

# THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

## L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

Spécialité : Mécanique, Génie civil, Énergétique, Matériaux

Aude MOREL

## GESTION DES TRANSFERTS THERMIQUES ET HYDRIQUES AU SEIN D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE TEXTILE - DÉVELOPPEMENT D'UNE MEMBRANE POUR APPLICATION EPI

présentée devant le jury composé de :

Dr. Margarita NEZNAKOMOVA (rapporteur)  
Prof. Isabelle VROMAN (rapporteur)  
Dr. Daniel DUPONT (directeur de thèse)  
Dr. Gauthier BEDEK (encadrant)  
Dr. Fabien SALAÛN (encadrant)  
Prof. Dominique ADOLPHE (examineur)  
Dr. Carla HERTLEER (examineur)  
Prof. Damien SOULAT (examineur)

24 novembre 2014



*A la mémoire de Gilbert Morel et Romuald Pruvost*



# Remerciements

Je remercie tout d'abord Daniel Dupont et Gauthier Bedek pour m'avoir confié cette mission et suivie durant ces trois années. Sans leurs conseils et leur disponibilité, cette recherche n'aurait pas abouti telle qu'elle est présentée ici. Je remercie également Fabien Salaün, dont l'expertise et l'encadrement furent bénéfiques pour cette thèse, pour m'avoir soutenue dans la réussite comme dans les moments plus difficiles, et permis d'enrichir mes compétences et mon raisonnement scientifiques.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers Mesdames Margarita Neznakomova et Isabelle Vroman pour avoir accepté de rapporter cette thèse, et également les membres du jury Madame Carla Hertleer et Messieurs Dominique Adolphe et Damien Soulat pour leur disponibilité et leur disposition à juger ce travail. Je remercie les financeurs de cette thèse sans qui je n'aurais pas eu l'opportunité de réaliser mon doctorat, *i.e.* la région Nord/Pas-de-Calais et HEI Lille.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, notamment Sabine Chlébicki, Guillaume Lemort, Christian Catel, Stéphane Giraud, Sébastien Caillat, mais aussi le capitaine Laurent Richez pour son invitation à une formation des sapeurs-pompiers.

Que seraient des remerciements si je ne mentionnais pas les personnes côtoyées quotidiennement, qui ont rendu ce travail bien plus agréable et qui ont toujours été présentes pour moi. Je parle d'abord du département CTPI de HEI et notamment de l'équipe textile : Julie Boullenguez, Denis Deranton, Edith Leleu, Stojanka Petrusic, Hayriye Gidik, Elena Onofrei et Cezar Codau. Je remercie également tous les membres du GEMTEX et plus récemment les occupants de la Maison de la Science. Un grand merci à mes collègues et amis : Chloé Butstraen, Nicolas Dumont, Sarah Odent, Esma Ayad, Matthieu Boudriaux, Ludivine Meunier et Yesim Oguz, sans qui les pauses déjeuner n'auraient pas été aussi joyeuses et gourmandes (incroyablement gourmandes).

Je remercie particulièrement ma famille et mes amis proches qui m'ont soutenue durant ces trois années et moins sollicitée ces derniers mois. Je ne citerai pas tous les noms car la liste est longue, surtout du côté de la belle-famille Pontié, mais j'espère que tous se reconnaîtront. Merci à vous tous, sincèrement. Un grand merci à mon frère Florian qui a

cru en moi de façon inconditionnelle jusqu'au bout. Et comment oublier mon ami Martin qui a su se montrer tendre et encourageant, mais qui a aussi fait preuve de courage et d'une grande patience dans les moments difficiles. Merci à toi, avec toute mon affection.

**Merci à tous.**



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>I LES TRANSFERTS THERMIQUES ET HYDRIQUES EN AMBIANCE CHAUDE</b>	<b>5</b>
<b>1 Le confort</b>	<b>6</b>
Introduction . . . . .	6
1.1 La notion de confort thermique . . . . .	7
1.1.1 Les transferts thermiques . . . . .	7
1.1.2 L'équilibre thermique . . . . .	8
1.2 La thermique vestimentaire . . . . .	9
1.2.1 Le port d'un vêtement . . . . .	9
1.2.2 Les interactions homme-vêtement-environnement . . . . .	10
1.3 L'hydrique vestimentaire . . . . .	12
1.3.1 L'ambiance chaude . . . . .	12
1.3.2 Les transferts de masse . . . . .	13
1.3.2.1 La diffusion . . . . .	13
1.3.2.2 La capillarité et l'absorption . . . . .	13
1.3.2.3 L'évaporation et la condensation . . . . .	13
1.3.2.4 La chaleur de sorption . . . . .	14
1.4 Les moyens de caractérisation . . . . .	14
1.4.1 Les propriétés thermiques . . . . .	14
1.4.1.1 La conductivité thermique . . . . .	14
1.4.1.2 La capacité thermique . . . . .	15
1.4.1.3 La diffusivité thermique . . . . .	15
1.4.1.4 L'émissivité et la transmissivité . . . . .	15
1.4.2 Les propriétés hydriques . . . . .	16

1.4.2.1	La perméabilité à la vapeur d'eau . . . . .	16
1.4.2.2	Les propriétés de gestion de l'humidité . . . . .	16
1.4.2.3	La résistance à l'eau . . . . .	16
1.4.2.4	L'hydrophilie et l'hydrophobie . . . . .	16
1.4.3	L'étude simultanée des transferts thermiques et de masse . . . . .	17
1.4.3.1	Les résistances thermique et évaporative . . . . .	17
1.4.3.2	Les autres appareils de mesure . . . . .	18
	Conclusion . . . . .	18
<b>2</b>	<b>L'environnement thermique - Application aux sapeurs-pompiers</b>	<b>20</b>
	Introduction . . . . .	20
2.1	Les conditions d'intervention lors d'incendies . . . . .	21
2.1.1	Les conditions environnementales . . . . .	21
2.1.2	Le scénario classique d'intervention . . . . .	22
2.1.3	Les statistiques sur les conditions d'intervention des pompiers . . . . .	24
2.1.3.1	En France . . . . .	24
2.1.3.2	Aux USA . . . . .	25
2.2	La protection thermique . . . . .	26
2.2.1	L'équipement de protection individuelle (EPI) . . . . .	26
2.2.2	La protection thermique . . . . .	29
2.3	Les conséquences du port de l'EPI sur la physiologie . . . . .	30
	Conclusion . . . . .	32
<b>3</b>	<b>L'impact de l'humidité sur la protection thermique</b>	<b>33</b>
	Introduction . . . . .	33
3.1	Le niveau de protection thermique . . . . .	34
3.1.1	Les brûlures . . . . .	34
3.1.2	L'effet de l'augmentation des températures corporelle et cutanée . . . . .	35
3.1.3	La mesure du niveau de protection . . . . .	36
3.2	La présence d'humidité dans l'EPI . . . . .	39
3.2.1	Les conséquences de la transpiration sur la protection . . . . .	39
3.2.2	La distribution de l'humidité dans l'EPI en ambiance chaude . . . . .	39
3.3	Les interactions humidité-protection . . . . .	41
	Conclusion . . . . .	46

---

<b>II LES MEMBRANES POLYURÉTHANES THERMOSENSIBLES</b>	<b>48</b>
<b>4 L'état de l'art</b>	<b>49</b>
Introduction . . . . .	49
4.1 La thermo-osmose . . . . .	50
4.2 Les hydrogels . . . . .	53
4.3 Les polymères à mémoire de forme . . . . .	55
4.4 Les polyuréthanes . . . . .	57
4.4.1 Les généralités . . . . .	57
4.4.2 Les copolymères . . . . .	58
4.4.3 Les dispersions aqueuses de polyuréthanes . . . . .	60
4.4.4 Les propriétés des polyuréthanes . . . . .	61
4.4.4.1 Les propriétés mécaniques et thermiques . . . . .	61
4.4.4.2 La perméabilité à la vapeur d'eau . . . . .	62
Conclusion . . . . .	62
<b>5 Les matériaux et techniques expérimentales</b>	<b>64</b>
Introduction . . . . .	64
5.1 Les choix des produits de synthèse . . . . .	65
5.1.1 Le solvant . . . . .	65
5.1.2 L'isocyanate . . . . .	65
5.1.3 Les polyols . . . . .	66
5.1.4 L'allongeur de chaînes . . . . .	67
5.1.5 Les autres produits de synthèse . . . . .	68
5.2 L'établissement du protocole de synthèse . . . . .	69
5.2.1 L'influence de l'ajout de l'allongeur de chaînes . . . . .	69
5.2.2 L'influence de la vitesse d'agitation . . . . .	70
5.2.3 L'influence de la méthode de dispersion . . . . .	71
5.2.4 Le protocole retenu . . . . .	71
5.3 Les formulations . . . . .	73
5.4 Les techniques de caractérisation . . . . .	75
5.4.1 Les propriétés thermiques . . . . .	75
5.4.2 Les propriétés physico-chimique . . . . .	75
5.4.3 Les propriétés mécaniques . . . . .	76
5.4.4 Le comportement aux transferts d'humidité . . . . .	76
Conclusion . . . . .	77

---

<b>6</b>	<b>La formulation chimique et la thermosensibilité des films</b>	<b>78</b>
	Introduction . . . . .	78
6.1	L'influence des paramètres de formulation . . . . .	79
6.1.1	L'influence de la longueur de chaînes du polyol . . . . .	79
6.1.2	L'influence de la quantité de segments rigides . . . . .	81
6.1.3	L'influence du type de polyol . . . . .	84
6.2	La thermosensibilité des membranes . . . . .	89
6.2.1	La sorption . . . . .	89
6.2.2	La diffusion-desorption . . . . .	90
6.2.3	Les deux types de mécanisme de transferts de masse . . . . .	91
	Conclusion . . . . .	92
 <b>III LES PROPRIÉTÉS DES MEMBRANES COMPLEXÉES À UN TEXTILE</b>		 <b>93</b>
<b>7</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>94</b>
	Introduction . . . . .	94
7.1	Les membranes commerciales . . . . .	95
7.2	Les procédés d'obtention des complexes . . . . .	98
	Conclusion . . . . .	103
<b>8</b>	<b>Les complexes membrane-textile réalisés</b>	<b>104</b>
	Introduction . . . . .	104
8.1	Le protocole expérimental . . . . .	104
8.2	Les propriétés thermiques des complexes . . . . .	105
8.3	L'influence du textile . . . . .	108
	Conclusion . . . . .	112
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>		 <b>113</b>
 <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		 <b>117</b>
 <b>ANNEXES</b>		 <b>130</b>

# Table des figures

1.1	Résistance thermique du vêtement en clo selon Fanger cité dans (Salaun, 2004). . . . .	9
1.2	Activité métabolique en met selon Fanger cité dans (Salaun, 2004). . . . .	10
1.3	Zone de neutralité thermique en fontion de la résistance thermique du vêtement et de l'activité métabolique selon Fanger cité dans (Salaun, 2004). . . . .	11
1.4	Les différents paramètres affectant la sensation de confort (Salaun, 2004). . . . .	12
1.5	Schéma du skin model (Huang, 2006). . . . .	17
1.6	Les appareils de mesure des transferts de chaleur et de masse (EMPA Suisse). . . . .	18
2.1	Illustrations de l'explosion de fumée et de l'embraselement généralisé éclair (Le guide national de référence Explosion de fumée - Embraselement généralisé éclair (2003)). . . . .	22
2.2	Les différentes classes d'environnements thermiques (Makinen, 2005). . . . .	23
2.3	Les sapeurs-pompiers lors de la lutte contre un incendie (Patrice Morin). . . . .	23
2.4	Répartition des interventions par nature pour 2012 (Ministère de l'Intérieur 2013). . . . .	24
2.5	Evolution des décès sur 27 ans (Ministère de l'Intérieur 2013). . . . .	24
2.6	Evolution des blessures en incendie et hors incendie pour 1000 interventions sur 31 ans (NFPA No FFI10 2013). . . . .	25
2.7	Répartition des blessures lors d'incendie par cause pour l'année 2013 (NFPA No FFD10 2014). . . . .	25
2.8	Les différentes couches du vêtement de protection. . . . .	27
2.9	La tenue d'approche feu aluminisée (Dumont Sécurité). . . . .	30
2.10	Etapas précédant l'épuisement dû à la chaleur (Scandella, 2012). . . . .	30
2.11	Variation de la température rectale, de la fréquence cardiaque et du débit sudoral d'un groupe d'hommes pendant la phase d'acclimatation, d'après Parsons (1993) cité dans (Martinet and Meyer, 1999). . . . .	31

3.1	Cause des blessures mortelles aux USA en 2013 (NFPA No FFD10 2014). . . . .	34
3.2	La courbe de Stoll (Oberon). . . . .	37
3.3	Comparaison entre la méthode Stoll et la méthode Henriques pour la pré- diction du temps avant une brûlure au 2 <sup>nd</sup> degré (Zhu and Zhang, 2006). . . . .	38
3.4	Les échanges de chaleur et de masse dans le microclimat (Enveho). . . . .	40
3.5	Niveau de protection pour des systèmes secs et humides (Barker et al., 2006; Song et al., 2011a,b). . . . .	43
3.6	Niveau de protection pour des systèmes humides avec différentes quantités d'humidité (Song et al., 2011b). . . . .	44
3.7	Niveau de protection pour des systèmes contenant 15 % en masse d'humidi- té (Barker et al., 2006; Song et al., 2011a,b). . . . .	45
4.1	Schéma du principe de l'osmose (Connaissance des énergies). . . . .	51
4.2	Schéma de gonflement et de réduction d'un hydrogel (Igor et Mattiasson (2008) cité dans (Nafti, 2008)). . . . .	54
4.3	Cycle de changement de forme d'un SMP (Blesa Gonzalez, 2011). . . . .	56
4.4	La fonction uréthane. . . . .	57
4.5	Les deux principales personnalités ayant découvert et développé la chimie des polyuréthanes. . . . .	57
4.6	La taille des particules suivant le degré de neutralisation (Son et al., 1998). . . . .	60
4.7	Les propriétés physiques des polyuréthanes en fonction de la température. . . . .	61
5.1	Formule de l'isophorone diisocyanate IPDI. . . . .	65
5.2	Formules du poly(oxy tétraméthylène) et du poly(caprolactone). . . . .	66
5.3	Thermogrammes des polyols purs effectués à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote, second cycle de chauffe. . . . .	67
5.4	Formules de l'éthylène diamine et du butanediol. . . . .	68
5.5	Formules de l'acide diméthylol propionique et de la triéthylamine. . . . .	68
5.6	Ajout de l'allongeur de chaînes avant la dispersion. . . . .	69
5.7	Apparition de bulles dans les films pour des vitesses d'agitation supérieures à 1000 tours.min <sup>-1</sup> . . . . .	70
5.8	Obtention de films transparents et homogènes par émulsion directe. . . . .	71
5.9	Dispersion et stabilisation. . . . .	72
5.10	Allongement des chaînes. . . . .	72
5.11	Schéma réactionnel de la synthèse des dispersions aqueuses de polyuréthane à partir du POTM. . . . .	73

6.1	Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800 $\text{cm}^{-1}$ des membranes 30-POTM <sub>1000</sub> et 30-POTM <sub>2000</sub> . . . . .	79
6.2	Thermogrammes des membranes 30-POTM <sub>1000</sub> et 30-POTM <sub>2000</sub> effectués à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote. . . . .	80
6.3	Analyse thermogravimétrique effectuée à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des membranes 30-POTM <sub>1000</sub> et 30-POTM <sub>2000</sub> . . . . .	81
6.4	Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800 $\text{cm}^{-1}$ des membranes 20-POTM <sub>2000</sub> , 30-POTM <sub>2000</sub> et 40-POTM <sub>2000</sub> . . . . .	82
6.5	Thermogrammes des membranes 20-POTM <sub>2000</sub> , 30-POTM <sub>2000</sub> et 40-POTM <sub>2000</sub> effectués à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote. . . . .	83
6.6	Analyse thermogravimétrique effectuée à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des membranes 20-POTM <sub>2000</sub> , 30-POTM <sub>2000</sub> et 40-POTM <sub>2000</sub> . . . . .	84
6.7	Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800 $\text{cm}^{-1}$ des membranes 30-POTM <sub>2000</sub> et 30-PCL <sub>2000</sub> . . . . .	85
6.8	Thermogrammes des membranes 30-POTM <sub>2000</sub> et 30-PCL <sub>2000</sub> effectués à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote. . . . .	86
6.9	Analyse thermogravimétrique effectuée à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des membranes 30-POTM <sub>2000</sub> et 30-PCL <sub>2000</sub> . . . . .	87
6.10	Modules de conservation des membranes obtenus par DMA à 3°C.min <sup>-1</sup> . . . . .	88
6.11	Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau des membranes à température ambiante et à 50°C. . . . .	91
7.1	Présentation de la membrane Gore-Tex™ (Gore-Tex, USA). . . . .	95
7.2	Principe de fonctionnement de la membrane Sympatex™ (Sympatex, Allemagne). . . . .	96
7.3	Schéma du transfert d'humidité dans la membrane Diaplex™ (Amaterrace, Japon). . . . .	97
7.4	Morphologie en dômes de la membrane Stomatex™ (Stomatex, Royaume-Unis). . . . .	97
7.5	Principe de fonctionnement de la membrane c-change™ (Schoeller, Suisse). . . . .	98
7.6	Transfert de la vapeur d'eau en fonction de la température de plusieurs membranes commerciales (Gibson, 2002). . . . .	100
7.7	Mécanismes de transfert d'humidité dans les deux types de membranes (Jassal and Agrawal, 2010). . . . .	101
7.8	Principe d'enduction à la racle du polymère (Shim, 2010). . . . .	101
7.9	Principe de transfert d'une membrane (Shim, 2010). . . . .	102
7.10	Production de nanofibres par le procédé électrospinning (Khenoussi, 2010). . . . .	102

---

8.1	Les complexes 30-PCL <sub>2000</sub> à cœur et 30-POTM <sub>2000</sub> en surface. . . . .	105
8.2	Thermogrammes effectués à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des complexes et des films.	106
8.3	Analyses thermogravimétriques effectuées à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des complexes. . . . .	107
8.4	Dérivées des analyses thermogravimétriques effectuées à 10°C.min <sup>-1</sup> sous azote des complexes. . . . .	108
8.5	Modules de conservation des complexes obtenus par DMA à 3°C.min <sup>-1</sup> . . .	109
8.6	Comparaison des modules de conservation des membranes et des complexes obtenus par DMA à 3°C.min <sup>-1</sup> . . . . .	110
8.7	Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau à température ambiante et à 50°C des complexes et du textile. . . . .	111
8.8	Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau à température ambiante et à 50°C des complexes. . . . .	112
8.9	Concept de la multicouche élaborée en première année. . . . .	117

# Liste des tableaux

2.1	Niveau de protection à différentes intensités de flux radiants, quantités d'humidité et compositions des couches du vêtement avec <sup>a</sup> : l'eau est pulvérisée et <sup>b</sup> : le système est immergé dans l'eau puis essoré, <sup>1</sup> : (Song et al., 2011a), <sup>2</sup> : (Song et al., 2011b) et <sup>3</sup> : (Barker et al., 2006). . . . .	28
3.1	Les seuils de température pour le corps et la peau (Lawson, 1996; Raimundo and Figueiredo, 2009; Wieczorek and Dembsey, 2001). . . . .	35
3.2	Temps d'exposition en secondes avant douleur et avant brûlure au 2 <sup>nd</sup> degré ((st) conditions standard) en fonction de l'intensité du flux radiant, de la température initiale de la peau et de l'épaisseur de l'épiderme (Wieczorek and Dembsey, 2001). . . . .	36
4.1	Cahier des charges du matériau à développer pour améliorer la diffusion d'humidité. . . . .	50
5.1	Formulation des différentes synthèses réalisées. . . . .	74
5.2	Les composantes dispersive et polaire des trois liquides de référence. . . . .	76
6.1	Attribution des pics des spectres ATR-IRTF de la membrane 30-POTM <sub>2000</sub> (Pellizzi, 2012). . . . .	80
6.2	Attribution des pics des spectres ATR-IRTF de la membrane 30-PCL <sub>2000</sub> (Pellizzi, 2012). . . . .	85
6.3	Gonflement des membranes à température ambiante et à 50°C. . . . .	89
6.4	Energie de surface des membranes. . . . .	89
7.1	Récapitulatif des membranes commerciales imper-respirantes. . . . .	99
8.1	Températures de dégradation des complexes mesurées par ATG. . . . .	107
8.2	Energie de surface des complexes. . . . .	109
8.3	Gonflement des complexes à température ambiante et à 50°C. . . . .	109

8.4	Comparaison de la perméabilité à la vapeur d'eau WVP des films et des complexes. . . . .	111
-----	--	-----

## Nomenclature

$A_m$	Surface de mesure ( $m^2$ )
$A_s$	Surface du matériau ( $m^2$ )
$C$	Concentration en eau ( $mol.m^{-3}$ )
clo	Résistance thermique du vêtement (1 clo = 0,155 $m^2.°C.W^{-2}$ )
$Cond$	Echange de chaleur par conduction au niveau de la peau ( $W.m^{-2}$ )
$Conv$	Echange de chaleur par convection au niveau de la peau ( $W.m^{-2}$ )
$C_p$	Capacité thermique ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )
$C_p^a$	Capacité thermique de l'air ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )
$C_p^f$	Capacité thermique des fibres ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )
$C_p^v$	Capacité thermique volumique ( $J.m^{-3}.K^{-1}$ )
$C_{res}$	Echange de chaleur par convection au niveau des voies respiratoires ( $W.m^{-2}$ )
$d$	Épaisseur matériau (m)
$D$	Coefficient de thermo-osmose ( $cm.s^{-1}.K^{-1}$ )
$D_a$	Coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ( $m^2.s^{-1}$ )
$D_{eff}$	Coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau dans le textile ( $m^2.s^{-1}$ )
$E$	Module de Young (MPa)
$E_{res}$	Echange de chaleur par évaporation au niveau des voies respiratoires ( $W.m^{-2}$ )
$Evap$	Echange de chaleur par évaporation au niveau de la peau ( $W.m^{-2}$ )
$G(\%)$	Gonflement en masse (%)
$h$	Coefficient de convection ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
$H$	Puissance fournie par l'appareil (W)
HR	Humidité relative (%)
$I_{mt}$	Indice de perméabilité
$J_v$	Flux osmotique ( $cm.s^{-1}$ )
$l$	Distance parcourue (mm)
$m$	Masse à l'équilibre (g)
$M$	Flux de chaleur métabolique ( $W.m^{-2}$ )
$m_0$	Masse initiale (g)

$met$	Energie générée par l'activité métabolique (1 met = 58,2 W.m <sup>-2</sup> )
$\dot{m}_{evap}$	Transfert de masse par évaporation (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$M_{fib}$	Quantité d'humidité (kg.m <sup>-3</sup> )
$M_p$	Perte de masse (g)
$\dot{m}_{sorp}$	Taux d'absorption (kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
$P$	Facteur de fréquence (s <sup>-1</sup> )
$p_a$	Pression de vapeur saturante de l'air (Pa)
$P_a$	Pression partielle à la vapeur de l'air inspiré (kPa)
$PermVap$	Perméabilité à la vapeur d'eau (g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
$p_m$	Pression de vapeur saturante à la surface du matériau (Pa)
$q_{cond}$	Flux de chaleur par conduction (W.m <sup>-2</sup> )
$q_{cond}$	Flux de chaleur par convection (W.m <sup>-2</sup> )
$q_{evap}$	Flux de chaleur par évaporation (W.m <sup>-2</sup> )
$q_{rad}$	Flux de chaleur par rayonnement (W.m <sup>-2</sup> )
$r$	Rayon du capillaire (mm)
$R$	Constante universelle des gaz (8,314472 J.mol <sup>-1</sup> )
$Ray$	Echange de chaleur par rayonnement au niveau de la peau (W.m <sup>-2</sup> )
$R_{ct}$	Résistance thermique (m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup> )
$R_{ct0}$	Constante (m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup> )
$R_{et}$	Résistance évaporative (m <sup>2</sup> .Pa.W <sup>-1</sup> )
$R_{et0}$	Constante (m <sup>2</sup> .Pa.W <sup>-1</sup> )
$t$	Temps (s ou h)
$T$	Température (°C ou K)
$T_a$	Température de l'air (°C)
$T_f$	Température de fusion (°C)
$T_g$	Température de transition vitreuse (°C)
$T_m$	Température du matériau (°C)
$v$	Vitesse du fluide (m.s <sup>-1</sup> )

## Symboles grecs

$\alpha$	Diffusivité thermique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$\gamma_L$	Energie de surface du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\gamma_L^d$	Composante dispersive du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\gamma_L^p$	Composante polaire du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\gamma_S$	Energie de surface du substrat ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\gamma_S^d$	Composante dispersive du substrat ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\gamma_S^p$	Composante polaire du substrat ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\delta$	Vibration de déformation
$\tan\delta$	Facteur d'amortissement
$\epsilon_\gamma$	Fraction volumique de la phase gaz
$\epsilon$	Emissivité
$\eta$	Viscosité du fluide ( $\text{Pa.s}$ )
$\theta$	Angle de contact ( $^\circ$ )
$\lambda$	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\nu$	Vibration d'élongation
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ )
$\tau$	Tortuosité des capillaires d'un matériau
$\tau_t$	Transmissivité ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$\phi_e$	Energie émise ( $\text{W.s}^{-1}$ )
$\phi_t$	Energie transmise ( $\text{W.s}^{-1}$ )
$\varphi_{evap}$	Chaleur latente d'évaporation ( $\text{J.kg}^{-1}$ )
$\varphi_T$	Chaleur latente d'évaporation de l'eau à la température T ( $\text{W.h.g}^{-1}$ )
$\Delta E$	Energie d'activation de la peau ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\Delta H_c$	Terme correctif pour la puissance (W)
$\Delta P$	Gradient de pression (Pa)
$\Delta P_v$	Gradient de pression à la vapeur (Pa)
$\Delta Q_{evap}$	Quantité de chaleur absorbée ( $\text{W.m}^{-2}$ )
$\Delta T$	Gradient de température ( $^\circ\text{C}$ ou K)
$\Delta T_b$	Gradient de température des solutions ( $^\circ\text{C}$ ou K)
$\Phi$	Porosité du matériau
$\Omega$	Indice pour la prédiction d'une brûlure au 2 <sup>nd</sup> degré

## Abréviations

ARI	Appareil Respiratoire Isolant
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR-IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflectance totale atténuée
BDO	1,4-butanediol
COVs	Composés Organiques Volatils
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMPA	Acide diméthylol propionique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
EDA	Ethylène diamine
EPI	Equipement de Protection Individuelle
HDI	Hexaméthylène diisocyanate
HSC	Quantité de segments rigides (%)
IPDI	Isophorone diisocyanate
KCl	Chlorure de potassium
LCST	Température critique inférieure de dissolution
MDI	Méthylène diphenyl diisocyanate
MeOH	Méthanol
MMT	Moisture Management Tester
NFPA	National Fire Protection Association
PCL	(poly(caprolactone diol))
PEG	(poly(éthylène glycol))
PNIPAAm	(poly(N-isopropylacrylamide))
POTM	(poly(oxy tétraméthylène))
PU	Polyuréthane
PUD	Dispersion aqueuses de polyuréthane
SDIS	Services Départementaux d'Incendie et de Secours
SMP	Polymère à mémoire de forme
SR	Segments rigides
SS	Segments souples
TDI	Toluène diisocyanate
TEA	Triéthylamine
TPP/RPP	Thermal Protective Performance/Radiant Protective Performance
$T_{TrSR}$	Température de transition des segments rigides
$T_{TrSS}$	Température de transition des segments souples
$T_{Trans}$	Température de transition caractéristique du matériau
VPTT	Température de changement de phase volumique
WVP	Perméabilité à la vapeur d'eau

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les équipements de protection individuelle (EPI) sont « des dispositifs ou moyens destinés à être portés ou tenus par une personne en vue de la protéger contre un ou plusieurs risques susceptibles de menacer sa santé ou sa sécurité » (Article R4311-8 du Code du Travail). Les risques encourus peuvent être de différentes natures, *i.e.* chimique, électrique, thermique, biologique, *etc.*, et les EPI associés également, *i.e.* casque, gant, lunettes, combinaison, appareil respiratoire, *etc.*

Les sapeurs-pompiers ont plusieurs missions, parmi lesquelles la lutte contre les incendies. Dans ce cas, le risque principal est de nature thermique, l'EPI doit également protéger le porteur d'une exposition aux produits chimiques, de l'abrasion lors d'un déplacement au sol, des fumées ou encore d'une chute éventuelle d'objets ou de structure. La diversité des risques rencontrés lors d'une intervention complexifie la conception d'un tel équipement. La tenue d'intervention d'un sapeur-pompier se compose d'une veste, d'un sur-pantalon, d'un casque, d'une cagoule, de gants, de bottes et d'un appareil respiratoire isolant. Cette multiplication des équipements est nécessaire pour la protection du porteur. Les inconvénients majeurs sont le poids et la gêne occasionnée.

Le confort est un paramètre important lors de la conception de tout vêtement. Il dépend notamment des conditions environnementales (température et humidité relative) et des propriétés du textile (nature, densité, épaisseur, toucher, *etc.*). Le confort thermique est un état de satisfaction dans les conditions ambiantes, *i.e.* le porteur n'a ni trop chaud ni trop froid. Des moyens de caractérisation sont développés pour une normalisation de cette notion subjective. Les EPI doivent fournir un niveau de confort satisfaisant pour ne pas entraver les performances et les capacités du porteur, et ce quels que soient l'équipement et les risques encourus. La conception de tels équipements représente un compromis entre le confort et un haut niveau de protection contre le(s) risque(s).

En ambiance chaude et/ou lors d'une activité physique, le maintien de la température corporelle à 37°C se fait principalement par la transpiration, mécanisme permettant l'évacuation de l'excès de chaleur du métabolisme. Le vêtement porté dans de telles conditions doit présenter une perméabilité à la vapeur d'eau élevée qui traduit sa « respirabilité » et sa capacité à diffuser l'humidité vers le milieu extérieur.

Les EPI des sapeurs-pompiers sont constamment sujets à des améliorations dans leur structure ou leur confection. L'habituelle veste en cuir est remplacée par la tenue d'intervention en textile, et plus récemment le coloris bleu marine laisse la place à l'orange

pour une meilleure visibilité dans certains services départementaux d'incendie et de secours (SDIS). Cette nouvelle couleur a été mise en place suite à de nombreux décès lors d'intervention sur les routes.

La sécurité des pompiers est une thématique en fort développement comme en témoignent les nombreux projets de recherche menés ces dernières années. Le projet européen Smart@ Fire 2012-2015 vise à développer une tenue « intelligente » par l'intégration des technologies de l'information et de la communication, des capteurs pour suivre les constantes des sapeurs-pompiers et les conditions environnementales, et des systèmes de localisation. La présente étude s'inscrit en parallèle à un projet européen ERANET-CROSSTEXNET dont l'acronyme est FLUTEX, « étude de la thermorégulation, des flux thermiques et hydriques au sein des assemblages multicouches textiles destinés aux équipements de protection individuelle (EPI) de pompiers visant à l'amélioration du confort, des performances et de la sécurité », mis en place pour la période 2012-2014. Notre laboratoire GEMTEX y est rattaché et l'objectif de ce projet est de prévoir les performances du multicouche en terme de temps et d'intensité d'exposition, et de développer de nouvelles combinaisons de couches pour réduire le risque de brûlures, augmenter le temps d'exposition et améliorer le confort. Les partenaires impliqués sont Dufflot Industrie (France), Damart(France), Sioen (Belgique), Fibertec (Italie), Enveho (France), HEI/GEMTEX (France) et l'ENSAIT/GEMTEX (France).

Les membranes thermosensibles sont susceptibles de répondre à un changement de la température extérieure par une modification de ses propriétés, *e.g.* la perméabilité à la vapeur d'eau. L'humidité est transportée plus rapidement en présence d'un gradient de pression à la vapeur. Le contrôle de la perméabilité à la vapeur d'eau permet d'améliorer la sensation de confort à partir d'une température donnée, caractéristique du matériau. Le polyuréthane comme polymère de base est intéressant car il s'adapte à une large gamme d'applications. L'un des inconvénients des membranes pour la perméabilité à la vapeur est leur faible épaisseur, leur conférant des propriétés mécaniques limitées. Leur association à un textile est nécessaire pour améliorer ces propriétés et assembler ce matériau.

Le but de cette étude est de développer une membrane complexée à un textile susceptible de diffuser l'humidité pour améliorer le confort, les performances et la sécurité du porteur en conditions chaudes. Cette nouvelle couche doit répondre aux attentes communes des industriels, à savoir efficacité, coût, facilité de mise en œuvre et respect des législations, comme le plan national santé-environnement mis en place par le gouvernement. Il ne s'agit

donc pas de limiter les transferts thermiques vers la peau par la consommation de l'énergie thermique, mais bien de diffuser l'humidité emprisonnée dans le vêtement qui peut engendrer des brûlures (effet « cocotte-minute ») en fonction de la température. Le premier objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes des transferts thermiques et de masse, ainsi que l'évolution du confort thermique en ambiance chaude, pour élaborer les spécificités requises du complexe à développer. La distribution de l'humidité dépend de la nature des couches et sa présence modifie les transferts de chaleur. Le confort thermique est principalement lié à la température et à l'humidité relative du microclimat. La spécificité principale du nouveau matériau correspond à la nécessité de diffuser cette humidité. Le second objectif est de synthétiser un matériau adéquat, en comprenant l'influence de sa formulation chimique sur ses propriétés physico-chimiques et thermomécaniques. L'étude de la diffusion de l'humidité est également nécessaire pour l'identification d'une formulation optimale, en vue d'une future confection et caractérisation avec le vêtement de protection.

La première partie porte sur la définition du confort thermique et des conditions d'intervention des sapeurs-pompiers en termes de transferts thermiques. Les conséquences du port de l'EPI sur la physiologie du porteur en ambiance chaude peuvent conduire à un stress thermique lié à l'excès de chaleur corporelle. La distribution de l'humidité et ses effets sur la protection sont identifiés. La deuxième partie consiste à déterminer le type de matériau permettant de fournir une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée à une température élevée. Un protocole de synthèse permettant d'établir une corrélation entre la formulation chimique et les propriétés finales du produit a été mis en place. Les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des films obtenus sont analysées, ainsi que les propriétés de diffusion de l'humidité. La troisième partie est consacrée à l'étude des complexes membrane - textile. Les membranes imper-respirantes existantes sont présentées. L'ajout du renfort textile améliore les propriétés mécaniques en vue d'une potentielle confection en sous-couche de l'EPI.

Première partie

**LES TRANSFERTS THERMIQUES  
ET HYDRIQUES EN AMBIANCE  
CHAUDE**

# Chapitre 1

## Le confort

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.1 La notion de confort thermique</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1.1 Les transferts thermiques . . . . .	7
1.1.2 L'équilibre thermique . . . . .	8
<b>1.2 La thermique vestimentaire</b> . . . . .	<b>9</b>
1.2.1 Le port d'un vêtement . . . . .	9
1.2.2 Les interactions homme-vêtement-environnement . . . . .	10
<b>1.3 L'hydrique vestimentaire</b> . . . . .	<b>12</b>
1.3.1 L'ambiance chaude . . . . .	12
1.3.2 Les transferts de masse . . . . .	13
<b>1.4 Les moyens de caractérisation</b> . . . . .	<b>14</b>
1.4.1 Les propriétés thermiques . . . . .	14
1.4.2 Les propriétés hydriques . . . . .	16
1.4.3 L'étude simultanée des transferts thermiques et de masse . . . . .	17
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>18</b>

---

### Introduction

Le confort est une sensation subjective et n'est d'ailleurs perçu qu'en son absence, l'inconfort. Il comprend 4 aspects, *i.e.* sensoriel, lié au porté, psychologique et thermique. Le premier fait référence, par exemple, au contact du vêtement avec la peau ; est-il doux ? Est-il rigide ? *etc.* Le second est lié à la liberté de mouvement que permet le vêtement, à son aisance, mais aussi à son design. L'apparence du vêtement ainsi que des phénomènes

sociaux extérieurs tels que la mode relèvent de l'aspect psychologique ; est-ce une belle couleur ? Quelle est l'allure ? Est-il assez épais pour la protection ? Est-il assez résistant ? *etc.* En effet, le niveau de protection d'un vêtement fin peut sembler insuffisant, même avec des matériaux performants. Le confort thermique est lié aux échanges de chaleur à travers le vêtement. En ambiance chaude, la transpiration est le moyen le plus important qu'a le corps de dissiper l'excès de chaleur.

## 1.1 La notion de confort thermique

### 1.1.1 Les transferts thermiques

L'homme est un homéotherme, *i.e.* il doit maintenir une température corporelle constante. Bien que la température extérieure varie continuellement, sa température corporelle doit se stabiliser aux environs des 37 ° C. Pour ce faire, il échange de la chaleur avec son environnement de 3 façons, *i.e.* par conduction, par convection ou par rayonnement.

La conduction correspond à la chaleur transmise par contact entre deux corps à température différente sans déplacement de matière. Elle est présente lorsque le pompier rampe, ou est en contact direct avec des surfaces chaudes. La relation qui décrit ce transfert thermique est basée sur la loi de Fourier (Equation 1.1).

$$q_{cond} = \lambda \times (T_1 - T_2) \quad (1.1)$$

Où  $q_{cond}$  est le flux de chaleur par conduction ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  $\lambda$  la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $(T_1 - T_2)$  le gradient de température (K).

La convection induit un déplacement de la matière, la chaleur se propage sous forme de « cellules convectives » où l'air est brassé jusqu'à l'équilibre de la température entre l'air et la surface. Elles sont présentes, par exemple, entre la peau et le vêtement de protection, mais également entre les différentes couches de ce dernier. La relation régissant ce transfert thermique est donnée par l'équation 1.2.

$$q_{conv} = h \times (T_1 - T_2) \quad (1.2)$$

Où  $q_{conv}$  est le flux de chaleur par convection ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  $h$  le coefficient de convection ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  $T_1$  la température de surface (K) et  $T_2$  la température de l'air (K).

Le rayonnement correspond à un transfert d'énergie thermique issue de la source de chaleur ou échangée entre deux corps qui ne sont pas en contact. Le rayonnement d'un matériau dépend de sa température, de son émissivité, de son absorbance, de sa réflectivité et de sa transmittance. La relation qui permet de déterminer le rayonnement est donnée par l'équation 1.3.

$$q_{rad} = \varepsilon \times \sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (1.3)$$

Où  $q_{rad}$  est le flux de chaleur par rayonnement ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  $\varepsilon$  l'émissivité du matériau,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ) et  $T_1$  et  $T_2$  les températures des deux corps (K).

### 1.1.2 L'équilibre thermique

En environnement chaud, ces transferts thermiques seuls ne sont pas suffisants pour diminuer la température corporelle. Le mécanisme d'évaporation se produit au niveau de l'appareil respiratoire et de la peau. L'évaporation est estimée par la relation de Fanger (Equation 1.4).

$$q_{evap} = 0,0173 \times M \times (Pa - 5,87) \quad (1.4)$$

Où  $q_{evap}$  est le flux de chaleur par évaporation ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  $M$  le flux de chaleur métabolique ( $\text{W.m}^{-2}$ ) et  $Pa$  la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air inspiré (kPa).

Le confort thermique correspond à un état de neutralité thermique du corps et un état de satisfaction dans les conditions extérieures. Dans les mêmes conditions, plusieurs personnes ne ressentent pas le même niveau de confort (Bajaj et al., 1992).

Pour atteindre l'équilibre thermique, le corps met en place différentes réponses physiologiques telles que des variations de la température cutanée, du flux sanguin et de l'activité métabolique. Le maintien de la température corporelle implique un équilibre entre la chaleur produite par le métabolisme et la perte de chaleur vers l'environnement au travers des échanges de chaleur détaillés précédemment (Equation 1.5).

$$C_{res} + E_{res} + Cond + Conv + Ray + Evap - M = 0 \quad (1.5)$$

Où  $M$  est la chaleur produite par le métabolisme,  $C_{res}$  et  $E_{res}$  les échanges de chaleur respectivement par convection et évaporation au niveau des voies respiratoires, et  $Cond$ ,

*Conv*, *Ray* et *Evap* les échanges de chaleur respectivement par conduction, convection, radiation et évaporation au niveau de la peau. Toutes ces valeurs ont pour unité  $\text{W.m}^{-2}$ .

L'équilibre thermique est atteint lorsque le bilan est nul. Dans ce cas, la température corporelle est stable. Par convention, les échanges de chaleur sont positifs lorsque le corps absorbe le flux de chaleur, et négatif lorsqu'il l'émet.

## 1.2 La thermique vestimentaire

### 1.2.1 Le port d'un vêtement

Le port d'un vêtement modifie la sensation de confort. Le vêtement est une structure textile composée de fils et de fibres. Il peut s'agir de tissus (entrecroisement de fils de chaîne et de fils de trame), de tricotés (entrailecement de fils par la formation de mailles) ou de nontissés (entremêlement par une disposition aléatoire de fibres). Ces différentes classes proposent diverses contextures qui influencent le ressenti du confort thermique.

Le confort thermique dépend du type de vêtement porté, des conditions environnementales (température ambiante et humidité relative), mais aussi du niveau d'activité physique ou métabolique. Ainsi, des unités normalisées ont été créées telles que le clo et le met, qui correspondent respectivement à la résistance thermique du vêtement ( $1 \text{ clo} = 0,155 \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C.W}^{-2}$ ) et à l'énergie générée par l'activité métabolique ( $1 \text{ met} = 58,2 \text{ W.m}^{-2}$ ) (Figures 1.1 et 1.2).

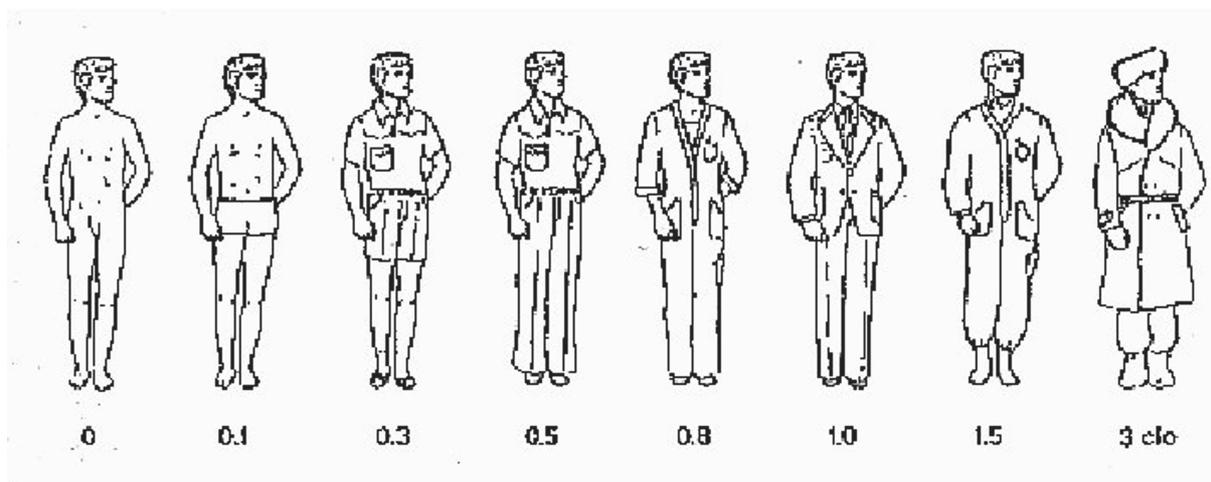


Fig. 1.1 – Résistance thermique du vêtement en clo selon Fanger cité dans (Salaun, 2004).

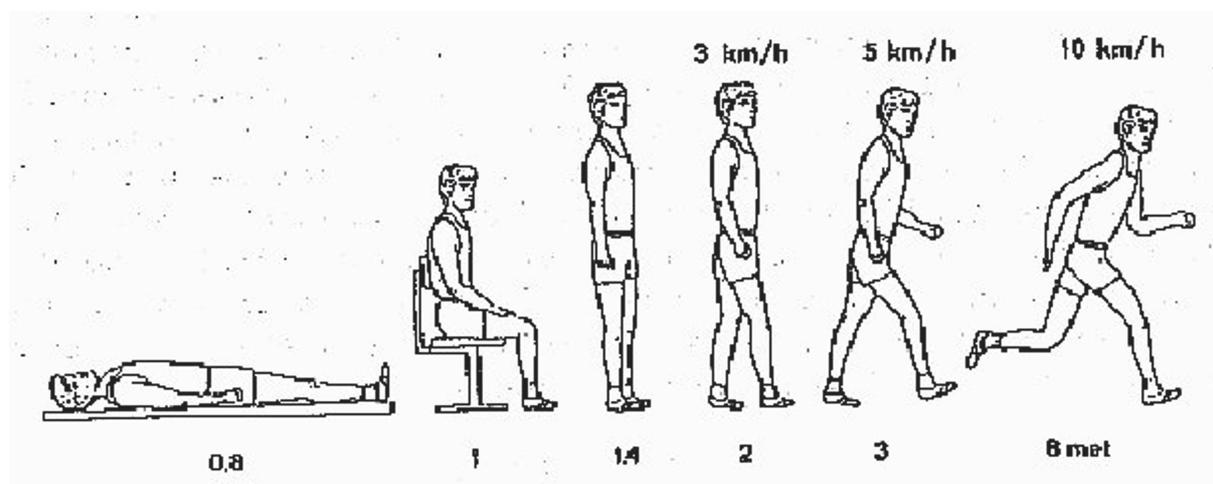


Fig. 1.2 – Activité métabolique en met selon Fanger cité dans (Salaun, 2004).

En hiver, le port de vêtements longs et chauds ainsi qu'une activité métabolique élevée permettent de maintenir les  $37^{\circ}\text{C}$  requis en dépit de températures ambiantes très basses. En été, des vêtements courts et légers ainsi qu'une activité métabolique modérée permettent de favoriser les pertes de chaleur du corps. La neutralité thermique correspond dans ce cas à l'absence de sensation de chaud ou de froid (Figure 1.3).

### 1.2.2 Les interactions homme-vêtement-environnement

Les coefficients des différents échanges de chaleur sont modifiés par le port du vêtement. Le confort thermique est gouverné par l'existence d'un microclimat, *i.e.* la lame d'air entre le vêtement et la peau, dans lequel se produisent les échanges de chaleur. Ce microclimat ainsi généré dépend de la température de l'air confiné, de son humidité relative, du temps de confinement et de son renouvellement. En effet, lors d'une activité physique, les mouvements induisent une circulation d'air dans la lame d'air.

Les variations de température dans le microclimat conduisent à une sensation d'inconfort qui se traduit par des perceptions de chaud ou de froid (Cardello, 2008). En ambiance chaude, les pertes de chaleur par conduction, convection et rayonnement sont trop faibles pour évacuer l'excès de chaleur. Seule l'évaporation de la transpiration permet alors un rafraîchissement (Converset, 2009; Gomes, 2008; Keiser and Rossi, 2008; Pan, 2008; Rengasamy, 2011; Scott, 2005) par la consommation de l'énergie thermique lors du changement de phase de l'eau.

Le vêtement est conçu de manière à prendre en compte le confort. Il doit permettre une

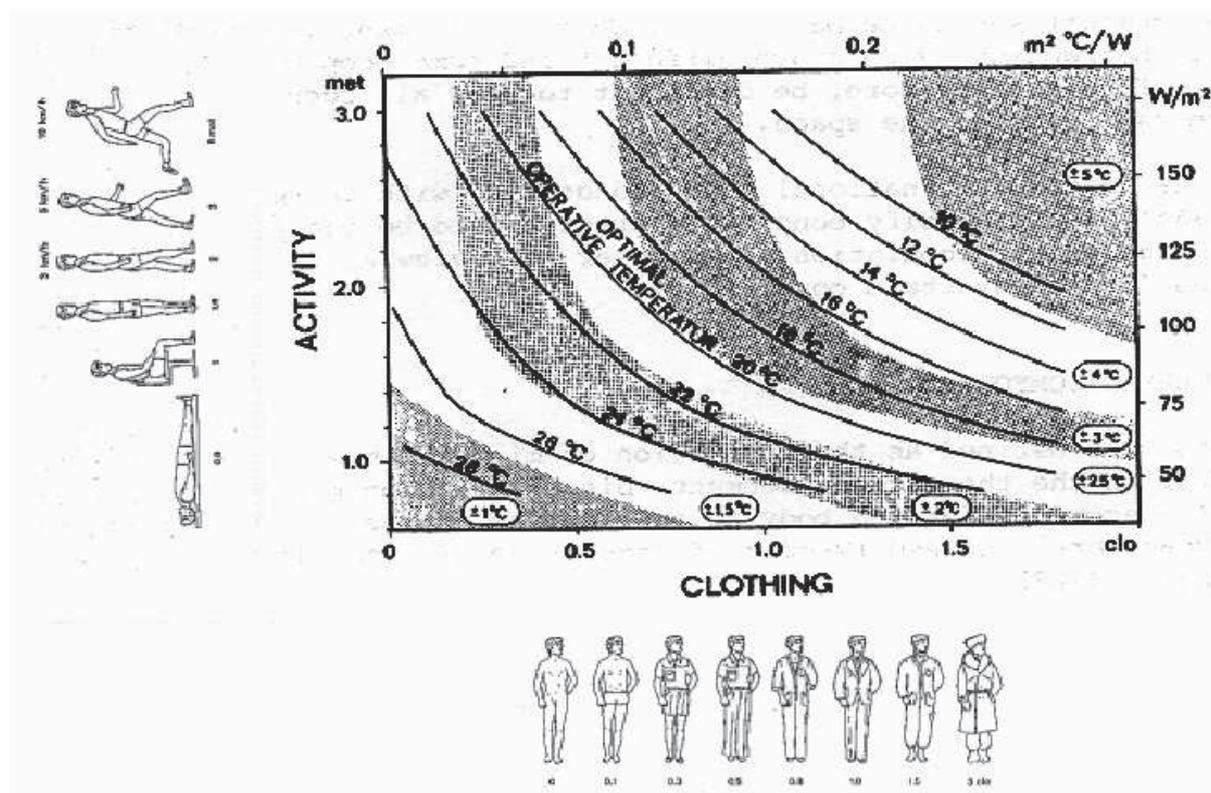


Fig. 1.3 – Zone de neutralité thermique en fonction de la résistance thermique du vêtement et de l'activité métabolique selon Fanger cité dans (Salaun, 2004).

liberté de mouvement et convenir aux conditions environnementales. De plus, en l'absence de confort, les capacités et les performances du porteur diminuent (Cardello, 2008).

