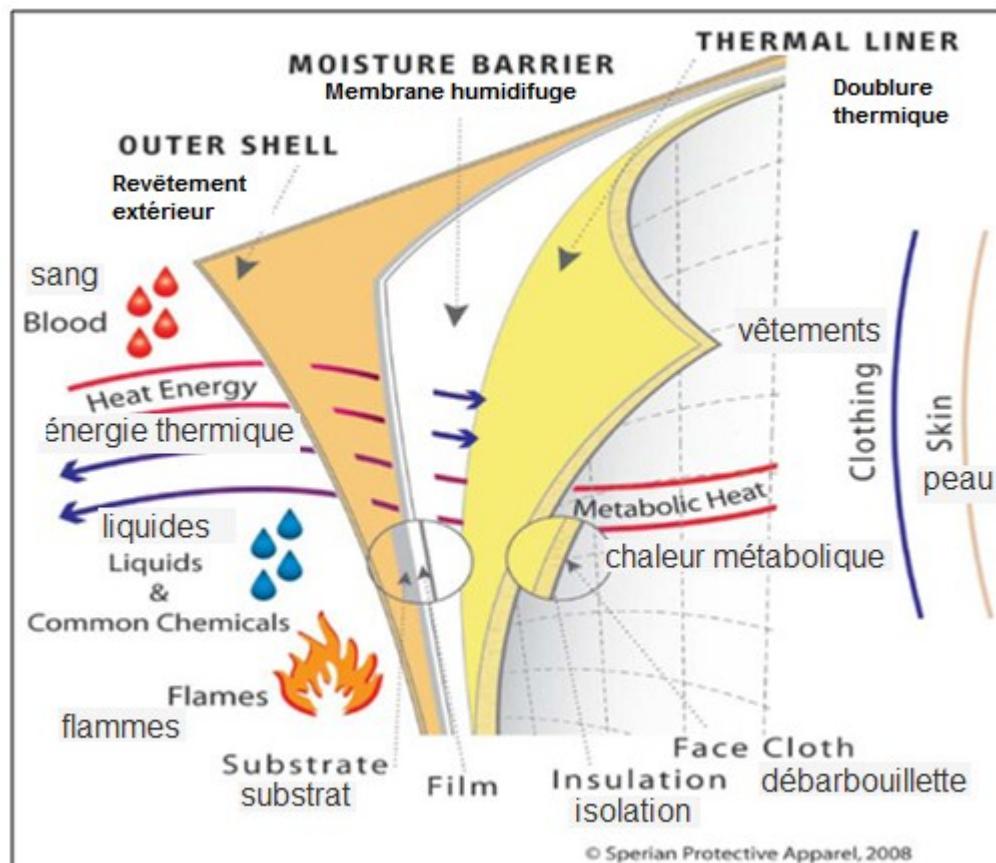


Figure 1.11 Composition de vêtement de protection contre l'incendie
Tirée de Davis (2010)

Le revêtement extérieur (outer shell), la première ligne de défense contre les flammes, est fait de fibres ignifugues. Il doit également offrir entre autres une bonne résistance mécanique.

La membrane humidifuge (moisture barrier), se compose d'un matériau microporeux laminé avec un tissu d'aramide. Son rôle est de garder le pompier au sec et à l'abri de l'eau, de la vapeur et de l'humidité (figure 1.12). De plus, les membranes humidifuges permettent à la chaleur et à l'humidité du corps de s'échapper. Il est essentiel de garder le vêtement propre pour que l'écran humidifuge respire efficacement et qu'il évacue la chaleur métabolique du corps.

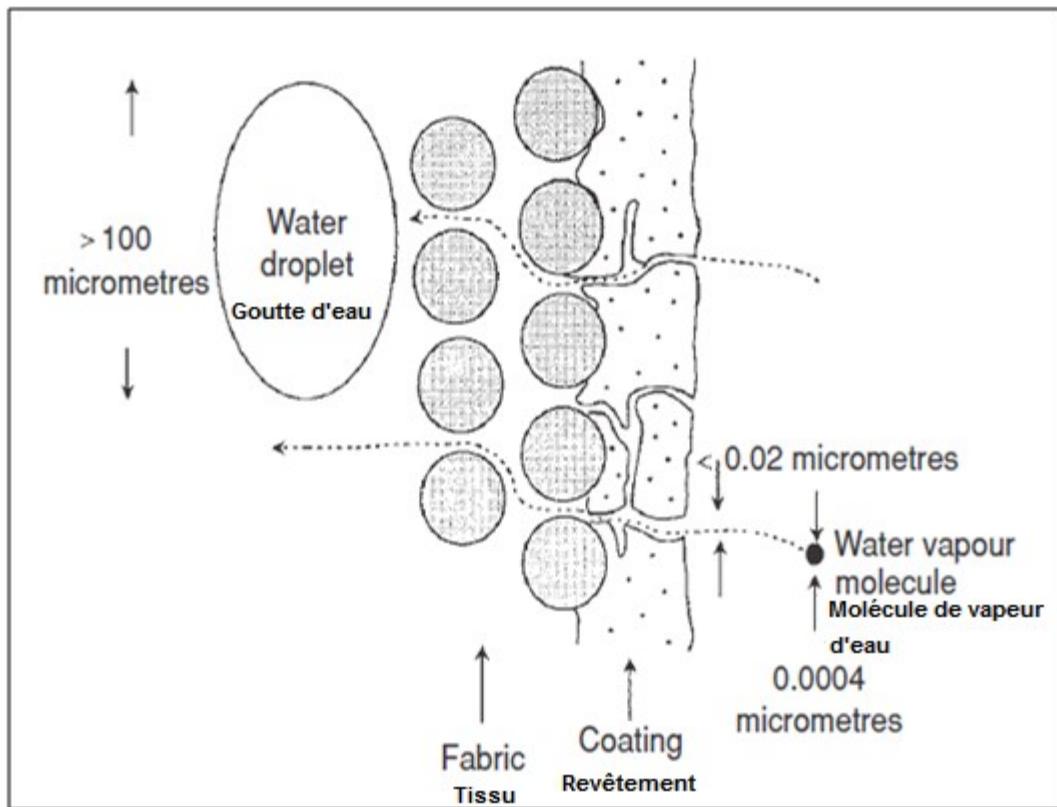


Figure 1.12 Morphologie de la membrane humidifuge
Tirée de Horrocks (2000)

On peut distinguer deux types de membrane, microporeuses et hydrophiles.

La première, et probablement la meilleure membrane microporeuse connue, a été développée en 1976 par W. Gore et connue sous le nom Gore-Tex. C'est un mince film de polytétrafluoroéthylène expansé, la nature hydrophobe de PTFE et sa petite taille nécessite une très forte pression pour produire la pénétration de l'eau. Différents matériaux (tensions actifs utilisés pour nettoyage, huiles...) ont été soupçonnés de contaminer la membrane réduisant son étanchéité et sa perméabilité à la vapeur d'eau. Pour cette raison, les membranes microporeuses ont généralement une couche de polyuréthane hydrophile pour réduire les effets de la contamination (Horrocks, Anand et al. 2000).

La doublure thermique (thermal line) possède la fonction essentielle de protéger le porteur contre la chaleur extrême.

Pour les matériaux constituant les vêtements de protection contre les incendies, la plupart des technologies actuelles se basent sur sept nouvelles fibres synthétiques de haute performance : le Nomex® (meta-aramide, par DuPont), le Kevlar® (para-aramide, par DuPont), le Kermel® (meta-aramide, par Rhodia Kermel), le Basofil (mélamine, originalement par BASF, vendu à MLM Acquisition qui a créé Basofil LLC), le Zylon® (polyphenylene benzobisoxazole, par Toyobo), le PBI (polybenzimidazole, originalement par Célanès, vendu à Performance Products) et le Inspec® polyimide, par Lenzingag). Au niveau de la membrane humidifuge, des couches d'enduit microporeuses (en Polyuréthane et e-PTFE) ayant une structure semblable aux membranes microporeuses sont appliquées sur un tissu d'aramide.

1.5 Vieillissement des vêtements de pompiers

Il existe de multiples processus par lesquels les vêtements de protection de combat d'incendies peuvent se dégrader. Slater (Slater 1991) discute de la dégradation des matériaux textiles dans un aperçu étendu de la littérature sur le sujet. Dans l'introduction de cet aperçu, Slater définit la dégradation comme :

“Un changement dans la structure moléculaire qui provoque des changements, habituellement défavorables en nature, de toutes les propriétés physiques ou chimiques des fibres par lesquelles le matériau textile est fait. Ces changements peuvent conduire à la détérioration des propriétés physico-mécaniques telles que la force, la résistance à l'abrasion, la réponse tactile, la couleur, les caractéristiques esthétiques...”

Slater mentionne que le niveau de la dégradation du matériau textile ne peut être directement lié aux indicateurs visuels de la dégradation. Il déclare que les changements moléculaires des fibres peuvent se produire pendant leur vie et que la fonctionnalité des matériaux peut être perdue bien longtemps avant que l'utilisateur ne le découvre car ces changements sont souvent invisibles à l'œil nu (Slater 1985; Slater 1986; Slater 1987). La figure 1.13 démontre cette hypothèse: l'axe

de performance pourrait être n'importe quelle propriété du tissu qui affecte sa capacité de protéger le combattant du feu, par exemple : l'inflammabilité, la résistance à la traction ou la résistance à la déchirure....

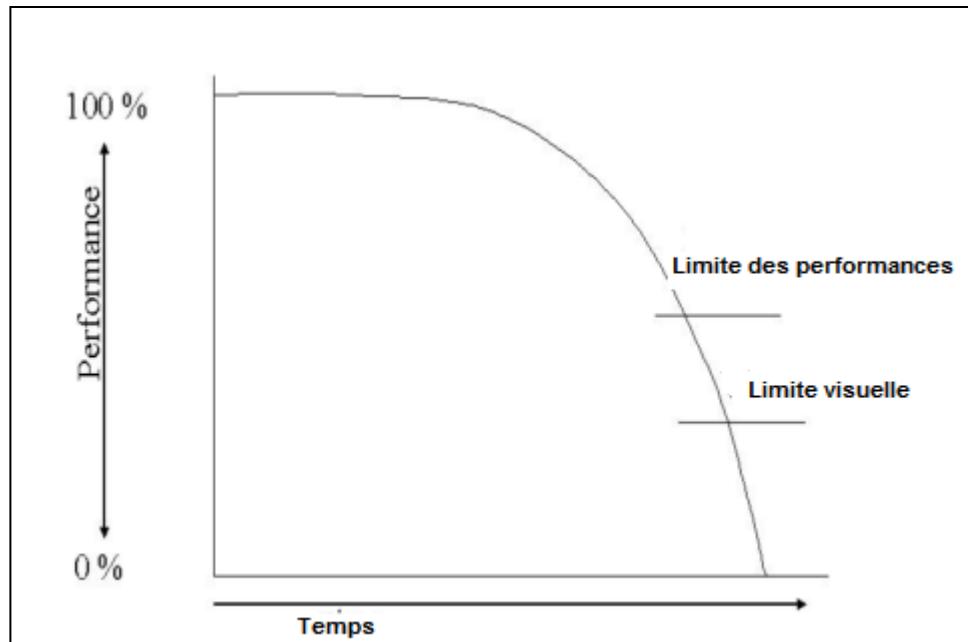


Figure 1.13 La perte potentielle de la performance avant l'apparition de signes visuels
Tirée de Slater (1985)

1.5.1 Vieillissement en service

La performance d'un système de vêtements de protection est habituellement évaluée à l'état neuf pour chaque nouvelle combinaison de tissu. Cependant, on considère rarement les changements que peuvent subir les vêtements suite à leur usage en service, bien que ceux-ci puissent réduire le niveau de la protection et représenter un danger potentiel pour l'utilisateur. Vogelpohl (Vogelpohl and Easter 1997) a effectué des tests sur des manteaux de combat d'incendie usagés obtenus après retrait. L'auteur a observé une diminution de la résistance à la traction, à la flamme et à l'eau.

Bien que n'étant pas toujours signalée, l'humidité provenant de la transpiration du corps est généralement présente à l'intérieur du vêtement pendant qu'il est porté (Keiser, Becker et al. 2008). Rossi (Rossi 2003) a observé lors d'un exercice d'entraînement que le taux d'humidité à l'intérieur du vêtement atteint rapidement des valeurs proches de 100% dès que le pompier

pénètre dans le bâtiment en feu, et qu'il reste relativement élevé (supérieur à 60% pour le meilleur des vêtements testés) même après l'arrêt de l'action tant que le pompier n'a pas ouvert son manteau.

Lawson (Lawson 1996) a établi les cas possibles où un pompier peut recevoir des brûlures de premier et second degrés lors de la lutte contre les incendies. Il conclut qu'en général, un pompier peut être brûlé même avant d'entrer dans la pièce où le feu se produit. Lawson relève aussi l'importance de l'humidité à l'extérieur et à l'intérieur des vêtements de protection en expliquant que la vapeur d'eau emprisonnée entre la peau du pompier et les vêtements peut générer des brûlures, tandis que l'humidité extérieure peut tremper les vêtements de protection et faire diminuer leur taux de transfert de chaleur et, par conséquent, leurs propriétés protectrices. Un autre type de brûlure, lié à la présence d'une bordure réfléchissante attachée au vêtement, a été également rapporté (Jason, Steven et al. 2008). Un exemple de brûlure derrière la bordure réfléchissante est illustré dans la figure 1.14. Ces brûlures se produisent apparemment sans dégradation significative du revêtement externe.



Figure 1. 14 Exemple d'une brûlure derrière la bordure réfléchissante
Tirée de Jason (2008)

Mäkinen (Mäkinen 1992) a étudié les effets de l'habillement et du lavage sur les propriétés de certains tissus utilisés dans les vêtements de protection, découvrant que les effets combinés de

l'habillement et du lavage étaient beaucoup plus grands que les effets du seul lavage. Elle a conclu qu'un grand nombre de lavages d'un tissu avant d'examiner ses propriétés peut ne pas être suffisant pour prédire les effets de vieillissement en service et donc des essais standards vont également devoir être simulés.

1.5.2 Vieillissement environnemental

Parmi les brûlures possibles des pompiers, certaines sont liées à la vapeur d'eau. Elles sont provoquées par le transfert de quantités relativement importantes d'énergie lorsque l'humidité évaporée se concentre sur la surface de la peau. Lawson (Lawson 1996) a décrit comment les combattants du feu peuvent inopinément subir des brûlures de vapeur même à l'extérieur de l'enveloppe d'une flamme.

Les vêtements de protection contre le feu contiennent habituellement une barrière humidifuge pour empêcher l'eau venant de l'extérieur de s'imprégnier à travers le vêtement. Ceci aide à maintenir le corps du pompier au sec. Ces barrières sont souvent faites de matériaux microporeux empêchant l'eau de se déplacer vers la peau, mais permettant à la vapeur d'eau, comme celle de la transpiration, de s'échapper. Ceci aide à réduire la contrainte thermique et la probabilité de brûlures liées à la vapeur. Différents chercheurs ont étudié le transfert d'humidité dans les vêtements de protection. Zimmerli a étudié l'influence de l'humidité sur le transfert de la chaleur dans les gants des combattants du feu (Zimmerli 1992) et Rossi dans les vêtements de protection (Rossi and Zimmerli 1996) dans des conditions dangereuses, en prenant en considération l'importance de l'humidité. Il a également développé un test qui mesure la protection et le confort thermique des vêtements de protection pour les pompiers ainsi que d'autres applications en utilisant un cylindre spécialement conçu, simulant un torse en transpiration (Zimmerli and Weder 1997).

D'autres ont examiné les effets de l'exposition à long terme de tissu et des vêtements aux flux de chaleur élevés produits pendant la lutte contre l'incendie. Rossi et al. (Rossi and Zimmerli 1997) ont étudié l'effet de l'exposition d'un flux de chaleur sur la perméabilité à la vapeur d'eau des différents tissus microporeux et hydrophiles utilisés dans la fabrication d'écrans humidifuges des

vêtements de pompiers. Ces auteurs ont remarqué que la perméabilité à la vapeur d'eau diminuait avec le temps d'exposition sauf pour l'un des matériaux hydrophiles qui ne montrait aucune réduction de perméabilité. De même, après un certain temps, ces auteurs ont remarqué sur des images MEB que la plupart des échantillons étaient tellement abîmés que la mesure de perméabilité ne pouvait plus être faite. Ces auteurs ont noté que les changements de la perméabilité avaient eu lieu sans aucune indication visuelle à l'œil nu.

Day et Sturgeon (Day and Sturgeon 1987) ont suggéré d'utiliser un flux de chaleur radiative de 8,4 kW/m² plutôt que les 84 kW/m² habituels pour mesurer la performance du vêtement. De cette façon, le vêtement ne serait pas endommagé, mais certaines informations pourraient encore être recueillies sur son état.

An (An 1999) a appliqué un programme de vieillissement thermique à une température de 96°C pendant 4 heures dans un four à convection sur différents matériaux utilisés dans les vêtements de protection pour évaluer l'effet de la chaleur sur les propriétés mécaniques (la résistance à la traction et à la déchirure). L'auteur a trouvé que tous les matériaux testés retiennent au moins 90% de leur résistance à la traction tandis qu'une grande diminution de la résistance à la déchirure a été notée allant jusqu'à une perte de 25% de la valeur initiale. An suggère donc que la mesure de la résistance à la déchirure soit considérée comme la variable représentative pour évaluer les effets du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des vêtements de protection.

Thorpe et Torvi (Thorpe and Torvi 2005) ont conduit une recherche afin de comparer les résultats de la mesure de la résistance à la traction selon les critères de la norme NFPA 1971. Les auteurs ont soumis des échantillons de matériaux des habits de pompiers à différents flux de chaleur et ont ensuite mesuré leur résistance à la traction. Par comparaison des résultats obtenus, les auteurs ont trouvé qu'après exposition à un flux de chaleur, les tissus testés ne remplissent plus les critères de résistance à la traction préconisés par la norme.

D'autres chercheurs ont soumis des vêtements de pompiers à un vieillissement environnemental (température comprise entre 12°C et 35°C, humidité relative entre 35% et 90% et des doses

quotidiennes de rayonnement UVA et UVB respectivement compris entre 100 et 300 Wh/m² et entre 1 et 5 Wh/m²) (Fries and Eichinger 2006). Une réduction de la résistance à la déchirure de 85% après 14 jours de traitement a été mesurée.

Rossi et al. (Rossi, Walter et al. 2008) ont aussi étudié l'effet de flux de chaleur sur les propriétés thermiques et mécaniques de plusieurs matériaux utilisés dans la confection des vêtements de pompiers. Les auteurs ont remarqué que l'exposition à la chaleur n'avait aucune influence sur les propriétés protectrices thermiques, car tous les tissus exposés remplissaient les critères de la norme EN 469. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les auteurs ont trouvé que pour certains tissus, l'effet du traitement thermique est non significatif, tandis que pour d'autres, une perte importante des propriétés a été mesurée après traitement thermique.

Day et al. (Day, Cooney et al. 1988) ont exposé à la chaleur différents tissus utilisés dans les revêtements extérieurs et les écrans humidifuges des habits de pompiers afin de déterminer les effets de la chaleur sur leur résistance à la déchirure et leur performance de protection thermique. Les auteurs ont trouvé que la chaleur réduisait la résistance à la déchirure des tissus de 90% lors de l'exposition à la température, par contre les traitements ne semblaient pas affecter la résistance des tissus à la flamme ou la performance de protection thermique. Les mêmes auteurs ont étudié les effets du rayonnement ultraviolet sur les mêmes propriétés; Ils ont exposé les mêmes tissus à une intensité lumineuse de $0,75 \pm 0,02$ W/m² à 420 nm pendant 40 heures dans une chambre Xénon. Les résultats de mesure ont montré que la lumière réduisait la résistance à la déchirure des tissus de 33%.

1.6 Données sur le vieillissement du Nomex® et du e-PTFE

1.6.1 Le Nomex®

Le Nomex® fait partie de la famille des aramides, matériaux hautement cristallins (McIntyre 1995). Le Nomex® ou le poly(m-phénylène téraphthalamide) est obtenu par polycondensation d'une diamine aromatique et d'un déchlorure d'acide, en solvant organique. Le

hexaméthylphosphoramide, le N-méthyl pyrrolidone et le diméthyl acétamide peuvent être utilisés en tant que solvants, seuls ou mélangés, bien souvent en présence d'un sel inorganique tel que le chlorure de lithium ou le chlorure de calcium. Le schéma réactionnel de la synthèse du Nomex® est présenté dans la figure 1.15 (Ming-Fung, Huei-Hsiung et al. 1991; McIntyre 1995).

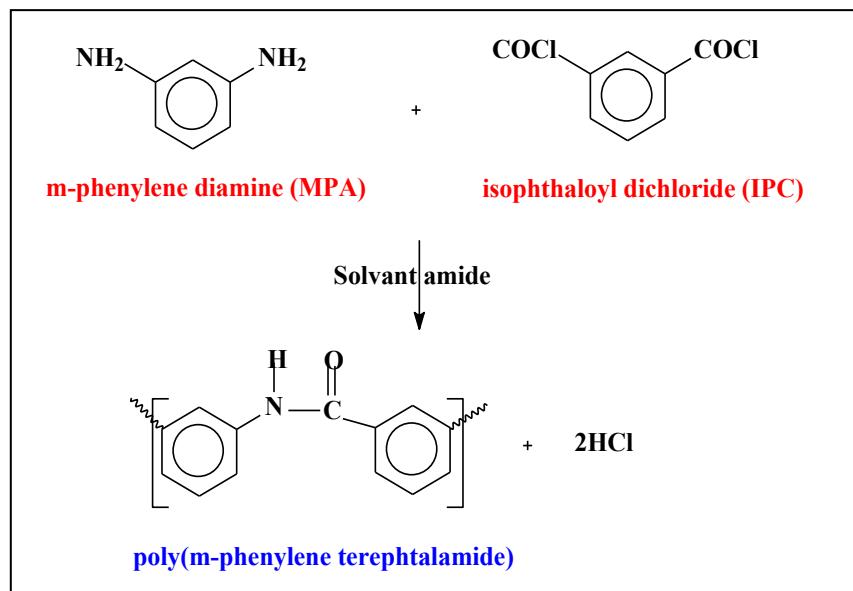


Figure 1.15 Synthèse du poly(m-phénylene téraphthalamide) (Nomex®)
Tirée de McIntyre (1995)

Le polymère obtenu est dissout dans l'acide sulfurique. Dans ce cas, le polymère est partiellement orienté sous une forme de cristaux liquides. Ce polymère est ensuite extrudé dans une filière puis filé. Les filaments sont refroidis par jet d'air comme la montre la figure 1.16 (Pinzelli 1995).

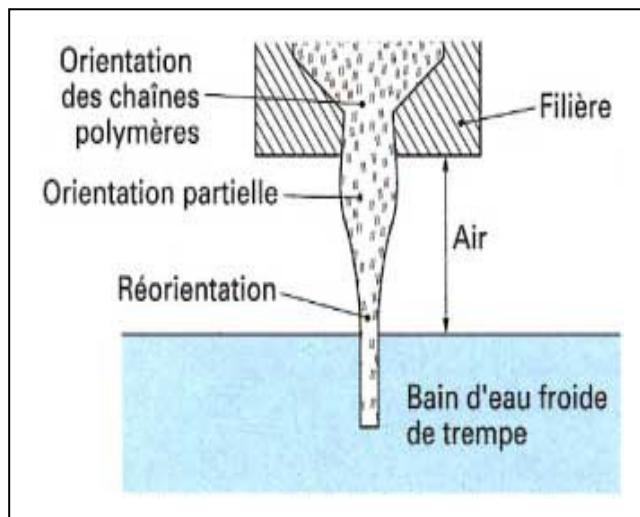


Figure 1.16 Schéma du procédé de mise en œuvre des fibres aramides par *dry-jet wet spinning*
Tirée de Pinzelli (1995)

La mise en œuvre des fibres synthétiques comporte une ou plusieurs étapes pendant lesquelles un ensimage est appliqué en surface. Cet ensimage peut avoir différentes fonctions comme par exemple limiter les phénomènes d'abrasion liés à la mise en œuvre ou à une application spécifique (Slade 1998). Cet ensimage est généralement composé d'un mélange complexe de lubrifiants, d'antistatiques, d'émulsiants, etc. (Slade 1998)

Différentes études ont montré que la structure des fibres aramides était intimement liée à leur procédé de synthèse et de mise en œuvre (Weyland 1980; Northolt, Den Decker et al. 2005). Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles de structure qui ont été proposés par différents auteurs(Li, Allard et al. 1983; Dobb and Robson 1990), à savoir : la structure moléculaire, la structure des défauts cristallins, la structure fibrillaire, la structure en « feuillets plissés », la structure « peau-cœur », ainsi que la distribution des microvides. Des exemples typiques sont montrés sur la figure 1.17 (Panar, Avakian et al. 1983).

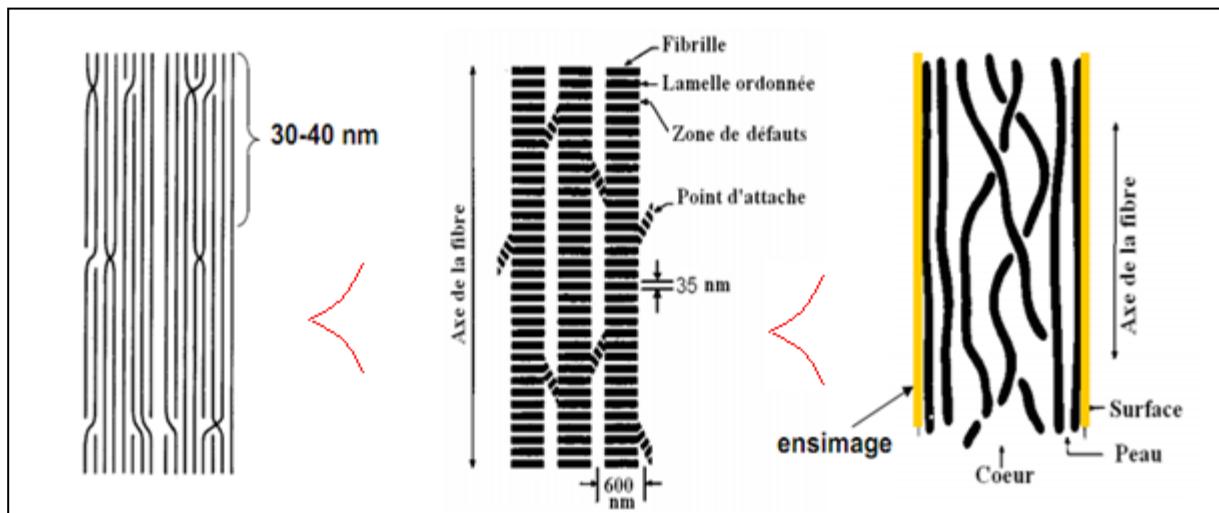


Figure 1.17 Principaux modèles de structure des fibres
Tirée de Panar (1983)

Dans un polymère, on parle de cristallinité pour qualifier l'ordre dans les chaînes macromoléculaires qui le constituent. Dans un Nomex® cristallin, des zones amorphes et des zones cristallines coexistent toujours. Dans ces dernières, les chaînes s'organisent en se repliant sur elle-même pour former des lamelles ou des micelles. Il en résulte des ensembles plus compacts augmentant la résistance, mais aussi la fragilité du polymère. Les possibilités de cristallisation d'un polymère dépendent de sa structure (longueur et ramifications des chaînes) et des forces intermoléculaires. La figure 1.18 montre un exemple typique d'une fibre qui contient des zones amorphes et des zones cristallines. Deux morphologies de phase amorphe sont proposées: un domaine amorphe orienté et un domaine amorphe isotrope. Le domaine amorphe orienté est constitué de chaînes fortement étendues dans la direction des fibres, liant les fibrilles entre elles, dont l'ensemble des principales propriétés mécaniques résulte. Quant au domaine amorphe isotrope, il assure la liaison entre deux cristallites consécutives au sein d'une même microfibrille (Prevorsek, Harget et al. 1973).

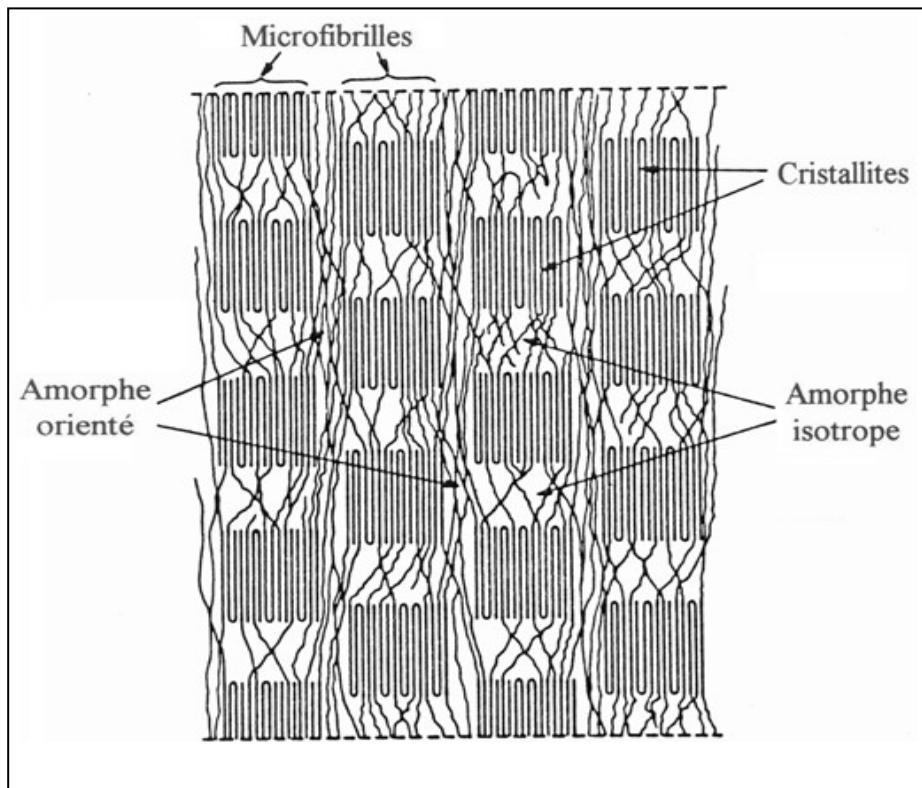


Figure 1.18 Zones amorphes et cristallines dans les fibres polymères
Tirée de Pervorsek (1973)

A partir des études par diffraction des rayons X, Kakida a proposé un modèle pour décrire la cristallinité et la structure moléculaire des chaînes de la fibre Nomex® (Kakida, Chatani et al. 1976). La maille élémentaire est de type triclinique, avec $a = 5,27 \text{ \AA}$, $b = 5,25 \text{ \AA}$, c (axe de fibre) = $11,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 111,5$, $\beta = 111,4$ et $\gamma = 88,0$. Le groupe d'espace est P1. Elle contient une unité monomérique.

La densité du cristal est de $1,47 \text{ g/cm}^3$. Les molécules dans le cristal sont contractées par 1 \AA par unité monomérique par rapport à la conformation entièrement prolongée et les plans des anneaux de benzène et des groupes amide adjacents font des angles d'environ 30° . Le cristal se compose de chaînes moléculaires reliées par des liaisons d'hydrogène de N-HO le long des axes a et b (voir Figure 1.19).

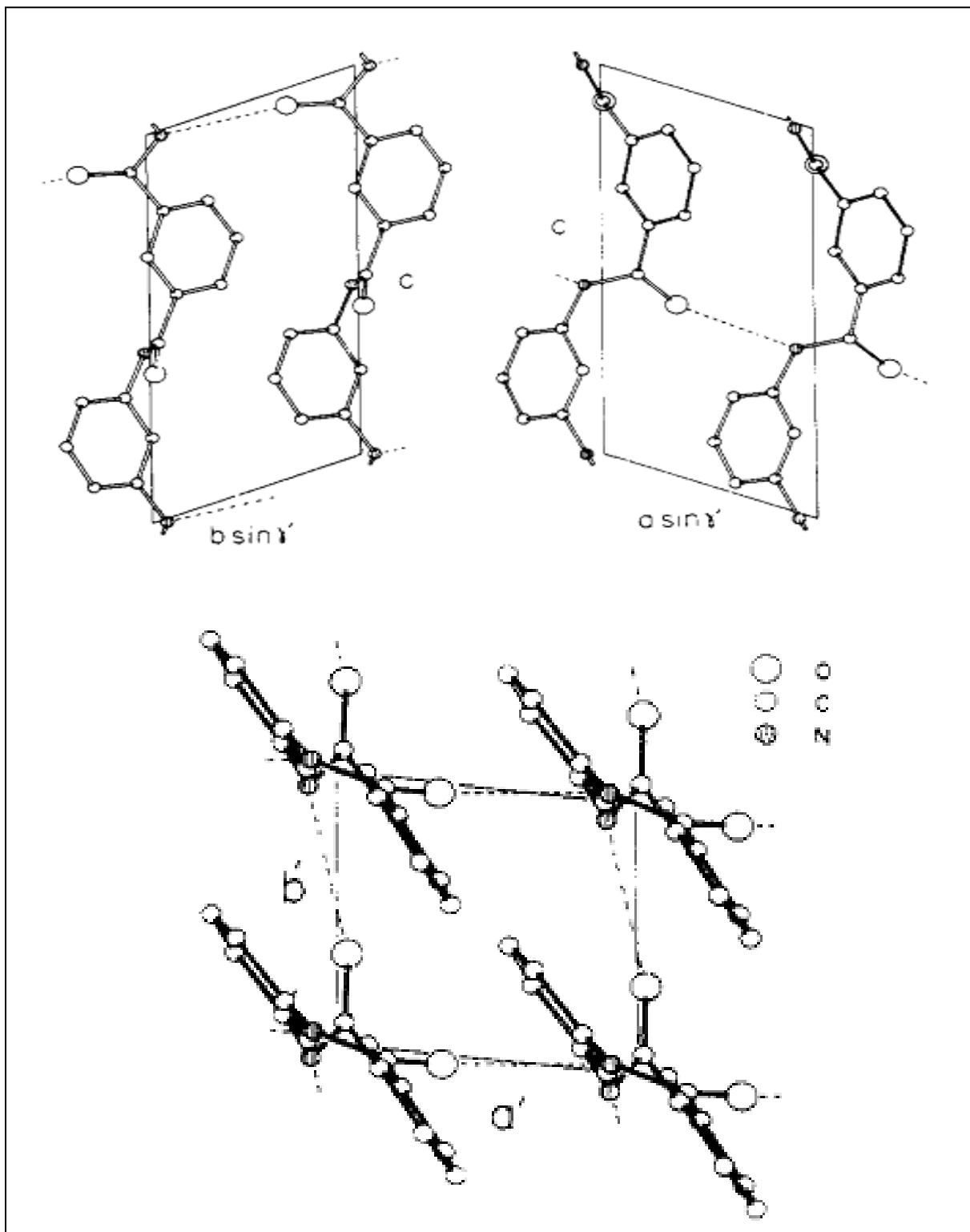


Figure 1.19 Représentation d'un plan de liaisons hydrogène entre deux chaînes adjacentes
Tirée de Kakida (1976)

Effet du vieillissement sur le Nomex®

La dégradation thermique des fibres Nomex® suit un processus complexe impliquant différentes réactions de rupture du polymère (hétérolytiques ou homolytiques) et des réactions de réarrangement.

Villar-Rodil et al. (Villar-Rodil, Martinez-Alonso et al. 2001a; Villar-Rodil, Paredes et al. 2001b; Villar-Rodil, Paredes et al. 2002) ont mené une étude sur les transformations thermiques des fibres de Nomex® [poly (m-phenylene isophthalamide)] jusqu'à une température de 1173K. Les principales étapes de la dégradation pyrolytique des fibres ont été déterminées au moyen d'analyses thermiques (ATG et ATD) sous une atmosphère inerte d'argon avec une vitesse de chauffage de 10K /min (figure 1.20). L'évolution chimique et morphologique des fibres a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par microscopie à force atomique (AFM).

Le processus de dégradation majeur a eu lieu en deux étapes, de 673 à 753K et de 753 à 873K. La première de ces étapes est accompagnée par une réaction endothermique centrée à 690K tandis que dans la deuxième vers 790K, des événements endothermiques et exothermiques se superposent.

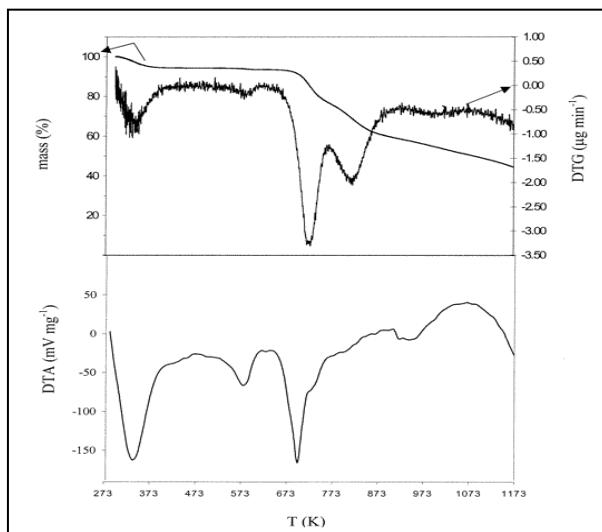


Figure 1.20 Courbes d'ATG, ATD et DTG pour la pyrolyse de Nomex® sous argon à 10 K/min
Tirée de Villar-Rodil (2001b)

Les résultats de l'analyse FTIR et de l'AFM ont donné des informations directes et complémentaires sur la dégradation thermique des fibres. La figure 1.20 illustre par exemple les différents changements au niveau des liaisons chimiques dans la structure moléculaire du Nomex®.

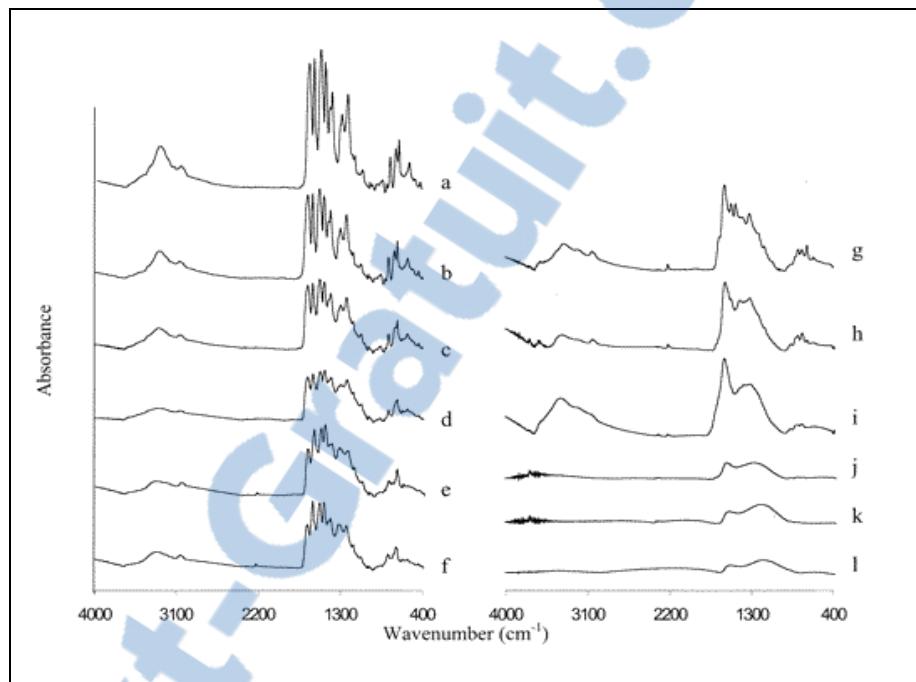


Figure 1.21 Spectres FTIR de la fibre Nomex® neuve(a) et vieillie à différentes températures : 633K(b), 706K(c), 746K(d), 803K(e), 823K (f), 873K(g), 933K (h), 973K(i), 1023K(j), 1073K(k), et 1173K(l)
Tirée de Villar-Rodil (2001b)

La rupture des liaisons hydrogènes entre les chaînes de polyaramide, révélée par FTIR, a été également démontrée par une désorganisation croissante et une réduction apparente d'anisotropie observées sur des images AFM à l'échelle nanométrique. La rupture des liaisons amide que les spectres de FTIR indiquaient, et la rupture des chaînes en de plus petites unités, aboutit à une autre réduction d'anisotropie et à une augmentation du désordre au niveau morphologique qu'on pouvait voir par AFM. partir de 823 K, une diminution sensible de l'intensité des bandes est attribuée à la rupture des liaisons amides. Ces résultats étaient concordants avec la similitude entre les images AFM à 823 K et à des températures plus élevées. Cette ressemblance suggère fortement la formation de composés polyaromatiques à des températures inférieures.

La figure 1.22 présente quelques images AFM qui montrent la différence entre le produit de départ et la fibre carbonisée. Les fibrilles se composent d'une morphologie parallèle à l'axe des fibres (figure 1.22a). Après traitement thermique jusqu'à 1173K, la morphologie fibrillaire disparaît complètement de l'échantillon (figure 1.22b) et la topographie s'avère être beaucoup plus lisse (rugosité de 1-3 nm comparée à 7-10 nm pour les fibres non traitées).

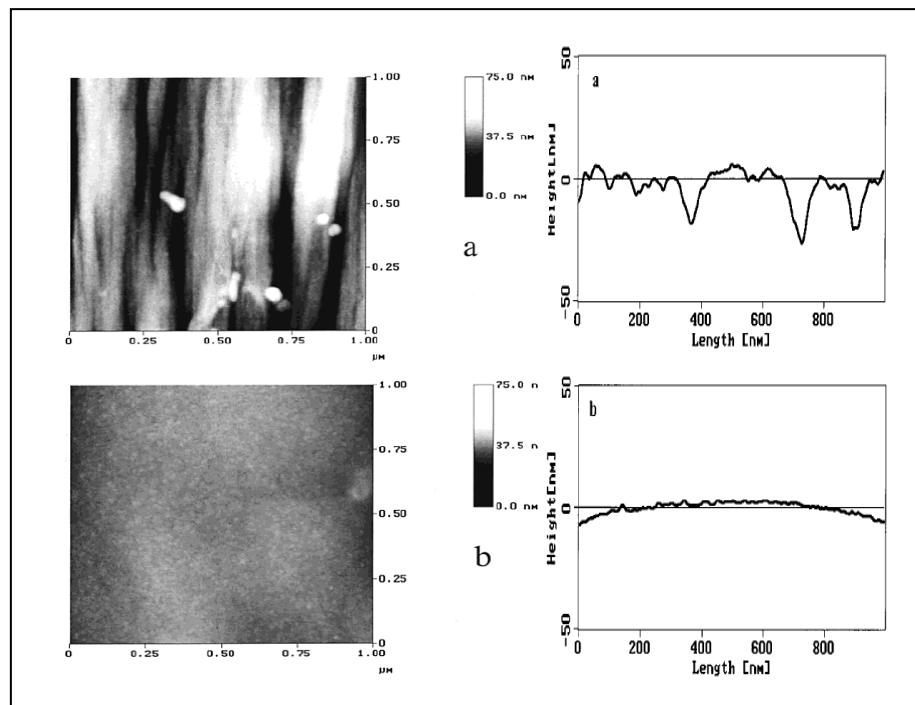


Figure 1.22 Images AFM de la fibre Nomex® avant et après pyrolyse
 (a) fibre neuve(b) fibre traitée à 1173K
 Tirée de Villar-Rodil (2001b)

Jain et al.(Jain and Vijayan 2002) ont étudié l'effet du vieillissement thermique sur la cristallinité, les propriétés mécaniques en traction et les caractéristiques de surface des fibres de Nomex®. Les températures choisies pour le programme de vieillissement ont été de 200, 300, 350 et 400°C. Les résultats par diffraction des rayons X montraient que la cristallinité des fibres avait diminué pour toutes les températures étudiées. Le temps nécessaire pour atteindre un niveau donné diminuait avec l'augmentation de la température (Figure 1.23).

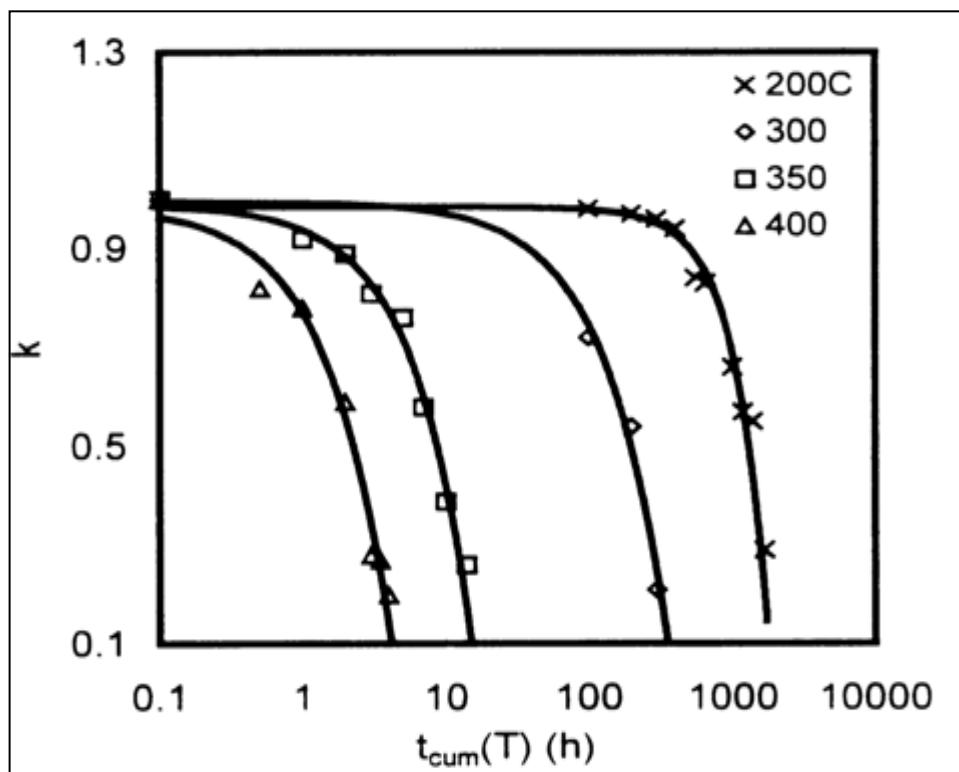


Figure 1.23 Évolution de la cristallinité du Nomex® en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique
Tirée de Jain (2002)

Les auteurs ont remarqué aussi une grande diminution de la force de traction en fonction de la température et de la durée du vieillissement. Le vieillissement entraînant aussi des changements à la surface des fibres se manifestant par la formation d'agrégats et de trous.

La sensibilité des aramides aromatiques à la dégradation par UV a été bien documentée (Johnson, Tincher et al. 1969; May and Ross 1972). Cependant, peu d'informations sont disponibles dans la littérature sur le mécanisme de la dégradation aux rayons UV de ces matériaux. Le Nomex® absorbe le rayonnement UV à partir d'environ 390 nm, cette absorption est responsable du jaunissement de la fibre et de la perte de la force de traction (Taylor, Tincher et al. 1970).

Hamilton (Hamilton, Sherwood et al. 1993; Hamilton, Gatewood et al. 1994) a étudié l'effet du rayonnement UV sur les fibres de Nomex® par la technique XPS. La structure de Nomex® se

compose de noyaux aromatiques reliés par des groupements amides (— CO-NH —) sensibles à la photooxydation.

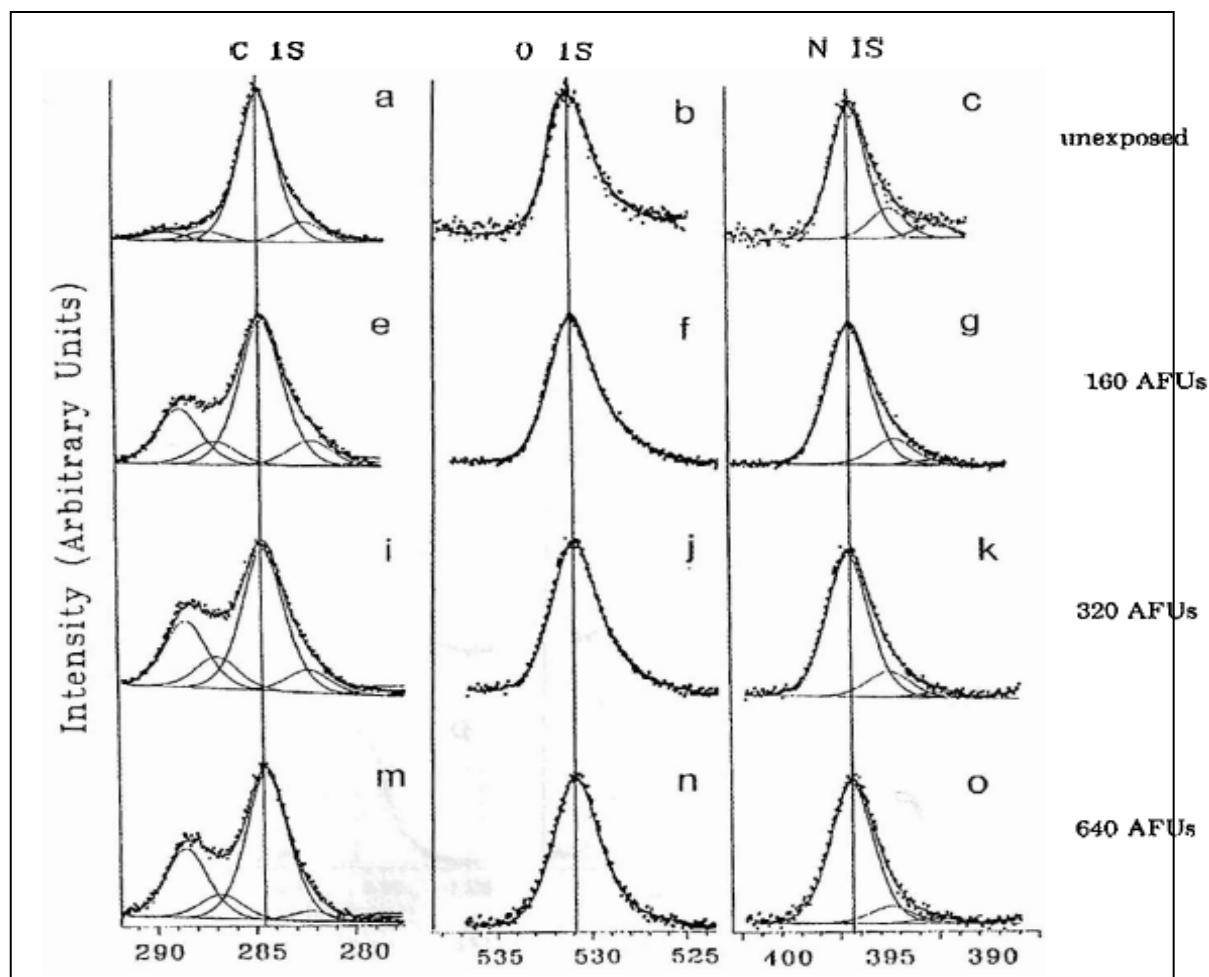


Figure 1.24 Spectres XPS de Nomex[®]
Tirée de Hamilton (1993)

Avant traitement UV, les spectres XPS (Figure 1.24) montrent trois pics : C_{1s} à 284,6 eV, représentant les carbones dans les noyaux aromatiques du Nomex[®]; N_{1s} à 399,3 eV, correspondant à l'azote d'amide; et O_{1s} à 532,25 eV, attribué aux groupes carboxyliques de l'amide et aux groupes terminaux de l'acide carboxylique. L'exposition à la lumière a eu pour conséquence une augmentation de l'intensité du pic C_{1s} à 288,3 eV, indiquant que des groupes d'acide carboxylique ont été formés pendant la rupture des liens C-N. Le pic à C_{1s} à 286,8 eV a aussi augmenté, mettant en évidence la formation d'hydroxyles, d'éthers, ou des groupes de

cétone. L'oxydation progressive a été confirmée par des augmentations de l'intensité du pic O_{1s} à 531,0 eV et dans les rapports atomiques de (O/C).

Le rapport atomique O/C a augmenté de 16,3% entre 0 et 160 AFU. Après 160 AFU d'exposition à la lumière, le rapport atomique N/C est passé de 3,0 à 12,0%. Bien que la quantité d'azote sur la surface du polymère pourrait avoir augmenté, l'augmentation a plus probablement résulté de la réduction relative du signal de C_{1s} par oxydation, puisque les atomes d'oxygène ont un lien avec le carbone et pas avec l'azote pendant l'oxydation. Ces auteurs ont conclu que les liaisons C-N de l'amide se cassaient pour former des amines et des radicaux libres de carboxyles qui se recombinaient avec l'oxygène pour former des peroxydes. Et comme les peroxydes sont très réactifs, ils sont rapidement décomposés pour former des cétones, des hydroxyles, ou des acides carboxyliques.

Day et al. (Day and Wiles 1974) ont conduit une étude pour déterminer l'influence de la photodégradation des tissus Nomex® sur la résistance aux flammes, sur les propriétés en traction et sur le degré de décoloration. Les auteurs ont trouvé que l'exposition des tissus de Nomex® au rayonnement filtré entraîne une diminution de leur résistance aux flammes et de la force de traction. La détérioration des propriétés mécaniques du Nomex® est due aux réactions photochimiques (principalement la photooxydation) qui changent la composition chimique et détruisent le système polymérique, d'abord à la surface puis à l'intérieur du matériau. Ces changements chimiques se produisent suite à la rupture de liaisons chimiques dans les chaînes polymériques (réactions de scission de chaîne) conduisant à la formation d'espèces de faibles masses moléculaires. Parallèlement à ces réactions, il y a accumulation de produits d'oxydation et de nouveaux groupes de polymères (par exemple COOH). Ces altérations sont connues pour être responsables de la perte de résistance à la traction et du changement de couleur du Nomex®.

Des chercheurs ont étudié la photodégradation des aramides (Powell, Kiefer et al. 1991) et des polyamides semi aromatiques (Ivanov, Barashkova et al. 1992). Ils ont remarqué, qu'à partir d'un certain temps d'irradiation, le taux d'oxydation des échantillons et le taux de formation de composés carbonyles et carboxyles, commençaient à décroître au fur et à mesure que le temps d'exposition augmentait. Dans les deux cas, les auteurs attribuaient ce ralentissement de l'oxydation à l'apparition de sous-produits d'oxydation, les produits Photo-Fries possédant un

large spectre d'absorption, qui inhibaient l'amorçage de la réaction photochimique et empêchaient la coupure de chaînes et l'oxydation.

Une série de polyamides aromatiques, les aramides, a été photodégradée en présence et en absence d'oxygène (Carlsson, Gan et al. 1978a; Carlsson, Gan et al. 1978b). L'analyse IR et le titrage potentiométrique ont montré que les acides carboxyliques sont les principaux produits du vieillissement photochimique des fibres aramides. Ces acides résultent de la réaction de l'oxygène avec les radicaux formés lors de la rupture des liaisons amides. Contrairement aux résultats trouvés lors de l'irradiation en l'absence d'oxygène, la formation d'acides carboxyliques a été accompagnée par une perte rapide de la masse moléculaire et par une diminution des propriétés mécaniques. Les produits de la décomposition Photo-Fries peuvent seulement être détectés dans les fibres hautement orientées en présence de l'air.

Les fibres aramides comportent des fonctions amides susceptibles d'être hydrolysées (figure 1.25). Le mécanisme de dégradation, rapporté par Morgan et al. (Morgan, Pruneda et al. 1984) a conduit à la coupure des liaisons C-N des fonctions amides, ainsi qu'à une diminution de la résistance mécanique. En effet, ces auteurs ont observé une diminution de la résistance mécanique de 0,6% par an à 100% HR et à 23°C, et de 12% par an à 100% HR et à 65°C. L'hydrolyse est donc accélérée par la température. De même, Auerbach (Auerbach 1989) a trouvé une diminution d'environ 10% de la résistance mécanique dans le cas de vieillissement des fibres aramides à 100% HR -25°C pendant 25 ans.

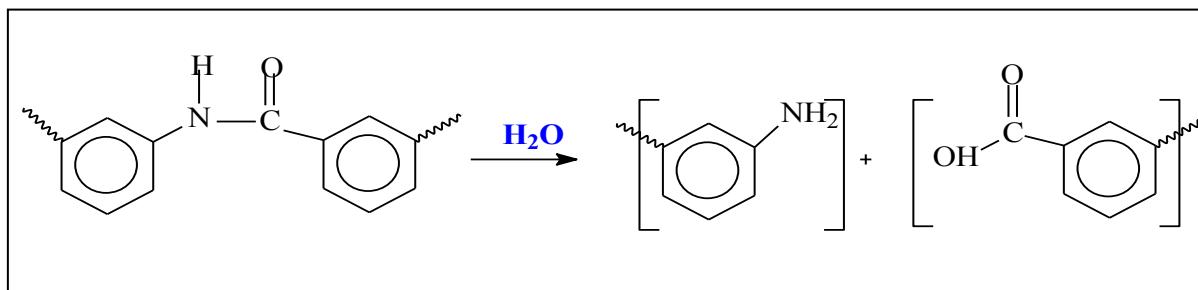


Figure 1.25 Hydrolyse des fonctions amides

D'autres études ont été effectuées sur le Kevlar (Vijayan, Parimala et al. 1991; Shubha, Parimala et al. 1993; Vijayan, Iyer et al. 1996), qui est le composé Para substitué de l'isomère du Nomex®.

Pour comparer le comportement des deux isomères, Jain et al. (Jain and Vijayan 2000) ont étudié l'effet de l'humidité sur le Nomex® et le Kevlar®. Ces auteurs ont observé que le taux d'absorption de l'humidité augmente avec la valeur de l'humidité relative. Ces caractéristiques sont similaires aux observations faites sur les fibres de Kevlar® (poly (p-phénylène téraphthalamide). La réduction de la cristallinité et le désalignement dans les chaînes moléculaires améliorent l'absorption d'humidité (Shubha, Parimala et al. 1993). La sorption de l'humidité par le Nomex® est essentiellement associée à deux types d'interactions de l'eau avec le polymère :

- (i) les molécules d'eau liées au polymère par la formation de liaisons hydrogène avec des groupes CO et NH de la surface des fibres. L'eau ne peut pas pénétrer à l'intérieur du réseau cristallin puisque les données des rayons X ne montrent aucun changement au niveau de la cristallinité. Il convient de souligner que, dans le cas du Kevlar également, les molécules d'eau ne peuvent pas pénétrer dans le réseau cristallin (Vijayan, Parimala et al. 1991).
- (ii) les molécules d'eau sont faiblement liées ou agglomérées.

Dans le cas des deux aramides, les structures cristallines semblent être suffisamment rigides pour que, malgré la présence de groupes amides dans les molécules hydrophiles, les molécules d'eau ne puissent pas pénétrer dans les chaînes macromoléculaires.

1.6.2 Le polytétrafluoroéthylène expansée (e-PTFE)

Le PTFE est un polymère vinylique fabriqué à partir du monomère tétrafluoroéthylène par polymérisation radicalaire. Il est bien connu pour sa résistance aux produits chimiques, sa stabilité thermique, et son hydrophobie. Le PTFE possède ces caractéristiques en raison de sa structure chimique unique, comme illustré sur la figure 1.26.

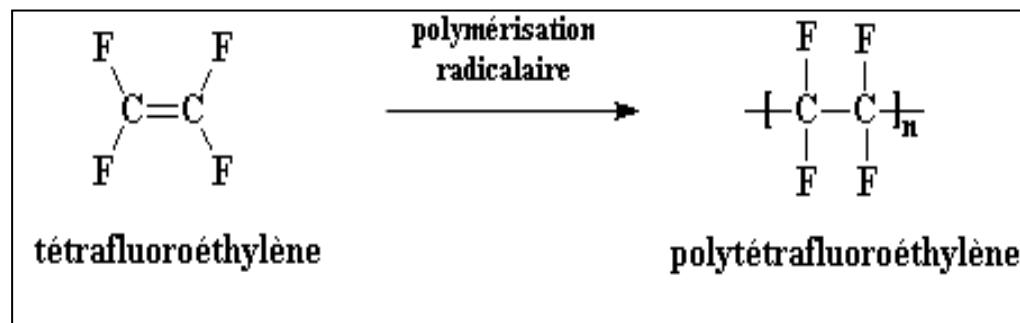


Figure 1. 26 Synthèse du PTFE

La membrane expansée de polytétrafluoroéthylène (e-PTFE) est préparée à partir de PTFE polymérisé par émulsion et par une série d'opérations mécaniques : extrusion, roulement et étirage (Kitamura, Kurumada et al. 1999). Il est bien connu que le PTFE a un point de fusion élevé (327°C), est chimiquement inerte et fortement hydrophobe. La membrane d'e-PTFE a une haute résistance et une surface lisse, chaque centimètre carré contient des milliards de fibrilles superfines continues et reliées ensemble les unes aux autres (Michael, Bryce et al. 2010). Elle conserve les gouttelettes d'eau, tout en permettant à la vapeur d'eau de traverser facilement comme le montre la figure 1.27. (Keighley 1985)

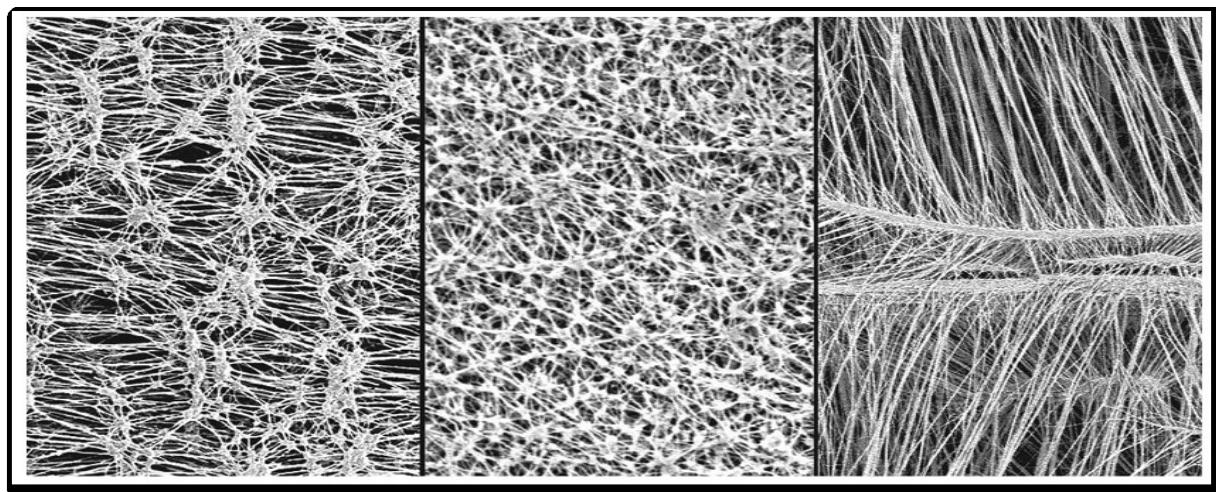


Figure 1. 27 Différents morphologies d'e-PTFE après l'étirage
Tirée de Michael (2010)

Le e-PTFE est très stable thermiquement. On n'observe une perte de masse qu'à partir de 350°C. Celle-ci est de l'ordre de 0,002% par heure à 390°C. Cependant, au-delà de 370°C, on observe une légère diminution des propriétés mécaniques quand la température augmente (Benoit 2004). Il faut dépasser 400°C pour une décomposition plus forte et atteindre environ 550 à 600°C pour une décomposition très rapide.

Jain (Jain and Vijayan 2007) a conduit une série d'expériences pour déterminer l'influence de la température sur la cristallinité résiduelle du PTFE par DRX. Ils ont fait vieillir des échantillons à 150, 250, et 300°C pendant des périodes différentes. Ces auteurs ont observé une augmentation progressive de la cristallinité en fonction de la durée du vieillissement. L'énergie d'activation pour une augmentation de 50% de la cristallinité a été estimée à 53,9 kJ/mole. L'exposition à 400°C cause une réduction de la cristallinité. Ceci pourrait s'expliquer par la dégradation de la structure chimique. Des résultats similaires ont été trouvés par Xiao-Xia Liu sauf que la diminution de la cristallinité commence à 275°C (Liu, Li et al. 2005).

D'autres chercheurs ont étudié l'effet de la température sur la force de traction des membranes e-PTFE (Xinmin, Jianchunn et al. 2005). Ces auteurs ont observé une diminution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la température (Figure 1.28).

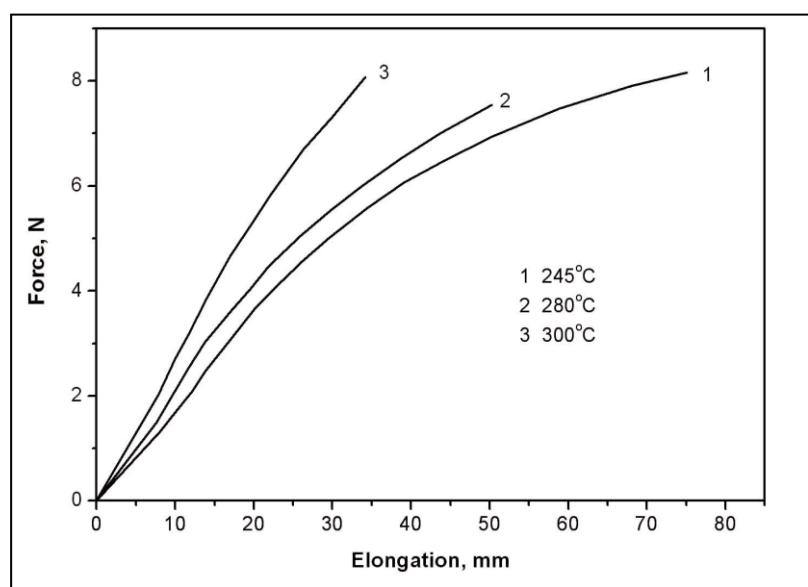


Figure 1. 28 Effet de la température sur la force de traction de la membrane e-PTFE
Tirée de Xinmin (2005)

1.7 Conclusion

Les vêtements de protection contre l'incendie sont essentiels pour protéger les pompiers lors de leur lutte contre le feu. Ils se composent généralement de trois couches faites de matériaux microporeux et de fibres synthétiques de haute performance.

Au début de ce premier chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique des différents types de vieillissement des matériaux polymères, à savoir le vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique.

Nous avons ensuite présenté un résumé des différents travaux réalisés sur les vêtements de protection contre l'incendie au cours des dernières années visant à approfondir les connaissances vis-à-vis du comportement en service des habits de combat d'incendie. L'accent a été mis sur l'influence des divers agents environnementaux, tels que : l'exposition aux rayonnements lumineux, la température, l'humidité, et aussi le lavage, sur les propriétés mécaniques et protectrices des vêtements de protection utilisés par les pompiers.

Nous avons aussi donné un aperçu détaillé des différentes propriétés caractéristiques des matériaux faisant l'objet de l'étude : le Nomex® et l'e-PTFE.

Nous avons vu que la plupart des travaux des chercheurs qui se sont intéressés au problème du vieillissement des habits de protection contre l'incendie, ne comportaient qu'un seul facteur de vieillissement. De plus, la plupart de ces études se limitaient au suivi des propriétés fonctionnelles du matériau (par exemple: la force de déchirure, à la flamme...) sans chercher à les corrélérer aux évolutions moléculaires et microstructurales du matériau.

Selon les résultats relevés dans la littérature, la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® est la couche la plus sensible au vieillissement. Notre étude qui porte sur le vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique revêt un grand intérêt pour le milieu scientifique et de la protection. De plus, ce travail prend en compte à la fois l'effet individuel et combiné des trois

paramètres différents et de leurs interactions sur les propriétés initiales de la membrane. Ceci représente un bon avancement par rapport aux travaux précédents du fait que l'étude donne une simulation plus complète et plus avancée des conditions réelles d'utilisation rencontrées habituellement par les pompiers pendant l'exercice de leurs activités, et en même temps rend les conclusions tirées plus fiables grâce au fait que le groupe de facteurs de vieillissement est considéré plus proche de celui qu'on trouve dans la vie réelle en service. Ce projet propose aussi d'appliquer une approche comprenant des analyses chimiques, mécaniques, physico-chimiques et morphologique pour caractériser les divers changements qui peuvent avoir lieu au niveau structural et moléculaire sur les matériaux étudiés et de les corrélérer aux changements fonctionnels macroscopiques.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1 Introduction

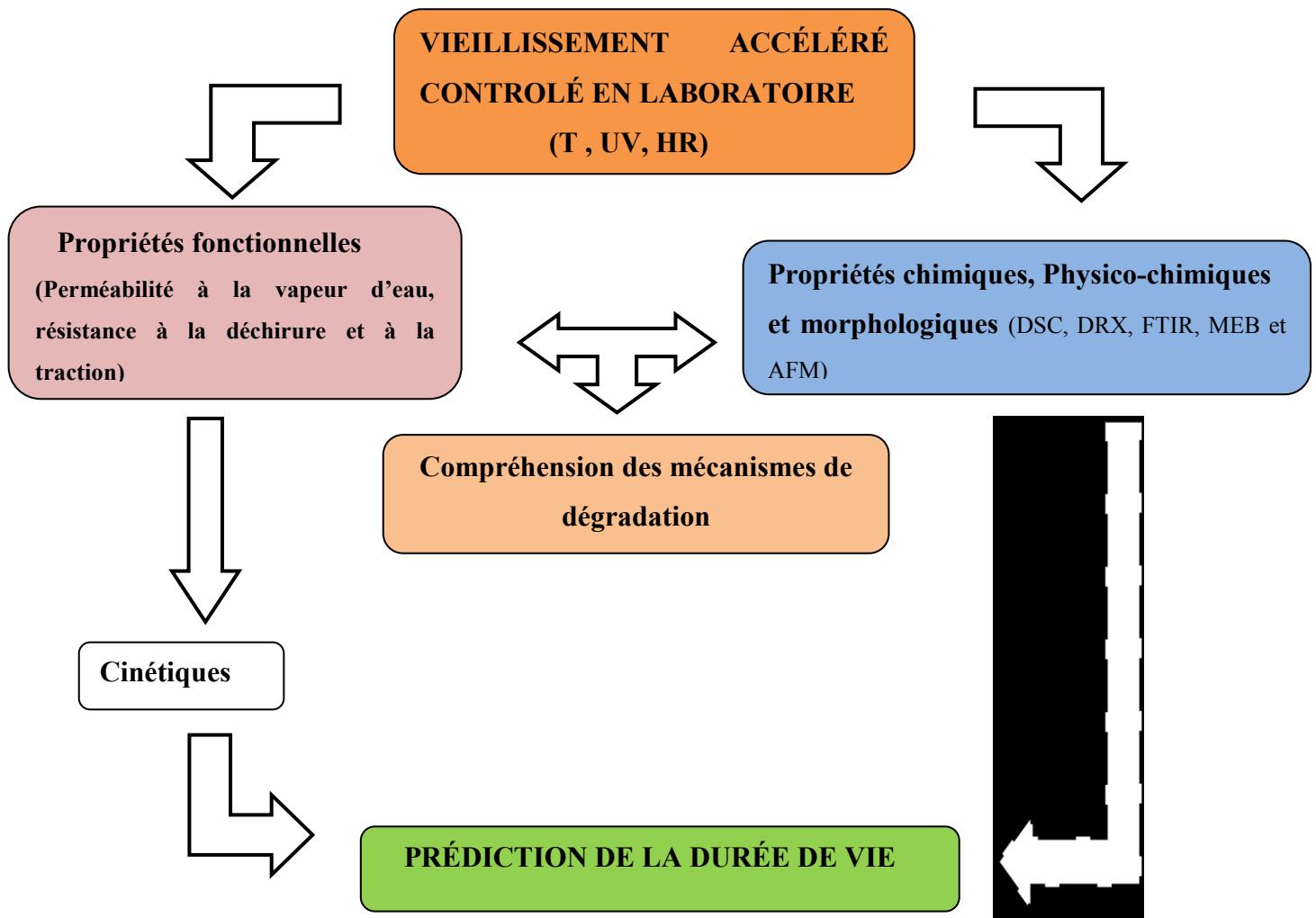
Pour mener à bien notre étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques analytiques, et mis en place différents protocoles de vieillissement.

Trois types de vieillissements accélérés ont été utilisés pour étudier le vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex®:

- Vieillissement thermique par l'exposition des échantillons à une température élevée dans un four. Le but étant d'étudier l'influence de la chaleur seule sur le comportement de la membrane e-PTFE/Nomex®;
- Vieillissement photochimique par irradiation des échantillons dans une enceinte de vieillissement QUV à différentes températures. Le but étant d'étudier l'influence de la lumière et de la combinaison lumière plus température sur le comportement de cette membrane;
- Vieillissement hydrolytique dans une chambre d'humidité. Le but est alors d'étudier l'action de l'humidité à différentes températures et la combinaison humidité plus température sur la membrane;
- Vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation et d'humidité (chaque cycle de vieillissement est composé d'une succession régulière et alternée de périodes d'irradiation suivies de périodes d'humidité de 100%). Le but est d'étudier l'effet synergétique des deux facteurs sur la membrane e-PTFE/Nomex®.

La première partie de ce chapitre présente la composition des matériaux étudiés. La deuxième partie décrit quant à elle les programmes de vieillissement employés pour la réalisation de l'étude et les principales méthodes et techniques analytiques utilisées dans le cadre de ce travail.

La stratégie générale adoptée dans ce travail pour l'étude du vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex® peut être schématisée comme suit:



2.2 Matériaux

Le matériau étudié dans notre travail se compose d'une membrane en PTFE expansée laminée sur un tissu de Nomex®III. Ce matériau est commercialisé sous la marque Crosstech® par WL Gore & Associates (Maryland, USA) et nous a été gracieusement fourni par la société Innotex Inc (Québec, Canada). Le PTFE expansé possède une taille de pores assez large pour laisser passer la vapeur d'eau, mais trop petite pour transférer les liquides. Ceci permet aussi le transfert de la chaleur, réduisant ainsi le stress thermique tout en offrant une protection contre les liquides

de l'extérieur. La taille du pore moyen dans la membrane d'e-PTFE est de 1 µm (figure 2.1a) et le diamètre du fil de tissu Nomex® est de 15 µm (figure 2.1b). Une couche de polyuréthane hydrophile a été utilisée pour réduire les effets de la contamination et pour assurer le laminage du e-PTFE et le Nomex® (Horrocks, Anand et al. 2000). Aux fins de comparaison, des tests ont été également effectués sur un tissu 100% Nomex® commercialisé sous la marque Caldura® Silver NP.

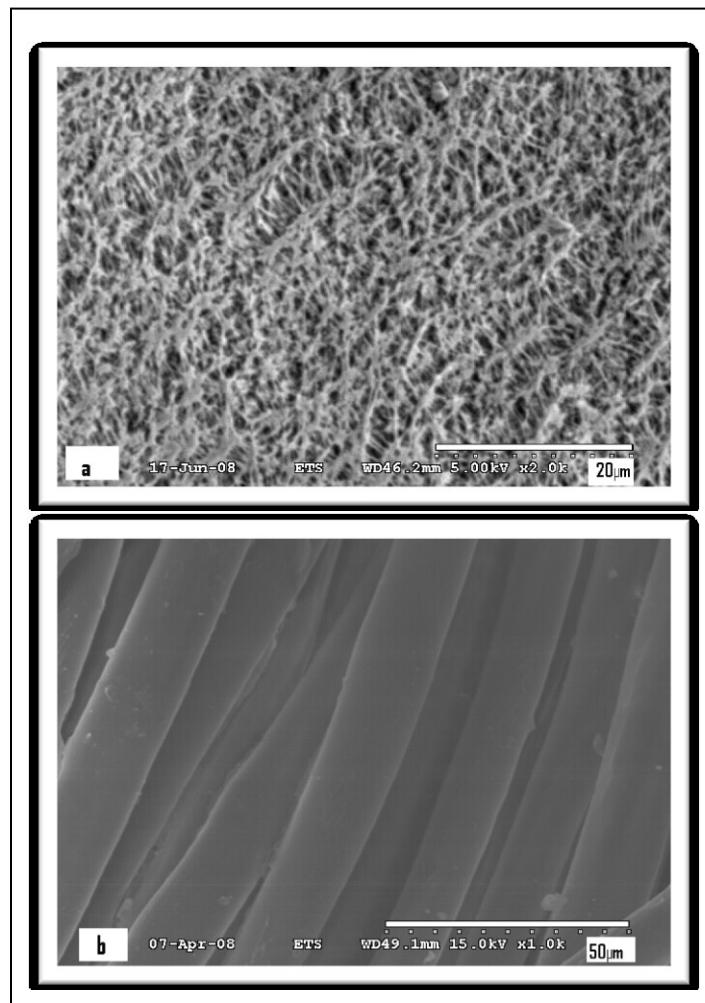


Figure 2. 1 Photos MEB de la membrane de l'humidité (a) côté e-PTFE et (b) côté Nomex®

2.3 Programmes de vieillissement

2.3.1 Vieillissement thermique

Le traitement du vieillissement thermique accéléré a été effectué dans un four à convection électrique (modèle GICO). Les échantillons ont été placés dans le four pour une durée programmée dans une position suspendue et avec une distance d'au moins 4 cm les uns par rapport aux autres et par rapport aux parois du four. Les températures du programme de vieillissement de 190, 220, 275, 300 et 320°C ont été sélectionnées en tenant compte des températures de service thermique respectivement de 260 et de 200°C pour l'e-PTFE et le Nomex® (Bourbigot and Flambard 2002) ainsi que des conditions standards en opération de 100-300°C lors des opérations de lutte contre le feu (Lawson 1998). Les durées de vieillissement varient de 1 à 1056 heures.

2.3.2 Vieillissement hydrolytique

Afin de reproduire des conditions proches de celles subies par la membrane dans les vêtements de protection contre l'incendie en fonctionnement, la membrane e-PTFE/Nomex® a été placée dans une chambre d'humidité de marque BURNSCO à une atmosphère contrôlée en température et en humidité. Nous avons choisi de faire vieillir les échantillons de e-PTFE/Nomex® à trois températures: 50, 70 et 80°C et, à chaque température, différents taux d'humidité ont été sélectionnés variant entre 60 et 100% d'humidité relative pendant des durées variant de 1 à 600 heures.

2.3.3 Vieillissement photochimique

Le vieillissement par rayonnement lumineux a été effectué dans une enceinte de vieillissement accéléré QUV (modèle Q-LAB). L'enceinte QUV expose les matériaux à la lumière UV à des températures contrôlées. Le QUV simule les effets de la lumière solaire à l'aide de lampes fluorescentes à ultraviolets (UV) et simule également la rosée et la pluie par condensation d'humidité et/ou pulvérisation d'eau.

Les lampes utilisées dans notre étude sont de type UVA-340 (340 nm) qui offrent une meilleure simulation de la lumière du soleil dans la région UV, où surviennent la plupart des dommages des matériaux (voir Figure 2.2).

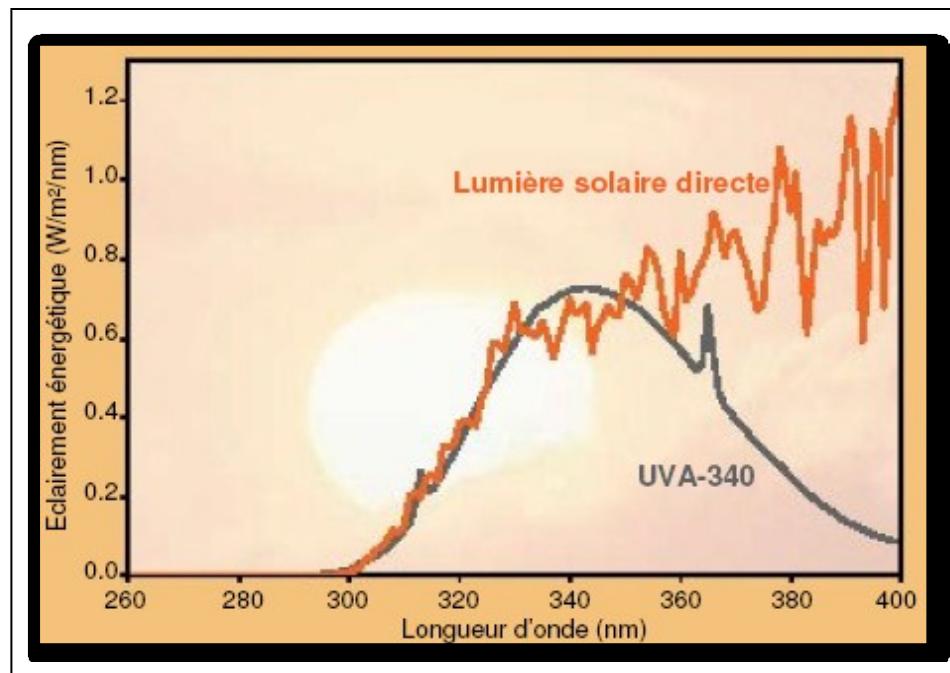


Figure 2.2 Spectre des lampes UVA-340 dans la région UV
Tirée de (QUV 2011)

Les échantillons sont positionnés de manière à ce que le côté du Nomex® soit orienté vers la source lumineuse puisque cette orientation correspond à la configuration dans le vêtement de protection contre l'incendie. Plusieurs intensités lumineuses (à une longueur d'onde de 340 nm) ont été sélectionnées et des durées variables de vieillissement ont été appliquées tel que le montre le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Programme de vieillissement UV

| Température (°C) | Intensité lumineuse (W/m ²) | Longueur d'onde (nm) |
|------------------|---|----------------------|
| 50 | 0,35, 0,68, 1 et 1,35 | 340 |
| 70 | 0,35, 0,68, 1 et 1,35 | 340 |
| 80 | 0,35, 0,68, 1 et 1,35 | 340 |

Pour compenser une éventuelle variabilité de l'uniformité des lampes UV, nous avons permuted régulièrement la position des échantillons par le déplacement de ceux des extrémités gauche et droite vers une position centrale. Cette opération se faisait deux fois par semaine.

Pour simuler l'effet synergétique entre la température, le rayonnement UV et l'humidité, le modèle QUV utilise un mécanisme de condensation unique de l'humidité. Durant le cycle de condensation, un réservoir d'eau, situé au fond de la chambre d'essai, est chauffé pour produire de la vapeur d'eau qui maintient la chambre à 100% d'humidité relative et à une température élevée (voir Figure 2.3).

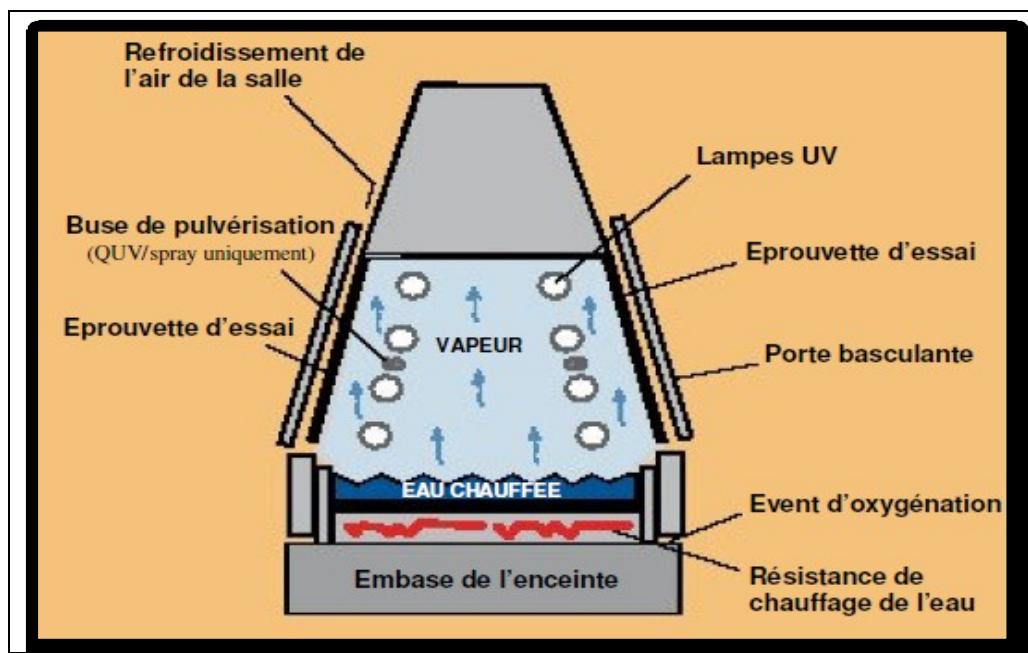


Figure 3. 3 Coupe du QUV lors de la phase de condensation
Tirée de (QUV 2011)

Pour étudier l'effet synergétique des trois facteurs, nous avons soumis des échantillons à un programme de vieillissement de cycle ($0,68 \text{ W/m}^2 + 50^\circ\text{C}/100\% \text{HR} + 50^\circ\text{C}$, $0,68 \text{ W/m}^2 + 60^\circ\text{C}/100\% \text{HR} + 60^\circ\text{C}$, ...) chaque cycle se composant de deux périodes de 4 heures.

2.4 Propriétés mécaniques

2.4.1 Résistance en traction

Les essais de traction ont été réalisés sur des échantillons rectangulaires de $15 \times 10 \text{ mm}$ à l'aide d'une machine de traction universelle Alliance 2000 (MTS) équipée d'une cellule de charge de 1000 N et actionnée à une vitesse de 300 mm/min selon la méthode standard de la norme ASTM D5035 (American Society for Testing and Materials 1995). (figure 2.4 et 2.5)

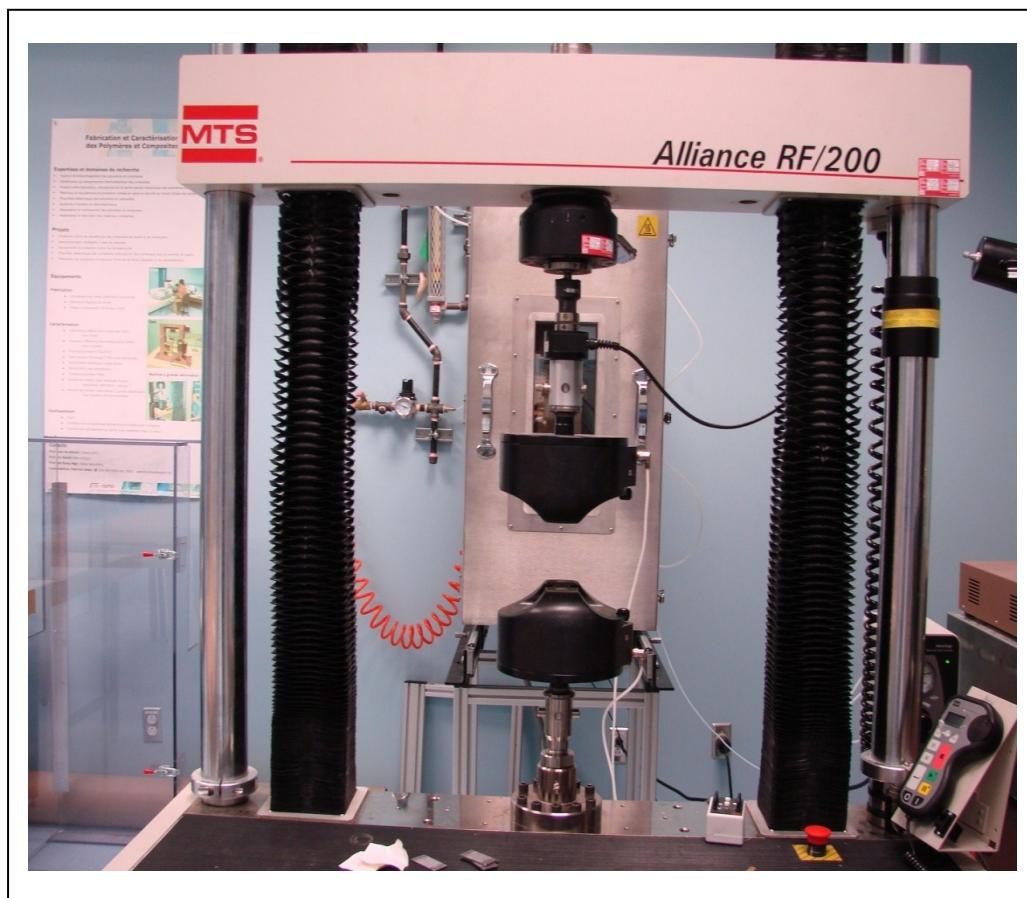


Figure 2. 4 Machine de traction universelle Alliance 2000 (MTS)

Les éprouvettes étaient fixées sur des mâchoires hydrauliques permettant un ajustement de la pression exercée par les pinces sur l'éprouvette. De plus, la surface rugueuse de ces pinces empêchait le glissement des éprouvettes. La distance initiale entre les mâchoires était de 50 mm (voir Figure 2.5) et pour chaque condition quatre répliques ont été réalisées. Le module de pré-tension a été déterminé à partir de la pente initiale de la courbe de contrainte-déformation. Pour chaque condition, six répliques ont été réalisées.

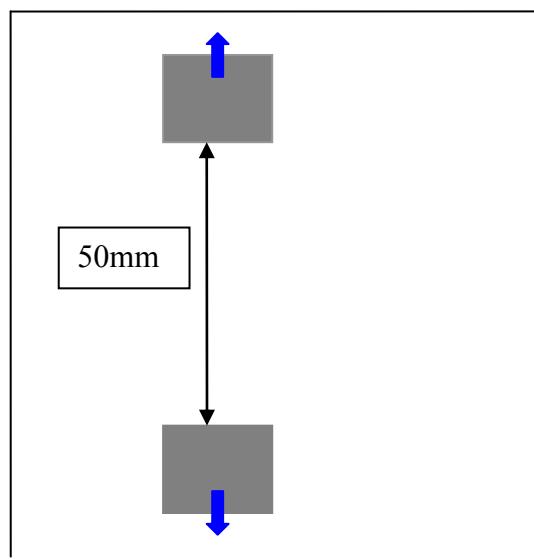


Figure 2.5 Principe du test de traction

2.4.2 Force de déchirure

La force de déchirure a été également évaluée puisqu'il a été rapporté qu'elle est plus sensible au vieillissement que la résistance à la traction (An 1999). Dans notre étude, la force de déchirure a été mesurée selon la méthode trapézoïdale, utilisant un échantillon entaillé et fixé entre les pinces d'une machine d'essai Alliance 2000 selon une méthode semblable à la méthode d'essai de norme d'ASTM D 5587 (American Society for Testing and Materials 1995) mais avec des dimensions légèrement réduites (voir Figure 2.6). Cette méthode permet de déterminer la résistance à la propagation d'un défaut ou d'un endommagement local dans le tissu sous sollicitation mécanique. Un trapèze isocèle a été dessiné sur des échantillons rectangulaires de 50,8 x 101,6 mm pour marquer la position des mâchoires et une entaille de 1 cm a été faite dans

son plus petit côté. La mâchoire supérieure se déplaçait à une vitesse de 200 mm/min jusqu'à ce que l'échantillon ait été complètement déchiré. La force de déchirure était déterminée à partir de la valeur maximale de la force. Pour chaque condition cinq répliques ont été mesurées (Figure 2.7).

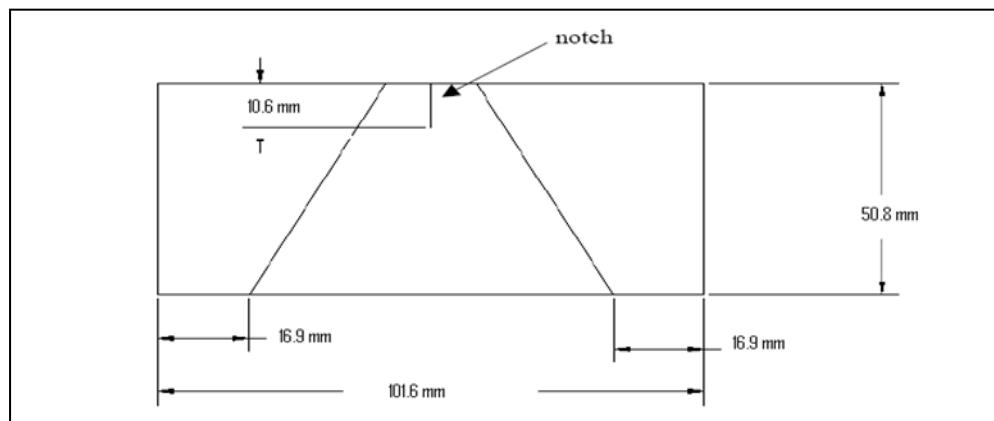


Figure 2.6 Géométrie et dimensions des échantillons utilisés dans les tests de déchirure



Figure 2.7 Principe du test de déchirure

2.5 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau

Nous avons utilisé un MOCON PERMATRAN Model 101K pour mesurer la perméabilité à la vapeur d'eau de nos échantillons. C'est un système de mesure relative de vitesse de transmission de la vapeur d'eau WVTR. La cellule est divisée en deux compartiments séparés par la membrane à tester. L'un des compartiments contient l'atmosphère humide obtenue grâce à un balayage d'azote humide ($40\% \leq HR \leq 90\%$) et l'autre compartiment est balayé par de l'azote préalablement séché. (voir Figure 2.8).

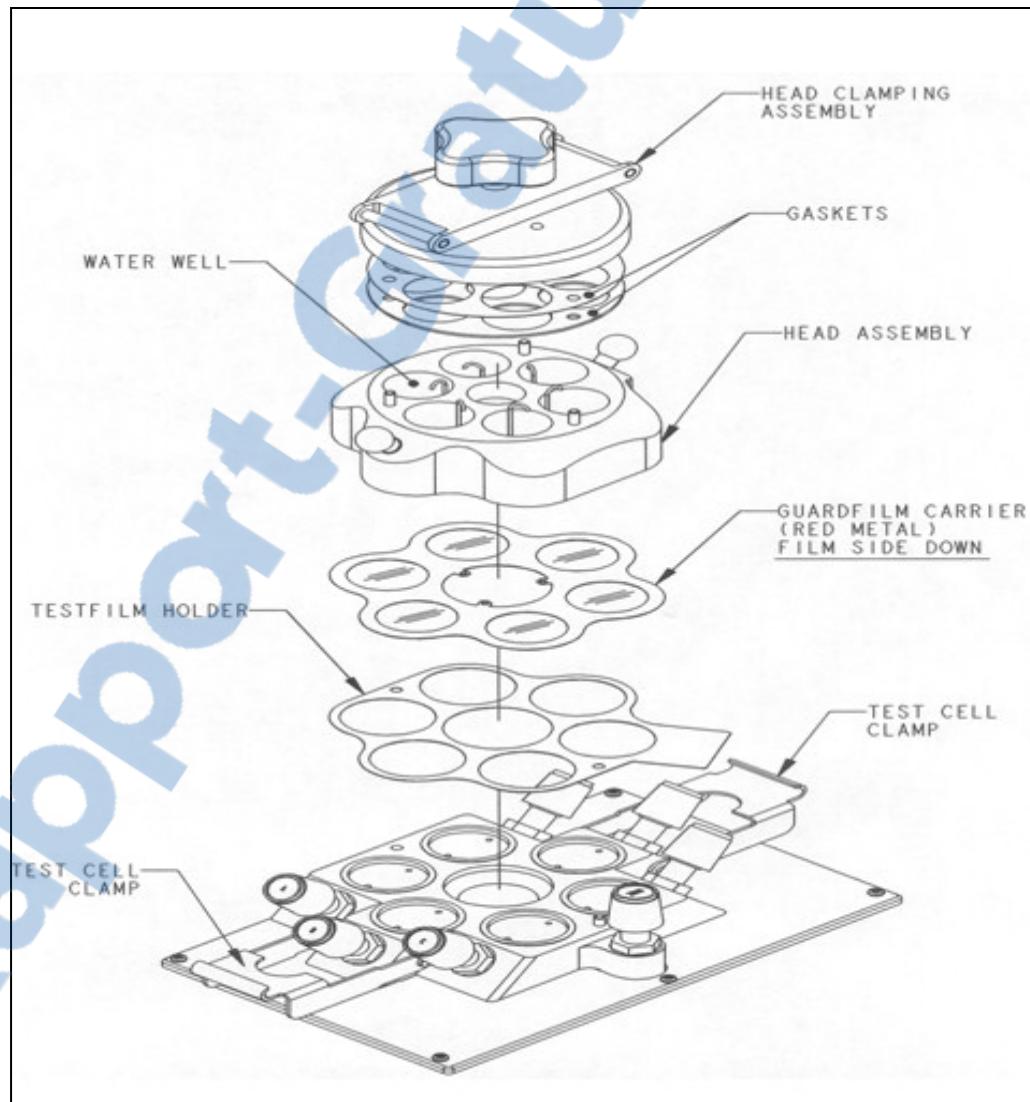


Figure 2. 8 Schéma de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau
Tirée de (Mocon 2010)

Lorsque la vapeur d'eau traverse l'échantillon, elle est emportée par le gaz sec à un débit déterminé vers le détecteur infrarouge. Ce dernier émet un signal directement proportionnel à la quantité de vapeur d'eau arrivant au détecteur.

Nous avons travaillé à un taux d'humidité relative de 60% à 23°C. Pour une détection optimale le débit d'azote est de 50 cm³/min et la surface de mesure est de 5 cm². La mesure est effectuée lorsque l'état stationnaire est atteint (la quantité d'eau traversant la membrane est constante). La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) est obtenue par l'équation suivante :

$$WVP(g \cdot m^{-1} \cdot (24h)^{-1} \cdot atm^{-1}) = \left(\frac{WVTR}{P_1 - P_2} \right) \times L \quad (2.1)$$

où:

- WVTR = Q/(A.t) est la quantité d'eau (Q) traversant le matériau de surface (A) pendant un temps (t) en g.m².(24h)⁻¹.

- L est l'épaisseur du film testé (m).

- (P₁-P₂)= la différence de pression de vapeur d'eau (en atm) à la température T de part et d'autre du film à tester.

2.6 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique très utilisée par les chimistes et les minéralistes, car elle permet de déterminer le taux de cristallinité dans le matériau. L'orientation préférentielle des grains constituant la matière affecte la faculté de cette dernière à réfléchir certaines lumières. Le schéma du fonctionnement est représenté à la figure 2.9.

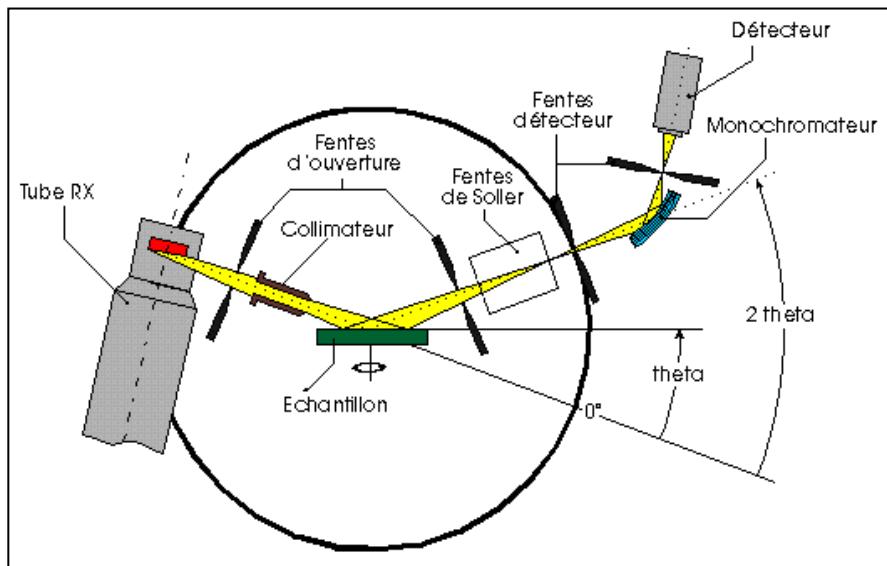


Figure 2. 9 Schéma du principe de diffraction des rayons X
Tirée de <http://www.etudes.ecp.fr/physique/illustrations/diffraction/animsite.htm>

La raie du cuivre utilisée comme référence est dénommée K_{∞} ($\lambda = 15,4056 \text{ \AA}$). Pour que la diffraction s'effectue, deux conditions sont nécessaires :

- 1) Existence d'une cristallinité dans le matériau;
- 2) Les conditions de Bragg doivent être respectées, plus précisément (figure 2.10)

$$2d_{hkl} = \lambda / \sin\theta \quad (2.2)$$

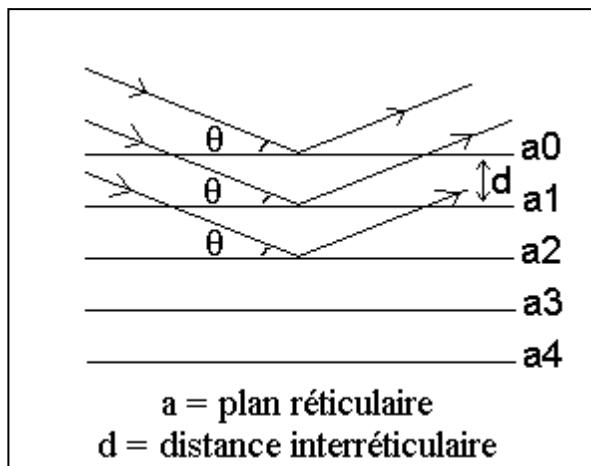


Figure 2. 10 Principe de la loi de Bragg

Où,

λ : représente la longueur d'onde des rayons X.

θ : représente l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon.

Lorsque le polymère est parfaitement cristallin, le pic est bien aigu avec une intensité élevée.

Pour un polymère totalement amorphe, une bosse apparaît avec une très grande largeur (Ronkart N., Blecker S. et al. 1999) (Figure 2.11). Pour un polymère semi cristallin on obtient, une superposition des pics aigus et de la bosse amorphe (Figure 2.12) (Yao 1989).

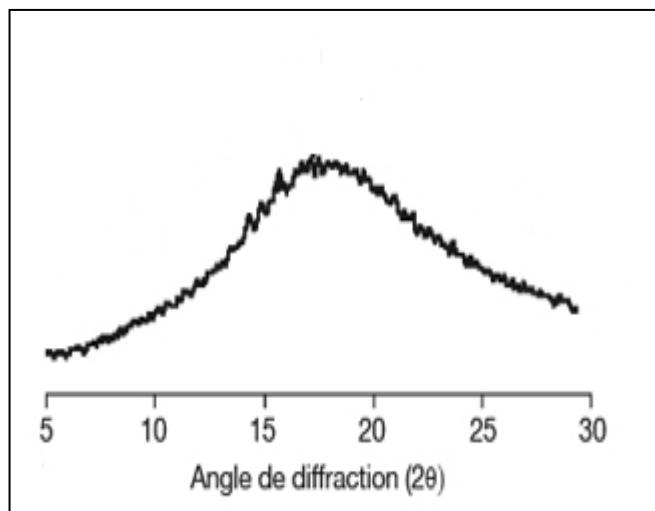


Figure 2.11 Diffraction des rayons X d'un polymère amorphe
Tirée de Ronkart (1999)

Le traitement de ces diffractogrammes présentant les spectres obtenus fait correspondre les distances interréticulaires aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique.

Le taux de cristallinité des polymères semi-cristallins peut alors être déterminé à partir de la relation suivante:

$$X_c = S_c / (S_a + S_c) \quad (2.3)$$

Où,

S_c : surface du pic cristallin.

S_a : surface de la bosse amorphe.

Ces surfaces sont déterminées à partir de la déconvolution des pics cristallins et de la bosse amorphe comme le montre la figure 2.12. Dans notre étude la courbe de la bosse amorphe est tracée par le logiciel MATLAB.