L'interaction homme-vêtement-environnement est complexe et est liée à la présence du microclimat. La combinaison de différents paramètres tels que les conditions environnementales, *i.e.* la température ambiante, l'humidité relative de l'air, *etc* ; les variables humaines, *i.e.* la réponse physiologique aux variations extérieures mais aussi l'aspect psychologique de la personne ; les caractéristiques du vêtement, *i.e.* les propriétés physico-chimiques de la structure textile ainsi que son design, engendre des modifications des propriétés du microclimat et donc des variations dans la sensation de confort (Figure 1.4).

## 1.3 L'hydrique vestimentaire

### 1.3.1 L'ambiance chaude

Un environnement est considéré chaud lorsque la chaleur venant de l'environnement est plus forte que la chaleur émise par le corps. Dans ce cas, les échanges de chaleur se font essentiellement de l'extérieur vers le corps, ce qui conduit à une élévation des températures cutanée et corporelle. Le seul moyen qu'a le corps pour évacuer l'excès de chaleur dans de telles conditions est la transpiration. Le taux de transpiration augmente fortement lorsque la température corporelle est supérieure à 37 ° C. En ambiance chaude et/ou lors d'une activité physique, la transpiration s'accumule à la surface de la peau et diffuse dans le vêtement. Comme elle ne peut être évacuée suffisamment rapidement dans de telles conditions, le microclimat se retrouve saturé en humidité, ce qui conduit à un sentiment d'inconfort.

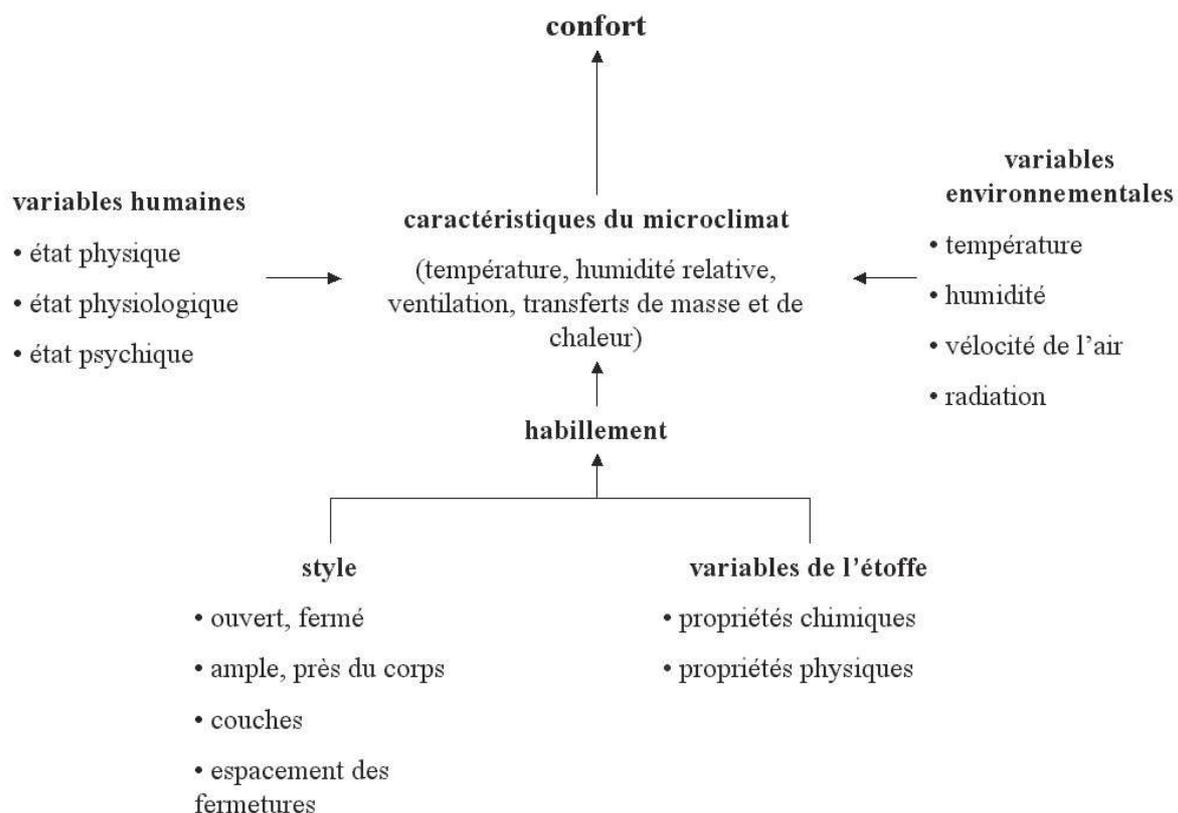


Fig. 1.4 – Les différents paramètres affectant la sensation de confort (Salaun, 2004).

La présence d'humidité dans un vêtement induit des transferts de masse. Différents mécanismes de transports existent selon l'état de l'eau (liquide ou gazeux) et selon le type de matériau (composition et structure/contexture) utilisé dans le vêtement (Keiser, 2007).

## 1.3.2 Les transferts de masse

### 1.3.2.1 La diffusion

La vapeur d'eau est transportée à travers un matériau par diffusion. Ce transfert de masse se produit lorsqu'il y a un gradient de pression à la vapeur d'eau (Equation 1.6).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.6)$$

Où  $C$  est la concentration en eau ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) et  $D_{eff}$  le coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau à travers un textile ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Ce coefficient est explicité par Chitrphiromsri *et al.* (2005) dans l'équation 1.7 (Chitrphiromsri and Kuznetsov, 2005).

$$D_{eff} = \frac{D_a \epsilon_\gamma}{\tau} \quad (1.7)$$

Où  $D_a$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\epsilon_\gamma$  la fraction volumique de la phase gaz et  $\tau$  la tortuosité des capillaires du matériau.

### 1.3.2.2 La capillarité et l'absorption

Le transfert de l'eau liquide dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du matériau (hydrophile ou hydrophobe, taille des capillaires), son procédé de fabrication, ses post-traitements, et la nature des matériaux attenants. Le liquide peut être absorbé selon deux procédés, *i.e.* par mouillage, c'est-à-dire que le liquide prend la place du volume d'air entre les capillaires, ou par capillarité en étant diffusé en surface le long des capillaires. Celle-ci est mesurée selon la relation de Poiseuille (Equation 1.8).

$$v = \frac{r^2 \Delta P}{32 \eta l} \quad (1.8)$$

Où  $v$  est la vitesse du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $r$  le rayon du capillaire (mm),  $\Delta P$  le gradient de pression (Pa),  $\eta$  la viscosité du fluide (Pa.s) et  $l$  la distance parcourue (mm).

### 1.3.2.3 L'évaporation et la condensation

L'évaporation et la condensation d'un fluide correspondent à ses changements de phase en lien avec la pression de vapeur saturante. Lorsque la pression de vapeur du fluide est

supérieure à la pression de vapeur saturante, le fluide se condense. A l'inverse, une pression de vapeur plus faible engendre l'évaporation du fluide (Equation 1.9). L'évaporation et la condensation sont respectivement des changements de phase endothermique et exothermique. La chaleur latente correspond à la variation d'enthalpie du fluide lors de son changement de phase, et l'enthalpie d'évaporation est égale à l'inverse de l'enthalpie de condensation.

$$\Delta Q_{evap} = \varphi_{evap} \times \dot{m}_{evap} \quad (1.9)$$

Où  $\Delta Q_{evap}$  est la quantité de chaleur absorbée ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  $\varphi_{evap}$  la chaleur latente d'évaporation ( $\text{J.kg}^{-1}$ ) et  $\dot{m}_{evap}$  le transfert de masse par évaporation ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

#### 1.3.2.4 La chaleur de sorption

L'adsorption est un phénomène de surface et correspond à la fixation des molécules d'eau sur la surface du matériau (Equation 1.10).

$$\dot{m}_{sorp} = (1 - \Phi) \frac{\partial M_{fib}}{\partial t} \quad (1.10)$$

Où  $\dot{m}_{sorp}$  est le taux d'adsorption ( $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ),  $\Phi$  la porosité du matériau et  $M_{fib}$  la quantité d'humidité ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

## 1.4 Les moyens de caractérisation

La liste des moyens de caractérisation cités ci-après n'est pas exhaustive. Plusieurs méthodes et différentes normes sont associées à l'évaluation d'une propriété.

### 1.4.1 Les propriétés thermiques

#### 1.4.1.1 La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau correspond à sa capacité à conduire la chaleur (ISO 8302 :1991). Elle se mesure avec la plaque chaude gardée et se calcule à partir de l'équation 1.11.

$$\lambda = \frac{H \times d}{A_m(T_1 - T_2)} \quad (1.11)$$

Où  $\lambda$  est la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $H$  la puissance fournie par l'appareil (W),  $d$  l'épaisseur du matériau (m),  $A_m$  la surface de mesure ( $\text{m}^2$ ),  $T_1$  la température du

matériau du côté de la plaque (K) et  $T_2$  la température de la face extérieure du matériau (K).

#### 1.4.1.2 La capacité thermique

La capacité thermique d'un matériau correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour que la température d'une unité massique augmente de 1 K à pression constante (Equation 1.12).

$$C_p = (1 - \Phi)C_p^f + \Phi C_p^a \quad (1.12)$$

Où  $C_p$  est la capacité thermique ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\Phi$  la porosité du matériau,  $C_p^f$  et  $C_p^a$  les capacités thermiques respectives des fibres et de l'air ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (ISO 11357-4).

#### 1.4.1.3 La diffusivité thermique

La diffusivité thermique correspond à l'aptitude du matériau à changer rapidement sa température et est directement liée à sa capacité à conduire la chaleur (Equation 1.13).

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p^v} \quad (1.13)$$

Où  $\alpha$  est la diffusivité thermique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$  la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $C_p^v$  la capacité thermique volumique ( $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ). La capacité thermique volumique  $C_p^v$  correspond au produit de la capacité thermique du matériau par sa densité (ISO 22007).

#### 1.4.1.4 L'émissivité et la transmissivité

Tout corps émet, absorbe, transmet et/ou réfléchit du rayonnement. Un corps émet lorsque sa température est supérieure à celle de l'environnement. L'émissivité  $\varepsilon$  correspond à la capacité d'un matériau à absorber l'énergie infrarouge (Equation 1.14). Un matériau noir a une émissivité proche de 1 alors qu'un matériau réfléchissant possède une faible émissivité. Elle dépend de la température, de l'état de surface du matériau, de l'angle d'incidence du rayonnement et de sa longueur d'onde.

$$\phi_e = A_s \sigma \varepsilon T_s^4 \quad (1.14)$$

Où  $\phi_e$  est l'énergie émise ( $\text{W.s}^{-1}$ ),  $A_s$  la surface du matériau ( $\text{m}^2$ ),  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,68.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),  $\varepsilon$  l'émissivité (sans unité) et  $T_s$  la température du matériau (K).

La transmissivité correspond à l'aptitude d'un matériau à transmettre le rayonnement (Equation 1.15).

$$\phi_t = \tau_t \times q_{rad} \quad (1.15)$$

Où  $\phi_t$  est l'énergie transmise ( $\text{W.s}^{-1}$ ),  $\tau_t$  la transmissivité ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $q_{rad}$  le flux de chaleur par rayonnement ( $\text{W.m}^{-2}$ ).

## 1.4.2 Les propriétés hydriques

### 1.4.2.1 La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau peut être obtenue à partir de la résistance évaporative (Equation 1.16).

$$PermVap = \frac{1}{R_{et} \times \varphi_T} \quad (1.16)$$

Où  $PermVap$  est la perméabilité à la vapeur d'eau ( $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ),  $R_{et}$  la résistance évaporative ( $\text{m}^2.\text{Pa.W}^{-1}$ ) (Equation 1.18) et  $\varphi_T$  la chaleur latente d'évaporation de l'eau à la température  $T$  ( $\text{W.h.g}^{-1}$ ).

### 1.4.2.2 Les propriétés de gestion de l'humidité

Ces propriétés reflètent la capacité d'un matériau à transporter l'humidité vers sa face extérieure. Le Moisture Management Tester (MMT) permet de déterminer ces propriétés mais uniquement sur une structure monocouche (AATCC Test Method 195 : 2009). Ainsi le transport de liquide est analysé dans toutes les dimensions et en dynamique.

### 1.4.2.3 La résistance à l'eau

La résistance à l'eau est donnée par le Schmerber, une unité de mesure de l'imperméabilité à l'eau (ISO 811). Il détermine la pression, mesurée en millimètres, à laquelle la matière commence à laisser pénétrer l'eau.

### 1.4.2.4 L'hydrophilie et l'hydrophobie

Ces deux aspects correspondent à l'affinité du matériau avec l'eau et sont déterminés par dépôt d'eau sans pression sur la surface (Drop Test et Mesure des angles de contact). Si l'eau est absorbée ou s'étale sur la surface, le matériau est dit hydrophile. Si l'eau ruisselle et n'est pas absorbée par le matériau, celui-ci est dit hydrophobe.

### 1.4.3 L'étude simultanée des transferts thermiques et de masse

#### 1.4.3.1 Les résistances thermique et évaporative

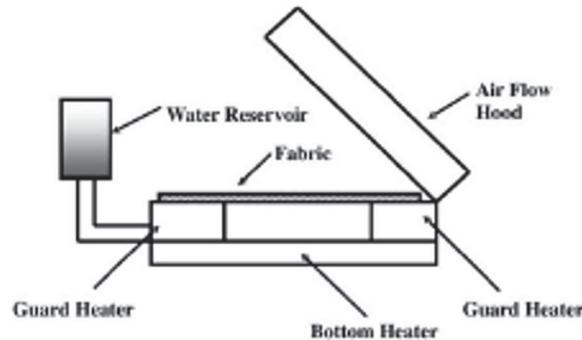


Fig. 1.5 – Schéma du skin model (Huang, 2006).

Le « skin model » permet de mesurer les propriétés thermiques d'un matériau (Figure 1.5). Cet appareil présente les caractéristiques thermiques de la peau humaine et reproduit le phénomène de transpiration. Il est également appelé plaque chaude gardée et permet de mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir sa température constante. Il mesure ainsi la résistance thermique  $R_{ct}$  et la résistance évaporative  $R_{et}$  du matériau testé. La résistance thermique (Equation 1.17) correspond au flux de chaleur sèche à travers une structure donnée lorsque les deux faces du matériau sont soumises à un gradient de température (ISO 11092 :1993/Amd.1 :2012).

$$R_{ct} = \frac{(T_m - T_a) \cdot A_m}{H - \Delta H_c} - R_{ct0} \quad (1.17)$$

Où  $R_{ct}$  est la résistance thermique ( $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ),  $T_m$  la température du matériau ( $^{\circ} \text{C}$ ),  $T_a$  la température de l'air ( $^{\circ} \text{C}$ ),  $A_m$  la surface de mesure ( $\text{m}^2$ ),  $H$  la puissance fournie par l'appareil (W),  $\Delta H_c$  le terme correctif pour la puissance (W) et  $R_{ct0}$  une constante de l'appareil ( $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ).

La résistance évaporative (Equation 1.18) correspond au flux de chaleur latente d'évaporation à travers une structure donnée lorsque les deux faces du matériau sont soumises à un gradient de pression à la vapeur d'eau (ISO 11092 :1993/Amd.1 : 2012).

$$R_{et} = \frac{(p_m - p_a) \cdot A_m}{H - \Delta H_c} - R_{et0} \quad (1.18)$$

Où  $R_{et}$  est la résistance évaporative ( $\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$ ),  $p_m$  et  $p_a$  respectivement la pression de vapeur saturante à la surface du matériau (Pa) et la pression de vapeur saturante de l'air

(Pa),  $A_m$  la surface de mesure ( $m^2$ ),  $H$  la puissance fournie par l'appareil (W),  $\Delta H_c$  le terme correctif pour la puissance (W) et  $R_{et0}$  une constante de l'appareil ( $m^2 \cdot Pa \cdot W^{-1}$ ).

L'indice de perméabilité  $I_{mt}$  est proportionnel au rapport de la résistance thermique et de la résistance évaporative avec un facteur de  $60 Pa \cdot K^{-1}$ .

### 1.4.3.2 Les autres appareils de mesure

Une structure textile monocouche, ou un système multicouche, peut être testée sur des appareils permettant de simuler les échanges de chaleur du corps humain tels que le « torse transpirant » (Figure 1.6(a)). Une tenue complète peut être testée sur un mannequin mobile, équipé de capillaires pour simuler la perte de chaleur, le taux de transpiration et les mouvements (Figure 1.6(b)).



(a) Le « torse transpirant »



(b) Le mannequin

Fig. 1.6 – Les appareils de mesure des transferts de chaleur et de masse (EMPA Suisse).

## Conclusion

Le confort thermique est lié aux échanges de chaleur qui se produisent dans le microclimat. L'interaction avec le vêtement diffère selon sa nature, la structure textile, et les conditions environnementales. En ambiance chaude et/ou lors d'une activité physique, l'équilibre thermique peut être atteint par la transpiration. Le taux de transpiration augmente avec l'élévation de la température ambiante et/ou lors d'une activité physique. L'accumulation d'eau liquide dans le microclimat diminue considérablement la sensation de confort. Ce phénomène se retrouve dans divers domaines d'applications tels que le

sport (effort intense), le travail en industrie (effort en ambiance chaude parfois), la protection (équipement de protection individuelle parfois lourd et contraignant), mais aussi dans la vie de tous les jours à partir du moment où le vêtement porté n'est plus adapté aux variations des conditions environnementales.

# Chapitre 2

## L'environnement thermique - Application aux sapeurs-pompiers

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Les conditions d'intervention lors d'incendies . . . . .</b>	<b>21</b>
2.1.1 Les conditions environnementales . . . . .	21
2.1.2 Le scénario classique d'intervention . . . . .	22
2.1.3 Les statistiques sur les conditions d'intervention des pompiers .	24
<b>2.2 La protection thermique . . . . .</b>	<b>26</b>
2.2.1 L'équipement de protection individuelle (EPI) . . . . .	26
2.2.2 La protection thermique . . . . .	29
<b>2.3 Les conséquences du port de l'EPI sur la physiologie . . . . .</b>	<b>30</b>
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>32</b>

---

### Introduction

Les sapeurs-pompiers évoluent dans des environnements diversifiés selon le type de mission. Dans le cas d'un incendie, le protocole d'intervention diffère selon les conditions et le type de feu, *i.e.* feu de forêt, incendie dans un local fermé, présence ou non de produits dangereux, *etc.* Le vêtement de protection fournit un niveau de protection thermique élevé et il est constamment sujet à des modifications pour améliorer ses spécificités et notamment la sécurité du porteur. Depuis quelques années la tenue officielle des sapeurs-pompiers en cuir a laissé place à la nouvelle tenue textile bleu marine en France. Plus récemment, une nouvelle tenue orange est testée dans certains Services Départementaux d'Incendie et de Secours (SDIS) pour améliorer la visibilité des sapeurs-pompiers.

## 2.1 Les conditions d'intervention lors d'incendies

### 2.1.1 Les conditions environnementales

En présence d'une source chaude, des transferts thermiques apparaissent du corps le plus chaud vers le corps le plus froid sous forme de chaleur ou d'énergie thermique. Ils se distinguent en trois grands modes de transmission, *i.e.* la conduction, la convection et le rayonnement (Kothandaraman, 2006). L'intensité de ces transferts thermiques dépend de la nature de la source chaude et de la distance à laquelle elle se trouve. En effet, les principes de la thermodynamique indiquent que plus la différence de température est élevée, plus les échanges de chaleur sont importants.

Lors d'un incendie, les transferts thermiques sont intenses. Le feu peut avoir plusieurs stades dans un local fermé. L'embrassement généralisé éclair ou « flashover » est le moment où l'on passe soudainement d'un feu local à un feu qui se propage à toute la pièce lorsque la température de surface atteint la température d'ignition (Figure 2.1). L'explosion de fumée ou « backdraft » est dangereuse par son aspect explosif lié au flux d'air arrivant brusquement au niveau du feu, lors de l'ouverture de la porte du local incendié par exemple. Les sapeurs-pompiers sont formés de façon à repérer les signes relatifs au stade du feu pour anticiper leur protocole d'intervention. Plus le stade du feu est avancé, plus sa température et celle de la pièce augmentent, et plus la propagation des transferts thermiques est importante.

Dans la littérature, les environnements thermiques sont classés selon l'intensité des flux thermiques (Figure 2.2). Généralement, le rayonnement est l'échange de chaleur le plus important lors d'un incendie. La première classe correspond à des interventions dites de « routine » avec de faibles flux radiants et des températures peu élevées. La grande majorité des interventions des pompiers appartient à cette classe. La seconde classe dite de « danger » est représentative à des environnements thermiques plus chauds. Dans ce cas, la durée d'intervention des pompiers est réduite. La dernière classe représente les conditions extrêmes où les pompiers n'ont parfois que quelques secondes pour intervenir. Les flux radiants sont très intenses et atteignent des zones très éloignées de la source. La température ambiante est bien trop élevée pour une intervention directe.

Plus les flux thermiques sont importants, plus ils se propagent vers des zones éloignées du foyer. Dans ce cas, les sapeurs-pompiers ne peuvent pas agir directement sur la source du foyer, tant l'effet de l'énergie thermique est important, et doivent rester en retrait. Ils

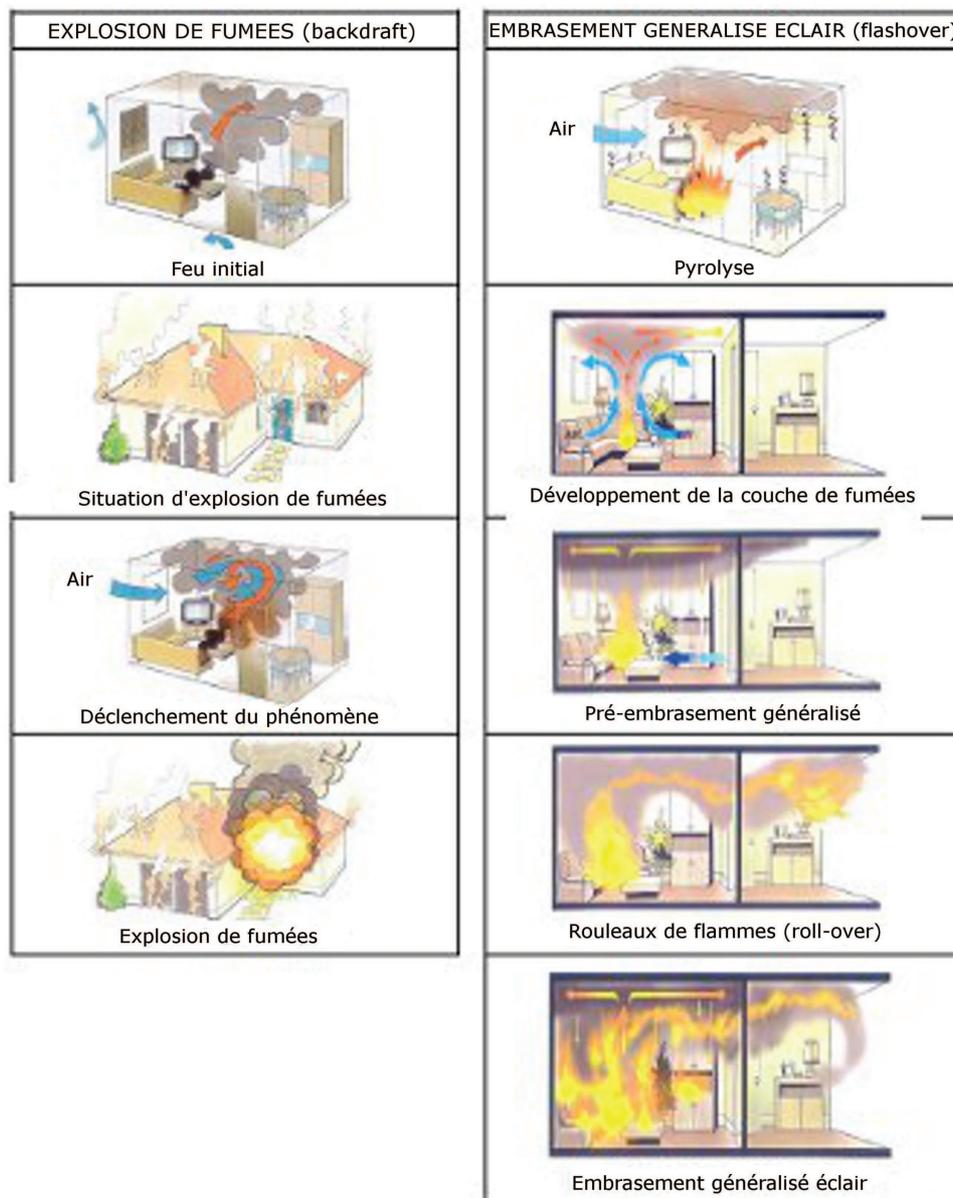


Fig. 2.1 – Illustrations de l'explosion de fumée et de l'embrasement généralisé éclair (Le guide national de référence Explosion de fumée - Embrasement généralisé éclair (2003)).

mettent plus de temps à intervenir et des brûlures peuvent survenir sans contact direct avec la flamme.

### 2.1.2 Le scénario classique d'intervention

Les sapeurs-pompiers sont appelés dans diverses situations et notamment la lutte contre les incendies. Leurs missions comportent entre autres l'assistance à la personne et les accidents de circulation. Dans le cas des incendies, le protocole d'intervention diffère selon les

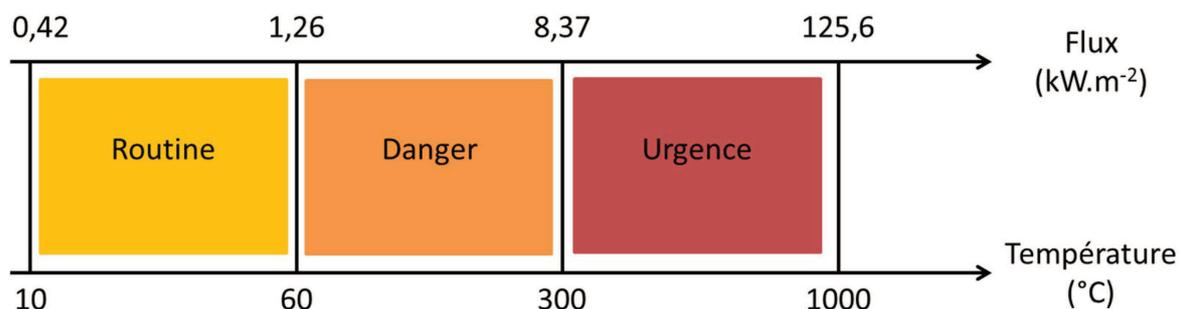


Fig. 2.2 – Les différentes classes d'environnements thermiques (Makinen, 2005).

conditions, *i.e.* feu de forêt, voiture incendiée suite à un accident de la route, immeuble en feu, local fermé, *etc.*

Lorsqu'un incendie est déclaré à la caserne, les sapeurs-pompiers revêtent immédiatement leur tenue d'intervention complète avec la veste, le sur-pantalon, le casque, les gants et l'appareil respiratoire isolant (ARI). En arrivant sur les lieux, ils évaluent l'état de l'incendie et préparent les équipements adéquats, *i.e.* la lance à incendie, l'échelle, *etc.* Ils peuvent être amenés à entrer dans des bâtiments et gravir les étages pour accéder au foyer. La lutte contre le feu se fait généralement par équipe de deux. Le premier active la lance pendant que le second la maintient (Figure 2.3). Les sapeurs-pompiers travaillent dans des conditions chaudes et humides.



Fig. 2.3 – Les sapeurs-pompiers lors de la lutte contre un incendie (Patrice Morin).

### 2.1.3 Les statistiques sur les conditions d'intervention des pompiers

#### 2.1.3.1 En France

D'après un rapport publié en 2013 par le Ministère de l'Intérieur sur les statistiques des services d'incendie et de secours (SDIS), 245 800 sapeurs-pompiers sont recensés pour 4 255 200 interventions en 2012, dont 16% de sapeurs-pompiers professionnels, 78% de sapeurs-pompiers volontaires et 6% de militaires. La plupart des interventions sont orientées vers l'assistance à la personne (Figure 2.4). Le nombre des décès par an n'évolue pas de façon significative (Figure 2.5) et les différentes causes ne sont pas publiées.

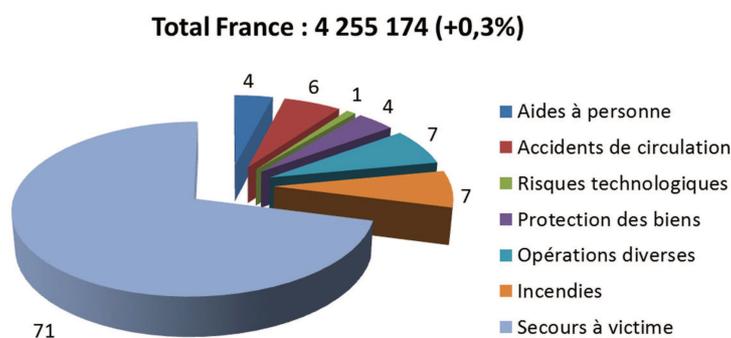


Fig. 2.4 – Répartition des interventions par nature pour 2012 (Ministère de l'Intérieur 2013).

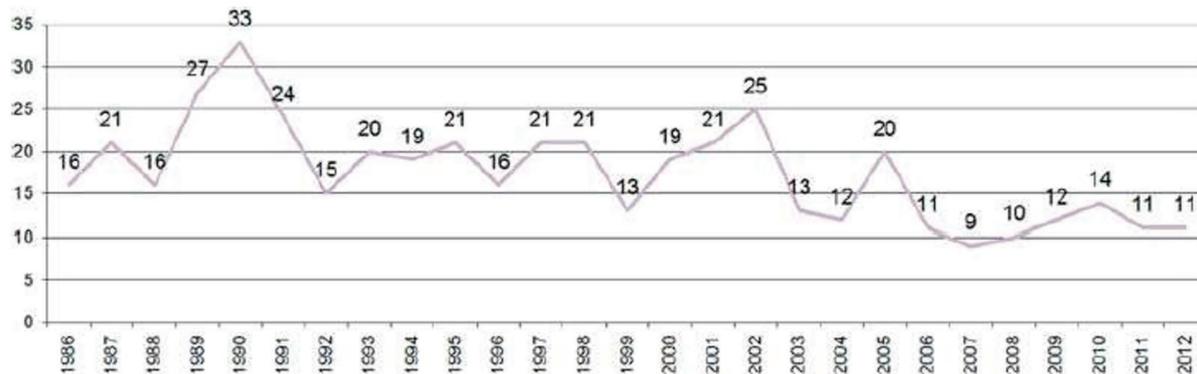
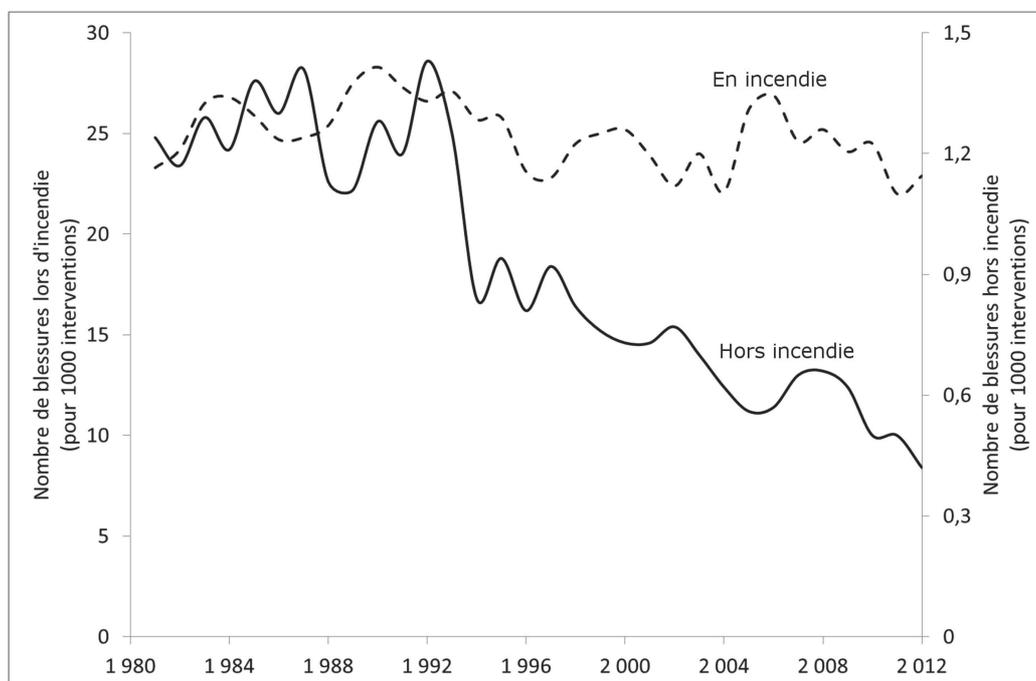


Fig. 2.5 – Evolution des décès sur 27 ans (Ministère de l'Intérieur 2013).

## 2.1.3.2 Aux USA



Source : NFPA Survey of Fire Department for U.S. Fire Experience (1981-2012)

Fig. 2.6 – Evolution des blessures en incendie et hors incendie pour 1000 interventions sur 31 ans (NFPA No FFI10 2013).

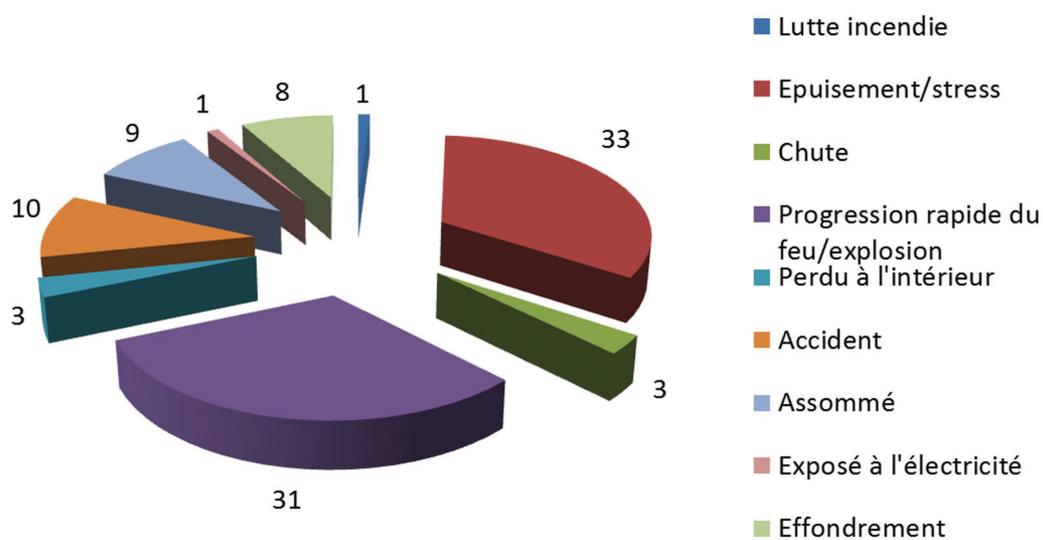


Fig. 2.7 – Répartition des blessures lors d'incendie par cause pour l'année 2013 (NFPA No FFD10 2014).

En 2012, 1 129 250 pompiers exercent aux Etats-Unis dont 31% de professionnels et 69% de volontaires (NFPA No USS07 2013). Le nombre de brûlures lors de la lutte contre les incendies diminue faiblement depuis une trentaine d'années, contrairement aux blessures lors de leurs autres activités (Figure 2.6). La National Fire Protection Association (NFPA) mène chaque année une étude complète sur le nombre de décès en fonction de différents paramètres pour améliorer les protocoles d'intervention. Ces études fournissent des informations sur la cause des blessures mortelles ainsi que leur nature (Figure 2.7). La part relative à la contrainte physiologique représente 33% de la cause des morts en 2013 contre 27.5% en 2012.

## 2.2 La protection thermique

### 2.2.1 L'équipement de protection individuelle (EPI)

L'EPI comprend un casque, une cagoule, la veste, le surpantalon, les gants, les rangers et l'appareil respiratoire isolant, et peut atteindre 24 kg (Keller et al., 2005). La veste de protection des sapeurs-pompiers est ignifuge pour limiter sa dégradation lors d'un contact direct avec la flamme et possède une isolation thermique élevée qui permet de réduire les flux thermiques et les brûlures qui en résultent. Elle peut être schématisée de la façon suivante (Figure 2.8) :

- une couche extérieure ignifuge pour résister aux flux radiants et à l'exposition à la flamme ;
- une couche barrière à l'humidité pour empêcher le passage des liquides et des vapeurs, notamment pour les composés chimiques ;
- une couche barrière thermique pour limiter les transferts thermiques vers le porteur.

La composition de chaque couche de la veste de protection diffère selon le fournisseur et les pays. En Europe, la veste doit satisfaire les exigences des normes comme, par exemple, l'EN 469 - vêtements de protection pour sapeurs-pompiers (tenues d'intervention). Les propriétés thermiques et physico-chimiques des combinaisons sont testées selon plusieurs protocoles normalisés tels que l'essai à la flamme (EN ISO 15025), à la chaleur convective (ISO 9151), à la chaleur radiante (EN ISO 6942), le test d'imperméabilité, *etc* (Vidal Protection).

La société française Guy Leroy propose des vestes composées de Kermel<sup>TM</sup> avec une membrane Proline<sup>TM</sup>, alors que la société belge Sioen propose des vestes réalisées en Nomex

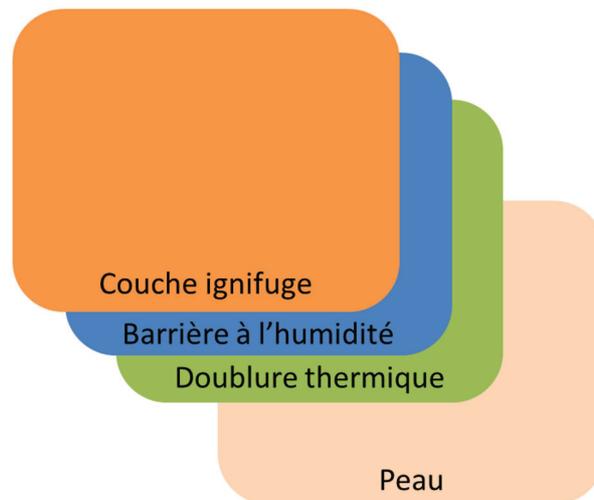


Fig. 2.8 – Les différentes couches du vêtement de protection.

avec une membrane Sympatex™. Bien qu'il y ait des différences dans la composition et la texture des couches de la veste selon les combinaisons, les fibres polyaramides pour la couche extérieure sont les plus utilisées en raison de leur stabilité thermique, ou, plus rarement, des matériaux traités avec des retardateurs de flammes (Bajaj et al., 1992). La conductivité thermique élevée des fibres polyaramides favorise la transmission de la chaleur vers le porteur. Pour limiter ces flux thermiques induits par un flux radiant ou par compression, l'utilisation de matériaux épais à faible densité, c'est-à-dire en emprisonnant plus d'air, permet d'augmenter la résistance thermique. La doublure ou la couche interne est alors réalisée à partir de structures en nontissé. La membrane quant à elle peut être imperméable ou imper-respirante.

Des exemples de compositions utilisées dans certaines études sont regroupés dans le tableau 2.1. Plus le temps augmente, plus le niveau de protection est élevé. Ce dernier dépend de l'intensité du flux radiant, de la quantité d'humidité présente dans le vêtement et de la composition de chaque couche.

Le design du vêtement de protection influe sur le niveau de protection thermique. Une tenue deux pièces type veste et sur-pantalons avec des fermetures zippées cachées et des manchettes fournit un niveau de protection supérieur à celui d'un vêtement une pièce, type combinaison avec des fermetures exposées sans manchettes (Crown and Dale, 2005). Des vêtements sans couture limitent l'accumulation de la transpiration au niveau des coutures (Gomes, 2008), ce qui améliore également la sensation de confort.

Tableau 2.1 – Niveau de protection à différentes intensités de flux radiants, quantités d’humidité et compositions des couches du vêtement avec <sup>a</sup> : l’eau est pulvérisée et <sup>b</sup> : le système est immergé dans l’eau puis essoré, <sup>1</sup> : (Song et al., 2011a), <sup>2</sup> : (Song et al., 2011b) et <sup>3</sup> : (Barker et al., 2006).

Système	Composition (Liste non exhaustive)	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Eau (%)	Temps (s)	Source
A	Tissu Kevlar/PBI 60/40	42	0	25,6	<sup>1</sup>
B	Tissu Kevlar/PBI 60/40 + membrane PTFE/Nomex + nontissé aiguilleté aramide/Nomex	42	15 <sup>a</sup>	70	
		84	0	25,7	
C	Sergé LenzingFR/Kevlar 60/40	6,3	15,4 <sup>b</sup>	80,6	<sup>2</sup>
		7,5	0	50,2	
		8,3	0	45,4	
		8,3	15,4 <sup>b</sup>	51,7	
D	Tissu Kevlar/PBI 60/40 + membrane PTFE/Nomex	42	0	43,1	<sup>1</sup>
E	Tissu Kevlar/PBI 60/40 + membrane PU/Basofil aramide + nontissé aiguilleté aramide/Nomex	21	0	165	
		42	15 <sup>a</sup>	70	
F	Toile Nomex 180 + toile Nomex 108 + tricot jersey interlock carbonX	7,5	28,8 <sup>b</sup>	76,5	<sup>2</sup>
G	Tissu Kevlar/PBI 60/40 + membrane PTFE/Nomex + nontissé aiguilleté recyclé aramide/Nomex	21	0	195	<sup>1</sup>
			15	135	
		42	0	80,8	
			15	75	
H	Sergé LenzingFR/Kevlar 60/40 + polaire Nomex	7,5	0	135,1	<sup>2</sup>
			66,9 <sup>b</sup>	146,9	
I	Sergé LenzingFR/Kevlar 60/40 + polaire Nomex + tricot jersey interlock laine	7,5	65,2 <sup>b</sup>	165,6	<sup>2</sup>
		8,3		132,4	
J	Toile Nomex 180 + toile Nomex 108 + polaire Nomex	7,5	0	132,2	<sup>2</sup>
		8,3	68,2 <sup>b</sup>	155,7	
K	Toile Nomex 180 + barrière humidité/nontissé No- mex + tricot jersey interlock carbonX	6,3	67,2 <sup>b</sup>	192,3	<sup>2</sup>
		7,5	0	161,5	
		8,3	0	146,9	
L	Sergé LenzingFR/Kevlar 60/40 + polaire Nomex + tricot jersey interlock carbonX	6,3	63,3 <sup>b</sup>	195,1	<sup>2</sup>
		7,5	0	155,6	
		8,3	0	151,5	
M	Toile Nomex 180 + toile Nomex 108 + toile Nomex 180 + Nomex matelassé	7,5	62,5 <sup>b</sup>	151	<sup>2</sup>
N	Toile Nomex 180 + barrière humidité/nontissé No- mex	6,3	0	180	<sup>2</sup>
			63,1 <sup>b</sup>	181	
		7,5	63,1 <sup>b</sup>	161,2	
O	Kevlar/PBI + membrane néoprène + aiguilleté ara- amide	6,3	0	180	<sup>3</sup>
			100 <sup>a</sup>	165	
P	Kevlar/PBI + membrane PU + aiguilleté aramide	6,3	100 <sup>a</sup>	180	<sup>3</sup>
Q	Toile Nomex 180 + barrière humidité/nontissé No- mex + polaire Nomex	8,3	0	192,5	<sup>2</sup>

### 2.2.2 La protection thermique

L'air est un très bon isolant. La présence de couches d'air entre les couches de la veste de protection augmente l'isolation thermique et donc la protection (Keiser and Rossi, 2008; Song et al., 2004). Il existe également une lame d'air entre la peau et le vêtement, *i.e.* le microclimat. Son épaisseur n'est pas complètement uniforme, elle varie selon les zones du corps et le port du vêtement. Par exemple, au niveau des épaules, la lame d'air est très fine voire inexistante, alors qu'au niveau du dos et des jambes elle est plus importante (Crown and Capjack, 2005; Song, 2005). Ces différences impliquent localement des transferts thermiques hétérogènes, et donc des zones où le niveau de protection requis est modifié (Song et al., 2004).

Lors d'une intervention à flux thermiques très élevés comme lors d'un embrasement généralisé éclair, la stabilité dimensionnelle du vêtement peut diminuer, ce qui augmente les transferts thermiques vers le porteur. Ce phénomène s'intensifie avec l'épaisseur de la lame d'air (Crown and Capjack, 2005; Horrocks, 2005; Song et al., 2004). De plus, les mouvements du sapeur-pompier en exercice provoquent des zones de compression qui favorisent la transmission de chaleur vers la peau, et des zones de relâchement qui induisent un « rafraîchissement » par la circulation d'air (Ghazy and Bergstrom, 2013; Song, 2005).

L'utilisation de matériaux à structure ouverte permettant d'emprisonner plus d'air améliore l'isolation thermique. De tels matériaux comme le ZirproWool™ (les fibres de laine sont traitées avec de l'héxafluorozirconate de potassium pour les rendre ignifuges) ont été comparés avec les polyaramides, et démontrent une protection thermique supérieure (Bajaj et al., 1992). Chaque couche qui compose la veste possède son propre niveau de protection. Celui global de la veste est bien plus élevé puisqu'il faut aussi tenir compte des lames d'air entre chaque couche qui augmentent l'isolation thermique (Crown and Capjack, 2005; Crown and Dale, 2005).

Selon le type de transferts thermiques étudiés, le type de protection diffère (Ghazy and Bergstrom, 2011; Raimundo and Figueiredo, 2009; Zhou et al., 2005). Ainsi, les effets de la conduction peuvent être limités par l'utilisation de matériaux épais et denses. L'utilisation de matériaux à retardateur de flamme permet de diminuer les effets de la convection. Quant au rayonnement, il peut être réduit en diminuant l'émissivité du matériau. Dans ce cas, les sapeurs-pompiers utilisent des tenues d'approche aluminisées réservées à des interventions où les flux radiants sont très importants (Figure 2.9).



Fig. 2.9 – La tenue d’approche feu aluminisée (Dumont Sécurité).

## 2.3 Les conséquences du port de l’EPI sur la physiologie

La contrainte physiologique se traduit par deux types de phénomènes (Scandella, 2012), *i.e.* l’épuisement lié à la chaleur qui survient lors d’une activité physique en milieu chaud (Figure 2.10) ; et le stress thermique provoqué lorsque l’excès de chaleur accumulé par le corps ne peut pas être évacué. Ce deuxième phénomène peut engendrer une perte de connaissance, voire le décès. Dans ce cas, le corps doit être rafraîchi. Calusic *et al.* (2012) ont énuméré toutes les conséquences liées au stress thermique, *i.e.* augmentation de la fréquence du rythme cardiaque, élévation de la pression sanguine, vasodilatation, déshydratation, diminution du volume du plasma sanguin, hémococoncentration, dysfonctionnement de la coagulation, diminution des concentrations en glucose et sodium, hyperventilation liée à l’hyperthermie et des modifications du stress oxydatif/nitrosatif (présence excessive de radicaux libres) (Calusic et al., 2012).

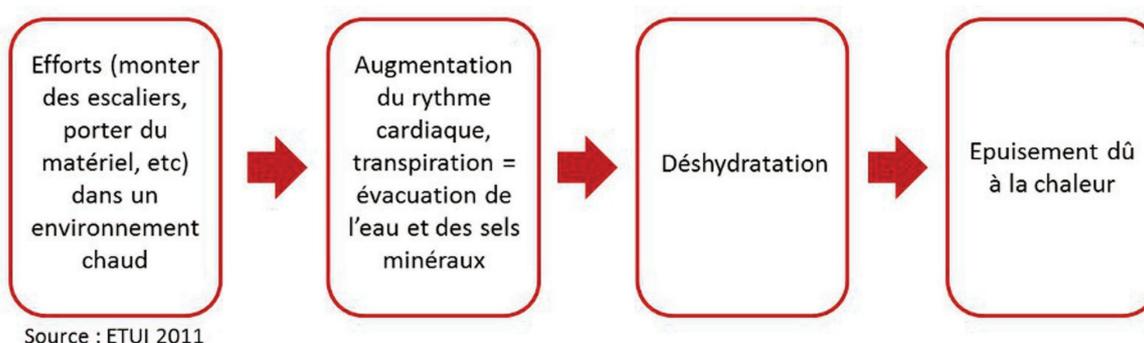


Fig. 2.10 – Etapes précédant l’épuisement dû à la chaleur (Scandella, 2012).