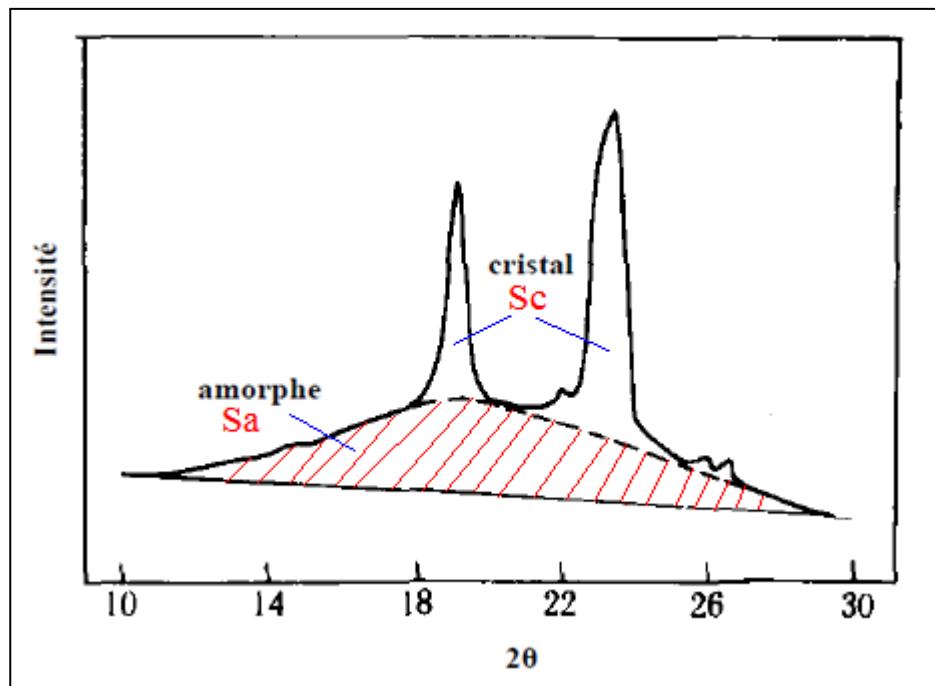


Figure 2.12 Diffraction des rayons X d'un polymère semi cristallin
Tirée de Yao (1989)

Les pics de diffraction sont théoriquement infiniment minces lorsque le cristal a des dimensions infinies. L'élargissement des raies en dehors de la raie de référence, peut être attribué à une modification des dimensions des crystallites. L'ordre de grandeur de la dimension L du cristal peut être déterminé par la formule de Scherrer (Solarski 2006) :

$$L = 0,9\lambda / \Delta(2\theta) \cos 2\theta \quad (2.4)$$

avec :

λ : longueur du rayonnement utilisé.

$\Delta(2\theta)$: Largeur à mi-hauteur.

Dans notre étude, des diffractogrammes aux rayons X des échantillons ont été enregistrés avec un diffractomètre PANalytical. L'angle 2θ couvert est compris entre 5 et 35°.

2.7 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la morphologie des surfaces. Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'une colonne dont le rôle est de mettre en forme le faisceau d'électrons grâce à des lentilles électromagnétiques (figure 2.13). Les interactions entre les électrons et l'échantillon créent des ionisations au niveau de la surface de l'échantillon. Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon (électrons secondaires) et collectés par un détecteur. La quantité d'électrons émise est liée à la morphologie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition.

En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface pixel par pixel dont la valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires.

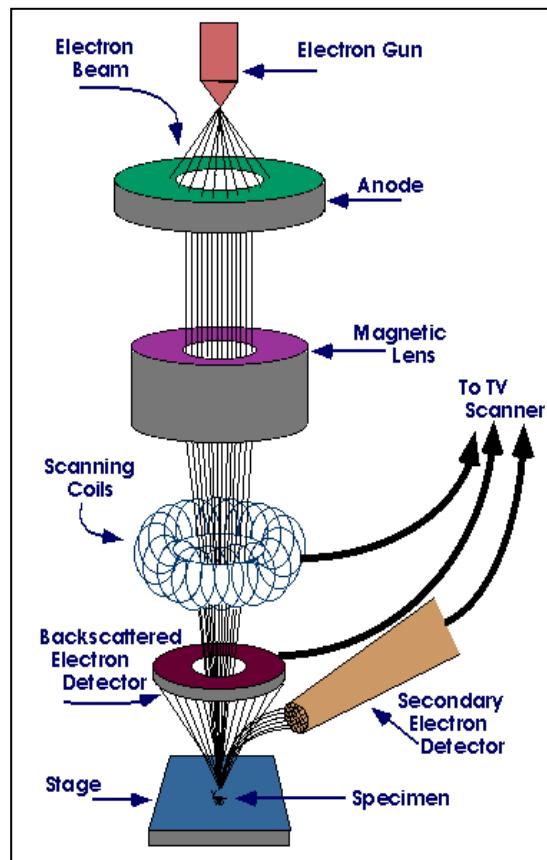


Figure 2.13 Principe de fonctionnement d'un MEB
Tirée de <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>

Pour l'observation au MEB, les échantillons ont été métallisés en appliquant une couche en or de quelques nanomètres, à l'aide d'un pulvérisateur sous vide secondaire, permettant un dépôt d'épaisseur homogène contrôlée sur toute la surface des échantillons. Une tension d'accélération de 15 kV a été appliquée, qui a été diminuée dans quelques cas jusqu'à 3 kV pour éviter les effets de champs sur les échantillons. Une distance de travail de 5 mm a été maintenue dans la plupart des observations.

Nous avons aussi utilisé une nouvelle génération de MEB dite « MEB à haute résolution », pour éviter les problèmes d'endommagement et de chargement afin d'avoir une meilleure résolution de la surface des fibres.

2.8 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est devenu un instrument d'analyse de surfaces de plus en plus performant, capable de donner des informations concernant certaines propriétés physiques des surfaces dans la mesure où sa pointe-sonde est sensible à différents types de forces pouvant varier de 10^{-6} à 10^{-12} N (figure 2.14)(Dusciac 2008).

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur les interactions entre l'échantillon et une pointe placée sur un microlevier flexible de faible masse (la constante de raideur entre $k \approx 0,1$ et 1N/m). La pointe (généralement en nitrure de silicium Si_3N_4) balaie la surface point par point et ligne par ligne pour donner des informations de l'échantillon.

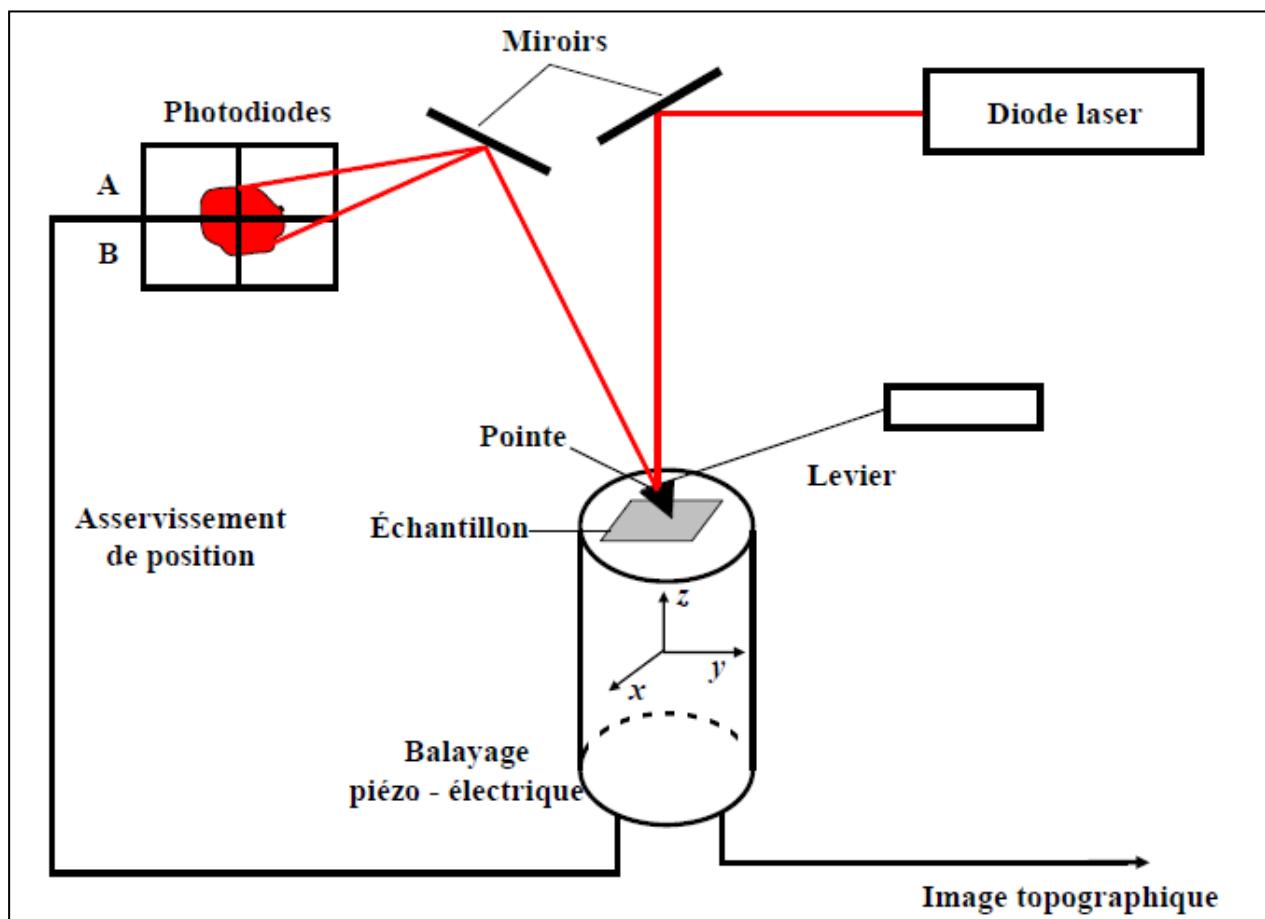


Figure 2.14 Principe de fonctionnement de l'AFM
Tirée de Dusciac (2008)

Les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon sont la résultante des forces électrostatiques attractives et répulsives qui agissent entre les atomes. Les forces attractives cette attraction sont très faible (forces de Van der Waals), décroissent rapidement à quelques nanomètres et les forces répulsives s'exercent quand les atomes entrent en contact. Quand la pointe parcourt la surface à étudier, des interactions vont avoir lieu entre les atomes de la pointe et l'échantillon. En mesurant la déflexion du bras de microlevier, on obtient une mesure de la force pointe-échantillon. Cette déflexion est mesurée à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par un miroir solidaire du bras de microlevier. Un système de rétrocontrôle maintient constante la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon, ce qui permet de fournir une image à très haute résolution du profil de la surface analysé.

Grace à cette technique on obtient de plusieurs informations sur l'échantillon étudié comme la morphologie, la rigidité, la rugosité, les propriétés viscoélastiques...

Dans notre étude nous avons utilisé un microscope à force atomique de marque Veeco. Il s'agit d'un Nanoscope IIIA multimode avec un piézoélectrique de type J. L'appareil est placée sur une table en marbre équipée d'un système de coussin d'air. Pour le repérage préliminaire de la zone de l'échantillon à analyser, l'appareil est équipée d'un système optique et d'une caméra permettant d'avoir un champ de vision allant jusqu'à 800 µm. Ce système permet de visualiser la surface et la pointe.

L'échantillon est posé directement sur le tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l'échantillon en trois directions X, Y et Z. Ce tube a un déplacement d'environ 125 µm suivant X et Y et au maximum de 5 µm suivant Z.

Dans notre étude, nous nous intéressons à mesurer l'indice de rugosité ou le "RMS" (Root Mean Square) qui représente la déviation standard des valeurs de z dans une aire donnée. L'indice de rugosité (RMS) est calculé sur toute la surface étudiée par l'intermédiaire de l'équation mathématique suivante (2.5) :

$$\text{RMS} = R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.5)$$

Z_{ave} : valeur moyenne en z

Z_i : valeur considérée

N : nombre total de points

Pour obtenir des valeurs reproductibles et comparables, la taille des images utilisée a été fixée à 1*1µm. Pour chaque temps de vieillissement, une valeur moyenne est effectuée à partir de quatre images au moins.

2.9 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse et de quantification des phénomènes thermiques. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de flux de chaleur échangé entre un échantillon à analyser et une référence en faisant varier la température du four (figure 2.15).

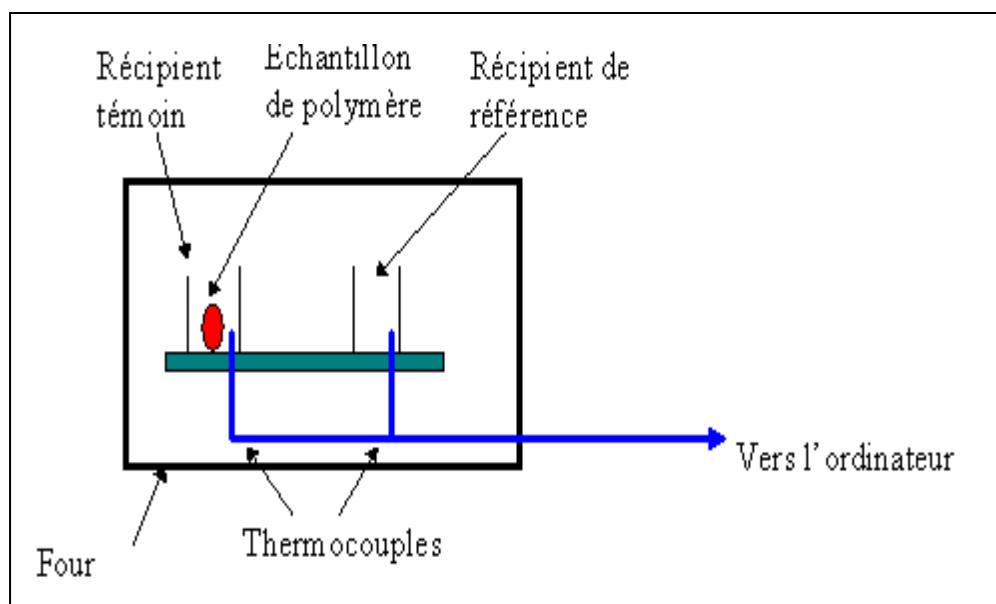


Figure 2.15 Principe de fonctionnement de DSC
Tirée de <http://pslc.ws/french/dsc.htm>

L'exploitation des résultats de mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température.

Les changements de phase observés dans un thermogramme sont des processus endothermique ou exothermiques, c'est à dire qu'ils produisent respectivement une absorption ou un dégagement de chaleur. Dans le cas de polymères cristallins ou semi-cristallins le thermogramme ressemble à celui de la figure 2.16; on observe trois transitions de phase : les transitions vitreuses, les cristallisations et les fusions. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion.

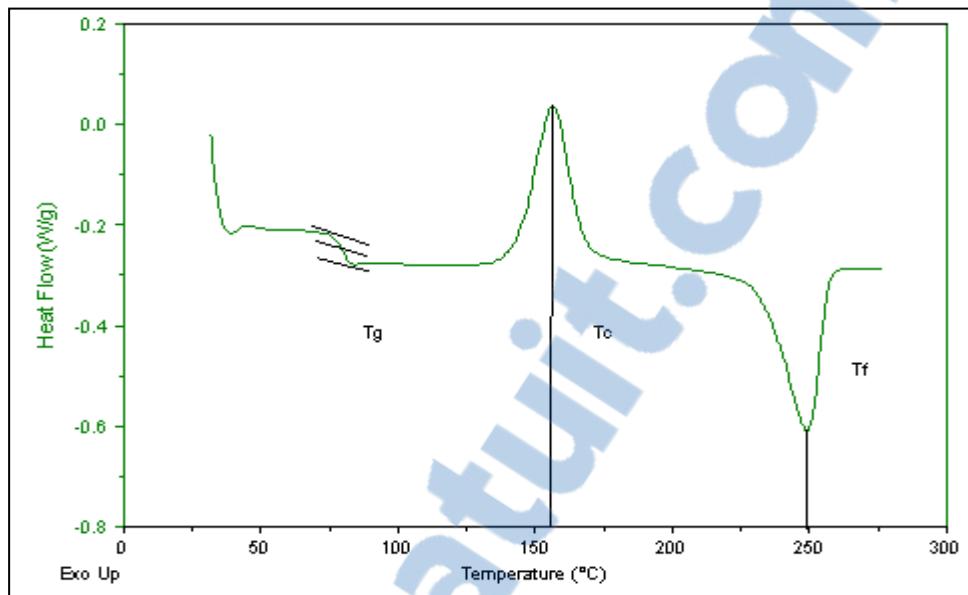


Figure 2.16 Variation de l'enthalpie en fonction de la température pour PET
Tirée de <http://pslc.ws/french/dsc.htm>

Pour notre étude, l'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil Perkin-Elmer Dsc-7 sous flux d'azote ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 400°C .

La cristallinité du PTFE a été déterminée à partir de l'équation :

$$X_c = (\Delta H / \Delta H^\circ) \times 100\% \quad (2.6)$$

Avec ΔH l'enthalpie de fusion du PTFE et ΔH° est l'enthalpie de fusion du PTFE de cristallinité 100% ($\Delta H^\circ = 69 \text{ J/g}$) (Xinmin, Jianchunn et al. 2005).

2.10 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé. Ces radiations ont des fréquences (nombres d'onde) dans le domaine de

l'infrarouge moyen, comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 μm). Lorsque la fréquence du faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement, et on enregistrera une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi. La géométrie et les symétries de la molécule détermine les modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption qui caractérisent les liaisons chimiques dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. En conséquence, un matériau de composition chimique et de structure donnée sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption permettant de l'identifier.

Pour notre étude, l'analyse IR des fibres a été réalisée par ATR (Réflexion Totale Atténuée). Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (dans notre cas, le Germanium) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau infrarouge circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit alors des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR, on travaille donc au-delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde « évanescante », émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui « produit » le spectre infrarouge observé.

Pour les analyses réalisées dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un spectromètre *THERMO Nicolet* couplé à un dispositif μ -ATR. Les spectres ont été enregistrés et traités par le logiciel *Omnic 6.1*. Les essais ont été réalisés à l'échelle de la mèche et répétés trois fois par échantillon.

CHAPITRE 3

EFFET DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LA MEMBRANE E-PTFE/NOMEX®

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur la membrane e-PTFE/Nomex®. La première partie est consacrée à l'effet thermique sur la perméabilité à la vapeur d'eau. La deuxième partie porte sur l'effet du vieillissement sur deux propriétés mécaniques: la résistance à la déchirure et à la traction. Des résultats d'analyse de la morphologie des fibres par le MEB et l'AFM seront également présentés.

La troisième partie présente l'évolution des propriétés physico-chimiques et les modifications chimiques au cours du vieillissement, observées essentiellement par spectroscopie infrarouge, par diffraction de rayons X et par DSC. La quatrième partie s'intéressera à la modélisation du vieillissement thermique.

3.2 Effet du vieillissement thermique sur la perméabilité à la vapeur d'eau

Les résultats des mesures de la perméabilité de la membrane à la vapeur d'eau sont représentés en fonction du temps de vieillissement pour quatre températures de vieillissement: 190, 220, 275 et 320°C (voir Figure 3.1).

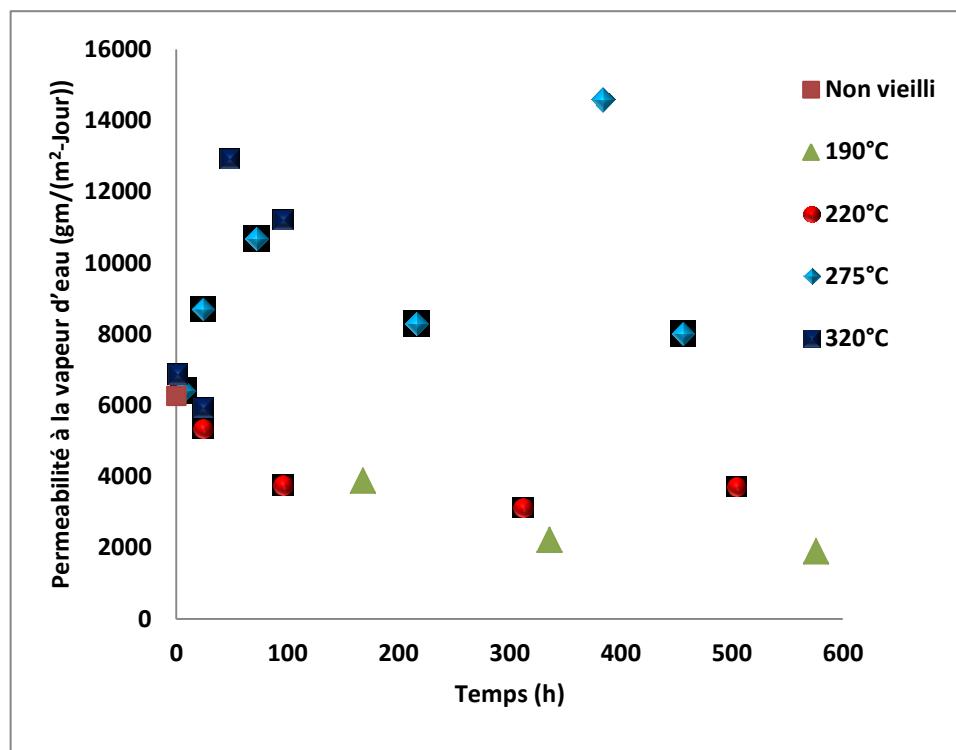


Figure 3.1 Évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la température et de la durée du vieillissement

Dans le cas du vieillissement à 190°C, on observe une diminution de la perméabilité avec le temps du vieillissement. Elle ne conserve qu'environ 30% de sa valeur initiale après 24 jours d'exposition. Même si la méthode d'essai est différente de la méthode utilisée dans les normes des vêtements de protection pour les pompiers (Canadian General Standard Board 1999), il est fort possible qu'une telle réduction de la perméabilité diminue les performances de la membrane au dessous de la limite d'exigence pour les membranes humidifuges des vêtements de pompiers (Canadian General Standard Board 2001).

Le vieillissement à 220°C génère un effet semblable au niveau de la réduction de la perméabilité de la membrane à la vapeur d'eau. Toutefois, le taux de baisse initiale semble être plus élevé lors du vieillissement à 220°C que pour celui à 190°C. Les deux séries de données se croisent au bout de 10-12 jours de vieillissement, et on peut observer ensuite un palier suivi d'une très légère augmentation dans les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau pour 220°C.

Un comportement totalement inverse a été observé pour le cas des deux plus hautes températures de vieillissement, 275 et 320°C, qui sont situées au-dessus de la température maximale d'utilisation continue de 260°C du e-PTFE (Bourbigot and Flambard 2002). Pour ces températures, nous avons observé une augmentation importante et rapide de la perméabilité à la vapeur d'eau suite au vieillissement, avec une dispersion beaucoup plus grande dans les points de données. Toutefois, si le taux de transmission de la vapeur d'eau ne peut être défini comme un critère de limite inférieure dans les normes des vêtements de pompier (Canadian General Standard Board 2001), de telles valeurs élevées de la perméabilité de la membrane humidifuge pourraient mener à d'autres problèmes, par exemple une sensibilité plus élevée à la pénétration de l'eau.

Afin d'étudier ce phénomène, le côté de la membrane e-PTFE a été analysé à l'aide du MEB. La figure 3 montre des exemples typiques d'images obtenues sur des échantillons vieillis à une température de 190°C pendant 7 et 24 jours. Par comparaison avec la figure 3.2a, qui montre la surface d'un échantillon non vieilli, on peut observer une fermeture progressive des pores du e-PTFE avec le temps du vieillissement. La diminution observée de la perméabilité à la vapeur d'eau après vieillissement à 190 et 220°C peut donc être attribuée à la réduction progressive de la taille et du nombre des pores de la membrane humidifuge.

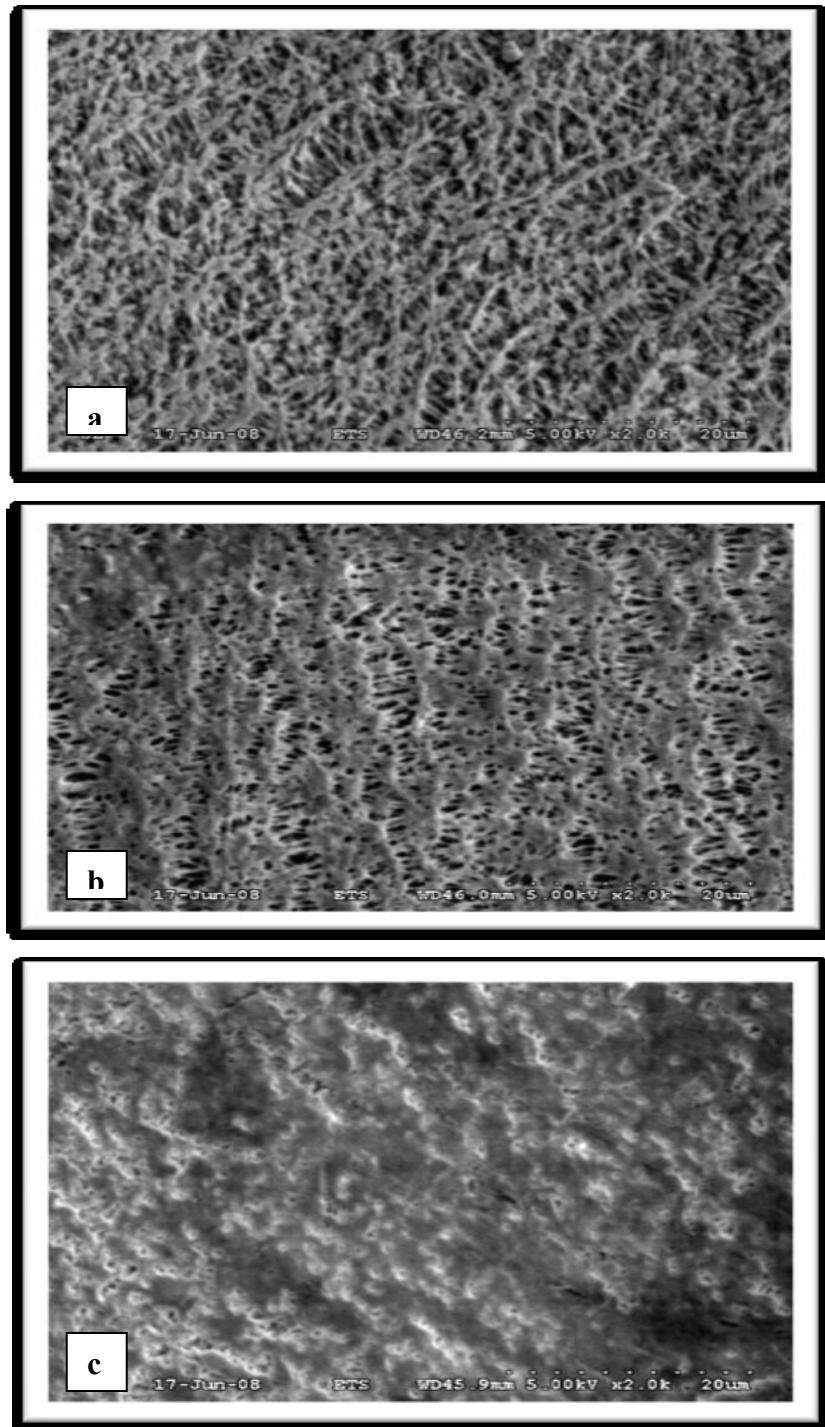


Figure 3.2 Images MEB du e-PTFE non vieilli (a) et vieilli à 190°C pendant 7 jours (b) et 24 jours (c)

La présence d'une couche de polyuréthane sur le e-PTFE pourrait contribuer également à la fermeture des pores de transpiration. Une analyse a été faite par ATR-FTIR pour la détermination de l'évolution de la composition chimique du e-PTFE (coté e-PTFE après délamination à la main) au cours de son vieillissement thermique à 320°C (Figure 3.3).

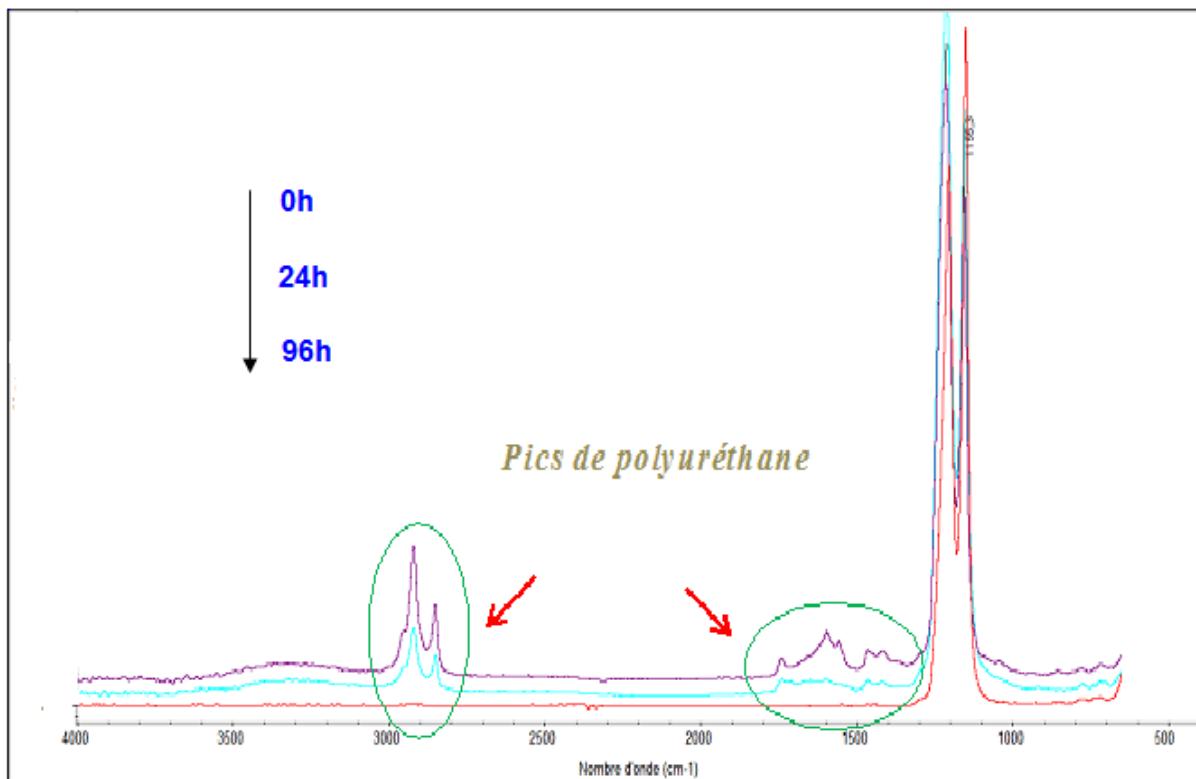


Figure 3.3 Spectre FTIR de la couche de e-PTFE avant et après le vieillissement à 320°C pendant 24 heures et 96 heures

Pour l'échantillon non vieilli, en plus des pics caractéristiques du e-PTFE entre 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , on note la présence d'autres pics entre 2800-3000 cm^{-1} et 1300-1800 cm^{-1} , qui, après vérification de la littérature (Trovati, Sanches et al. 2010), appartiennent au polyuréthane qui est utilisé pour réduire les effets de la contamination et pour assurer le laminage du Nomex® et du e-PTFE.

Après vieillissement, on note la disparition des pics IR attribués au polyuréthane. Ceci peut être expliqué par la dégradation thermique (calcination ou pyrolyse) de cette couche à 320°C.

Précisons que la température de dégradation du polyuréthane est d'environ 200°C (Trovati, Sanches et al. 2010).

Comme cette couche de polyuréthane se dégrade à des températures bien inférieures à celles des deux couches constituantes de la membrane, à savoir le e-PTFE et le Nomex®, donc le polyuréthane perd sa consistance et devient friable c'est-à-dire qu'il y a des petits morceaux de quelques microns qui se décollent et qui viendraient boucher les micropores de la couche e-PTFE. Ceci pourrait être à la source de la fermeture des pores de la couche e-PTFE décrite dans la section 3.2 et illustré à la figure 3.2 et qui provoque une réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau à des températures $\leq 220^{\circ}\text{C}$.

Dans le cas des échantillons vieillis à des températures supérieures à 260°C, les images MEB montrent la formation de fissures et de trous dans l'e-PTFE laminé (voir figure. 3.4). Leur taille semble augmenter avec le temps du vieillissement. Ces grands changements dans la membrane humidifuge expliquent les augmentations de la perméabilité à la vapeur d'eau enregistrées dans les vieillissements à des températures de 275 et 320°C (figure 3.1). On peut également observer que l'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des échantillons exposés à ces températures commence très rapidement après le début du vieillissement, c'est à dire en moins d'une heure. Une longue durée d'exposition à ces températures élevées en opération est tout à fait improbable. Cependant, la possibilité existe que, durant leur vie en service les vêtements de protection de pompiers puissent subir ce type de dommages impliquant une réduction importante de leurs performances, soit à la suite d'une seule exposition à des températures élevées ou plus probablement due à l'effet d'événements successifs.

Enfin, la présence d'un palier dans la perméabilité à la vapeur d'eau qui re-augmente légèrement après 15 jours à 220°C (figure3.1) peut indiquer la présence de deux phénomènes concurrents à cette température de vieillissement: la fermeture des pores et la formation de fissures/trous. Cela pourrait aussi expliquer pourquoi les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau correspondant aux plus longs temps de vieillissement à 190°C sont situées au-dessous de celles enregistrées avec le vieillissement à 220°C.

Il est important de noter que ni la fermeture des pores, ni la formation de fissures ne peuvent être détectées à l'œil nu. Or, l'inspection visuelle est généralement le seul moyen disponible aux services d'incendies pour évaluer l'état de leurs équipements de protection, ce qui soulève de grandes inquiétudes concernant la sécurité des sapeurs-pompiers.

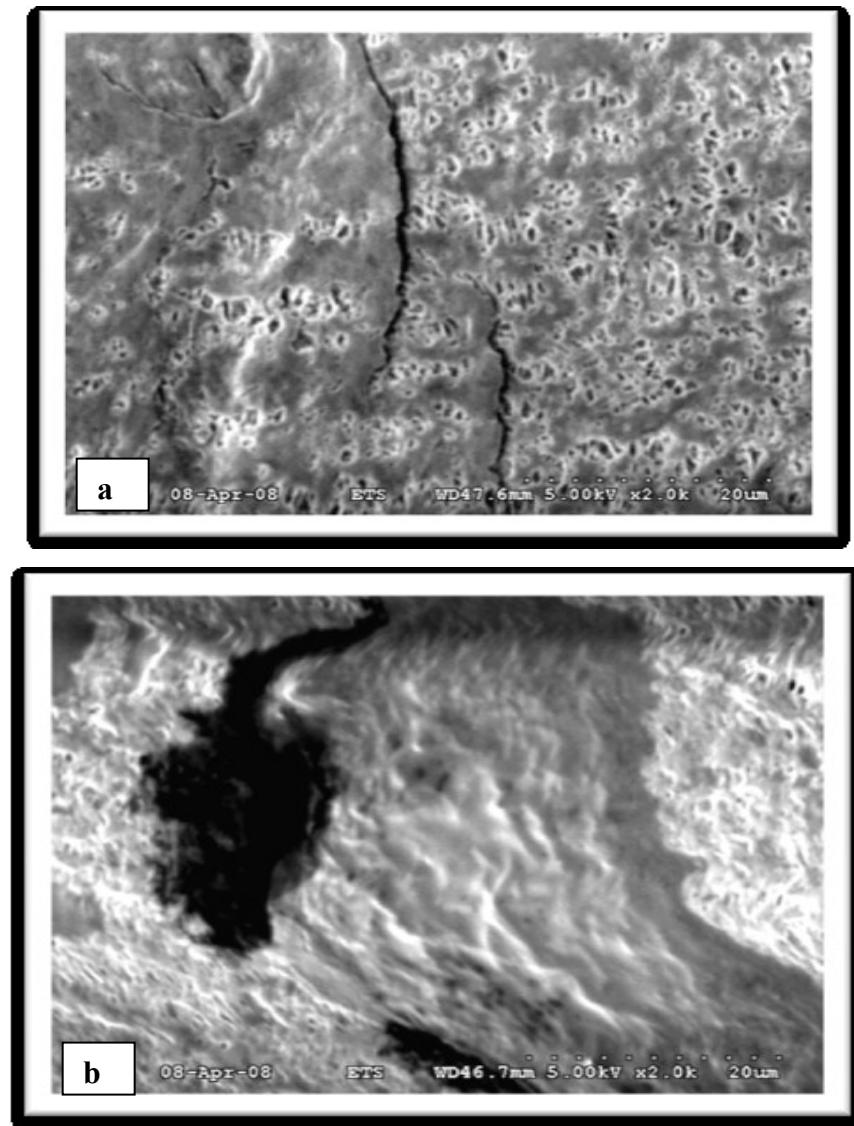


Figure 3.4 Images MEB du e-PTFE vieilli à 275°C pendant 9 jours (a) et 16 jours (b)

3.3 Effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques

La couche de e-PTFE est laminée sur un tissu du Nomex® afin d'en augmenter la résistance mécanique. La couche de e-PTFE a une épaisseur très faible (0,05 mm) par rapport au tissu de Nomex® (0,28 mm) (voir Figure 3.5).

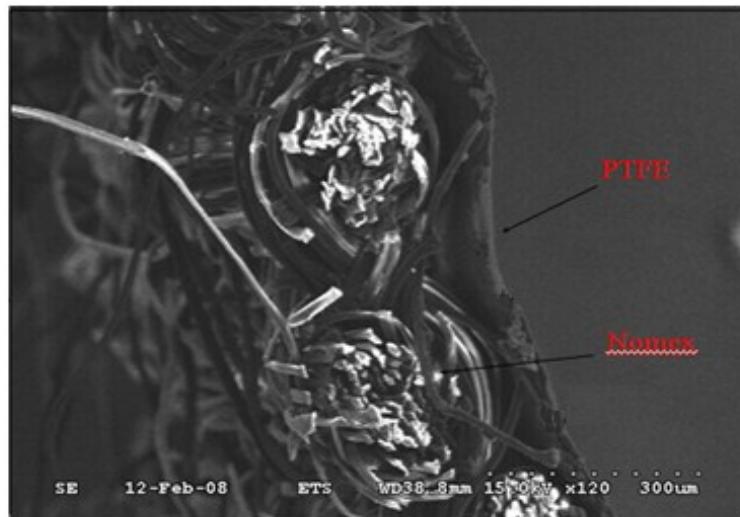


Figure 3.5 Image MEB de la membrane e-PTFE/Nomex®

Des tests mécaniques (force de traction et de déchirure) ont été effectués sur des couches de e-PTFE, tissu de Nomex® et sur la membrane e-PTFE/Nomex®. Les résultats des mesures sont montrés dans le tableau 3.1. On observe des valeurs très élevées de la force de traction et de la déchirure de tissu Nomex par rapport à la couche de e-PTFE.

Tableau 3.1 Les valeurs de la force de traction et à la déchirure du Nomex, du e-PTFE et de la membrane e-PTFE/Nomex®

| | e-PTFE (e = 0,05 mm) | Nomex® (e = 0,28 mm) | e-PTFE/Nomex® (e = 0,33 mm) |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Force de traction (N) | 5,58 | 106,82 | 121,94 |
| Force de déchirure (N) | 10,28 | 32,97 | 50,025 |

3.3.1 Résistance à la traction

La figure 3.6 présente un exemple de courbes de contrainte-déformation obtenues pour différents temps de vieillissement à 320°C. Les données de l'échantillon e-PTFE/Nomex® non vieilli sont également incluses. On observe un comportement en deux régions: par analogie avec ce que Serwatka et al. (Serwatka, Bruniaux et al. 2006) ont proposé pour les fils textiles, une région initiale de pré-tension qui est associée à un réarrangement et un alignement des fils et des fibres en leur sein jusqu'au moment où elle se trouve toute tendue. Un point d'inflexion sur les courbes indique un changement de comportement lié à l'assouplissement. Dans cette région les fils et les fibres tendus sont bloqués et des contraintes plus importantes sont nécessaires pour provoquer la déformation et la rupture de la membrane. La rupture s'est produite avant une déformation plastique importante des fils.

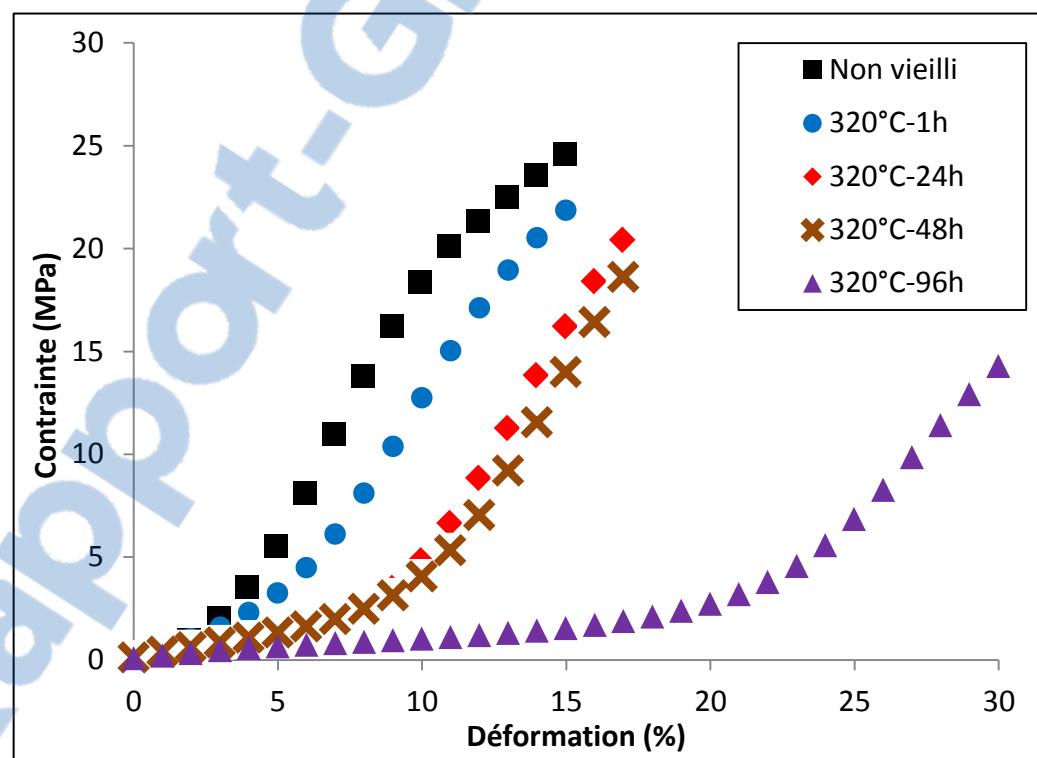


Figure 3.6 Exemple des courbes contrainte-déformation d'un échantillon e-PTFE/Nomex® vieilli à 320°C

Il peut être observé qu'un temps plus long du vieillissement induit une réduction importante du module de prétension et de la force de traction de la membrane ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture. En outre, la région de prétension dans les courbes contrainte-déformation s'étend avec le temps de vieillissement. Ceci est mis en évidence par le changement du point d'inflexion lors de l'augmentation de la durée du vieillissement. D'autre part, pour les expositions allant jusqu'à 48 heures, la pente de la partie élastique dans courbes contrainte-déformation ne semble pas être fortement affectée par le vieillissement.

Ce comportement pourrait être lié à la thermodégradation de la couche polyuréthane qui assurait le laminage entre les couches du Nomex® et le e-PTFE. En effet, la dégradation du PU causera une diminution de la force de cohésion comme le montre la figure 3.7, ce qui favorise la possibilité de glissement des fils les uns sur les autres et augmente la partie de prétension. Après le vieillissement, le comportement s'écarte progressivement de celui d'un tissu Nomex® laminé et se rapproche de celui d'un tissu brut non laminé comportant une étape de prétension lorsqu'il est soumis à une traction.

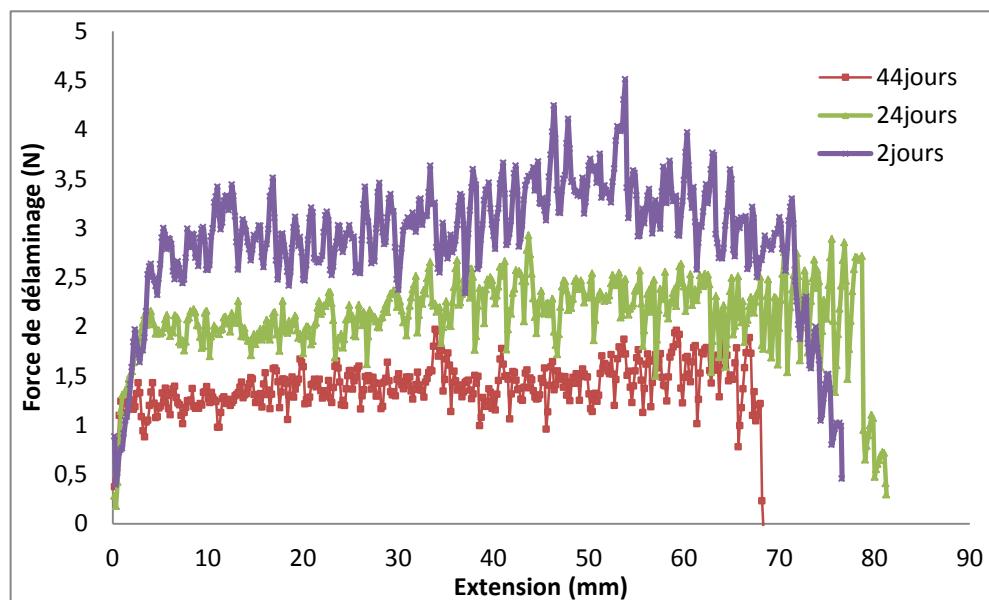


Figure 3.7 Évolution de la force de déclaminoage de la membrane e-PTFE/Nomex® après le vieillissement à 190°C aux différents temps

En conséquence, au cours de la première phase de l'essai de traction, qui correspond à la prétension des fils, la force de traction exercée sur les fibres parallèles à la direction de traction produit un réalignement de leur orientation. Et puisque la déformation nécessaire pour réaligner les fils dépend de la force d'adhésion entre le e-PTFE et le Nomex®, la première étape de prétension devrait augmenter avec le temps du vieillissement comme on l'observe dans la figure 3.6.

Une fois que la prétension de l'échantillon a été réalisée, c'est à dire pendant la phase de déformation élastique, on ne devrait plus observer aucune modification principale du module correspondant si les fils impliqués dans la déformation à la traction du tissu ont été complètement réalignées par l'étape de prétension. Un tel comportement semble caractériser les traitements de vieillissement plus courts réalisés à 320°C, c'est à dire avec des durées de vieillissement d'un maximum de 48 heures. D'autre part, si des processus autres que purement physiques surviennent pendant le vieillissement, c'est-à-dire une dégradation chimique, une diminution du second module, ainsi qu'un changement dans l'allongement à la rupture peuvent se produire comme on le voit dans la figure 3.6 pour le traitement du vieillissement pendant 96 heures.

La variation dans le module de prétension de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture en fonction du temps du vieillissement a été enregistrée pour les cinq températures de vieillissement (190, 220, 275, 300 et 320°C). Les courbes correspondantes sont données respectivement dans les figures 3.8, 3.9 et 3.10.

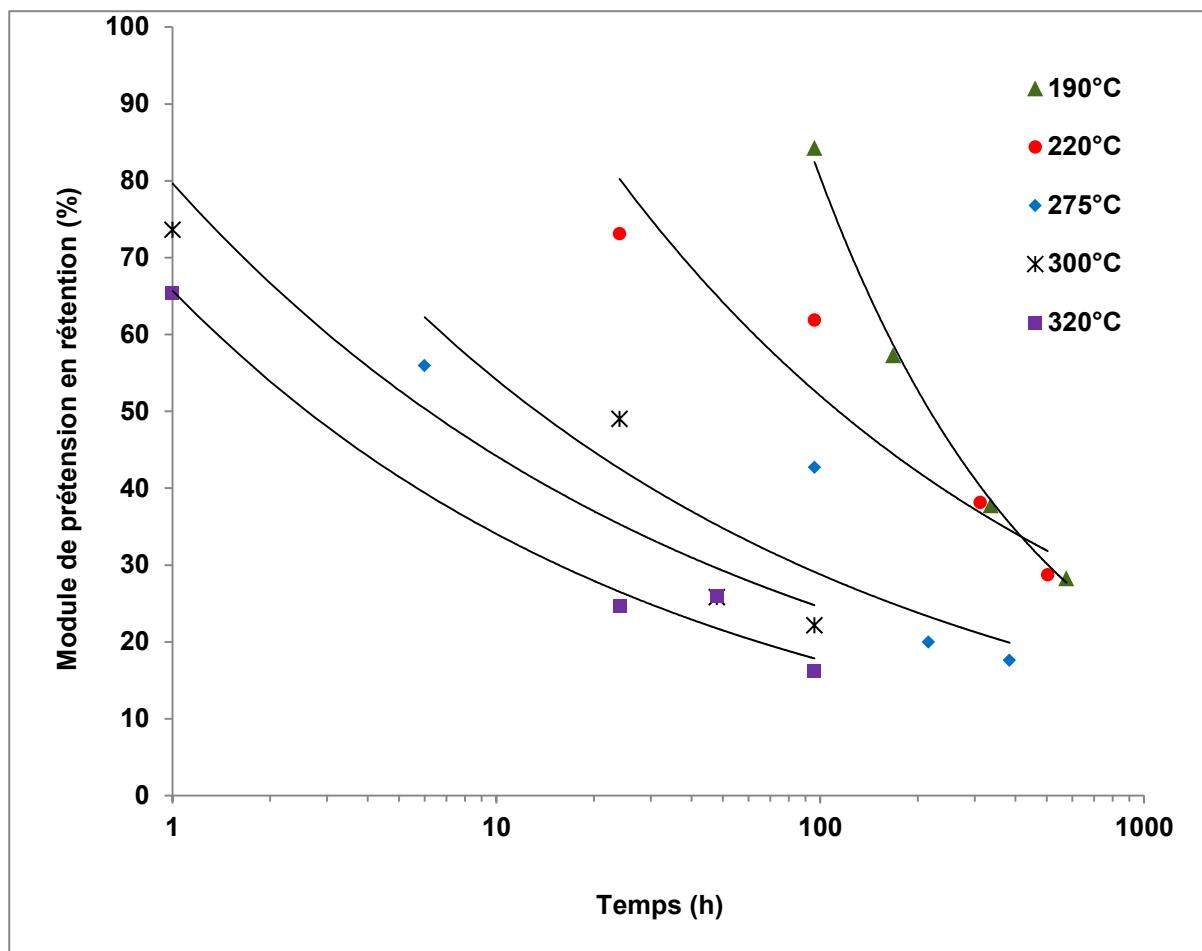


Figure 3.8 Évolution du module de pré-tension en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

Une diminution du module de pré-tension et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement et de la température a été observée. En particulier, le module de pré-tension a atteint moins de 30% de sa valeur initiale après 576 heures à 190°C, une température inférieure à la température de service des deux matériaux le Nomex® et le e-PTFE (Bourbigot and Flambard 2002). La réduction de la résistance à la traction en raison du vieillissement thermique est plus limitée mais toujours très importante. Dans le cas de l'allongement à la rupture, l'augmentation est restée plus faible que 40%, sauf pour le cas du vieillissement à 96 h à 320°C où la valeur de l'allongement à la rupture a presque doublé.

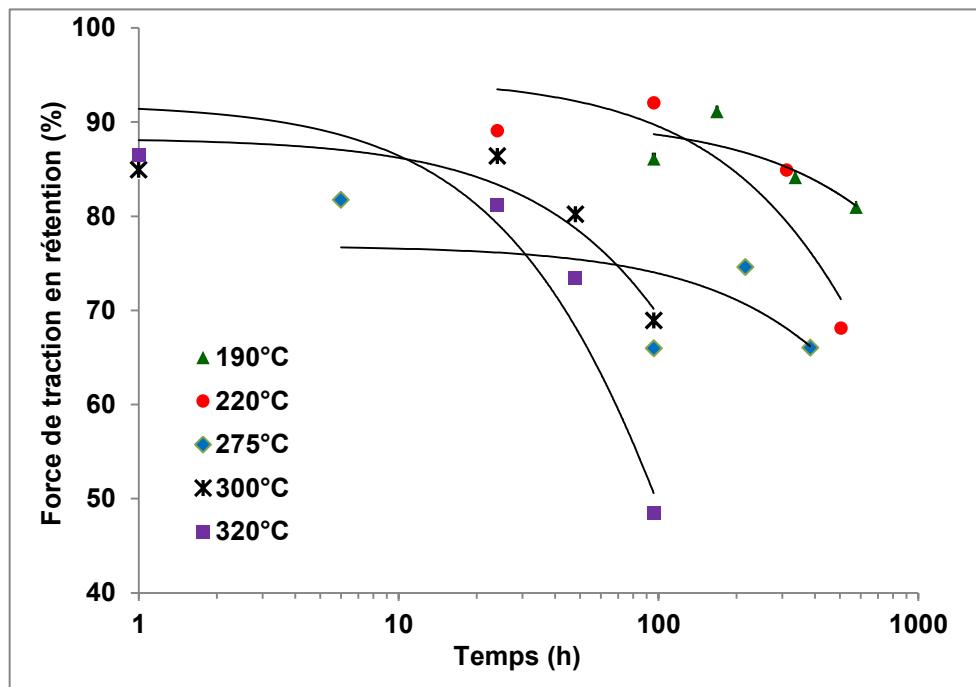


Figure 3.9 Évolution de la force de traction en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

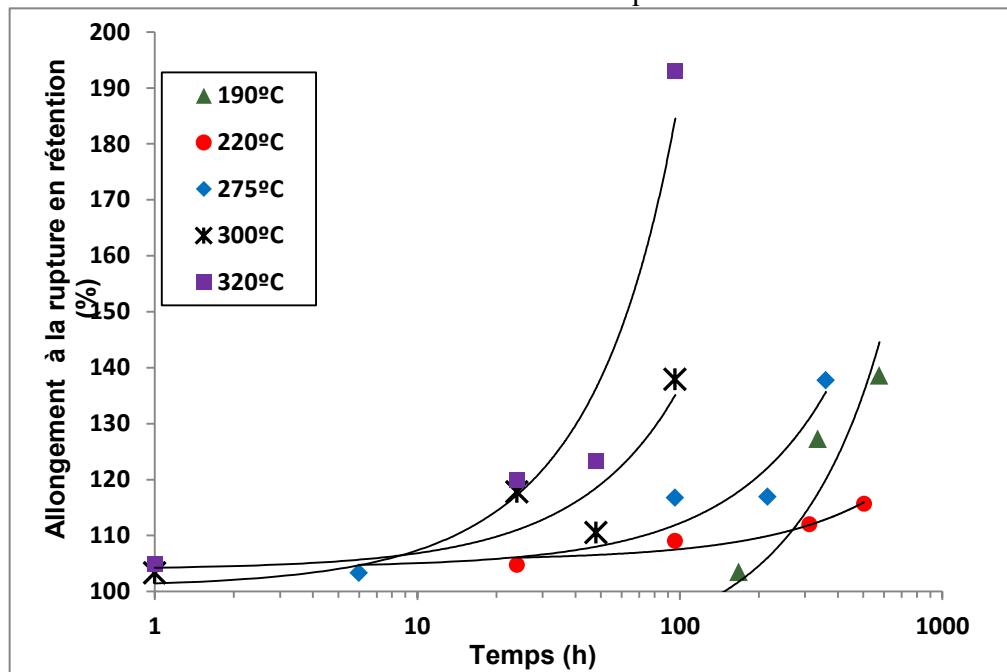


Figure 3.10 Évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

3.3.2 Force de déchirure

L'effet du vieillissement thermique sur le comportement de déchirure de la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® a été également étudié. La figure 3.11 présente des exemples de courbes de déchirures force-déplacement obtenues pour différents temps de vieillissement à 320°C. Les données pour un échantillon non vieilli sont également incluses. Une réduction de la force de déchirure avec l'augmentation du temps de vieillissement est observée tandis qu'aucun effet sur la longueur de déchirure n'est enregistré.

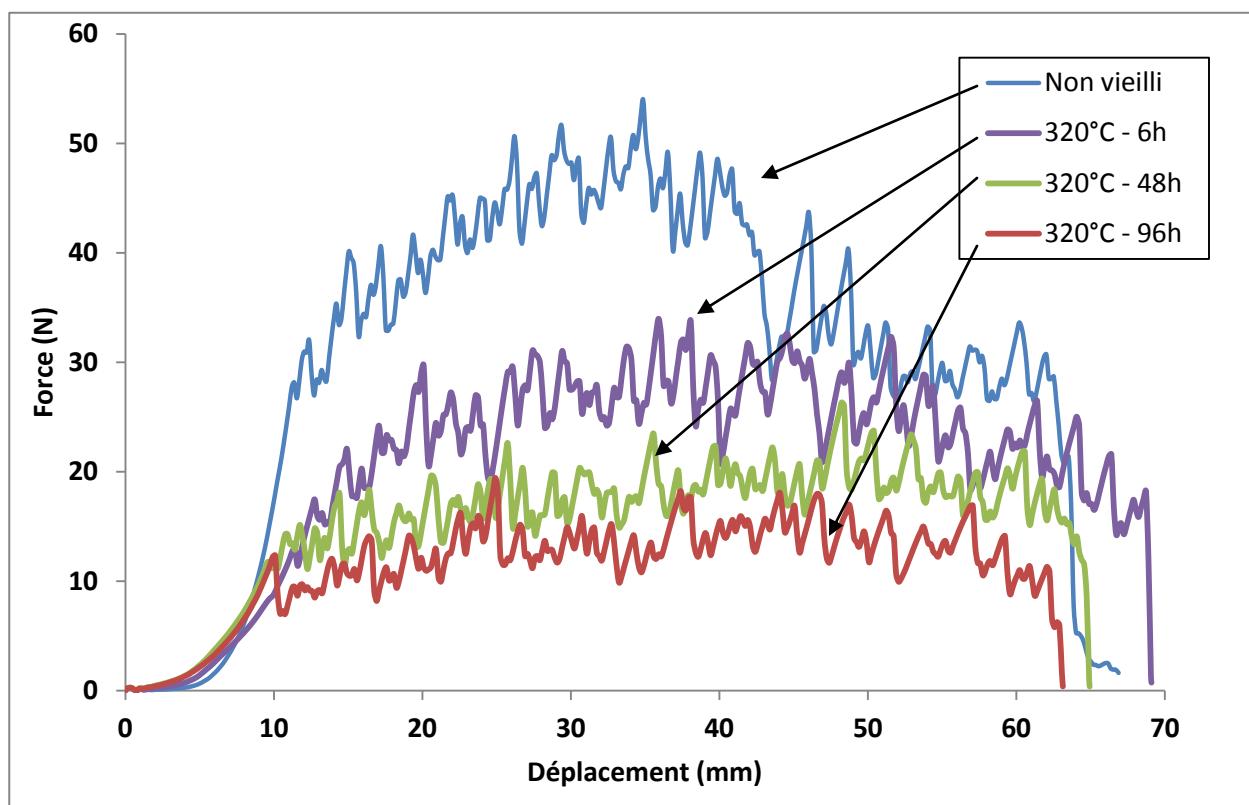


Figure 3.11 Exemples de courbes de déchirures force-déplacement obtenues pour différents temps de vieillissement à 320°C

La variation de la force de déchirure avec le temps du vieillissement pour différentes températures (190, 220, 275, 300 et 320°C) est montrée sur la figure 3.12.

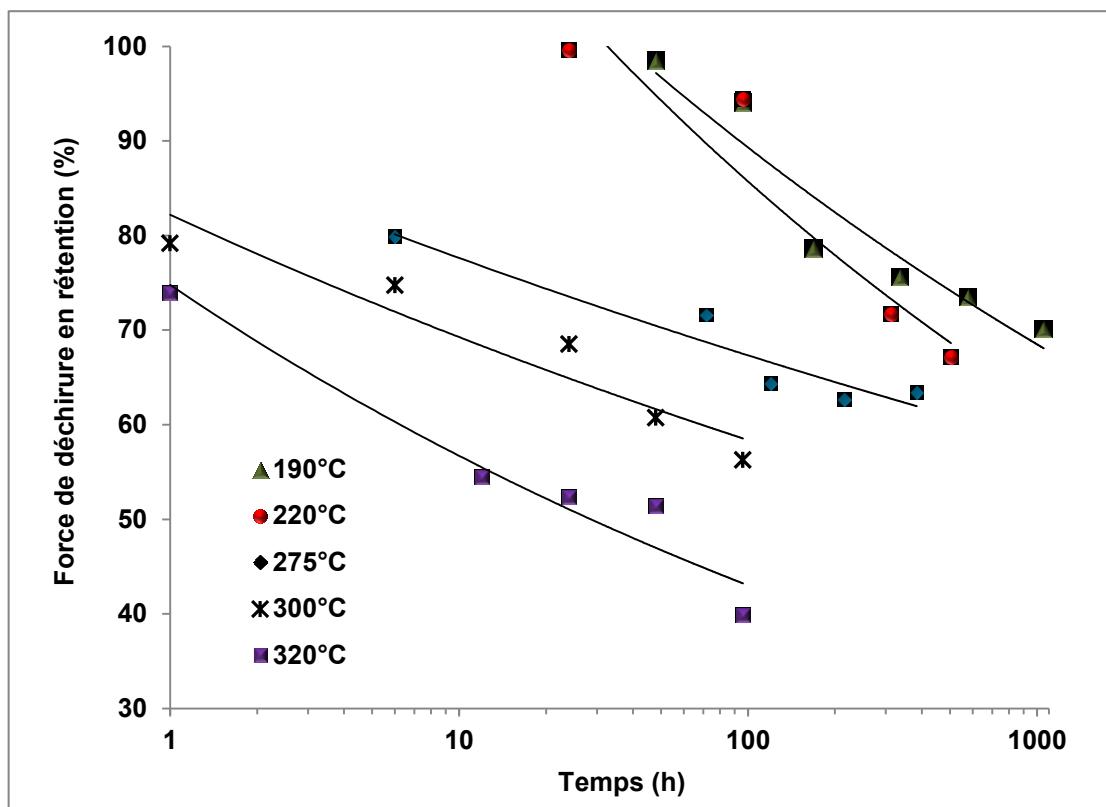


Figure 3.12 Évolution de la force de déchirure en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

On observe une diminution de la force de déchirure en fonction du temps de vieillissement et de la température. La perte de force de déchirure semble beaucoup moins sévère que ce qui a été observé pour le module de pré-tension (figure 3.8). Elle est beaucoup plus proche de l'échelle de la réduction observée dans la résistance à la traction. En effet, il a été démontré que la force de déchirure des tissus dans la configuration trapézoïdale peut être liée aux caractéristiques géométriques du matériau (Caiyuan, Dhingra et al. 1991).

Nous avons également étudié l'effet du vieillissement thermique sur un tissu de Nomex® non laminé. Les résultats de la force de déchirure en fonction du temps de vieillissement et de la température sont affichés sur la figure 3.13. Les valeurs de la force de déchirure pour le tissu Nomex® semblent être légèrement inférieures à celles correspondant à la membrane e-PTFE/Nomex®. Or, il a été montré que les enduits sur un tissu limitent le glissement des fils

textiles pendant la déchirure (Keighley 1985). Cet effet peut donc être attribué à la contribution de la couche laminée du e-PTFE laminé, qui a une température de service supérieure au Nomex® (Bourbigot and Flambard 2002).

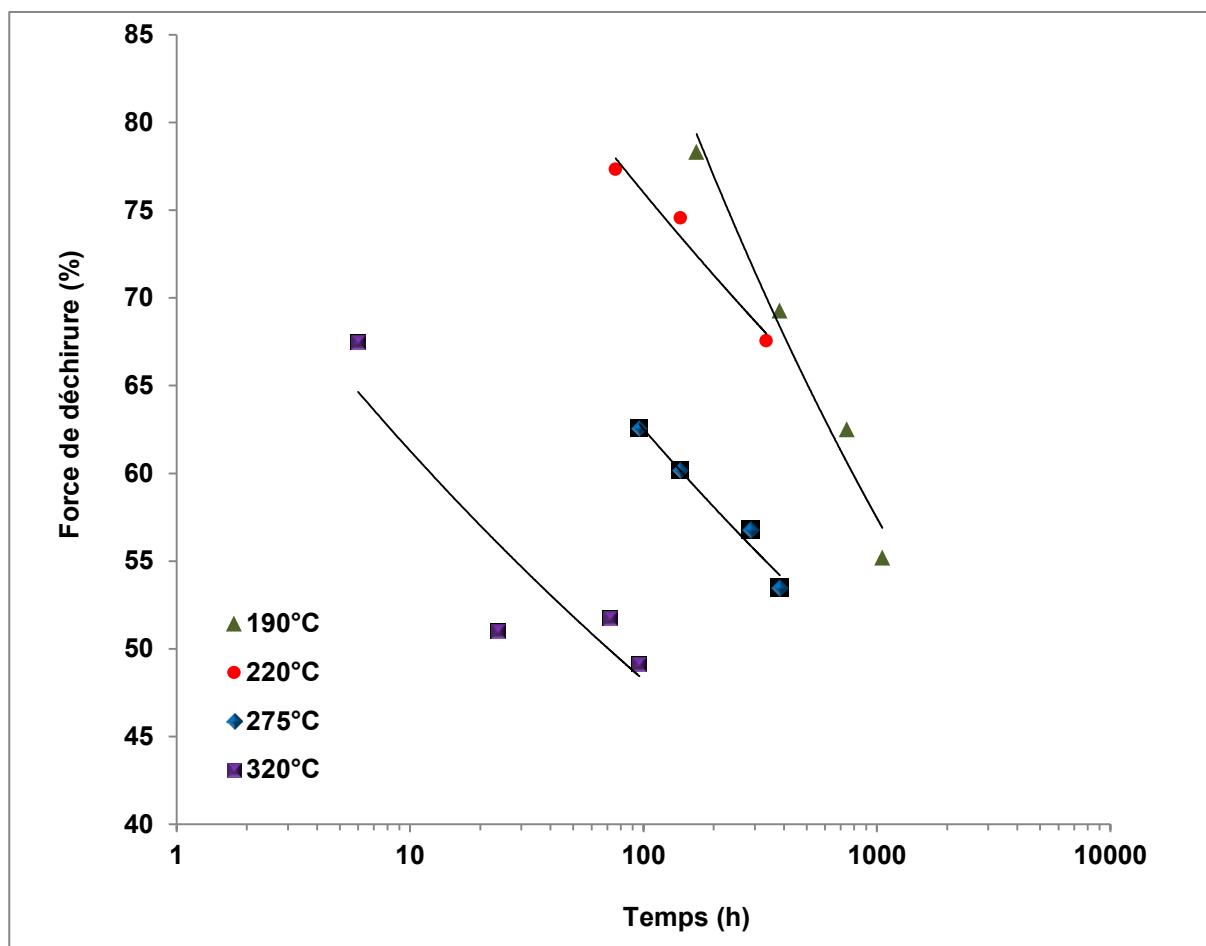


Figure 3.13 Évolution de la force de déchirure de tissu de Nomex® en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

Le vieillissement thermique, même à une température inférieure aux températures de service des deux composants de la membrane, semble donc avoir un effet important sur la force de déchirure de la membrane humidifuge. Par conséquent, même si aucune comparaison directe avec les exigences incluses dans les normes de matériaux de protection pour les pompiers ne peut être faite en raison de la différence dans les méthodes utilisées, il est possible que le niveau de performance affiché par les vêtements de protection devienne inférieur au critère de 22N

spécifié pour les membranes d'humidité dans la norme NFPA 1971(National Fire Protection Association 2006) en raison du vieillissement thermique en service.

3.4 Analyse des propriétés physico-chimiques et morphologique

Les pertes élevées au niveau des propriétés mécaniques peuvent être associées à une dégradation chimique dans le réseau moléculaire. Il existe généralement trois réactions principales qui peuvent avoir lieu pendant le vieillissement thermique des polymères : la scission des chaînes, la réticulation et la dépolymérisation des chaînes. Bien que n'importe laquelle puisse se produire à un certain stade au cours du vieillissement, c'est la scission des chaînes qui constitue généralement la réaction prépondérante.

Il est bon à noter que la probabilité d'un polymère donné de subir une scission des chaînes dépend de la nature des liaisons chimiques constitutives et de leurs énergies.

3.4.1 Analyse de la composition chimique par FTIR

Pour suivre l'évolution de la structure chimique de la membrane e-PTFE/Nomex®, nous avons effectué une étude par ATR-FTIR. Cette technique permet d'analyser la surface du polymère (de l'ordre de quelques micromètres) et de fournir des informations sur la structure moléculaire du polymère étudié et sur son évolution après vieillissement.

La figure 3.14 représente le spectre IR d'une fibre de Nomex® non vieillie, enregistré par ATR.

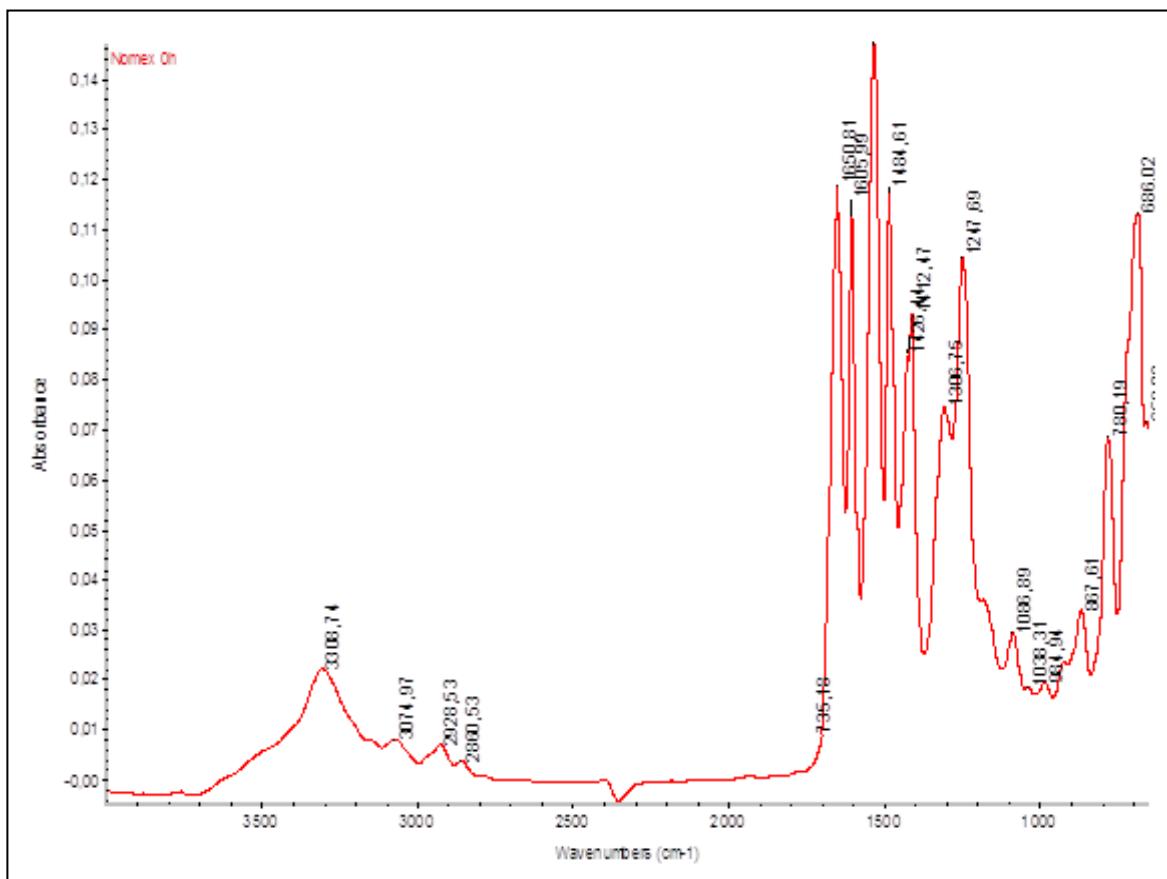


Figure 3.14 Spectre ATR d'une fibre non vieilli de Nomex®

La forme de ce spectre est similaire à ce qui a été rapporté dans la littérature (Villar-Rodil, Paredes et al. 2001b). Les attributions des principales bandes d'absorption IR du Nomex® de la figure 3.14 sont répertoriées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Les attributions des principales bandes d'absorption IR du Nomex®
(ν est la vibration de valence et δ vibration de déformation)

| Nombre d'onde (en cm^{-1}) | Attribution |
|--------------------------------------|---|
| 3308 | $\nu_{\text{N-H}}$ (amide II) |
| 3074 | $\nu_{\text{C-H}}$ composé insaturé |
| 2928 | $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique |
| 2860 | |
| 1650 | $\nu_{\text{C-O}}$ amide I |
| 1605 | $\nu_{\text{C-C}}$ aromatique |
| 1533 | $\delta_{\text{N-H}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ (C-N-H : bande amide II) |
| 1484 | δ_{CH_2} cisaillement |
| 1306 | $\nu_{\text{C-N}}$ aromatique |
| 1247 | $\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ (amide III) |

Les spectres infrarouges obtenus pour le Nomex® non vieilli et vieillis dans un four à convection à 275°C pendant deux durées différentes (96 et 384 h) sont représentés sur la figure 3.15 pour une gamme du nombre d'onde compris entre 600 et 4000 cm⁻¹.

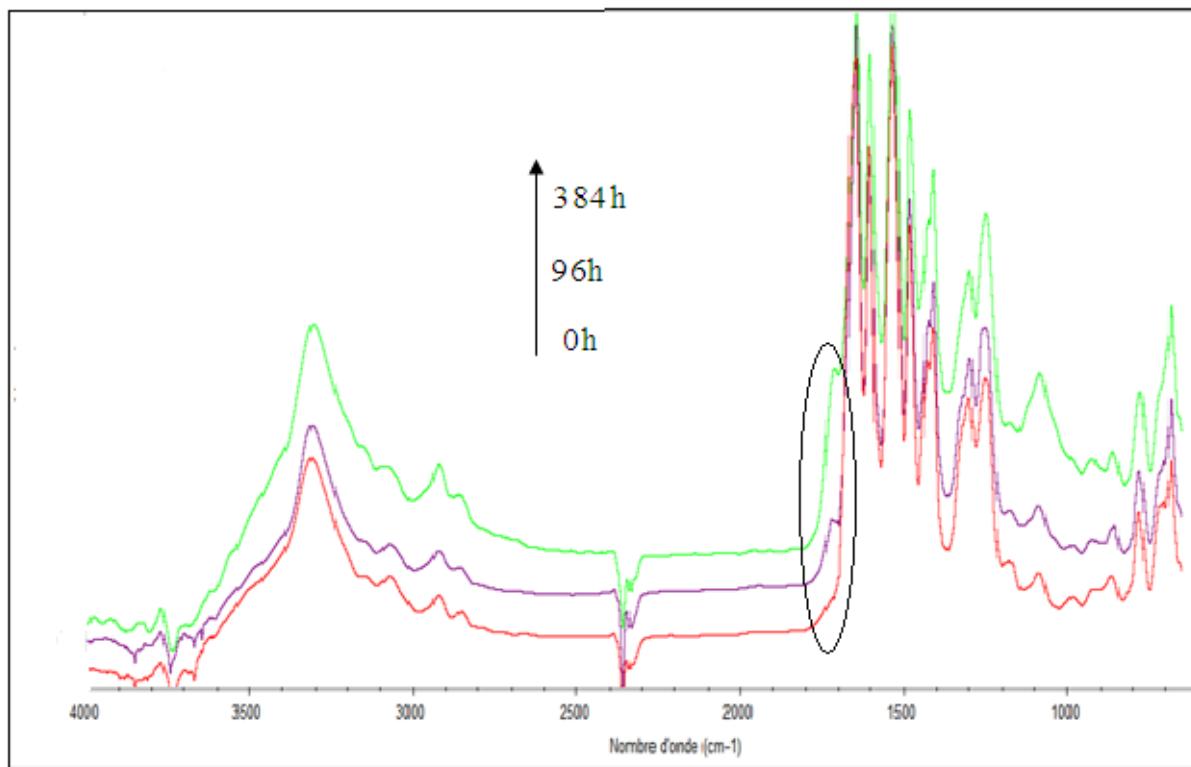


Figure 3.14 Evolution de la structure chimique du Nomex® non vieilli et vieilli à 275°C pendant 96 h et 384 h en fonction de la durée de vieillissement

Les spectres infrarouges obtenus montrent différentes bandes d'absorption. Chacune d'entre elles correspond à une fonction chimique donnée. Les tests réalisés avaient principalement pour objectif la vérification de la présence ou non de nouveaux groupes fonctionnels liés à des mécanismes de scission de chaînes dans la structure moléculaire du Nomex® et qui seraient responsables de la diminution observée des propriétés mécaniques. Par comparaison avec le spectre infrarouge du Nomex® non vieilli, on note essentiellement l'apparition et l'évolution d'une nouvelle bande d'absorption située à 1720 cm⁻¹ attribuée aux groupements carbonyles dont l'intensité s'accroît progressivement avec le vieillissement. Ceci indique que des liaisons chimiques dans la structure du Nomex® sont affectées par le vieillissement aux hautes

températures. Pour des vieillissements à plus basses températures, aucun changement n'a été observé.

Suite aux résultats de l'analyse ATR-FTIR, nous proposons dans la figure 3.16 un mécanisme réactionnel qui décrit la dégradation thermo-chimique de la structure moléculaire du Nomex®.

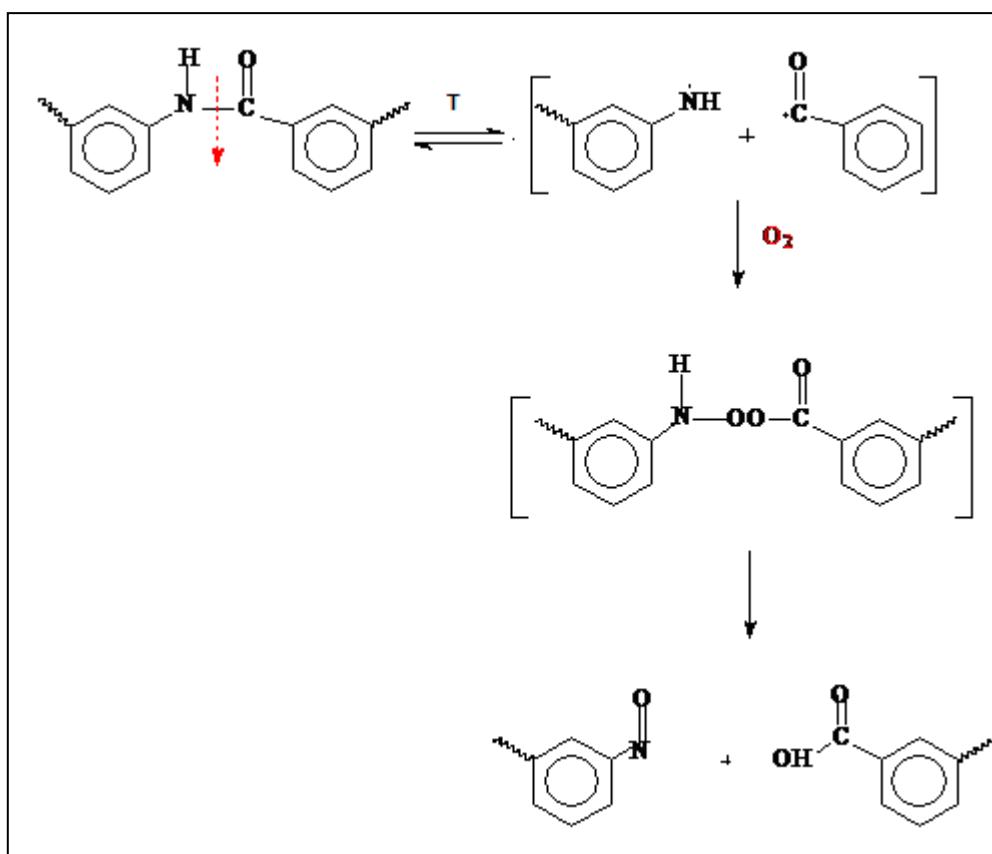


Figure 3.16 Mécanisme de dégradation thermique du Nomex®

Ce mécanisme serait à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques de la membrane e-PTFE/Nomex®. Les liaisons (CONH) de l'amide dans la structure de Nomex® se casseraient sous l'effet de la température pour donner des amines et des radicaux libres de carboxyles qui se recombineraient avec l'oxygène pour former des peroxydes. Et comme les peroxydes sont très réactifs, ils seraient rapidement décomposés pour former des amines et des acides carboxyliques.

3.4.2 Analyse de la cristallinité

Pour étudier quantitativement la cristallinité des échantillons et afin d'apprendre d'avantage sur la structure du e-PTFE, des analyses par DSC et DRX ont été effectuées.

En effet, le vieillissement thermique accéléré auquel on soumet la membrane peut entraîner des modifications de la cristallinité dans ses deux composantes ce qui pourrait se traduire par une perte au niveau des propriétés mécaniques. Il est donc bien important de suivre l'évolution de celle-ci avec le vieillissement.

La figure 3.17 présente une superposition des diffractogrammes collectés avant et après vieillissement thermique à 320°C pour le e-PTFE.

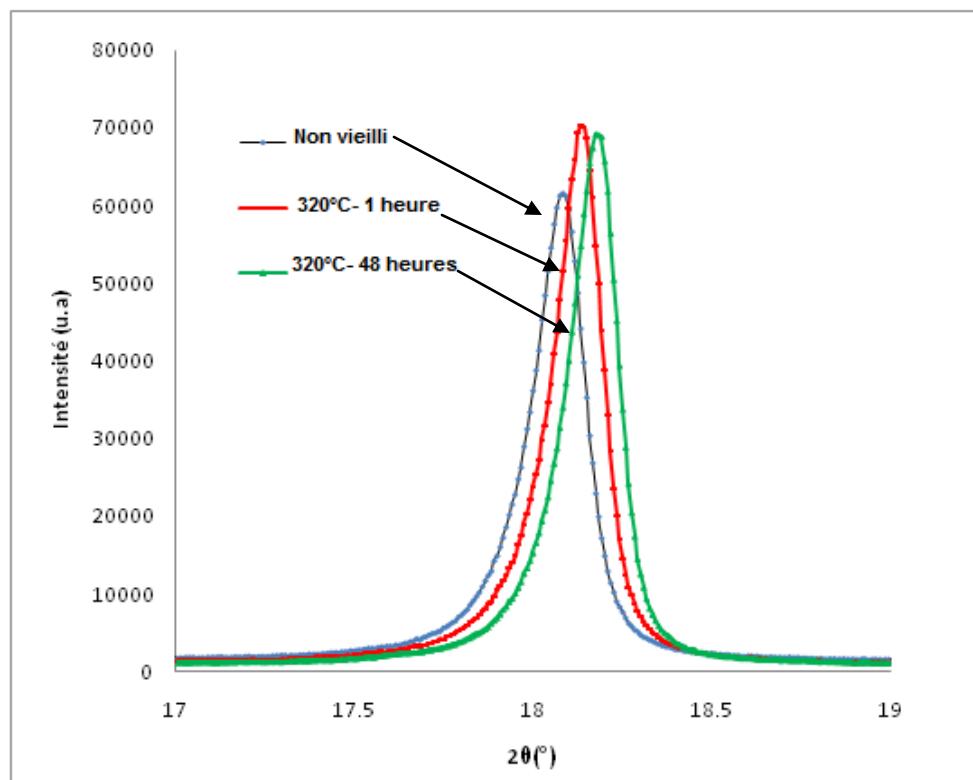


Figure 3.17 Spectre DRX du e-PTFE au cours du vieillissement thermique à 320°C

La première différence constatée sur le diffractogramme du e-PTFE vieilli est que, par rapport au non vieilli, le pic ($2\theta=18,2$) présente un léger décalage angulaire vers les angles élevés, ce qui peut être attribué à des changements dans les plans moléculaires ainsi qu'une intensité diffractée supérieure indiquant l'augmentation de la cristallinité du e-PTFE suite au vieillissement thermique.

En effet, la scission des chaines cause un changement dans la cristallinité qui peut influer sur les propriétés mécaniques de la membrane (Jonathan 2011). La figure 3.18 montre les résultats de la mesure du taux de cristallinité du e-PTFE par DSC en fonction de la durée du vieillissement. On peut voir comment la valeur de la cristallinité du e-PTFE, initialement à 24%, augmente avec le vieillissement pour atteindre un maximum puis diminue dans le cas des traitements à 275 et 320°C, alors qu'elle atteint un palier et se stabilise après un certain temps de vieillissement pour 190 et 220°C.

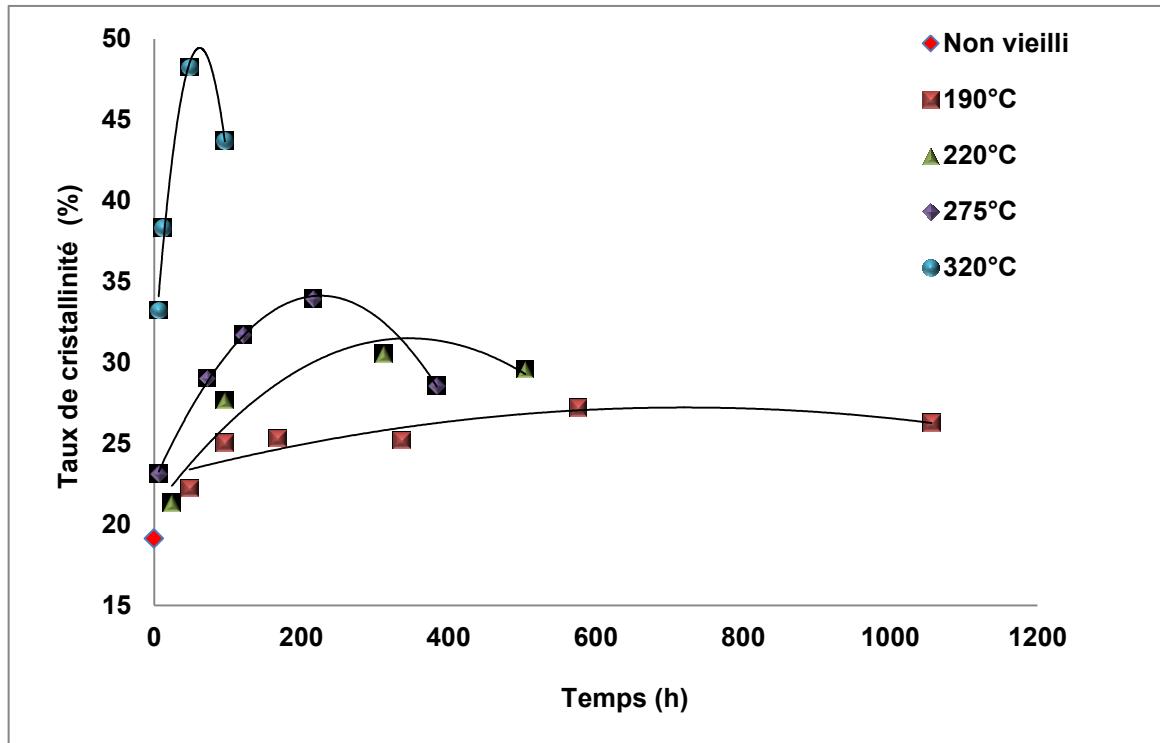


Figure 3.18 Évolution de la cristallinité du e-PTFE mesuré par DSC en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

Cette augmentation de la cristallinité du e-PTFE s'explique par le fait que lorsqu'on fournit de la chaleur au système macromoléculaire, la mobilité des chaînes augmente; elles peuvent alors se réorganiser, relativement plus librement, pour aller vers un état cristallin thermodynamiquement stable. Il est bien évident que parallèlement à ce phénomène, le processus de dégradation continue simultanément en impliquant des coupures de chaînes, aussi bien dans la partie amorphe que cristalline du matériau (mais préférentiellement dans la partie amorphe) (Kausch, Heymans et al. 2001). L'évolution apparente ou résultante du matériau est donc le résultat de ces deux phénomènes antagonistes : cristallisation et coupures de chaînes. Pour le cas des vieillissements à 275 et 320°C, au delà d'un certain temps d'exposition, le phénomène de coupures de chaînes devient prépondérant et gouverne le comportement du matériau. Ceci est mis en évidence par les résultats de DSC (figure 3.19) qui montrent l'apparition de deux autres pics de fusion qui indiquent la présence des lamelles cristallines de dimensions variables. Les moins stables sont fondues à une température relativement basse et les plus stables sont fondues à plus haute température (Kausch, Heymans et al. 2001).

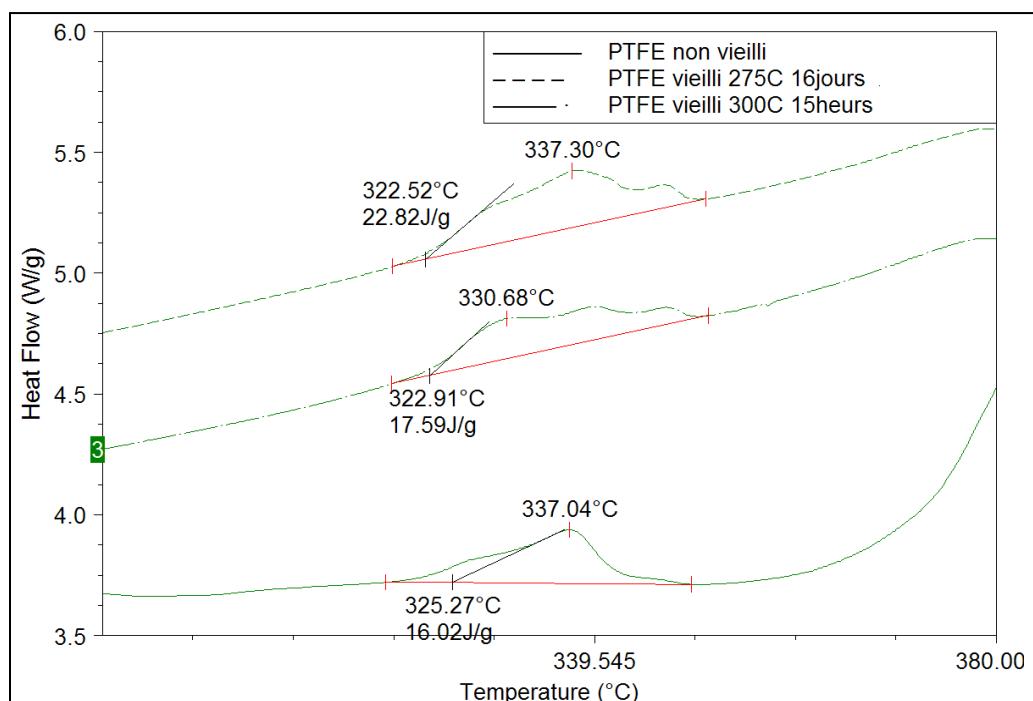


Figure 3.19 Évolution de la température du pic de fusion de e-PTFE non vieilli et vieillis à 275°C et 320°C

La figure 3.20 présente un exemple des courbes obtenues par DRX sur un échantillon de la fibre de Nomex® non vieilli et vieilli à 320°C pendant 4 jours.

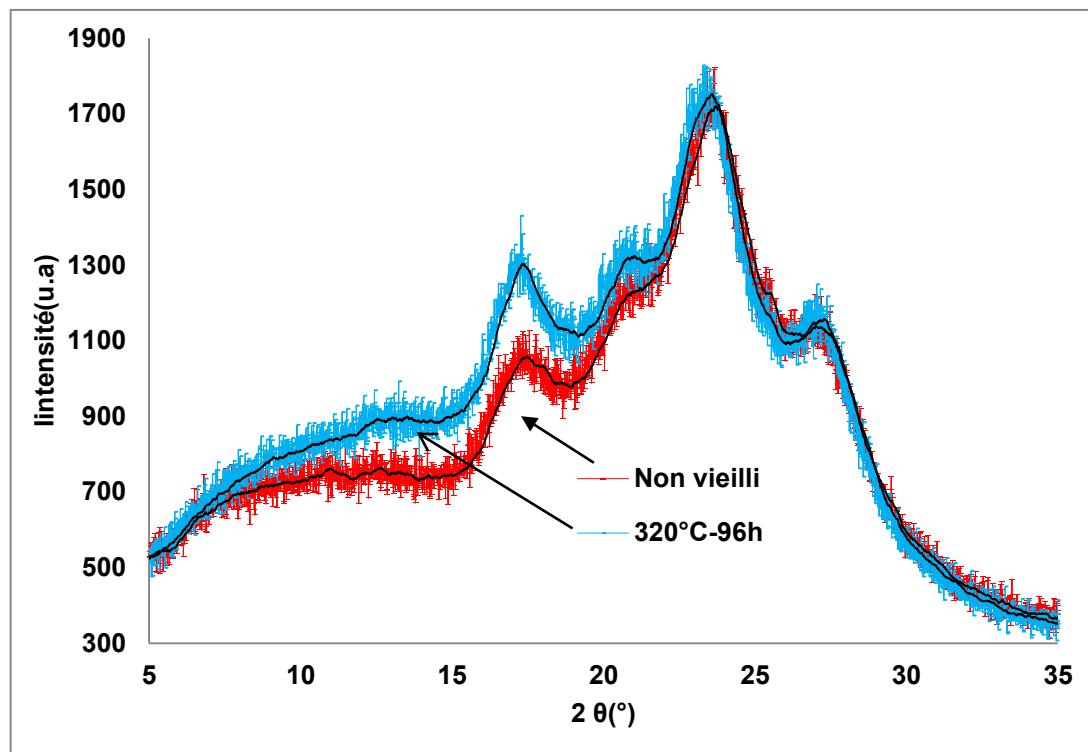


Figure 3.20 Spectres DRX du Nomex® non vieilli et vieilli à 320°C pendant 4 jours

Le taux de cristallinité a été calculé selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.6. Les résultats du calcul de la cristallinité du Nomex® en fonction du temps de vieillissement obtenus par analyse DRX sont présentés dans la figure 3.21. On voit que la cristallinité du Nomex® augmente avec le temps et la température du vieillissement. Ces résultats sont surprenants en fonction de la perte de la force de déchirure observée dans ces échantillons, étant donné que dans le cas des polymères, une valeur de cristallinité plus élevée entraîne généralement une amélioration des propriétés mécaniques (Gnanou and Fontanille 1994). En outre, dans une étude par DRX du vieillissement thermique du Nomex®, Jain et al. (Jain and Vijayan 2002) ont rapporté une réduction de cristallinité qui atteignait un niveau de zéro cristallinité pour toutes les températures étudiées. Cependant, Dupont fabrique différents types du Nomex® (Gao, Liu et al. 1991); les fibres employées par Jain et al., avaient une cristallinité d'approximativement 40%,

tandis que pour notre cas, nous avons mesuré une valeur de cristallinité initiale de 23%. Une telle différence dans le cristallinité initiale des fibres pourrait expliquer la différence du comportement observée lors du vieillissement.

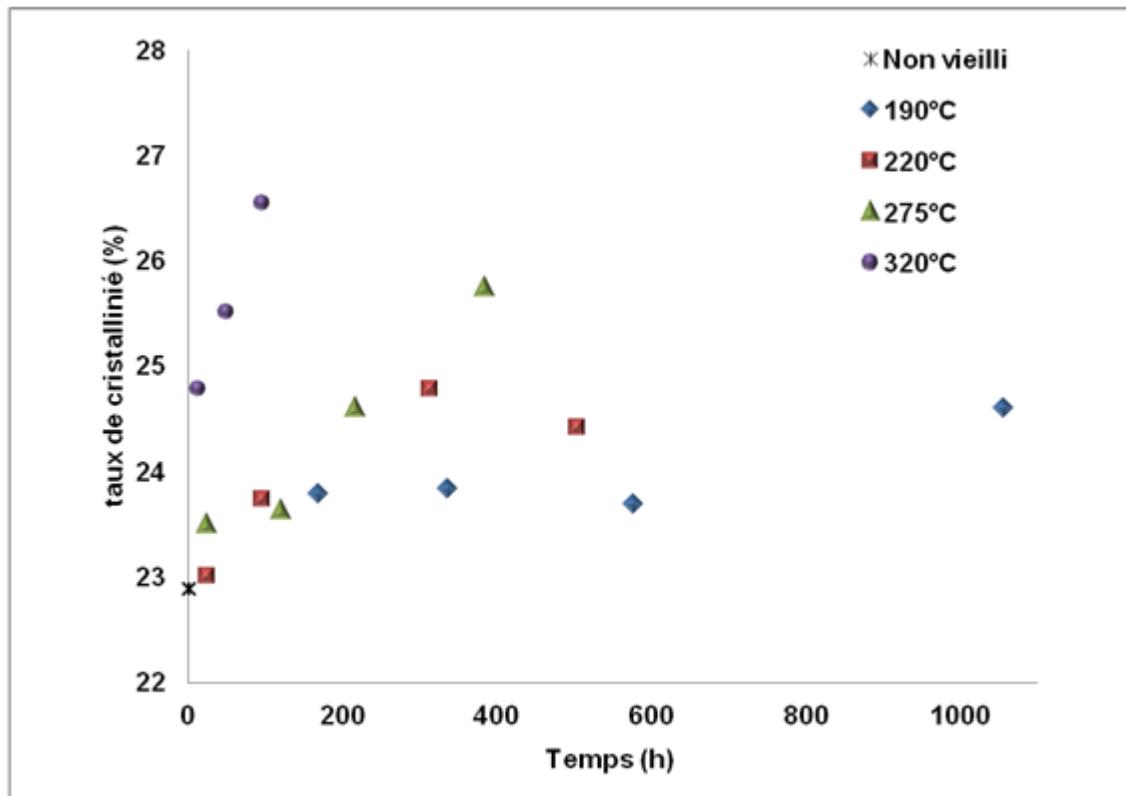


Figure 3.21 Évolution de la cristallinité du Nomex® par DRX en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique

Pour les résultats rapportés dans cette partie, le principal facteur qui peut contribuer à l'augmentation de la cristallinité c'est l'augmentation de la température. Avant le vieillissement thermique les chaînes moléculaires sont figées et lorsqu'on fournit de la chaleur le degré de liberté ou la mobilité de ces chaînes augmente et commencent à bouger et se réorganiser pour aller vers un état cristallin thermodynamiquement stable.

3.4.3 Analyse de la morphologie par MEB et AFM

3.4.3a Analyse par MEB

Une analyse de la surface de la membrane du côté Nomex® a été réalisée par le MEB afin de rechercher des signes éventuels de dégradation des matériaux dus au vieillissement thermique. Des exemples de résultats sont présentés à la figure 3.22 pour des échantillons non vieillis et vieillis. Les fibres de Nomex® non vieillies montrent une surface très lisse (voir Figure 3.22a). Par contre on observe la présence de fissures et de pelures (voir Figure 3.22b) ainsi que des dépôts (voir Figure 3.22c) sur la surface des fibres vieillies. Ces caractéristiques indiquent que le vieillissement thermique induit un processus de dégradation chimique. Ces types d'observations ont été également rapportés par Jain et Vijayan dans le cas du vieillissement thermique de fibres de Nomex® (Jain and Vijayan 2002).

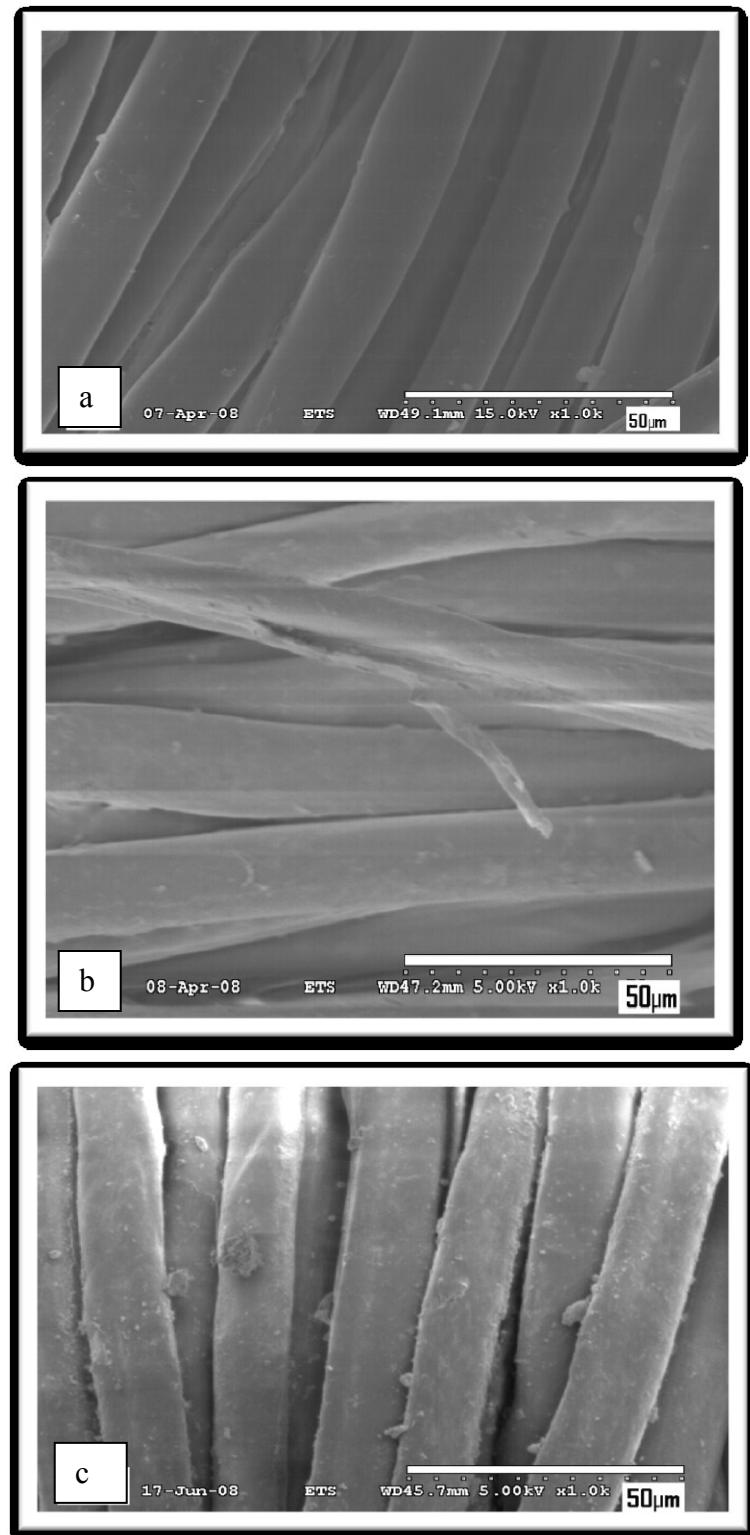


Figure 3.15 Images MEB de la surface des fibres Nomex® non vieilli(a), vieillis à 275°C pendant 216 heures (b) et 320°C pendant 24 heures (c)

3.4.3b Analyse par AFM

Pour confirmer ces observations, des essais complémentaires par microscopie à force atomique ont été réalisés. Ces analyses visaient à suivre l'évolution de la surface de fibres au cours du vieillissement. Les images par AFM d'un échantillon non vieilli et d'un autre vieilli à 275°C pendant 9 jours sont montrées dans la figure 3.15. On peut voir des changements au niveau de la morphologie extérieure de fibres, ainsi qu'une augmentation de la rugosité lors du vieillissement.