Pour limiter la contrainte physiologique pendant une intervention, les sapeurs-pompiers en action sont amenés à s'hydrater très régulièrement et à rejoindre une zone de « récupération » leur permettant de se rafraîchir loin de l'incendie. Différentes techniques peuvent être utilisées telles que le port d'une veste rafraîchissante, la plus utilisée reste l'immersion des mains et des avant-bras dans l'eau froide (Barr et al., 2009). Teunissen *et al.* (2014) ont étudié l'influence de deux types de vestes rafraîchissantes sur la contrainte physiologique des sapeurs-pompiers. La première comporte des capillaires dans lesquels circule de l'eau froide et la seconde est composée d'une couche préalablement immergée dans l'eau. Ces deux vestes sont portées près de la peau en dessous de la veste de protection. Les auteurs ont déterminé plusieurs paramètres tels que le rythme cardiaque, les températures rectale et cutanée, la transpiration, la sensation thermique ainsi que le confort thermique. Ils ont observé que les deux vestes rafraîchissantes apportent une sensation de fraîcheur temporaire mais n'influent pas sur la sécurité et les performances des porteurs. En particulier, la première diminue la température de la peau et le taux de transpiration liés à la vasoconstriction (Teunissen et al., 2014).

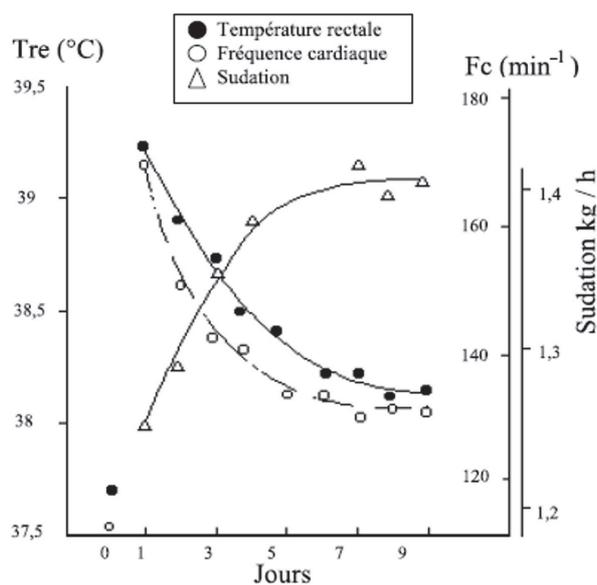


Fig. 2.11 – Variation de la température rectale, de la fréquence cardiaque et du débit sudoral d'un groupe d'hommes pendant la phase d'acclimatation, d'après Parsons (1993) cité dans (Martinet and Meyer, 1999).

Un entraînement physique régulier diminue les facteurs de risque de maladies cardiovasculaires et améliore la performance respiratoire (Angerer et al., 2008; Webb et al., 2010). La contrainte physiologique peut alors être limitée. L'acclimatation est un phénomène important pour limiter les effets de la contrainte physiologique. En effet, s'exposer

régulièrement et de façon contrôlée à des environnements chauds permet d'accoutumer le corps à ces conditions extrêmes pendant un certain temps (Figure 2.11).

En outre, le port d'un tel vêtement de protection empêche le rafraîchissement par transpiration. Celle-ci est stockée à l'intérieur et altère la sensation de confort. Le tableau 2.1 présente notamment l'influence de la quantité d'humidité liée à la transpiration à l'intérieur de la veste sur la protection thermique. L'EPI joue un rôle d'effet barrière entre l'environnement et le porteur en empêchant les échanges de chaleur et en impactant le bilan thermique.

## Conclusion

La veste de protection est conçue de manière à fournir un niveau élevé de protection, mais la contrainte physiologique associée au port d'un tel vêtement impacte l'activité du porteur. Le confort est un paramètre important à prendre en compte lors de la conception du vêtement de protection puisque sans lui les performances du porteur diminuent. Les rapports publiés concernant la nature des blessures des sapeurs-pompiers indiquent que l'épuisement à la chaleur et le stress thermique sont la cause de près d'un tiers des blessures mortelles. L'humidité présente dans le vêtement par transpiration est un paramètre clé de la contrainte physiologique et du confort thermique. Elle se concentre principalement dans les couches les plus proches de la peau. Les conductivité et capacité thermiques de l'eau étant très élevées, les transferts thermiques arrivant alors sur la peau sont modifiés, augmentant le risque de stress thermique. Les interactions entre l'humidité et la chaleur complexifient l'étude du confort thermique en conditions chaudes.

# Chapitre 3

## L'impact de l'humidité sur la protection thermique

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Le niveau de protection thermique . . . . .</b>	<b>34</b>
3.1.1 Les brûlures . . . . .	34
3.1.2 L'effet de l'augmentation des températures corporelle et cutanée	35
3.1.3 La mesure du niveau de protection . . . . .	36
<b>3.2 La présence d'humidité dans l'EPI . . . . .</b>	<b>39</b>
3.2.1 Les conséquences de la transpiration sur la protection . . . . .	39
3.2.2 La distribution de l'humidité dans l'EPI en ambiance chaude .	39
<b>3.3 Les interactions humidité-protection . . . . .</b>	<b>41</b>
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>46</b>

---

### Introduction

Le principal risque rencontré par les sapeurs-pompiers est la brûlure. Celle-ci correspond à une réaction physiologique liée à l'élévation de la température cutanée suite à l'exposition à une source chaude ou à un contact direct avec une flamme. Le niveau de protection élevé de l'EPI permet de protéger les sapeurs-pompiers des flammes et de retarder l'impact des transferts thermiques. Cependant, des brûlures peuvent survenir sans contact avec la source de rayonnement. Ce phénomène est appelé l'effet « cocotte-minute » et fait référence à l'impact de l'humidité stockée dans le vêtement qui s'évapore sous l'effet d'une augmentation de la température du microclimat et se condense sur la peau, causant une brûlure à la vapeur (Keiser et al., 2008).

## 3.1 Le niveau de protection thermique

### 3.1.1 Les brûlures

La peau est composée de trois couches, *i.e.* l'épiderme, le derme et l'hypoderme (Wieczorek and Dembsey, 2001). Les brûlures sont classées selon leur importance et la profondeur des tissus atteints (Gagnon, 2000; Wieczorek and Dembsey, 2001) :

- la brûlure au 1<sup>er</sup> degré, qui est superficielle et correspond à une rougeur et une grande sensibilité de la zone ;
- la brûlure au 2<sup>nd</sup> degré, où la peau est rouge avec atteinte de l'épiderme et apparition éventuelle de cloques ;
- la brûlure au 3<sup>ème</sup> degré, avec atteinte du derme sans régénération possible ;
- la brûlure au 4<sup>ème</sup> degré, où la zone est carbonisée avec atteinte des tissus sous-cutanés.

Ces mêmes auteurs font part des différents seuils de température de la peau (Table 3.1) :

- la température de peau ordinaire est d'environ 32,5°C ;
- la douleur apparaît à partir de 44°C ;
- les brûlures au 1<sup>er</sup> degré surviennent à partir de 48°C ;
- les brûlures au 2<sup>nd</sup> degré apparaissent pour une température de peau à 55°C ;
- la destruction irréversible des tissus se fait à 72°C.

Les brûlures à la vapeur sont reconnues, mais aucun rapport n'en fait mention à notre connaissance. La NFPA a publié des statistiques sur les causes des blessures mortelles des pompiers aux USA (Figure 3.1). A travers ces données, il apparaît que la cause cardiaque liée au stress thermique ainsi que les brûlures survenues au cours des interventions sont les principales causes de décès chez les pompiers.

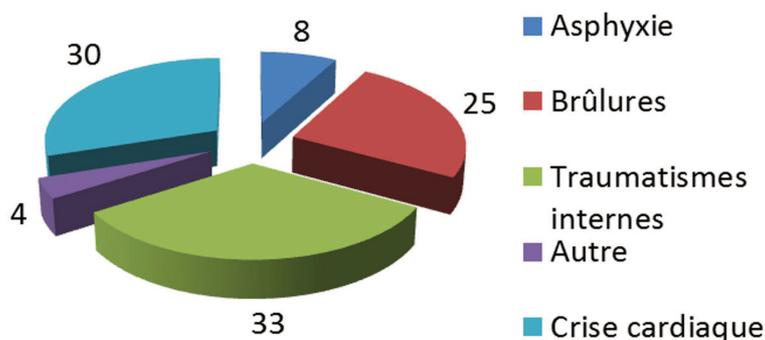


Fig. 3.1 – Cause des blessures mortelles aux USA en 2013 (NFPA No FFD10 2014).

### 3.1.2 L'effet de l'augmentation des températures corporelle et cutanée

Les températures élevées que peuvent atteindre la peau ou le corps engendrent des réponses physiologiques diverses (Table 3.1).

Tableau 3.1 – Les seuils de température pour le corps et la peau (Lawson, 1996; Raimundo and Figueiredo, 2009; Wiczorek and Dembsey, 2001).

Température du corps (°C)		Température de peau (°C)	
37	conditions normales	32,5	conditions normales
39	hyperthermie	44	douleur
41	évanouissement	48	brûlure au 1 <sup>er</sup> degré
43	dommages cérébraux	55	brûlure au 2 <sup>nd</sup> degré
44	mort	60	engourdissement
		72	destruction des tissus

Wiczorek et Dembsey ont mis en évidence l'influence de la température initiale de la peau et de l'épaisseur de l'épiderme sur le temps d'exposition avant douleur et avant l'apparition d'une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré (Table 3.2) (Wiczorek and Dembsey, 2001). Plus la température initiale de la peau est élevée, plus le temps d'exposition avant douleur et avant brûlure est réduit, et inversement pour l'épaisseur de l'épiderme. Les auteurs ont alors pu identifier des facteurs correctifs à appliquer aux équations de prédiction des temps d'exposition avant brûlure pour mieux prendre en compte la physiologie de l'individu.

Le seuil de douleur est atteint avant qu'une brûlure n'apparaisse, ce qui peut être pris comme un signal d'alerte indiquant au pompier qu'il doit absolument s'éloigner. Cependant, dans certaines situations, il peut arriver que des brûlures surviennent sans manifestation préalable de la douleur (Raimundo and Figueiredo, 2009). La sécurité du pompier ne peut donc pas relever de cette potentielle alerte. Lawson (1996) a aussi décrit l'augmentation plus rapide de la température du corps lors d'un feu type « flashover ». En effet, les flux thermiques sont plus importants et sont perçus à plus longue distance du feu. La proximité de la source de rayonnement et l'augmentation de l'intensité des transferts thermiques associée limitent le temps d'intervention des sapeurs-pompiers (Lawson, 1996).

Avoir une activité physique dans un environnement chaud diminue les performances, aussi bien physiques qu'intellectuelles. Ce phénomène est intensifié lorsque le vêtement présente

une faible perméabilité à la vapeur (Barr et al., 2010). En effet, de par son importante isolation thermique, le vêtement de protection limite la diffusion de la transpiration et la contrainte physiologique augmente. L'excès de chaleur ne peut pas être évacué. Le risque d'hyperthermie est accru avec les élévations des températures corporelle et cutanée (Pan, 2008; Song, 2005; Song et al., 2011a,b). Même lorsque la source de chaleur n'émet plus, l'énergie thermique stockée dans le vêtement maintient les flux de chaleur vers la peau et empêche un rafraîchissement immédiat (Gagnon, 2000).

Tableau 3.2 – Temps d'exposition en secondes avant douleur et avant brûlure au 2<sup>nd</sup> degré ((st) conditions standard) en fonction de l'intensité du flux radiant, de la température initiale de la peau et de l'épaisseur de l'épiderme (Wieczorek and Dembsey, 2001).

	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Température initiale de peau (°C)			Epaisseur épiderme (µm)		
		27	32,5 (st)	38	16	80 (st)	430
Avant douleur	1,7	99	46	13	–	–	–
	10	3,3	1,6	0,52	–	–	–
	20	0,18	0,48	0,18	–	–	–
Avant brûlure au 2 <sup>nd</sup> degré	2	158	95	48	93	95	103
	10	10	6,9	4,3	6,4	6,9	9,0
	50	0,8	0,6	0,42	0,48	0,6	1,2

L'estimation du niveau de protection par la mesure des propriétés thermiques des matériaux est détaillée dans la littérature. Keiser et Rossi (2008) ont mesuré les températures atteintes entre chaque couche d'un système humide lors d'une exposition à un flux radiant déterminé. Ils ont pu mettre en évidence un plateau de température dans les couches internes à 70 °C (Keiser and Rossi, 2008). L'humidité s'est évaporée et ce changement de phase a consommé l'énergie thermique fournie par le flux radiant, limitant les transferts thermiques vers la peau et diminuant ainsi l'élévation de température à l'intérieur du vêtement. En outre, de l'eau s'est condensée sur le capteur lors de cette étude, ce qui suggère un risque de brûlure par le retour de la vapeur.

### 3.1.3 La mesure du niveau de protection

Henriques et Moritz sont les pionniers de l'étude sur l'hyperthermie et les brûlures thermiques. Leurs travaux réalisés en 1947 font suite à la Seconde Guerre Mondiale, où ce type

de blessures fut mortel pour de nombreuses personnes. Après avoir étudié les différents transferts thermiques entrant en jeu et mesuré les capacité et conductivité thermiques de la peau (Henriques Jr and Moritz, 1947), ils ont pu identifier différents seuils de température de la peau en fonction de l'exposition et de la profondeur de la blessure lors d'expériences menées sur des porcs et des humains (Moritz, 1947; Moritz and Henriques Jr, 1947). Leurs travaux ont abouti à une équation suivant la loi d'Arrhenius qui permet l'estimation du niveau de protection par la prédiction du temps avant l'apparition d'une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré (Equation 3.1).

$$\Omega = \int_0^t P \times \exp^{\Delta E/RT} dt \quad (3.1)$$

Où  $P$  est une constante de la peau appelée facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ),  $\Delta E$  l'énergie d'activation de la peau ( $J.mol^{-1}$ ),  $T$  la température de la peau (K),  $t$  le temps avant la brûlure au 2<sup>nd</sup> degré (s) et  $R$  la constante universelle des gaz ( $8,314472 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

Une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré survient lorsque  $\Omega = 1$ , ce qui correspond à l'atteinte de la couche inférieure de l'épiderme à une profondeur de 80  $\mu m$  quand la température dépasse 44°C (Gagnon, 2000; Raimundo and Figueiredo, 2009; Wieczorek and Dembsey, 2001).

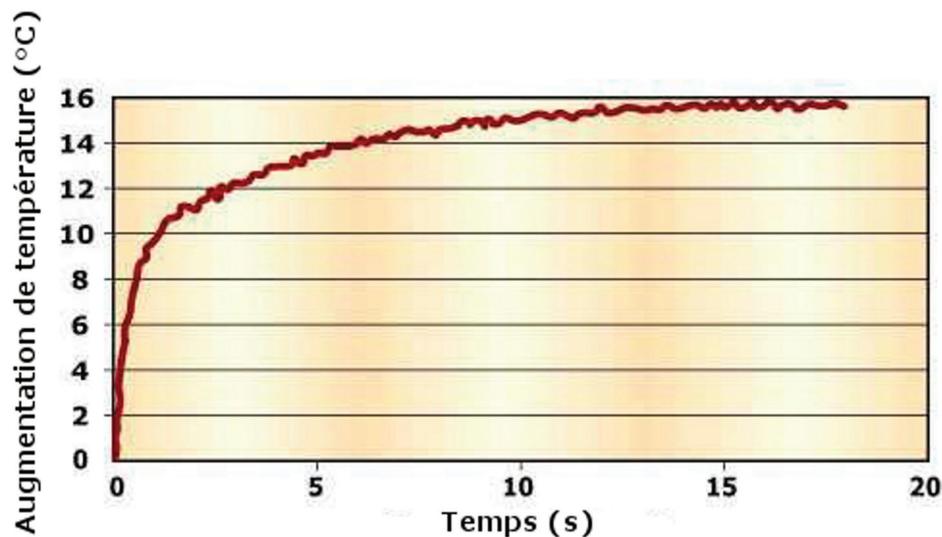


Fig. 3.2 – La courbe de Stoll (Oberon).

L'estimation du niveau de protection peut aussi se faire en utilisant le modèle de Stoll qui estime le temps et la chaleur nécessaires à l'apparition d'une brûlure pour une large gamme de flux radiants (Ghazy and Bergstrom, 2011; Raimundo and Figueiredo, 2009;

Torvi and Hadjisophocleus, 1999; Zhu et al., 2009). Cette courbe est issue des travaux de Stoll et Chianta réalisés dans les années 60 (Figure 3.2).

La méthode de Stoll et la méthode de Henriques fournissent des résultats très proches (Figure 3.3).

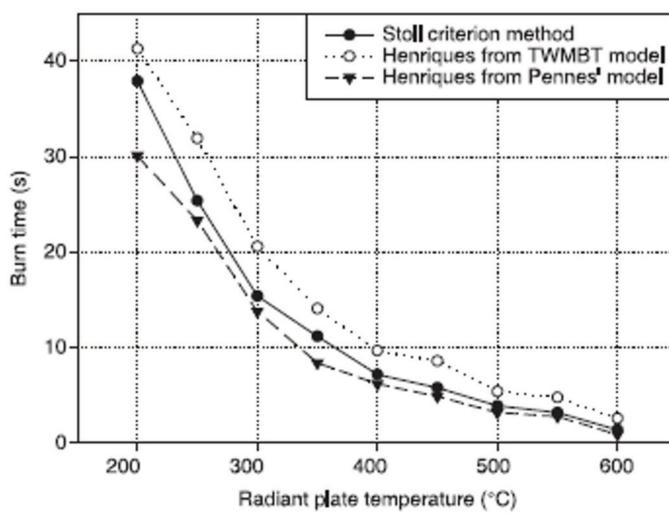


Fig. 3.3 – Comparaison entre la méthode Stoll et la méthode Henriques pour la prédiction du temps avant une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré (Zhu and Zhang, 2006).

Ces différentes méthodes surestiment le niveau de protection, en comparaison avec celui réellement atteint en conditions réelles d'intervention. En effet, elles ne tiennent pas compte de l'énergie stockée dans le vêtement (Mell and Lawson, 2000; Song et al., 2011a,b). Les transferts thermiques rencontrés lors d'une intervention augmentent l'énergie thermique à l'intérieur du vêtement, ce qui se traduit par une augmentation de la température. L'isolation thermique élevée de l'EPI ne permet pas l'évacuation de l'excès de chaleur, et celle-ci reste emprisonnée dans le vêtement sous forme d'énergie stockée. De plus, cet excès de chaleur favorise la transmission des transferts thermiques vers la peau, et ce même lorsque le pompier s'éloigne de la source chaude (Song et al., 2011a,b). Le niveau de protection est ainsi inférieur en conditions réelles. Ce phénomène est intensifié lorsqu'une couche d'air est présente entre la peau et le système, et en présence d'eau qui modifie les conductivité et capacité thermiques à l'intérieur de l'EPI (Pan, 2008; Song et al., 2011a,b). Barker et al. ont montré que l'origine des brûlures est différente selon le temps d'exposition à un flux radiant donné. Elles sont respectivement induites par l'énergie transmise de la source chaude et par l'excès de chaleur stocké pour de courtes et longues durées d'exposition (Barker et al., 2011).

## 3.2 La présence d'humidité dans l'EPI

### 3.2.1 Les conséquences de la transpiration sur la protection

Le vêtement de protection doit fournir un niveau de protection suffisant pour des flux radiants diversifiés. L'un des moyens d'améliorer cette protection est d'augmenter l'épaisseur du matériau et d'en diminuer la densité pour emprisonner le maximum d'air. Lors d'une intervention, les flux radiants sont tels que la température corporelle du sapeur-pompier s'élève (Pan, 2008) (Figure 3.4). Les transferts thermiques s'accroissent avec la proximité de la source de rayonnement (Lawson, 1996). Dans ce cas, la température corporelle du sapeur-pompier augmente plus rapidement à mesure qu'il s'approche de la source, réduisant ainsi son temps d'intervention. La comparaison de la contrainte physiologique pendant deux types d'intervention, *i.e.* l'une dite directe à moins de 5 m des flammes et l'autre dite indirecte à plus de 100 m, montre qu'elle est plus importante dans le premier cas (Rodriguez-Marroyo et al., 2011).

Le confort thermique est dépendant de la quantité d'humidité présente dans le microclimat (Rapport INRS NS184) et représente un équilibre entre les échanges thermiques requis pour maintenir la température corporelle à 37°C (Figure 3.4).

L'isolation élevée du vêtement de protection empêche la chaleur produite par le métabolisme de se libérer. La température augmente alors à l'intérieur du vêtement causant un stress thermique et déclenchant les mécanismes de transpiration (Zhang, 2001). Pour limiter la contrainte physiologique associée au port de l'EPI, celui-ci doit permettre l'évacuation de cette transpiration (Bajaj et al., 1992; Crown and Capjack, 2005; McCullough, 2005; Pan, 2008; Winterhalter, 2008; Zhou et al., 2005).

### 3.2.2 La distribution de l'humidité dans l'EPI en ambiance chaude

Lors d'une intervention en conditions extrêmes, le taux de transpiration moyen des sapeurs-pompiers est d'environ 1,5 L.h<sup>-1</sup> (Pan, 2008). Il existe différents mécanismes de diffusion de l'humidité selon que celle-ci est à l'état liquide ou à l'état gazeux. En effet, la vapeur d'eau diffuse lorsqu'il y a un gradient de pression à la vapeur, et le liquide traverse une structure par capillarité selon les propriétés des fibres, *i.e.* hydrophiles ou hydrophobes (Rengasamy, 2011). Les fibres hydrophiles absorbent l'humidité jusqu'à leur saturation, laissant alors un environnement très humide et une sensation de moiteur. Les fibres hydrophobes peuvent soit favoriser la diffusion de l'humidité à travers les pores, soit jouer

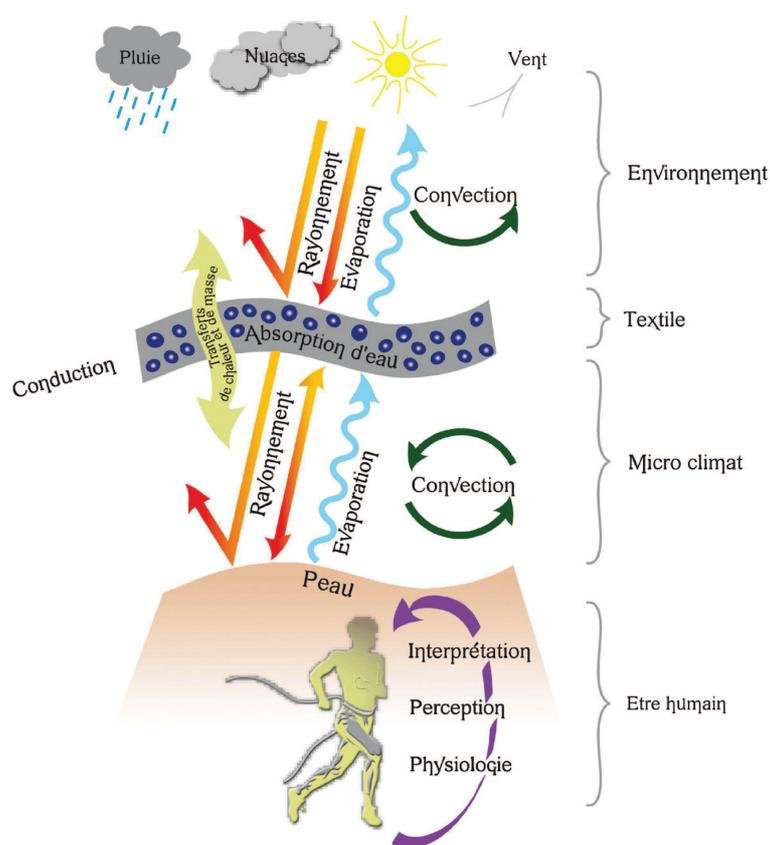


Fig. 3.4 – Les échanges de chaleur et de masse dans le microclimat (Enveho).

un rôle de barrière à l'humidité empêchant son évacuation (Holmer, 2005; Rengasamy, 2011). Les transferts de masse et les transferts thermiques sont couplés. Les échanges de chaleur à travers les matériaux sont modifiés en présence d'eau suite aux variations de la conductivité thermique et de la capacité thermique. Lors de la diffusion de l'humidité, les mécanismes endothermes des transferts de masse modifient également le bilan thermique. La diffusion de l'humidité peut être améliorée de deux façons possibles. D'une part, l'utilisation de matériaux permettant son transfert rapide à travers la structure laisse la peau sèche (Scott, 2005) ; et d'autre part, l'utilisation de microfibrilles facilite l'évaporation de l'humidité, liée à une plus grande surface de contact spécifique (Rengasamy, 2011).

L'utilisation de la lance à incendie augmente le taux d'humidité relative de l'environnement et les conditions météorologiques contribuent également au ruissellement d'eau sur la couche externe du vêtement de protection. Lawson *et al.* ont étudié l'effet de la localisation de l'humidité sur les échanges de chaleur (Lawson et al., 2004). A flux radiant élevé, ils ont montré que l'humidité externe a tendance à diminuer les transferts thermiques vers le porteur, contrairement à la transpiration présente à l'intérieure du vêtement. Dans ce

dernier cas, l'eau n'a pas le temps de s'évaporer et de diffuser dans la structure ; elle se condense alors sur la peau. A faible flux radiant, l'humidité interne diminue les transferts thermiques par la consommation d'énergie thermique lors de son évaporation. Cette vapeur diffuse ensuite dans la structure, augmentant ainsi le niveau de protection. Ainsi, la couche barrière à l'humidité n'a pas le même comportement selon l'intensité du flux radiant, puisqu'à faible flux radiant, l'eau a le temps de s'évaporer et d'atteindre cette couche, alors qu'à flux radiant élevé, elle se condense sur la peau sans l'atteindre. Les mécanismes de diffusion de l'humidité mis en jeu ne sont pas les mêmes selon les conditions dans lesquelles les pompiers interviennent.

Le niveau de protection diffère selon l'endroit où s'accumule l'humidité. Keiser *et al.* ont étudié la distribution de l'humidité dans différentes combinaisons de couches constituant la veste et le sous-vêtement (Keiser et al., 2008). Pour cela, ils utilisent un « torse transpirant », un appareil cylindrique habillé de la structure textile et simulant la transpiration à des taux contrôlés. Chaque couche est ensuite pesée. Ils ont ainsi observé que 75% de l'eau présente dans le vêtement s'accumulent dans les trois couches les plus proches de la peau. En outre, cette humidité est diffusée différemment dans ces ensembles selon la nature des couches environnantes. Si une couche est de nature hydrophobe et ne peut diffuser l'eau, celle-ci s'accumule dans les couches inférieures, conduisant à un effet barrière à l'humidité. Ainsi, sa distribution n'est pas uniquement tributaire des propriétés de la couche dans laquelle elle se trouve mais également des propriétés des couches voisines. L'utilisation de matériaux possédant de bonnes propriétés de transport des liquides permet de diminuer le stress thermique (Guo et al., 2008) en facilitant la diffusion de l'humidité à travers la structure, ainsi que son étalement sur la surface extérieure pour une meilleure évaporation.

### 3.3 Les interactions humidité-protection

L'humidité, d'une part, impacte la protection en modifiant les propriétés thermiques du système (Bajaj et al., 1992; Barker et al., 2006; Keiser and Rossi, 2008; Keiser et al., 2008; Makinen, 2005; Rossi, 2005a), et, d'autre part, la favorise en s'évaporant (Bajaj et al., 1992; Keiser and Rossi, 2008; Makinen, 2005; Rossi, 2005a). Les paramètres dont dépend le comportement de l'humidité sont l'intensité du flux radiant, le temps d'exposition, l'emplacement de l'humidité et la quantité d'humidité (Keiser and Rossi, 2008; Lawson et al., 2004; Pan, 2008; Rossi, 2005b).

Le vêtement de protection fait obstruction aux échanges thermiques entre le corps et l'en-

vironnement. La transpiration s'accumule dans le vêtement, ce qui favorise le stockage de l'énergie thermique et augmente la température au sein du vêtement. Son isolation thermique élevée empêche l'évacuation de la vapeur d'eau ainsi créée et celle-ci se condense alors sur la peau. Ce phénomène modifie les transferts thermiques dans le vêtement ainsi que la sensation de confort, liée à l'humidité relative (Guo et al., 2008). En présence d'un gradient de pression à la vapeur, l'humidité diffuse à travers le système, induisant un effet rafraîchissant. Différents paramètres influencent les transferts thermiques et les transferts de masse dans une structure tels que la température corporelle, la température extérieure, la résistance thermique du système, l'énergie stockée, les propriétés de gestion d'humidité du système comme sa respirabilité, son hygroscopicité, son adsorption, et l'évaporation de l'humidité (Rossi, 2005a).

L'influence de la nature des matériaux sur les transferts thermiques et le niveau de protection a été étudiée au travers des travaux de Barker *et al.* et de Song *et al.* (Barker et al., 2006; Song et al., 2011a,b). Les échantillons ont été analysés à partir de la méthode TPP/RPP (Thermal Protective Performance/Radiant Protective Performance NFPA 1971 et ASTM F1939) qui mesure l'énergie transmise d'une source chaude à travers un système. Cette méthode requiert l'utilisation d'une lampe infrarouge et de thermocouples. A partir de l'équation de Henriques (Equation 3.1), ils ont déterminé le temps avant une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré. Les résultats pour des systèmes monocouches et multicouches, pour plusieurs intensités de flux radiants (6,3, 7,5, 8,3, 21, 42, 84 kW.m<sup>-2</sup>), avec différentes quantités d'humidité présente dans le système (0, 15, 30, 50, 60-70, 100 % en masse) sont présentés sur les figures 3.5, 3.6 et 3.7. Cette humidité est appliquée dans le système par deux méthodes, *i.e.* une quantité déterminée d'eau est pulvérisée sur les couches du système, ou ces dernières sont immergées dans l'eau puis essorées entre des rouleaux de façon à contrôler la quantité d'eau.

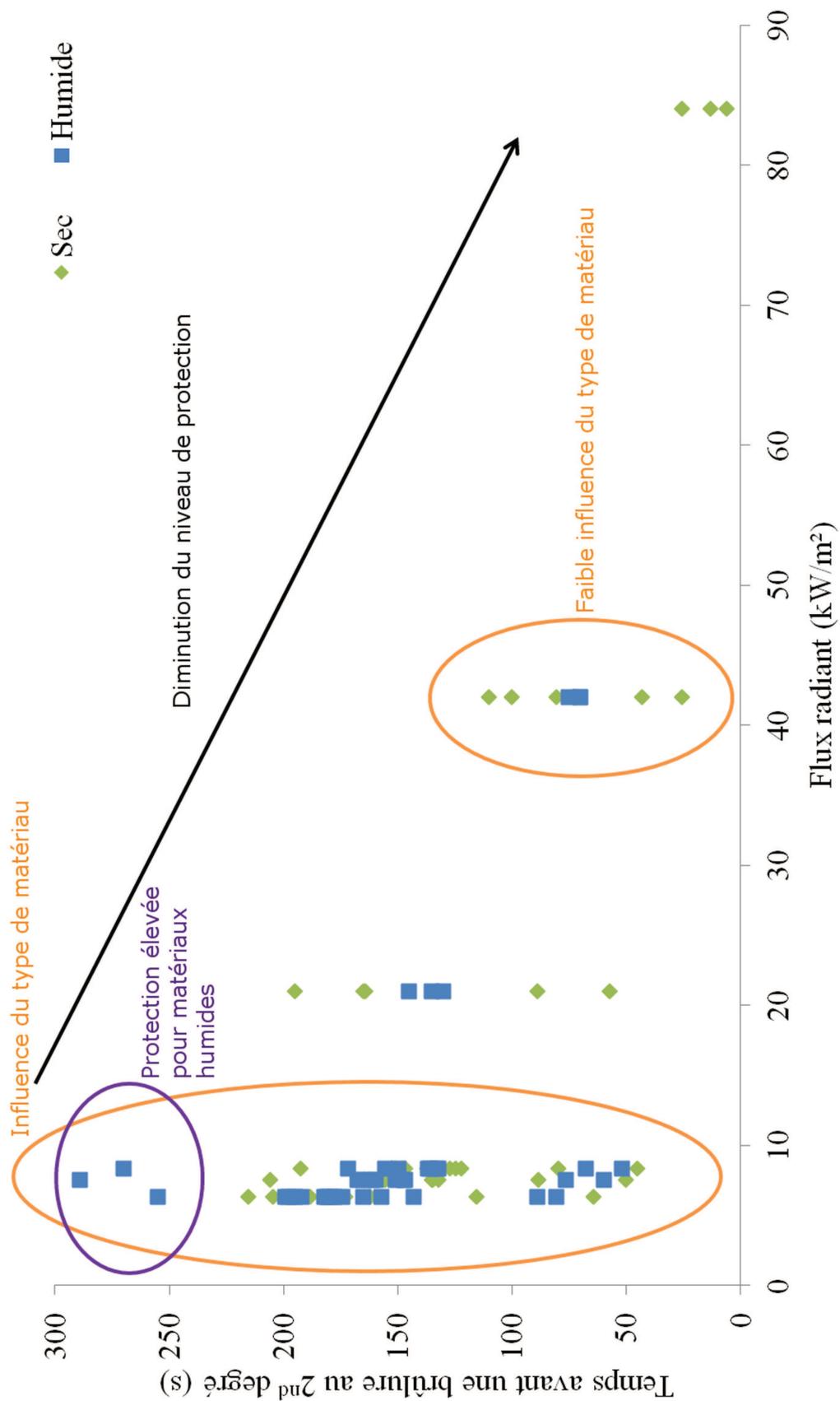


Fig. 3.5 – Niveau de protection pour des systèmes secs et humides (Barker et al., 2006; Song et al., 2011a,b).

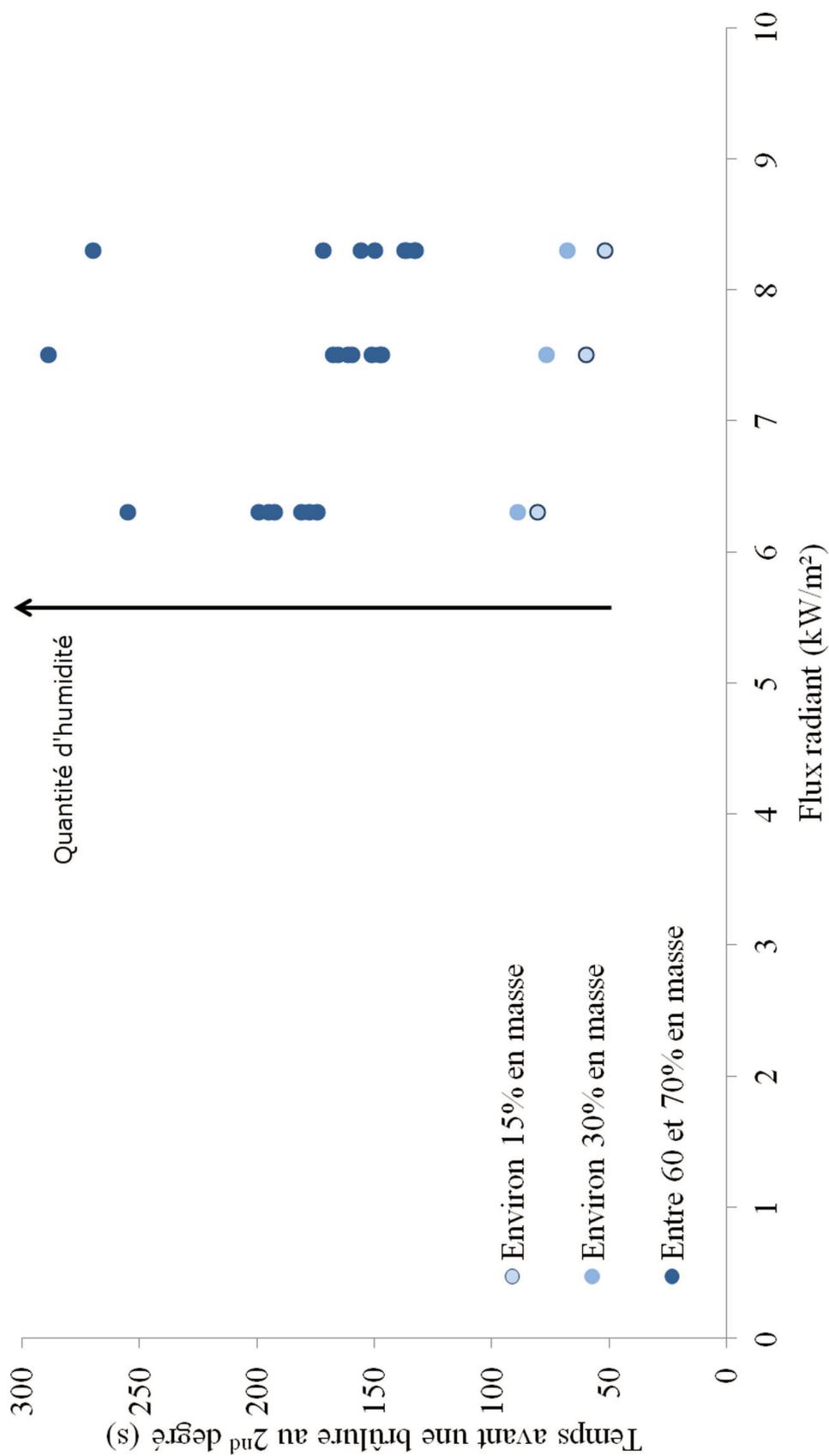


Fig. 3.6 – Niveau de protection pour des systèmes humides avec différentes quantités d'humidité (Song et al., 2011b).

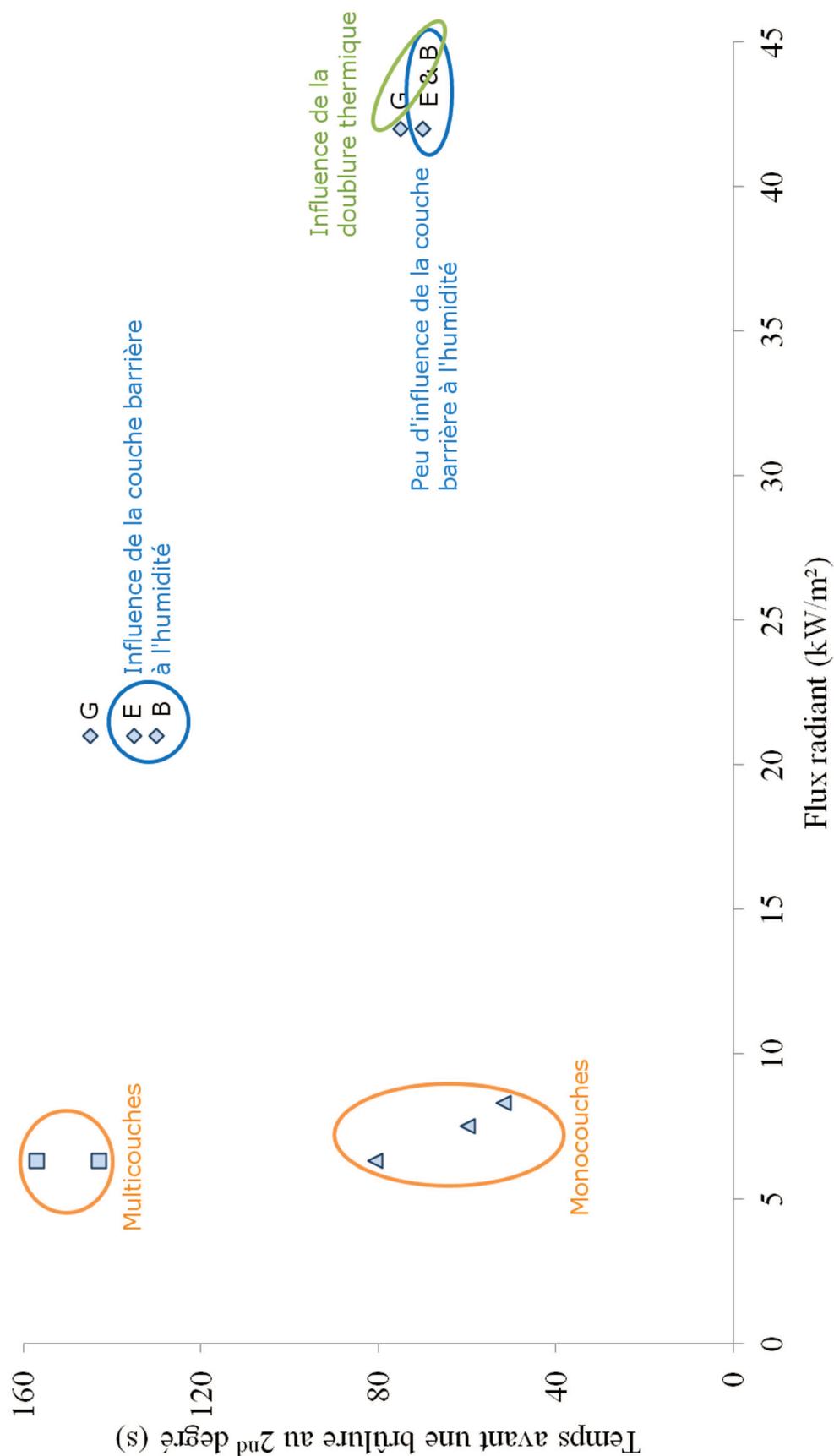


Fig. 3.7 – Niveau de protection pour des systèmes contenant 15 % en masse d'humidité (Barker et al., 2006; Song et al., 2011a,b).

Le niveau de protection diminue avec les augmentations de l'intensité des flux radiants et de la quantité d'humidité dans le système (Figure 3.5). De plus, le type de matériaux utilisés et la quantité d'humidité dans le système ont peu d'influence sur le niveau de protection à flux radiant élevé. Par contre, à de faibles flux radiants, l'augmentation de la quantité d'humidité dans le système accroît le niveau de protection (Figure 3.6). Les valeurs les plus élevées sur ce graphique correspondent à un taux d'humidité d'environ 68 %. A quantité d'humidité équivalente (15 %) et flux radiant similaire ( $6,3 \text{ kW.m}^{-2}$ ), le type de matériaux utilisés influence le niveau de protection.

Sur la figure 3.7, les systèmes B et E possèdent la même couche interne, et les systèmes B et G comportent la même membrane. A  $42 \text{ kW.m}^{-2}$ , les systèmes B et E présentent un niveau de protection similaire alors que celui du système E est supérieur à celui du système B à  $21 \text{ kW.m}^{-2}$ . Le type de membrane utilisée intervient donc dans le niveau de protection à flux radiant faible, alors qu'à flux radiant élevé, le niveau de protection n'est pas influencé par le type de membrane. Le type de couche interne utilisée influence le niveau de protection, quelle que soit l'intensité du flux radiant. En effet, plus cette couche est épaisse, plus le temps avant une brûlure au 2<sup>nd</sup> degré est élevé.

Plusieurs solutions ont été étudiées pour améliorer le niveau de confort et le niveau de protection du pompier, *i.e.* les vestes rafraîchissantes, les matériaux à mémoire de forme pour contrôler l'épaisseur, les membranes imper-respirantes déjà présentes dans les tenues d'intervention, les matériaux à changement de phase, les nanotechnologies, les capteurs, les textiles thermochromes, les matériaux auxétiques, les fibres creuses, *etc* (Bajaj, 2001; Gomes, 2008; Holmer, 2005; Makinen, 2005; Meinander, 2005; Rengasamy, 2011; Scott, 2005; Shishoo, 2005; Van Langenhove et al., 2005; Vigo and Thibodeaux, 2001; Zhang, 2001; Zhou et al., 2005).

## Conclusion

L'humidité présente dans le vêtement de protection par transpiration complexifie les échanges de chaleur et modifie la sensation de confort. Le niveau de protection est influencé par l'intensité du flux radiant, le type de matériau et la quantité d'humidité présente. Celle-ci peut avoir deux types de comportements, *i.e.* le changement de phase permet un effet rafraîchissant par sa nature endothermique, ou les modifications des propriétés thermiques du matériau diminuent le niveau de protection. La conception du vêtement de protection est un compromis entre le niveau de protection et le niveau de

confort. Les propriétés de gestion d'humidité sont primordiales pour le confort thermique et le maintien des performances du porteur, et ce pour tous les domaines d'utilisation.

Le matériau développé dans le cadre de cette thèse doit donc répondre à certaines spécificités telles que diffuser l'humidité pour évacuer rapidement l'humidité générée par des taux de transpiration de 1,5 L/h par la création d'un gradient de pression à la vapeur d'eau. L'humidité peut être absorbée ou transférée vers l'extérieur. Le matériau doit s'adapter à son environnement et répondre à des stimuli comme la température et/ou l'humidité pour une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée. Ceci est possible par l'utilisation de matériaux thermo- et/ou hygro-sensibles. L'état de l'art présenté ci-avant a permis de mettre en évidence une température critique d'environ 70°C à laquelle l'humidité s'évapore et peut causer des brûlures à la vapeur. Pour améliorer le confort de l'utilisateur, le matériau devrait répondre à une température aux environs de 40-50°C. Le matériau doit empêcher le retour de vapeur vers la peau soit par un stockage de l'humidité soit par un système de fermeture. La réponse du matériau doit être réversible pour une utilisation répétée. Pour améliorer le confort thermique, le matériau doit être placé au plus proche de la peau, sous la veste de protection pour gérer au mieux l'humidité. L'utilisation de matériaux biocompatibles semble judicieux. Le matériau doit répondre aux spécificités textiles telles que le porter, le design, la confection, les cycles de lavage, le confort, *etc.*

Deuxième partie

**LES MEMBRANES  
POLYURÉTHANES  
THERMOSENSIBLES**

# Chapitre 4

## L'état de l'art

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>4.1 La thermo-osmose</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>4.2 Les hydrogels</b> . . . . .	<b>53</b>
<b>4.3 Les polymères à mémoire de forme</b> . . . . .	<b>55</b>
<b>4.4 Les polyuréthanes</b> . . . . .	<b>57</b>
4.4.1 Les généralités . . . . .	57
4.4.2 Les copolymères . . . . .	58
4.4.3 Les dispersions aqueuses de polyuréthanes . . . . .	60
4.4.4 Les propriétés des polyuréthanes . . . . .	61
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>62</b>

---

### Introduction

L'humidité est une problématique à considérer pour la protection thermique car elle modifie les propriétés thermiques de la veste de protection, elle favorise le stockage de l'énergie thermique dans le vêtement et elle peut engendrer des brûlures. Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer sa gestion et sa diffusion pour induire un rafraîchissement (amélioration du confort et des performances du porteur) mais aussi d'empêcher sa condensation sur la peau (sécurité du porteur).

Le matériau permettant d'améliorer les propriétés de gestion de l'humidité pour de telles applications doit satisfaire de nombreuses spécifications. Il doit diffuser l'humidité en réponse à un changement de la température et/ou de l'humidité, et limiter le retour de

vapeur vers la peau par un processus répétable et adaptable à la confection, tout en respectant les normes concernant la toxicité (Table 4.1). L'objectif principal est de réguler les caractéristiques du microclimat, *i.e.* sa température et son humidité relative, pour améliorer le confort thermique en conditions chaudes et/ou lors d'un effort. Les matériaux thermosensibles répondent à un changement de température de l'environnement par des modifications de leur conformation, et peuvent présenter une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée. Différents mécanismes et matériaux répondent à un changement de température tels que la thermo-osmose, les polymères à mémoire de forme, les hydrogels et les copolymères segmentés.

Tableau 4.1 – Cahier des charges du matériau à développer pour améliorer la diffusion d'humidité.

Spécifications	Propriétés du matériau	Précisions
Diffuser l'humidité	Absorber l'eau liquide Laisser passer la vapeur	Taux de transpiration = 1,5L/h Gradient de pression à la vapeur $\Delta P_v$
Réagir à un stimulus (T et/ou HR)	Perméabilité contrôlée	Thermo- et/ou hygro-sensible (T critique=70 ° C)
Empêcher le retour de vapeur	Stockage humidité Fermeture du matériau	Formation de clapets
Répétabilité/Réversibilité	Temps d'intervention	Dépend intensité transferts thermiques
Toxicité/Biocompatibilité Porter	Lavage Couche proche de la peau Tenue mécanique Mouvements  Design  Epaisseur	Matériaux biocompatibles Renfort textile Compression/Relargage humidité Couche entière ou parties de la veste Atteinte des performances

## 4.1 La thermo-osmose

« L'osmose ou la pression osmotique correspond au mouvement de solvant qui se produit entre deux solutions d'inégales concentrations au travers d'une membrane hémiperméable qui ne laisse passer que le solvant et non les solutés » (Universalis). La transpiration des plantes se fait par pression osmotique ; elle intervient au niveau des stomates qui s'ouvrent et se ferment selon le taux d'humidité. La membrane Stomatex™ est basée sur ce principe. Les principales applications sont le traitement des eaux par osmose inverse permettant de purifier l'eau (Figure 4.1), comme la désalinisation de l'eau de mer (Geise et al., 2010),

ou la fabrication de piles à combustible (Villaluenga et al., 2006).

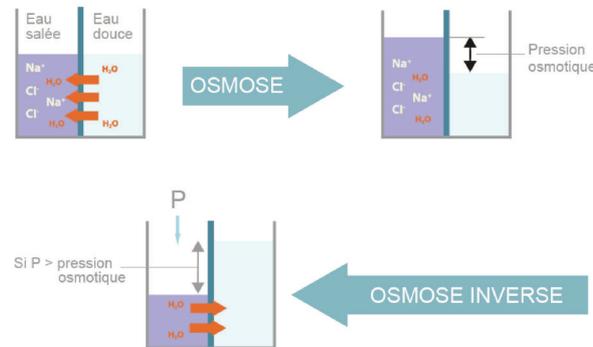


Fig. 4.1 – Schéma du principe de l'osmose (Connaissance des énergies).

Lorsqu'un gradient de température est appliqué à des solutions électrolytiques de chaque côté d'une membrane, il se crée un potentiel électrostatique et un flux osmotique apparaît à travers la membrane. Le potentiel thermique de la membrane correspond à la différence de température des solutions à la surface des deux côtés de la membrane. Le flux osmotique est mesuré par l'intermédiaire d'un capillaire. La membrane est placée entre deux chambres contenant les solutions électrolytiques à différentes températures. La chambre supérieure chaude et la chambre inférieure froide sont reliées à un capillaire, où un ménisque se déplace selon les flux. Le flux de volume lors de la thermo-osmose est proportionnel au gradient de température (Equation 4.1).

$$-J_v = D \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

Où  $J_v$  est le flux osmotique ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de thermo-osmose ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\Delta T$  le gradient de température entre les deux solutions (K). Si la thermo-osmose se fait du côté froid vers le côté chaud alors  $J_v$  est positif et  $D$  est négatif.

Le coefficient de thermo-osmose évolue en fonction de la température moyenne des deux solutions et de leurs concentrations en électrolytes (Tasaka, 1986; Tasaka and Futamura, 1986; Tasaka et al., 1984). En général, pour les membranes faiblement ou non chargées en ions, la thermo-osmose dans des solutions aqueuses se fait du côté chaud vers le côté froid, et inversement pour les membranes chargées (Tasaka, 1986; Tasaka and Futamura, 1986; Tasaka et al., 1990). Les membranes dites « chargées » possèdent des groupements ou des fonctions à échange d'ions, comme les polymères sulfonés. La direction du flux lors de la thermo-osmose évolue avec la température moyenne des deux solutions, la taille des

pores de la membrane et le type de solvant (Tasaka, 1986; Tasaka and Futamura, 1986). Le gradient de température de chaque côté de la membrane  $\Delta T$  est différent de celui des solutions  $\Delta T_b$ . La différence de température pour une membrane chargée correspond au potentiel thermique de la membrane  $\Delta T/\Delta T_b$ . Celui-ci ne peut pas être mesuré pendant la thermo-osmose (Tasaka and Futamura, 1986; Tasaka et al., 1984, 1990).  $\Delta T$  et  $\Delta T_b$  suivent une relation linéaire. Dans l'eau,  $\Delta T/\Delta T_b = 0,70$  pour toutes les membranes à base de polymère, indépendamment de l'épaisseur ou de leur nature chimique (Tasaka et al., 1990). Le flux de volume est guidé par le gradient de température et la pression osmotique de la membrane (Dariel and Kedem, 1975).

Différentes études ont été menées pour comprendre le rôle de la thermo-osmose pour différentes membranes dans différentes solutions. Tasaka et Futamura ont testé deux membranes, l'une chargée et l'autre non, dans des solutions de chlorure de potassium (KCl) (Tasaka and Futamura, 1986). Lorsque la concentration des solutions augmente, la présence de charges augmente la valeur de  $D$ . Pour les deux membranes,  $D$  augmente avec la température, de même que  $J_v$ , ce qui est lié à une meilleure fluidité des solutions.

Dariel et Kedem ont mesuré le flux thermo-osmotique de l'eau à travers une membrane d'acétate de cellulose (Dariel and Kedem, 1975). Un changement très faible de la concentration en eau dans la membrane est observé. Pour l'eau pure, la thermo-osmose se fait du côté chaud vers le côté froid. Par contre, l'ajout d'électrolytes dans le compartiment chaud modifie le sens du flux, *i.e.* il se fait vers le côté froid pour une faible concentration électrolytique, mais lorsque celle-ci augmente, le flux diminue jusqu'à changer de direction (du froid vers le chaud).

Tasaka *et al.* ont étudié la thermo-osmose dans une membrane à échange d'anions dans différents électrolytes (Tasaka et al., 1984). La direction de la thermo-osmose se fait du froid vers le chaud, comme pour les membranes à échange de cations. Dans des solutions aqueuses de KCl, la thermo-osmose se fait du côté froid vers le côté chaud et cette dépendance peut varier selon le type d'ions. La thermo-osmose apparaît à partir d'une certaine différence de température entre les deux solutions, environ 5°K. Plus la concentration en électrolytes est importante, plus le gradient de température nécessaire au flux osmotique est faible. Les ions dans la membrane ont tendance à se concentrer dans les régions à potentiel électrique élevé (charges fixées).

Il y a un flux de volume s'il y a une différence de concentration des solutions, mais il n'est

pas proportionnel à la pression osmotique s'il y a des charges fixées. Le potentiel thermique de la membrane est toujours positif du côté chaud pour les membranes à échange de cations et négatif pour les membranes à échange d'anions (Tasaka, 1986).

La thermo-osmose augmente avec la différence de température. Le coefficient de thermo-osmose diminue avec l'élévation de la quantité d'eau dans la membrane. Quand la température augmente, la pression à la vapeur fait de même et la viscosité diminue, favorisant ainsi le flux (Tasaka et al., 1990).

Le transport de gaz à travers une membrane peut aussi faire intervenir la thermo-osmose (Rastogi and Rai, 1980). La différence de pression se produit lorsqu'un gradient de température apparaît à travers la membrane poreuse dont les pores ont un diamètre équivalent à ce qui traverse la membrane.

## 4.2 Les hydrogels

Les hydrogels thermosensibles augmentent ou diminuent leur degré de gonflement sous l'action de la température tout en maintenant leur forme. Ce sont des réseaux polymères avec des liaisons physiques ou chimiques renfermant une quantité d'eau. Le volume d'eau absorbé varie selon les groupements hydrophiles présents sur les chaînes carbonées, et la résistance à la dissolution est assurée par les nœuds de réticulation. Dans le réseau, il y a coexistence de groupements hydrophiles et hydrophobes (Liu and Hu, 2005; Meng and Hu, 2010; Petrusic, 2011). Ce type de matériau est utilisé pour des applications biomédicales comme la libération de médicament et le traitement de brûlures, par le choix de polymères biocompatibles.

Les hydrogels sont caractérisés par une température critique inférieure de dissolution (LCST). Au-dessous de cette température, ils sont solubles et deviennent insolubles au-dessus, ce qui est lié à l'augmentation des interactions hydrophobes. A faible température, ce sont les liaisons hydrogènes entre les segments hydrophiles et les molécules d'eau qui prédominent. Au-dessus de cette température, les interactions hydrophobes deviennent plus fortes, les liaisons hydrogènes s'affaiblissent, ce qui conduit à la réduction des hydrogels et à la libération de l'eau contenue (Jean-Francois, 2004) (Figure 4.2). Petrusic a étudié leurs propriétés et s'appuie sur le (poly(N-isopropylacrylamide)) (PNIPAAm) pour une application de diffusion contrôlée de médicaments (Petrusic, 2011). Le comportement au gonflement est affecté par le degré de réticulation. Si ce dernier est élevé, le degré

de gonflement est faible. Les hydrogels thermosensibles répondent par une transition réversible caractérisée par la température de changement de phase volumique (VPTT) au changement de température. Leur gonflement est accentué sous pression et possèdent de faibles propriétés mécaniques.

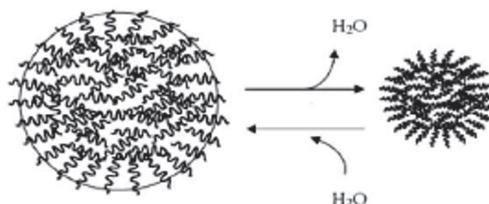


Fig. 4.2 – Schéma de gonflement et de réduction d'un hydrogel (Igor et Mattiasson (2008) cité dans (Nafti, 2008)).

Wandera *et al.* ont présenté tous les procédés d'obtention des membranes thermosensibles réalisées à partir d'hydrogels (Wandera et al., 2010). Ils décrivent aussi le processus de changement de phase de ces membranes en réponse au stimulus; les membranes peuvent être homogènes ou hétérogènes, non poreuses (pervaporation), macroporeuses (microfiltration) ou microporeuses (ultrafiltration). Les membranes poreuses sont rendues « sensibles » par greffage d'un polymère susceptible de répondre aux changements de l'environnement, ce qui induit des modifications dans la membrane. Des groupements sensibles peuvent être ajoutés dans une membrane non poreuse lors de sa synthèse. Ces groupements modifient le degré de gonflement et les propriétés de la membrane (changement au niveau de la perméabilité, de la sélectivité, de l'absorption, du relargage, de l'auto-nettoyage, etc). La réponse au stimulus se fait à deux échelles différentes, *i.e.* des changements au niveau microscopique dans la conformation des chaînes polymères se traduisent au niveau macroscopique dans la modification des propriétés de la membrane. Il existe différents stimuli. La plupart des mécanismes de réponse sont basés sur les variations d'énergie de surface, d'entropie et d'interactions entre les segments. Une réorganisation des chaînes se produit pour obtenir une énergie libre la plus faible possible. Par exemple, la réponse à la température du PNIPAAm, décrit dans plusieurs articles (Crespy and Rossi, 2007; Glampedaki et al., 2011; Huang et al., 2008; Liu and Hu, 2005; Petrusic, 2011; Wandera et al., 2010), se traduit par sa solubilisation dans l'eau à  $T < LCST$ , et se réduit à  $T > LCST$ .

Différentes études ont été menées sur les hydrogels et principalement sur le PNIPAAm et le chitosan. Glampedaki *et al.* ont fonctionnalisé un polyamide 6,6 avec un hydrogel à base de chitosan contenant des microparticules de PNIPAAm pour le rendre hydrophile

(Glampedaki et al., 2011). L'incorporation du PNIPAAm thermosensible dans le chitosan améliore la réponse aux changements de température par la création de micro-cavités pour le passage de l'eau et la régulation de l'absorption d'eau du polyamide fonctionnalisé. Lorsque ces microparticules atteignent les 40°C, elles se contractent et les cavités résultantes permettent une meilleure diffusion de l'humidité. L'augmentation de la quantité des groupements amines apportés par le chitosan, des groupements amides et carboxyles par le PNIPAAm accroît la quantité de centres hydrophiles (qui deviennent hydrophobes au dessus de la LCST) et favorise la diffusion (réduction des particules au-dessus de la LCST).

Huang *et al.* ont étudié une membrane de polyuréthane à mémoire de forme contenant des microparticules d'hydrogels (Huang et al., 2008). Les deux matériaux présentés ont une température de transition du même ordre de grandeur. Le mécanisme se fait en deux étapes. Au-dessous de la LCST, les particules d'hydrogel sont gonflées et la membrane présente une faible perméabilité à la vapeur d'eau. Au-dessus, les particules se dégonflent, permettant le passage de la vapeur. Le passage au-dessus de la LCST induit une différence dans la taille des microparticules d'un facteur 10. Ce changement de taille des particules correspond à la première étape. La perméabilité du polyuréthane augmente avec la température par la fusion des segments souples, ce qui accroît la mobilité des chaînes et le volume libre, favorisant le passage de la vapeur, lors de la seconde étape. A ce stade, les particules d'hydrogel dégonflent d'où une forte augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau.

### 4.3 Les polymères à mémoire de forme

Un polymère à mémoire de forme (SMP) est composé de segments rigides et de segments souples. Ces derniers confèrent l'élasticité nécessaire au changement de forme (Figure 4.3), alors que les segments rigides modifient la raideur du polymère en réponse à un stimulus. Lorsque le matériau est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  du segment rigide, celui-ci s'assouplit et peut être déformé. La résistance du matériau se fait alors par le segment souple. Après refroidissement, le segment rigide se rigidifie et le segment souple s'adapte à cette déformation pour prendre une forme temporaire. En chauffant de nouveau au-dessus de la  $T_g$  du segment rigide, le matériau recouvre sa forme originale (Sun et al., 2012). Les contraintes mécaniques lors de la déformation à température inférieure à la  $T_g$  sont absorbées par les segments souples sous forme d'énergie mécanique. Le matériau revient ensuite dans sa forme initiale en libérant cette énergie lorsque la température est supérieure à la  $T_g$  (Hu, 2007a).

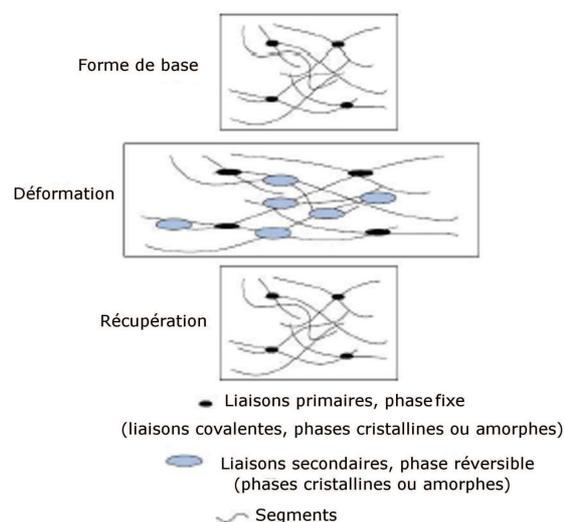


Fig. 4.3 – Cycle de changement de forme d'un SMP (Blesa Gonzalez, 2011).

Les applications des SMP sont variées, *e.g.* perméabilité à l'humidité (membrane), imperméabilité à la pluie (enduction), sutures (le nœud se fait lui-même), perméabilité à la vapeur (copolymères à blocs segmentés). La cristallinité du matériau confère ses propriétés physiques, mais évolue lors de la transformation (Hu, 2007a).

La perméabilité à la vapeur est principalement liée au volume libre du polymère par lequel les molécules traversent la membrane. Ce volume libre correspond à l'ensemble des « pores » entre les chaînes macromoléculaires. Plus ce volume libre est important, plus le passage des molécules d'eau est facilité. Le volume libre du polymère peut être augmenté par la flexibilité, ou la mobilité, des chaînes macromoléculaires qui se produit lors de la fusion du segment souple (Chen et al., 2007; Hu, 2007a; Huang et al., 2008). Ce phénomène correspond à une transition de phase. L'augmentation de la quantité de segments souples dans le polymère à mémoire de forme accroît la flexibilité des chaînes et le volume libre, et par conséquent la perméabilité à la vapeur. Un inconvénient des polymères à mémoire de forme est leur irréversibilité. Le matériau ne recouvre pas sa forme temporaire lors d'un refroidissement, il est nécessaire de lui appliquer une nouvelle déformation (Meng and Hu, 2010).

Le polyuréthane apparaît être un matériau de choix pour la réalisation des SMP au regard de la perméabilité à la vapeur d'eau (Chen et al., 2007; Hu, 2007b; Hu and Mondal, 2006b; Lin et al., 2007).

## 4.4 Les polyuréthanes

### 4.4.1 Les généralités

La fonction uréthane (Figure 4.4), ou carbamate, a été découverte en 1849 par le français Charles Adolphe Wurtz (Figure 4.5(a)) lorsque celui-ci a fait réagir des isocyanates avec des alcools.

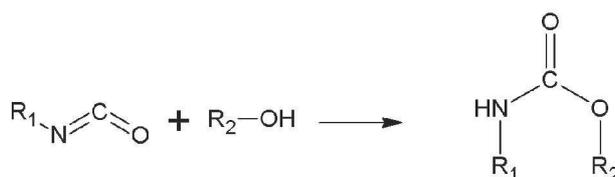


Fig. 4.4 – La fonction uréthane.

A partir de 1937, suite aux travaux de l'allemand Otto Bayer (Figure 4.5(b)), la chimie des polyuréthanes s'est développée. L'intérêt pour ce nouveau matériau n'a fait que croître avec notamment la commercialisation des mousses polyuréthanes en 1954. En effet, en présence d'eau, la réaction dégage du dioxyde de carbone formant des mousses.



(a) Charles Adolphe Wurtz



(b) Otto Bayer

Fig. 4.5 – Les deux principales personnalités ayant découvert et développé la chimie des polyuréthanes.

En présence d'un alcool, un isocyanate forme un uréthane, alors qu'avec une amine, il forme un urée. Les isocyanates réagissent avec un grand nombre de fonctions chimiques, altérant la cinétique de la réaction principale. Avec les uréthanes et les urées formés, les isocyanates produisent respectivement des allophanates et des biurets. Avec des carboxyles, du dioxyde de carbone se dégage, et en présence d'eau se forment des amines.

Les isocyanates peuvent également réagir sur eux-mêmes. Pour limiter ces réactions secondaires, l'atmosphère inerte et l'utilisation d'isocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques moins sensibles à l'humidité sont préconisées.

#### 4.4.2 Les copolymères

Les copolymères à blocs sont composés de longues séquences d'unités similaires liées à d'autres séquences alternées d'unités différentes. L'incompatibilité chimique des blocs induit une micro-séparation de phase qui résulte en une structure séquencée ou alternée. Les blocs sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Selon la fraction molaire de chaque composant, la morphologie diffère, *i.e.* une phase continue et une phase dispersée. Dans le cas d'un copolymère à deux composants, lorsque la fraction molaire de l'un est supérieure à 0,5, il représente la phase continue dans laquelle se disperse le second.

Une incompatibilité chimique entre deux éléments se traduit par une séparation de phase. Celle-ci peut se faire suivant deux mécanismes. Le premier correspond à la micro-séparation de phase qui se produit lorsque deux composants incompatibles sont liés chimiquement (liaisons covalentes), comme dans le cas des copolymères. Le second mécanisme apparaît entre deux éléments incompatibles non liés chimiquement sous forme d'une macro-séparation de phase, comme dans le cas d'un mélange de polymères non miscibles. Dans tous les cas, la séparation de phase induit la formation de régions riches en composant.

Les copolymères dit segmentés ont également une structure alternée. Ils diffèrent des copolymères à blocs par leur longueur des segments, *i.e.* 400 - 6 000 g.mol<sup>-1</sup> pour les premiers et 10 000 - 100 000 g.mol<sup>-1</sup> pour les seconds (Klinedinst, 2011). Les élastomères thermoplastiques sont une sous-catégorie des copolymères, dans laquelle se retrouvent notamment les polyuréthanes thermoplastiques. Ces derniers sont composés de segments rigides (SR) et de segments souples (SS) dont l'incompatibilité chimique induit une micro-séparation de phase. Des domaines riches en segments souples et des domaines riches en segments rigides se forment.

La synthèse de polyuréthane est réalisée selon le procédé de polymérisation par étapes (Long and Turner, 2000). Le procédé en deux étapes qui fait intervenir la formation d'un prépolymère est le plus utilisé car les matériaux obtenus ont de meilleures propriétés mécaniques (Klinedinst, 2011).

La micro-séparation de phase dans les copolymères segmentés est difficile à quantifier.

La présence d'interactions dans le copolymère complexifie sa structure, et particulièrement les liaisons hydrogène. Ces liaisons se forment entre les fonctions carbonyles et les fonctions amines du copolymère. Elles favorisent ou non la micro-séparation de phase et impactent les propriétés finales du matériau.

Plusieurs études ont été menées pour comprendre l'influence des segments souples et des segments rigides sur la micro-séparation de phase des polyuréthanes segmentés. Mondal et Hu ont observé que l'ajout de segments hydrophiles (polyéthylène glycol PEG) dans le copolymère influence ses propriétés, *i.e.* les liaisons hydrogène sont fortes avec une faible quantité de PEG (5-10%) alors qu'avec 15% de PEG elles se rompent et favorisent l'interpénétration des chaînes (Mondal and Hu, 2006). Les segments souples du copolymère contenant 15% de PEG sont plus cristallins que ceux contenant de faibles quantités. Les auteurs ont conclu que la cristallisation des segments souples empêche la solubilisation des segments rigides dans les domaines souples, ce qui induit la séparation de phase.

Ji *et al.* ont synthétisé des polyuréthanes à mémoire de forme avec des segments souples cristallins et différentes quantités de segments rigides. Ils ont observé que l'obtention de domaines rigides est réalisée pour une quantité de segments rigides supérieure à 15% en masse (Ji et al., 2007). Les interactions entre les segments rigides apparaissent pour des quantités supérieures à 40% en masse. L'augmentation de la quantité de segments rigides limite la cristallisation des segments souples et augmente le nombre et la taille des domaines rigides.

Ji *et al.* ont montré que l'augmentation de la longueur des segments souples favorise leur cristallisation, et celle de la longueur des segments rigides accroît le nombre de liaisons hydrogène (Ji et al., 2011). Ils ont également observé que l'augmentation de la quantité de segments rigides augmente le nombre des liaisons hydrogène et la densité de réticulation physique.

Généralement, les segments souples utilisés dans les copolymères sont amorphes et ont un caractère élastomère à température ambiante (Holden, 2000). La cristallisation des segments souples apporte de meilleures performances mécaniques au matériau lors de sa déformation (Korley et al., 2006).

### 4.4.3 Les dispersions aqueuses de polyuréthanes

Les polyuréthanes résultent de la polycondensation de diisocyanates et de polyols (monomères bifonctionnels). Pour améliorer leur mise en oeuvre, une dispersion dans l'eau est nécessaire. De tels polymères sont hydrophobes et très réactifs en présence d'eau (réactions secondaires). L'ajout d'émulsifiant favorise leur dispersion.

Pour des raisons écologiques, environnementales et toxicologiques, l'utilisation de solvants organiques doit être restreinte voire même proscrite. Les polyuréthanes peuvent être synthétisés en masse mais leur viscosité très élevée rend leur application difficile. C'est pourquoi l'utilisation des dispersions aqueuses de polyuréthane se développe.

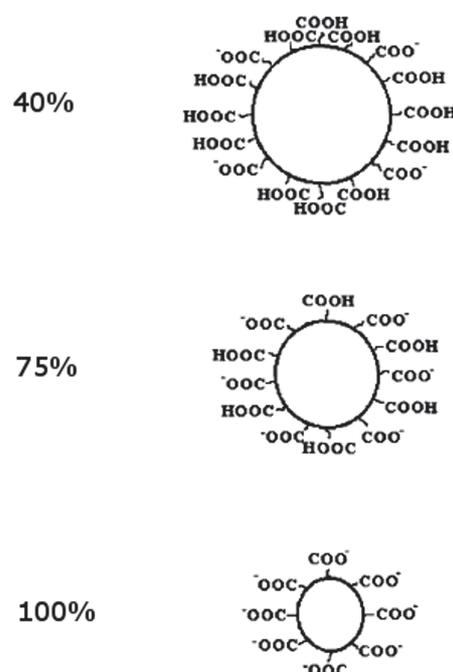


Fig. 4.6 – La taille des particules suivant le degré de neutralisation (Son et al., 1998).

La réalisation d'une dispersion aqueuse de polyuréthane (PUD) se déroule en trois étapes, *i.e.* la formation d'un prépolymère, sa dispersion dans l'eau et l'allongement des chaînes. Le prépolymère est formé à partir de la réaction entre le diisocyanate et le polyol sous atmosphère inerte pour limiter les réactions secondaires liées à la présence d'humidité. Le produit obtenu est très visqueux, et l'ajout d'un émulsifiant est nécessaire pour faciliter sa dispersion dans l'eau. Sous agitation contrôlée, le prépolymère se disperse en gouttelettes. Enfin, l'allongeur de chaînes est ajouté pour augmenter la masse molaire du polymère. Il existe différents procédés de synthèse tels que le procédé en voie solvant dans lequel le prépolymère est formé dans l'acétone pour un meilleur contrôle de sa viscosité, ce qui

nécessite l'évaporation du solvant suite à la dispersion ; et le procédé en masse.

La quantité de polymère dans l'eau, ou matière sèche, varie de 30% à 60% selon les propriétés visées. Plus la quantité augmente, plus le produit final est souple. Le diamètre moyen des particules des dispersions aqueuses de polyuréthane est généralement inférieur à  $1\ \mu\text{m}$ , pour améliorer la stabilité de la dispersion. Plusieurs paramètres influent sur la taille des particules tels que l'agitation, et le degré de neutralisation des motifs ionisables sur la chaîne polymère qui correspond au ratio molaire entre le dispersant et le neutralisant. L'augmentation de ce dernier paramètre diminue la taille des particules formées (Figure 4.6).

#### 4.4.4 Les propriétés des polyuréthanes

##### 4.4.4.1 Les propriétés mécaniques et thermiques

Les propriétés des polyuréthanes sont liées à leur structure chimique pour couvrir une large gamme d'applications. Lorsqu'ils possèdent des chaînes courtes, le système est rigide alors qu'il est flexible en étant constitué de chaînes longues (Blesa Gonzalez, 2011). Chaque phase possède sa propre température de transition vitreuse ( $T_g$ ) si amorphe ou sa propre température de fusion ( $T_f$ ) si cristallin. Les propriétés physiques du matériau dépendent de sa température d'utilisation et des différentes transitions de phase (Holden, 2000). Au-dessous de la température de transition des segments souples ( $T_{\text{TrSS}}$ ), le polyuréthane est solide alors qu'il présente un caractère élastique au-dessus. Au-dessus de la température de transition des segments rigides ( $T_{\text{TrSR}}$ ), le matériau a les propriétés d'un liquide viscoélastique (Figure 4.7).

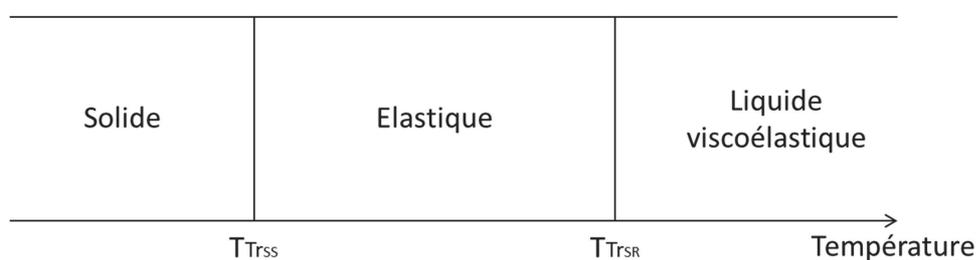


Fig. 4.7 – Les propriétés physiques des polyuréthanes en fonction de la température.

La rigidité du matériau dépend du ratio SR/SS, *i.e.* une augmentation des segments rigides améliore les propriétés mécaniques du matériau. Avec un ratio inférieur à 1, les segments rigides sont dispersés dans les domaines souples (phase continue), alors qu'avec

un ratio supérieur à 1, ce sont les domaines rigides qui forment la phase continue.

#### 4.4.4.2 La perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des gaz peuvent traverser les zones de segments souples dans une membrane de polyuréthane et leur diffusion augmente avec le type, la quantité et la masse moléculaire des segments souples, la fusion de la partie cristalline des segments souples, le volume libre et la longueur et la quantité des motifs hydrophiles (Hu, 2007b). Le polyuréthane est un matériau qui possède une large gamme de propriétés lui permettant de répondre à différents cahiers des charges. La chaîne principale du polyuréthane est composée de segments souples, apportés par les polyols à longues chaînes (une masse molaire de l'ordre de quelques milliers) conférant des propriétés élastiques, et de segments rigides, apportés par le diisocyanate et les diols à chaînes courtes (une masse molaire de l'ordre de quelques centaines) (Lin et al., 2007).

Plusieurs études ont été réalisées sur les polyuréthanes à mémoire de forme. Chen *et al.* ont élaboré deux membranes à base de deux polyols différents (Chen et al., 2007). Plus le polyol présente des segments souples organisés, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est élevée. Lin *et al.* ont étudié l'ajout de motifs hydrophiles aux segments souples (Lin et al., 2007). Leurs résultats mettent en avant l'augmentation de la perméabilité à la vapeur avec l'augmentation de l'hydrophilie des segments souples. Cependant, les propriétés mécaniques de la membrane, telles que la température de transition et le module élastique, diminuent. Jeong *et al.* ont étudié l'ajout de segments hydrophiles (PEG ou acide diméthylol propionique DMPA) et ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau est plus élevée au-dessus de la température de transition pour les polyuréthanes contenant le DMPA neutralisé avec une amine tertiaire que ceux contenant simplement le DMPA (Jeong et al., 2000).

## Conclusion

La thermo-osmose correspond à un transfert de masse à travers une membrane lorsqu'il y a un gradient de température entre deux solutions électrolytiques contenant les mêmes espèces à la même concentration. Cela suppose qu'il y a de l'eau de chaque côté du matériau. La thermo-osmose induit un échange de liquide, de gaz ou d'ions à travers une membrane jusqu'à l'équilibre. La thermo-osmose ne semble donc pas répondre aux contraintes et objectifs de notre projet. Les hydrogels sont des matériaux intéressants car ils peuvent être d'origine naturelle et biocompatibles mais leur faible tenue mécanique

---

rend leur mise en oeuvre pour une application textile difficile. Le polyuréthane semble être un bon candidat pour améliorer la perméabilité à la vapeur d'une membrane. Selon les conditions de synthèse, il est possible d'obtenir un matériau répondant à la gamme de température souhaitée pour les applications EPI.

# Chapitre 5

## Les matériaux et techniques expérimentales

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>64</b>
<b>5.1 Les choix des produits de synthèse</b> . . . . .	<b>65</b>
5.1.1 Le solvant . . . . .	65
5.1.2 L'isocyanate . . . . .	65
5.1.3 Les polyols . . . . .	66
5.1.4 L'allongeur de chaînes . . . . .	67
5.1.5 Les autres produits de synthèse . . . . .	68
<b>5.2 L'établissement du protocole de synthèse</b> . . . . .	<b>69</b>
5.2.1 L'influence de l'ajout de l'allongeur de chaînes . . . . .	69
5.2.2 L'influence de la vitesse d'agitation . . . . .	70
5.2.3 L'influence de la méthode de dispersion . . . . .	71
5.2.4 Le protocole retenu . . . . .	71
<b>5.3 Les formulations</b> . . . . .	<b>73</b>
<b>5.4 Les techniques de caractérisation</b> . . . . .	<b>75</b>
5.4.1 Les propriétés thermiques . . . . .	75
5.4.2 Les propriétés physico-chimique . . . . .	75
5.4.3 Les propriétés mécaniques . . . . .	76
5.4.4 Le comportement aux transferts d'humidité . . . . .	76
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>77</b>

---

## Introduction

Les copolymères segmentés à base de polyuréthane sont susceptibles de fournir une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée à partir d'une température de transition, *i.e.* la  $T_g$  ou la  $T_f$  des segments souples selon leur nature respectivement amorphe ou cristalline. Pour satisfaire les réglementations environnementales actuelles, notre étude s'est portée sur la synthèse de dispersion aqueuse de polyuréthane avec la formation du prépolymère en masse, excluant l'utilisation de solvants organiques. Différentes formulations sont étudiées dans le but d'analyser l'influence du type de polyol utilisé, de sa longueur de chaînes et de la quantité de segments rigides sur les propriétés thermomécaniques et la perméabilité à la vapeur d'eau.

## 5.1 Les choix des produits de synthèse

### 5.1.1 Le solvant

Pour un meilleur respect de l'environnement et une réduction importante des composés organiques volatils (COVs), l'étude a été réalisée sans ajout de solvant organique. La synthèse est alors effectuée en masse, et le polymère est ensuite dispersé en milieu aqueux pour en faciliter sa mise en œuvre.

### 5.1.2 L'isocyanate

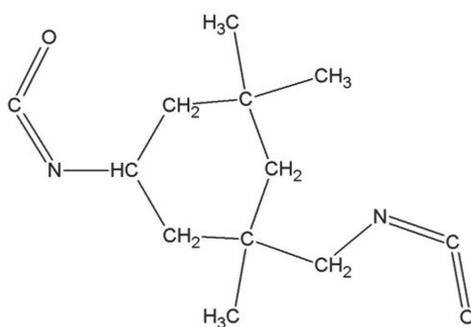


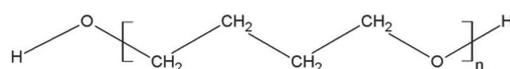
Fig. 5.1 – Formule de l'isophorone diisocyanate IPDI.

Les diisocyanates utilisés peuvent être soit aromatiques, tels que le toluène diisocyanate (TDI) et le méthylène diphenyl diisocyanate (MDI), soit aliphatiques, tels que l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI). Ces derniers ont l'avantage de présenter une bonne stabilité à la lumière (Madbouly and Otaigbe, 2009). Les

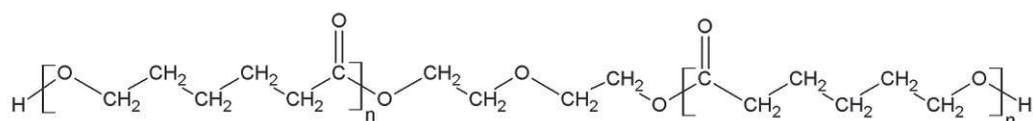
isocyanates de type aromatique sont très réactifs, ce qui peut rendre la dispersion dans l'eau plus difficile du fait des réactions secondaires.

Pour cette étude, le choix s'est orienté vers l'IPDI (Figure 5.1) car son état liquide à température ambiante facilite son incorporation lors de la synthèse. Cet isocyanate cycloaliphatique asymétrique permet de limiter les réactions secondaires avec l'eau lors de la dispersion du prépolymère et de diminuer la viscosité de ce dernier. De plus, l'utilisation de l'IPDI améliore les propriétés mécaniques du polymère et favorise sa dispersion en milieu aqueux (Durrieu, 2002; Keskin, 2008).

### 5.1.3 Les polyols



(a) POTM



(b) PCL

Fig. 5.2 – Formules du poly(oxy tétraméthylène) et du poly(caprolactone).

Les polyols peuvent être de type éther ou ester. Les propriétés mécaniques sont plus faibles avec les polyéthers qu'avec les polyesters. Les polyuréthanes basés sur les polyesters sont plus rigides et la forte interaction entre les chaînes favorise la cristallisation des segments souples. L'utilisation du polyéther symétrique (poly(oxy tétraméthylène)) (POTM) favorise la séparation de phase et la cristallisation des segments souples, ainsi que de bonnes

propriétés mécaniques avec un comportement de type élastomère (Durrieu, 2002).

Notre choix se porte sur le POTM, et sur un polyol de type ester, le poly(caprolactone diol) (PCL), pour l'obtention de polyuréthanes avec des segments souples mieux organisés (Chen et al., 2007), avec deux longueurs de chaîne, *i.e.* 1000 et 2000 g.mol<sup>-1</sup> (Figure 5.3). La température de fusion du POTM dépend de sa masse molaire, respectivement de 22 et 26°C pour 1000 et 2000 g.mol<sup>-1</sup> alors que les valeurs d'enthalpie de fusion sont les mêmes, *i.e.* 88 J.g<sup>-1</sup>. Le troisième polyol utilisé dans cette étude, le PCL à 2000 g.mol<sup>-1</sup> présente un double pic de fusion à 41 et 46°C pour une enthalpie de fusion de l'ordre de 73 J.g<sup>-1</sup>.

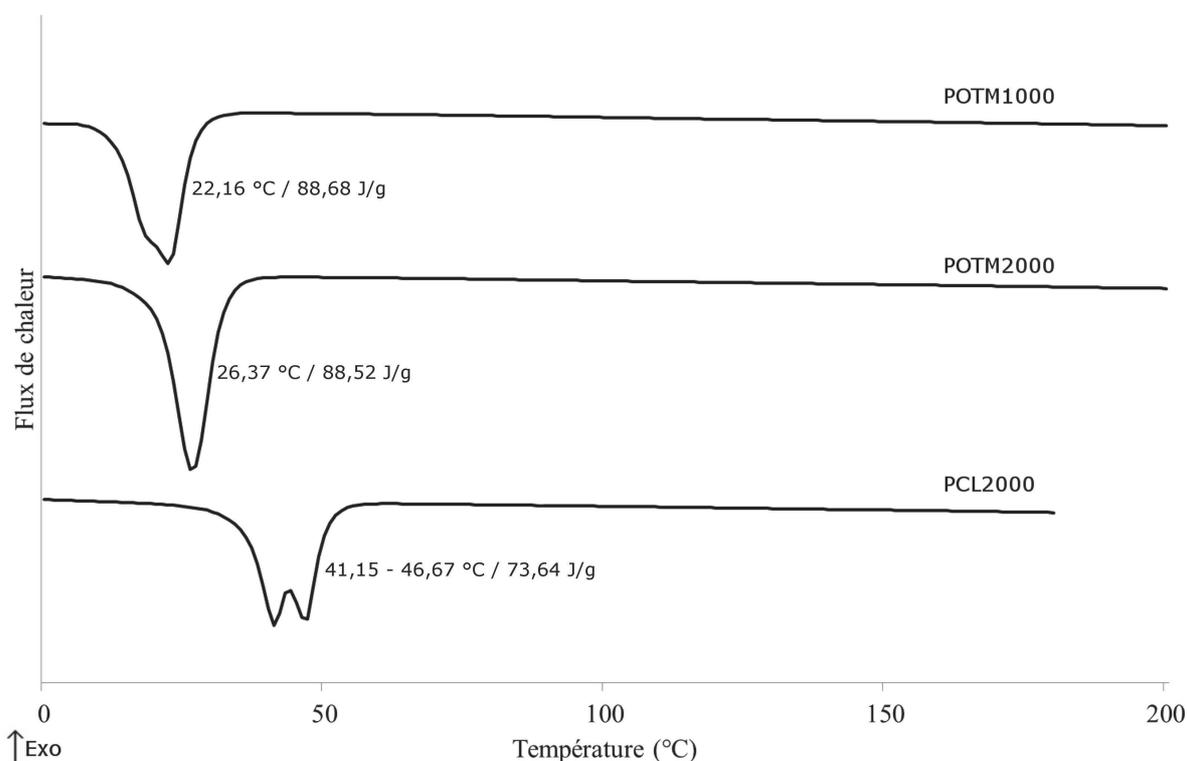
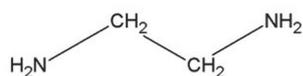


Fig. 5.3 – Thermogrammes des polyols purs effectués à 10°C.min<sup>-1</sup> sous azote, second cycle de chauffe.

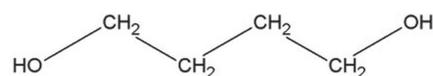
#### 5.1.4 L'allongeur de chaînes

Les allongeurs de chaînes augmentent la taille des domaines rigides et favorisent la micro-séparation de phase. Dans la synthèse de polyuréthanes segmentés, les allongeurs de chaînes les plus utilisés sont l'éthylène diamine (EDA) et le butanediol (BDO). Le premier forme des fonctions urées et le second des fonctions uréthanes en réagissant avec les fonctions isocyanates. Les polyols sont moins réactifs que les amines, et produisent des

matériaux moins rigides, aux propriétés mécaniques moins élevées. Cependant, ces dernières propriétés diminuent la perméabilité à la vapeur, d'où l'utilisation du BDO dans le cadre de cette étude. En outre, ce produit est moins nocif que l'EDA.



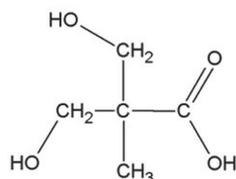
(a) EDA



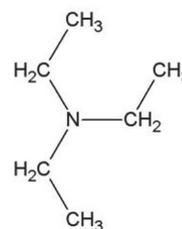
(b) BDO

Fig. 5.4 – Formules de l'éthylène diamine et du butanediol.

### 5.1.5 Les autres produits de synthèse



(a) DMPA



(b) TEA

Fig. 5.5 – Formules de l'acide diméthylol propionique et de la triéthylamine.

Les polyuréthanes sont de nature hydrophobe, il est possible de les rendre miscibles avec l'eau à l'aide d'un tensioactif ou d'un dispersant. Le premier forme une émulsion en réduisant l'énergie interfaciale entre les deux phases. Le second permet de fixer les particules de polymère dans l'eau par la formation d'une double couche électronique. La forte agitation requise à la mise en émulsion avec un tensioactif entraîne la formation de particules plus grossières (Madbouly and Otaigbe, 2009). Un émulsifiant interne ajoute un motif hydrophile dans la chaîne macromoléculaire. Le plus utilisé est l'acide diméthylol propionique (DMPA). La quantité optimale de DMPA est de 2 à 10% de la masse totale

du prépolymère (Anderle et al., 2003). La stabilisation de la dispersion est favorisée par la neutralisation des groupements ioniques du DMPA par la triéthylamine (TEA). Pour limiter toute réaction secondaire ou modification lors du post-traitement, l'IPDI résiduel et/ou les groupements isocyanates en fin de chaîne réagissent avec le méthanol (MeOH).

## 5.2 L'établissement du protocole de synthèse

L'obtention d'un polyuréthane se fait par la réaction entre un polyol et un diisocyanate, puis par l'ajout d'un allongeur de chaînes permettant d'augmenter la masse molaire du polymère formé. Pour faciliter la mise en oeuvre, ce polymère est dispersé dans l'eau afin d'obtenir une solution liquide et homogène. Par séchage, l'eau s'évapore résultant en la formation d'un film ou d'une membrane polyuréthane. La mise en place du protocole expérimental a nécessité une étude de l'influence de différents paramètres tels que la vitesse d'agitation, la méthode de dispersion et le stade d'ajout de l'allongeur de chaînes lors de nombreux essais de synthèses préliminaires.

### 5.2.1 L'influence de l'ajout de l'allongeur de chaînes

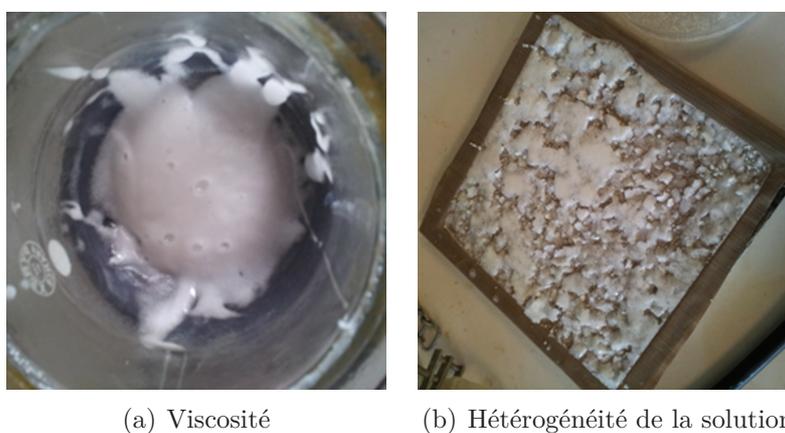


Fig. 5.6 – Ajout de l'allongeur de chaînes avant la dispersion.

Les essais ont été réalisés à partir du protocole de Chen *et al.* dans lequel le polymère est entièrement synthétisé avant sa dispersion dans l'eau (Chen et al., 2007). Le produit alors obtenu est visqueux, ce qui est lié à l'allongement des chaînes (Figure 5.6(a)). L'étape de dispersion est alors difficile (Figure 5.6(b)), puisque dans ce cas, les molécules d'eau ne peuvent s'insérer entre les chaînes de polymère pour former de fines particules dispersées. La dispersion doit donc être réalisée avant l'étape d'allongement des chaînes pour faciliter

la formation des particules de polymère dans l'eau.

### 5.2.2 L'influence de la vitesse d'agitation

L'agitation est un paramètre clé lors de la dispersion. Elle ne doit pas être ni trop lente pour permettre la dispersion ni trop rapide pour éviter aux particules de se déposer sur les parois du réacteur. De plus, les conditions d'ajout de l'allongeur de chaînes influent sur la qualité de la dispersion. Un ajout lent au goutte à goutte décrit dans certaines études provoque une augmentation importante de la viscosité de la solution, alors qu'un ajout rapide en « filet » de ce composé favorise la diffusion de ces molécules à proximité des sites réactifs.

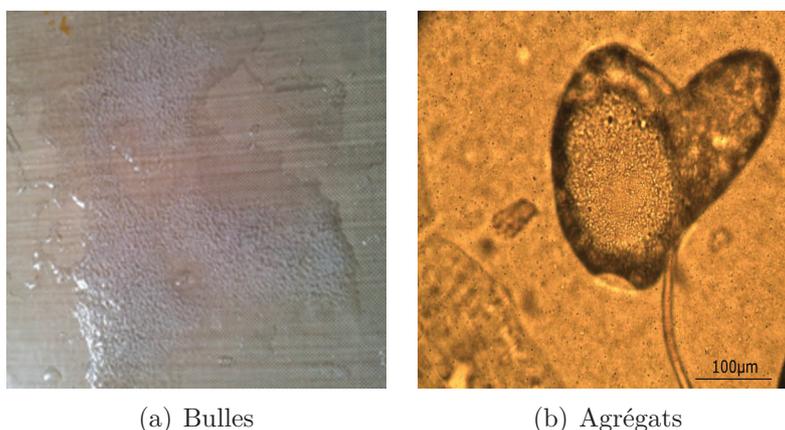


Fig. 5.7 – Apparition de bulles dans les films pour des vitesses d'agitation supérieures à 1000 tours.min<sup>-1</sup>.

Les films obtenus avec une forte vitesse d'agitation, *i.e.* supérieure à 1000 tours.min<sup>-1</sup>, présentent de nombreuses bulles, et ce indépendamment de la méthode de séchage, que ce soit dans une étuve sous vide ou à des températures de séchage plus élevées entre 80 et 120 °C (Figure 5.7(a)). Ce phénomène est amplifié avec une augmentation de l'épaisseur du film. Une étude au microscope révèle que la cause de ces bulles est liée à la formation d'agrégats de particules de polymère lors de la dispersion, qui renferment en leur sein de plus petites particules pour former une structure multinucléique (Figure 5.7(b)). Durant l'étape d'allongement des chaînes, l'écorce durcit et ces agglomérats persistent. Lors du séchage, la coalescence des petites particules emprisonnées vers la surface de l'agglomérat résulte en la formation d'une bulle. Il est nécessaire de diminuer la vitesse d'agitation de 1500 à 300 tours.min<sup>-1</sup> pour limiter la dépose du produit sur les parois du réacteur et la formation de ces agrégats.

### 5.2.3 L'influence de la méthode de dispersion

Lorsque la dispersion se fait avant l'allongement de chaînes, une inversion de phase se produit. Les solutions et les films obtenus sont hétérogènes, l'inversion de phase n'étant pas correctement maîtrisée. Pour pallier ce problème, la dispersion est réalisée de sorte que le polymère soit ajouté progressivement à l'eau, et non plus l'inverse (émulsion directe). De plus, la vitesse d'agitation est alors augmentée à  $500 \text{ tours.min}^{-1}$  pour faciliter la dispersion. Les solutions sont blanches, homogènes et plus stables. Les films sont transparents et nécessite un temps de séchage plus long de 36h (Figure 5.8).

De faibles variations dans la température, l'agitation, la façon d'ajouter les composants ainsi que l'ordre dans lesquels ils sont ajoutés et les conditions de synthèse altèrent la qualité de la dispersion et les propriétés physiques du polymère (Madbouly and Otaigbe, 2009).



Fig. 5.8 – Obtention de films transparents et homogènes par émulsion directe.

### 5.2.4 Le protocole retenu

La mise en place du protocole a nécessité 68 essais de synthèse préliminaires pour aboutir à la formulation finale décrite ci-après. La synthèse se déroule en 5 étapes successives :

1. formation du prépolymère par réaction entre le polyol et le diisocyanate en excès ;
2. introduction de motifs hydrophiles dans la chaîne du prépolymère par ajout d'un émulsifiant interne ;
3. dispersion dans l'eau et stabilisation des gouttelettes formées par ajout d'un neutralisant : une double couche électronique se crée (Figure 5.9) ;
4. allongement des chaînes de polymère (Figure 5.10) ;

5. neutralisation des groupements terminaux isocyanates résiduels par ajout de méthanol.