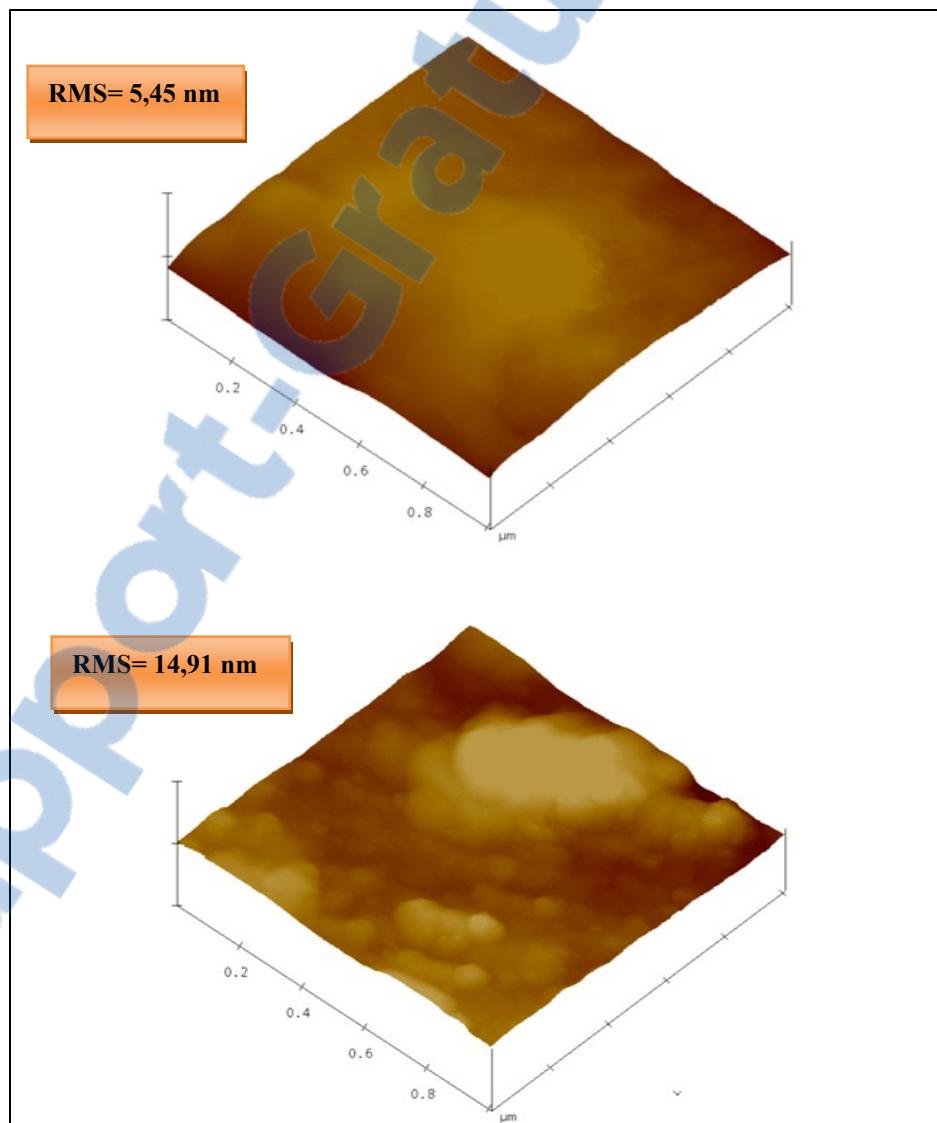


Figure 3.16 Images AFM d'échantillons non vieillis et vieillis à 275°C pendant 9 jours

Les valeurs de la rugosité des fibres de Nomex®, vieillies et non vieillies, sont indiquées sur les images de la figure 3.15. La rugosité moyenne de l'échantillon augmente de $4,45 \pm 1,3$ nm à $14,67 \pm 1,09$ nm après 9 jours de vieillissement thermique à 275°C. Ces changements suggèrent que le vieillissement thermique, qui entraîne une modification de la structure chimique de la fibre Nomex®, ce qui se traduira par le changement de l'aspect de la surface de la fibre et par la perte des propriétés mécaniques du matériau.

3.5 Étude de la cinétique du vieillissement

Un aspect important dans l'étude du vieillissement des matériaux est la possibilité de prédire leur durée de vie, qui peut être définie comme le temps pour atteindre un certain endommagement. Dans le cas des matériaux de protection, ce concept peut être associé à une limite de sécurité pour l'utilisateur. Le vieillissement thermique des polymères comporte généralement des combinaisons complexes de réactions chimiques qui apportent des changements dans la structure moléculaire et dans les propriétés physico-chimiques du matériau.

D'un point de vue fondamental, le taux de dégradation thermique d'une propriété donnée est généralement décrit en fonction de la température et du taux de conversion. (Simon, Hynek et al. 2008)

$$\frac{dx}{dt} = \phi(T, x) \quad (3.1)$$

L'approximation de la cinétique d'une seule étape est basée sur l'hypothèse que la fonction ϕ dans l'équation (1) peut être exprimée comme un produit de deux fonctions séparables et indépendantes l'un de l'autre, la première $k(T)$ dépendant uniquement de la température T et la deuxième fonction $f(x)$ dépendant uniquement de la conversion. L'équation du taux général qui permet d'exprimer les différents processus impliqués dans le vieillissement au moyen d'une étape simple peut alors être décrit convenablement au moyen de l'expression suivante (Budrugeac 2000; Jakubowicz 2004):

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (3.2)$$

La dépendance à la température du vieillissement (exprimée par la fonction $k(T)$) peut prendre plusieurs formes, la plus fréquente est la dépendance de type Arrhenius :

$$k(T) = A_k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K) et T la température.

La résolution de l'équation 3.2 s'exprime sous la forme :

$$\int_0^{x_i} \frac{dx}{f(x)} = \int_0^{t_i} k(T)dt \quad (3.4)$$

Pour des conditions isothermes appliquées à l'équation 3.4, la durée de vie peut être obtenue simplement par l'équation :

$$t_i = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

La méthode habituelle de prédiction consiste à extrapoler t pour les conditions voulues à l'aide d'un graphe d'Arrhenius construit à partir des données obtenues lors des essais de vieillissement accéléré.

Des importants effets du vieillissement thermique ont été enregistrés sur toutes les propriétés testées dans le cadre de cette étude. Dans le cas de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane, le comportement a été lié aux contributions de deux processus: la fermeture des pores et la formation de fissures. En raison de sa complexité, la description quantitative d'un tel système exigerait un nombre très important de temps et de températures du vieillissement. D'autre part, sur la base des résultats des tests mécaniques réalisés sur la membrane (traction et la déchirure), la détermination de la durée de vie peut être réalisée par application du modèle d'Arrhenius aux données temps-température.

Les valeurs des durées de vie, correspondant à une diminution de 60% du module de pré-tension de la membrane e-PTFE/Nomex® (voir Figure 3.8), ont été calculées pour chaque température de vieillissement à l'aide d'une régression empirique en loi de puissance suivant la méthode proposée par Arrieta et al. (Arrieta, David et al. 2010). Elles sont affichées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Valeurs des durées de vie correspondant à une diminution de 60% du module de traction initial de la membrane e-PTFE/Nomex®

| Temperature de vieillissement (°C) | Temps de vie correspondant à une rétention de 60% du module (h) |
|------------------------------------|---|
| 190 | 161,7 |
| 220 | 62,5 |
| 275 | 6,9 |
| 300 | 3,0 |
| 320 | 1,4 |

Ces valeurs de temps de vie ont été utilisées pour produire la courbe d'Arrhenius illustrée dans la figure 3.24 en traçant le logarithme des temps de vie en fonction de l'inverse des températures de vieillissement. Un très bon accord avec le modèle d'Arrhenius peut être observé à partir de la valeur élevée du coefficient de corrélation correspondant à un ajustement linéaire. Cela indique que l'effet du vieillissement thermique entre 190 et 320°C sur le module de pré-tension de la membrane e-PTFE/Nomex® peut être décrit de façon très satisfaisante par le modèle d'Arrhenius, qui peut donc être utilisé pour prédire la durée de vie dans cette gamme de températures. Une valeur d'énergie d'activation de 85 kJ/mol a été obtenue à partir de la courbe d'Arrhenius pour le module de pré-tension de la membrane e-PTFE/Nomex®.

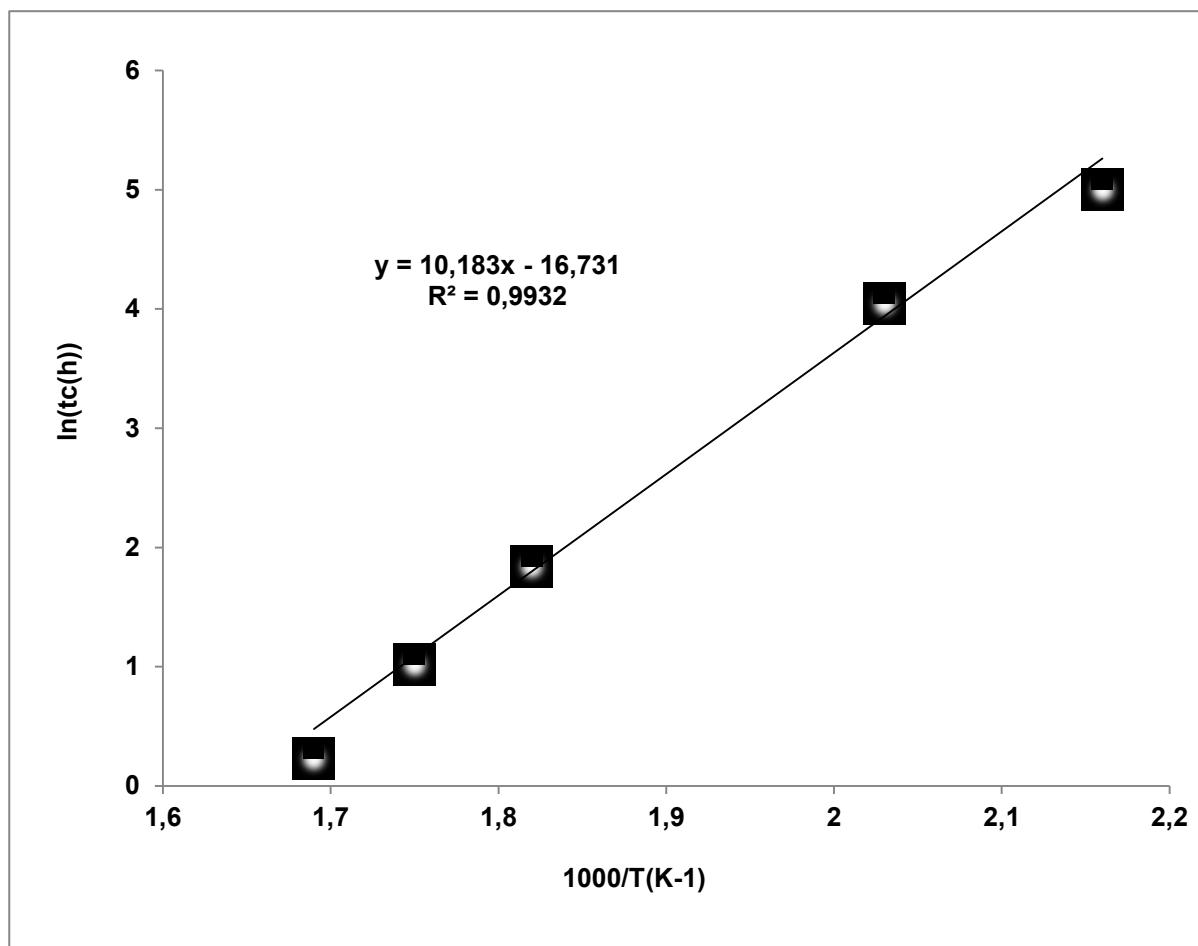


Figure 3.17 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir des courbes résiduelles de traction (60%)

La technique alternative basée sur l'application du principe de superposition temps-température (TTS) a été également utilisée pour analyser l'effet du vieillissement thermique sur le module de pré-tension de la membrane e-PTFE/Nomex® (Guillet and Carrot 1999). La figure 3.19 montre la courbe maîtresse obtenue en décalant les données de la figure 3.2 par des facteurs empiriques dépendant du changement de la température tout en utilisant la courbe correspondant à la température de vieillissement 190°C comme référence. Les valeurs de facteurs de glissements sont données dans le tableau 3.4. Un bon accord est obtenu considérant la distribution assez large des données expérimentales.

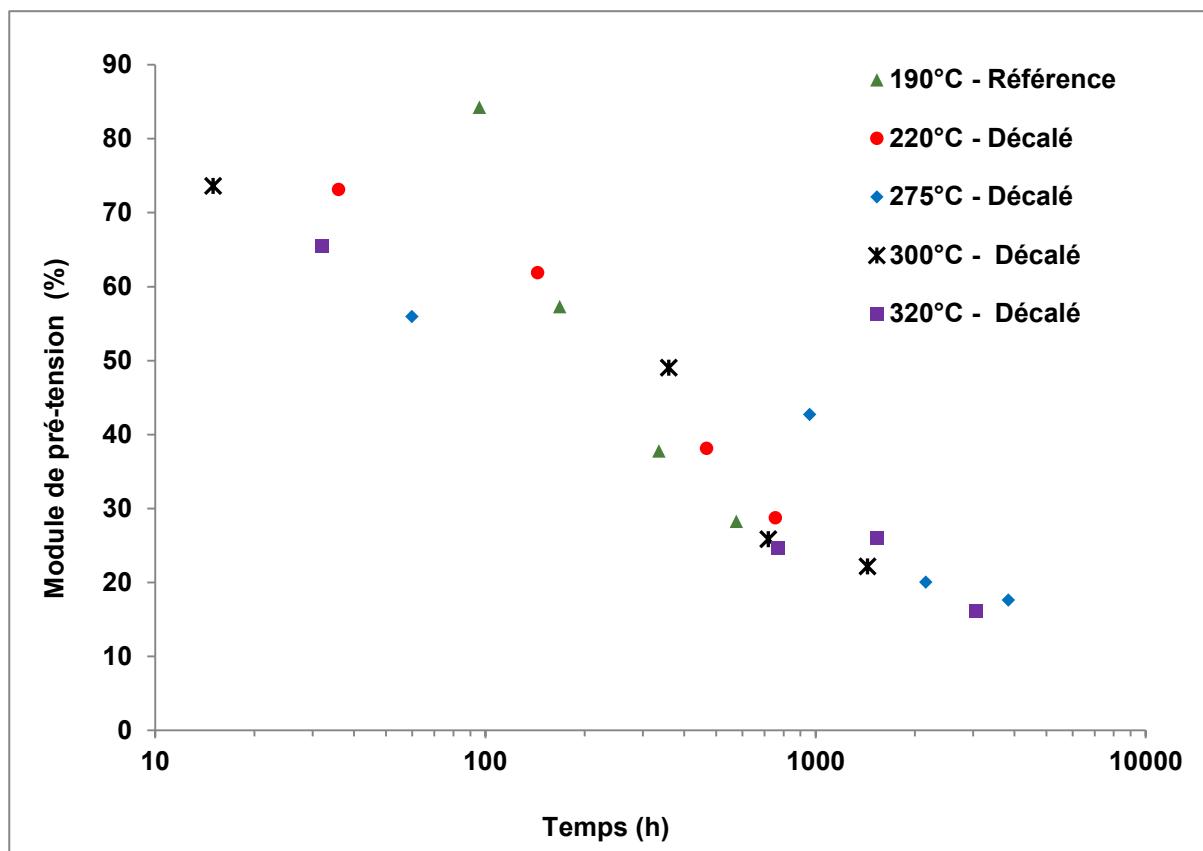


Figure 3.18 Courbe maitresse de l'évolution du module de pré-tension par rapport à 190°C

Les facteurs de glissement fournis par l'application du principe de superposition temps-température au module de pré-tension de la membrane e-PTFE/Nomex® ont été ensuite utilisés pour construire la courbe d'Arrhenius.

$$a_t = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Avec

a_t Facteur de glissement

E_a Énergie d'activation

R Constante des gaz parfaits

T Température

A Constante

Tableau 3.4 Les valeurs de facteurs de glissement du module de pré-tension utilisé pour construire la courbe maitresse

| Température (°C) | Facteurs de glissement (a_t) |
|-------------------------|--|
| 190 | 1 |
| 220 | 1,5 |
| 275 | 10 |
| 300 | 15 |
| 320 | 32 |

Le logarithme des facteurs de glissement a été tracé en fonction de l'inverse de la température de vieillissement (équation. 3.6). La courbe d'Arrhenius obtenue est montrée dans la figure 3.20. Un bon accord avec le modèle d'Arrhenius est également obtenu par cette deuxième méthode. Toutefois, la valeur de l'énergie d'activation trouvée par cette technique est de 62 kJ/mol, ce qui est très inférieur à ce qui a été obtenu par l'approche du temps de vie calculé par le modèle d'Arrhenius. Cette différence entre les résultats fournis par les deux approches a été déjà rapportée (Arrieta, David et al. 2010) et peut être attribuée à la dispersion relativement grande des données expérimentales ainsi qu'à la différence fondamentale entre les principes de ces deux approches. En effet, comme indiqué précédemment, l'approche TTS utilise l'ensemble des données pour produire le facteur de glissement à chaque température de vieillissement, alors que l'approche du temps de vie calculé est basé sur les informations fournies par un seul point pour prédire la valeur de vie thermique.

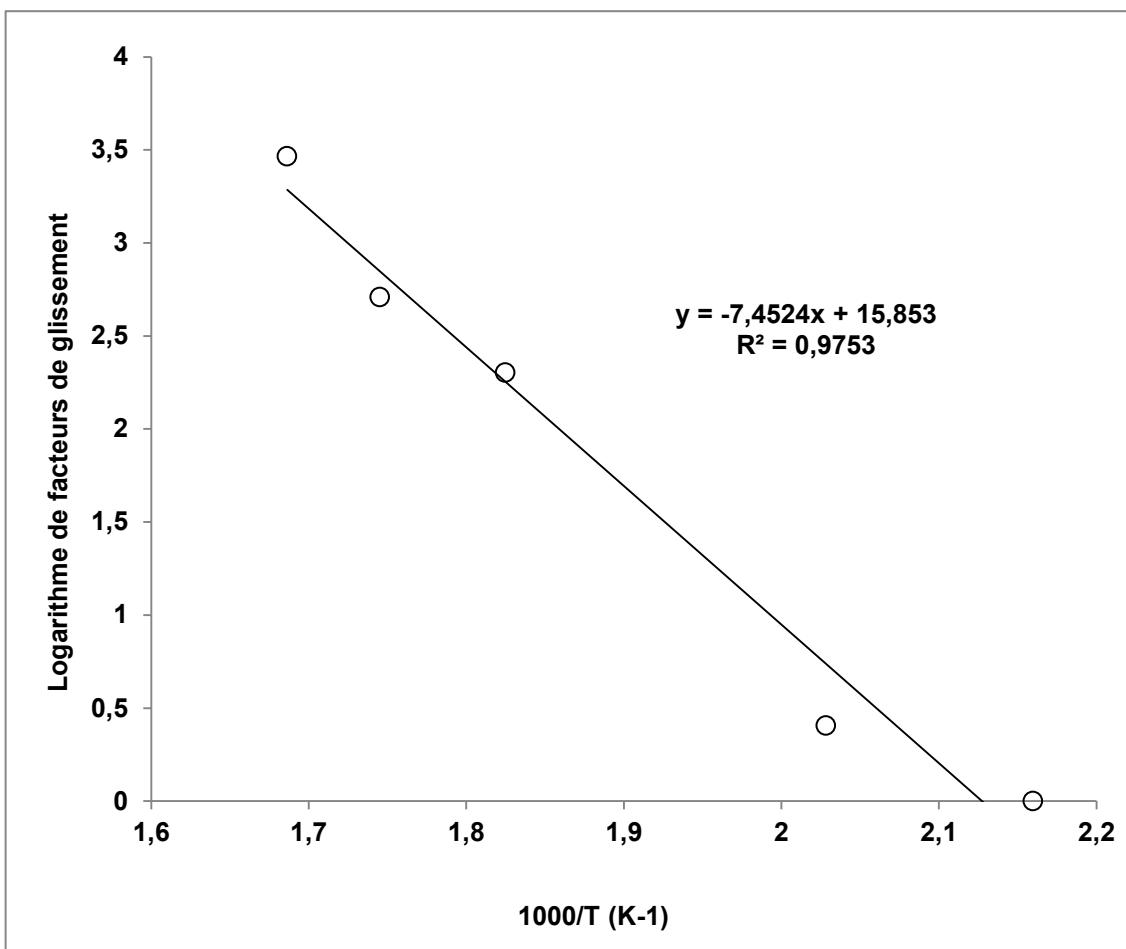


Figure 3.19 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir de la courbe maîtresse de l'évolution du module de traction en fonction de la durée et de la température du vieillissement thermique

La même démarche a été suivie pour les deux autres propriétés de traction mesurée sur la membrane, à savoir la résistance à la traction et l'allongement à la rupture. Pour chacune d'elles, le critère utilisé dans l'approche du temps de vie calculé a été ajusté en fonction du niveau de la variation de la propriété résultant du vieillissement thermique. Il a été fixé à 80% pour la force de traction et à 120% pour l'allongement à la rupture. En outre, une régression exponentielle a été utilisée puisqu'elle fournissait un meilleur ajustement des données expérimentales. Dans les deux cas, (le modèle d'Arrhenius et l'approche TTS), un très bon accord a été obtenu. En outre, contrairement à ce qui a été obtenu avec le module de la membrane d'humidité e-PTFE/Nomex®, des valeurs très proches d'énergie d'activation ont été obtenues par les deux méthodes. Pour le

cas de la résistance à la traction, les énergies d'activation étaient de 54 et 58 kJ/mol en utilisant respectivement les temps de vie calculés et le principe de superposition temps température, et de 76 et 79 kJ/mol pour l'allongement à la rupture. Le modèle d'Arrhenius apparaît donc comme un outil précieux pour analyser et prédire l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés de traction de la membrane e-PTFE/Nomex®.

Une comparaison a été faite avec le comportement au vieillissement du tissu Kevlar®/PBI utilisé comme couche extérieure dans les vêtements de pompiers, pour lequel une valeur d'énergie d'activation apparente correspondant à la résistance à la traction de 107-137 kJ/mol a été mesurée (Arrieta, David et al. 2010). Ce résultat est en accord avec l'affirmation selon laquelle la membrane humidifuge est la couche la plus sensible à la chaleur dans les vêtements de protection (Rossi and Zimmerli 1997). Cette situation peut poser de graves problèmes puisque sa position centrale dans la configuration des couches superposées des vêtements de pompiers rend difficile la détection des signes de dégradation.

L'application du modèle d'Arrhenius pour étudier l'effet du vieillissement thermique sur la force de déchirure de la membrane a été également testée. L'analyse par l'approche de calcul du temps de vie a été réalisée avec un critère de propriété de 60% de rétention et une fonction de régression en loi de puissance. Toutefois, dans ce cas, le graphe d'Arrhenius pour les valeurs calculées de temps de vie thermique ne semble pas fournir une ligne droite et les points forment une légère courbure, comme on le voit dans la figure 3.21. Le même type de tendance a été obtenu avec les facteurs de glissements fournis par le principe de superposition temps-température.

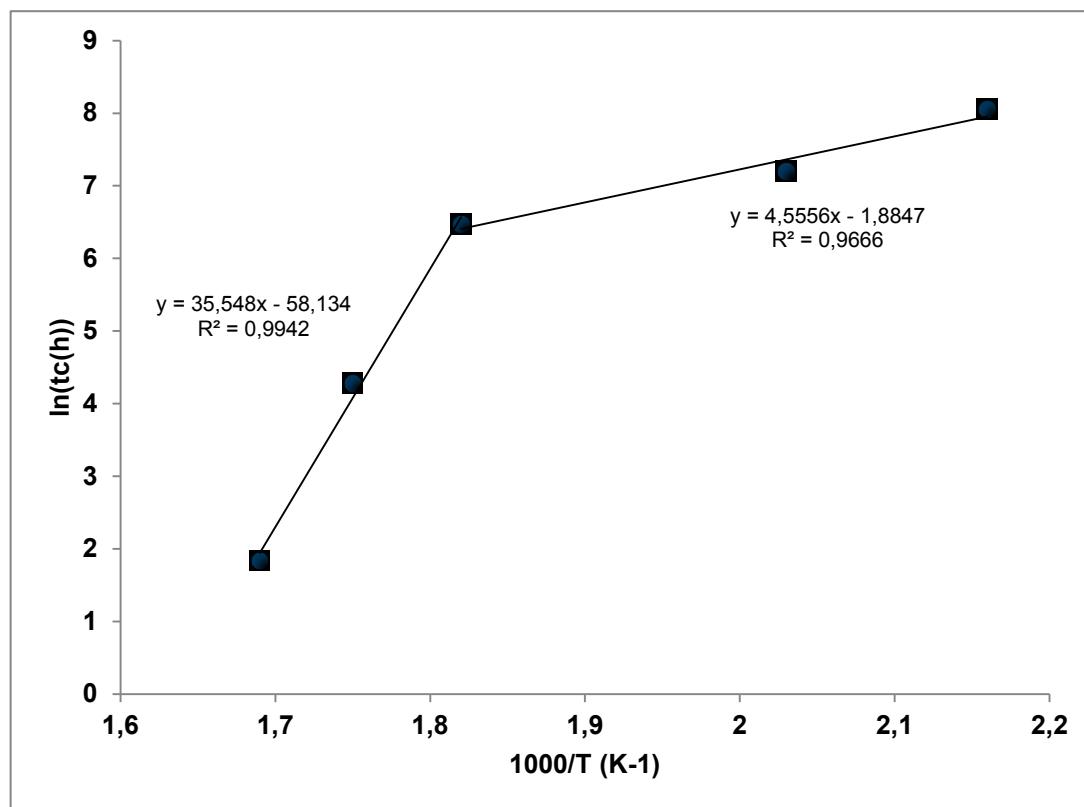


Figure 3.20 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir des courbes d'évolution de la résistance de déchirure

L'absence d'accord des données de la force de déchirure avec le modèle d'Arrhenius pour le tissu du Nomex® a été également observée. Cela indique que dans la gamme des températures comprises entre 190 et 320°C, l'effet du vieillissement sur la force de déchirure du Nomex® et de la membrane d'humidité e-PTFE/Nomex® implique plusieurs processus qui ne peuvent pas être décrits par une énergie d'activation unique. Celina et al. (Celina, Gillen et al. 2005) rapportent que la forme de cette courbure peut être due à deux réactions différentes présentant des constantes cinétiques qui dépendent de la température. Les auteurs ont suggéré de calculer les paramètres de la loi d'Arrhenius indépendamment pour les hautes et les basses températures.



$$k_{total} = k_1 + k_2 = A_1 \times \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) + A_2 \times \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \quad (3.7)$$

A partir de la figure 3.27, nous remarquons très clairement la présence de deux régimes différents. Un premier régime, apparaissant entre 190 et 275°C, est défini par une énergie d'activation de 77 kJ/mol. Et un second régime entre 275 et 320°C est caractérisé par une énergie d'activation de 277 kJ/mol.

Ce comportement de changement de régime peut être associé à la nature complexe du processus de déchirure, qui comprend une contribution de la friction générée par le mouvement de glissement des fils longitudinaux du tissu sur les fils transversaux au bord de la zone de déchirure (Witkowska and Frydrych 2008). Étant donné qu'une modification de la surface des fibres a été observée au cours du vieillissement thermique du Nomex® (figure 3.14), une variation du coefficient de friction interfibre avec le temps du vieillissement et la température peut se produire, conduisant au comportement non arrhenien observé ici pour l'effet du vieillissement thermique sur la force de déchirure du tissu Nomex® et de la membrane d'humidité e-PTFE/Nomex®.

3.6 Conclusion

Cette étude a examiné l'effet du vieillissement thermique de la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® utilisée dans les vêtements de protection des pompiers. Nous avons étudié l'effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau, sur les propriétés mécaniques (force de déchirure et résistance à la traction), et sur les propriétés physicochimiques et morphologiques de la membrane.

Les mesures de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane ont montré l'existence de deux comportements opposés en fonction de la température du vieillissement. Pour des températures de vieillissement situées au-dessous de 220°C, la perméabilité à la vapeur d'eau diminue avec le temps de vieillissement. Ce phénomène a été attribué à la fermeture des pores dans la couche de l'e-PTFE laminé. A l'inverse, la perméabilité est supérieure à la valeur correspondant au matériau non vieilli pour le vieillissement effectué à des températures supérieures à 275°C. Dans ce dernier cas, une analyse morphologique par MEB montre l'apparition de fissures et de trous dans le laminé en e-PTFE. De plus, la couche de polyuréthane utilisée pour assurer le laminage des deux couches, e-PTFE et Nomex®, a une température de dégradation aux alentours de 200°C, ce qui pourrait contribuer au phénomène de fermeture des pores lors de sa dégradation.

L'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques de la membrane a été évalué par des mesures de la force de traction et de déchirure. Une forte diminution dans le module de prétension et de la force de déchirure a été enregistrée suite à l'exposition thermique des échantillons. Une réduction plus limitée de la résistance à la traction a été également mesurée. Pour sa part, l'allongement à la rupture a augmenté après le vieillissement thermique. En effet, la diminution de la force de cohésion des deux composants de la membrane favorise la possibilité de glissement des fils les uns sur les autres et augmente la partie de prétension.

Les modifications dans le comportement mécanique de la membrane ont été associées au vieillissement chimique des fibres de Nomex® induit par le vieillissement thermique à haute température et ont été confirmées par l'analyse FTIR qui montre l'apparition et l'augmentation de l'intensité d'une bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonyles.

Un mécanisme réactionnel a été proposé, qui implique principalement la formation de produits carbonylés de type acides carboxyliques

Les observations par le MEB montrent la présence de fissures et de pelures ainsi que de résidus à la surface des fibres Nomex® ce qui explique l'augmentation de la rugosité obtenue par AFM.

Ces changements suggèrent que le vieillissement thermique, entraînant une modification de la structure chimique de la fibre, va là aussi modifier l'orientation des chaînes, ce qui se traduirait par un changement de l'aspect de la surface du matériau et par une diminution de ses propriétés mécaniques.

D'autre part, les analyses de la cristallinité ont montré une augmentation du taux de cristallinité du e-PTFE et du Nomex® après leur vieillissement thermique. Cette augmentation de la cristallinité s'explique par le fait que lorsqu'on fournit de la chaleur au système macromoléculaire, la mobilité des chaînes augmente; elles peuvent alors se réorganiser, relativement plus librement, pour aller vers un état cristallin thermodynamiquement stable.

L'effet du vieillissement thermique sur les propriétés de traction de la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® a été décrit avec succès à l'aide du modèle Arrhénien associé soit au temps de vie thermique calculé, soit au principe de superposition temps-température. Par comparaison, les résultats obtenus pour un tissu de Kevlar®/PBI utilisé comme couche extérieure dans les vêtements de protection des pompiers, les valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour la membrane humidifuge révèlent une sensibilité beaucoup plus grande de celle-ci au vieillissement thermique.

En conclusion à cette partie, les résultats trouvés montrent que le vieillissement de la membrane humidifuge doit être examiné avec soin pour déterminer la durée de vie des vêtements de protection des pompiers. En particulier, les modifications des propriétés mécaniques, chimiques et physico-chimiques de la membrane ont montré que le vieillissement se produit à des températures inférieures aux températures de service pour les deux couches composantes de la membrane humidifuge. Cette situation est encore plus inquiétante du fait que les signes de cette dégradation rapide de la membrane, (la fermeture des pores, la formation de fissures et de trous

dans le e-PTFE laminé ou de fissures et de résidus sur la surface des fibres de Nomex®) ne sont pas décelables à l'œil nu, ce qui reste malheureusement, et jusqu'à aujourd'hui, le seul moyen pour les pompiers d'évaluer l'état de leurs vêtements de protection.

CHAPITRE 4

EFFET DU VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA MEMBRANE E-PTFE/NOMEX®

4.1 Introduction

Les vêtements des pompiers sont souvent exposés à la lumière solaire ou bien à des rayonnements provenant des flammes pendant la lutte contre l'incendie. En effet, les mesures effectuées sur des vêtements neufs ont montré que 5% du rayonnement incident est transmise à la membrane humidifuge à travers le revêtement extérieur. Cette valeur pourrait évoluer en fonction de l'utilisation de ces vêtements.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement photochimique sur les différentes propriétés de la membrane e-PTFE/Nomex®.

La première partie porte sur l'effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau et sur la morphologie du e-PTFE. La deuxième partie est consacrée à l'effet des rayonnements UV sur les propriétés mécaniques notamment la résistance à la traction et à la déchirure. Nous étudierons aussi l'influence de la température et de l'intensité lumineuse sur la vitesse de dégradation. L'état de surface des fibres a été également caractérisé par MEB et AFM.

La troisième partie concerne la caractérisation au cours du vieillissement des propriétés physico-chimiques de la membrane: température de transition vitreuse par DSC, la cristallinité par DRX et la structure chimique par FTIR. La dernière partie quant à elle s'intéresse à la modélisation et à la prédiction de la durée de vie de la membrane suite à un vieillissement photochimique.

4.2 Effet du vieillissement photochimique sur la perméabilité à la vapeur d'eau

La figure 4.1 donne les résultats de la mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction du temps de vieillissement pour trois intensités lumineuses : 0,35, 1 et 1,35 W/m². La température a été fixée à 70°C. Pour des fins de comparaison, la valeur de la perméabilité pour la membrane non vieillie est aussi indiquée.

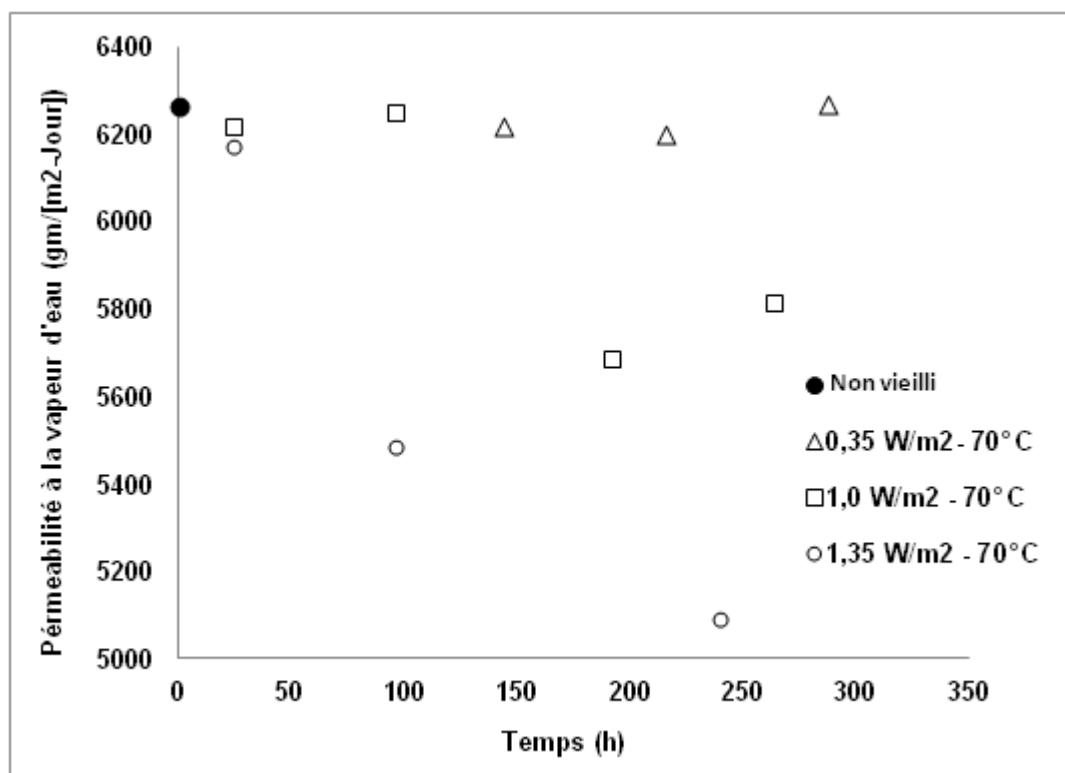


Figure 4.1 Évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du vieillissement

D'après la figure 4.1, on voit que l'exposition au rayonnement lumineux de la membrane cause une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. On remarque que plus l'intensité lumineuse est élevée, plus la chute de perméabilité est importante : en effet, après 250 heures de vieillissement, la perméabilité chute d'environ 25% à 1,35 W/m² alors qu'elle ne diminue que d'environ 10% à 1 W/m² entre 96 et 200 heures. À 0,35 W/m², la perte de la perméabilité n'est pas significative, même après 300 h d'exposition.

Pour trouver les causes de ces changements de perméabilité, nous avons analysé la morphologie microporeuse de la membrane avant et après le vieillissement photochimique. Le côté e-PTFE de la membrane a été observé au MEB. La figure 4.2 montre des exemples d'images obtenues pour des échantillons vieillis à une intensité de $1,35 \text{ W/m}^2$ pendant 2 et 4 jours. Par comparaison avec l'image de l'échantillon non vieilli (figure 4.2a), on peut observer une fermeture progressive des pores de la membrane en e-PTFE en fonction du temps de photovieillissement. Cette réduction de la taille des pores provoque une diminution du passage de la vapeur d'eau à travers la membrane. La diminution observée de la perméabilité à la vapeur d'eau suite au vieillissement à 1 W/m^2 et $1,35 \text{ W/m}^2$ peut donc être attribuée à une réduction progressive de la taille et du nombre de pores de la membrane humidifuge.

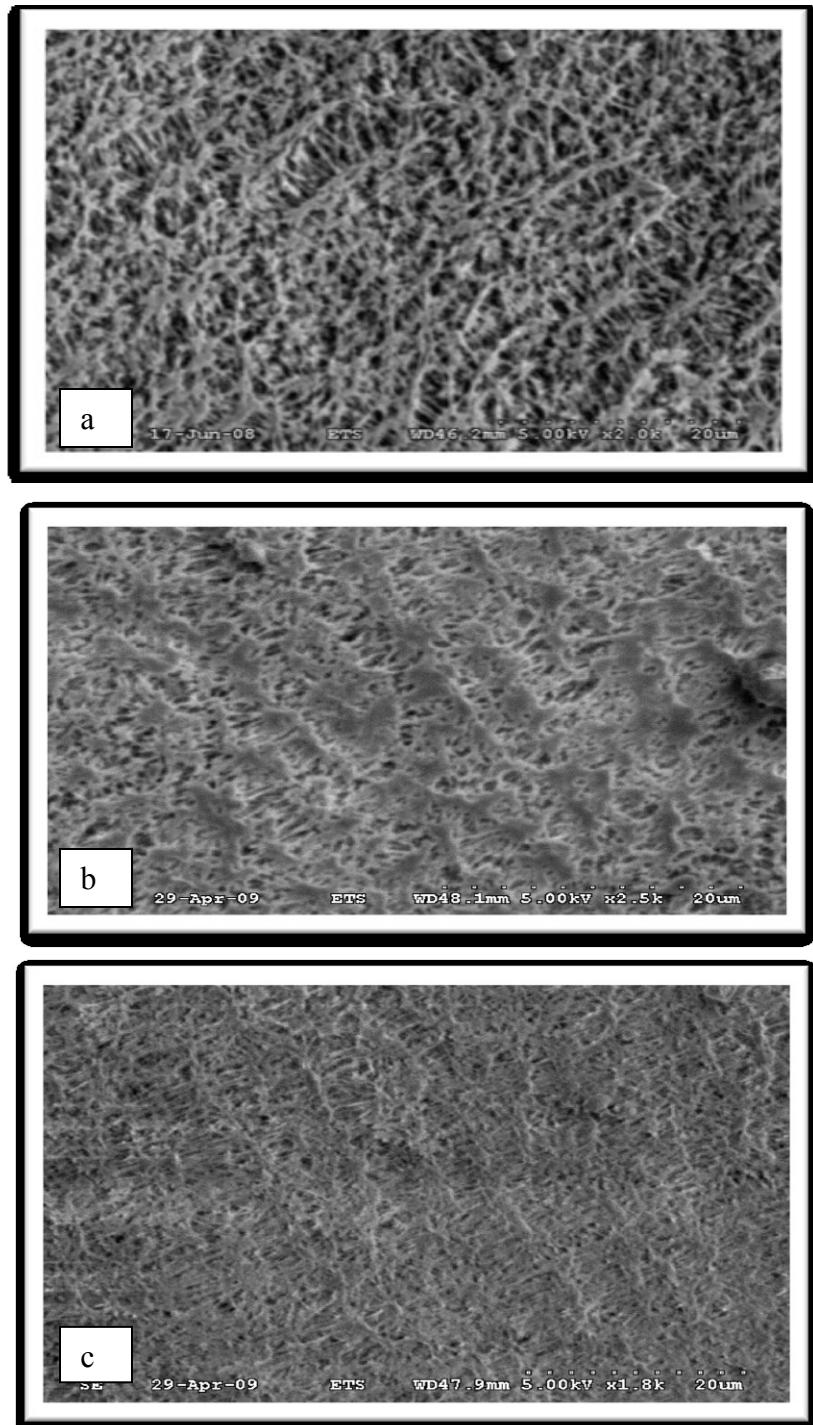


Figure 4.2 Images MEB du e-PTFE non vieilli (a) et vieilli à $1,35 \text{ W/m}^2$ - 70°C pendant 2 jours (b) et 4 jours (c)

4.3 Effet du vieillissement photochimique sur les propriétés mécaniques

4.3.1 Force de déchirure

La figure 3.3 présente des exemples de courbes force-déplacement de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® obtenues pour différents temps de vieillissement à $0,68 \text{ W/m}^2$ et à 80°C . Les données pour un échantillon non vieilli sont également incluses. On observe une réduction de la force et du déplacement de déchirure avec l'augmentation du temps du vieillissement.

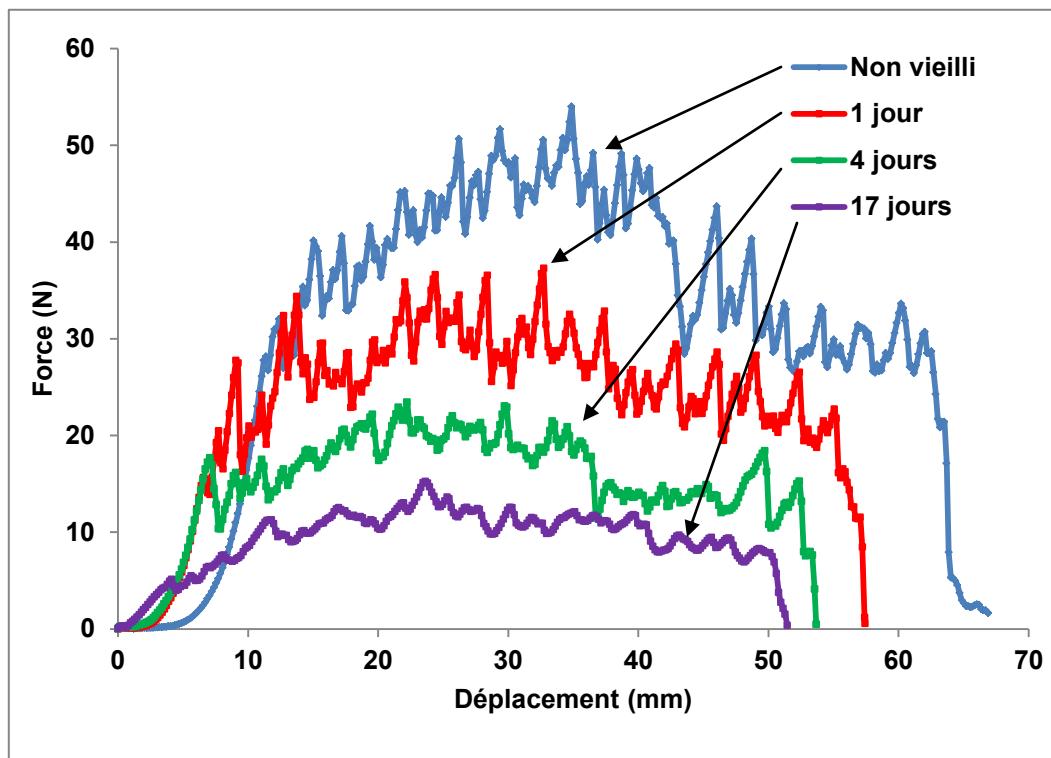


Figure 4.3 Exemples de courbes force-déplacement de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® obtenues pour différents temps de vieillissement à $0,68 \text{ W/m}^2$ - 80°C

L'effet des rayonnements UV est remarquable sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®. La figure 4.4 montre que, quelle que soit la valeur de l'intensité lumineuse, la force de déchirure de la membrane diminue au cours du vieillissement jusqu'à atteindre presque un palier. On peut distinguer deux zones ayant deux pentes différentes : une zone de

diminution rapide de la force de déchirure jusqu'à 200 heures d'exposition et une deuxième zone où la force de déchirure reste quasiment stable au cours du temps. Cette zone semble être contrôlée par la vitesse d'amorçage de la réaction d'oxydation qui a lieu dans la structure moléculaire de l'échantillon. Au bout de 200 heures d'exposition thermique, la chute de la force de déchirure de la membrane varie de 58 à 65% pour les différentes intensités et au cours des heures qui suivent, la détérioration de la performance est ralentie pour les quatre intensités lumineuses. Par comparaison l'effet de la température seule à 70°C, ne produit qu'une réduction très limitée de la force de déchirure pendant la même période.

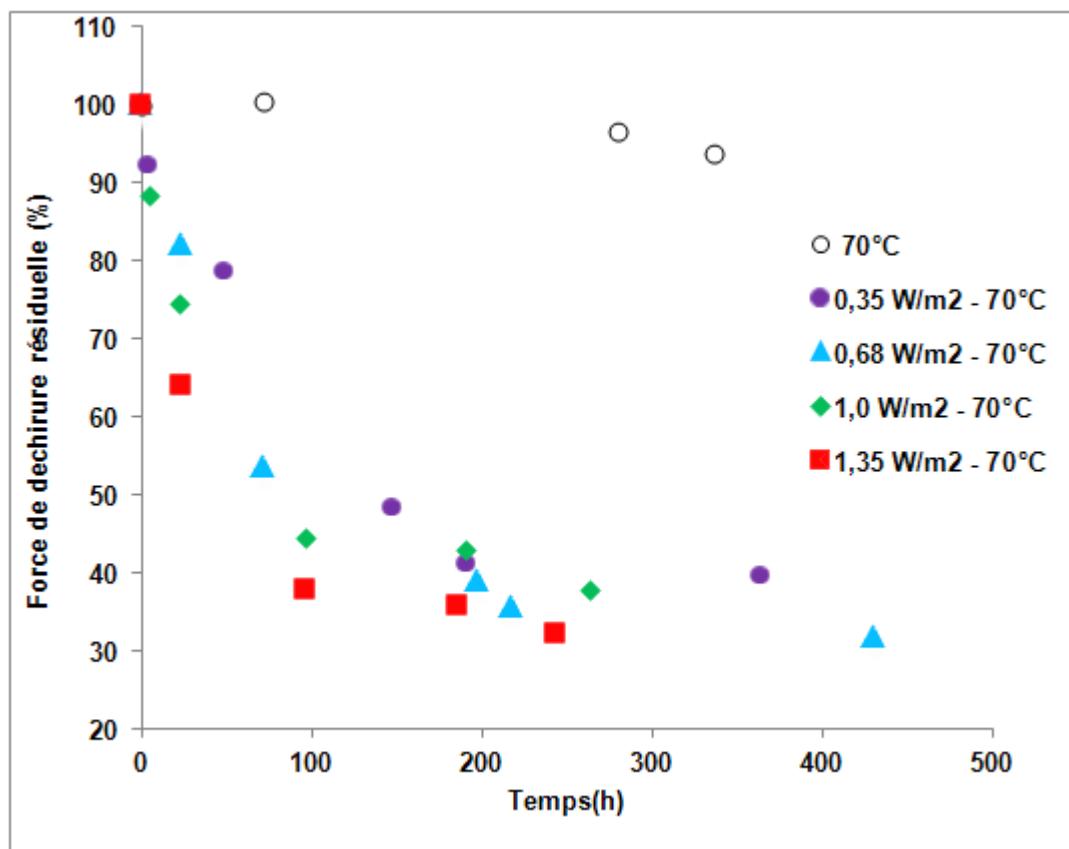


Figure 4.4 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement ($T = 70^\circ\text{C}$)

Les traitements du photovieillissement et les mesures de la force de déchirure ont été réalisés à 50 et 80°C aux différents intensités lumineuses. Les figures 4.5 et 4.6 montrent les résultats

observés. Ceux-ci sont similaires à ceux de la figure 4.4 pour 70°C avec une diminution rapide au début du vieillissement suivie d'une autre très limitée aux plus longs temps d'exposition.

Il est aussi évident qu'il y a un gros écart entre les courbes qui correspondent à des intensités de 0,35 et 1,35 W/m² à 50°C (figure 4.6) ou à 80°C (figure 4.5), ce qui permet de dire que la puissance du rayonnement influe également sur la force de déchirure.

Les figures 4.4, 4.5 et 4.6 permettent d'observer une variation de la diminution de la force de déchirure avec l'intensité des rayons UV. Plus l'intensité est élevée, plus la diminution est rapide.

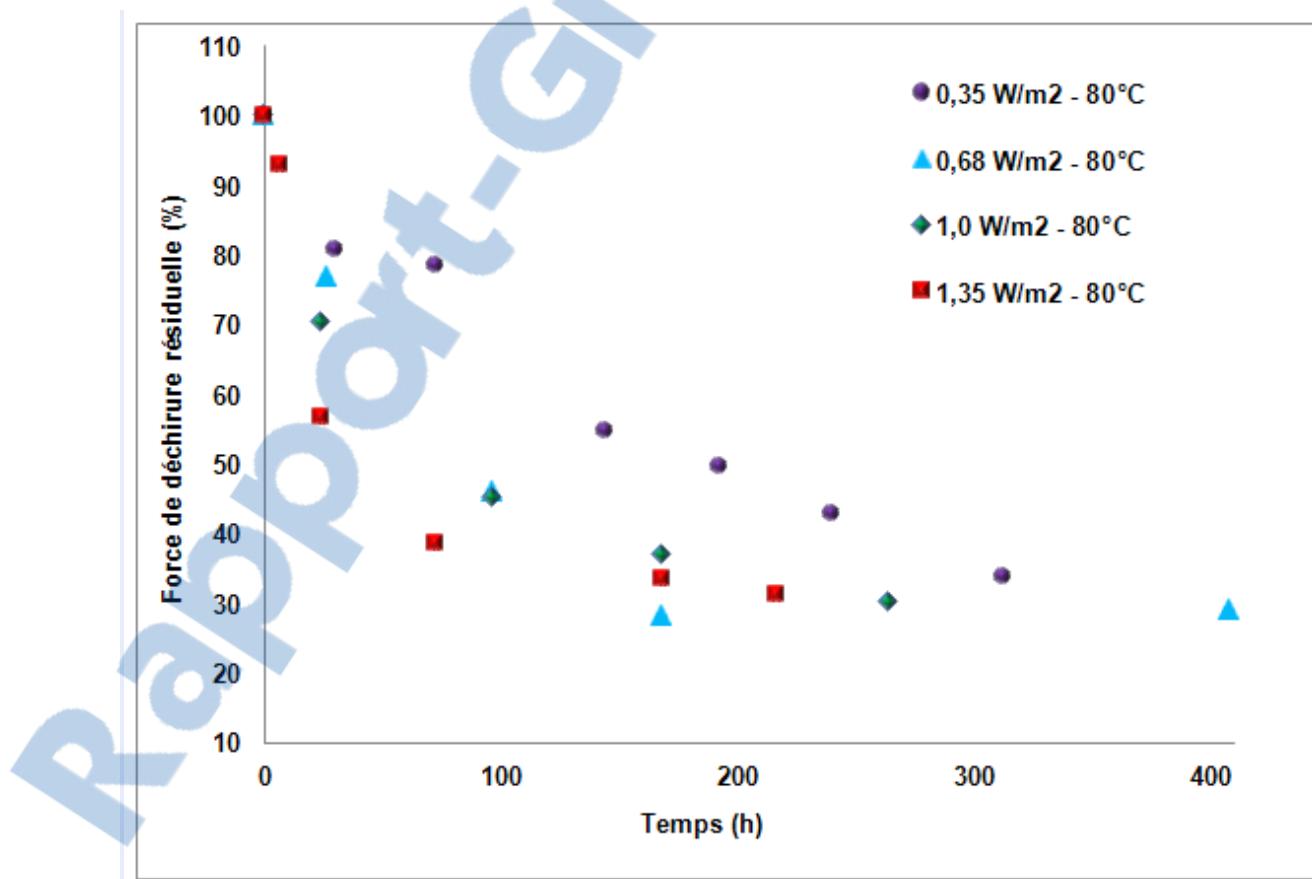


Figure 4.5 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement ($T = 80^\circ\text{C}$)

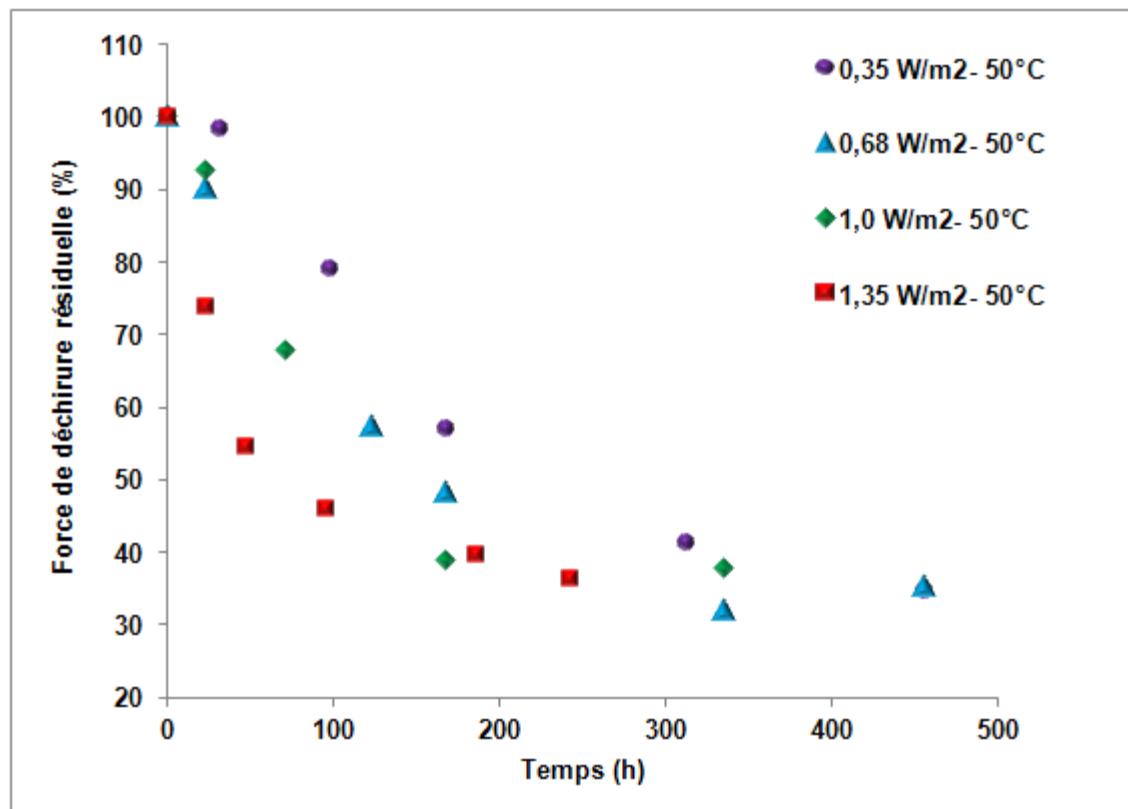


Figure 4.6 Évolution de la force de déchirure de la membrane en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement ($T = 50^\circ\text{C}$)

Afin d'étudier l'effet de la température sur la vitesse de dégradation photochimique, des données ont été extraites à des intensités constantes. Par exemple la figure 4.7 montre un exemple de l'effet de la température sur la vitesse de la photodégradation avec les résultats obtenus à 1 W/m^2 à 50 et 80°C . On peut voir l'influence de la température, mise en évidence par l'écart entre les séries de points. On observe donc que plus la température est élevée, plus la dégradation photochimique est importante. La dégradation photochimique est donc accélérée par la température.