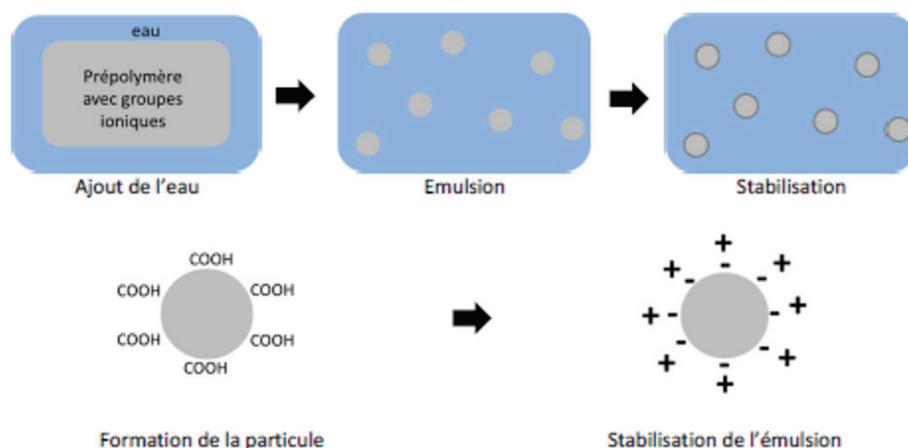


Fig. 5.9 – Dispersion et stabilisation.



Fig. 5.10 – Allongement des chaînes.

Le protocole de synthèse réalisé lors de notre étude reprend les quantités utilisées dans l'article de Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2007). Il est réalisé en cinq étapes (Figure 5.11). Des quantités de 20,0 à 27,3 g de polyol et de 4,3 à 8,7 g d'IPDI sont placées dans un réacteur de 250 mL muni d'une pâle d'agitation métallique (4 pâles croisées) sous atmosphère inerte. Le réacteur est fixé dans un bain thermostaté à 80°C. Le système réagit pendant une heure à 300 tours.min<sup>-1</sup>. Une quantité de 1,0 à 2,1 g de DMPA est ajoutée et la réaction se poursuit pendant une heure et dix minutes à 95°C. Pendant ce temps, une solution aqueuse contenant une quantité de TEA de 0,8 à 1,6 g avec 80% de la quantité d'eau nécessaire à la dispersion est préparée à 28°C. Lorsque le prépolymère est prêt, il est dispersé dans la solution aqueuse maintenue à 28°C pour limiter les réactions secondaires avec une agitation de 300 tours.min<sup>-1</sup>. Une solution aqueuse contenant de 0,2 à 0,4 g de BDO avec 15% de la quantité d'eau nécessaire à l'émulsion est immédiatement ajoutée au système, et l'agitation est progressivement augmentée à 500 tours.min<sup>-1</sup>. La réaction se poursuit pendant une heure et dix minutes. Une quantité de 0,3 à 0,6 g de méthanol est mélangée au restant d'eau puis ajouté au système. La réaction est arrêtée après trente minutes. Les solutions obtenues sont laiteuses et homogènes. Elles sont ensuite coulées

dans des moules d'acier ou de verre recouverts de papier Teflon™. Les films sèchent à température ambiante environ vingt-quatre heures, puis douze heures dans une étuve à 60°C.

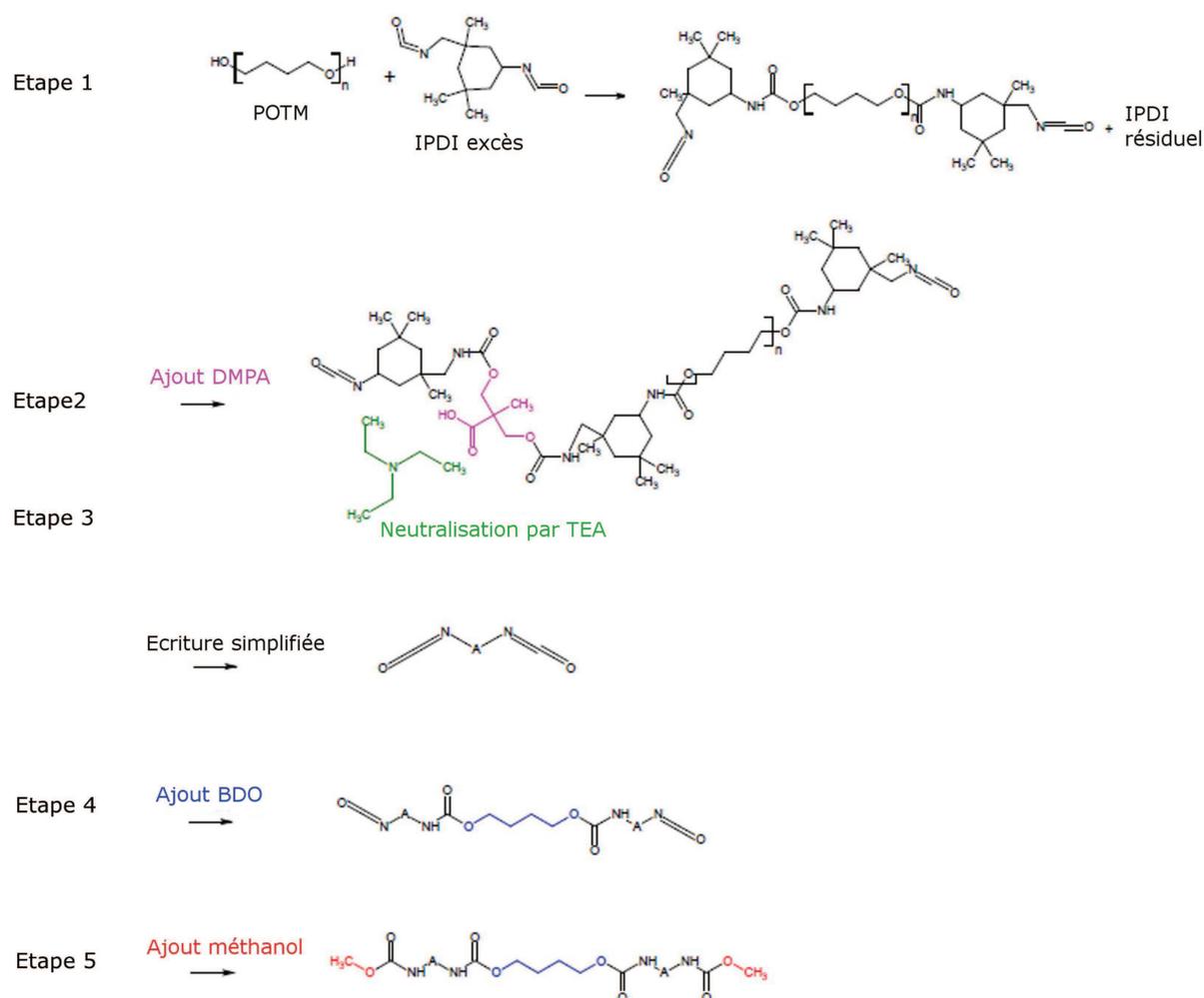


Fig. 5.11 – Schéma réactionnel de la synthèse des dispersions aqueuses de polyuréthane à partir du POTM.

### 5.3 Les formulations

Les différentes formulations sont répertoriées dans le tableau 5.1. Les synthèses sont nommées sous la forme X-polyol<sub>Y</sub> avec X la quantité de segments rigides en % et Y la masse molaire du polyol en g.mol<sup>-1</sup>. L'étude porte sur l'effet du type de polyol utilisé, le polytetrahydrofuran qui est un polyol de type éther, et le polycaprolactone, de type ester. L'influence de la longueur de chaînes du polyol, 1000 ou 2000 g.mol<sup>-1</sup>, est aussi étudiée. Un troisième paramètre est également pris en compte. Il s'agit de la quantité de segments

rigides (HSC) entre 20% et 40%. Celle-ci est calculée selon l'équation 5.1.

$$\text{HSC}(\%) = \frac{\text{Quantité BDO} + \text{Quantité IPDI}}{\text{Quantité BDO} + \text{Quantité IPDI} + \text{Quantité Segments Souples}} \quad (5.1)$$

Tableau 5.1 – Formulation des différentes synthèses réalisées.

Synthèse	Polyol (g)	IPDI (g)	DMPA (g)	TEA (g)	BDO (g)	Méthanol (g)	Ratio NCO/OH
20-POTM <sub>1000</sub>	27,3	4,3	1,0	0,8	0,2	0,3	0,5
20-POTM <sub>2000</sub>	27,3	4,3	1,0	0,8	0,2	0,3	0,8
20-PCL <sub>2000</sub>	27,3	4,3	1,0	0,8	0,2	0,3	0,8
30-POTM <sub>1000</sub>	20,0	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	1,0
30-POTM <sub>2000</sub>	20,0	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	1,3
30-PCL <sub>2000</sub>	20,0	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	1,3
40-POTM <sub>1000</sub>	27,3	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	0,8
40-POTM <sub>2000</sub>	27,3	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	1,2
40-PCL <sub>2000</sub>	27,3	8,7	2,1	1,6	0,4	0,6	1,2

Les synthèses réalisées contiennent une majorité de segments souples. Il s'agit d'un polyuréthane ayant une phase continue souple et une phase dispersée rigide. Cette conformation lui donne un caractère elastomère, propriété intéressante à la formation de membranes pour notre étude.

Les membranes à base de POTM<sub>1000</sub> sont collantes, avec une température de transition vitreuse faible, exceptée la membrane 30-POTM<sub>1000</sub>. La membrane 40-PCL<sub>2000</sub> obtenue est opaque et présente de nombreuses craquelures. Les caractérisations de ces trois membranes, *i.e.* 20-POTM<sub>1000</sub>, 40-POTM<sub>1000</sub> et 40-PCL<sub>2000</sub>, n'ont pas été présentées ici compte tenu de leur faible tenue mécanique pour la formation de la nouvelle couche. Le film 20-PCL<sub>2000</sub> n'a pas pu être réalisé. La viscosité élevée du produit lors de sa synthèse et sa structure compacte a empêché la formation du film. Seules les caractérisations des films 20-POTM<sub>2000</sub>, 30-POTM<sub>1000</sub>, 30-POTM<sub>2000</sub>, 30-PCL<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> sont présentées et détaillées dans le chapitre suivant.

## 5.4 Les techniques de caractérisation

### 5.4.1 Les propriétés thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage a été réalisée sur un appareil de type DSC 2920 TA Instrument piloté par ordinateur par le logiciel TA Advantage. La calibration est effectuée en se basant sur la température de l'indium. L'analyse est menée sous un flux constant d'azote avec une rampe de chauffe de 10°C/min dans la gamme de température de -20 à 200°C. Les échantillons sont pesés exactement environ 10 mg et placés dans des creusets en aluminium hermétiquement fermés puis posés sur les thermocouples du calorimètre pour étudier les échanges de chaleur que subit l'échantillon par rapport à la référence en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur un appareil de type TGA 2950 TA Instrument piloté par ordinateur par le logiciel TA Advantage. La rampe de chauffe utilisée est de 10°C/min sous un flux constant d'azote. Les échantillons sont placés dans une nacelle en platine. Leur masse est contrôlée aux environs des 10 mg. Les analyses sont menées de la température ambiante jusqu'à 500°C pour déterminer le profil de dégradation des échantillons.

### 5.4.2 Les propriétés physico-chimique

La structure chimique des échantillons est déterminée par spectroscopie infrarouge en mode réflectance totale atténuée (ATR) sur un spectromètre de type IR200 ThermoElectron. Les échantillons sont placés sur un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) et les spectres sont collectés avec 32 scans et une résolution de 16 cm<sup>-1</sup>. Le balayage est effectué de 4000 à 650 cm<sup>-1</sup>.

L'état de surface des échantillons est analysée par la mesure des angles de contact obtenues par un appareil de type Digidrop GBX. Cet appareil est équipé d'une source lumineuse et d'une caméra CCD avec 25 images à la seconde. Les angles de contact  $\theta$  des échantillons sont mesurés avec trois liquides de référence, *i.e.* l'eau, le diiodométhane et le dodécane. Une goutte de liquide d'environ 6  $\mu$ L (Salaun, 2004) est déposée sur la surface des échantillons et une capture d'écran est immédiatement effectuée de façon à mesurer l'angle formé entre la goutte et la surface. Les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des échantillons sont calculées à partir de la méthode Owens et Wendt (Srisuwan, 2008).

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (5.2)$$

Où  $\gamma_L$  est l'énergie de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ ),  $\gamma_L^d$  et  $\gamma_L^p$  les composantes dispersives et polaires respectives des liquides de référence.

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = 2\sqrt{(\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d)} + 2\sqrt{(\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p)} \quad (5.3)$$

Où  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^p$  sont les composantes dispersives et polaires ( $\text{N.m}^{-1}$ ), respectivement, des échantillons.

Chaque échantillon est analysé avec dix gouttes indépendantes de chaque liquide de référence (Table 5.2) à température ambiante, et immédiatement après un conditionnement des échantillons à 60°C pendant 1h pour déterminer l'influence de la température sur leur état de surface.

Tableau 5.2 – Les composantes dispersive et polaire des trois liquides de référence.

Liquide	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$
Eau	72,8	21,8	51
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
Dodécane	25,2	25,2	0,0

### 5.4.3 Les propriétés mécaniques

L'analyse mécanique dynamique est effectuée par un appareil de type DMA Q800 TA Instrument piloté par le logiciel TA Advantage. Les éprouvettes sont placées dans le mors type « dual cantilever » et sont soumises à une déformation prédéterminée (0,05%). Les analyses sont menées à une fréquence de 1 Hz, sous une rampe de température de 3°C/min jusqu'à 100°C. Les courbes obtenues fournissent l'évolution du module de Young (E) et du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ).

### 5.4.4 Le comportement aux transferts d'humidité

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) est mesurée par un appareil de type DSL Atlas. Les échantillons sont placés sur des flacons d'un diamètre de 31 mm remplis d'une quantité prédéterminée d'eau distillée. Les flacons sont placés sur une table tournante. Les mesures sont effectuées à température ambiante, et à 50 ° C en plaçant la table dans une enceinte

climatique. Chaque flacon est pesé après un conditionnement d'une heure, puis après seize heures. La perméabilité à la vapeur d'eau est calculée à l'aide de l'équation 5.4.

$$WVP = \frac{24.M_p}{A_m.t} \quad (5.4)$$

Où  $M_p$  est la perte de masse (g) durant le temps  $t$  (h),  $A_m$  la surface d'échange ( $m^2$ ) et  $WVP$  la perméabilité à la vapeur ( $g.m^{-2}.jour^{-1}$ ).

La sorption des films de polyuréthane est caractérisée par le gonflement  $G(\%)$  en masse (Jonquieres et al., 2002) :

$$G(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (5.5)$$

Où  $m_0$  est la masse initiale et  $m$  la masse à l'équilibre.

## Conclusion

Un procédé de synthèse de dispersion aqueuse de polyuréthane est utilisé pour former des membranes thermosensibles. Différents paramètres ont été étudiés pour optimiser la formation de ces produits tels que la vitesse d'agitation, la dispersion, l'ordre d'ajout des produits, *etc.* Celles-ci sont réalisées à partir du PCL<sub>2000</sub>, du POTM<sub>1000</sub> et du POTM<sub>2000</sub>, avec différentes quantités de segments rigides, *i.e.* de 20% à 40%.

# Chapitre 6

## La formulation chimique et la thermosensibilité des films

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>78</b>
<b>6.1 L'influence des paramètres de formulation</b> . . . . .	<b>79</b>
6.1.1 L'influence de la longueur de chaînes du polyol . . . . .	79
6.1.2 L'influence de la quantité de segments rigides . . . . .	81
6.1.3 L'influence du type de polyol . . . . .	84
<b>6.2 La thermosensibilité des membranes</b> . . . . .	<b>89</b>
6.2.1 La sorption . . . . .	89
6.2.2 La diffusion-desorption . . . . .	90
6.2.3 Les deux types de mécanisme de transferts de masse . . . . .	91
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>92</b>

---

### Introduction

Des films ou des membranes polyuréthanes thermosensibles ont été synthétisés avec une quantité de segments rigides comprise entre 20 et 40%, basées sur deux types de polyol, l'un de type ester (PCL) et l'autre de type éther (POTM). Ces membranes sont plus ou moins transparentes, collantes et souples selon leur composition. Le type de polyol utilisé ainsi que sa longueur de chaînes, et la quantité de segments rigides influencent les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des membranes.

## 6.1 L'influence des paramètres de formulation

### 6.1.1 L'influence de la longueur de chaînes du polyol

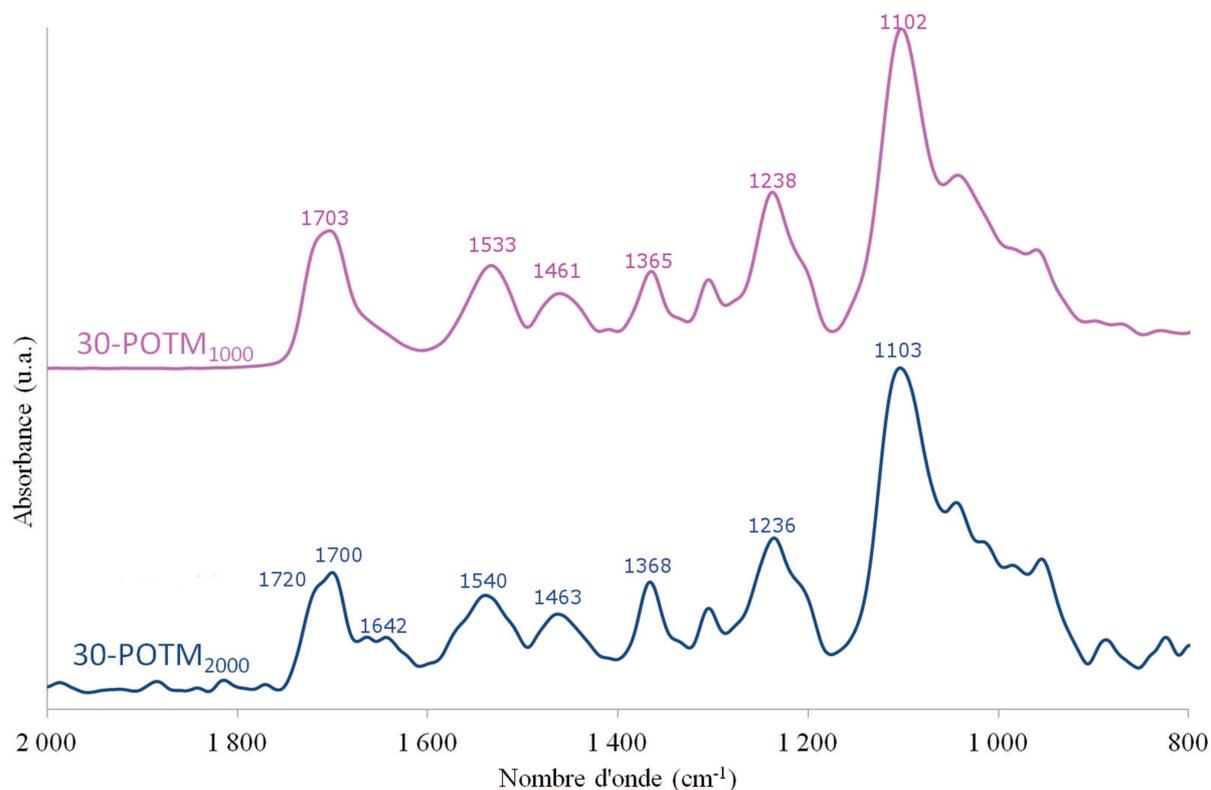


Fig. 6.1 – Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  des membranes 30-POTM<sub>1000</sub> et 30-POTM<sub>2000</sub>.

Les spectres ATR-IRTF des membranes 30-POTM<sub>1000</sub> et 30-POTM<sub>2000</sub> n'ont que peu de différence (Figure 6.1). Ils présentent tous les deux les pics caractéristiques des groupes uréthanes vers 1700  $\text{cm}^{-1}$  et des groupes fonctionnels éther vers 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Table 6.1). La membrane 30-POTM<sub>2000</sub> présente des fonctions urées (1640  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tableau 6.1 – Attribution des pics des spectres ATR-IRTF de la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> (Pellizzi, 2012).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1720	$\nu$ (C=O) uréthane
1642	$\nu$ (C=O) urée
1540	$\delta$ (N-H) et $\nu$ (C-N) amide II
1463	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1368	$\delta$ CH <sub>2</sub> éther
1236	$\nu$ (C-O) uréthane
1103	$\nu$ (C-O-C) éther

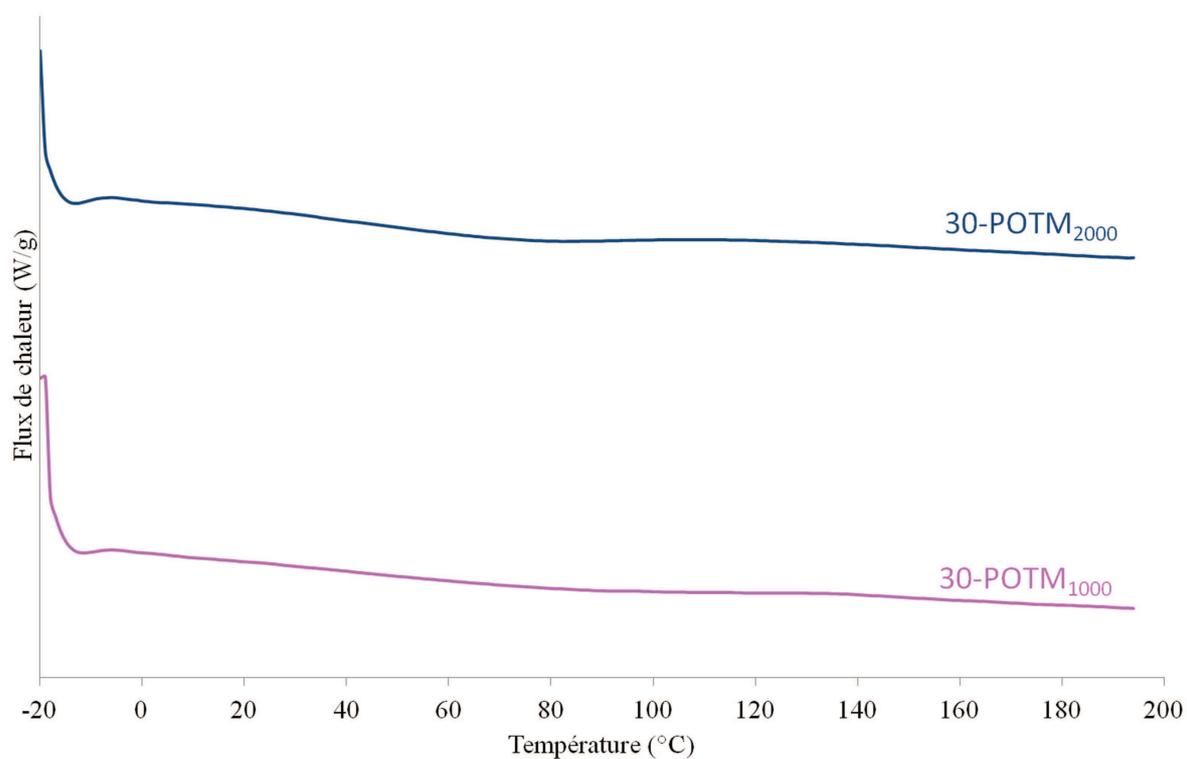


Fig. 6.2 – Thermogrammes des membranes 30-POTM<sub>1000</sub> et 30-POTM<sub>2000</sub> effectués à 10°C.min<sup>-1</sup> sous azote.

Les thermogrammes obtenus par DSC de ces membranes ne montrent aucune transition de phase, ce qui révèle une faible organisation des segments souples et une structure amorphe (Figure 6.2).

La dégradation de la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> se fait en deux étapes, ce qui révèle une certaine séparation de phase, alors que celle de la membrane 30-POTM<sub>1000</sub> se fait en plu-

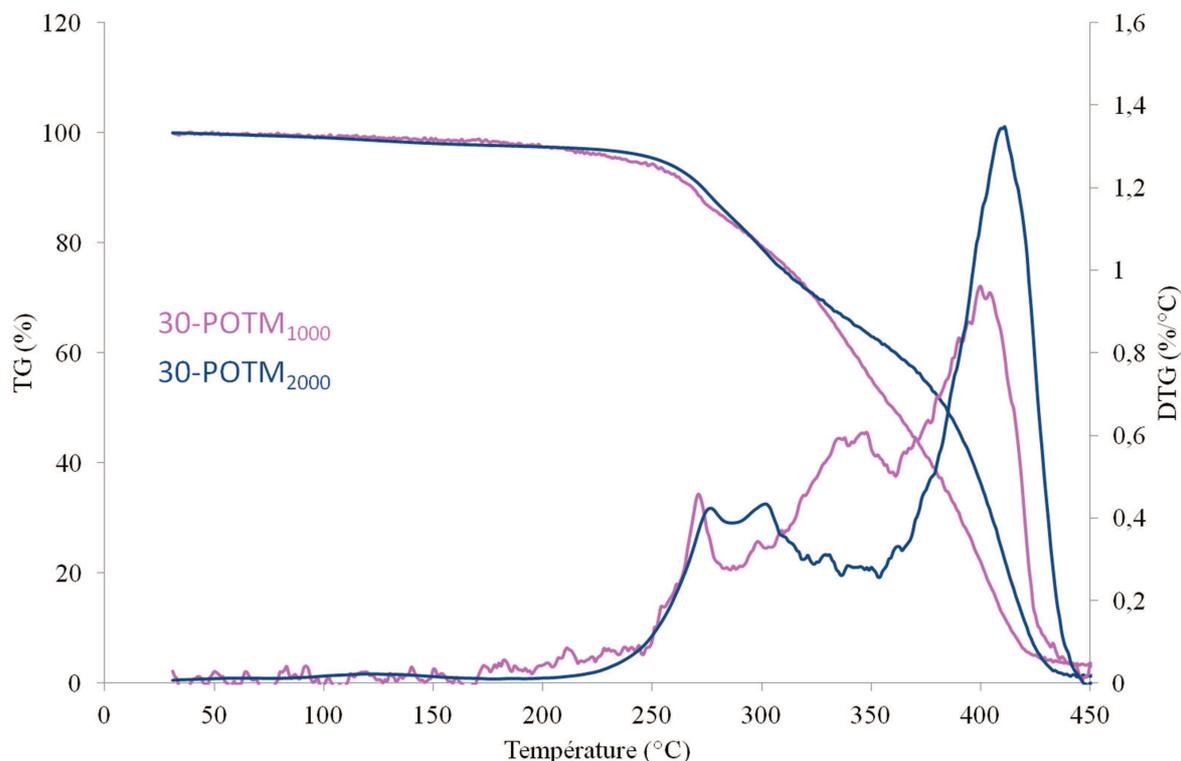


Fig. 6.3 – Analyse thermogravimétrique effectuée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote des membranes 30-POTM<sub>1000</sub> et 30-POTM<sub>2000</sub>.

seurs, ce qui révèle l'interaction entre les SS et les SR (Figure 6.3). La première étape de dégradation des PU consiste en une réaction de dépolymérisation qui débute entre 200 et 230°C selon la composition chimique du polymère (Giraud, 2002). L'augmentation de la longueur de chaînes du polyol utilisé augmente la stabilité thermique; la température de dégradation de la membrane 30-POTM<sub>1000</sub> est de 240°C alors que celle de la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> est de 252°C.

Ces analyses attestent d'une réaction complète lors de la formation du polyuréthane contenant des segments souples peu organisés pour ces deux membranes. L'augmentation de la longueur de chaînes du polyol améliore la stabilité thermique des films.

### 6.1.2 L'influence de la quantité de segments rigides

L'analyse des spectres ATR-IRTF des membranes à base de POTM<sub>2000</sub> avec différentes quantités de segments rigides, *i.e.* 20%, 30% et 40%. La membrane 20-POTM<sub>2000</sub> est plus collante que les autres d'où une plus grande difficulté à analyser les caractérisations. Les deux autres spectres sont semblables.

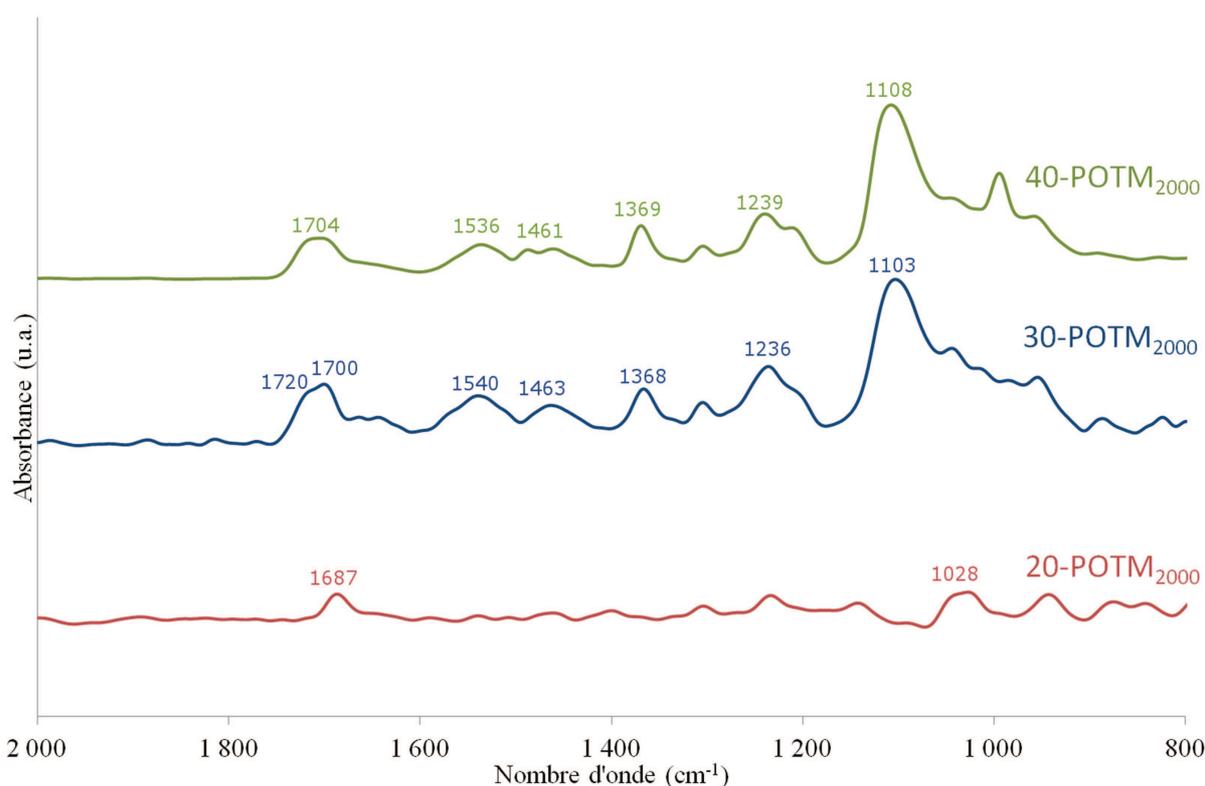


Fig. 6.4 – Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  des membranes 20-POTM<sub>2000</sub>, 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub>.

Les thermogrammes obtenus par DSC de ces membranes révèlent des pics endothermiques attribués à la fusion des segments souples des membranes 20-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub>, *i.e.* 48°C et 38°C, respectivement (Figure 6.5). Cependant, pour la deuxième membrane, l'enthalpie associée est très faible, *i.e.* 1,5 J/g contre 24,4 J/g pour la première. L'augmentation de la quantité de segments rigides limite la taille et le nombre des domaines riches en segments souples, ce qui diminue la température de fusion et l'enthalpie associée. Aucun pic exothermique n'est visible sur le cycle de refroidissement des analyses DSC (données non représentées). Les segments rigides sont faiblement organisés, induisant une faible séparation de phase (Pukanszky Jr et al., 2008). En outre, les segments rigides de type aliphatiques sont moins polaires que ceux de type aromatiques favorisant l'affinité entre les segments rigides et souples et diminuant la cristallinité des segments souples (Rueda-Larraz et al., 2009). Une valeur critique de la quantité de segments rigides (HSC) et de la longueur du polyol est nécessaire à la formation de domaines rigides et à la cristallisation des segments souples (Ji et al., 2007; Li et al., 1996). Il semble donc que les polyuréthanes synthétisés dans le cadre de cette étude présentent une faible micro-séparation de phase. Les pics endothermiques observés lors du premier cycle de chauffe

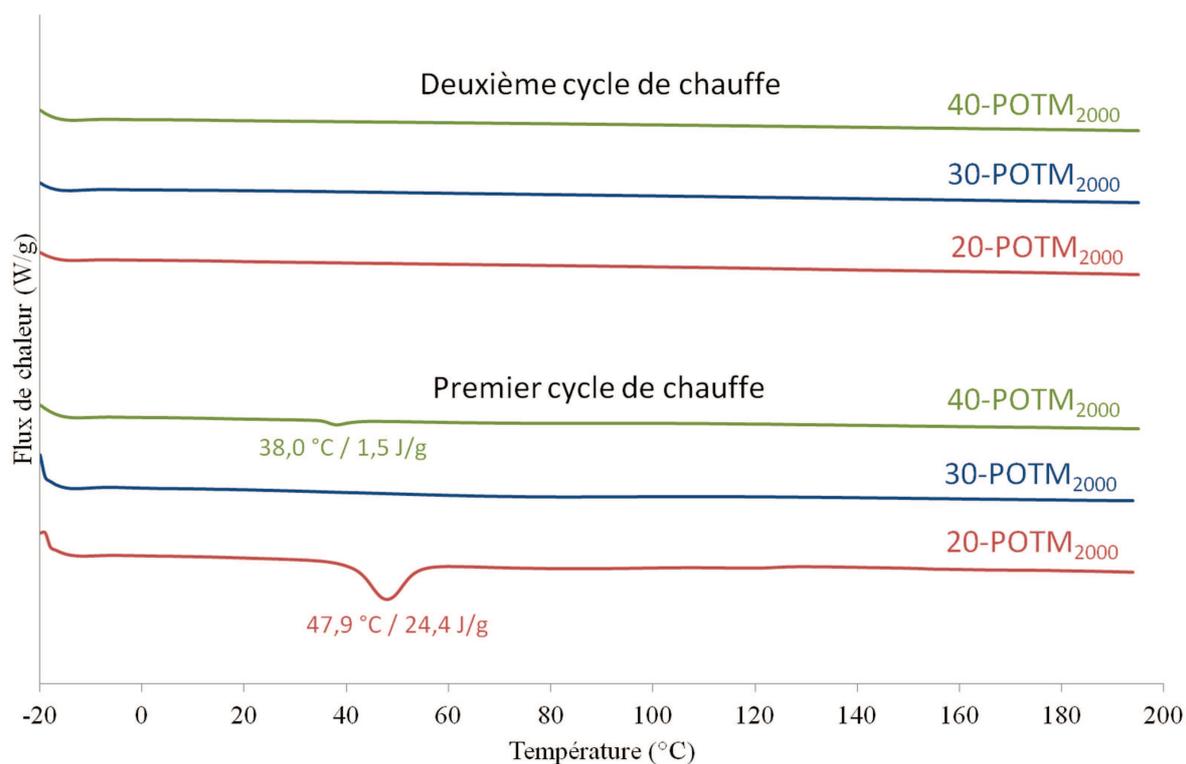


Fig. 6.5 – Thermogrammes des membranes 20-POTM<sub>2000</sub>, 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> effectués à 10°C.min<sup>-1</sup> sous azote.

disparaissent lors du second révélant la relaxation des chaînes de polymère.

La dégradation en une étape en ATG de la membrane 20-POTM<sub>2000</sub> révèle une faible séparation de phase. Ce comportement peut s'expliquer par la faible quantité de segments rigides limitant la formation de domaines rigides. Les membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> présentent une dégradation en deux étapes ce qui atteste d'une meilleure séparation de phase. L'augmentation de la quantité de segments rigides améliore la stabilité thermique (Figure 6.6) ; les températures de dégradation à 5% des membranes sont 240°C, 252°C et 274°C pour une quantité de segments rigides respectivement de 20%, 30% et 40%. Pour une quantité de 40 %, les films présentent plus de segments rigides et donc une plus forte séparation de phase que pour une quantité de 30 %.

Ces analyses nous montrent que l'augmentation de la quantité de segments rigides favorise la formation de domaines rigides et augmente la stabilité thermique. Pour une quantité de 20%, les segments souples sont mieux organisés alors que pour des quantités de 30% et 40%, les films présentent une meilleure séparation de phase.

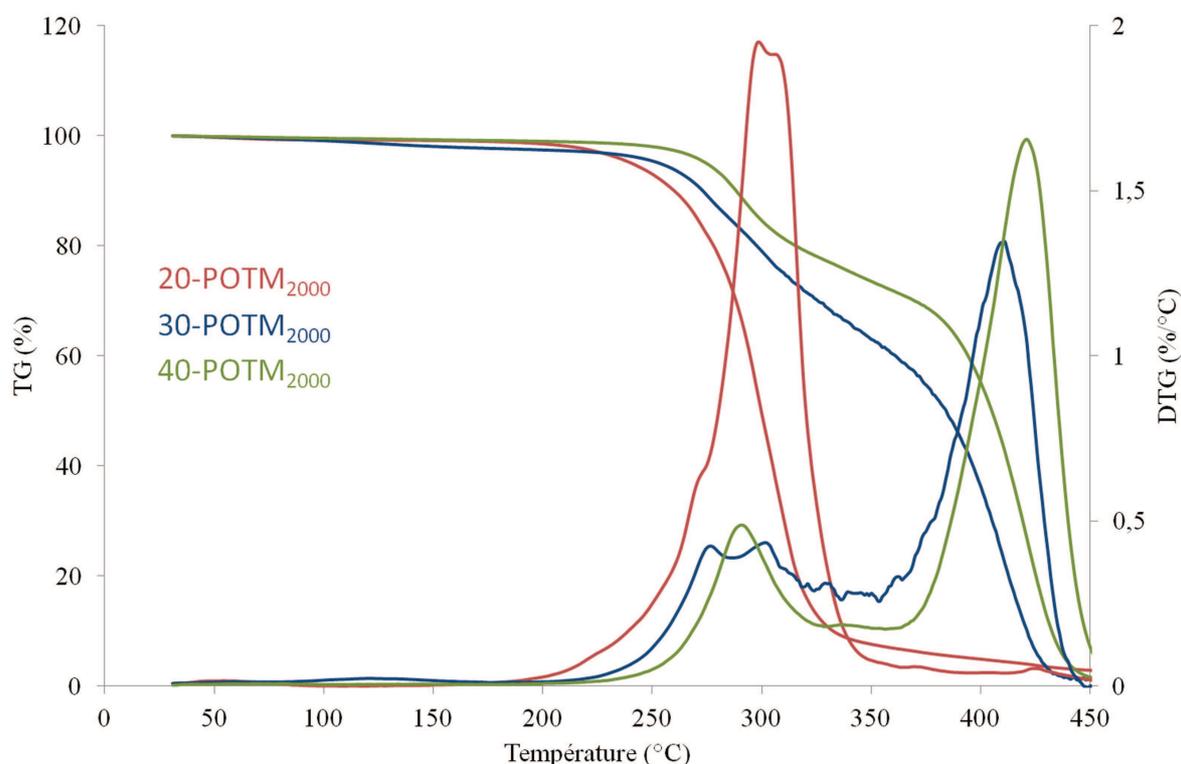


Fig. 6.6 – Analyse thermogravimétrique effectuée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote des membranes 20-POTM<sub>2000</sub>, 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub>.

### 6.1.3 L'influence du type de polyol

La caractérisation chimique des membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub> met en évidence le type de polyol utilisé, *i.e.* éther ou ester (Figure 6.7). L'analyse des spectres ATR-IRTF (Tables 6.2 et 6.1) montre la présence des fonctions uréthanes vers  $1720\text{ cm}^{-1}$ , alors que les groupements isocyanates à  $2270\text{ cm}^{-1}$  et les fonctions hydroxyyles des alcools à  $3100\text{ cm}^{-1}$  des produits de base ont disparu. Cette évolution atteste que tous les produits ont réagi pour former le polyuréthane. Les bandes vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupements C-O-C des segments souples. Les deux spectres présentent également un pic vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  attribuable aux groupements urées. Ces derniers ont pu se former lors de la synthèse en présence d'eau.

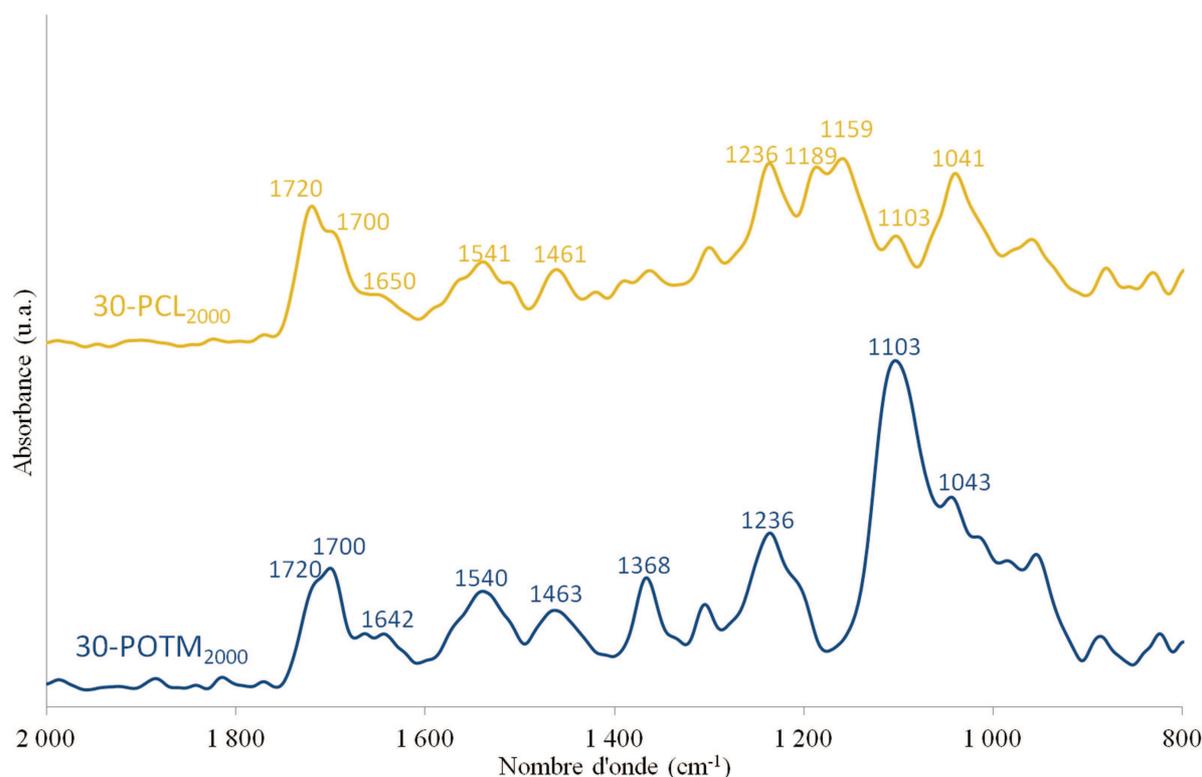


Fig. 6.7 – Spectres ATR-IRTF entre 2000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  des membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub>.

Tableau 6.2 – Attribution des pics des spectres ATR-IRTF de la membrane 30-PCL<sub>2000</sub> (Pellizzi, 2012).

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
1720	$\nu$ (C=O) ester et (C=O) uréthane
1650	$\nu$ (C=O) urée
1541	$\delta$ (N-H) et $\nu$ (C-N) amide II
1461	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1236	$\nu$ (C-O-C) uréthane
1189	$\nu$ (C-O-C) ester
1159	$\nu$ (C=O) et (O-CH <sub>2</sub> )
1103	$\nu$ (C-O-C) éther

Les deux principales différences entre ces deux spectres se retrouvent au niveau des segments souples mais également des segments rigides. Le groupement (C-O-C) des segments souples apparaît à 1103  $\text{cm}^{-1}$  pour le polyol de type éther et à 1189  $\text{cm}^{-1}$  pour le polyol de type ester. La seconde différence correspond au doublet vers 1700 et 1720  $\text{cm}^{-1}$  attribué

à la fonction uréthane. Le pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$  est plus intense que celui à  $1720\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre 30-POTM<sub>2000</sub>, et inversement pour le 30-PCL<sub>2000</sub>. Ceci est lié aux liaisons hydrogène qui peuvent se former entre le groupe amine de l'uréthane et son groupe carbonyle, ou avec l'oxygène de l'éther, ou encore avec le groupe carbonyle de l'ester (Lapprand, 2005). Le pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements uréthanes associés par une liaison hydrogène alors que le pic à  $1720\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux groupements uréthanes libres (Pineda Herrera, 2006). Les liaisons hydrogène sont plus nombreuses dans la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> que dans la membrane 30-PCL<sub>2000</sub>.

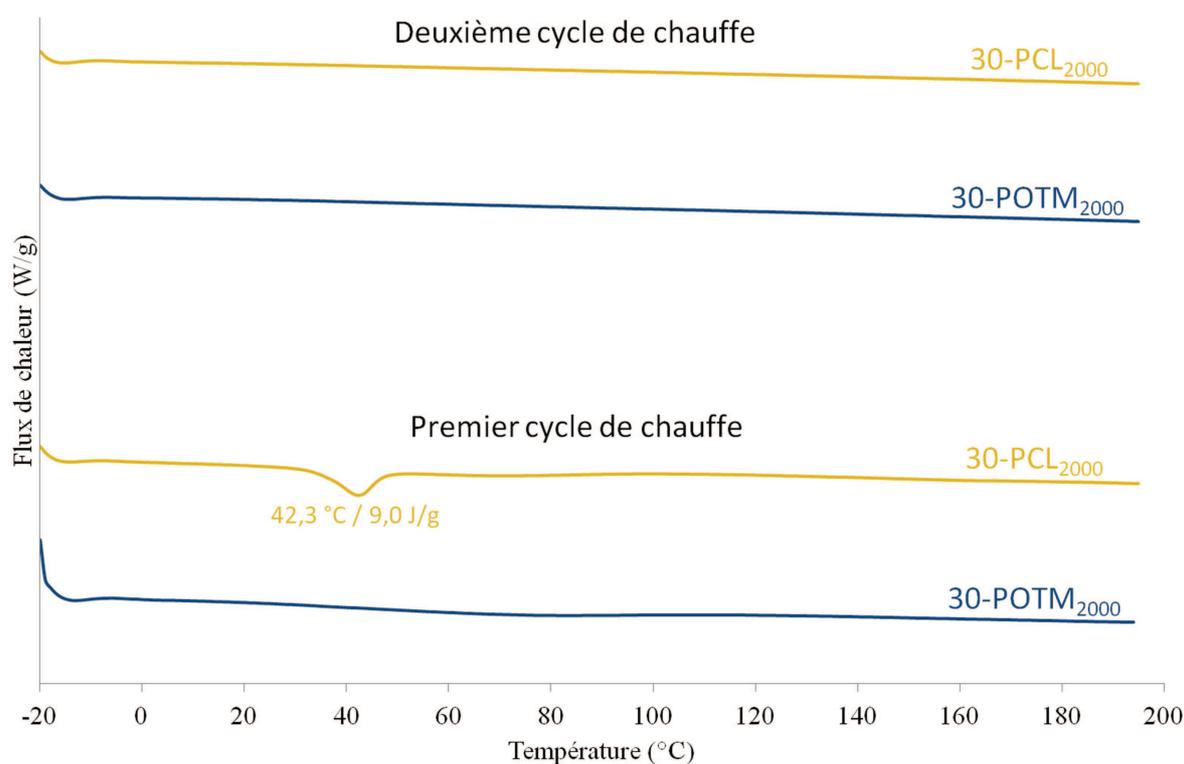


Fig. 6.8 – Thermogrammes des membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub> effectués à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote.

Les transitions de phase de ces deux membranes sont visibles sur les thermogrammes obtenus par DSC (Figure 6.8). Le POTM et le PCL sont des polymères semi-cristallins. La membrane 30-PCL<sub>2000</sub> présente un pic endothermique vers  $42^{\circ}\text{C}$ , alors que la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> n'en présente aucun. La disparition du pic lors du deuxième cycle de chauffe s'explique par la relaxation des chaînes. Les segments souples de la membrane à base du polyester sont plus organisés que ceux de la membrane à base du polyéther.

Les analyses thermogravimétriques des membranes montrent deux profils de dégradation, *i.e.* une dégradation en une étape (30-PCL<sub>2000</sub>) et une dégradation en deux étapes (30-POTM<sub>2000</sub>) (Figure 6.9). Dans ce dernier cas, la première étape correspond à la dégradation des segments rigides et la deuxième à celle des segments souples (Ferguson and Petrovic, 1976). Les courbes dérivées présentent plusieurs pics pour la membrane à base de polyéther révélant l'affinité entre les segments souples et rigides qui altère les mécanismes de dégradation (Coutinho and Delpech, 2000). Les températures de dégradation à 5% sont de 252°C pour la membrane à base de polyéther et de 270°C pour la membrane à base de polyester.

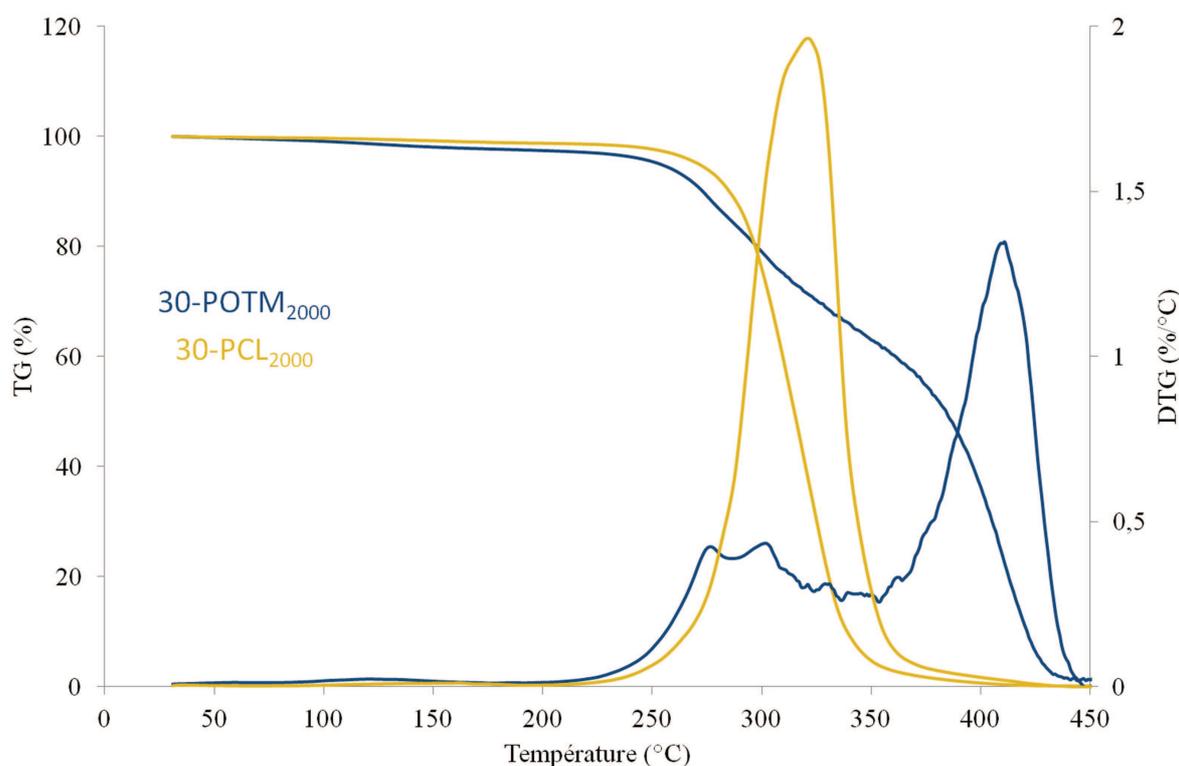


Fig. 6.9 – Analyse thermogravimétrique effectuée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote des membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub>.

Le comportement thermomécanique des membranes est déterminé par DMA (Figure 6.10). Le module élastique de la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> est faible, *i.e.* inférieur à 180 MPa. Celui des membranes 30-PCL<sub>2000</sub> et 20-POTM<sub>2000</sub> chute soudainement avant de présenter un plateau, respectivement de 5000 à 1000 MPa et de 3000 à 500 MPa, vers 50°C, ce qui correspond à la zone de leur température de transition vitreuse et à la température critique recherchée pour ce matériau. Cette chute est plus soudaine pour le 30-PCL<sub>2000</sub>,

ce qui révèle une thermosensibilité plus élevée. Les segments rigides fournissent la tenue mécanique des polyuréthanes et les cristallites des segments souples agissent comme renfort, d'où la présence d'un plateau (Korley et al., 2006). Lorsque les segments souples fondent, le module de conservation diminue mais la tenue mécanique est maintenue par les segments rigides.

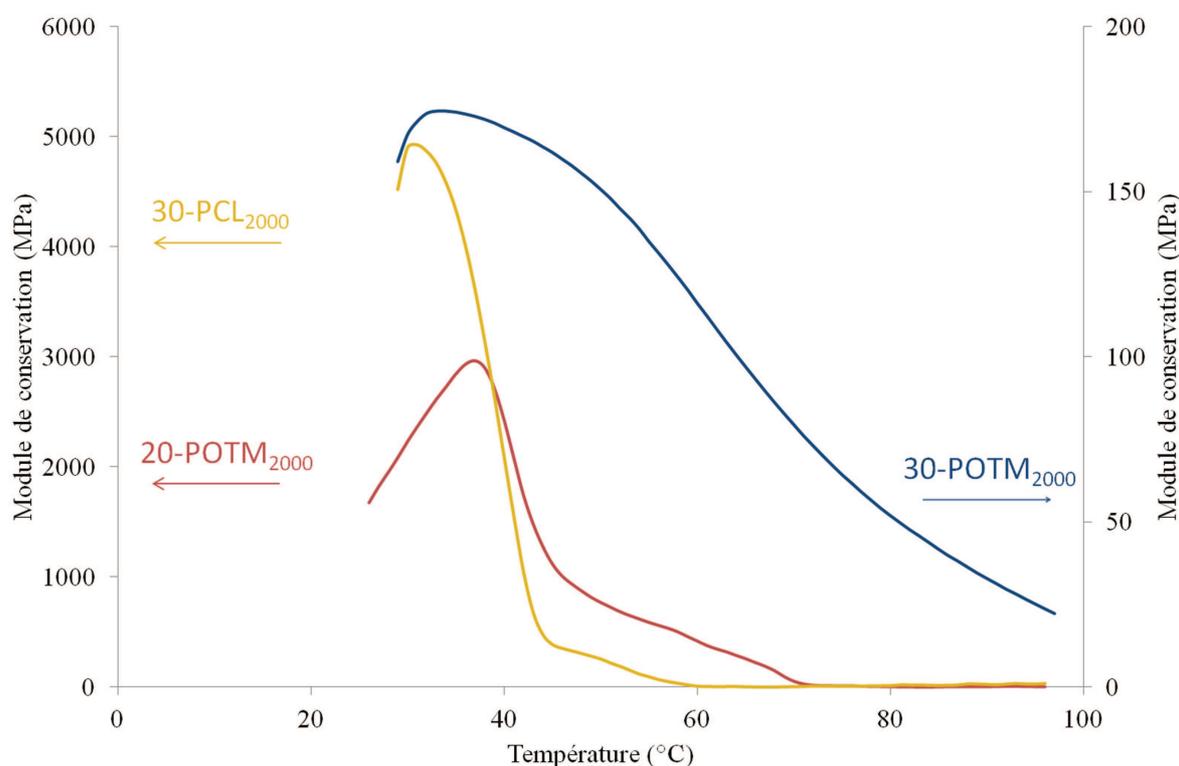


Fig. 6.10 – Modules de conservation des membranes obtenus par DMA à  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les membranes à base de polyester présentent des segments souples plus organisés, alors que celles synthétisées à partir du polyéther possèdent de nombreuses liaisons hydrogène avec les fonctions uréthanes. La complexité des courbes dérivées des analyses thermogravimétriques de ce dernier type de membrane atteste d'interactions entre les segments souples et les segments rigides. Les liaisons hydrogène se forment entre les deux phases, limitant l'organisation des segments souples et la séparation de phase.

## 6.2 La thermosensibilité des membranes

### 6.2.1 La sorption

Les transferts de masse dans les membranes non poreuses telles que les membranes synthétisées dans cette étude suivent le mécanisme de sorption-diffusion-désorption (Hu and Mondal, 2006a). La première phase de ce mécanisme peut être caractérisée par le calcul du gonflement des membranes, *i.e.* leur prise en eau, à température ambiante et à 50°C (Table 6.3). La figure 6.11 représente les rapports de gonflement déterminés par l'équation 6.1. Les valeurs les plus élevées correspondent aux membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> qui ne présentent pas de transition de phase endothermique en DSC, révélant leur nature principalement amorphe. La capacité de sorption est favorisée dans les zones amorphes, d'où des rapports de gonflement plus importants pour ces membranes (Hu, 2007a). La capacité de sorption dépend donc de la composition chimique du polyuréthane et de la température.

$$\text{Rapport de gonflement} = \frac{G(\%) \text{ 50}^\circ\text{C} - G(\%) \text{ 25}^\circ\text{C}}{G(\%) \text{ 25}^\circ\text{C}} \quad (6.1)$$

Tableau 6.3 – Gonflement des membranes à température ambiante et à 50°C.

Membrane	G(%) 25°C	G(%) 50°C	Rapport de gonflement
20-POTM <sub>2000</sub>	7,5	17,3	1,3
30-POTM <sub>2000</sub>	1,4	6,8	3,9
30-PCL <sub>2000</sub>	1,8	3,7	1,1
40-POTM <sub>2000</sub>	1,6	4,0	1,5

Tableau 6.4 – Energie de surface des membranes.

Membrane	25°C			60°C		
	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$
20-POTM <sub>2000</sub>	37,7(± 2,9)	11,4(± 2,6)	49,1(± 1,6)	37,9(± 2,2)	13,2(± 3,5)	51,1(± 2,5)
30-POTM <sub>2000</sub>	32,9(± 1,9)	16,9(± 2,8)	49,8(± 3,3)	44,0(± 2,9)	2,2(± 1,6)	46,3(± 2,0)
30-PCL <sub>2000</sub>	39,8(± -)	10,5(± -)	50,4(± -)	38,3(± 12,8)	11,6(± 21,9)	49,9(± 9,5)
40-POTM <sub>2000</sub>	36,3(± 3,3)	7,7(± 3,8)	44,0(± 1,7)	43,3(± 2,5)	3,0(± 1,8)	46,3(± 1,6)

L'influence de la température sur les propriétés de surface est déterminée par la mesure

des angles de contact à température ambiante et après un conditionnement à 60°C (Table 6.4). Après conditionnement, la composante polaire diminue attestant de la nature hydrophobe des membranes. De plus, la composante dispersive augmente avec la température, signe du tassement moléculaire induit par la micro-séparation de phase (Nakamae et al., 1996). Ce phénomène s'accroît à température élevée puisque les segments souples sont plus mobiles au dessus de leur température de transition. Les deux membranes 30-PCL<sub>2000</sub> et 20-POTM<sub>2000</sub> ne présentent pas de modification de surface significative avec la température.

L'état de surface des membranes 20-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub> est faiblement modifié avec la température et leur rapport de gonflement est faible, alors que les membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> présentent une modification de surface et un rapport de gonflement élevé.

### 6.2.2 La diffusion-desorption

L'influence de la température sur la perméabilité à la vapeur d'eau est déterminée par la mesure de cette propriété à température ambiante et à température élevée, *i.e.* 25°C et 50°C (Figure 6.11). Au-dessus de la température de transition de phase des segments souples (50°C), la perméabilité à la vapeur des membranes est élevée. Cette dernière est élevée pour les deux membranes 30-PCL<sub>2000</sub> et 20-POTM<sub>2000</sub>. La différence de perméabilité à la vapeur au-dessous et au-dessus de la température de transition est plus grande pour ces deux membranes que pour les autres, ce qui révèle leur caractère thermosensible.

L'augmentation de la quantité de segments rigides diminue la perméabilité à la vapeur à des températures supérieures à la température de transition, mais n'a pas d'influence à température ambiante. Ceci peut s'expliquer par le fait que les segments souples sont mobiles au-dessus de leur température de transition (Hu, 2007a). Plus la quantité de segments rigides est faible, plus la mobilité des segments souples est facilitée, favorisant la perméabilité à la vapeur.

La quantité de segments rigides modifie les propriétés intrinsèques de la membrane, mais aussi ses propriétés de surface (Nakamae et al., 1996). En effet, la micro-séparation de phase induit un mouvement des segments souples vers la surface pour réduire l'énergie libre.

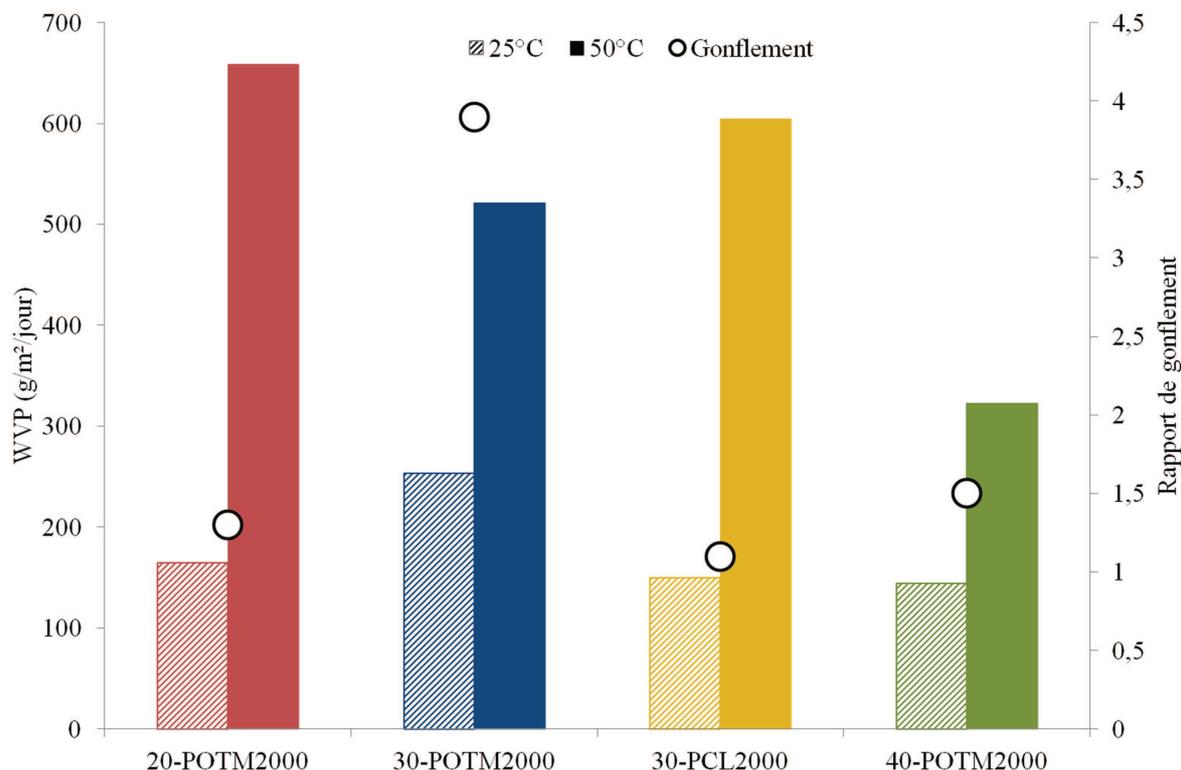


Fig. 6.11 – Mesure de la perméabilité à la vapeur d’eau des membranes à température ambiante et à 50°C.

### 6.2.3 Les deux types de mécanisme de transferts de masse

Cette étude met en avant deux types de mécanismes pour les membranes polyuréthanes. D’une part, les membranes 30-POTM<sub>2000</sub> et 40-POTM<sub>2000</sub> ne présentent pas de transition de phase endothermique révélant une organisation insuffisante des segments souples. L’énergie de surface évolue avec la température et la capacité de sorption est importante pour ces deux membranes. D’autre part, les membranes 30-PCL<sub>2000</sub> et 20-POTM<sub>2000</sub> possèdent des segments souples plus organisés et une faible modification de surface. Leur perméabilité à la vapeur d’eau est élevée, ainsi que la différence entre celle mesurée à 25°C et celle mesurée à 50°C. De plus, les analyses mécaniques révèlent une modification intrinsèque des membranes.

La diffusion de la vapeur d’eau des membranes polyuréthanes est liée à la modification de l’état de surface et/ou à la modification en masse durant le changement de température. La cristallisation des segments souples est un paramètre important dans leur comportement. Des segments souples moins bien organisés peuvent migrer en surface et modifier l’état de surface des films. La modification de l’état de surface améliore la capacité de sorption,

et la modification en masse favorise la diffusion de l'humidité.

## Conclusion

Le comportement physico-chimique et thermomécanique des membranes composées de polyéther et de polyester avec différentes quantités de segments rigides a été étudié par ATR-IRTF, DSC, ATG et DMA. La composition chimique influe sur les mécanismes de transfert d'humidité des membranes. A HSC équivalent, le type de polyol utilisé influe sur le nombre de liaisons hydrogène entre les segments souples et les segments rigides. L'augmentation de la longueur de chaînes du polyol et de la quantité de segments rigides améliore la stabilité thermique. Cette dernière modification diminue la température de fusion des segments souples ainsi que leur enthalpie de fusion. La chute du module de conservation de la membrane 30-PCL<sub>2000</sub> sur une courte plage de température révèle une modification rapide de ses propriétés en fonction de la température, *i.e.* sa thermosensibilité. Pour les membranes à base de polyéther, une quantité de segments rigides faible favorise la cristallisation des segments souples, alors qu'à HSC élevé, les films présentent une meilleure séparation de phase. Concernant la diffusion de l'humidité, les membranes avec des segments souples faiblement organisés présentent une modification de leur état de surface et une perméabilité à la vapeur limitée, contrairement aux membranes avec des segments souples organisés.

Troisième partie

**LES PROPRIÉTÉS DES  
MEMBRANES COMPLEXÉES À  
UN TEXTILE**

# Chapitre 7

## Etat de l'art

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>7.1 Les membranes commerciales . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>7.2 Les procédés d'obtention des complexes . . . . .</b>	<b>98</b>
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>103</b>

---

### Introduction

Le confort thermique est étroitement lié au microclimat. En ambiance chaude et/ou lors d'une activité physique, la transpiration est un mécanisme clé du métabolisme pour induire un rafraîchissement. Dans le cas où la vapeur d'eau ne peut être diffusée dans le vêtement, l'humidité relative et la conductivité thermique du microclimat augmentent, ce qui conduit à une sensation d'inconfort. De plus, le risque d'hyperthermie est accru lorsque l'humidité n'est pas évacuée aussi rapidement que la chaleur est produite (Holmes, 2000). La « respirabilité » correspond à la capacité d'un matériau à laisser passer la vapeur d'eau et se mesure par la perméabilité à la vapeur d'eau. Les membranes imper-respirantes empêchent l'eau de traverser (diamètre des gouttes entre 200 et 5000  $\mu\text{m}$ ) mais laissent passer la vapeur (Gulbinienė et al., 2007).

## 7.1 Les membranes commerciales

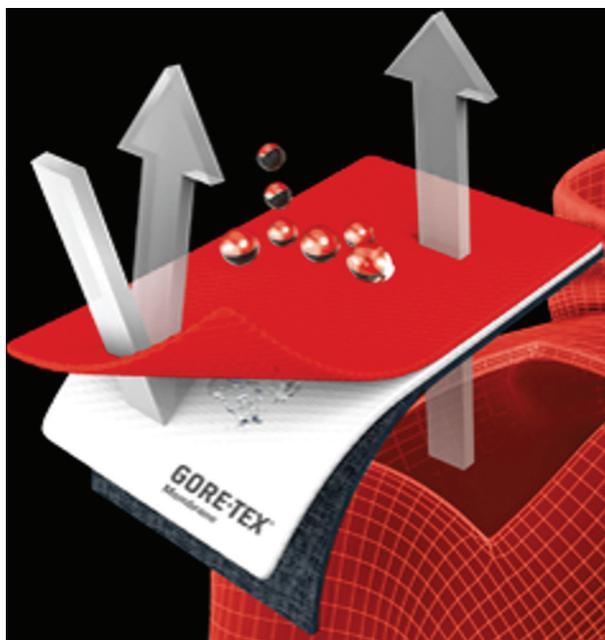


Fig. 7.1 – Présentation de la membrane Gore-Tex™ (Gore-Tex, USA).

La membrane imper-respirante la plus connue est la membrane Gore-Tex™. Il s'agit d'une membrane microporeuse réalisée en polytetrafluoroéthylène (PTFE). Le principe de fonctionnement correspond au passage de matériaux à travers un tamis, *i.e.* les corps de petite taille traversent alors que les corps de plus grande taille sont retenus. Dans ce cas particulier, les molécules d'eau, *i.e.* la vapeur, traversent alors que la membrane empêche le passage des gouttes d'eau (Figure 7.1). La « respirabilité » de cette membrane est élevée.

Les deux membranes Sympatex™ et Diaplex™ sont denses et réalisées à partir de copolymères à blocs, respectivement de type polyéther/polyester (Figure 7.2) et de type polyuréthane (Figure 7.3). Leur perméabilité à la vapeur dépend de la température, *i.e.* au-dessus de la température critique elle est élevée alors qu'elle est faible au-dessous, améliorant l'isolation thermique du vêtement pour de basses températures.

L'amélioration du confort par une « respirabilité » importante invite les chercheurs à s'inspirer du biomimétisme, *i.e.* imiter les mécanismes naturels observables en termes de performances technologiques. Ainsi, les mécanismes de transpiration des plantes ont été étudiés, source d'inspiration pour la membrane Stomatex™ (Figure 7.4). De petits dômes recouvrent la surface de la membrane au sommet desquels une petite ouverture laisse passer la vapeur.

Plus récemment, l'entreprise MMT Textiles Ltd (Royaumes-Unis) a breveté la conception

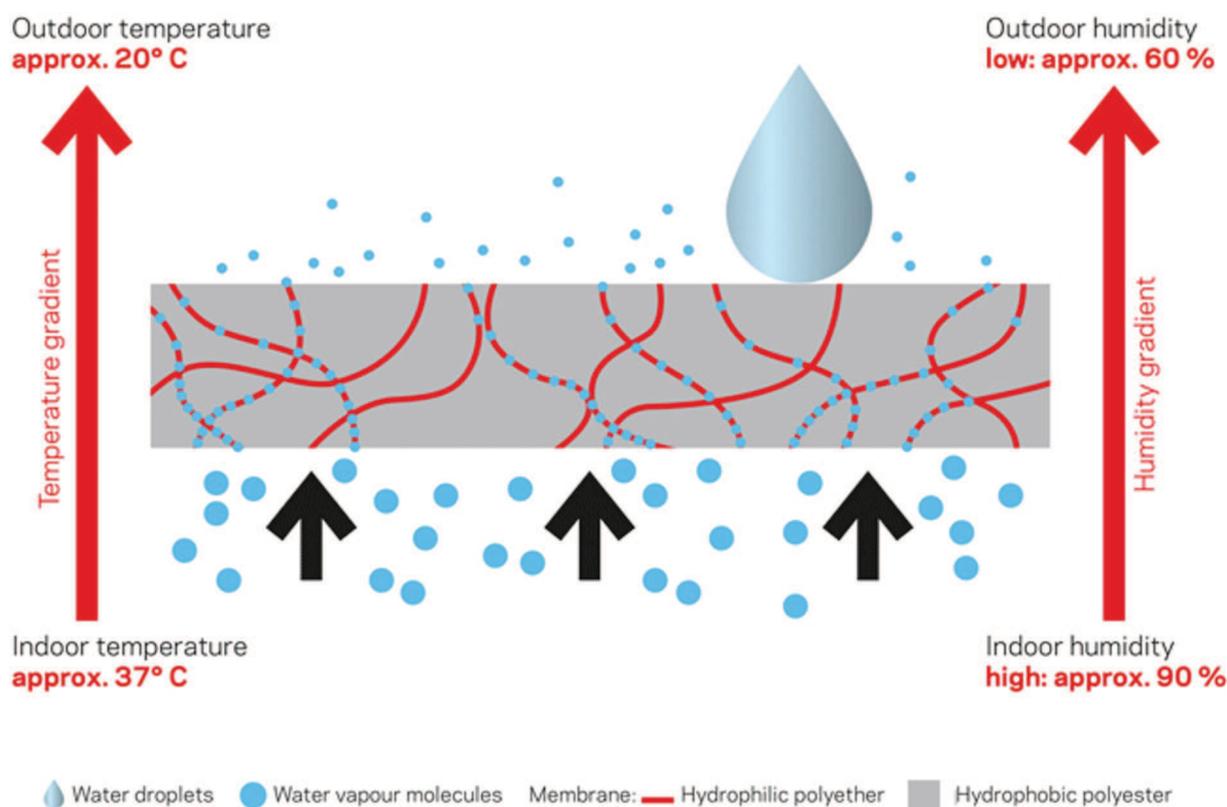


Fig. 7.2 – Principe de fonctionnement de la membrane Sympatex™ (Sympatex, Allemagne).

de fibres sensibles au taux d'humidité dans le microclimat (Kapsali, 2009) en s'inspirant de l'effet « pomme de pin ». La structure s'ouvre en absorbant l'humidité, permettant à la vapeur de passer, alors qu'en conditions sèches, la structure se ferme. La membrane c-change™ est conçue sur ce principe (Figure 7.5).

Chaque fournisseur choisit son propre protocole de caractérisation de la perméabilité à la vapeur d'eau. C'est pourquoi il est difficile de comparer les données des fiches techniques des membranes commerciales. Certaines études présentent des comparaisons entre certaines de ces membranes comme celle de Gibson (Gibson, 2002). La perméabilité à la vapeur d'eau des membranes commerciales augmente avec la température (Figure 7.6). Les valeurs atteintes pour cette propriété sont similaires quelle que soit la nature de la membrane, *i.e.* microporeuse ou dense, ou le procédé de fonctionnement, *i.e.* microporeuse ou thermosensible (Table 7.1).

Actuellement, de telles membranes sont intégrées dans les vestes de protection des sapeurs-pompier entre la couche extérieure ignifuge et la doublure thermique. Elles empêchent

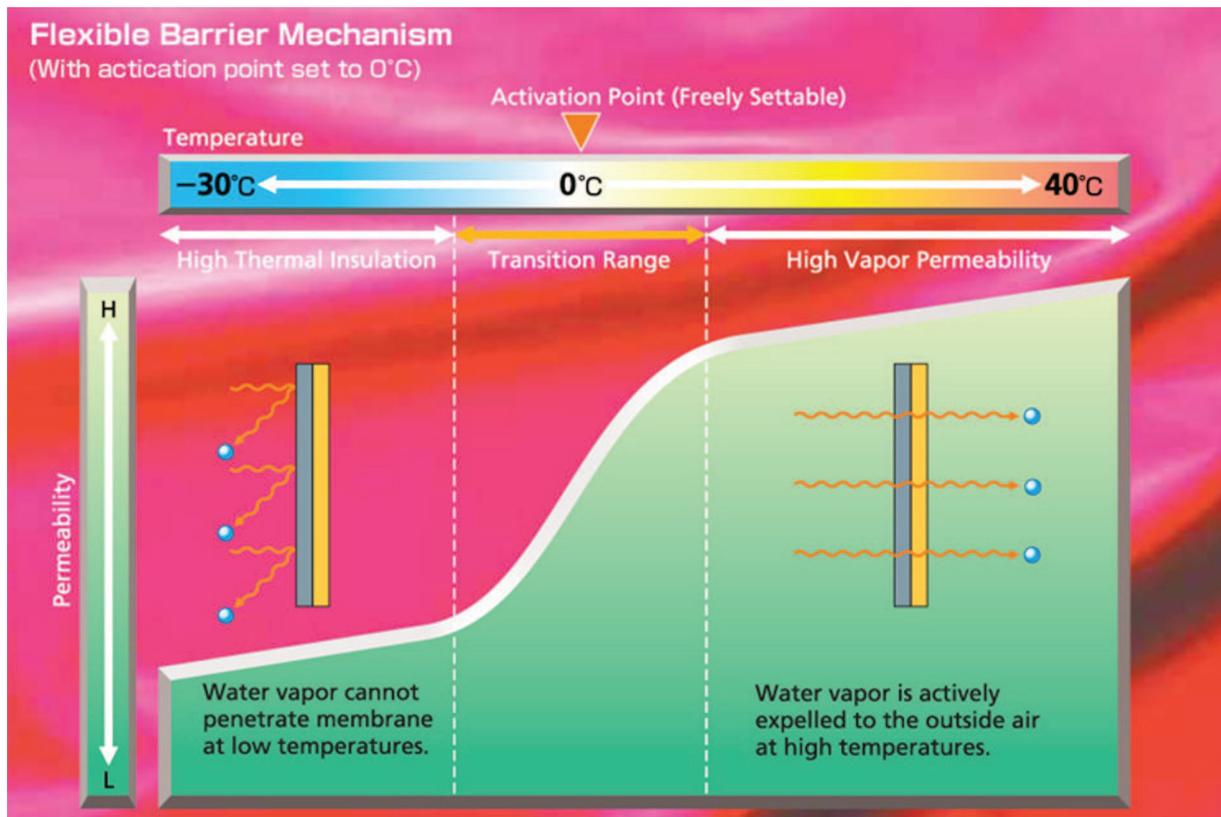
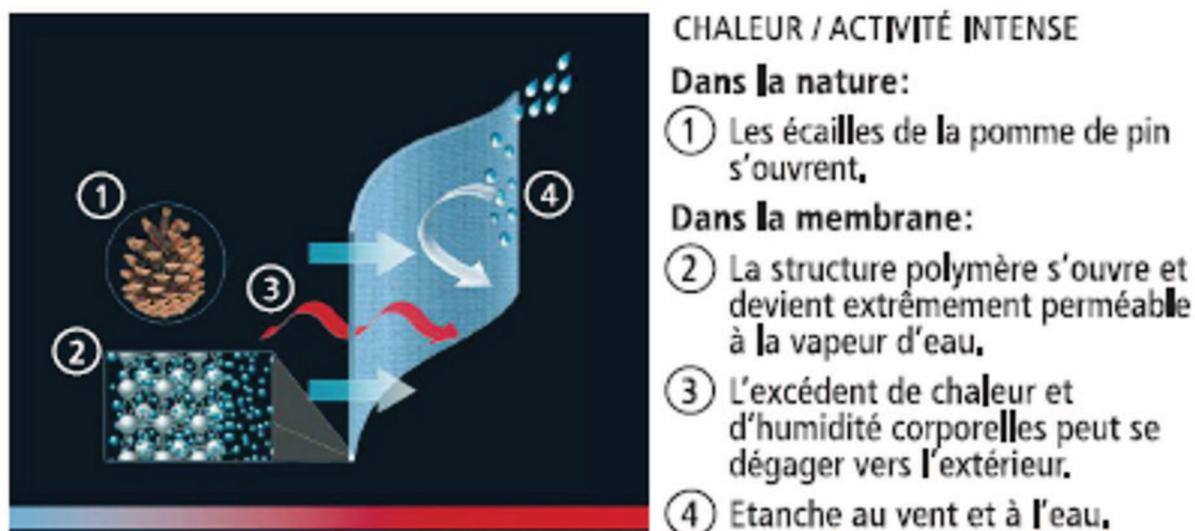


Fig. 7.3 – Schéma du transfert d'humidité dans la membrane Diaplex™ (Amaterrace, Japon).

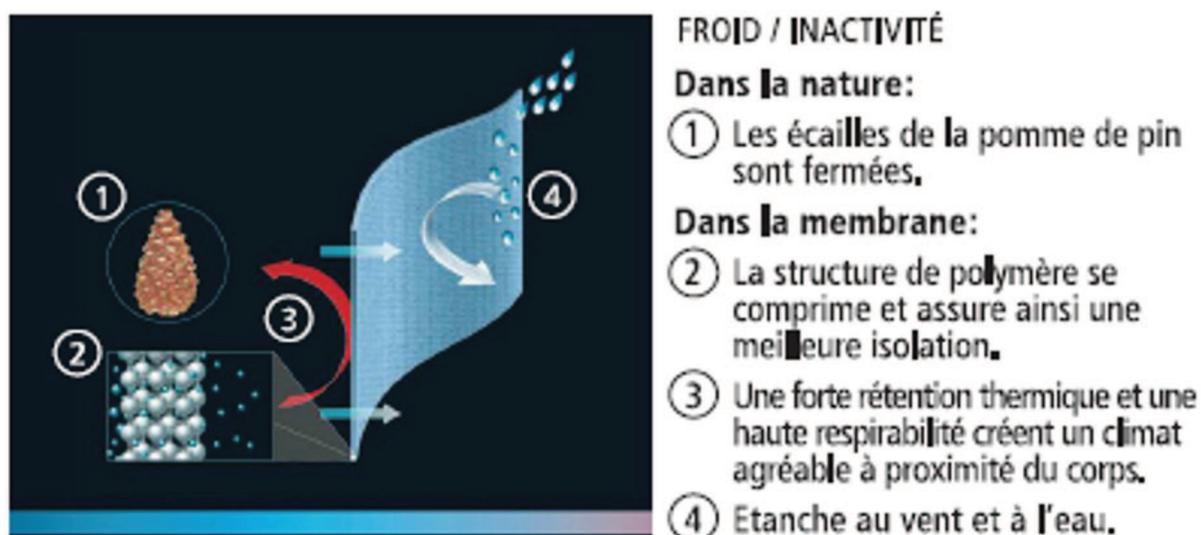


Fig. 7.4 – Morphologie en dômes de la membrane Stomatex™ (Stomatex, Royaume-Unis).

l'eau de pénétrer le vêtement (conditions météorologiques et utilisation de la lance incendie) ainsi que les substances chimiques potentiellement présentes sur le lieu de l'incendie. Cependant, la combinaison des différentes couches textiles du sous-vêtement et de la veste impactent la distribution de l'humidité qui peut rester emprisonnée à l'intérieur. En am-



(a) Ambiance chaude



(b) Ambiance froide

Fig. 7.5 – Principe de fonctionnement de la membrane c-change™ (Schoeller, Suisse).

biance chaude, l'évaporation de l'humidité doit se faire au plus proche de la peau pour un meilleur effet rafraîchissant (Weder et al., 2006).

## 7.2 Les procédés d'obtention des complexes

Il existe trois catégories de matériaux imper-respirants, *i.e.* des tissus avec une densité chaîne et trame élevée (tissus serrés), des membranes et des enductions. Ces deux derniers types de matériaux sont formés à base de polymères, complexés à des structures textiles

Tableau 7.1 – Récapitulatif des membranes commerciales imper-respirantes.

Marque	Matériau	Type	Propriété
Gore-Tex™	PTFE	Microporeuse	WVP indépendante de l'humidité relative
Sympatex™	Polyéther, Polyester	Dense hydrophile, hydrophobe	WVP dans la partie hydrophile suivant gradients température et humidité
Diaplex™	PU	Dense thermosensible	WVP élevée à $T > T_{\text{trans}}$ et WVP faible à $T < T_{\text{trans}}$
Stomatex™	–	Dômes	Effet pompe, renouvellement air microclimat
c-change™	–	Clapets, effet « pomme de pin », hydrosensible	structure ouverte pour HR élevée, structure fermée pour HR faible

pour les renforcer. En effet, la finesse et la fragilité de ces produits ne permettent pas leur confection. Milenkovic *et al.* ont montré que les transferts de masse diminuent plus rapidement après quelques cycles pour la membrane seule que pour la membrane complexée (Milenkovic et al., 1998). Les membranes commerciales sont généralement fournies complexées à une structure textile. Cette dernière diffère pour chacune, ce qui rend difficile la comparaison des membranes existantes.

Les formulations à base de polymère pour les matériaux imper-respirants conduisent à deux mécanismes distincts (Figure 7.7). Le premier concerne des produits hydrophobes dans lesquels des pores sont formés. Ces derniers sont suffisamment grands pour laisser passer les molécules de vapeur, mais trop petits pour les gouttes d'eau. Le second mécanisme apparaît dans les produits hydrophiles denses. Ces derniers sont exempts de pores, mais leur structure comporte des groupements hydrophiles induisant la formation de régions amorphes dans lesquelles les molécules de vapeur peuvent diffuser. Ces régions jouent le rôle de « pores intermoléculaires » (Holmes, 2000).

La transmission de l'humidité à travers des membranes denses hydrophiles se fait par absorption-diffusion-desorption. L'absorption se fait du côté où la concentration à la vapeur est la plus élevée, puis diffuse à travers la membrane par le gradient de concentration à la vapeur, et désorbe du côté où la concentration à la vapeur est la plus faible (Jassal and Agrawal, 2010). La vapeur occupe le volume libre et interagit avec les groupements hydrophiles sur les chaînes de polymère (Gulbinienė et al., 2007).

Les polymères imper-respirants doivent être complexés à des textiles sans les endomma-

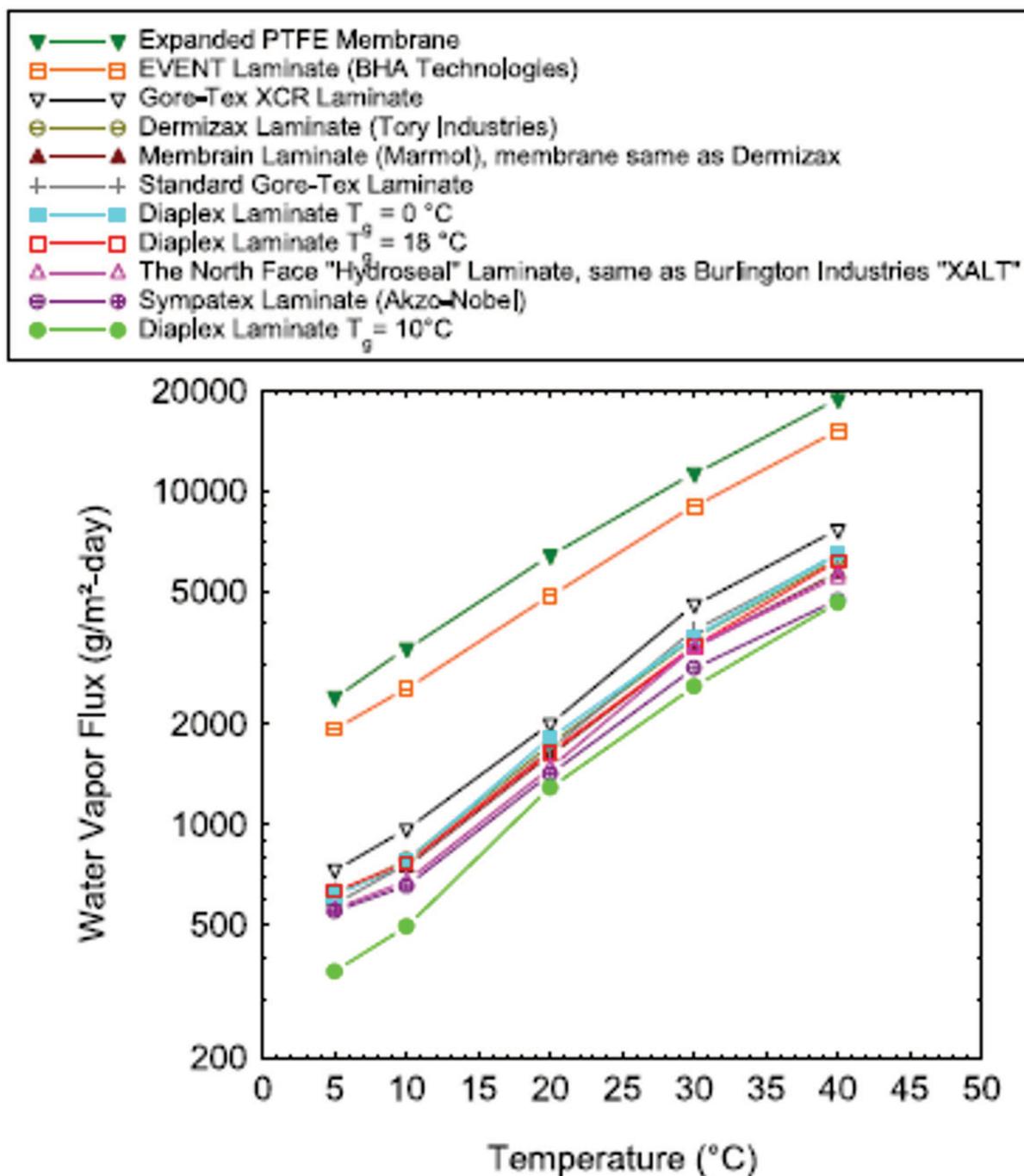


Fig. 7.6 – Transfert de la vapeur d'eau en fonction de la température de plusieurs membranes commerciales (Gibson, 2002).

ger pour conserver leur propriétés, et renforcer la structure du matériau final. Pour cela, il existe différentes méthodes telles que l'enduction à la racle où le polymère est déposé sur le textile puis raclé à hauteur désirée (Figure 7.8) ; le contrecollage où un adhésif est chauffé entre la membrane et le textile ; ou encore le transfert par lequel la membrane est

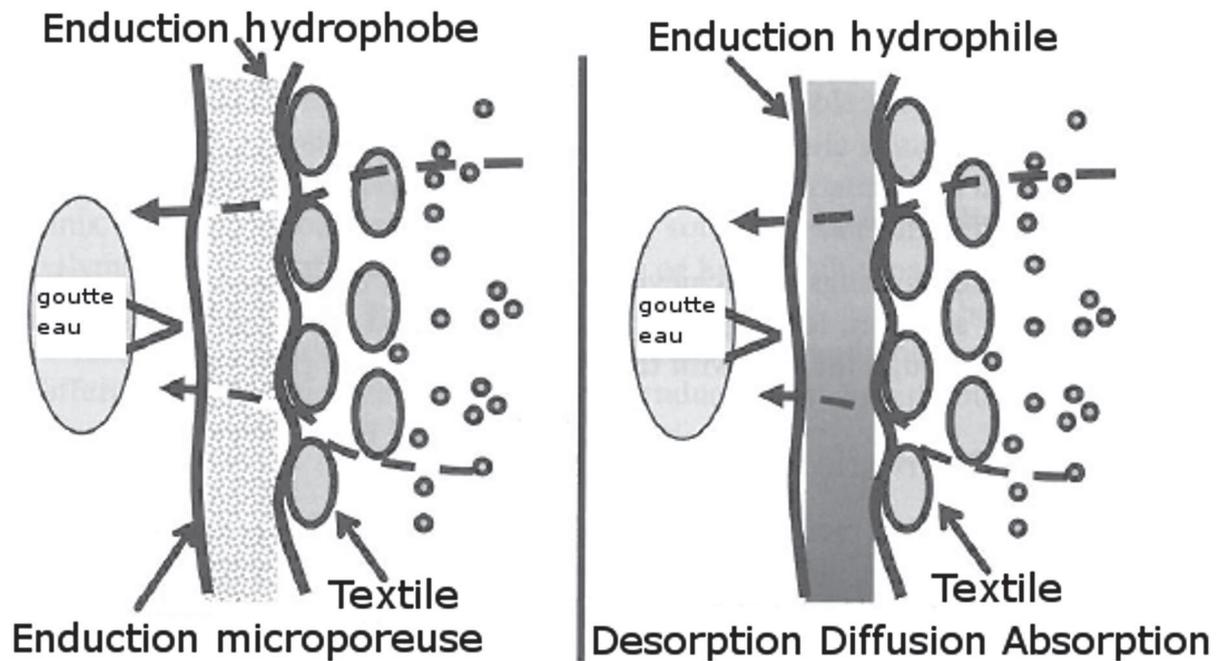


Fig. 7.7 – Mécanismes de transfert d'humidité dans les deux types de membranes (Jassal and Agrawal, 2010).

pressée et chauffée sur le textile (Figure 7.9) (Joshi and Butola, 2013; Shim, 2010).

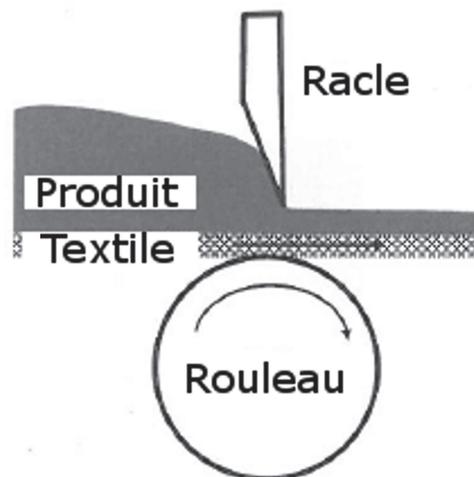


Fig. 7.8 – Principe d'enduction à la racle du polymère (Shim, 2010).

Le textile utilisé pour le complexe influe sur les transferts de masse. En effet, la perméabilité à la vapeur d'eau augmente avec la diminution de l'épaisseur de la membrane (Milenkovic et al., 1998). La finesse est un paramètre clé dans le choix du textile, ainsi que ses propriétés mécaniques qui permettront d'améliorer la tenue de la membrane.

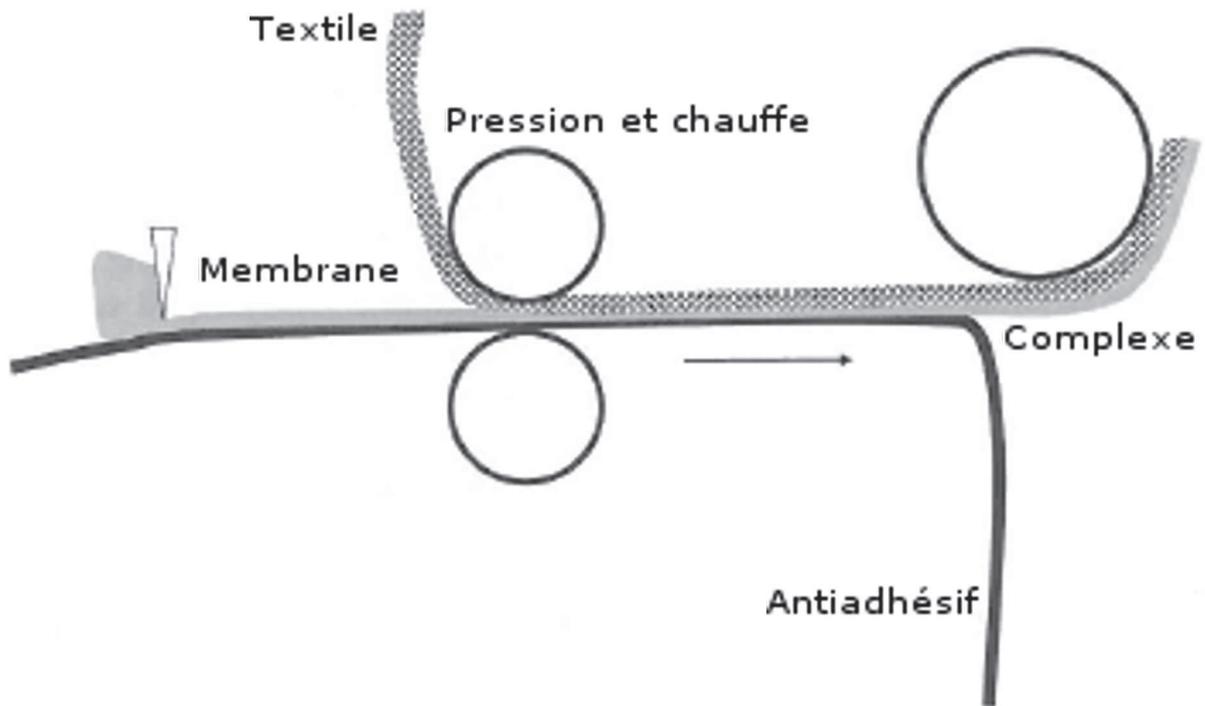


Fig. 7.9 – Principe de transfert d'une membrane (Shim, 2010).

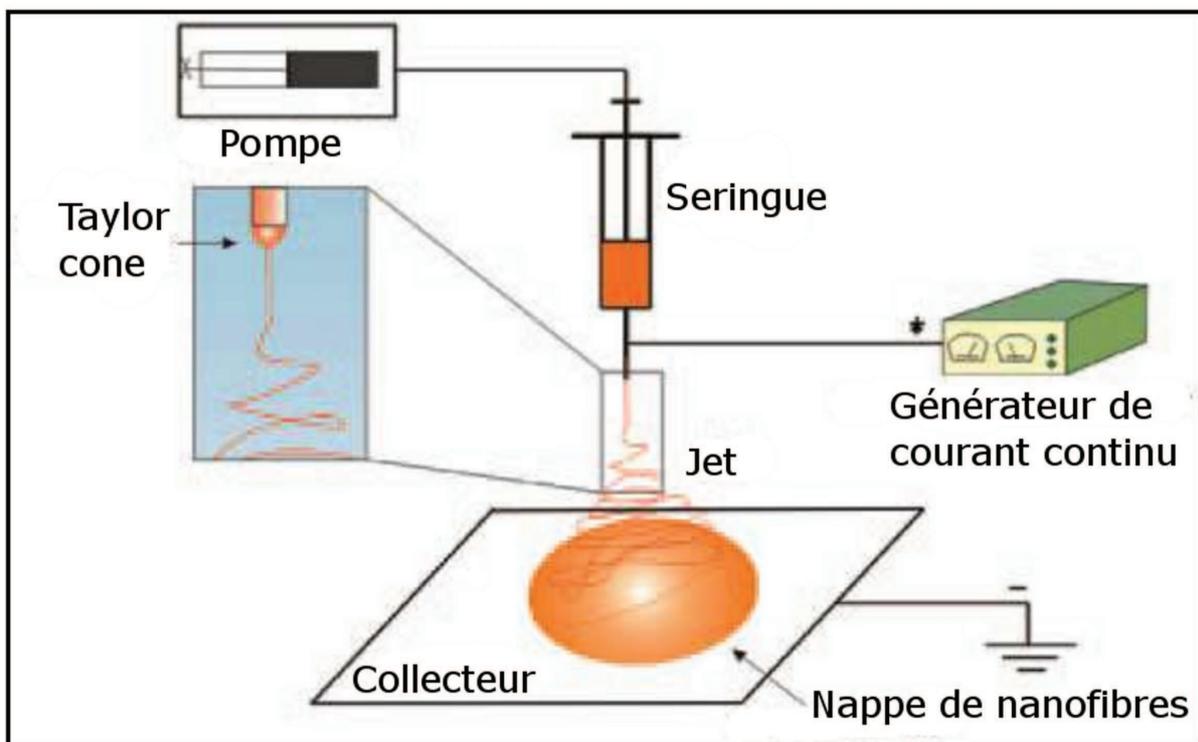


Fig. 7.10 – Production de nanofibres par le procédé électrospinning (Khenoussi, 2010).