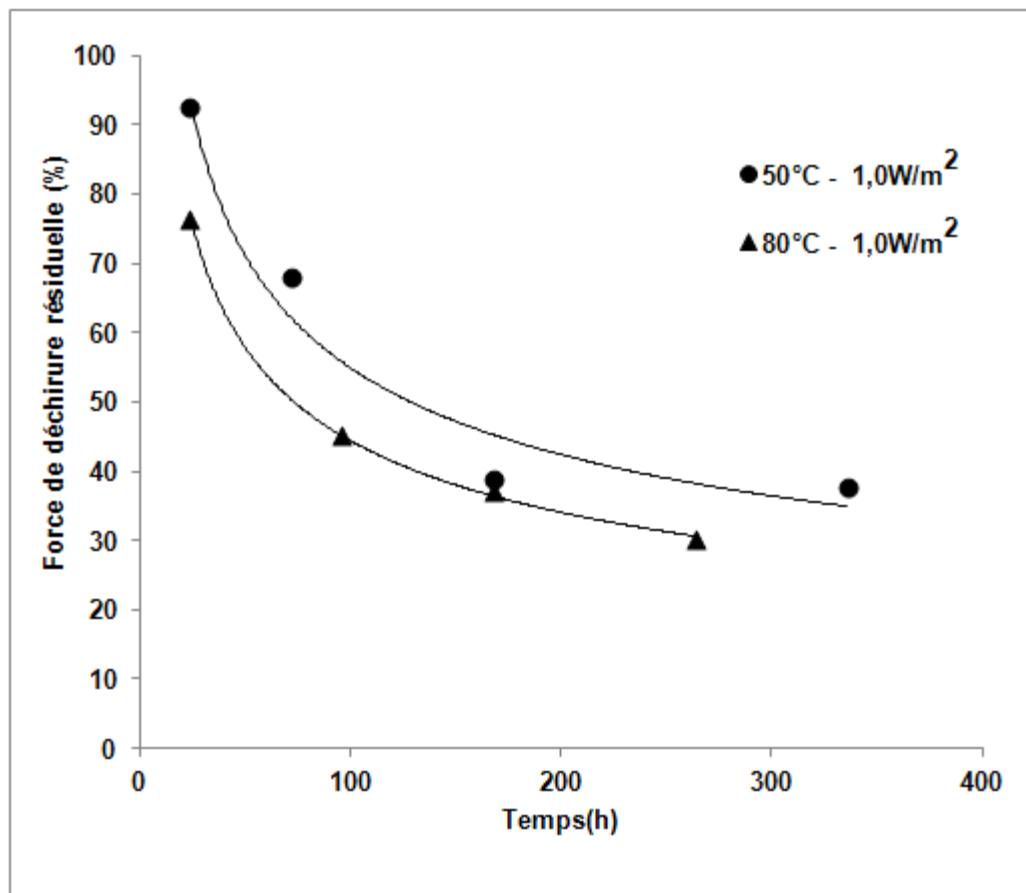


Figure 4.7 Effet de la température sur la vitesse de photodégradation de la membrane e-PTFE/Nomex®

4.3.2 Résistance à la traction

La figure 4.8 présente un exemple de courbes contrainte-déformation obtenues à différents temps d'exposition à $0,68 \text{ W/m}^2$ et à 80°C . Les données pour un échantillon non vieilli sont également incluses.

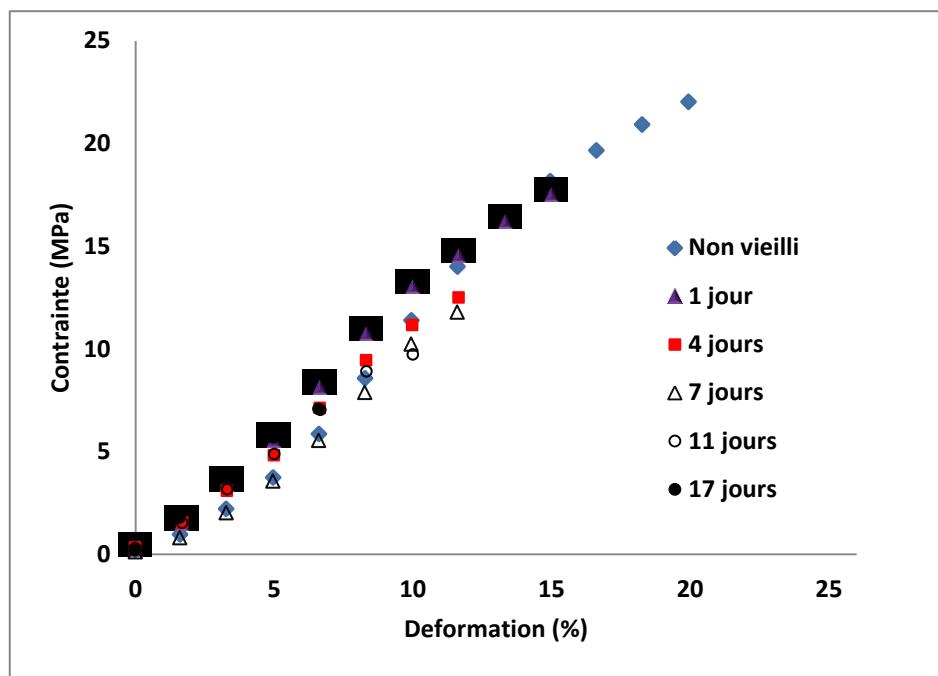


Figure 4.8 Exemple des courbes contrainte-déformation pour des échantillons vieillis à $0,68\text{W}/\text{m}^2$ à 80°C

Au contraire de ce qui a été observé dans le cas du vieillissement thermique, où la région initial de pré-tension augmente avec le temps de vieillissement, on constate ici que cette partie non linéaire disparaît progressivement. Le comportement en traction est devenu complètement élastique jusqu'à la rupture pour l'échantillon vieilli pendant 17 jours à $0,68\text{ W}/\text{m}^2$ et 80°C . Ceci indique la présence d'un phénomène différent pour le vieillissement photochimique.

Par ailleurs, contrairement aussi au vieillissement thermique, où une diminution du module de pré-tension et une augmentation de l'allongement à la rupture attribué à la diminution de la cohésion entre le e-PTFE et le Nomex®, le module de pré-tension ne semble pas être significativement affecté par les rayons UV dans le cas du vieillissement photochimique. Par contre, on observe ici une grande diminution de l'allongement à la rupture avec la réduction graduelle de la zone d'assouplissement lors de l'augmentation de la durée du vieillissement. Ce comportement est lié à l'adhésion de la couche de e-PTFE qui empêche le glissement des fils et augmente la rigidité de la membrane.

La figure 4.9 montre les résultats de l'effet des rayonnements UV sur la force de traction de la membrane e-PTFE/Nomex®. La détérioration observée est semblable aux résultats de la force de déchirure : après 168 heures d'irradiation UV, les propriétés de traction se sont également détériorées rapidement avec des diminutions qui varient entre 36 et 53% dans les différentes conditions. La résistance à la traction a continué à suivre une évolution très semblable à celle observée pour la force de déchirure (figure 4.6) avec une baisse limitée aux plus longs temps d'exposition.

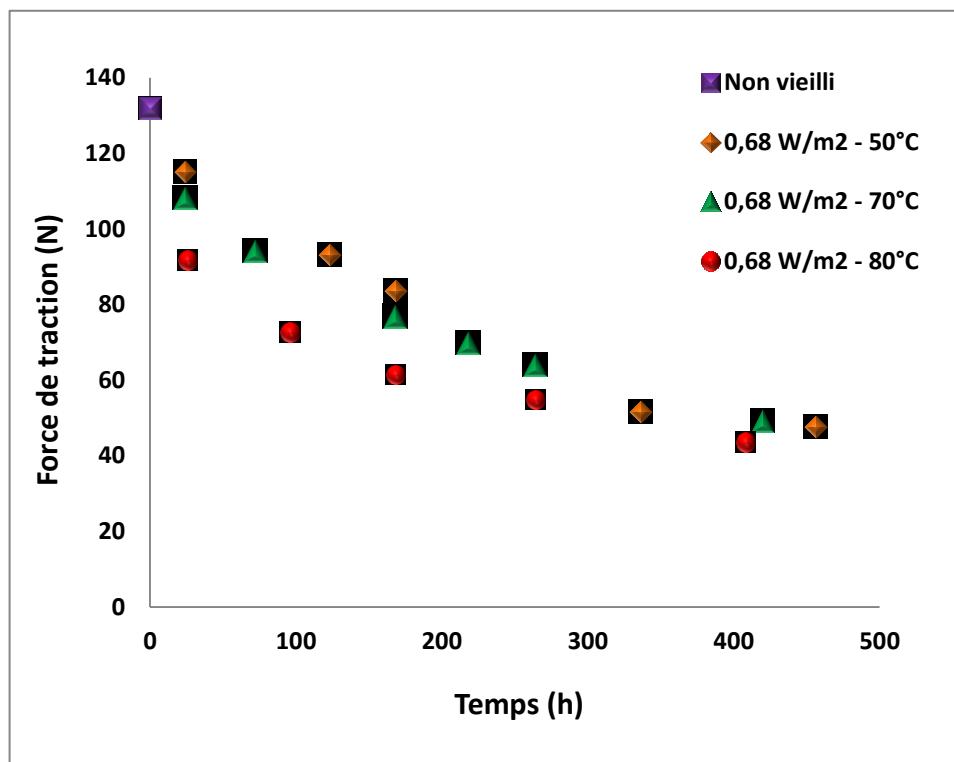


Figure 4.9 Évolution de la force de traction de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement
(T= 50,70 et 80°C, 0,68 W/m²)

La figure 4.10, représente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus sont très différents de ce qui avait été obtenu pour le vieillissement thermique. En effet, une diminution de l'allongement à la rupture avec le temps de vieillissement est observée ici alors que le vieillissement thermique provoquait une augmentation de celui-ci (voir Figure 3.8). L'allongement à la rupture de la membrane e-

PTFE/Nomex® diminue d'abord rapidement au cours du vieillissement photochimique (voir Figure 4.10): à 163 heures, on note des diminutions respectives de 46 et de 53% pour 0,68 W/m²-70°C et 0,68 W/m²-80°C. Il semble ensuite attendre un certain plateau après 300 heures, situé à environ 50% de la valeur de l'allongement à la rupture de l'échantillon non vieilli.

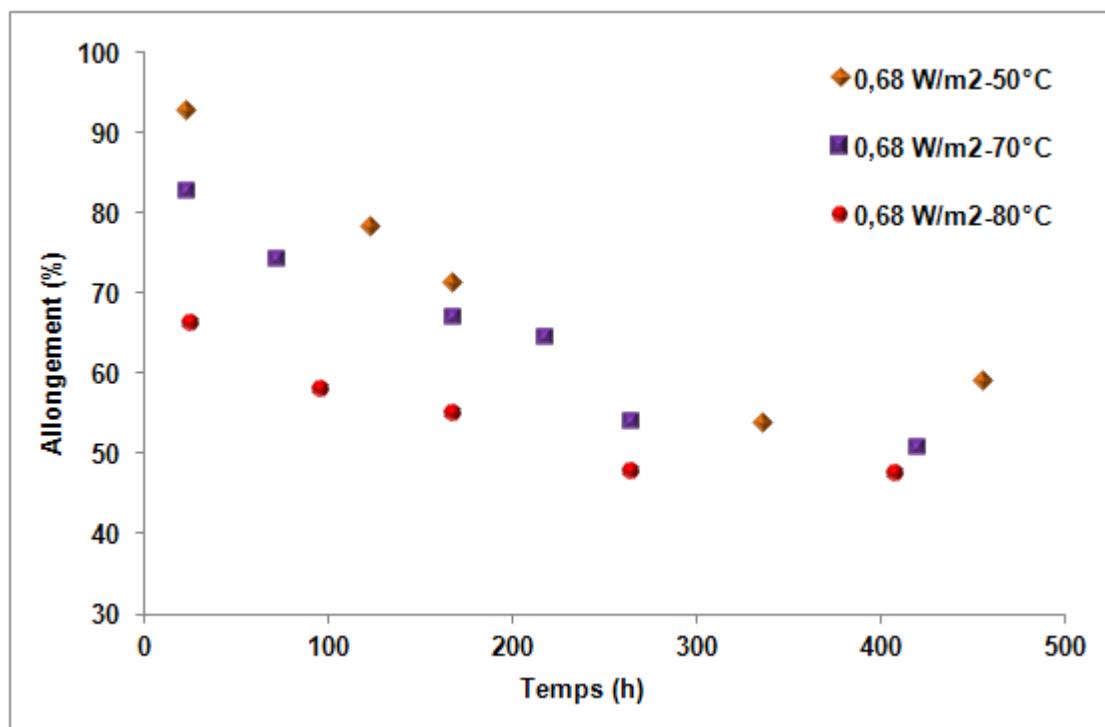


Figure 4.10 Évolution de l'allongement à la rupture de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement ($T= 50, 70$ et 80°C)

Afin de mettre à jour les causes de cette diminution des propriétés mécaniques, une analyse de l'évolution de plusieurs propriétés du Nomex® (cristallinité, composition chimique, température de transition vitreuse et morphologie) a été réalisée. En effet, nous avions mesuré que cette composante de la membrane assure la majeure partie de la résistance mécanique (voir Tableau 3.1).

4.4 Évolution des propriétés physico-chimiques au cours du vieillissement

L'exposition aux rayonnements UV de nombreux polymères semi-cristallins provoque une série de phénomènes qui ont comme conséquence des changements au niveau du réseau moléculaire, tels que la scission de chaînes et la formation de radicaux et des groupes fonctionnels. Ces changements moléculaires ont habituellement comme conséquence le changement des propriétés physico-chimiques du matériau.

4.4.1 Analyse de la structure chimique par FTIR

La diminution des propriétés mécaniques et le changement de la morphologie des fibres peuvent être expliqués par la dégradation de la structure chimique de la fibre Nomex®. Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué une étude par ATR-FTIR pour suivre l'évolution de la structure chimique au cours du photovieillissement.

Les attributions des bandes d'absorption des différents groupes du Nomex® non vieilli peuvent être trouvées dans le tableau 3.1.

La figure 4.11 montre les spectres IR de fibres Nomex®, non vieillies et vieillies à 0,68 W/m² à 70°C pendant différents temps. On observe dans les échantillons vieillis l'apparition d'une bande d'absorption vers 1725 cm⁻¹ qui n'existe pas dans le spectre de l'échantillon non vieilli. Cette bande est attribuée au groupement carbonyle C=O d'un acide carboxylique (-COOH).

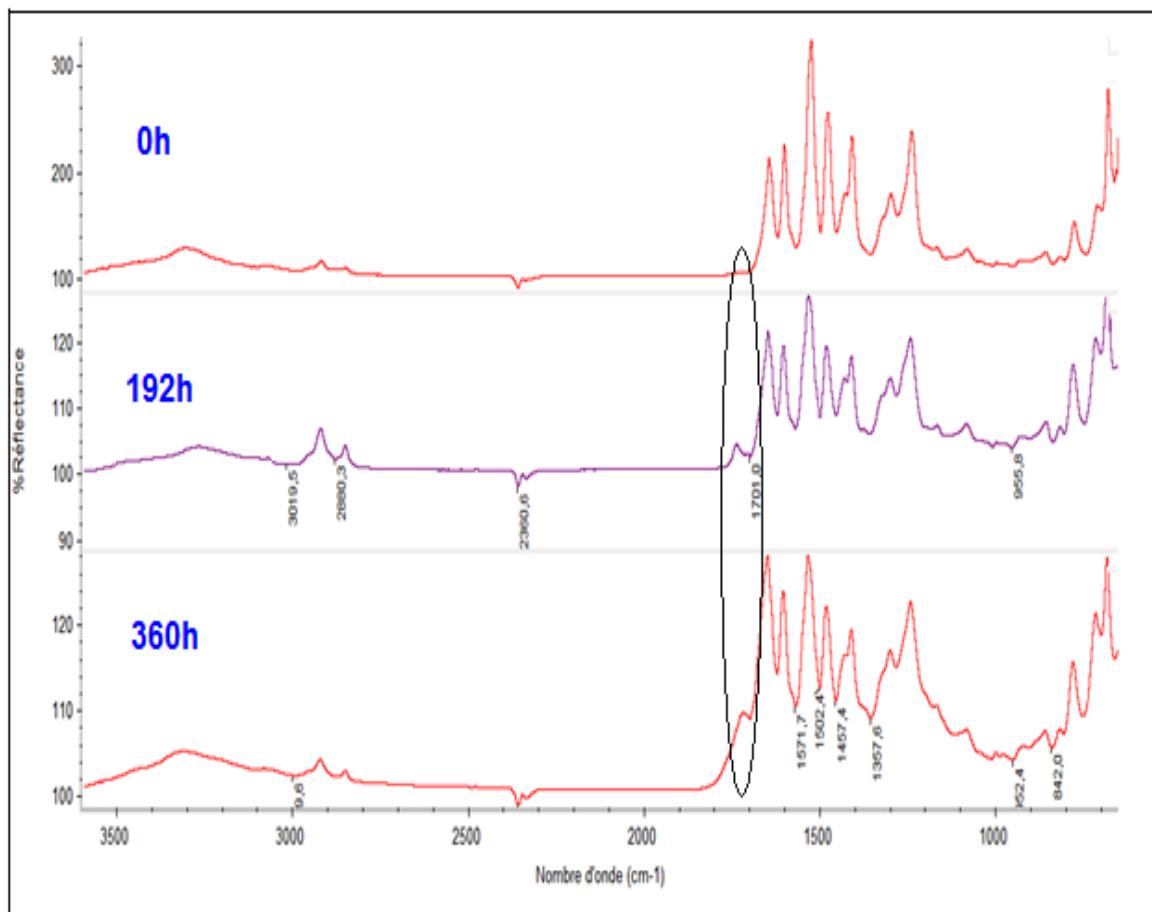


Figure 4.11 Évolution des spectres IR-ATR de la fibre de Nomex® au cours de l'irradiation photochimique (70°C, 0,68 W/m²)

La formation de ce produit carbonyle observé à 1725 cm⁻¹ indique un phénomène de photooxydation typique caractéristique des amides et peut être décrite par ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères précédemment rapporté dans le paragraphe 1.2.1.

À partir des résultats d'analyse par ATR-FTIR et des travaux de plusieurs chercheurs (Carlsson, Gan et al. 1978a; Powell, Kiefer et al. 1991; Hamilton, Sherwood et al. 1993; Hamilton, Gatewood et al. 1994), la figure 4.12 présente les mécanismes réactionnels possibles pour le vieillissement photochimique des fibres de Nomex®. Les principaux produits de la réaction sont des acides et des produits Photo-Fries.

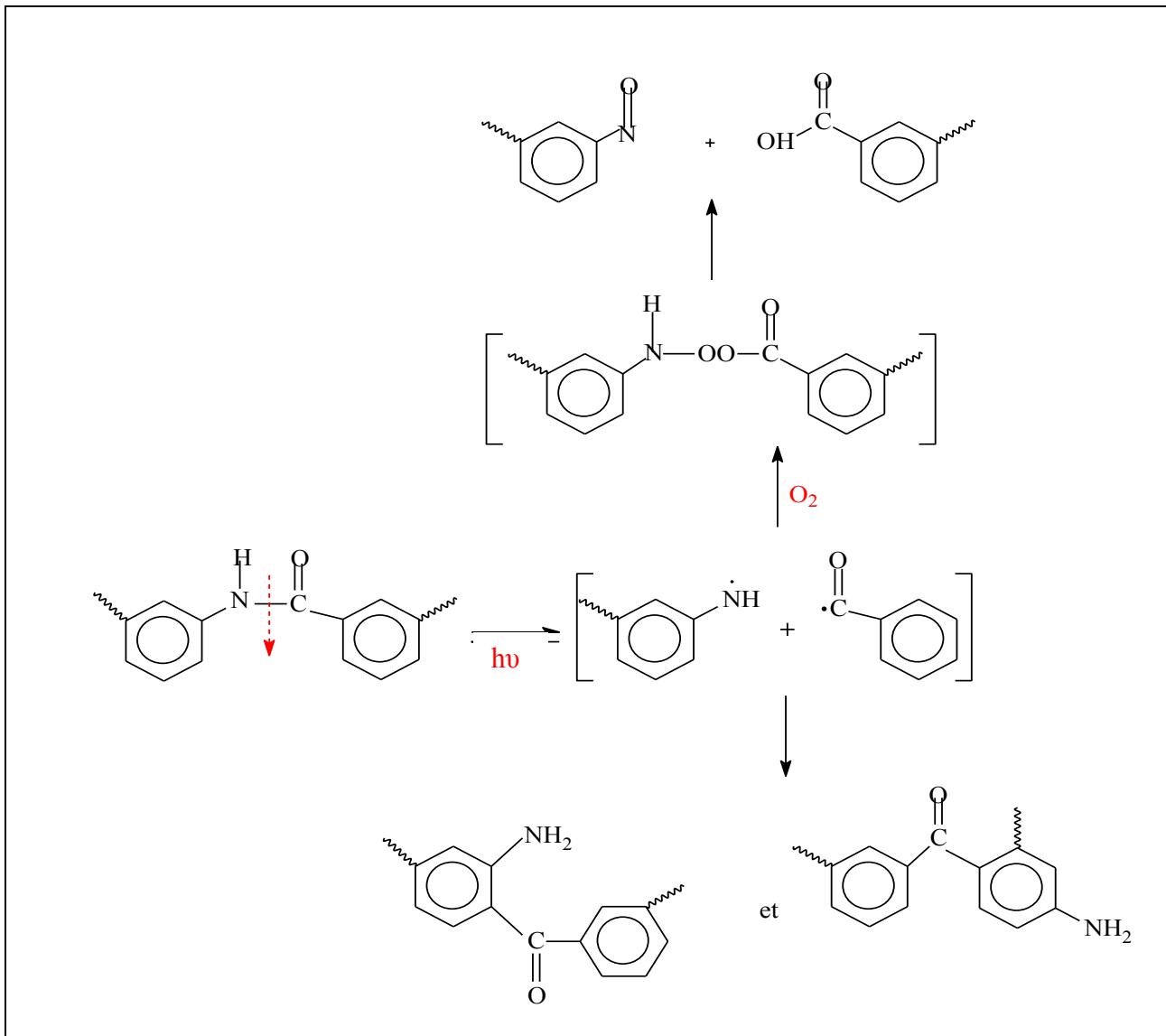


Figure 4.12 Mécanismes possibles de photovieillissement du Nomex®
Tirée de (Carlsson 1978)

Le mécanisme montré dans la figure 4.12 est à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques de la membrane ePTFE/Nomex®. Il correspond à la dégradation photochimique de la structure moléculaire du Nomex® qui consiste en une combinaison d'un processus d'oxydation et d'une réaction de réarrangement des radicaux formés lors de la rupture de la liaison amide sous l'effet des rayons UV. La formation des peroxydes intermédiaires illustrée dans la figure 4.12 a été également observée dans d'autres polyamides aromatiques

par des processus de réarrangement photo-Fries impliquant des réactions avec l'oxygène (Wypych 2008).

Le changement de pente dans les courbes de l'évolution de la force de déchirure et de la force de traction après un certain temps de vieillissement (les figures 4.4, 4.5, 4.6 et 4.9) est attribué au ralentissement du taux d'oxydation et l'atteint de l'état d'équilibre de la réaction. Une baisse similaire du taux d'oxydation après une irradiation prolongée aux rayons UV de polyamides aliphatiques et semi-aromatiques ont été rapportés dans des travaux antérieurs (Ivanov, Barashkova et al. 1992; Arnaud, Fanton et al. 1994).

Afin d'évaluer la part de l'effet thermique seul sur les processus d'oxydation, les échantillons ont été vieillis thermiquement dans un milieu oxygéné à une température identique à celle utilisée pour le photovieillissement accéléré, c'est-à-dire à 50°, 70 et 80°C.

La figure 4.13 donne les résultats du suivi par FTIR-ATR du Nomex® au cours de la thermooxydation à 80°C.

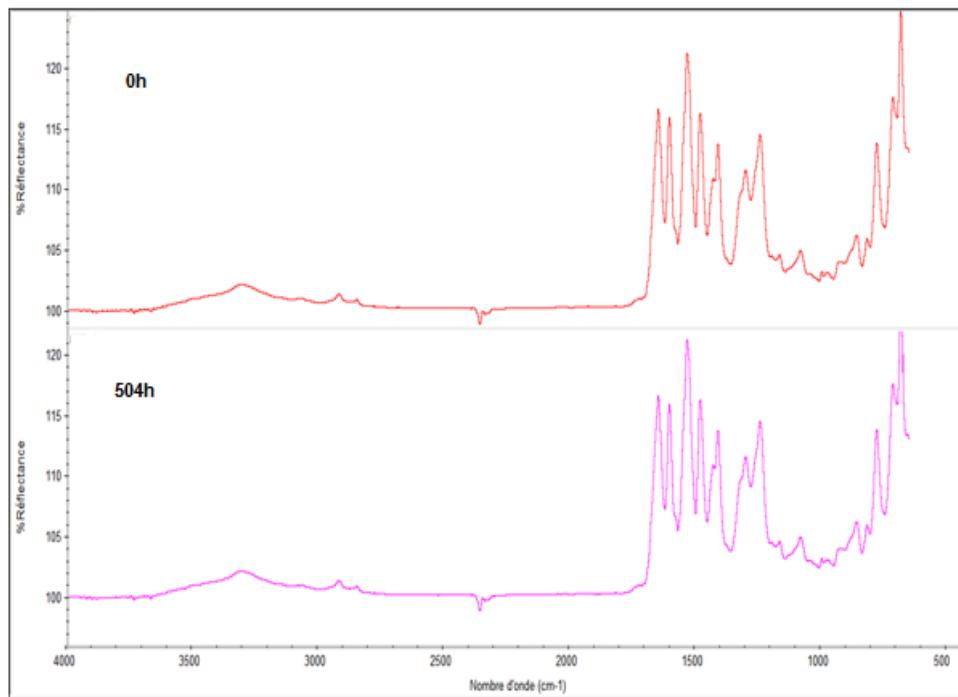


Figure 4.13 Évolution des spectres IR-ATR de fibres de Nomex® au cours du vieillissement thermique à 80°C pendant 504 heures

Les analyses par ATR-FTIR montrent qu'aucun produit d'oxydation n'a été formé même après 21 jours d'exposition à 80°C. Ceci indique que les phénomènes observés et rapportés dans le paragraphe précédent sont attribuables à l'effet photochimique. La température joue essentiellement un rôle d'accélérateur de la photooxydation.

4.4.2 Analyse de la cristallinité

La cristallinité du Nomex® joue un rôle particulièrement important dans le vieillissement du matériau. En effet les zones cristallines sont peu sensibles à la photooxydation contrairement aux zones amorphes (Douminge 2010). La figure 4.14 montre un exemple de spectre DRX avant et après irradiation UV.

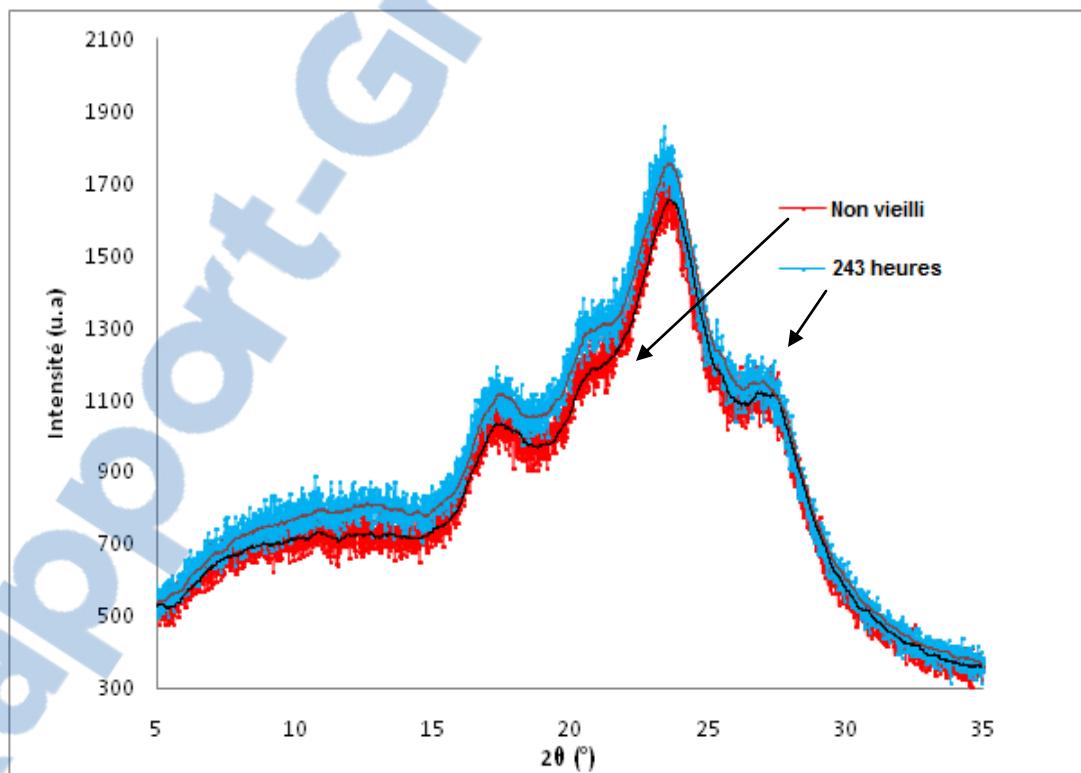


Figure 4.14 Spectres DRX du Nomex® non vieilli et vieilli à 1,35 W/m² à 70°C

A partir de ces spectres nous avons calculé le taux de cristallinité (paragraphe 2.6) en fonction de l'intensité lumineuse et de la durée du photovieillissement. Les résultats obtenus

sont montrés dans la figure 4.15. On constate que la cristallinité du Nomex® augmente avec le temps d'irradiation. Cette augmentation est initialement faible puis s'accélère avec le temps de vieillissement.

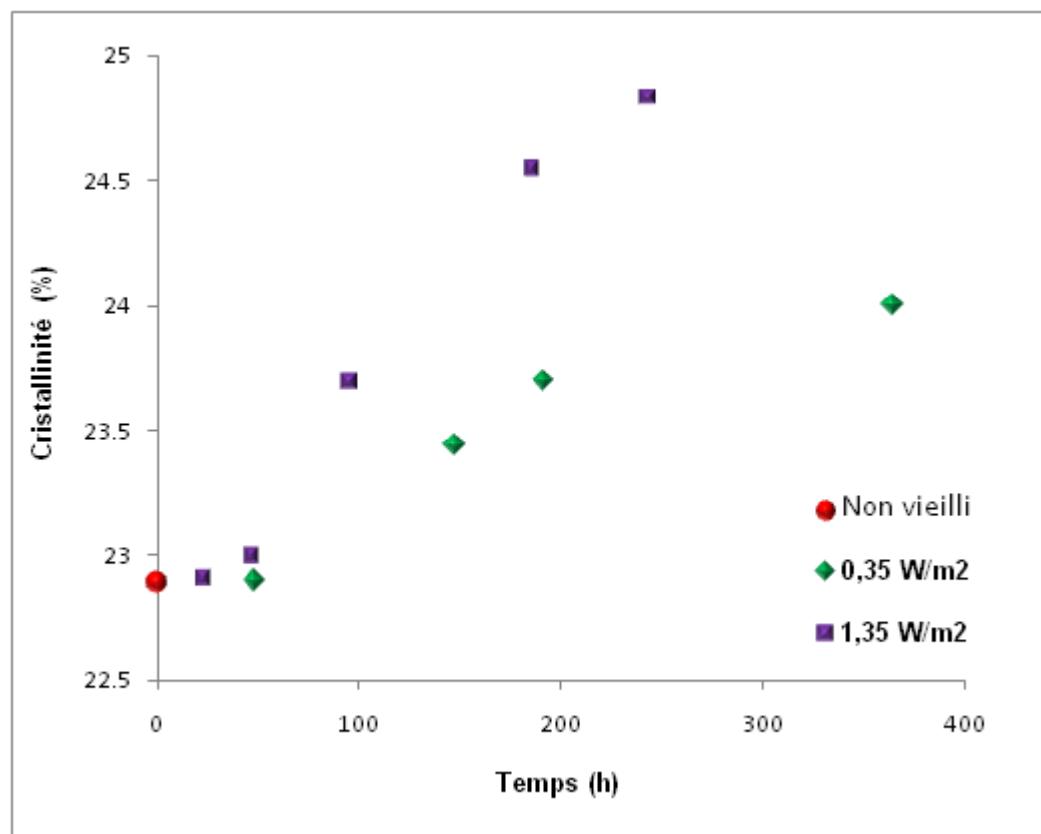


Figure 4.15 Évolution de la cristallinité du Nomex® en fonction du temps de photovieillissement à différentes intensités lumineuses 0,35 et 1,35 W/m² ($T = 70^\circ\text{C}$)

Dans la littérature, plusieurs auteurs expliquent ces résultats par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due aux irradiations UV. Les rayons UV provoquent des ruptures des chaînes ayant pour conséquence l'augmentation de la cristallinité (Yang, Yu et al. 2005). En effet, dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles (Guadagno, Naddeo et al. 2001), favorisant ainsi le phénomène appelé recristallisation (Craig, White et al. 2005), illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de la durée de l'irradiation UV.

Les résultats de mesure de la cristallinité dans le cas du vieillissement photochimique et thermique sont imprévus en vertu de la perte de la force de déchirure et à la traction, étant donné que dans le cas des polymères, l'augmentation de la cristallinité entraîne généralement une amélioration des propriétés mécaniques (Gnanou and Fontanille 1994). Il a été démontré aussi que les propriétés mécaniques des fibres sont contrôlées par la structure cristalline des fibres (Young, Lu et al. 1992). La diminution des propriétés mécaniques tout en observant une augmentation de la cristallinité est attribuée à la rupture des chaînes rapportée dans les résultats d'analyses de la composition chimique par FTIR. Les chaines de masse molaire faible peuvent se déplacer vers des zones plus thermodynamiquement stables comme la phase cristalline.

4.5 Analyse de la morphologie par MEB et par AFM

4.5.1 Analyse par MEB

Une analyse au MEB de la surface de la membrane du côté de Nomex® a été réalisée afin de rechercher des signes de dégradation dans les fibres de Nomex® suite aux irradiations par les rayonnements UV. Des exemples de résultats sont présentés à la figure 4.16 pour des échantillons non vieillis et vieillis à $1,35 \text{ W/m}^2$. Les fibres de Nomex® non vieillies montrent une surface très lisse (Figure 4.16a), tandis qu'on observe la présence de fissures, de trous et de fibres cassées (Figure 4.16 (b, c et d)) sur la surface des fibres vieillies. Ces modifications morphologiques nous donneront une explication de la diminution de la résistance en traction et à la déchirure lors de l'irradiation UV de la membrane e-PTFE/Nomex®.

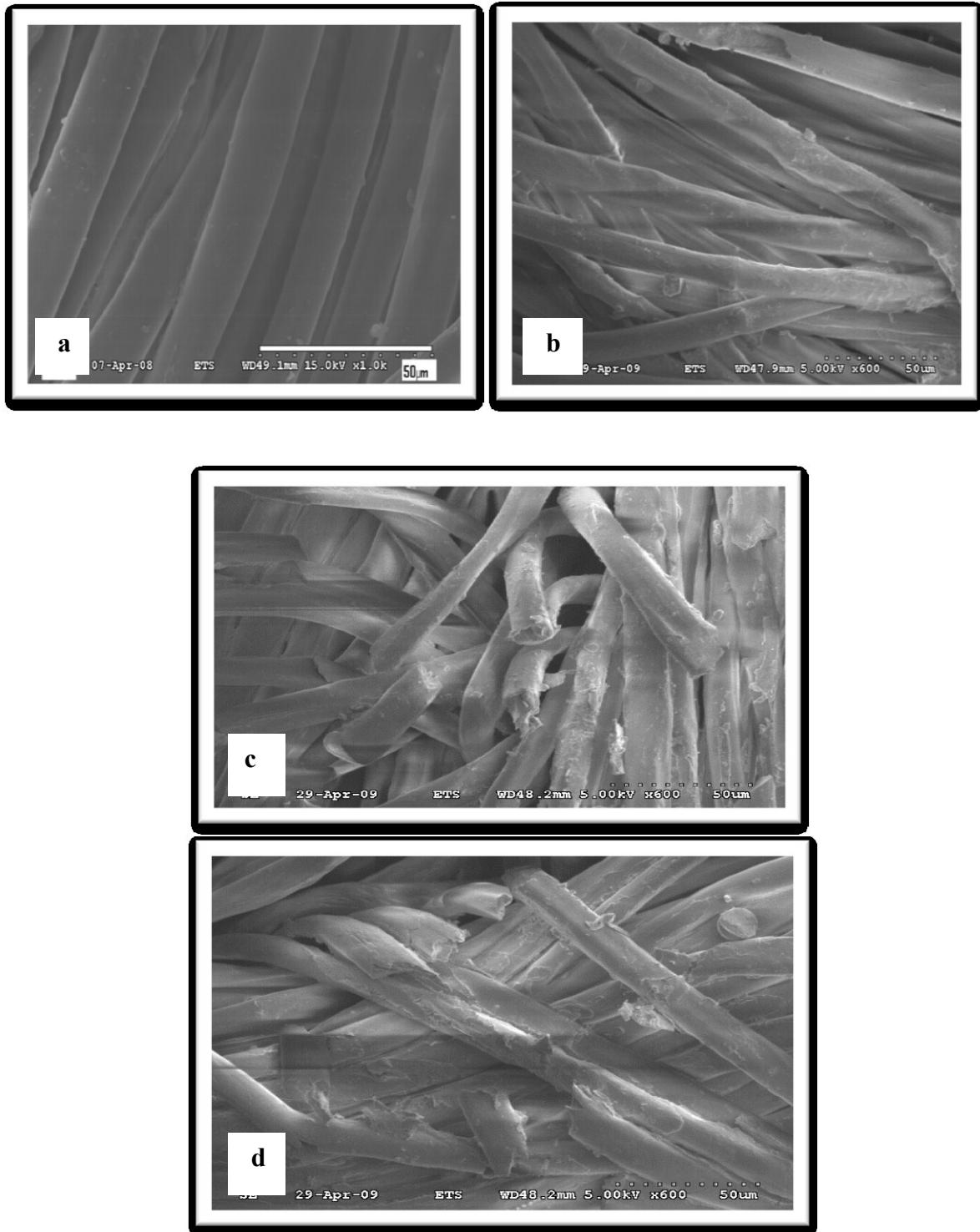


Figure 4.16 Images MEB de fibres de Nomex® non vieillies (a) et vieillies à 1,35 W/m² pendant 2 jours (b) et 10 jours (c, d)

D'autres analyses ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage à haute résolution. Les images obtenues sont montrées à la figure 4.17. On voit clairement que l'irradiation UV cause des dommages très importants dans les fibres de Nomex®. Il s'agit en particulier de fissures longitudinales menant à la formation d'épluchures, de fissures transverses générant des ruptures de fibres, et de nanoporosité (voir Figure 4.17d).

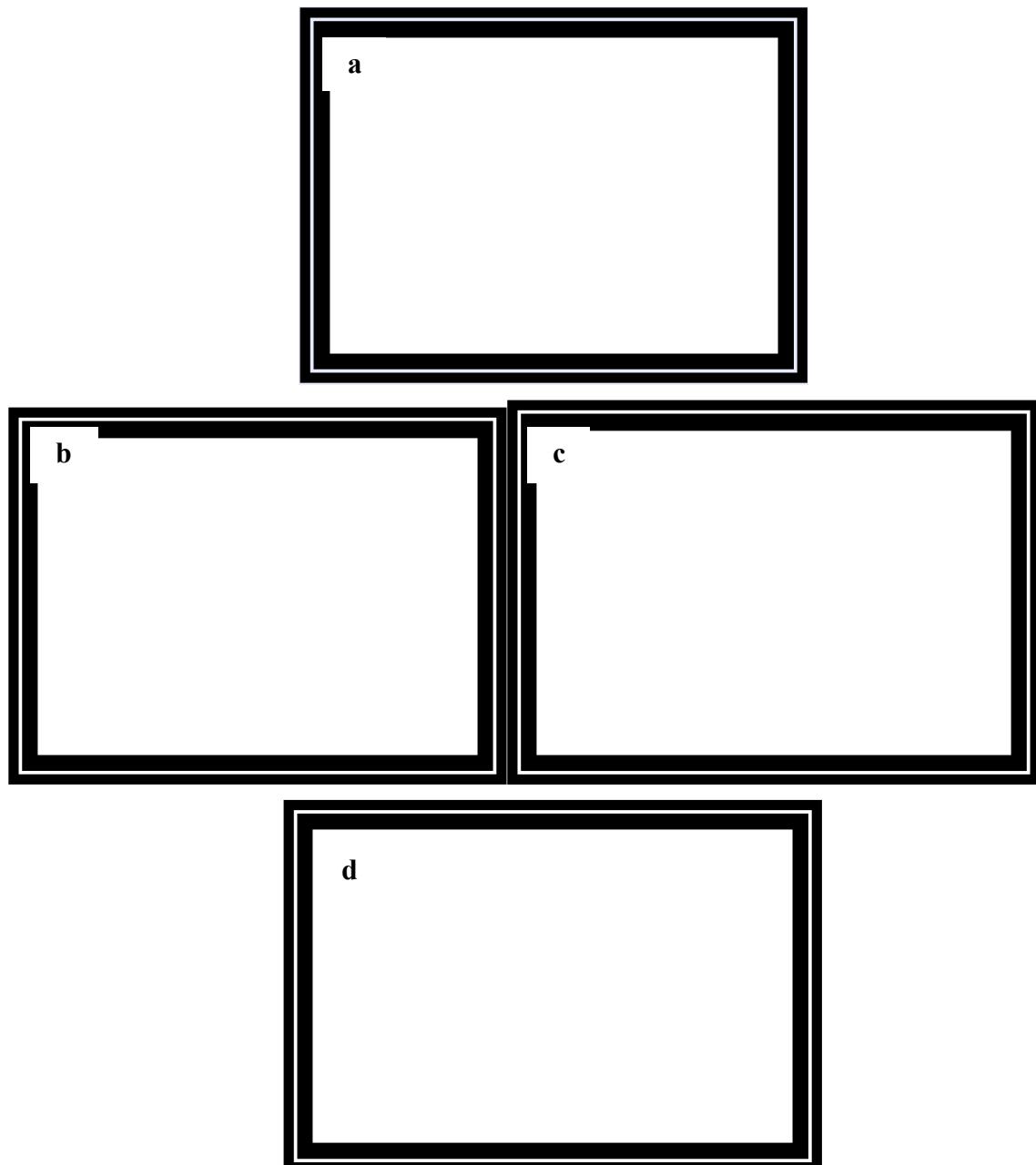


Figure 4.17 Image par MEB à haute Résolution d'une fibre Nomex® non vieillie (a) et vieillie à $0,68 \text{ W/m}^2$ - 70°C pendant 3 jours (b, c et d)

4.5.2 Analyse par AFM

Nous avons également utilisé la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la morphologie de la surface et la rugosité des fibres Nomex® avant et après photovieillissement. Les images obtenues sont montrées dans la figure 4.18.

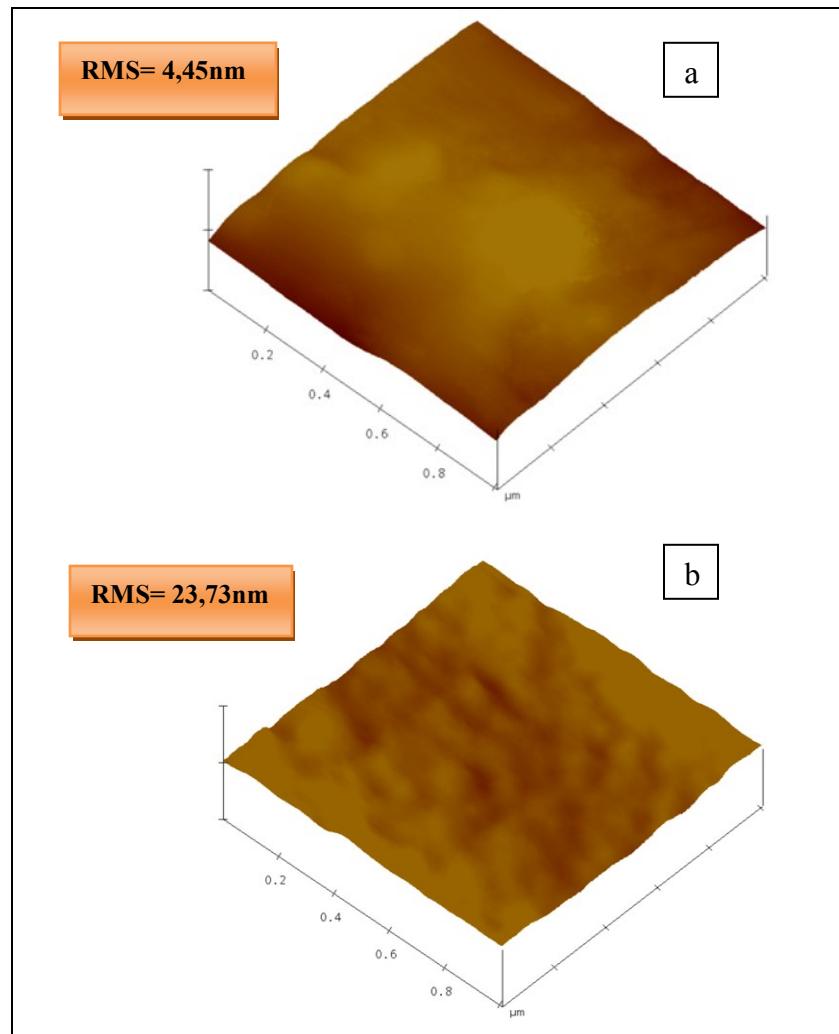


Figure 4.18 Image par AFM de la surface d'une fibre de Nomex® non- vieillie (a) et vieillie à 0,68 W/m² à 80°C pendant 168 heures (b)

L'indice de la rugosité du système peut être calculé à partir des images obtenues par AFM. L'évolution de l'indice de rugosité en fonction du temps de photodégradation présentée à la figure 4.19 met en évidence la succession de deux périodes distinctes: au début du

vieillissement, on observe une forte augmentation de l'indice de rugosité pendant les 168 premières heures, puis on assiste à un changement de pente qui semble indiquer une stabilisation de la rugosité.

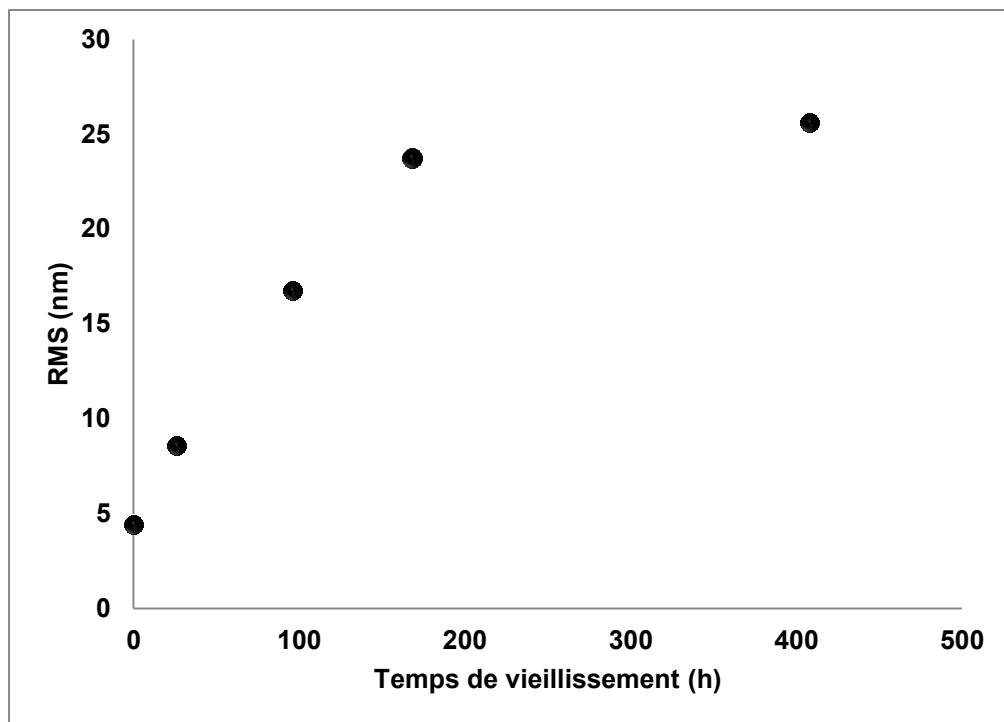


Figure 4.19 Évolution de l'indice de rugosité sur la surface des fibres de Nomex® vieillies à 0,68 W/m² à 80°C en fonction du temps de la photooxydation

La variation de la rugosité observée lors du photovieillissement peut être liée à différents phénomènes, par exemple aux fissurations mises en évidence par le microscope électronique à balayage. Afin d'évaluer si ces changements observés à la surface des fibres ont la même origine que les phénomènes qui produisent les modifications des propriétés mécaniques, nous avons tracé la variation de la force de déchirure en fonction de la rugosité de surface des fibres. La figure 4.20 montre une très bonne corrélation entre la force de déchirure et la rugosité de surface avec un coefficient de corrélation de 0,96. Ceci confirme donc que les changements produits par le vieillissement photochimique au niveau des propriétés mécaniques de la membrane sont dus aux modifications chimiques subies par le matériau, qui se manifestent entre autre au niveau de la surface des fibres de Nomex®.