Ces dernières années, un nouveau procédé d'obtention de membranes s'est développé, *i.e.* l'électrospinning (Figure 7.10). Une solution de polymère est placée dans une seringue chargée positivement. En face, se trouve un collecteur chargé négativement. Lorsque le champ électrostatique est appliqué sur ce système, une goutte se forme au bout de la seringue qui s'étire en une fibre très fine si la force du champ dépasse la surface de tension de la goutte. Les nanofibres sont ensuite récupérées sur le collecteur et forment la membrane. Plusieurs paramètres influencent la formation de nanofibres tels que la concentration de la solution, la distance entre la seringue et le collecteur, la viscosité de la solution, *etc.* La propriété caractéristique de ces fibres est une surface spécifique élevée favorisant l'évaporation de l'humidité (Gibson et al., 2001).

## Conclusion

Les polymères thermosensibles pour la perméabilité à la vapeur d'eau sont généralement conçus sous forme de membrane, complexée à un textile. Le matériau résultant est inséré dans un vêtement pour former une nouvelle couche et diminuer l'humidité relative du microclimat. La plupart des membranes existantes sont destinées à une amélioration du confort en ambiance standard, où l'humidité doit être évacuée suite à une activité physique par exemple. Pour un effet rafraîchissant conséquent, la membrane doit être placée au plus proche de la peau.

# Chapitre 8

## Les complexes membrane-textile réalisés

---

Introduction . . . . .	104
8.1 Le protocole expérimental . . . . .	104
8.2 Les propriétés thermiques des complexes . . . . .	105
8.3 L'influence du textile . . . . .	108
Conclusion . . . . .	112

---

### Introduction

Les membranes complexées synthétisées dans le cadre de cette étude sont destinées à la confection d'une nouvelle couche entre le sous-vêtement et la veste des sapeurs-pompiers pour contrôler les transferts de chaleur et de masse au sein du microclimat. Pour cela, leur tenue mécanique doit être améliorée par l'ajout d'un renfort textile. Ces membranes, à la différence de celles disponibles sur le marché, sont destinées à une amélioration du confort en ambiance chaude, avec une température caractéristique plus élevée, *i.e.* 40-50°C.

### 8.1 Le protocole expérimental

Les membranes 30-PCL<sub>2000</sub> et 20-POTM<sub>2000</sub> sont sélectionnées car elles présentent une perméabilité à la vapeur d'eau élevée. La membrane 30-POTM<sub>2000</sub> est également formée pour étudier l'impact du complexe sur le second type de mécanisme. Les films obtenus sont complexés à un substrat textile par thermofixation (Figure 8.1). Celui-ci est fourni

par Duflot Industrie, partenaire industriel du projet FLUTEX, fournisseur des nontissés utilisés dans les vestes de protection. Il est composé en partie de fibres de polyaramide. Le choix de ce textile a été fait dans l'optique d'une comparaison future des propriétés du complexe de cette étude avec les combinaisons de couches testées dans le cadre de ce projet européen. La membrane et le textile sont placés à plat dans une presse chauffante entre deux plaques recouvertes de Teflon™. Les plateaux supérieur et inférieur de la machine sont chauffés à 100°C. Une pression d'environ 5-10 Pa est maintenue pendant 5 minutes, puis les plateaux sont refroidis par injection d'eau dans le circuit avant séparation. Les membranes pénètrent plus ou moins le textile, laissant apparaître deux types d'aspect des complexes, *i.e.* les complexes à cœur (20-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub>) et les complexes en surface (30-POTM<sub>2000</sub>). Le complexe 20-POTM<sub>2000</sub> reste collant.



Fig. 8.1 – Les complexes 30-PCL<sub>2000</sub> à cœur et 30-POTM<sub>2000</sub> en surface.

## 8.2 Les propriétés thermiques des complexes

Les transitions de phase endothermiques disparaissent lors du deuxième cycle de chauffe, excepté pour le complexe à base de 20-POTM<sub>2000</sub> (Figure 8.2). Les thermogrammes ont des allures similaires à ceux des membranes seules. La température caractéristique  $T_{Tr}$

du film 30-PCL<sub>2000</sub> est de 42°C, et s'élève à 46°C pour le complexe. Cette augmentation peut s'expliquer par le post-traitement à 100°C des complexes qui réorganise les chaînes de polymère. La température du 20-POTM<sub>2000</sub> est plus faible une fois complexé, *i.e.* 21°C et 38°C pour le complexe, contre 48°C pour le film. Dans le cadre de cette étude sur les complexes, le 20-POTM<sub>2000</sub> est collant, ce qui peut expliquer cette plus faible  $T_{Tr}$ . L'organisation des segments souples est inchangée pour les complexes par rapport aux films seuls.

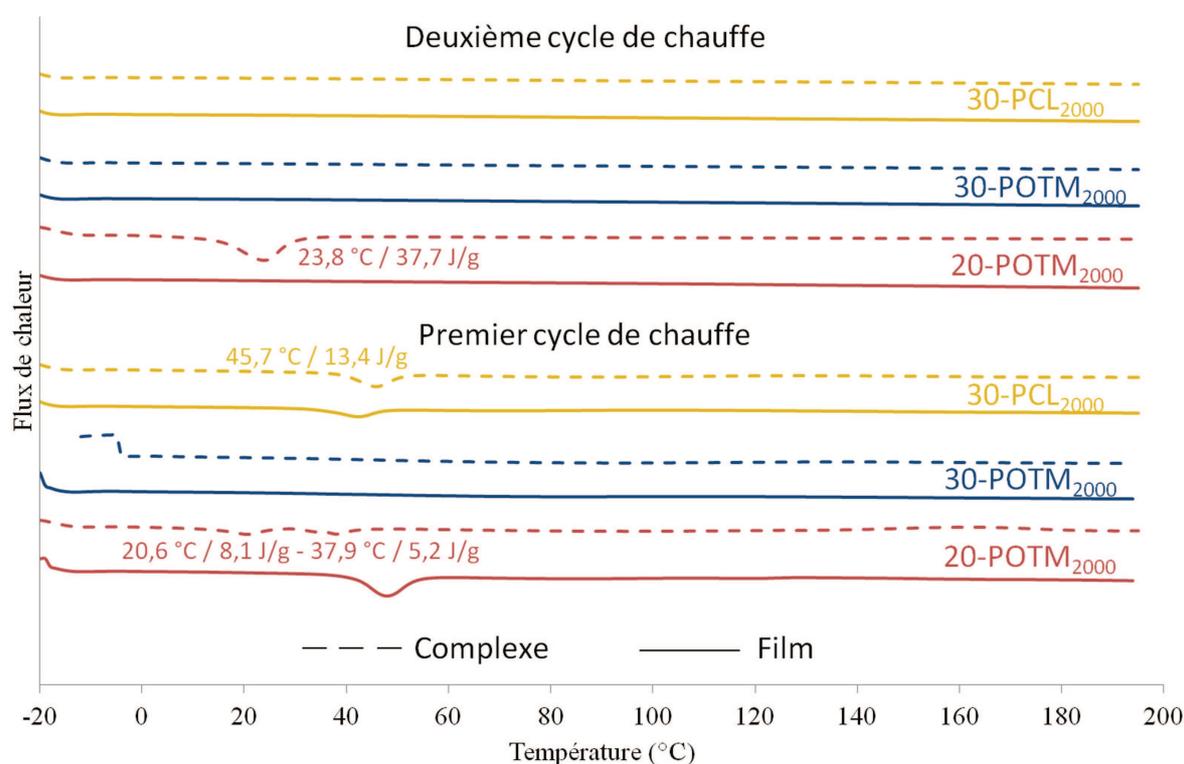


Fig. 8.2 – Thermogrammes effectués à 10°C.min<sup>-1</sup> sous azote des complexes et des films.

Les analyses thermogravimétriques présentent peu de changements pour les complexes. La dégradation du 20-POTM<sub>2000</sub> se fait en une étape, contrairement aux 30-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub> (Figure 8.3). La dérivée associée au 30-PCL<sub>2000</sub> révèle une dégradation plus complexe que pour le film (Figure 8.4). La réorganisation des chaînes lors du post-traitement peut faire apparaître de nouvelles interactions entre les SS et les SR. La température de dégradation du 20-POTM<sub>2000</sub> est supérieure pour le complexe, *i.e.* 294°C contre 240°C pour le film (Table 8.1). Les deux autres complexes présentent des températures de dégradation à 5% inférieures aux films, avec une perte d'environ 20°C. Le procédé d'obtention des complexes modifie faiblement la séparation de phase des films.

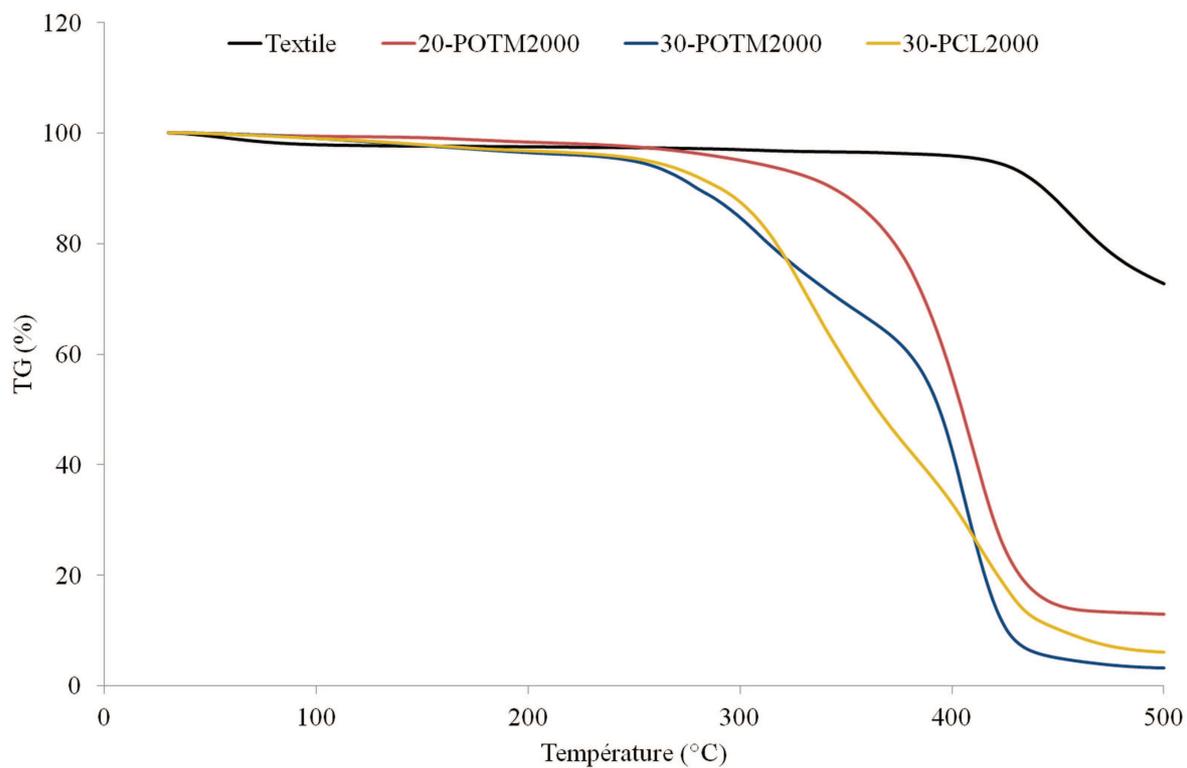


Fig. 8.3 – Analyses thermogravimétriques effectuées à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote des complexes.

Tableau 8.1 – Températures de dégradation des complexes mesurées par ATG.

Complexes	Température de dégradation à 5 %	Première étape	Deuxième étape
Textile	355	–	458
20-POTM <sub>2000</sub>	294	–	410
30-POTM <sub>2000</sub>	233	276/307	406
30-PCL <sub>2000</sub>	243	281/330	411

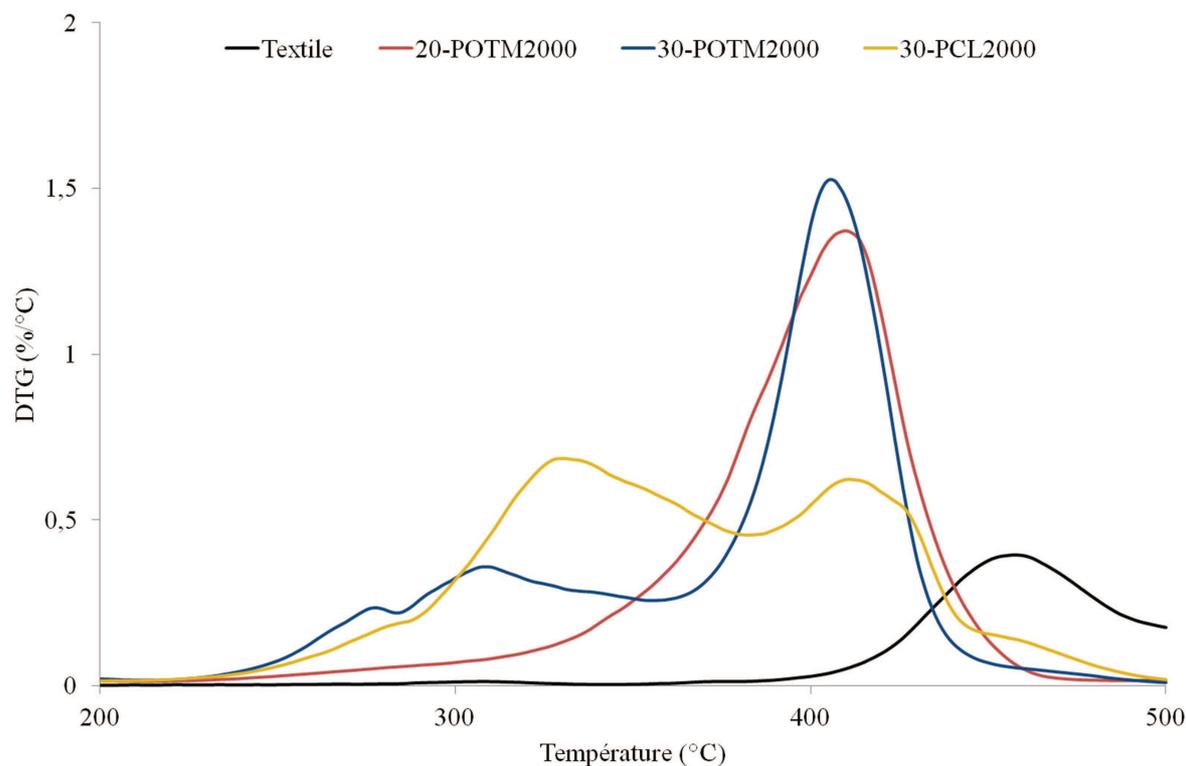


Fig. 8.4 – Dérivées des analyses thermogravimétriques effectuées à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous azote des complexes.

### 8.3 L'influence du textile

L'intérêt principal de complexer la membrane à un textile est la consolidation et la tenue mécanique. Le textile seul possède des propriétés mécaniques élevées contrairement aux membranes, ou aux complexes (Figure 8.5). Cependant, le textile apporte une certaine tenue aux membranes (Figure 8.6), notamment à température élevée. Par rapport aux films seuls, la plage d'utilisation des complexes est supérieure. Le textile augmente les propriétés mécaniques de la membrane.

L'énergie de surface des complexes change en fonction de la température (Table 8.2). Ceci peut s'expliquer par le procédé d'obtention des complexes dans le presse chauffante qui modifie indéniablement l'état de surface des membranes. Leur faible rapport de gonflement atteste de la faible prise en eau des complexes en fonction de la température (Table 8.3). Ceci peut s'expliquer par la nature du textile, composé de polyaramide hydrophobe, qui limite le gorgement en eau des membranes.

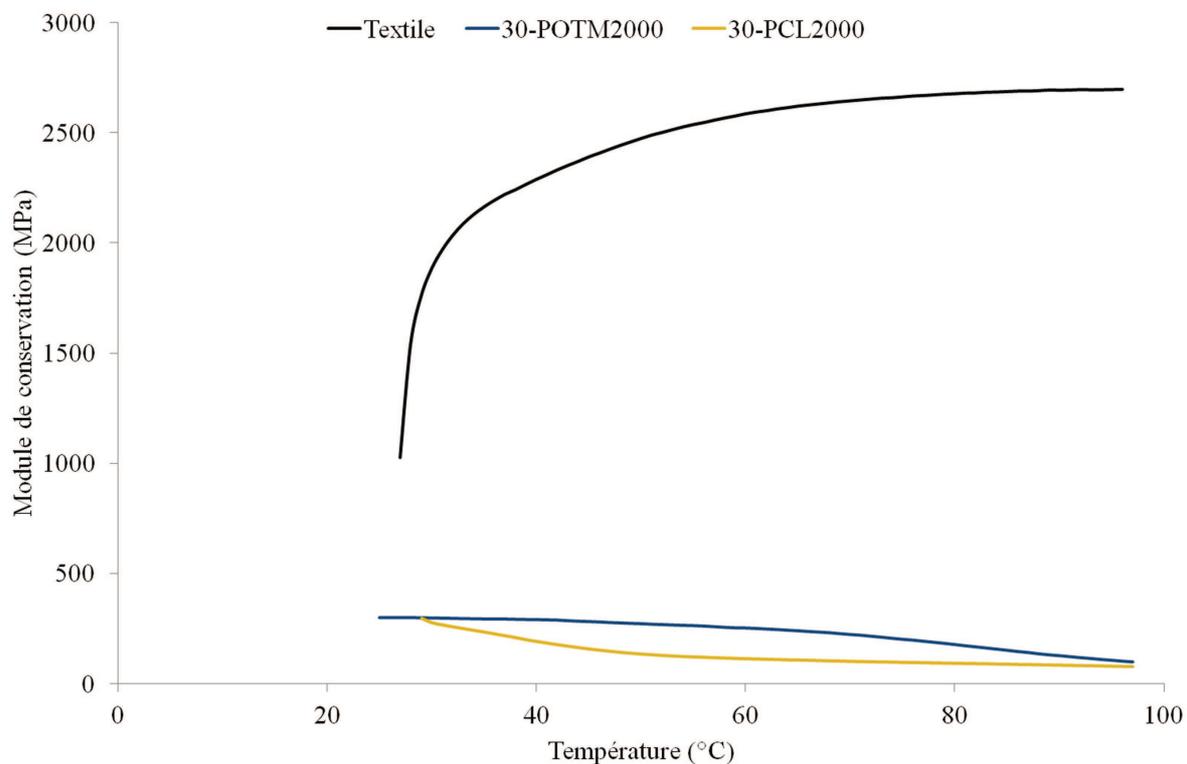
Fig. 8.5 – Modules de conservation des complexes obtenus par DMA à 3°C.min<sup>-1</sup>.

Tableau 8.2 – Energie de surface des complexes.

Complexe	25 ° C			60 ° C		
	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^p$	$\gamma_S$
Textile	52,0(± 0)	0,2(± 0)	52,2(± 0)	52(± 0)	0,2(± 0)	52,2(± 0)
20-POTM <sub>2000</sub>	30,5(± 4,4)	3,2(± 1,9)	33,7(± 3,3)	34,2(± 2,7)	2,5(± 1,1)	36,6(± 2,1)
30-POTM <sub>2000</sub>	34,8(± 1,4)	5,0(± 1,7)	39,8(± 0,9)	32,4(± 2)	7,5(± 2,4)	39,8(± 1,5)
30-PCL <sub>2000</sub>	29,2(± 9,7)	14,2(± 17,4)	43,4(± 8,7)	34,2(± 3,7)	8,3(± 3,4)	42,4(± 1,7)

Tableau 8.3 – Gonflement des complexes à température ambiante et à 50°C.

Complexe	G(%) 25 ° C	G(%) 50 ° C	Rapport de gonflement
Textile	0	2,5	–
20-POTM <sub>2000</sub>	1,7	3,7	1,2
30-POTM <sub>2000</sub>	3,6	2,4	-0,3
30-PCL <sub>2000</sub>	6,3	6,8	0,1

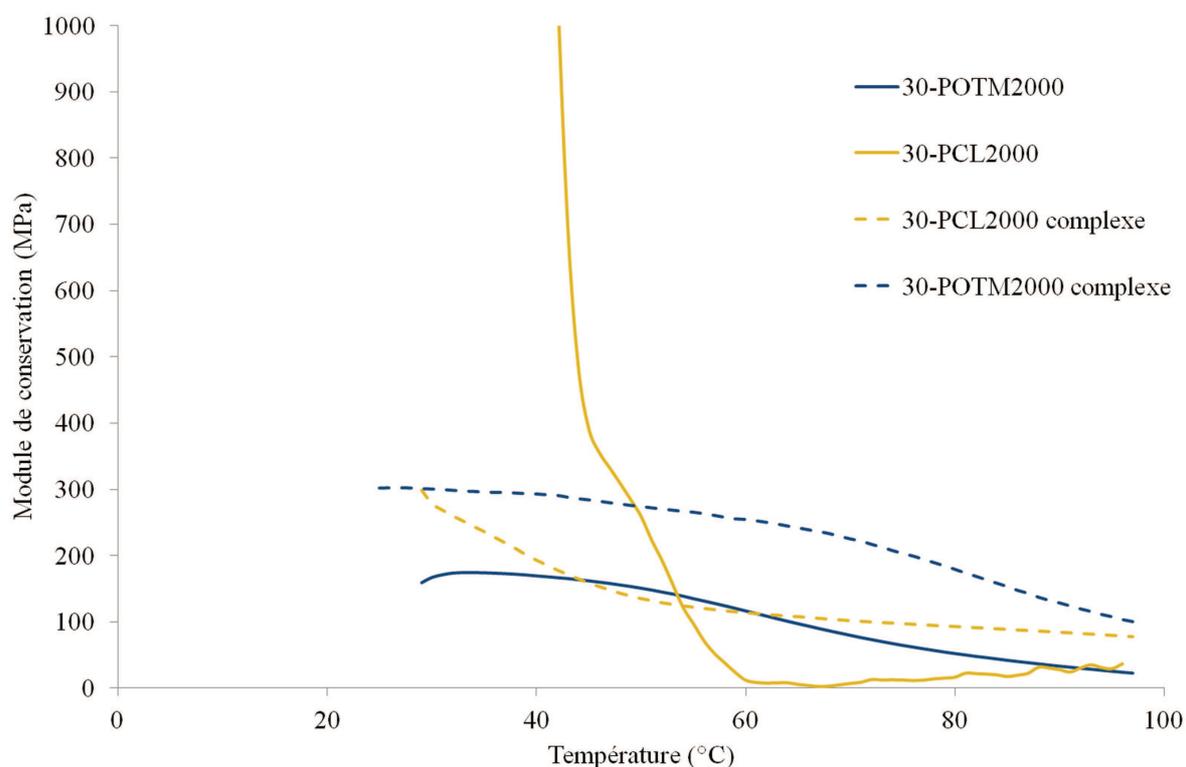


Fig. 8.6 – Comparaison des modules de conservation des membranes et des complexes obtenus par DMA à  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La perméabilité à la vapeur d'eau du textile à température ambiante est supérieure à celle des complexes (Figure 8.7). Les membranes sont faiblement respirantes à température ambiante, créant ainsi un gradient de pression à la vapeur élevé qui favorise la diffusion de l'humidité au-dessus de la température de transition du polyuréthane.

La perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane 30-POTM<sub>2000</sub> est supérieure à celle des deux autres, contrairement aux résultats obtenus sur les films seuls (Figure 8.8). La perméabilité à la vapeur d'eau des complexes est semblable à celle des films pour les membranes 20-POTM<sub>2000</sub> et 30-PCL<sub>2000</sub> (Table 8.4). A température ambiante, elle est plus faible pour les complexes, ce qui peut s'expliquer par la présence du textile. La membrane 30-POTM<sub>2000</sub> présente une différence importante entre le film et le complexe. Le post-traitement à 100°C a pu réarranger les chaînes de polymère, modifiant le volume libre, ce qui fait varier la perméabilité à la vapeur. Ce résultat peut aussi s'expliquer par l'aspect des complexes, *i.e.* les complexes en surface présentent une perméabilité à la vapeur d'eau plus élevée que les complexes à cœur.

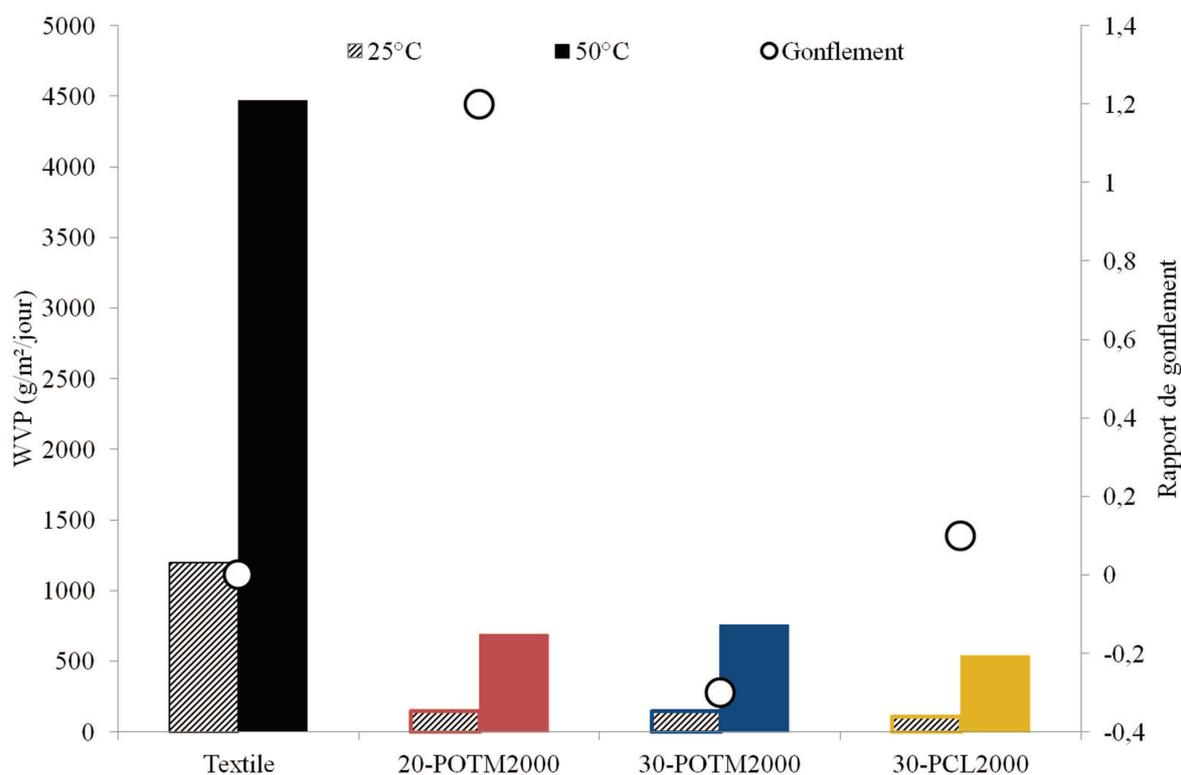


Fig. 8.7 – Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau à température ambiante et à 50°C des complexes et du textile.

Tableau 8.4 – Comparaison de la perméabilité à la vapeur d'eau WVP des films et des complexes.

WVP ( $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ )	25°C	50°C
20-POTM <sub>2000</sub>	164	659
20-POTM <sub>2000</sub> complexe	151	688
30-POTM <sub>2000</sub>	254	521
30-POTM <sub>2000</sub> complexe	151	759
30-PCL <sub>2000</sub>	150	605
30-PCL <sub>2000</sub> complexe	113	539

Le rapport de gonflement des complexes diffère des films pour les 30-PCL<sub>2000</sub> et 30-POTM<sub>2000</sub>, alors qu'il reste inchangé pour le 20-POTM<sub>2000</sub>, *i.e.* environ 1,2. Pour ces deux premiers complexes, il est proche de zéro, ce qui peut s'expliquer par la présence du textile hydrophobe qui limite l'absorption de l'eau dans la membrane avec l'élévation de la température. Concernant la perméabilité à la vapeur d'eau, les valeurs atteintes par le 20-POTM<sub>2000</sub> sont similaires pour le film et le complexe (Table 8.4). Le complexe 30-PCL<sub>2000</sub> présente

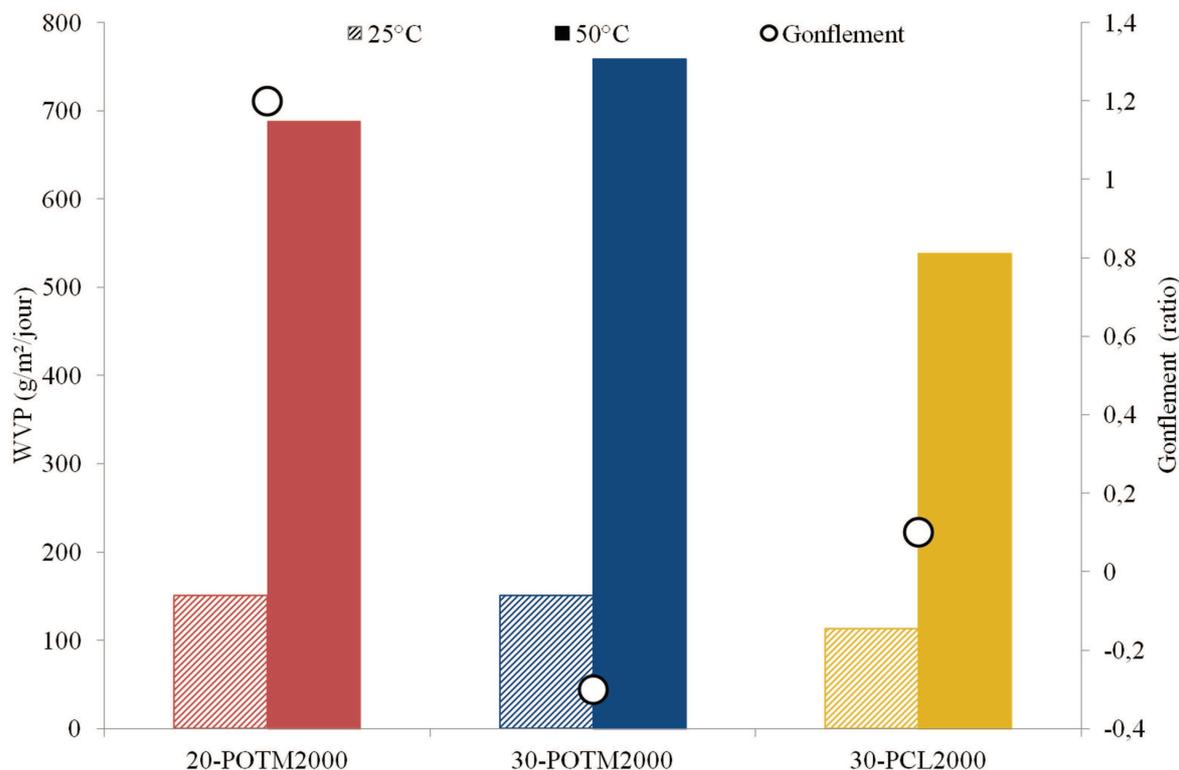


Fig. 8.8 – Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau à température ambiante et à 50°C des complexes.

une WVP légèrement plus faible que celle du film. La réorganisation des chaînes observée par les analyses thermogravimétriques peut expliquer cette diminution, *i.e.* les interactions entre les SS et les SR limitent le passage de la vapeur. La WVP du 30-POTM<sub>2000</sub> est plus élevée pour le complexe, quelle que soit la température, *i.e.* de 254 à 151 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> à 25°C pour le film et le complexe respectivement, et de 521 à 759 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> à 50°C. L'absence de température de transition pour ce film justifie le caractère principalement amorphe de ce complexe et la WVP élevée associée.

## Conclusion

L'ajout d'un textile augmente la tenue mécanique des membranes, notamment à température élevée, sans modifier profondément leurs propriétés. La « respirabilité » des complexes à température ambiante est plus faible que celle du textile, attestant de la perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée. Les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques du complexe et du film à base 20-POTM<sub>2000</sub> présentent peu de différences. Le post-traitement thermique n'a probablement pas pu réorganiser les chaînes du fait de la faible teneur

en segments rigides et de la possibilité réduite d'interactions entre les SS et les SR. La membrane est collante, limitant son utilisation.

Les membranes complexées avec une quantité de segments rigides de 30% possèdent un aspect de surface permettant leur utilisation dans une structure textile. La fixation du film polyuréthane, en surface ou à cœur du support nontissé, limite le rapport de gonflement entre 25 et 50°C, favorisant ainsi la perméabilité à la vapeur. En outre, dans le cas du polyol de type éther (30-POTM<sub>2000</sub>), le complexe a une plus grande WVP que le film de base. La composante polaire de ce complexe augmente à 50°C, ce qui rend sa surface plus hydrophile. La présence du textile réduit le rapport de gonflement, ce qui, comme montré dans le chapitre 6, favorise la perméabilité à la vapeur. La réorganisation des chaînes du complexe 30-PCL<sub>2000</sub> suite au post-traitement thermique augmente sa  $T_{Tr}$  à 46°C et les propriétés mécaniques fournies par le textile sont meilleures que pour le film. Sa WVP est similaire à celle du film, quelle que soit la température, bien que légèrement plus faible, ce qui résulte de la réorganisation des chaînes. Les valeurs de WVP sont de 113 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> à 25°C et de 539 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> à 50°C. La surface de ce complexe devient hydrophobe à cette dernière température, ce qui peut favoriser la diffusion de l'humidité vers l'extérieur.

Des membranes thermosensibles avec une perméabilité à la vapeur contrôlée pour une température plus élevée que les membranes existantes, *i.e.* entre 40 et 50°C, ont été synthétisées. Elles sont réalisées avec 30% de segments rigides, avec un polyol de type ester ou éther. Une comparaison des propriétés de diffusion des membranes commerciales ne peut se faire sans utiliser pour toutes le même protocole, c'est pourquoi les résultats de perméabilité à la vapeur d'eau des complexes présentés ici ne peuvent être comparés aux résultats obtenus par Gibson présentés en Figure 7.6 du chapitre précédent.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer une membrane permettant de mieux gérer les transferts thermiques et les transferts de masse en ambiance chaude pour améliorer le confort et la sécurité des sapeurs-pompiers. Les missions de ces derniers sont variées, tout comme les conditions d'intervention. Lors de la lutte contre les incendies, la température extérieure est élevée du fait du rayonnement intense de la source de chaleur, et également l'humidité relative par l'utilisation de la lance à incendie et la projection des gouttelettes. De nombreuses études ont été menées pour analyser la protection thermique des vêtements de protection et plus récemment, la distribution de l'humidité présente à l'intérieur suite à la transpiration. Cette humidité influence la sensation de confort et limite les performances des sapeurs-pompiers. L'exposition prolongée à la source de rayonnement induit un changement de phase de cette humidité et la vapeur résultante est source de brûlures. Nous avons proposé de développer une membrane thermosensible permettant une perméabilité à la vapeur contrôlée à des températures plus élevées que les membranes existantes, et son intégration entre le sous-vêtement et la veste de protection pour diffuser l'humidité au plus proche de la peau.

Dans la première partie, nous avons présenté les généralités sur le confort thermique et les conditions d'intervention des sapeurs-pompiers. Nous avons mis en évidence la sensation d'inconfort dans de telles conditions, et également la diminution des performances et de la sécurité du porteur. La contrainte physiologique associée au port de l'EPI peut se traduire par un épuisement à la chaleur ou, plus grave, un stress thermique suite à l'excès de chaleur corporelle qui ne peut être libérée. Un rafraîchissement immédiat et fréquent permet de limiter ces risques, ce qui implique que le sapeur-pompier quitte la zone de lutte contre l'incendie. Le confort thermique est étroitement lié à la température et l'humidité relative du microclimat. En ambiance chaude, l'humidité s'accumule principalement dans les couches les plus proches de la peau et altèrent les transferts thermiques vers la peau.

Nous avons présenté en seconde partie les différents types de matériaux thermosensibles et avons porté notre choix sur le polyuréthane segmenté pour ses propriétés de perméabilité à la vapeur contrôlée. La température de transition de ces matériaux peut être définie selon l'application visée. Nous avons choisi de synthétiser ces polyuréthanes sans aucun solvant organique pour répondre aux législations environnementales et sanitaires. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur les synthèses de ces produits tels que la vitesse d'agitation et l'ordre d'ajout des réactifs, pour établir un protocole optimal. Les membranes sont obtenues après séchage. Leur formulation chimique influe sur leurs propriétés physico-chimiques et thermomécaniques. Les influences du type de polyol utilisé

et de sa longueur de chaînes, et de la quantité de segments rigides ont été étudiées. Les transferts de masse ont également été analysés et deux types de mécanisme ont été mis en évidence, *i.e.* une modification en masse et une modification de surface, qui dépendent principalement de la cristallisation des segments souples. Leur caractère thermosensible a également été observé. Il s'est avéré que des segments souples organisés favorisent la perméabilité à la vapeur d'eau.

La troisième partie traite des complexes. Nous avons tout d'abord présenté un état de l'art des membranes imper-respirantes existantes ayant une perméabilité à la vapeur élevée. Nous avons ensuite présenté les différents procédés d'obtention des complexes. En effet, une membrane seule ne présente pas une tenue mécanique suffisante pour envisager leur confection. L'utilisation d'un renfort textile est nécessaire. Nous avons complexé les membranes obtenues précédemment qui présentent les meilleures propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau sur un non-tissé. Les propriétés propres des membranes sont peu modifiées et la présence du renfort améliore les propriétés mécaniques. Les membranes réalisées avec une quantité de segments rigides de 30% à base de polyol de type éther ou ester présentent une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée, à des températures plus élevées que les membranes commerciales. Pour le polyol de type ester, le textile améliore les propriétés mécaniques et la surface du complexe devient hydrophobe à température élevée, ce qui peut améliorer la diffusion de l'humidité vers l'extérieur. Concernant le polyol de type éther, la présence du textile annule le rapport de gonflement, ce qui favorise la perméabilité à la vapeur. Les complexes en surface présentent une perméabilité à la vapeur élevée.

De nombreuses études sont encore à mener pour valider ces membranes comme l'évolution de la perméabilité à la vapeur en fonction de la température sur une large gamme de températures pour mieux appréhender leur thermosensibilité et leur rapidité de changement en fonction de la température, l'analyse des résistances thermique et évaporative, une comparaison avec les membranes existantes, *etc.*

Lors de la première année de doctorat, nous avons élaboré un concept multicouche répondant aux spécificités de l'étude (Figure 8.9). L'incorporation d'hydrogels dans la membrane fait également partie des perspectives. En effet, de tels matériaux consomment de l'énergie thermique lors de leur changement de phase et permettent de limiter l'élévation de la température du microclimat. Dispersés dans la membrane sous forme de microparticules, ces hydrogels augmentent la perméabilité à la vapeur au-dessus de leur LCST par leur réduction. La membrane polyuréthane contenant des microparticules d'hydrogels,

complexée à un textile pour le renfort et laminée à une structure hydrosensible, devra être confectionnée et caractérisée sur mannequin avec la veste de protection.

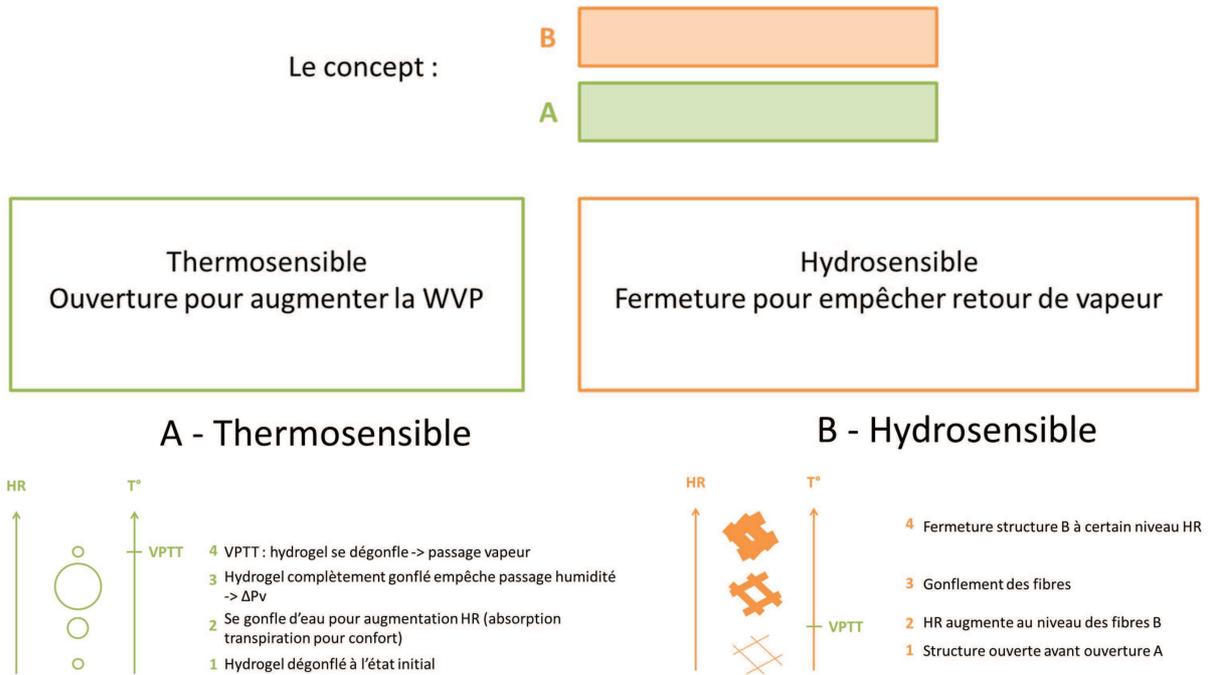


Fig. 8.9 – Concept de la multicouche élaborée en première année.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

# Bibliographie

- G. A. Anderle, S. L. Lenhard, A. V. Lubnin, G. E. Snow, and K. Tamareselvy. Plasticized waterborne polyurethane dispersions and manufacturing process, Juin 2003.
- P. Angerer, S. Kadlez-Gebhardt, M. Delius, P. Raluca, and D. Nowak. Comparison of cardiocirculatory and thermal strain of male firefighters during fire suppression to exercise stress test and aerobic exercise testing. *The American Journal of Cardiology*, 102 (11) :1551 – 1556, 2008.
- P. Bajaj. 4 - thermally sensitive materials. In Xiaoming Tao, editor, *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 58 – 82. Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-546-0.
- P. Bajaj, A. K Sengupta, and England) Textile Institute (Manchester. *Protective clothing*. Textile Institute, Manchester, England, 1992. ISBN 1870812441 9781870812443.
- R. L. Barker, C. Guerth-Schacher, R. V. Grimes, and H. Hamouda. Effects of moisture on the thermal protective performance of firefighter protective clothing in low-level radiant heat exposures. *Textile Research Journal*, 76(1) :27–31, January 2006.
- R. L. Barker, A. S. Deaton, and K. A. Ross. Heat transmission and thermal energy storage in firefighter turnout suit materials. *Fire Technology*, 47(3) :549–563, 2011.
- D. Barr, W. Gregson, L. Sutton, and T. Reilly. A practical cooling strategy for reducing the physiological strain associated with firefighting activity in the heat. *Ergonomics*, 52(4) :413–420, 2009.
- D. Barr, W. Gregson, and T. Reilly. The thermal ergonomics of firefighting reviewed. *Applied Ergonomics*, 41(1) :161 – 172, 2010.
- E. Blesa Gonzalez. Polymeres moire de forme : etude du polyurethane et du blend polycaprolactone/styrene-butadiene-styrene. Master’s thesis, ENSAM Paris, 2011.
- A. L. Calusic, M. Marin, V. V. Marija, P. Branko, M. Jelena, K. Nevenka, L. V. Ana, and Z. Davor. Biomarkers of mild hyperthermia related to flash over training in firefighters. *Journal of Thermal Biology*, 37 :548–555, 2012.
- A. V. Cardello. 4 - the sensory properties and comfort of military fabrics and clothing. In Eugene Wilusz, editor, *Military Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 71–106. Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-206-3.

- Y. Chen, Y. Liu, H. Fan, H. Li, B. Shi, H. Zhou, and B. Peng. The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation. *Journal of Membrane Science*, 287(2) :192–197, January 2007.
- P. Chitrphiomsri and A. V. Kuznetsov. Modeling heat and moisture transport in firefighter protective clothing during flash fire exposure. *Heat and Mass Transfer*, 41(3) : 206–215, 2005.
- A. Converset. *Coup de chaleur d'exercice en milieu militaire : plaidoyer pour une amelioration des pratiques*. PhD thesis, Universite Paris Descartes, 2009.
- F. M. B Coutinho and M. C Delpech. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. *Polymer Degradation and Stability*, 70(1) :49–57, 2000.
- D. Crespy and R. M. Rossi. Temperature-responsive polymers with lcst in the physiological range and their applications in textiles. *Polymer International*, 56(12) :1461–1468, 2007.
- E. M. Crown and L. Capjack. 24 - flight suits for military aviators. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 678 – 698. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- E. M. Crown and J. D. Dale. 25 - protection for workers in the oil and gas industries. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 699 – 713. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- M. S. Dariel and O. Kedem. Thermoosmosis in semipermeable membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(4) :336–342, 1975.
- V. Durrieu. *Synthese et caracterisation de dispersions aqueuses de polyurethane*. These doctorat, Institut national polytechnique, Grenoble, France, 2002.
- J. Ferguson and Z. Petrovic. Thermal stability of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*, 12(3) :177–181, 1976.
- B. D. Gagnon. Evaluation of new test methods for firefighting clothing. Master's thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2000.
- G. M. Geise, B. D. Freeman, and D. R. Paul. Characterization of a sulfonated pentablock copolymer for desalination applications. *Polymer*, 51 :5815–5822, 2010.
- A. Ghazy and D. J. Bergstrom. Influence of the air gap between protective clothing and skin on clothing performance during flash fire exposure. *Heat and Mass Transfer*, 47 (10) :1275–1288, 2011.
- A. Ghazy and D. J. Bergstrom. Numerical simulation of the influence of fabric's motion on protective clothing performance during flash fire exposure. *Heat Mass Transfer*, 49 (6) :775–788, June 2013.

- P. Gibson. Temperature-dependent water vapor diffusion through shape-memory polymer laminates : comparison with other waterproof-breathable laminates. In *Proceedings of 23rd Army Science Conference, Orlando, Florida, 2002*.
- P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, and D. Rivin. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 :469–481, 2001.
- S. Giraud. *Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'aluminium - Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant opri retardatrice de flamme pour l'enduction textile*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille 1, 2002.
- P. Glampedaki, D. Jovic, and M. M. C. G. Warmoeskerken. Moisture absorption capacity of polyamide 6,6 fabrics surface functionalised by chitosan-based hydrogel finishes. *Progress in Organic Coatings*, 72 :562–571, 2011.
- C. A. Gomes. 8 - designing military uniforms with high-tech materials. In Eugene Wilusz, editor, *Military Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 183 – 203. Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-206-3.
- A. Gulbinienė, V. Jankauskaitė, V. Saceviciene, and K. V. Mickus. Investigation of water vapour resorption-desorption of textile laminates. *Materials Science*, 13(3) :255–261, 2007.
- Y. Guo, Y. Li, H. Tokura, T. Wong, J. Chung, A. S.W. Wong, M. D. Indulal Gohel, and P. Hang Mei Leung. Impact of fabric moisture transport properties on physiological responses when wearing protective clothing. *Textile Research Journal*, 78(12) :1057–1069, December 2008.
- F. C. Henriques Jr and A. R. Moritz. Studies of thermal injury i - the conduction of heat to and through skin and the temperature attained therein. a theoretical and an experimental investigation. *American Journal of Pathology*, 23 :530–549, 1947.
- G. Holden. Thermoplastic elastomers and their applications. In Clara D. Craver and Charles E. Carraher, editors, *Applied Polymer Science : 21st Century*, pages 231 – 256. Pergamon, Oxford, 2000. ISBN 978-0-08-043417-9.
- I. Holmer. 14 - textiles for protection against cold. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 378 – 397. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- D. A Holmes. 12 - waterproof breathable fabrics. In A R Horrocks and S C Anand, editors, *Handbook of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 282 – 315. Woodhead Publishing, 2000. ISBN 978-1-85573-385-5.
- A. R. Horrocks. 15 - thermal (heat and fire) protection. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 398 – 440. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.