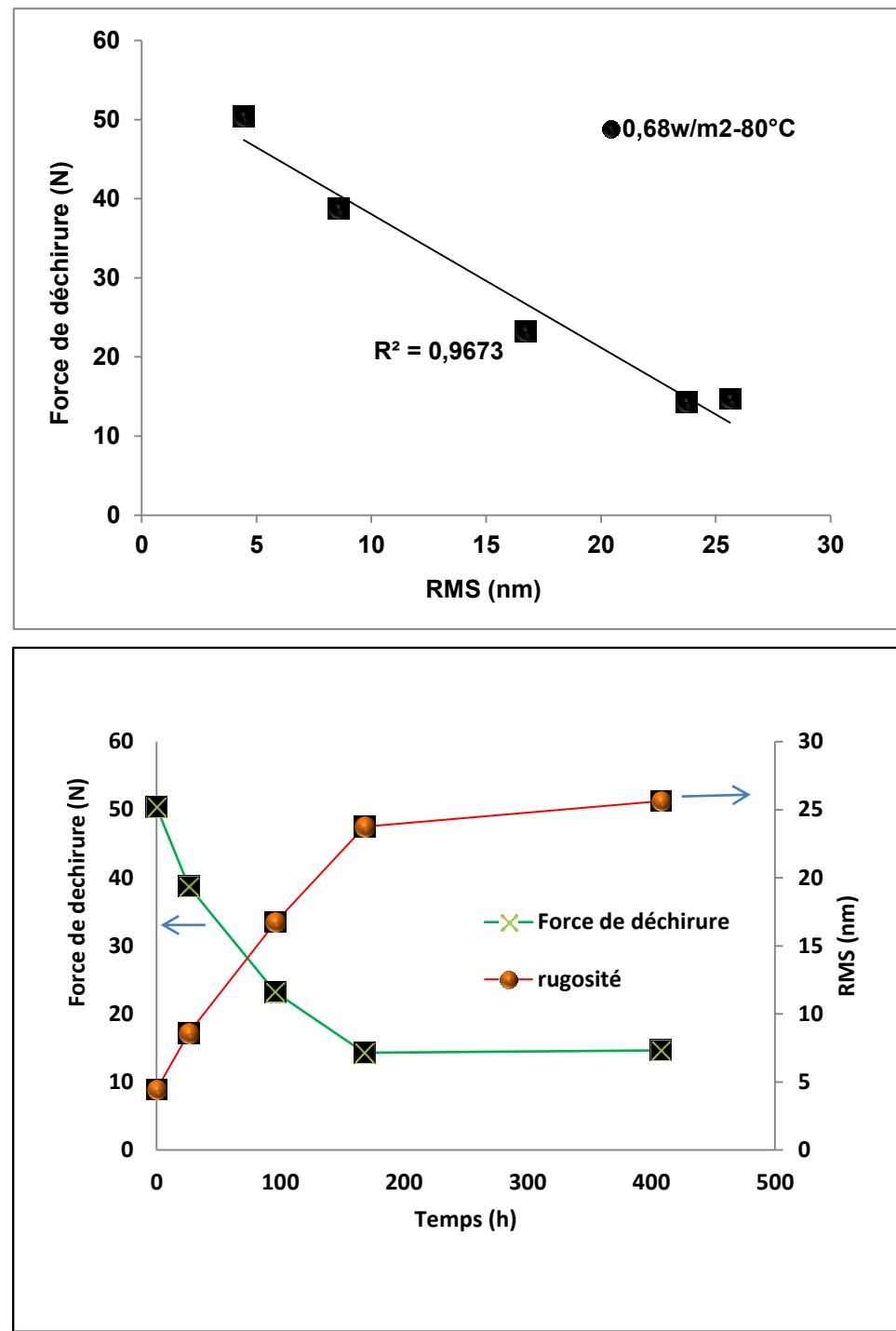


Figure 4.20 Variation de la force de déchirure en fonction la rugosité des fibres

4.6 Étude de la cinétique du vieillissement photochimique

Nous avons montré comment la perte de propriétés mécaniques entraînée par l'exposition à des températures élevées a été décrite avec succès par le modèle Arrhénien associé soit au temps de vie thermique calculé, soit au principe de superposition temps-température, ce qui veut dire qu'on peut modéliser convenablement le vieillissement thermique. Pour le vieillissement photochimique, les résultats des tests mécaniques menés sur des échantillons exposés au rayonnement UV montrent que la réduction de la force de déchirure dépend de l'intensité lumineuse et de la température.

Un modèle qui tient compte de l'effet cumulatif de l'intensité lumineuse et de la contribution de la température a été proposé par Verdu (Verdu 2002b), permettant de décrire la constante de vitesse de la variation d'une propriété associée au vieillissement photochimique (dans notre cas cette propriété serait la force de déchirure)

$$t_{vie} = t_0 I^\alpha \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Avec

I : Intensité lumineuse

t_0, α et des constantes

E_a : Énergie d'activation

t_{vie} : Temps de vie

En se basant sur les résultats des essais de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®, une analyse de la durée de vie a été réalisée par application de l'équation 4.1 aux données temps-intensité-température. Les temps de vie correspondant à une diminution de 50% de la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® ont été calculés pour chaque température de vieillissement aux différentes intensités lumineuses à l'aide d'une régression empirique en loi de puissance.

$$F_d = At_v^B$$

F_d est la conservation de la force de déchirure, t_v le temps du vieillissement et A et B deux constantes. Les valeurs de A et de B et le temps de la vie calculé (t_v) pour chaque condition de vieillissement sont illustrées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Les valeurs de A et de B et le temps de la vie calculée (t_v) pour les différentes conditions du vieillissement

| Température (°C) | Intensité (W/m ²) | A | B | t_v |
|---------------------|----------------------------------|--------|--------|-------|
| 50°C | 0,35 | 197,94 | -0,38 | 5,42 |
| | 0,68 | 143,24 | -0,352 | 4,94 |
| | 1 | 154,78 | -0,374 | 4,85 |
| | 1,35 | 89,096 | -0,292 | 4,32 |
| 70°C | 0,35 | 161,38 | -0,366 | 5,07 |
| | 0,68 | 117,33 | -0,338 | 4,55 |
| | 1 | 70,659 | -0,234 | 4,41 |
| | 1,35 | 78,481 | -0,29 | 3,92 |
| 80°C | 0,35 | 71,732 | -0,213 | 4,92 |
| | 0,68 | 128,22 | -0,384 | 4,24 |
| | 1 | 108,56 | -0,348 | 4,20 |
| | 1,35 | 77,078 | -0,303 | 3,69 |

Par la suite, nous avons tracé le logarithme des temps de vie en fonction de l'inverse des températures de vieillissement $\ln(t) = f(1/T)$ pour chaque valeur d'intensité lumineuse (figure 4.21). Un très bon accord avec le modèle d'Arrhenius pour l'effet de la température sur le photovieillissement peut être constaté à partir des valeurs très proches de 1 des coefficients de corrélation correspondant à l'ajustement linéaire.

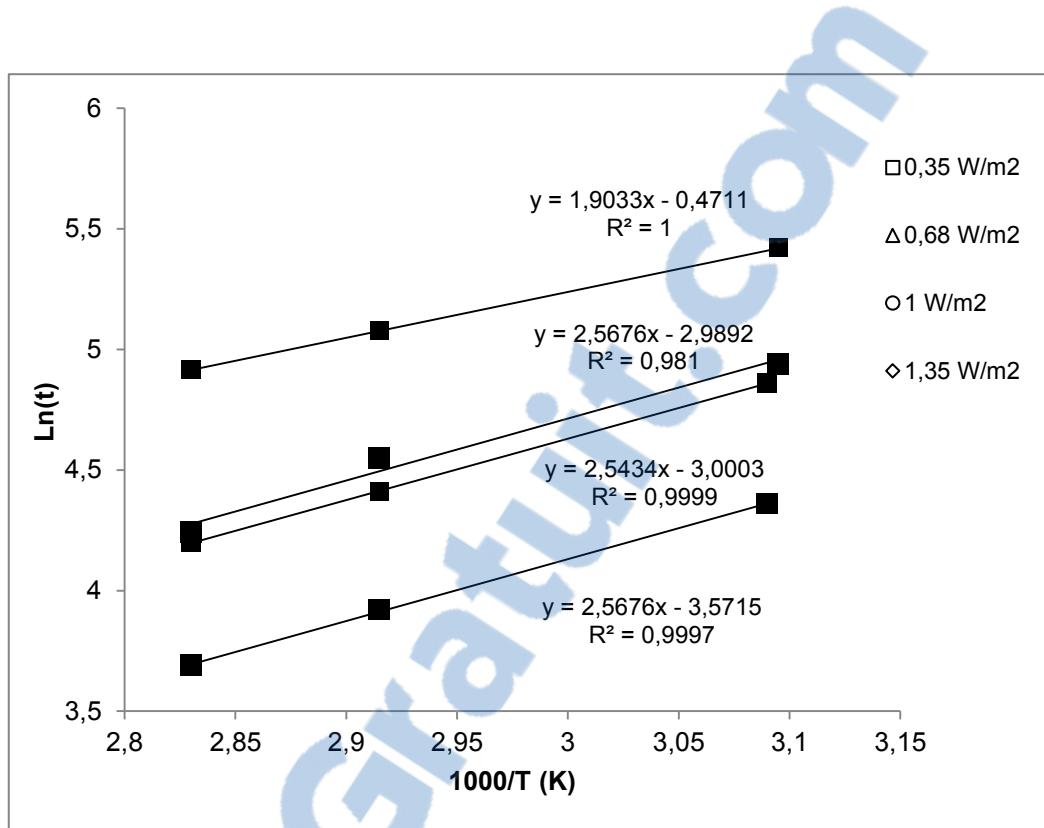


Figure 4.21 Variation du logarithme des temps de vie correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction de l'inverse de la température

Les valeurs de l'énergie d'activation sont déterminées à partir des pentes des courbes de chaque intensité et sont données dans le tableau 4.2. Ces valeurs sont relativement proches compte tenu des erreurs de mesure. Une valeur moyenne de 20 kJ/mol est déterminée pour l'effet de température sur le vieillissement photochimique.

Tableau 4.2 Valeurs de E_a calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique

| Intensité (W/m ²) | E_a (kJ/mol) |
|-------------------------------|----------------|
| 0,35 | 17,07 |
| 0,68 | 21,27 |
| 1 | 21,17 |
| 1,35 | 20,71 |

Pour déterminer la valeur de α de l'équation 4.1 on trace le logarithme des temps de vie en fonction de l'intensité lumineuse $\ln(t)=f(\ln(I))$ aux trois valeurs de température utilisées (figure 4.22). Là aussi, un très bon accord peut être observé à partir des valeurs des coefficients de corrélation.

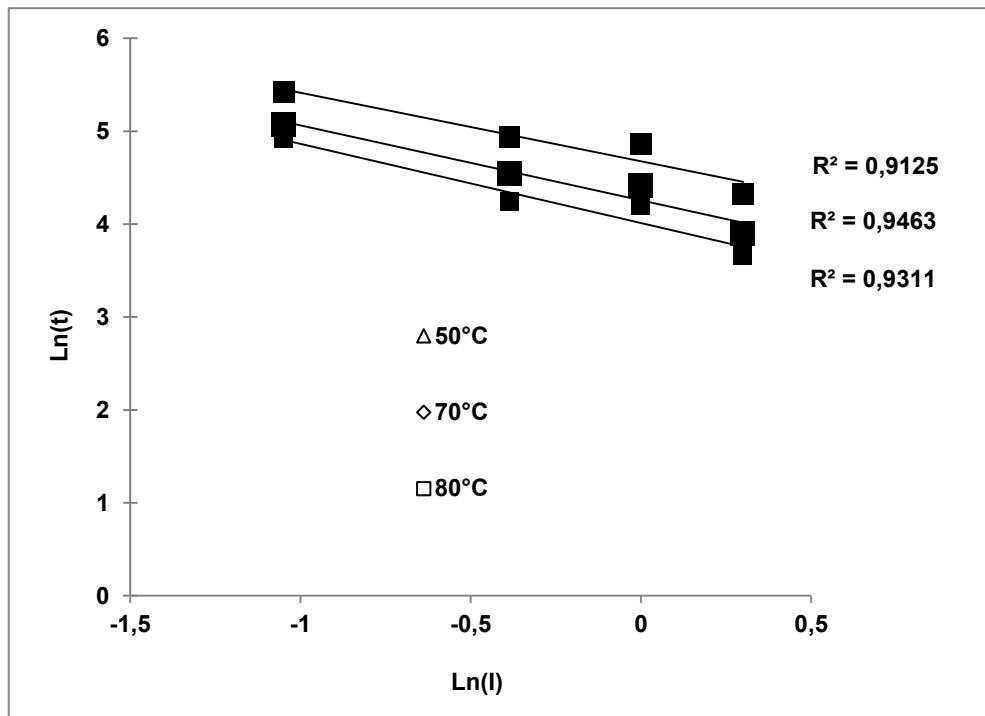


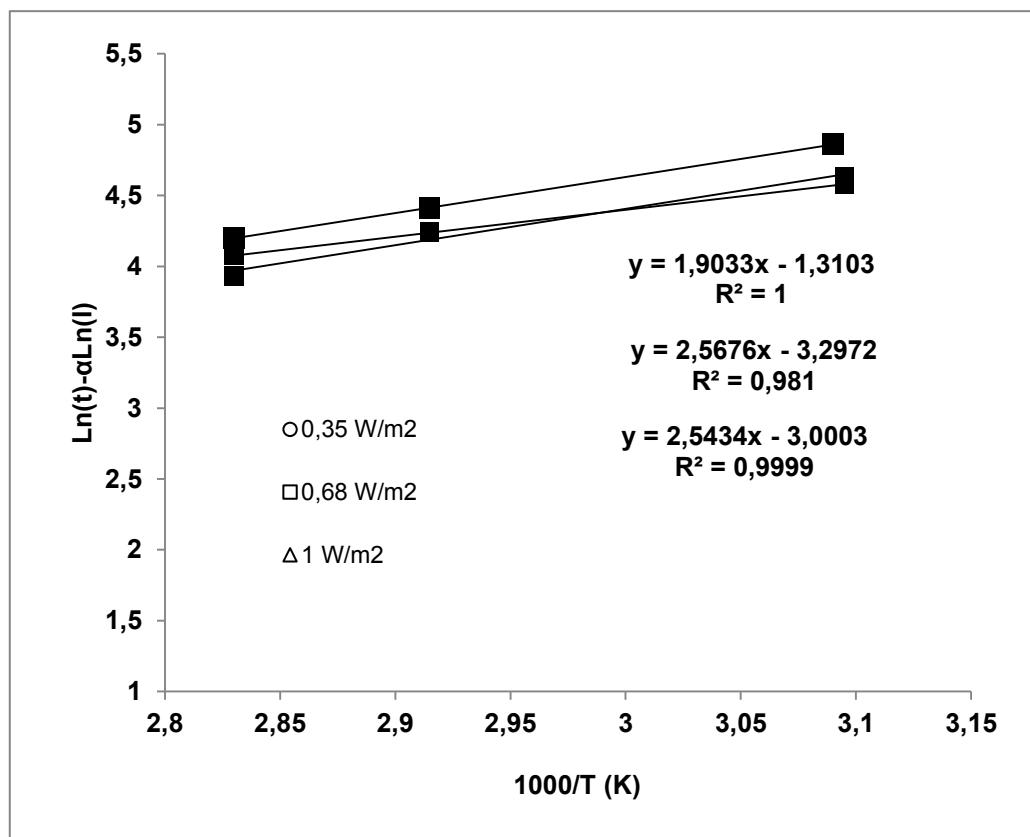
Figure 4.22 Variation du logarithme des temps de vie correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction du logarithme de l'intensité lumineuse

A partir de la pente de ces courbes, on peut calculer les valeurs de α pour les différentes conditions d'exposition photochimique. Celles-ci sont données dans le tableau 4.3. Ces valeurs sont égales aux incertitudes de mesure présente une valeur moyenne de 0,79 est déterminée pour α .

Tableau 4.3 Valeurs de α calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique

| Température (°C) | α |
|------------------|----------|
| 50 | 0,73 |
| 70 | 0,80 |
| 80 | 0,85 |

Après avoir calculé E_a et α nous avons tracé $\ln(t) - \alpha \ln(I) = f(1/T)$ (Figure 4.23) pour déterminer la valeur de la constante t_0 à partir de l'ordonnée à l'origine des courbes obtenues. Nous avons trouvé une valeur moyenne de 0,07.

Figure 4.23 Variation du logarithme $\ln(t) - \alpha \ln(I)$ correspondant à l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure en fonction de l'inverse de la température

Après avoir calculé les différents paramètres de l'équation 4.1, nous avons tracé la variation des valeurs calculées des temps de vie en fonction des valeurs mesurées. La figure 4.24 montre les résultats obtenus. L'analyse de variance donne une valeur élevée pour le coefficient de corrélation R^2 soit 96,047%. Cette valeur donne une très bonne appréciation de la qualité de ce modèle.

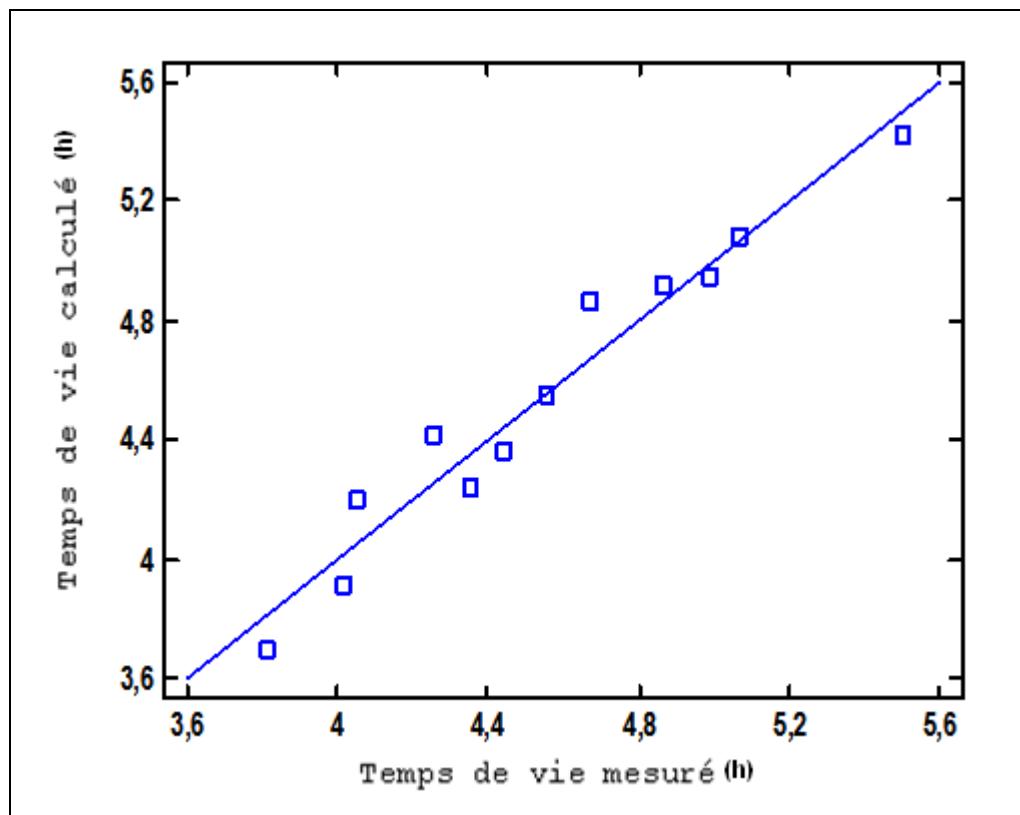


Figure 4.24 Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées du vieillissement photochimique

4.7 Conclusion

A l'issue de ce quatrième chapitre consacré à l'étude du photovieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex®, nous avons vu que le rayonnement lumineux a une influence importante sur la perméabilité à la vapeur d'eau et sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de la membrane.

Une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® au cours du photovieillissement a été constatée. Selon les analyses réalisées par MEB, la diminution observée de la perméabilité est due à la diminution progressive de la taille et du nombre des pores de e-PTFE.

Des diminutions au niveau des propriétés mécaniques (force de déchirure et de traction) de la membrane e-PTFE/Nomex® ont également été observées. Elles peuvent être liées à la dégradation de la structure moléculaire du matériau, mise en évidence par FTIR, qui implique la formation de photo-produits de faible masse par coupure de chaînes. Un mécanisme réactionnel a été proposé qui implique principalement la formation de produits carbonylés de type acides carboxyliques. Ces altérations sont connues pour être responsables de la perte de résistance à la traction, de la force de déchirure et aussi de l'augmentation de la rugosité.

Le photovieillissement a aussi un effet important sur la morphologie des fibres de Nomex®. Les images MEB montrent des fissures, des trous et même des fibres cassées carrément sous l'effet des irradiations UV. Selon les résultats d'observation par AFM, la rugosité de l'échantillon augmente avec la durée du photovieillissement. Cette variation de la rugosité peut être corrélée avec l'évolution de la force de déchirure, lorsque la rugosité augmente le coefficient de friction des fibres augmente donc on a moins de fibres dans la zone de déchirure ce qui va attribuer à la diminution de la force de déchirure. Finalement, sur la base des résultats obtenus au niveau de la force de déchirure, un modèle de comportement au photovieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex® a été proposé pour prédire la durée de vie. Il comprend un facteur en loi puissance en ce qui concerne l'effet de l'intensité

lumineuse multiplié par un terme de forme Arrhenius pour l'influence synergétique de la température.

CHAPITRE 5

VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DE LA MEMBRANE E-PTFE/NOMEX®

5.1 Introduction

Nous avons vu dans les deux derniers chapitres que le vieillissement thermique et photochimique ont des effets sur les différentes propriétés de la membrane e-PTFE/Nomex®. Ils se manifestent notamment par des pertes importantes de la perméabilité à la vapeur d'eau et de la résistance à la déchirure et à la traction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement hydrolytique sur la membrane e-PTFE/Nomex®.

La première partie concerne l'étude de l'effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau et l'analyse de la morphologie du coté e-PTFE par microscopie électronique à balayage. La deuxième partie porte sur l'effet du vieillissement sur la force de déchirure. Nous présentons également des résultats de l'analyse de la morphologie des fibres par MEB. La troisième partie se focalisera sur l'étude de l'effet de vieillissement hydrolytique sur les propriétés physico-chimiques de la membrane par FTIR et par DRX.

5.2 Effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau

Le tableau 5.1 montre les résultats de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de la durée du vieillissement hydrolytique à 80%HR à 80°C. A partir de ces résultats nous pouvons constater que la perméabilité à la vapeur d'eau a diminué de 30% par rapport à sa valeur initiale après 456 h de vieillissement, soit 19 jours d'exposition.

Tableau 5.1 Effet du vieillissement hydrolytique sur la perméabilité
à la vapeur d'eau à 80 %HR à 80°C

| Durée de vieillissement (h) | 0 | 144 | 456 |
|---|------|------|------|
| Perméabilité à la vapeur d'eau (gm/(m ² -Jour)) | 6262 | 5384 | 4098 |

Il a déjà été précédemment observé que la perméabilité à la vapeur d'eau diminue à cause de la fermeture des pores de transpiration. Afin d'étudier ce phénomène, la surface de la membrane e-PTFE a été analysée par le MEB. La figure 5.1 montre les images obtenues pour des échantillons non-vieillis et vieillis à 80% HR à 80°C pendant 144 et 456 heures. Par comparaison avec l'image de l'échantillon non vieilli, on observe clairement une fermeture progressive des pores du e-PTFE avec le temps du vieillissement. La diminution observée de la perméabilité à la vapeur d'eau en raison du vieillissement hydrolytique peut donc être attribuée à la réduction progressive de la taille et du nombre de pores de la membrane d'humidité. Étant donné que une couche de polyuréthane est utilisée pour réduire les effets de la contamination et pour assurer le laminage du e-PTFE et le Nomex® et vu la sensibilité du PU à l'humidité (Trong-Ming, Chiu et al. 1991; Zhu and Cai 1997), il est possible que la dégradation du PU puisse contribuer à la fermeture des pores de transpiration.

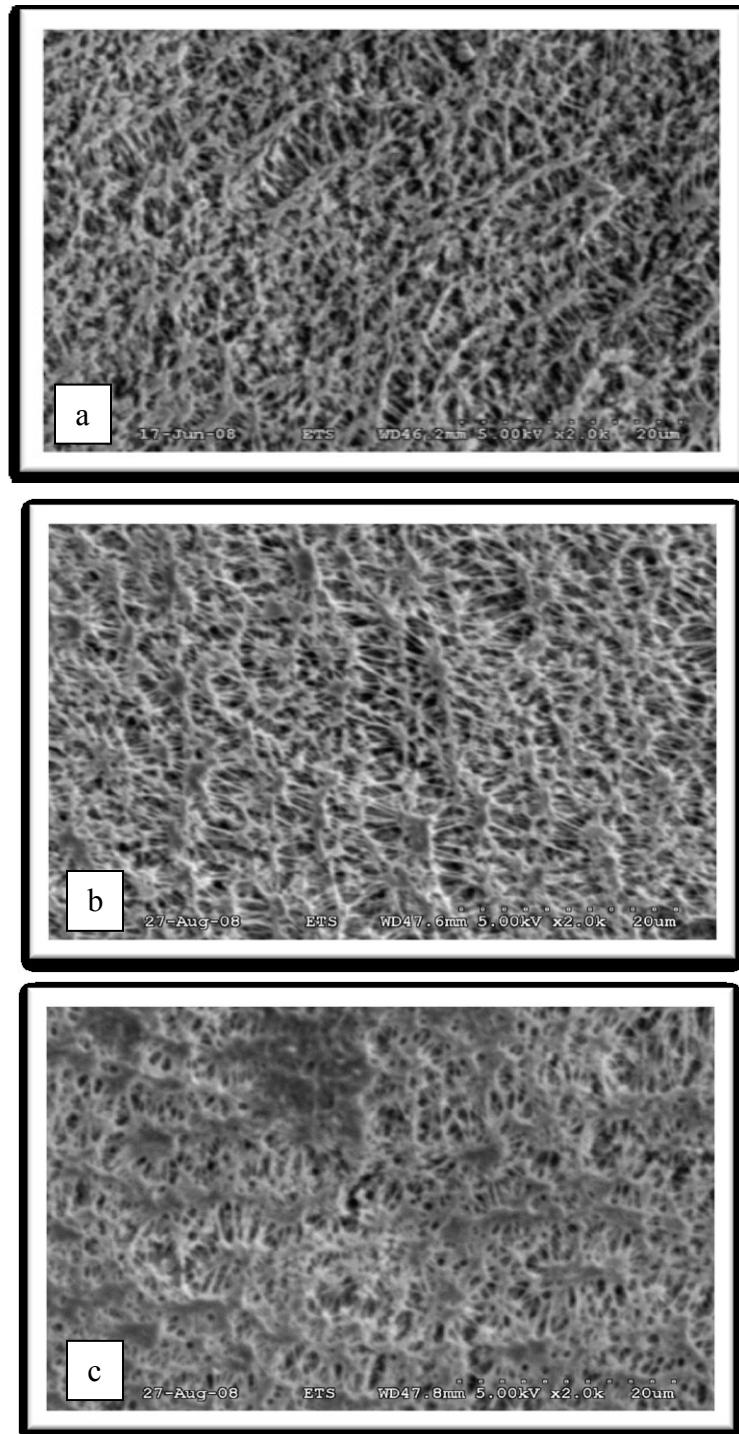


Figure 5.1 Images MEB du e-PTFE non-vieilli (a) et vieilli à 80%HR-80°C pendant 144 heures (b) et 456 heures (c)

5.3 Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques

5.3.1 Force de déchirure

La figure 5.2 montre l'évolution de la force de déchirure en fonction de la durée du vieillissement hydrolytique à différentes conditions d'humidité relative et de température.

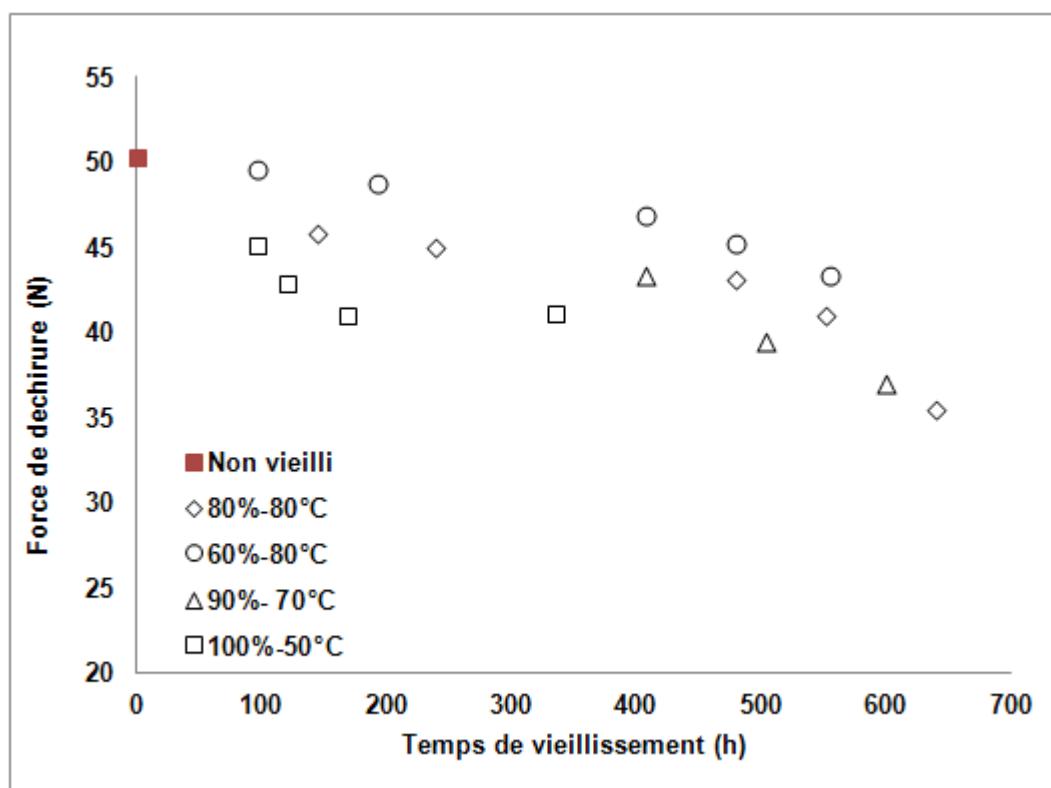


Figure 5.2 Évolution de la force de déchirure en fonction la durée du vieillissement hydrolytique à différentes conditions d'HR et de température

On observe une diminution graduelle et plutôt lente de la force de déchirure de la membrane au cours du vieillissement. Au bout de 600 h dans les différentes conditions appliquées, la réduction de la force de déchirure n'est que de 20%. Cette diminution est faible par rapport à ce qui avait été observé dans le cas des vieillissements thermique et photochimique.

Contrairement aux vieillissements thermique et photochimique, On observe qu'aucun palier dans la force de déchirure ne semble atteint au bout de 500 heures de vieillissement. Un tel

phénomène est caractéristique de la superposition du processus d'hydrolyse (présence de fonctions amides) aux effets physiques de l'absorption d'eau. En effet, la diminution de la force de déchirure dans les premières heures est expliquée par les effets physiques de l'absorption des molécules d'eau qui s'insèrent dans le réseau macromoléculaire du Nomex® et détruisent les liaisons secondaires pour établir des liaisons préférentielles avec elles. L'absence de palier de stabilisation dans les courbes d'évolution de la force de déchirure indique la présence des effets chimiques qui se traduisent par l'hydrolyse de la liaison amide, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques.

5.4 Évolution des propriétés physico-chimiques et morphologiques

5.4.1 Analyse de la composition chimique par FTIR

Le mécanisme d'hydrolyse de la fonction amide contenue dans le Nomex®, rapporté par plusieurs auteurs, est présenté dans la figure 1.24 (Verdu 1984; Morgan and Pruneda 1987). Ce mécanisme de dégradation induit des scissions de chaînes au niveau de la liaison -CONH- de la fonction amide qui conduit à la formation de fonctions acides et des amines en bout de chaîne.

Différents auteurs ont montré que ces coupures de chaînes entraînent une diminution de la résistance mécanique (Jonathan 2011). Pour confirmer la présence de ce phénomène d'hydrolyse dans notre étude, nous avons suivi l'évolution de la structure chimique des échantillons des fibres de Nomex® vieilli et non vieilli par FTIR-ATR. Une comparaison entre les spectres du Nomex® non-vieilli et ceux vieillis à 60% HR-80°C pendant 8 et 20 jours est montrée à la figure 5.3.

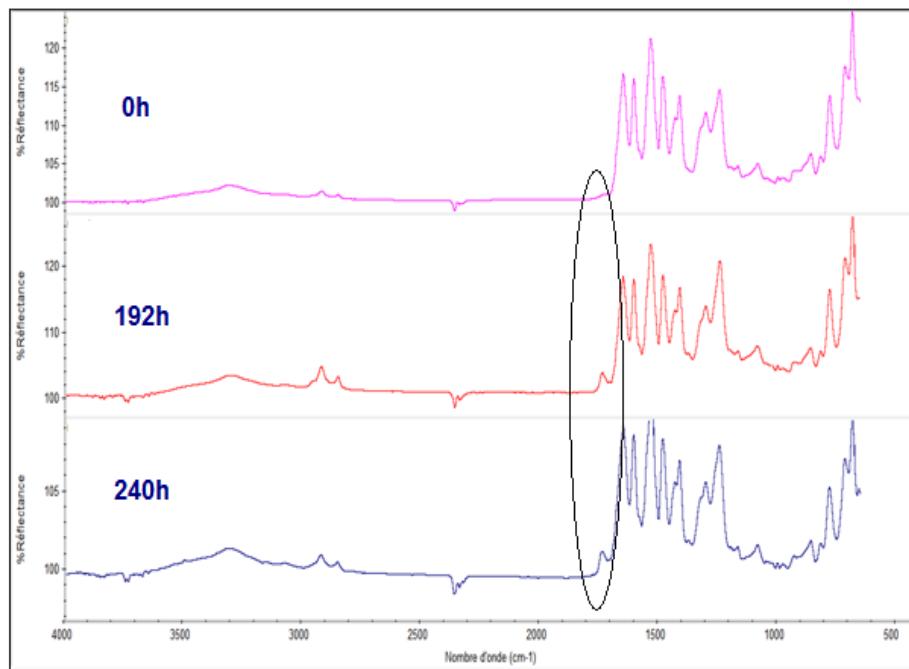


Figure 5.3 Évolution des spectres FTIR-ATR de fibres du Nomex® au cours de vieillissement hydrolytique (HR 60% 80°C)

Comme déjà observé lors du vieillissement thermique et photochimique, une nouvelle bande d'absorption apparaît dans la région des carbonyles (vers 1725 cm^{-1}) pour les échantillons vieillis par l'humidité. Dans le cas du vieillissement hydrolytique, le groupement (COOH) peut être produit quand les fonctions d'amides sont hydrolysées sous l'action d'un catalyseur acide (figure 5.4). La présence d'un catalyseur acide peut être due à des traces d'acide sulfurique résiduelles. En effet, celui-ci est utilisé comme solvant pendant le procédé de polymérisation du Nomex® (McIntyre 1995).

Ces résultats confirment donc l'existence d'un processus d'hydrolyse pendant les traitements de vieillissement par humidité appliqués à la membrane e-PTFE/Nomex®. Celui-ci peut être à l'origine des modifications de la morphologie des fibres et de la diminution de la force de déchirure observées.

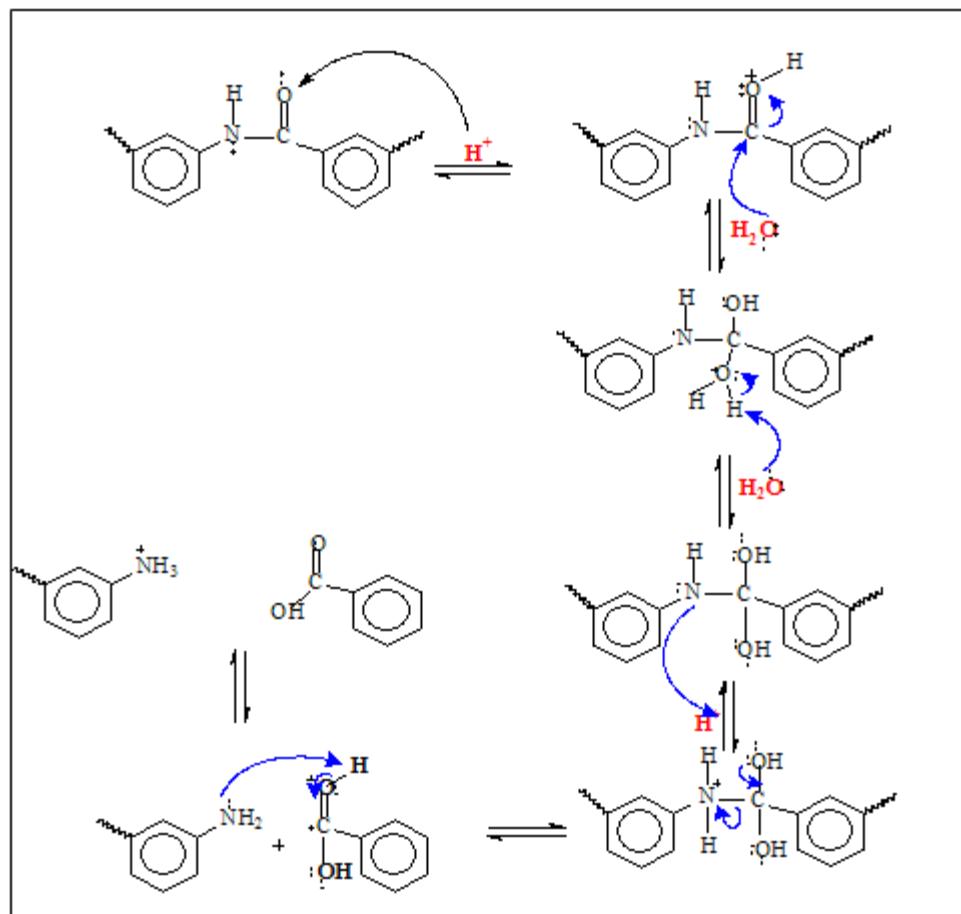


Figure 5.4 Mécanisme d'hydrolyse de la fonction amide dans la structure du Nomex®

5.4.2 Analyse de la cristallinité par DRX

Des spectres par DRX pour l'échantillon du Nomex® non vieilli et vieilli à 60%HR-80°C pendant 39 jours sont montrés dans la figure 5.5. Comme dans le cas du vieillissement thermique et photochimique, on peut vraiment constater l'augmentation de l'intensité des quatre pics (à 18° environ, à 22° environ, à 23° environ et à 27° environ) correspondant à la partie cristalline suite au vieillissement hydrolytique.

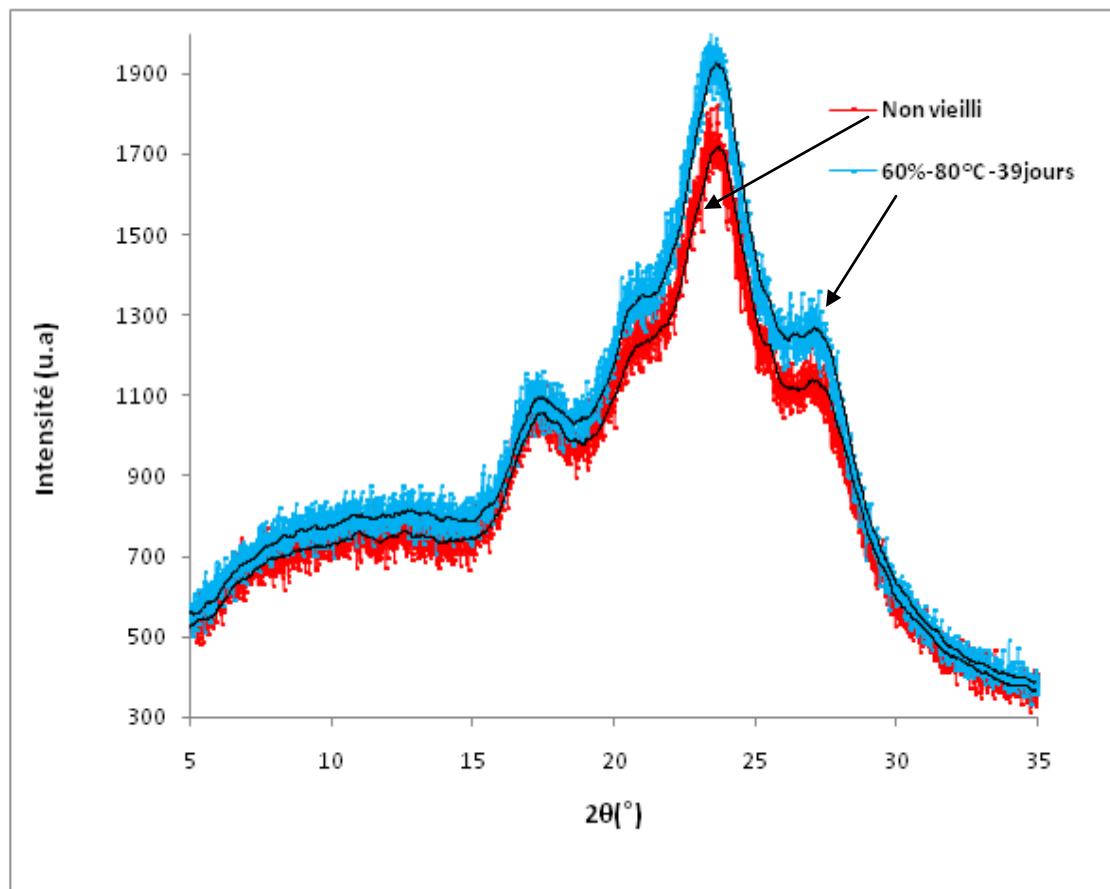


Figure 5.5 Spectres DRX du Nomex® non vieilli et vieilli à 60%-80°C pendant 39 jours

A partir de ces spectres nous avons calculé le taux de cristallinité (paragraphe 2.6) pour l'échantillon vieilli et non-vieilli. Les résultats de mesure sont montrés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Les valeurs de taux de cristallinité du Nomex® vieilli à 60%-80°C

| | | | |
|------------------------------------|----|------|-------|
| Durée de vieillissement (h) | 0 | 144 | 456 |
| Taux de cristallinité (%) | 23 | 24,7 | 25,20 |

Le taux de cristallinité des échantillons vieillis pendant 144 et 456 h sont de 24,7 et de 25,2% respectivement alors que nous avons trouvé une valeur de 23% pour l'échantillon non vieilli.

Cette augmentation possible de la cristallinité suite au vieillissement hydrolytique peut éventuellement être attribuée à la présence des microvides entre les fibrilles (Panar, Avakian et al. 1983). En effet, il est possible que des molécules d'eau s'accumulent préférentiellement dans cette région interfibrillaire, qui serait ainsi fortement exposée à l'hydrolyse comme déjà suggéré par Morgan (Morgan and Pruneda 1987).

Une augmentation de la cristallinité pourrait alors se produire suite à la dégradation des attaches-fibrilles provoquée par les molécules d'eau (Panar, Avakian et al. 1983), suite à cette dégradation, la présence des chaînes plus courtes et mobiles peut éventuellement donner lieu à une recristallisation.

5.4.3 Analyse de la morphologie par MEB

Nous avons suivi l'état de surface des fibres de Nomex® au cours du vieillissement par MEB afin d'accéder à l'évolution morphologique des fibres. La figure 5.6 présente les images MEB des fibres Nomex® non-vieillies et vieillies à 100% HR-50°C pendant 120 et 653 heures.

Après 120 heures de vieillissement hydrolytique, on observe une apparition de défauts au niveau de la peau des fibres sous forme de petites cavités peu profondes ainsi qu'un départ de fibrilles. Après 652 heures, la morphologie initiale des fibres change complètement avec l'apparition de pelures sur la surface des fibres.

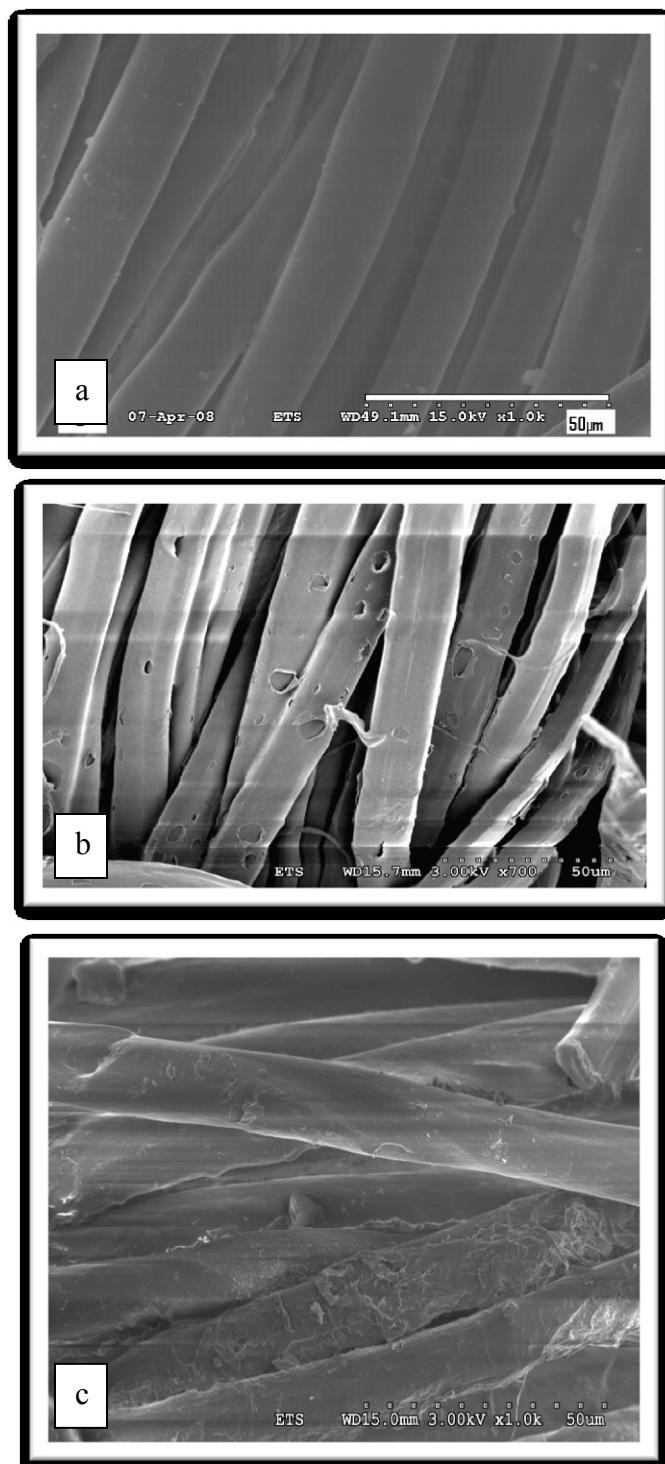


Figure 5.6 Images MEB du Nomex® non-vieilli (a) et vieilli à 100% HR-50°C pendant 120 h (b) et 653 h (c)

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un troisième paramètre environnemental, qui est dans ce cas-là l'humidité, sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et moléculaires de la membrane e-PTFE/Nomex®.

Les résultats obtenus ont montré une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau au cours du vieillissement hydrolytique, qui peut être liée à l'hydrolyse de la couche du PU qui a été utilisée pour réduire les effets de la contamination et pour assurer le laminage du e-PTFE et le Nomex®. Cette hydrolyse provoquerait la formation de débris qui viendraient boucher les pores de transpiration. De fait, par microscopie électronique à balayage, la comparaison de la morphologie des échantillons vieillis par rapport à celle de la membrane non vieillie montre clairement une fermeture progressive des pores du e-PTFE avec le temps du vieillissement.

En ce qui concerne l'évolution de la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®, les résultats trouvés montrent une diminution de celle-ci au cours du vieillissement hydrolytique et qu'est attribuée à l'hydrolyse des fonctions amides du Nomex®. Notons que cette diminution reste relativement limitée par rapport à celles observées lors des vieillissements thermique et photochimique.

Au niveau de la morphologie des fibres de Nomex®, on observe après vieillissement hydrolytique, un endommagement de la peau des fibres sous forme de petites cavités peu profondes ainsi qu'un départ de fibrilles. Il est cependant peu probable que ces défauts superficiels produisent un effet majeur sur les propriétés mécaniques du matériau.

L'analyse de l'évolution de la structure moléculaire par FTIR a révélé l'apparition d'une bande d'absorption à 1725 cm^{-1} au cours du vieillissement, attribuée à la formation par hydrolyse de produits carbonylés de type acides carboxyliques. Un mécanisme réactionnel décrivant ce processus a été également proposé.

Finalement, en comparant les diffractogrammes DRX des échantillons vieillis et non vieillis, l'existence d'un décalage en hauteur entre les pics cristallins a été observée. Par rapport à

l'échantillon non vieilli, le taux de cristallinité de l'échantillon vieilli a augmenté légèrement. Cette augmentation peut possiblement être attribuée à la dégradation des attaches-fibrilles, qui peuvent s'attacher aux cristallites préexistantes et augmenter ainsi leur taille.

L'ensemble de ces résultats montrent que le vieillissement hydrolytique produit un effet significatif sur les propriétés mécaniques, morphologique et physico-chimique de la membrane e-PTFE/Nomex®.

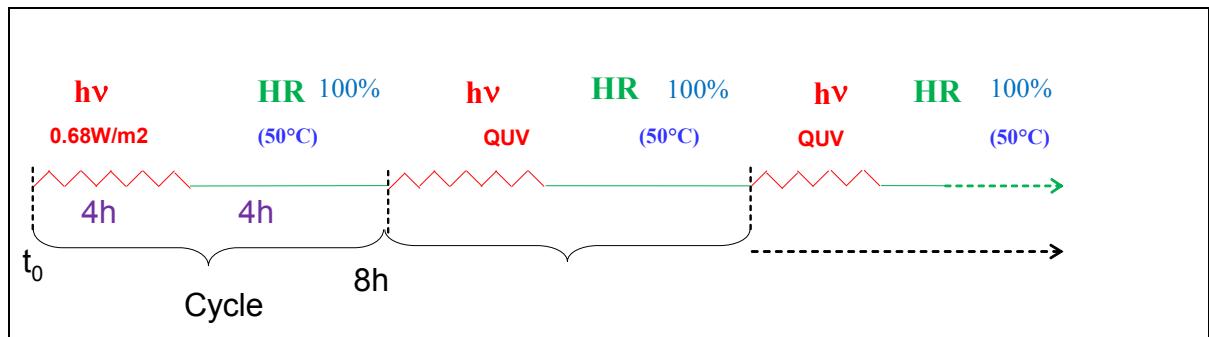
CHAPITRE 6

EFFET SYNERGÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT

6.1 Introduction

On s'intéressera dans cette partie à l'étude de l'influence du vieillissement multiple, impliquant une combinaison de plusieurs paramètres environnementaux, sur la force de déchirure, les propriétés physico-chimiques et sur la modélisation du temps de vie.

Afin d'évaluer l'influence de l'action alternée des rayonnements UV et de l'humidité sur la membrane e-PTFE/Nomex®, les échantillons ont été soumis à un programme de vieillissement composé de cycle de 8h, chaque cycle se composant de deux périodes de 4h comme le montre le schéma suivant :



6.2 Force de déchirure

La figure 6.1 regroupe les résultats de l'effet du vieillissement photochimique, hydrolytique et alterné (UV+HR) sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex® en fonction de la durée du vieillissement.

Par rapport au vieillissement photochimique à 0.68 W/m^2 et 50°C , l'introduction de l'humidité dans le processus du vieillissement par des cycles alternés d'irradiation UV à 0.68 W/m^2 et d'humidité à $100\%\text{HR}$, tous les deux à 50°C , a pour effet, si on prend en

considération que le temps du photovieillissement ne correspond en réalité qu'à la moitié du temps total représenté dans le cas des cycles alternés, d'accentuer et d'augmenter l'effet du vieillissement sur la force de déchirure de la membrane, même si l'effet seul de vieillissement hydrolytique est très faible. L'existence d'un phénomène synergétique est donc possible.

Par ailleurs, l'augmentation de la température dans le cas du vieillissement alterné (humidité et rayonnement UV) a également pour conséquence l'amplification du phénomène: après 216 heures d'exposition, un décalage de 15% de la force de déchirure est observé lorsqu'on passe de 50 à 60°C.

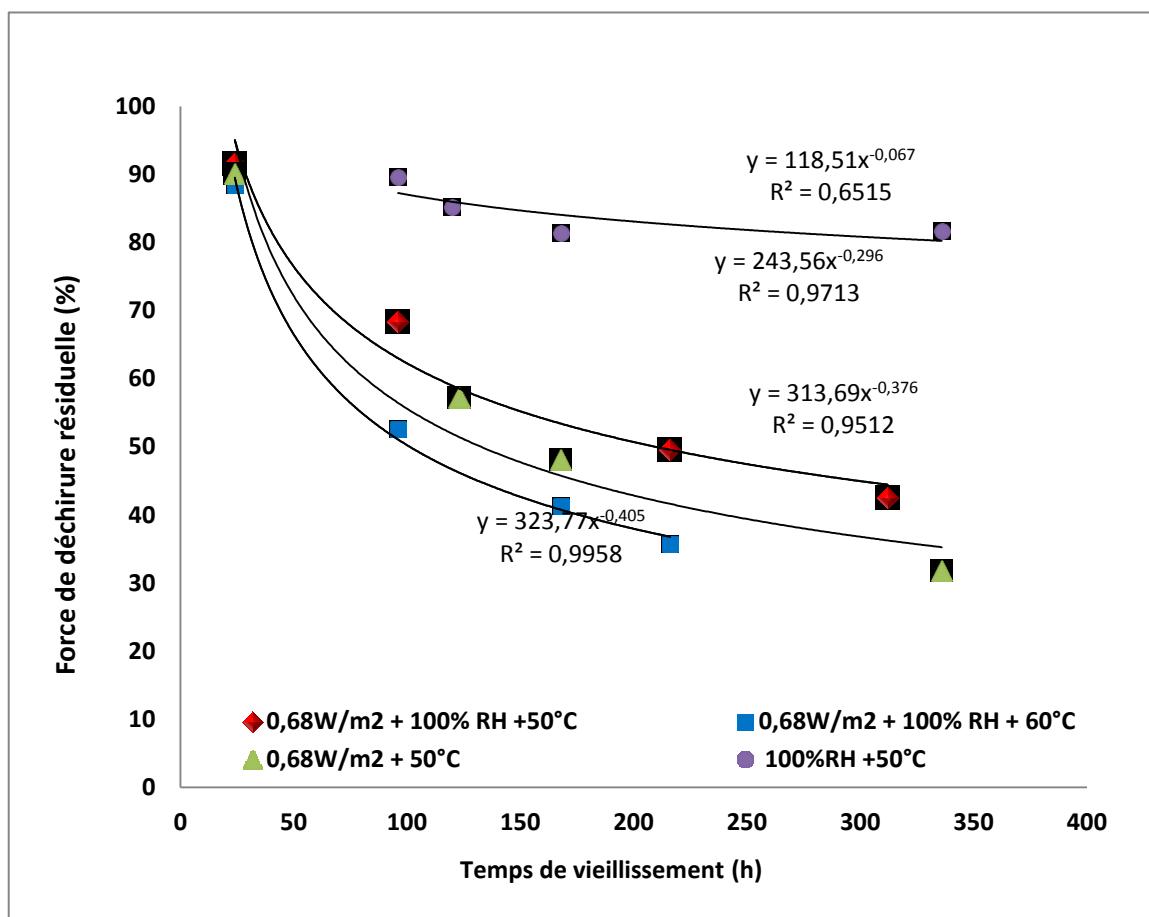


Figure 6.1 Effet du vieillissement hydrolytique, photochimique et alterné UV/HR sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®

6.3 Évolution de l'état de surface

Afin de suivre l'évolution morphologique des fibres Nomex® au cours de leur vieillissement alterné UV/HR, nous avons fait une analyse par microscopie électronique à balayage du côté Nomex® de la membrane (figure 6.2). Par comparaison entre un échantillon non-vieilli et un autre vieilli à $0,68\text{W/m}^2 + 100\% \text{ HR} + 50^\circ\text{C}$ pendant 312 heures, on voit que l'effet alterné des rayonnements UV et de l'humidité provoque la formation de craquelures perpendiculaires à l'axe des fibres et de résidus sur leur surface très similaires à ceux observés lors du photovieillissement (voir Figure 6.2.b). L'effet observé est beaucoup plus important que ce qui avait été produit par le vieillissement hydrolytique seul à des conditions comparables (voir Figure 5.6). Ceci confirme que l'effet des irradiations UV est prépondérant par rapport à l'effet de l'humidité. Par ailleurs, il a été montré dans les chapitres précédents que l'influence de l'humidité est principalement liée aux réactions d'hydrolyse des fonctions amides du Nomex®, contrairement au photovieillissement, régi par un processus radicalaire conduisant à des modifications beaucoup plus importantes de la structure moléculaire et morphologique de la membrane par des coupures de chaînes et la formation de photo-produits de faibles masses. De la même façon que les modifications de la structure chimique des fibres de Nomex® ont été associées à la réduction de la force de déchirure dans le cas du vieillissement photochimique et hydrolytique, les changements observés à la surface des fibres indiquent ici encore une possibilité de dégradation chimique dans le cas du vieillissement alterné qui se traduit par la perte de force de déchirure.

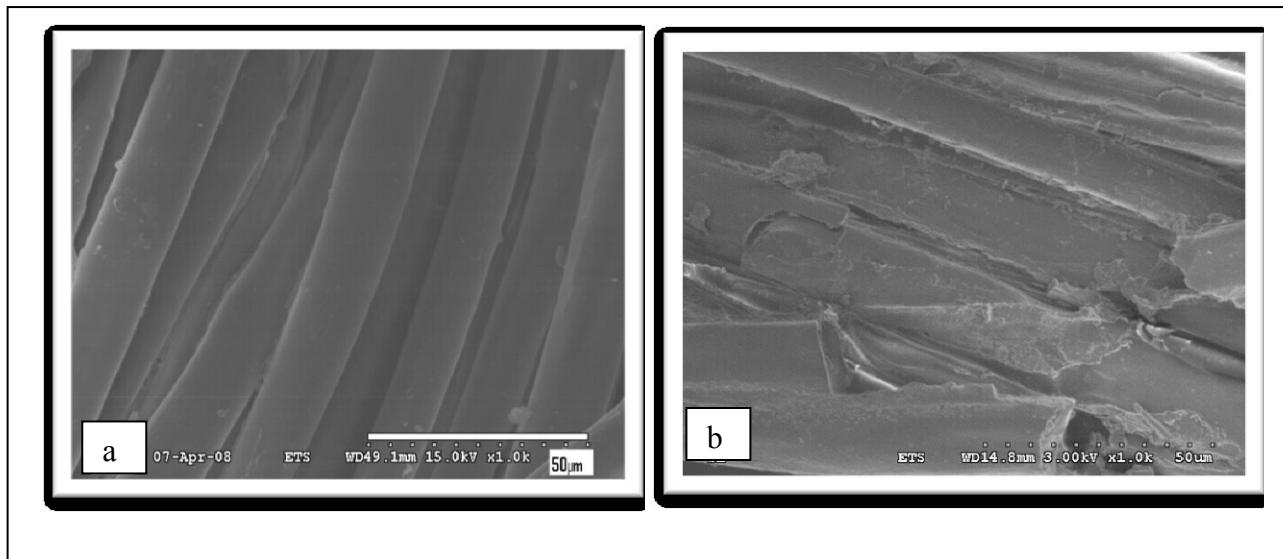


Figure 6.2 Images MEB des fibres du Nomex® non vieilli (a) et vieilli par des cycles alternés $0,68 \text{ W/m}^2 + 100\% + 50^\circ\text{C}$ pendant 312 heures

La combinaison des trois paramètres environnementaux, à savoir la température, l'humidité, et les rayonnements UV, dans le processus de vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex®, via des cycles alternés d'irradiation UV/humidité, a pour conséquence d'accélérer la cinétique de dégradation de la membrane. Ce phénomène peut être attribué à différents facteurs. Malajati et al. (Malajati, Therias et al. 2011) avaient montré que l'introduction de l'eau dans le processus du vieillissement photochimique par des cycles alternés d'irradiation UV/immersion dans l'eau avait deux effets principaux sur la photodégradation de revêtements polymères à base d'époxy. Le premier consiste en la "dégradation" des photoproduits formés au cours de la photo-oxydation (phényl-formiates des bouts de chaînes) par hydrolyse pour conduire à la formation de phénols macromoléculaires et de molécules d'acides carboxyliques de faibles masses moléculaires (acide formique) facilement extraites de la matrice polymère par l'eau. Le second est l'augmentation de la vitesse de photooxydation en présence d'eau, liée à la formation de phénols qui agissent comme inducteurs de la photooxydation. Par analogie, pour notre cas, on peut suggérer que les acides carboxyliques formés lors du photovieillissement agissent comme catalyseurs des réactions d'hydrolyse qui se passent lors de la période d'humidité, ce

qui aurait pour effet, d'augmenter la vitesse globale "apparente" de la dégradation observée lors des essais de la force de déchirure.

6.4 Étude de la cinétique du vieillissement combinés de la température, du rayonnement lumineux et de l'humidité sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®

L'un des objectifs de l'étude était de trouver un modèle mathématique généralisé, à partir du nombre très important des données expérimentales collectées lors de cette étude afin de donner une simulation plus réaliste et avancée des conditions réelles d'utilisation rencontrées habituellement par les pompiers pendant l'exercice de leurs activités.

Jusqu'ici on dispose d'un modèle pour prédire la durée de vie pour le vieillissement thermique et photochimique. Le processus de vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex®, via les trois facteurs (température, rayonnements lumineux et l'humidité) a pour conséquence d'accélérer la cinétique de dégradation de la membrane e-PTFE/Nomex®.

Le fait que les résultats récoltés montrent que les mécanismes de dégradation sous l'effet de chaque facteur séparé correspondent à la rupture des liaisons amide pour former des acides carboxyliques, pourrait suggérer que l'effet synergétique devient très important lors de la combinaison de ces trois facteurs. Ceci a évidemment un impact au niveau de la vitesse de dégradation du matériau.(Lemaire, Gardette et al. 1986; Arnaud, Fanton et al. 1994)

En effet, nous savons que la prédition de la durée de vie dans le cas de vieillissement multiple dépend généralement des variables de l'environnement (température, UV et l'humidité) qui varient en fonction du temps, c'est à dire selon un profil multi-variable (Jorgensen, Kim et al. 1996).

$$\zeta(t) = [UV; T; RH....]$$

On peut accepter que la loi simple d'addition des contributions au vieillissement (multi-facteurs = thermique + photochimique + hydrolytique) n'est pas valide.

Pour extrapolier les résultats des tests du vieillissement accélérée, quelques modèles sont couramment utilisés pour déterminer le temps de vie lors de la dégradation des matériaux, qui sont tous basés sur le modèle d'Eyring. Cependant des travaux récents suggèrent que le modèle exponentiel peut être le plus efficace (McPherson, Bishel et al. 1994).

Modèle général d'Eyring :

Le modèle d'Eyring considère que la dégradation thermique est un processus thermodynamique. Il est exprimé par la relation suivante :

$$t = \frac{h}{RT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (6.0)$$

Avec :

t : temps de vie

ΔG : énergie libre de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH : énergie enthalpique d'activation

ΔS : énergie entropique d'activation

h : constante de Plank

R : constante des gaz parfaite

T : température en K

Le modèle d'Eyring généralisé offre une solution au problème de vieillissement multifactoriel puisqu'il peut prendre en compte d'autres facteurs que la température (humidité, UV, tension, ...)(Eyring 1941). Le terme de température en lui-même est très similaire au modèle empirique d'Arrhenius, ce qui explique pourquoi ce modèle a si bien réussi à établir le lien entre le paramètre E_a et le concept de la théorie quantique (énergie d'activation nécessaire pour traverser une barrière d'énergie et initier une réaction) (Chiodo 2003).

Le modèle pour la température et un autre facteur supplémentaire F_I prend la forme générale:

$$t_{vie} = A T^\alpha \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} + \left(B + \frac{C}{T} \right) F_1 \right\} \quad \text{avec } A = \frac{h}{R} \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (6.1)$$

Pour lequel (F_1) pourrait être un facteur de l'humidité ou tout autre effort pertinent. Comme avec le modèle d'Arrhenius, R est la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. Les paramètres A et E_a sont utilisés pour estimer l'effet de la température. B est utilisé pour modéliser le facteur (F_1) et C est le terme d'interaction (Eyring 1941). Il faut noter que la relation d'Eyring (6.0) est un cas particulier de la relation d'Eyring généralisée sans aucun facteur ni terme d'interaction.

Des facteurs additionnels non-thermiques peuvent être ajoutés à l'équation 6.2. Si nous voulons ajouter un deuxième facteur supplémentaire (F_2) non-thermique, il suffit d'ajouter à l'intérieur de l'exponentielle un terme similaires $\left(D + \frac{E}{T} \right) F_2$, le modèle devient :

$$t_{vie} = A T^\alpha \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} + \left(B + \frac{C}{T} \right) F_1 + \left(D + \frac{E}{T} \right) F_2 \right\} \quad (6.2)$$

Dans cette étude, nous remplaçons le facteur (F_1) par l'intensité lumineuse (I) et (F_2) par l'humidité (RH)

$$t_{vie} = A T^\alpha \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} + \left(B + \frac{C}{T} \right) I + \left(D + \frac{E}{T} \right) RH \right\} \quad (6.3)$$

Et nous utilisons les résultats expérimentaux relatifs à l'effet du vieillissement par les trois facteurs environnementaux sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®. Le temps de vie a été calculé en utilisant le critère de fin de vie de 50% ($t_{50\%}$) en accord avec la norme (Canadian Standards Association, 2001). Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1

Tableau 6.1 les résultats expérimentaux de l'effet du vieillissement (T, UV et RH) sur la force de déchirure de la membrane

| ln(t)_{50%} (temps de vie) | T (température) | I (intensité lumineuse) | RH=x (humidité) |
|---|----------------------------|--|----------------------------|
| 5,42 | 50 | 0,35 | 30 |
| 4,94 | 50 | 0,68 | 30 |
| 4,85 | 50 | 1 | 30 |
| 4,32 | 50 | 1,35 | 30 |
| 5,07 | 70 | 0,35 | 30 |
| 4,55 | 70 | 0,68 | 30 |
| 4,41 | 70 | 1 | 30 |
| 3,92 | 70 | 1,35 | 30 |
| 4,92 | 80 | 0,35 | 30 |
| 4,24 | 80 | 0,68 | 30 |
| 4,2 | 80 | 1 | 30 |
| 3,69 | 80 | 1,35 | 30 |
| 5,34 | 50 | 0,68 | 100 |
| 4,61 | 80 | 0,68 | 100 |
| 4,95 | 60 | 0,68 | 100 |
| 3,98 | 80 | 1,35 | 100 |
| 4,95 | 50 | 1,35 | 100 |
| 4,32 | 70 | 1,35 | 100 |

Nous avons procédé à une analyse statistique par le logiciel STATGRAPHICS Centurion XV 2009 en vue d'une étude statistique afin de déterminer les valeurs de A, α , E_a , B, C, D et E de l'équation 6.3. L'ensemble des données forme une matrice de 7 colonnes et 18 lignes. Cette matrice est ensuite introduite dans le logiciel en vue d'une étude statistique.

Les résultats des calculs sont montrés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 Valeurs des paramètres de modèle d'Eyring

| | |
|----------------|---------------------------|
| A | 5,58670686 K ^a |
| α | 0,0247753 |
| E _a | 1156J/mol |
| B | -2,34 |
| C | 476,335K |
| D | -0,0391827 |
| E | 14,397K |

Après avoir calculé les différents paramètres, nous avons tracé la variation des valeurs calculées des temps de vie en fonction des valeurs mesurées (tableau 6.4)

Tableau 6.4 Les valeurs de temps de vies mesuré et calculé par le modèle d'Eyring

| $\ln(t)_{50\% \text{ de la force de déchirure}}$ | $\ln(t)$ |
|--|----------------------|
| Temps de vie mesuré | Temps de vie calculé |
| 5,42 | 5,30 |
| 4,94 | 5,01 |
| 4,85 | 4,73 |
| 4,32 | 4,43 |
| 5,07 | 4,98 |
| 4,55 | 4,67 |
| 4,41 | 4,36 |
| 3,92 | 4,03 |
| 4,92 | 4,84 |
| 4,24 | 4,37 |
| 4,2 | 4,05 |
| 3,69 | 3,70 |
| 5,34 | 5,39 |
| 4,61 | 4,62 |
| 4,95 | 5,12 |
| 3,98 | 3,96 |
| 4,95 | 4,81 |
| 4,32 | 4,23 |

La figure 6.3 montre les résultats obtenus. L'analyse de variance donne une valeur élevée pour le coefficient de corrélation R^2 soit 95%. Ceci indique une bonne concordance entre le modèle d'Eyring et les effets de combinaison du vieillissement accéléré sur la force de déchirure de la membrane e-PTFE/Nomex®.

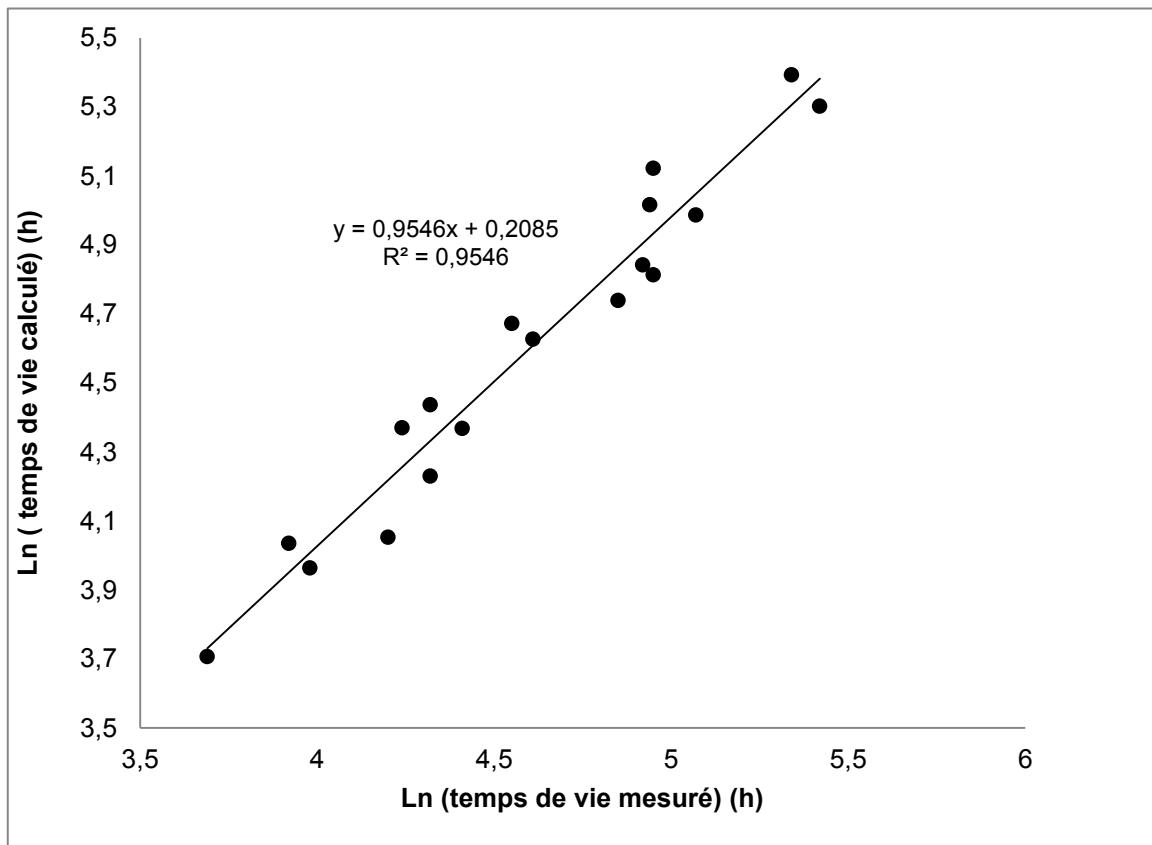


Figure 6.3 Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées pour le vieillissement multifactoriel

6.5 Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à l'effet synergétique sur la membrane e-PTFE/Nomex® des trois principaux agents de vieillissement : température, rayons UV et humidité, dont les actions individuelles sur les différentes propriétés mécaniques, physico-chimiques et chimiques du matériau ont été étudiées en détail et présentées dans les trois chapitres précédents.

Nous avons constaté qu'à une même intensité lumineuse et un même taux d'humidité relative, la température a pour effet d'accélérer la dégradation du matériau en diminuant ses propriétés mécaniques. D'autre part, l'introduction de l'humidité dans le processus du vieillissement par des cycles alternés d'irradiations UV et d'humidité a montré que le couplage de ces deux paramètres a pour effet d'augmenter l'impact du vieillissement sur la force de déchirure de la membrane. Par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons vu que l'effet alterné des rayonnements UV et de l'humidité provoque la formation de craquelures perpendiculaires à l'axe des fibres et de résidus sur leur surface, très similaires à ceux observés lors du photovieillissement. Pour expliquer ces phénomènes observés expérimentalement, nous avons suggéré que les acides carboxyliques formés lors du photovieillissement et mis en évidence au chapitre IV agissent comme catalyseurs des réactions d'hydrolyse qui se passent lors de la période d'humidité, ce qui aurait pour effet d'augmenter la cinétique globale de la dégradation de la membrane.

La dernière partie de ce sixième chapitre a été consacrée à étudier la cinétique du vieillissement de la membrane. Ainsi, sur la base des données expérimentales de force de déchirure collectées lors de cette étude et en prenant le temps de vie comme celui correspondant à une diminution de 50% de la force de déchirure initiale, nous avons utilisé, à partir des conditions de vieillissement combinées correspondant aux trois paramètres environnementaux, un modèle d'Eyring général pour prédire la durée de vie de la membrane e-PTFE/Nomex® lors de son vieillissement en service.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail consistait à étudier l'effet du vieillissement individuel et combiné par la température, les rayonnements lumineux et l'humidité sur la membrane humidifuge e-PTFE/Nomex® utilisée actuellement dans la fabrication des vêtements de protection contre l'incendie. En effet, la membrane humidifuge est la couche la plus sensible au vieillissement. Nous avons analysé l'effet du vieillissement sur la perméabilité à la vapeur d'eau, sur les propriétés mécaniques (force de déchirure et résistance à la traction) et sur les propriétés physico-chimiques de la membrane. La modélisation du vieillissement de celle-ci a été également réalisée.

Nous avons vu que l'exposition de la membrane e-PTFE/Nomex® aux rayonnements lumineux et à l'humidité entraînait une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane. Un comportement similaire a été observé pour le vieillissement thermique au-dessous de 220°C. Ce phénomène a été attribué à la fermeture des pores dans le e-PTFE laminé. Le polyuréthane utilisé pour réduire les effets de la contamination et pour assurer le laminage du e-PTFE et le Nomex® à une température de dégradation aux alentours de 200°C est très sensible à l'humidité, lors de son dégradation il peut contribuer à la fermeture des pores de transpiration et à la diminution observées de la perméabilité à la vapeur d'eau. À l'inverse, la perméabilité augmentait à des températures plus élevées, à partir de 275°C. Dans ce dernier cas, une analyse morphologique par le MEB montre l'apparition de fissures et de trous dans le côté du e-PTFE.

L'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques de la membrane a été évalué par des mesures de la force de traction et de déchirure. Une forte diminution des propriétés mécaniques dans le cas du vieillissement thermique et photochimique a été observée, tandis que l'effet du vieillissement hydrolytique sur les propriétés mécaniques de la membrane est resté relativement faible.

Les observations par le MEB des fibres de Nomex® avant et après vieillissement thermique et photochimique montrent la présence de fissures et de pelures ainsi que des résidus à la

surface des fibres, ce qui explique l'augmentation de la rugosité mesurée par AFM. Dans le cas du vieillissement hydrolytique, nous avons observé l'apparition de petites cavités peu profondes sur la peau de fibres. Ces changements suggèrent que le vieillissement entraîne une modification ou une dégradation de la structure chimique de la fibre, qui se traduirait par le changement de l'aspect de la surface du matériau et par la diminution des propriétés mécaniques de celui-ci.

La dégradation chimique du Nomex® induite par les différents types de vieillissement a été confirmée par une analyse FTIR qui montre l'apparition et l'évolution d'une bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonyles de type acide carboxylique. Des mécanismes réactionnels ont été proposés pour décrire la thermooxydation, le photovieillissement et le vieillissement hydrolytique du Nomex®.

D'autre part, les résultats d'analyse de la cristallinité ont montré une augmentation du taux de cristallinité du e-PTFE et du Nomex® après leur vieillissement thermique. La cristallinité du Nomex® a aussi augmenté lors du vieillissement photochimique et hydrolytique.

L'effet du vieillissement thermique sur les propriétés de traction de la membrane d'humidité e-PTFE/Nomex® a été décrit avec succès à l'aide du modèle Arrhénien associé soit au temps de vie thermique calculé soit par le principe de superposition temps-température. Un résultat analogue a été obtenu dans le cas de la contribution de la température sur l'effet du vieillissement photochimique sur la force de déchirure de la membrane. Une variation en loi de puissance a été établie pour l'effet de l'intensité lumineuse.

Les résultats du vieillissement alterné UV+T/HR+T ont montré que le couplage de l'humidité et des rayonnements UV a pour effet d'augmenter l'impact du vieillissement sur la force de déchirure de la membrane. La dégradation des fibres de Nomex® est importante. Nous avons vu par MEB que l'effet alterné du rayonnement UV et de l'humidité provoque la formation de craquelures perpendiculaires à l'axe des fibres et de résidus sur leur surface, très similaires à ceux observés lors du photovieillissement. Pour expliquer cet accroissement du vieillissement, nous avons suggéré que les acides carboxyliques formés lors du photovieillissement agissent comme catalyseurs des réactions d'hydrolyse qui se passent lors

de la période d'humidité, ce qui aurait pour effet d'augmenter de la cinétique globale de la dégradation de la membrane.

Finalement, la dernière partie du dernier chapitre a été consacrée à étudiée la cinétique du vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex® par la combinaison des trois facteurs environnementaux. Ainsi, sur la base des données expérimentales collectées lors de cette étude et en prenant le temps de vie comme celui correspondant à une diminution de 50% de la force de déchirure initiale, nous avons réussi à établir, à partir des résultats de vieillissement correspondant aux trois paramètres environnementaux étudiés, un modèle utilisés permet de décrire avec satisfaction la durée de vie de la membrane e-PTFE/Nomex® dans les différentes conditions de vieillissement accéléré appliquées. Ce modèle peut éventuellement se révéler un outil intéressant pour la prédiction de la durée de vie de la membrane suite au vieillissement en service. Cette analyse de l'effet combiné des différents facteurs sur les performances de la membrane constitue une des originalités majeures de ce projet.

Les résultats de cette étude sur le vieillissement de la membrane e-PTFE/Nomex® ont montré la complexité de l'estimation de la durée de vie des vêtements de protection pour les pompiers. Par ailleurs, il a été observé que des modifications se produisent au niveau des propriétés mécaniques, chimiques et physico-chimiques de la membrane à des températures inférieures aux températures de service pour les deux composants de la membrane. Cette situation est plus inquiétante parce que les signes de cette dégradation ne sont pas décelables à l'œil nu, ce qui est actuellement le seul moyen des pompiers pour évaluer l'état de leurs vêtements de protection.

Un schéma récapitulatif simplifié résumant les principales conclusions tirées de cette étude est montré dans la figure 6.4.

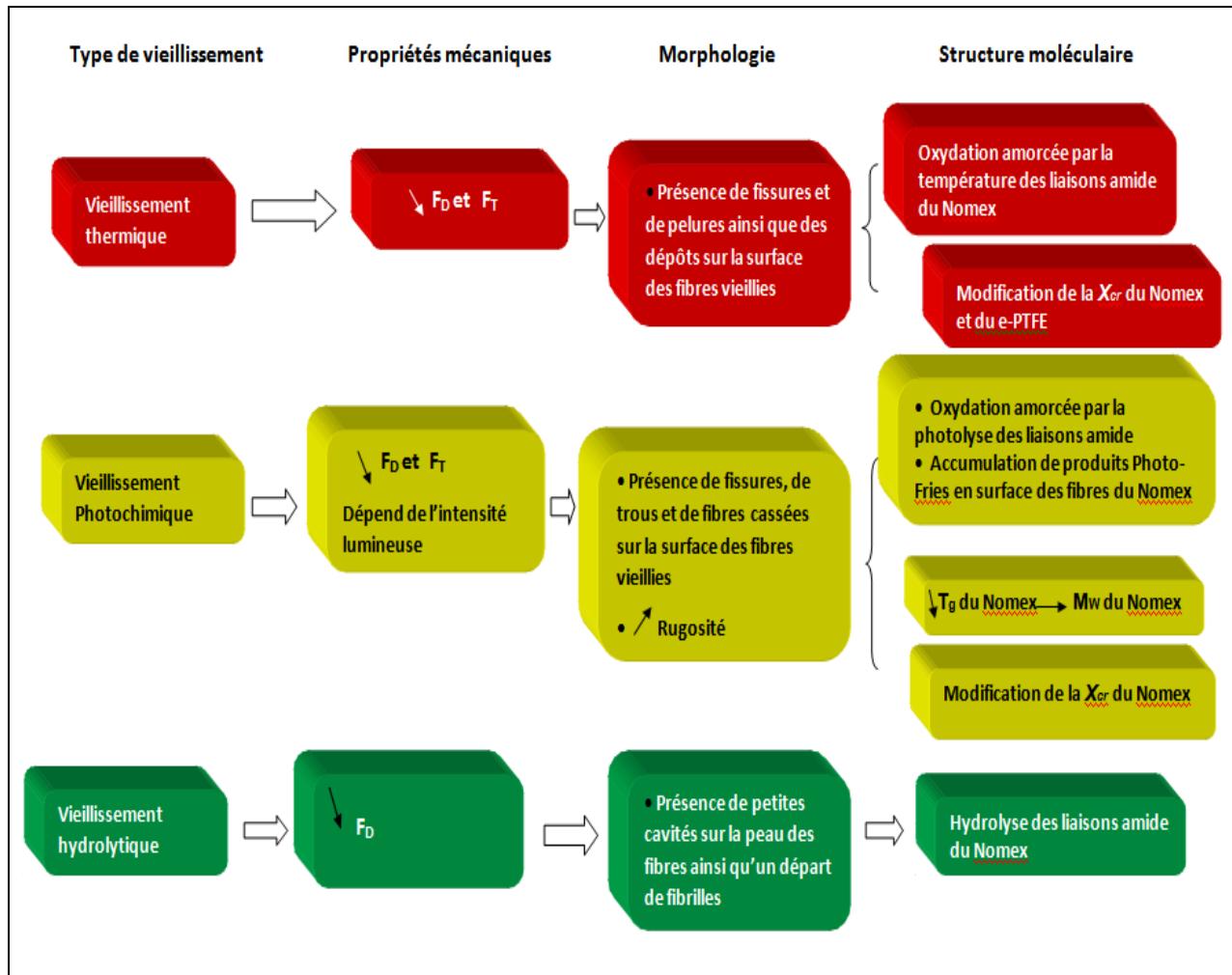


Figure 6.4 Résumé des conclusions au niveau scientifique tirées de cette étude

Nouveautés

Les principales innovations de cette étude sont les suivantes :

- Mise en évidence et identification des causes de l'évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane e-PTFE/Nomex® au cours du vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique ➔ le vieillissement conduit à une diminution de la perméabilité même à des températures inférieures à la température de service.
- La couche du polyuréthane utilisée pour le laminage de e-PTFE et Nomex® est très sensible au vieillissement et contribue bien à la fermeture de pores de transpiration de la membrane.
- La caractérisation des effets individuels et combinés des agents du vieillissement sur les propriétés mécaniques de la membrane e-PTFE/Nomex® indique un niveau important de réduction des propriétés mécaniques (force de déchirure et force de traction).
- L'amélioration des connaissances sur les mécanismes de dégradation responsables à l'échelle moléculaire des changements observables au niveau des propriétés macroscopiques (force de déchirure et à la traction)
- La corrélation entre l'évolution de la rugosité de surface de la fibre Nomex® et la force de déchirure de la membrane.
- La possibilité de modéliser la combinaison des trois facteurs environnementaux : la température, rayonnement UV et l'humidité, pour prédire la duré de vie de la membrane e-PTFE/Nomex®

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adamson, M. J. (1980). "Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials." Journal of Materials Science **15**: 1736-1745.
- American Society for Testing and Materials (1995). Standard test method for breaking force and elongation of textile fabrics (strip method). West Conshocken, PA. **ASTM D5035**.
- American Society for Testing and Materials (1995). Standard test method for tearing strength of nonwoven fabrics by the trapezoid procedure. West Conshocken, PA. **ASTM D 5587**.
- An, S. K. (1999). "Flammability measurement and thermal aging of chemical protective suit materials." Sen'i Gakkaishi **55**(10): 464-472.
- Appert, D. (2007). <http://www.plasturgie-formation.com/jt/091007cr.pdf>.
- Arnaud, R., E. Fanton, et al. (1994). "Photochemical behaviour of semi-aromatic polyamides." Polymer Degradation and Stability **45**(3): 361-369.
- Arrieta, C., E. David, et al. (2010). "Thermal Aging of a Blend of High-Performance Fibers." Journal of Applied Polymer Science **115**(5): 3031-3039.
- Auerbach, I. (1989). "Kinetics for the tensile strength degradation of nylon and Kevlar yarns." Journal of Applied Polymer Science **37**(8): 2213-2227.
- Benoit, J., F. (2004). Polymère fluorés. techniques de l'ingénieur (AM3390).
- Bourbigot, S. and X. Flambard (2002). "Heat resistance and flammability of high performance fibres: A review." Fire and Materials **26**(4-5): 155-168.
- Budrigeac, P. (2000). "On the evaluation of the thermal lifetime of polymeric materials which exhibit a complex mechanism of thermal degradation consisting of two successive reactions." Polymer Degradation and Stability **67**(2): 271-278.
- Caiyuan, C., R. Dhingra, et al. (1991). "Study of tearing properties of membrane coated fabrics." Journal of Dong Hua University (English Edition) **8**(4): 1-9.
- Canadian General Standard Board (1999). Textile Test Methods - Resistance of Materials to Water Vapour Diffusion. Ottawa, Canada. **CAN/CGSB-4.2 n 49-99**.
- Canadian General Standard Board (2001). Firefighters' Protective Clothing for Protection Against Heat and Flame. **CAN/CGSB-155.1-2001**.

- Carlsson, D. J., L. H. Gan, et al. (1978a). "Photodegradation of aramids - 1. irradiation in the absence of oxygen." **16**(9): 2353-2363.
- Carlsson, D. J., L. H. Gan, et al. (1978b). "Photodegradation of aramids - 2. irradiation in air." **16**(9): 2365-2376.
- Celina, M., K. T. Gillen, et al. (2005). "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes." Polymer Degradation and Stability **90**(3): 395-404.
- Chiodo, K. (2003). Assessing Product Reliability. Engineering Statistics Handbook N. I. o. S. a. Technology.
- Craig, I. H., J. R. White, et al. (2005). "Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE." Polymer Engineering and Science **45**(4): 579-587.
- Danieley, N. D. and E. R. Long Jr (1981). "Effects of curing on the glass transition temperature and moisture absorption of a neat epoxy resin." Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry **19**(10): 2443-2449.
- Davis, R., J. Chin, et al. (2010). "Accelerated weathering of polyaramid and polybenzimidazole firefighter protective clothing fabrics." Polymer Degradation and Stability **95**(9): 1642-1654.
- Day, M., J. D. Cooney, et al. (1988). "Durability of firefighter's protective clothing to heat and light." Textile Research Journal **58**(3): 141-147.
- Day, M. and P. Z. Sturgeon (1987). "Thermal radiative protection of fire fighters' protective clothing." Fire Technology **23**(1): 49-59.
- Day, M. and D. M. Wiles (1974). "Effect of light on the flammability of nomex fabric." Textile Research Journal **44**(11): 888-891.
- Dobb, M. G. and R. M. Robson (1990). "Structural characteristics of aramid fibre variants." Journal of Materials Science **25**(1 B): 459-464.
- Douminge, L. (2010). Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence La Rochelle, Université de La Rochelle. **Doctorat en Sciences des Matériaux:** 164.
- Dusciac, D. (2008). Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique. Palaiseau, Ecole Polytechnique. **Sciences des Matériaux:** 147.

- Ennis, B. C., P. J. Pearce, et al. (1989). "Aging and performance of structural film adhesives. III. Effect of humidity on a modern aerospace adhesive." Journal of Applied Polymer Science **37**(1): 15-32.
- Eyring, H. E., Glasstone, S., Laidler, K.J. (1941). The theory of rate processes, McGraw Hill NY.
- Fries, A. M. and H. Eichinger (2006). Sustained performance of personal protective equipement during wearlife and the implications towards harmonized European standard, risk assessment and user specifications. Présentation orale a la 3rd European Conference on protective Clothing, Gdynia, Pologne
- Gao, L., Y. Liu, et al. (1991). The influence of the morphology on properties of aromatic polyamide fibre. Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (Cat. No.91CH2937-1), 8-12 July 1991, New York, NY, USA, IEEE.
- Gnanou, Y. and M. Fontanille (1994). "Structure moléculaire et morphologie des polymères " Techniques Ingénieur(A3042).
- Guadagno, L., C. Naddeo, et al. (2001). "Chemical and morphologial modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)." Polymer Degradation and Stability **72**(1): 175-186.
- Guillet, j. and C. Carrot (1999). "Viscoélasticité linéaire des polymères fondus " techniques de l'ingénieur(AM3620).
- Hamilton, L. E., B. M. Gatewood, et al. (1994). "Photodegradation of high performance fibers." Textile Chemist and Colorist **26**(12): 39-45.
- Hamilton, L. E., P. M. A. Sherwood, et al. (1993). "X-ray photoelectron spectroscopy studies of photochemical changes in high-performance fibers." Applied Spectroscopy **47**(2): 139-139.
- Horrocks, A. R. (2005). Textiles for Protection. C. Press. Boca Raton, FL, Scott, Richard A: 398-440.
- Horrocks, A. R., S. Anand, et al. (2000). Handbook of technical textiles. Boca Raton, FL, CRC Press/Woodhead Pub.: xvi, 559 p.
- Ivanov, V. B., I. I. Barashkova, et al. (1992). "Photooxidation and photodestruction of modified polyamides." Polymer Degradation and Stability **35**(3): 267-276.
- Jain, A. and K. Vijayan (2000). "Effect of penetrants on the aramid Nomex." Bulletin of Materials Science **23**(3): 211-214.

- Jain, A. and K. Vijayan (2002). "Thermally induced structural changes in Nomex fibres." Bulletin of Materials Science **25**(4): 341-346.
- Jain, A. and K. Vijayan (2007). "Effect of thermal aging on the crystal structural characteristics of poly(tetra fluoro ethylene)." Polymer Engineering and Science **47**(Copyright 2009, The Institution of Engineering and Technology): 1724-1729.
- Jakubowicz, I. (2004). "Research, standardization and practice in accelerated ageing tests." Polimery/Polymers **49**(5): 321-326.
- Jason, A., C. Steven, et al. (2008). "Thermal Capacity of Fire Fighting Protective Clothing." NIOSH National Personal Protective Technology Laboratory (NPPTL), National Institute of Standards and Testing (NIST).
- Johnson, L. D., W. C. Tincher, et al. (1969) "Photodegradation Wavelength Dependence of Thermally Resistant Organic Polymers." Journal of Applied Polymer Science **13**, 1825-1832.
- Jonathan, T. (2011). Proprietes a long terme des gaines de polyethylene haute densite utilisees pour les ponts a haubans. Paris, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. **Doctorat en Science des Métiers de l'Ingénieur:** 284.
- Jorgensen, G. J., H. M. Kim, et al. (1996). Durability studies of solar reflector materials exposed to environmental stresses. Durability Testing of Non-Metallic Materials, ASTM STP 1294. R. J. Herling. Philadelphia, ASTM STP 1294: 121-135.
- Kakida, H., Y. Chatani, et al. (1976). "Crystal structure of poly(m-phenylene isophthalamide)." Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition **14**(3): 427-435.
- Kausch, H.-H., N. Heymans, et al. (2001). Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques. P. p. polytechniques. Lausanne: 671.
- Keighley, J. H. (1985). "Breathable fabrics and comfort in clothing." Journal of Coated Fabrics **15**: 89-104.
- Keiser, C., C. Becker, et al. (2008). "Moisture transport and absorption in multilayer protective clothing fabrics." Textile Research Journal **78**(Compendex): 604-613.
- Kitamura, T., K.-I. Kurumada, et al. (1999) "Formation Mechanism of Porous Structure in Polytetrafluoroethylene (PTFE) Porous Membrane Through Mechanical Operations " Polymer Engineering and Science **39**, 2256-2263.

- Lawson, J. R. (1996). Fire Fighters' Protective Clothing and Thermal Environments of Structural Fire Fighting. Gaithersburg, MD, National Institute of Standards and Technology: 26.
- Lawson, J. R. (1998). "Thermal performance and limitations of bunker gear." Fire Engineering **151**(8): 10pp-10pp.
- Lemaire, J., J.-L. Gardette, et al. (1986). "DUAL PHOTO-CHEMISTRIES IN ALIPHATIC POLYAMIDES. BISPHENOL A POLYCARBONATE AND AROMATIC POLYURETHANES - A SHORT REVIEW." Polymer Degradation and Stability **15**(1): 1-13.
- Li, L. S., L. F. Allard, et al. (1983). "On the morphology of aromatic polyamide fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49)." Journal of Macromolecular Science - Physics **B22**(2): 269-290.
- Liu, X.-X., T.-S. Li, et al. (2005). "Study on tribological properties of polytetrafluoroethylene drawn uniaxially at different temperature." Macromolecular Materials and Engineering **290**(3): 172-178.
- Loren, L. (2006). GUIDE D'ENTRETIEN DES VÊTEMENTS DE PROTECTION (BUNKERS). TORONTO.
- Maggana, C. and P. Pissis (1997). "TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-Tg relaxations of an epoxy resin system." Journal of Macromolecular Science - Physics **B36**(Compindex): 749-772.
- Mäkinen, H. (1992). The Effect of Wear and Laundering on Flame-Retardant Fabrics. Performance of Protective Clothing: 4 Volume, ASTM STP 1133. J. P. McBriarty and N. W. Henry. West Conshohocken, PA.: 754-764.
- Malajati, Y., S. Therias, et al. (2011). "Influence of water on the photooxidation of KHJ phenoxy resins, 1. Mechanisms." Polymer Degradation and Stability **96**(1): 144-150.
- May, D. R., Jr. and J. H. Ross (1972). Accelerated weathering of polyamides, aromatic polyamides, and polybenzimidazole fabrics.
- McIntyre, J. E. (1995). "Aramid fibres." Review of Progress in Coloration and Related Topics **25**(1): 44-56.
- McPherson, J. W., G. R. Bishel, et al. (1994). VLSI corrosion models: a comparison of acceleration factors. Proceedings of Third International Symposium on Corrosion Reliability of Electronic Materials and Devices, 9-14 Oct. 1994, Pennington, NJ, USA, Electrochem. Soc.

- Michael, W., H. Bryce, et al. (2010). Expanded Polytetrafluoroethylene Membranes and Their Applications, W. L. Gore & Associates, Inc.: 618-640.
- Ming-Fung, L., W. Huei-Hsiung, et al. (1991). "The block copolymer of nylon 6 with wholly rigid poly(m-phenylene isophthalamide)." Journal of Materials Science Letters **10**(Copyright 1991, IEE): 1052-1055.
- Mocon (2010). PERMATRAN-W Model 101K Operator's Manual.
- Morgan, R. J., J. E. O'Neal, et al. (1980). "The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies." Journal of Materials Science **15**: 751-764.
- Morgan, R. J. and C. O. Pruneda (1987). "Characterization of the chemical impurities in Kevlar 49 fibres." Polymer **28**(2): 340-346.
- Morgan, R. J., C. O. Pruneda, et al. (1984). Hydrolytic degradation of kevlar 49 fibers. 29th National SAMPE Symposium and Exhibition Volume 29: Technology Vectors., Reno, NV, USA, SAMPE.
- National Fire Protection Association (2006). Standard on protective ensembles for structural fire fighting and proximity fire fighting NFPA 1971. Quincy, MA.
- Northolt, M. G., P. Den Decker, et al. (2005). "The tensile strength of polymer fibres." Advances in Polymer Science **178**: 1-108.
- Panar, M., P. Avakian, et al. (1983). "Morphology of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers." Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition **21**(10): 1955-1969.
- Peyser, P. and W. D. Bascom (1981). "The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water." Journal of Materials Science **16**(Copyright 1981, IEE): 75-83.
- Pinzelli, R. (1995). "Fibres aramides pour matériaux composites." Techniques de l'ingénieur (A3985).
- Powell, S. C., R. L. Kiefer, et al. (1991). "The Effects of Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation on Two Aramid Materials." Polymer Preprints **32**(1): 122-123.
- Prevorsek, D. C., P. J. Harget, et al. (1973). "Nylon 6 fibers: Changes in structure between moderate and high draw ratios." Journal of Macromolecular Science, Part B **8**(1-2): 127-156.
- QUV (2011). Enceinte de vieillissement accéléré QUV.

Richaud, E. (2006). Durabilité des géotextiles en polypropylène. Paris, École nationale supérieure d'arts et métiers - mécanique et matériaux 179.

Ronkart N., S., C. Blecker S., et al. (1999) "Phénomène de la transition vitreuse appliquée aux glucides alimentaires amorphes à l'état de poudre." Biotechnology, Agronomy, Society and Environment **13**, 177-186.

Rossi, R. (2003). "Fire fighting and its influence on the body." Ergonomics **46**(10): 1017-1033.

Rossi, R. and T. Zimmerli (1997). Breathability and Protection Aspects of Heat Protective Clothing After Thermal Aging. Performance of Protective Clothing: 6th Volume ASTM STP 1273. J. O. Stull and A. D. Schwope. West Conshohocken, PA: 238-247.

Rossi, R. M., B. Walter, et al. (2008). "Thermal and Mechanical Performance of Firefighters' Protective Clothing After Heat Exposure." International Journal of Occupational Safety and Ergonomics **14**(1): 55-60.

Rossi, R. M. and T. Zimmerli (1996). Influence of Humidity on the Radiant, Convective and Contact Heat Transmission Through Protective Materials. Performance of Protective Clothing: Fifth Volume, ASTM STP 1237. J. S. Johnson and S. Z. Mansdorf. West Cgnshohocken, PA: 269-280.

Serwatka, A., P. Bruniaux, et al. (2006). "New approach to modelling the stress-strain curve of linear textile products. Part1-Theoretical considerations." FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe **14**(1): 30-35.

Shubha, M., H. V. Parimala, et al. (1993). "Moisture uptake by Kevlar fibres." Journal of Materials Science Letters **12**(1): 60-62.

Simon, P., D. Hynek, et al. (2008). "Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-Arrhenius temperature functions." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **93**(3): 817-821.

Slade, P. E. (1998). Handbook of fiber finish technology. New York, Marcel Dekker.

Slater, K. (1985). Progressive Deterioration of Textile Materials - 1: Characteristics of Degradation. Guelph, ON., University of Guelph. Dept. of Consumer, Studies

Slater, K. (1986). "Progressive deterioration of textile materials. Part 1: Characteristics " The Textile Institute **77**(2): 76-87.

Slater, K. (1987). "Progressive Deterioration of Textile Materials - Part II: A Comparison of Abrasion Testers " The Textile Institute **78**(1): 13-25.

- Slater, K. (1991). "Textile Degradation." the Textile Institute, Textile Progress **21**(1,2): 158.
- Solarski, S. (2006). Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites. Lille, Université Lille1 - Sciences et Technologies 213.
- Taylor, H. A., W. C. Tincher, et al. (1970). "Photodegradation of Nylon 66-1." Journal of Applied Polymer Science **14**(1): 141-146.
- Thorpe, P. A. and D. A. Torvi (2005). Development of non-destructive test methods for assessing effects of thermal exposures on fire fighters' turnout gear. Performance of Protective Clothing: Global Needs and Emerging Markets: 8th Symposium, January 13, 2004 - January 14, 2004, Tampa, FL, United states, American Society for Testing and Materials.
- Torvi, D. A. and V. H. George (1999). "Research in Protective Clothing for Firefighters: State of the Art and Future Directions." Fire Technology **35**(2): 111-130.
- Trong-Ming, D., W.-Y. Chiu, et al. (1991). "Thermal aging of filled polyurethane." Journal of Applied Polymer Science **43**(12): 2193-2199.
- Trovati, G., E. A. Sanches, et al. (2010). "Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD." Journal of Applied Polymer Science **115**(1): 263-268.
- Van Krevelen, D. W. and P. J. Hoflyzer (1976). Properties of Polymers, Elsevier.
- Verdu, J. (1984). "Vieillissement des plastiques." Afnor technique ISSN 0297-6714.
- Verdu, J. (1990). "Vieillissement chimique des plastiques " techniques de l'ingénieur (A3151).
- Verdu, J. (2000). "Action de l'eau sur les plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3165).
- Verdu, J. (2002a). "Vieillissement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur (AM 3152).
- Verdu, J. (2002b). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- Verdu, J. (2005). "Vieillissement physique des plastiques." techniques de l'ingénieur (A3150).
- Vijayan, K., R. V. Iyer, et al. (1996). "Effect of penetrants on polyamides." Indian Journal of Chemical Technology **3**(3): 164-167.

- Vijayan, K., H. V. Parimala, et al. (1991). Polymer science contemporary themes, Sivaram, S. (New Delhi:Tata McGraw Hill)
- Villar-Rodil, S., A. Martinez-Alonso, et al. (2001a). "Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **58-59**: 105-115.
- Villar-Rodil, S., J. I. Paredes, et al. (2001b). "Atomic force microscopy and infrared spectroscopy studies of the thermal degradation of Nomex aramid fibers." Chemistry of Materials **13**(11): 4297-4304.
- Villar-Rodil, S., J. I. Paredes, et al. (2002). Combining thermal analysis with other techniques to monitor the decomposition of poly(m-phenylene isophthalamide), Kluwer Academic Publishers.
- Vogelpohl, T. and E. P. Easter (1997). Post-Use Evaluation of Fire Fighters Turnout Coats Proceedings of the Fifth Scandinavian Symposium on Protective Clothing (NOKOBETEF) Elsinore, Denmark.
- Weyland, H. G. (1980). "The effect of anisotropy in wet spinning poly(p-phenyleneterephthalamide)." Polymer Bulletin **3**(6-7): 331-337.
- Witkowska, B. and I. Frydrych (2008). "Static tearing, part I: Its significance in the light of European standards." Textile Research Journal **78**(6): 510-517.
- Wypych, G. (2008). Handbook of material weathering. Toronto, ChemTec Publishing.
- Xinmin, H., Z. Jianchunn, et al. (2005). Studies on Porous and Morphological Structures of Expanded PTFE Membrane Through Biaxial Stretching Technique, INJ Summer: 31-38.
- Yang, R., J. Yu, et al. (2005). "Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene." Polymer Degradation and Stability **88**(2): 333-340.
- Yao, N. (1989) "Determination of the crystallinity in different type poly (oxyethylene-styrene) block copolymers by X-ray diffraction method" Chinese journal of polymer science **7**, 315-321.
- Young, R. J., D. Lu, et al. (1992). "Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres." Journal of Materials Science **27**(20): 5431-5440.
- Zhu, Z. and E. Cai (1997). "Effects of temperature and humidity on the polyurethane propellant aging by FEM." Tuijin Jishu/Journal of Propulsion Technology **18**(4): 80-83.

Zimmerli, T. (1992). Contact heat testing of dry and wet fire-fighters gloves. Proceedings of the fourth Scandinavian Symposium on Quality and Usage of Protective Clothing, NOKOBETEF IV.

Zimmerli, T. and M. Weder (1997). Protection and Comfort - A Sweating Torso for the Simultaneous Measurement of Protective and Comfort Properties of PPE. Performance of Protective Clothing: 6th Volume, ASTM STP 1273. J. O. Stull and A. D. Schwope. West Cgnshohocken, PA.