- J. Hu. 1 - introduction. In Jinlian Hu, editor, *Shape Memory Polymers and Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 1 – 27. Woodhead Publishing, 2007a. ISBN 978-1-84569-047-2.
- J. Hu. 5 - water vapor permeability of shape memory polyurethane. In Jinlian Hu, editor, *Shape Memory Polymers and Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 160 – 196. Woodhead Publishing, 2007b. ISBN 978-1-84569-047-2.
- J. Hu and S. Mondal. 7 - temperature sensitive shape memory polymers for smart textile applications. In H.R. Mattila, editor, *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 104 – 123. Woodhead Publishing, 2006a. ISBN 978-1-84569-005-2.
- J. Hu and S. Mondal. 9 - study of shape memory polymer films for breathable textiles. In H.R. Mattila, editor, *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 143 – 164. Woodhead Publishing, 2006b. ISBN 978-1-84569-005-2.
- H. Huang, Z.-P. Mao, and W.-D. Yu. Temperature-sensitive composite membranes with double switch on water vapor permeability. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 1(3) :233–238, 2008.
- J. Huang. Sweating guarded hot plate test method. *Polymer Testing*, 25(5) :709 – 716, 2006.
- M. Jassal and A.K. Agrawal. 7 - intelligent breathable coatings and laminates for textile applications. In William C. Smith, editor, *Smart Textile Coatings and Laminates*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 189 – 221. Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-84569-379-4.
- J. Jean-Francois. *Synthese et evaluation in vivo de microparticules d'hydrogel*. PhD thesis, Universite du Quebec ntreal, 2004.
- H. M. Jeong, B. K. Ahn, S. M. Cho, and B. K. Kim. Water vapor permeability of shape memory polyurethane with amorphous reversible phase. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38(23) :3009–3017, December 2000.
- F. L. Ji, J. Hu, T. C. Li, and Y. W. Wong. Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. with crystalline reversible phase. *Polymer*, 48(17) :5133–5145, August 2007.
- F. L. Ji, J. Hu, and J. Han. Shape memory polyurethane-ureas based on isophorone diisocyanate. *High Performance Polymers*, 23(3) :177–187, 2011.
- A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon. Permeability of block copolymers to vapors and liquids. *Progress in Polymer Science*, 27(9) :1803–1877, 2002.
- M. Joshi and B.S. Butola. 14 - application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. In M.L. Gulrajani, editor, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 355 – 411. Woodhead Publishing, 2013. ISBN 978-0-85709-433-9.

- V. Kapsali. A material, September 3 2009. WO Patent App. PCT/GB2008/000,674.
- C. Keiser. *Steam burns - Moisture management in firefighter protective clothing*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Eth Zurich, 2007.
- C. Keiser and R. M. Rossi. Temperature analysis for the prediction of steam formation and transfer in multilayer thermal protective clothing at low level thermal radiation. *Textile Research Journal*, 78(11) :1025–1035, November 2008.
- C. Keiser, C. Becker, and R. M. Rossi. Moisture transport and absorption in multilayer protective clothing fabrics. *Textile Research Journal*, 78(7) :604–613, July 2008.
- T. Keller, M. Keller, D. Keller, and V. Candas. Astreinte physiologique des sapeurs pompiers lors de l’approche d’un feu. *Science & Sports*, 20(5-6) :289–292, 2005.
- S. Keskin. *Synthesis and characterization of copolymers of diisocyanates and dialcohol*. PhD thesis, The graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, 2008.
- N. Khenoussi. *Contribution de et caractsation de nanofibres obtenues par ctrofilage application aux domaines mcal et composite*. PhD thesis, Universit Haute Alsace, 2010.
- D. B. Klinedinst. *Structure-property relationships of 1-Novel polyurethane and polyurea segmented copolymers and 2-The influence of selected solution casting variables on the solid state structure of synthetic polypeptide films based on glutamate chemistry*. PhD thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2011.
- L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, and P. T. Hammond. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semi-crystalline segmented polyurethanes. *Polymer*, 47(9) :3073–3082, April 2006.
- C. P. Kothandaraman. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. New Age International, 2006. ISBN 9788122417722.
- A. Lapprand. *Modification chimique de polyurane thermoplastiques : de des rtions chimiques menant autorculation et de la microorganisation physique, pour le contrle des propres*. PhD thesis, INSA Lyon, 2005.
- J. R. Lawson. Fire fighter’s protective clothing and thermal environments of structural fire fighting. NISTIR 5804, 1996.
- L. K. Lawson, E. M. Crown, M. Y. Ackerman, and J. D. Dale. Moisture effects in heat transfer through clothing systems for wildland firefighters. *Int J Occup Saf Ergon*, 10 (3) :227–238, 2004.
- F. Li, J. Hou, W. Zhu, X. Zhang, M. Xu, X. Luo, D. Ma, and B.K. Kim. Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62(4) :631–638, October 1996.

- C.-Y. Lin, K.-H. Liao, C.-F. Su, C.-H. Kuo, and K.-H. Hsieh. Smart temperature-controlled water vapor permeable polyurethane film. *Journal of Membrane Science*, 299 :91–96, 2007.
- B. Liu and J. Hu. The application of temperature-sensitive hydrogels to textiles - a review of chinese and japanese investigations. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 13(6) : 45–49, 2005.
- T. E. Long and S. R. Turner. Step-growth polymerization. In Clara D. Craver and Charles E. Carraher, editors, *Applied Polymer Science : 21st Century*, pages 979 – 997. Pergamon, Oxford, 2000. ISBN 978-0-08-043417-9.
- S. A. Madbouly and J. U. Otaigbe. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and poss/polyurethane nanocomposites dispersions and films. *Progress in Polymer Science*, 34(12) :1283–1332, 2009.
- H. Makinen. 22 - firefighters' protective clothing. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 622 – 647. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- C. Martinet and J.-P. Meyer. Travail chaleur et confort thermique. Note scientifique et technique NST 184, INRS, 1999.
- E. A. McCullough. 9 - evaluation of protective clothing systems using manikins. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 217 – 232. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- H. Meinander. 7 - smart and intelligent textiles and fibres. In R. Shishoo, editor, *Textiles in Sport*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 120 – 133. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-922-2.
- W. E. Mell and J. R. Lawson. A heat transfer model for firefighters' protective clothing. *Fire Technology*, 36(1) :39–68, 2000.
- H. Meng and J. Hu. A brief review of stimulus-active polymers responsive to thermal, light, magnetic, electric, and water/solvent stimuli. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 21(9) :859–885, 2010.
- L. Milenkovic, D. Radivojevic, N. Ristic, and P. Skundric. Possibility of usage of polymere membranes for protective clothing production. *Facta Universitatis*, 1(3) :67–78, 1998.
- S. Mondal and J.L. Hu. Structural characterization and mass transfer properties of nonporous-segmented polyurethane membrane : Influence of the hydrophilic segment content and soft segment melting temperature. *Journal of Membrane Science*, 276(1-2) : 16 – 22, 2006.
- A. R. Moritz. Studies of thermal injury iii - the pathology and pathogenesis of cutaneous burns. an experimental study. *The American Journal of Pathology*, 23 :915–941, 1947.

- A. R. Moritz and F. C. Henriques Jr. Studies of thermal injury ii - the relative importance of time and surface temperature in the causation of cutaneous burns. *The American Journal of Pathology*, 23 :695–720, 1947.
- Y. Nafti. Contribution a l'étude de la cinétique de libération d'un principe actif : oxacilline sodique encapsule en vue de déterminer les conditions de conservation. Master's thesis, Université Ziane Achour de Djelfa, 2008.
- K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, and Sudaryanto. Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane - effect of hard segment content. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16(4) :233–239, 1996.
- N. Pan. 6 - sweat management for military applications. In Eugene Wilusz, editor, *Military Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 137–157. Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-206-3.
- E. Pellizzi. *Etude du vieillissement des mousses de polyurethane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*. PhD thesis, Université d'Evry Val D'Essonne, 2012.
- S. Petrusic. *Macro and micro forms of thermosensitive hydrogels intended for controlled drug release applications*. PhD thesis, Université Lille 1 - University of Belgrade, 2011.
- M. Pineda Herrera. *Synthese de dispersions aqueuses de polyurethane et de polyurethane acrylate ionomeres*. PhD thesis, INSA Lyon, 2006.
- B. Pukanszky Jr, K. Bagdi, Z. Tóvolgyi, J. Varga, L. Botz, S. Hudak, T. Doczi, and B. Pukanszky. Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers - effect of specific interactions on structure and properties. *European Polymer Journal*, 44(8) : 2431–2438, August 2008.
- A. M. Raimundo and A. R. Figueiredo. Personal protective clothing and safety of fire-fighters near a high intensity fire front. *Fire Safety Journal*, 44 :514–521, 2009.
- R. P. Rastogi and A. P. Rai. Transport of gaseous mixtures through membranes. *Journal of Membrane Science*, 7(1) :39 – 46, 1980.
- R. S. Rengasamy. 8 - improving moisture management in apparel. In Guowen Song, editor, *Improving Comfort in Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 182–215. Woodhead Publishing, 2011. ISBN 978-1-84569-539-2.
- J. A. Rodriguez-Marroyo, J. G. Villa, J. Lopez-Satue, R. Pernia, B. Carballo, J. Garcia-Lopez, and C. Foster. Physical and thermal strain of firefighters according to the firefighting tactics used to suppress wildfires. *Ergonomics*, 54(11) :1101–1108, November 2011.
- R. Rossi. 10 - interactions between protection and thermal comfort. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 233 – 260. Woodhead Publishing, 2005a. ISBN 978-1-85573-921-5.

- R. Rossi. Interactions between protection and thermal comfort. In *Textiles for protection*, number 44 in Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 233–260. Richard A. Scott, woodhead publishing edition, 2005b.
- L. Rueda-Larraz, B. F. d’Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, and A. Eceiza. Synthesis and microstructure-mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a pcl-pthf-pcl block copolymer as soft segment. *European Polymer Journal*, 45(7) :2096–2109, July 2009.
- F. Salaun. *Conception elaboration de textiles reactifs : application a la thermoregulation*. PhD thesis, Universite Lille 1, 2004.
- F. Scandella. La sante et la securite des hommes du feu. Technical report, Institut syndical europeen (ETUI), 2012.
- R.A. Scott. 21 - military protection. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 597–621. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- E. Shim. 2 - coating and laminating processes and techniques for textiles. In William C. Smith, editor, *Smart Textile Coatings and Laminates*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 10 – 41. Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-84569-379-4.
- R. Shishoo. 1 - introduction. In R. Shishoo, editor, *Textiles in Sport*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 1 – 11. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-922-2.
- S.-H. Son, H.-J. Lee, and J.-H. Kim. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 133(3) :295 – 301, 1998.
- G. Song. 11 - modeling thermal burn injury protection. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 261–292. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- G. Song, R. L. Barker, H. Hamouda, A.V. Kuznetsov, and R. V. Chitrphiromsri, P.and Grimes. Modeling the thermal protective performance of heat resistant garments in flash fire exposures. *Textile Research Journal*, 74(12) :1033–1040, December 2004.
- G. Song, W. Cao, and F. Gholamreza. Analyzing stored thermal energy and thermal protective performance of clothing. *Textile Research Journal*, 81(11) :1124 – 1138, July 2011a.
- G. Song, S. Paskaluk, R. Sati, E. M Crown, J. D. Dale, and M. Ackerman. Thermal protective performance of protective clothing used for low radiant heat protection. *Textile Research Journal*, 81(3) :311–323, 2011b.
- N. Srisuwan. *Proprietes inhibitrices d’un melange d’amines grasses et de sebacate de sodium vis a vis de la corrosion d’un acier au carbone*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.

- L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, and C. Tang. Stimulus-responsive shape memory materials - a review. *Materials & Design*, 33(0) :577 – 640, 2012.
- M. Tasaka. Thermal membrane potential and thermoosmosis across charged membranes. *Pure and Applied Chemistry*, 58(12) :1637–1646, 1986.
- M. Tasaka and H. Futamura. The effect of temperature on thermoosmosis. *Journal of Membrane Science*, 28(2) :183–190, 1986.
- M. Tasaka, K. Kishi, and M. Okita. Thermoosmosis of various electrolyte solutions through anion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 17(2) :149–160, 1984.
- M. Tasaka, T. Mizuta, and O. Sekiguchi. Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient. *Journal of Membrane Science*, 54(1-2) :191 – 204, 1990.
- L. P. J. Teunissen, L.-C. Wang, S.-N. Chou, C.-H. Huang, G.-T. Jou, and H. A. M. Daanen. Evaluation of two cooling systems under a firefighter coverall. *Applied Ergonomics*, (0) :0–0, 2014.
- D. A. Torvi and G. V. Hadjisophocleus. Research in protective clothing for firefighters - state of the art and future directions. *Fire Technology*, 35(2) :111–130, 1999.
- L. Van Langenhove, R. Puers, and D. Matthys. 7 - intelligent textiles for protection. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 176 – 195. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- T. L. Vigo and D. P. Thibodeaux. 5 - cross-linked polyol fibrous substrates as multi-functional and multi-use intelligent materials. In Xiaoming Tao, editor, *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 83 – 92. Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-546-0.
- J. P. G. Villaluenga, B. Seoane, V. M. Barragan, and C. Ruiz-Bauza. Thermo-osmosis of mixtures of water and methanol through a nafion membrane. *Journal of Membrane Science*, 274 :116–122, 2006.
- D. Wandera, S. R. Wickramasinghe, and S. M. Husson. Stimuli-responsive membranes. *Journal of Membrane Science*, 357(1-2) :6 – 35, 2010.
- H. E. Webb, D. R. McMinn, R. S. Garten, J. L. Beckman, G. H. Kamimori, and E. O. Acevedo. Cardiorespiratory responses of firefighters to a computerized fire strategies and tactics drill during physical activity. *Applied Ergonomics*, 41(3) :376–381, 2010. Special Section : Recycling centres and waste handling a workplace for employees and users.
- M. Weder, P. A. Bruhwiler, and A. Laib. X-ray tomography measurement of the moisture distribution in multilayered clothing systems. *Textile Research Journal*, 76(1) : 18–26, 2006.

- C. J. Wieczorek and N. A. Dembsey. Human variability correction factors for use with simplified engineering tools for predicting pain and second degree skin burns. *Journal of Fire Protection Engineering*, 11 :88–111, 2001.
- C. Winterhalter. 15 - military fabrics for flame protection. In Eugene Wilusz, editor, *Military Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 326 – 345. Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-206-3.
- X. Zhang. 3 - heat-storage and thermo-regulated textiles and clothing. In Xiaoming Tao, editor, *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 34 – 57. Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-546-0.
- W. Zhou, N. Reddy, and Y. Yang. 1 - overview of protective clothing. In Richard A. Scott, editor, *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 3–30. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-1-85573-921-5.
- F. Zhu, X. P. Cheng, and W. Zhang. Estimation of thermal performance of flame resistant clothing fabrics sheathing a cylinder with new skin model. *Textile Research Journal*, 79(3) :205–212, 2009.
- F.-L. Zhu and W.-Y. Zhang. Evaluation of thermal performance of flame-resistant fabrics considering thermal wave influence in human skin model. *Journal of Fire Sciences*, 24 (6) :465–485, 2006.



# ANNEXES



This article was downloaded by: [Aude Morel]

On: 14 May 2014, At: 05:33

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ergonomics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/terg20>

### A review of heat transfer phenomena and the impact of moisture on firefighters' clothing and protection

Aude Morel<sup>ac</sup>, Gauthier Bedek<sup>ac</sup>, Fabien Salaün<sup>ab</sup> & Daniel Dupont<sup>ac</sup>

<sup>a</sup> Université Lille Nord de France, Lille, France

<sup>b</sup> ENSAIT, GEMTEX, Roubaix, France

<sup>c</sup> HEI, GEMTEX, Lille, France

Published online: 16 Apr 2014.

**To cite this article:** Aude Morel, Gauthier Bedek, Fabien Salaün & Daniel Dupont (2014): A review of heat transfer phenomena and the impact of moisture on firefighters' clothing and protection, *Ergonomics*, DOI: [10.1080/00140139.2014.907447](https://doi.org/10.1080/00140139.2014.907447)

**To link to this article:** <http://dx.doi.org/10.1080/00140139.2014.907447>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

## A review of heat transfer phenomena and the impact of moisture on firefighters' clothing and protection

Aude Morel<sup>a,c\*</sup>, Gauthier Bedek<sup>a,c</sup>, Fabien Salaün<sup>a,b</sup> and Daniel Dupont<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Université Lille Nord de France, Lille, France; <sup>b</sup>ENSAIT, GEMTEX, Roubaix, France; <sup>c</sup>HEI, GEMTEX, Lille, France

(Received 23 July 2012; accepted 13 March 2014)

Protective clothing with high insulation properties helps to keep the wearer safe from flames and other types of hazards. Such protection presents some drawbacks since it hinders movement and decreases comfort, in particular due to heat stress. In fact, sweating causes the accumulation of moisture which directly influences firefighters' performance, decreasing protection due to the increase in radiant heat flux. Vaporisation and condensation of hot moisture also induces skin burn. To evaluate the heat protection of protective clothing, Henrique's equation is used to predict the time leading to second-degree burn. The influence of moisture on protection is complex, i.e. at low radiant heat flux, an increase in moisture content increases protection, and also changes thermal properties. Better understanding of heat and mass transfer in protective clothing is required to develop enhanced protection and to prevent burn injuries.

**Practitioner Summary:** This paper aims to contribute to a better understanding of heat and mass transfer inside firefighters' protective clothing to enhance safety. The focus is on the influence of moisture content and the prevention of steam burn.

**Keywords:** firefighter; protective clothing; heat and moisture transfer; thermal comfort

### 1. Introduction

Firefighters often risk their lives to fight fires and to rescue people in different situations. Their protective clothing contains some specific layers to protect them in various hazardous environments. These layers need to combine (1) flame resistance, (2) waterproofing and (3) high thermal insulation without undergoing damage (Bajaj and Sengupta 1992). During a firefight at low or high radiant heat flux, protective clothing must protect firefighters and also allow them to move rapidly in order to escape from flashover (Mäkinen 2005). Protecting firefighters from burn injury during their activities especially in hot environments is one of the main characteristics of their clothing. Firefighters' protective clothing ensembles prevent burn injury, especially when working in direct contact with flames. However, increased heat transfer through the garment system may result in vaporisation of moisture present within the system (i.e. perspiration), resulting in steam burn injury. When firefighters are working aloof from the fire, they use a fire hose to spread water on the flames. Thus, their protective clothing can become wet due to this water, changing the thermal properties and increasing the risk of burning (Lawson 1996). Therefore, the safety of firefighters is an important issue.

Studying the way burning appears and at which moment it occurs is useful to improve firefighting protection. Nevertheless, this is not enough for firefighters' safety as physiological aspects need to be considered too. Plat, Frings-Dresen, and Sluiter (2012) highlighted the importance of the surveillance of a worker's health to estimate the effect of the physiological responses, especially for jobs at high risk, and showed that the activity level and cardiovascular disease risk factors have a supplementary impact on the health of firefighters, especially obesity, hypertension and smoking. They underlined the fact that training and healthy lifestyle enhance physiological response to environmental stress.

Until now, comfort has not been as well studied as thermal protection. It has been observed that the performance and ability of a wearer are lower when he feels uncomfortable (Cardello 2008). Comfort depends on various parameters such as the level of tactile sensitivity, the fit of the clothing, thermal comfort and several psychological parameters (Rossi 2005; Cardello 2008). However, it is always a subjective assessment, as even in the same conditions, comfort is not felt the same way by different people. Furthermore, the perception of protective clothing also has a high impact on these parameters, e.g. a thin material will be felt as insufficiently protective even if the materials used are reliable. Thermal comfort is linked to thermoregulation, i.e. the body needs to maintain its core temperature at about 37°C by heat exchange (Pan 2008) and variations in this temperature interfere with the sensation of comfort caused by cold or warm feelings (Cardello 2008). Heat storage appears inside the garment, between layers and inside the body, leading to an increase of the body temperature. Indeed, in hot environments, heat is entrapped in the protective clothing due to its high thermal insulation. While the body

---

\*Corresponding author. Email: [aude.morel@hei.fr](mailto:aude.morel@hei.fr)

keeps being exposed to heat transfers, metabolic heat cannot be released by thermoregulation: this is heat strain. Pan (2008) described heat transfer involving thermoregulation, i.e. conduction, convection, radiation and the evaporation of sweat in the air gap between the skin and the garment (microclimate). In hot environments, the way to cool the body is through sweat evaporation (Scott 2005; Pan 2008; Gomes 2008; Keiser and Rossi 2008; Converset 2009; Rengasamy 2011) and energy consumption during phase change. Sweating appears when the skin temperature is above 37°C and the phenomenon increases when the temperature grows. In normal conditions, many people do not feel the sweating effect of the skin (Pan 2008). In warm environments and during physical activity, sweat accumulates in the garment in liquid form and leads to a wet uncomfortable feeling (Scott 2005; Pan 2008; Rengasamy 2011). Protective clothing is heavy, thick and presents a moisture barrier, keeping the sweat from evaporation, thus promoting liquid accumulation (Rossi 2005; Converset 2009).

Thus, it is important to consider comfort in the design of a protective clothing. Taylor et al. (2012) mentioned that wearing protective clothing decreases mobility, increases fatigue and thus the risk of burn injuries. Slightly increasing the level of protection of one part of the protective clothing beyond a tolerance may decrease the global protection of the wearer. Bakri et al. (2012) studied the impact of the weight and the design of a harness in a self-contained breathing apparatus (SCBA) in comparison to an 8.3-kg protective clothing worn alone. They measured the physiological responses and observed that the changes of the weight and the design of the SCBA influence oxygen consumption, heart rate, thermal comfort and muscle fatigue. An enhanced design of the harness leads to a total sweat rate similar to the rate measured with the protective clothing worn alone. Richmond et al. (2008) established that using an extended duration breathing apparatus allows the intervention time to last longer than with a standard breathing apparatus. However, as the apparatus becomes heavier, thermal stress becomes more evident.

In many studies, firefighters' protective clothing performances have been evaluated only by measuring the thermal properties of the materials (Song et al. 2004; Fan and Cheng 2005; Barker et al. 2006; Keiser and Rossi 2008; Keiser, Becker, and Rossi 2008; Guo et al. 2008; Raimundo and Figueiredo 2009; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b). However, as previously mentioned, the physiological response has to be considered. Usually skin pain is felt before fainting, but fainting may occur first when thermal insulation increases. Thus, providing higher requirements in protection does not mean increased safety (Raimundo and Figueiredo 2009). Thus, ergonomists developed the physiological strain index based on core temperature and heart rate (Petruzzello et al. 2009; Bakri et al. 2012), which can be compared to perceptual strain index based on the wearer. Petruzzello et al. (2009) observed that the perceptual strain index of trained firefighters is lower than the physiological strain index, whereas voluntary firefighters present similar perceptual and physiological strain values. Moreover, these firefighters have reported that even for a short intervention, the heat stress level is moderate to high. Thermal insulation improvement leads to an increase of the material thickness, which results in a heavier garment that will hinder mobility and sweat evaporation (Converset 2009). In a thick or an evaporative resistant garment, moisture does not diffuse efficiently, affecting thermal sensation and therefore thermal comfort (Holcombe and Hoschke 1983).

Some studies report the effect of moisture on protection (Lawson et al. 2004; Barker et al. 2006; Keiser and Rossi 2008; Keiser, Becker, and Rossi 2008; Guo et al. 2008; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b). Moisture plays an important role in the formation of burn injuries. Since it is entrapped by the garment, the inside temperature increases due to its thermal conductivity leading to its modification in hot steam (Keiser, Becker, and Rossi 2008). This paper reviews the thermal environment in which firefighters work and the properties of their protective clothing. It also deals with the effect of moisture on these properties, the physiological response of firefighters and the mechanisms of burning.

## 2. Thermal environment and protective clothing

### 2.1 Physical properties of protective clothing

Firefighters' protective clothing is generally designed as a three-layer material (Figure 1) made up of:

- (1) a fire-retardant outer shell;
- (2) a moisture barrier preventing vapour and chemical compound diffusion;
- (3) an insulating thermal liner (Lawson 1996).

In this paper, protective clothing is considered as a complete clothing system, including the firefighter's underwear worn for skin comfort.

Many material combinations are used to design protective clothing to enhance heat protection. Protective equipments worn by firefighters vary among countries, even between areas of a same country. As too many systems exist, they cannot be all detailed in this paper. However, in most cases, such systems are made of aramids or any other kind of fire-retardant fibres for the outer shell, polymeric membranes for moisture barrier and non-woven for thermal liners (Table 1).

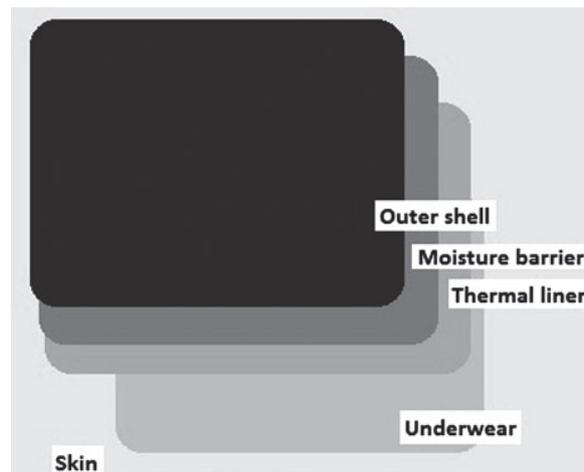


Figure 1. Protective clothing system.

## 2.2 Heat transfer characteristics of protective clothing

Heat transfers to humans during a fire occur by different mechanisms (Bajaj and Sengupta 1992):

- (1) conduction induced by crawling on or touching hot surfaces and molten substances. It corresponds to the temperature gradient between two substrates in contact;
- (2) convection when hot air is transferred to colder areas between the skin and the protective clothing and the layers of the garments' microenvironment;
- (3) radiation from energy emitted from heat sources, by thermal energy transfer.

According to Mäkinen (2005), thermal environments may be divided into three categories: (1) routine, (2) hazardous and (3) emergency. Routine and hazardous are the two environments mostly met by firefighters with the average maximum air temperature in the range of 36–233°C (Bakri et al. 2012).

- (1) Routine corresponds to a common intervention for firefighters characterised by low radiant heat flux from 0.42 to 1.26 kW/m<sup>2</sup> and air temperatures in the range of 10–60°C.
- (2) Hazardous represents an intervention in the presence of high radiant heat flux from 1.26 to 8.37 kW/m<sup>2</sup> and air temperatures in the range of 60–300°C; firefighters generally have less time to intervene.
- (3) Emergency means extreme conditions for very high radiant heat flux from 8.37 to 125.6 kW/m<sup>2</sup> and air temperatures in the range of 300–1000°C; firefighters have only several seconds to escape (Mäkinen 2005).

## 2.3 Thermal protective characteristics of protective clothing

The presence of air spaces between the layers within a garment enhances thermal insulation, increasing time to second-degree burn (Song et al. 2004; Keiser and Rossi 2008). Song et al. (2004) showed, through the use of the PyroMan manikin, an instrumented life-sized manikin, that the air gap between the body and the garment is not uniform. Indeed, at the shoulders air space is thin or non-existent, whereas it is bigger on the back or on the legs (Crown and Capjack 2005; Song 2005). These local differences change heat transfer. Furthermore, after a flashover event, garments may shrink leading to an increase of the heat transfer towards the skin, especially in broad air space areas (Song et al. 2004; Crown and Capjack 2005; Horrocks 2005).

Thermal exchanges occur in regulation of the microclimate (Pan 2008), sweating increases relative humidity and feelings of dampness (Guo et al. 2008). Thus, a thick air space enhances protection, whereas a thin air space increases heat transfer. Ghazy and Bergstrom (2013) estimated a critical thickness of 6.35 mm. Indeed, beyond this value, there is no more natural convection. During firefighting activity, the air gap is also modified due to the compression zones within the clothing; depending on the situations, while resting induces loose zones, bending arms or legs induces thin air space. Movement induces both cooling when the air gap increases and heating when the air gap compresses (Song 2005; Ghazy and Bergstrom 2013). During compression, the air gap can even disappear (Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

An increase in the thermal resistance of a garment enhances heat protection (Raimundo and Figueiredo 2009), but the activity level impacts protection due to the heat entrapped inside. A porous structure which entraps air enhances thermal

Table 1. Prediction of second-degree burn injury time for different radiant heat flux intensities, moisture contents and clothing systems (Barker et al. 2006; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

System	Materials	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Humidity (%)	Time (s)	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Humidity (%)	Time (s)	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Humidity (%)	Time (s)	Flux (kW/m <sup>2</sup> )	Humidity (%)	Time (s)	Ref
A	Woven 60/40 Kevlar/PBI	42	0	25.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Holmér (2005)
B	Woven 60/40 Kevlar/PBI + membrane PTFE/Nomex + needlepunched non-woven aramid/Nomex	84	0	25.7	42	15 <sup>a</sup>	70	-	-	-	-	-	-	Holmér (2005)
C	Twill 60/40 LenzingFR/Kevlar	8.3	0	45.4	7.5	0	50.2	8.3	15.4 <sup>b</sup>	51.7	6.3	15.4 <sup>b</sup>	80.6	Guo et al. (2008)
D	Woven 60/40 Kevlar/PBI + membrane PTFE/Nomex	42	0	43.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Holmér (2005)
E	Woven 60/40 Kevlar/PBI + membrane PU/Basofil aramid + needlepunched non-woven aramid/Nomex	42	15 <sup>a</sup>	70	21	0	165	-	-	-	-	-	-	Holmér (2005)
F	Plain weave Nomex 180 + Plain weave Nomex 108 + Jersey interlock knit carbonX	7.5	28.8 <sup>b</sup>	76.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)
G	Woven 60/40 Kevlar/PBI + membrane PTFE/Nomex + needlepunched non-woven recycled aramid/Nomex	42	15 <sup>a</sup>	75	42	0	80.8	21	15 <sup>a</sup>	135	21	0	195	Holmér (2005)
H	Twill 60/40 LenzingFR/Kevlar + fleece Nomex	7.5	0	135.1	7.5	66.9 <sup>b</sup>	146.9	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)
I	Twill 60/40 LenzingFR/Kevlar + fleece Nomex + Jersey interlock knit laine	8.3	65.2 <sup>b</sup>	132.4	7.5	65.2 <sup>b</sup>	165.6	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)
J	Plain weave Nomex 180 + Plain weave Nomex 108 + fleece Nomex	7.5	0	132.2	8.3	68.2 <sup>b</sup>	155.7	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)
K	Plain weave Nomex 180 + non-woven Nomex/moisture barrier + Jersey interlock knit CarbonX	8.3	0	146.9	7.5	0	161.5	6.3	67.2 <sup>b</sup>	192.3	-	-	-	Guo et al. (2008)
L	Twill 60/40 LenzingFR/Kevlar + fleece Nomex + Jersey interlock knit CarbonX	8.3	0	151.5	7.5	0	155.6	6.3	63.3 <sup>b</sup>	195.1	-	-	-	Guo et al. (2008)
M	Plain weave Nomex 180 + Plain weave Nomex 108 + Plain weave Nomex 180 + quilted Nomex	7.5	62.5 <sup>b</sup>	151	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)
N	Plain weave Nomex 180 + non-woven Nomex/moisture barrier	7.5	63.1 <sup>b</sup>	161.2	6.3	0	180	6.3	63.1 <sup>b</sup>	181	-	-	-	Guo et al. (2008)
O	Kevlar/PBI + membrane neoprene + aramid needlebond	6.3	100 <sup>a</sup>	165	6.3	0	180	-	-	-	-	-	-	Gagnon (2000)
P	Kevlar/PBI + membrane PU + aramid needlebond	6.3	100 <sup>a</sup>	180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Gagnon (2000)
Q	Plain weave Nomex 180 + non-woven Nomex/moisture barrier + fleece Nomex	8.3	0	192.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Guo et al. (2008)

<sup>a</sup>Moisture is sprayed.<sup>b</sup>System is immersed in water and rolled over.

insulation (Bajaj and Sengupta 1992). The use of a ZirproWool® outer fabric instead of an aramid fabric increases the time to second-degree burn due to the roughness of the fabric, enhancing air entrapment. Other fabric characteristics are also important, such as density, porosity and air permeability. For a given thickness of the textile, decreasing density increases thermal insulation as the air quantity entrapped increases. Furthermore, the protection provided by a multilayer system is higher than by a linear combination provided by single layers (Crown and Capjack 2005; Crown and Dale 2005).

The design of the system also impacts protection properties. Crown and Capjack (2005) studied the protection level of the one-piece or two-piece garments by using a manikin, with exposed or hidden zipper, with or without cuffs. The protection level is greater with the two-piece garment with hidden zipper with cuffs than with the one-piece garment with exposed zipper without cuffs. In addition, protection is higher with tapered garments to the wrist and ankle, which illustrates again the dichotomy between protection and comfort (Crown and Dale 2005). When wearing seamless clothing, sweat does not accumulate in seams due to the lack of fibres that permit its diffusion. So, these clothes are less damp, leading to an improved comfort feeling (Gomes 2008).

Thus, the protection properties depend on the type of heat transfer considered. Heat protection against conduction is provided by thick and dense materials; heat protection against convection is accomplished by flame-retardant materials. The effect of radiation is reduced by increasing reflection or decreasing emissivity (Zhou, Reddy, and Yang 2005; Raimundo and Figueiredo 2009; Ghazy and Bergstrom 2011). Thus, aluminised materials can respond positively to this demand by protecting from high temperatures or protecting the firefighters near fire. However, aluminised proximity suits are only worn in these particular situations because they cannot protect firefighters from convection as efficiently as structural firefighting ensembles do (Bajaj and Sengupta 1992).

### 3. Effects of moisture

#### 3.1 Moisture distribution

Rengasamy (2011) detailed moisture diffusion mechanisms, whereby liquid moisture is distributed by capillarity and its behaviour depends on the hydrophilic or hydrophobic properties of the fibres. Vapour is diffused according to a vapour pressure gradient. Heat and mass transfers are coupled and vapour diffusion and liquid absorption affect heat transfer due to heat sorption or energy consumption during vaporisation. While hydrophilic fibres absorb liquid reaching saturation, hydrophobic fibres diffuse moisture through pores or act as a barrier since water is not absorbed (Holmér 2005; Rengasamy 2011). Wicking materials are used to enhance moisture transport to adjacent exterior layers, drying the skin (Scott 2005). An increase in the surface area of fibres promotes the rate of evaporation (Rengasamy 2011).

Lawson et al. (2004) described the effect of moisture on heat transfer in systems at 10 and 83 kW/m<sup>2</sup> using the TPP/RPP method (Thermal Protective Performance/Radiant Protective Performance NFPA 1971 and ASTM F1939), which measures transmitted energy by a controlled heat source, for example an IR lamp, through the materials by thermocouples, and calculates the time to second-degree burn using Henriques' equation (Equation 2). Moisture appears inside by sweating or can be generated externally through the use of a fire hose or under rainy conditions. At high radiant heat flux, internal moisture increases heat transfer towards the skin whereas external moisture does the opposite, decreasing heat transfer. At low radiant heat flux, internal moisture decreases heat transfer. This study confirms previous results (Bajaj and Sengupta 1992; Mäkinen 2005; Rossi 2005; Keiser and Rossi 2008). In addition, Lawson et al. (2004) described the vaporisation of moisture under different conditions of localisations and intensities. Internal moisture at high radiant heat flux does not have enough time to vaporise or diffuse and thus condenses on the skin. At low radiant heat flux, internal moisture stores thermal energy until vaporisation and then water vapour diffuses inside the system increasing protection. Thus, a moisture barrier does not have the same effect at high radiant heat flux and at low radiant heat flux. Indeed, as moisture has time to vaporise at low radiant heat flux, vapour reaches the moisture barrier. At high radiant heat flux, moisture condenses on the skin and does not reach the moisture barrier.

Moisture distribution is a key parameter to consider in heat transfer since moisture is responsible for steam burn injuries. Keiser, Becker, and Rossi (2008) studied the distribution of moisture in several systems including the firefighter's jacket (outer shell, membrane, thermal barrier, inner layer), the underwear and sometimes the station uniform, by using a sweating torso and by weighing each layer of the system. They observed that 75% of the moisture present in the garment is located in the three innermost layers. Furthermore, they demonstrated that the layer components distribute moisture differently in each system tested. Moisture was more or less absorbed and diffused due to the hydrophilic or hydrophobic properties of materials. If a layer cannot diffuse moisture to the next one, water was seen to drip off due to a barrier effect. Moisture distribution is thus not a simple function of individual material properties but depends on the overall system. Guo et al. (2008) showed that using materials with high liquid moisture transport properties decreases heat stress. Such materials efficiently diffuse the moisture through the fabric and allow it to be spread onto the external surface which enhances its evaporation.

The evaluation of thermal properties by measuring the time to second-degree burn has been frequently studied, but few studies about steam burns are available. Keiser and Rossi (2008) measured the temperature reached between each layer of a wet system during an exposure to a radiant heat flux and they observed that a plateau occurs at about 70°C. Moisture vaporises and this phase change consumes the energy provided by the heat flux, offsetting heat transfer coming inwards and slowing the rise of the temperature inside the garment. This confirms that humidity increases heat protection. However, as condensed moisture is found on the test sensor, it indicates that steam burn injuries may occur.

### 3.2 Effects of moisture on the protective properties of the clothing

Moisture impairs protection by increasing the thermal conductivity and the heat capacity of the materials (Bajaj and Sengupta 1992; Mäkinen 2005; Rossi 2005; Barker et al. 2006; Keiser and Rossi 2008; Keiser, Becker, and Rossi 2008). However, moisture also improves protection by increasing the time to second-degree burn (Bajaj and Sengupta 1992; Mäkinen 2005; Rossi 2005; Keiser and Rossi 2008). The main parameters involved in moisture behaviour are the intensity of the heat flux radiant, the duration of the exposure, the moisture localisation and the moisture content (Lawson et al. 2004; Rossi 2005; Keiser and Rossi 2008, Pan 2008).

Protective clothing acts as a barrier between the body and the environment hindering heat exchanges. Sweat interacts with the garment and accumulates between the wearer and the garment. This moisture promotes energy storage that lead to an increase of the temperature inside the garment. As the garment is vapour resistant, moisture condenses on the skin, impacting on heat transfer and comfort. Moisture needs a vapour pressure gradient to diffuse through the garment. When this vapour is diffused away, cooling occurs.

Comfort feelings are closely linked to relative humidity (Guo et al. 2008). The kind of materials used as underwear has an impact on moisture distribution. Systems with high moisture management properties decrease damp feelings and promote comfort as they allow the moisture to be quickly transferred away from the skin (Guo et al. 2008). Some parameters influencing heat and mass transfers inside the garment are body and environment temperatures, thermal resistance of the system, stored energy, breathability of the garment, adsorption, hygroscopicity, moisture vaporisation (Rossi 2005). Moisture management properties can be estimated with different methods: the skin model which measures the thermal resistance to conductive heat transfer ( $R_{ct}$ ) and the thermal resistance to evaporative heat transfer ( $R_{et}$ ); the cup method which estimates the quantity of water that can pass through a material put on a cup with a desiccant; the drop test in which a water drop falls onto the material determining its hydrophilic properties; the gravimetric method which evaluates the moisture passing through the material; and the sweating guarded hot plates method which measures the  $R_{et}$ , when the material is placed on a hot plate maintained at constant temperature with water (as evaporative heat loss occurs, the plate has to adjust its temperature) (Barker 2011). The main issue is to estimate the occurrence of steam burn injuries due to condensed moisture present on the sensor during the test (Keiser and Rossi 2008).

Studies using the same protocol to evaluate heat protection have been compared (Barker et al. 2006; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b), i.e. the TPP/RPP method. Different radiant heat flux intensities to simulate various firefighting conditions were applied (6.3, 7.5, 8.3, 21, 42, 84 kW/m<sup>2</sup>), at various moisture contents (0, 15, 30, 50, 60–70, 100 wt%) and using different types of materials (one-layer, multilayer). Moisture is applied either by spraying onto the garment (15 wt% [Song, Cao, and Gholamreza 2011b] and 0, 15, 50, 100 wt% [Barker et al. 2006]), or by immersing systems in water and rolling to remove excess water (15–70 wt%; Song et al. [2011a]). All these data are listed in Table 1. In all the cases, the increase in radiant heat flux intensity decreases protection as well as humidity, especially for 15 wt% (Barker et al. 2006).

The increase of radiant heat flux intensity is depicted in Figure 2. The influence of the material types, their structure and their moisture content are lower for high exposition intensities.

The time to second-degree burn increases as moisture content increases in materials at low radiant heat flux (Figures 2 and 3). The three highest values correspond to materials containing about 68 wt% of humidity. However, for the same moisture content (15 wt%) and radiant heat flux (6.3 kW/m<sup>2</sup>), materials present different times to second-degree burn.

In Figure 4, materials B, E and G are multilayers composed of an outer shell, a moisture barrier which is different for B and E, and a thermal liner which is also different for B and G. At 42 kW/m<sup>2</sup>, materials B and E have the same time to second-degree burn. The moisture barrier has no influence at this radiant heat flux, but at 21 kW/m<sup>2</sup> a distinct impact can be observed: the time to second-degree burn is higher for E than for B. Thus, according to these results, for the same outer shell and the same inner liner, the heat protection increases more by using a polyurethane (PU) membrane than by using a polytetrafluoroethylene (PTFE) one. This is confirmed at 6.3 kW/m<sup>2</sup> (samples labelled O and P), where the difference for the two materials is caused by the moisture barrier. Thermal liners have an influence at 21 and 42 kW/m<sup>2</sup>. The thermal liner for the material G is thicker than for the material B, which leads to a higher time to second-degree burn.

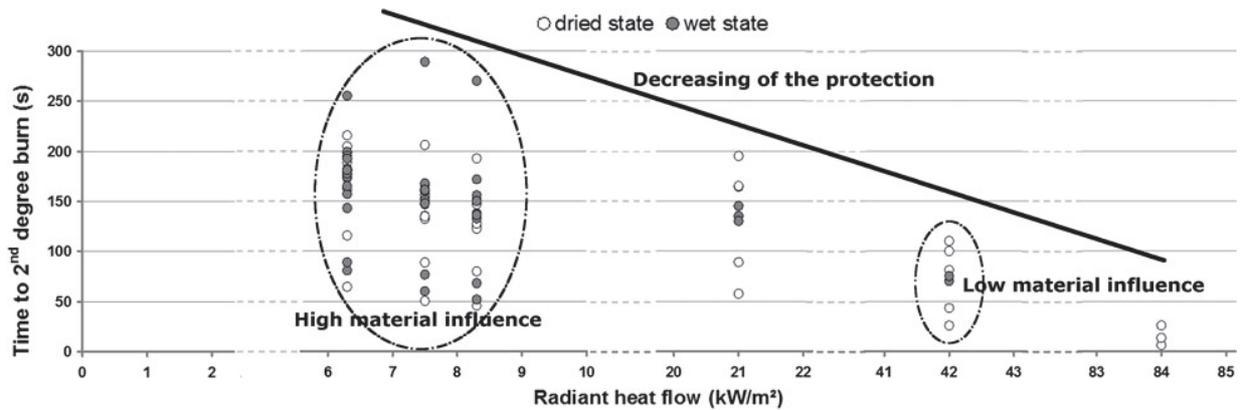


Figure 2. Results of heat protection measured by TPP/RPP method (Barker et al. 2006; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

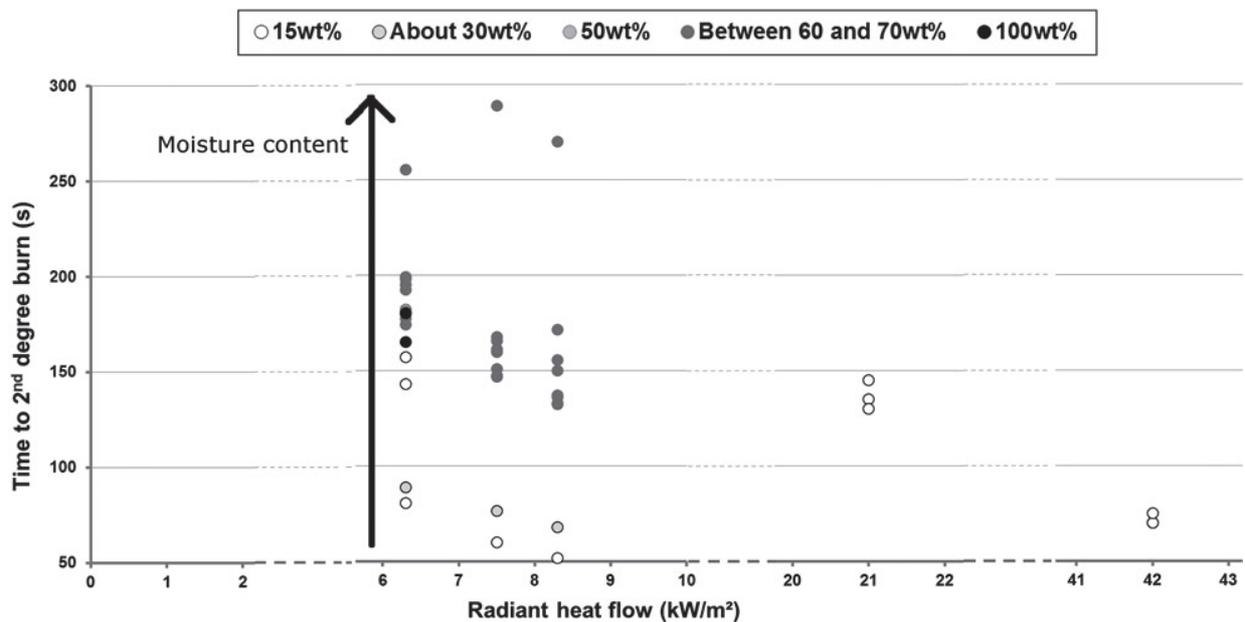


Figure 3. The influence of the quantity of humidity on heat protection (Barker et al. 2006; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

A correlation between the structure of materials and the heat protection was expected, but too many parameters interfere, i.e. heat intensity, humidity content and material layers (Table 1). Furthermore, material properties depend on other parameters such as thickness, permeability and weight. The incorporation of smart textile layers such as active cooling jackets, shape memory materials, waterproof breathable membranes, phase change materials (PCMs), nanotechnology-based textiles, sensors, thermochromic textiles, auxetic materials, hollow fibres, inflatable tubes have been suggested in order to enhance the thermal comfort and the protection of firefighters (Zhang 2001; Bajaj 2001; Vigo and Thibodeaux 2001; Holmér 2005; Scott 2005; Mäkinen 2005; Van Langenhove, Puers, and Matthys 2005; Zhou, Reddy, and Yang 2005; Shishoo 2005; Meinander 2005; Gomes 2008; Rengasamy 2011). In particular, Rossi and Bolli (2005) and McCarthy and di Marzo (2011) studied the incorporation of PCMs in protective clothing for firefighters and they observed that there is a slight energy consumption during the phase change, which is not sufficient enough to prevent burn injuries, as there are still moisture exchanges that may lead to burns.

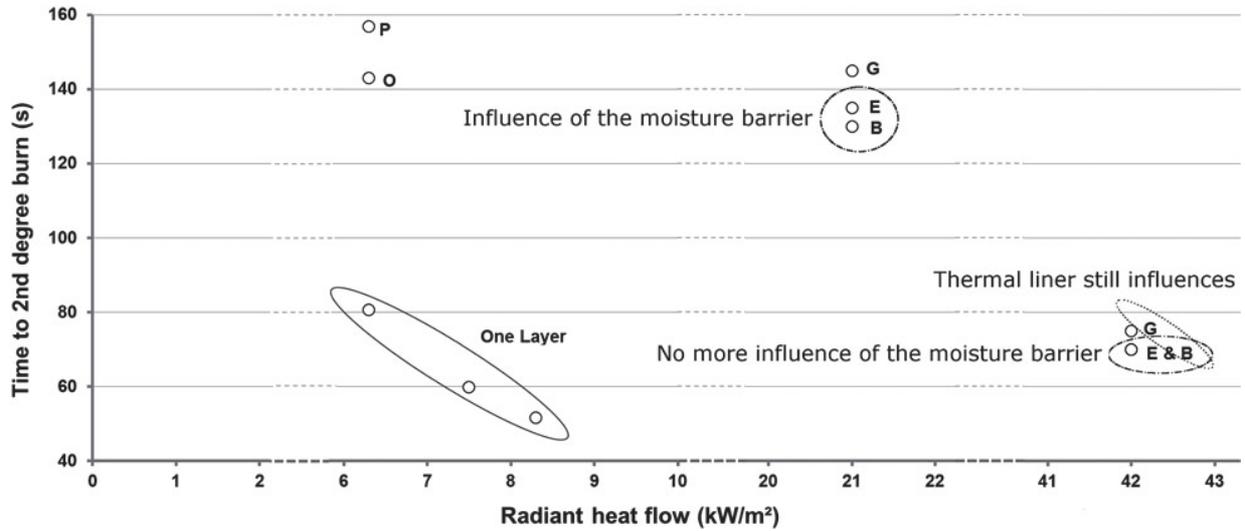


Figure 4. Evaluation of heat protection of different materials containing 15 wt% humidity (Barker et al. 2006; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

#### 4. Physiological response to wearing thermal protective clothing

##### 4.1 Sweating and its contribution to moisture and to steam burns

Protective clothing has to provide heat protection under a wide range of radiant heat flux. One of the possible ways to enhance heat protection is to increase thickness and to decrease material density, entrapping more air (Bajaj and Sengupta 1992). When firefighters are facing a fire, heat transfers from outside to inside the garment are stronger than that from inside to outside (Figure 5), and body temperature increases (Pan 2008). Lawson (1996) showed that heat transfer increases with radiant heat flux intensity nearby the fire. Firefighters are thus pre-heated as they move into a situation and the duration of firefighting activity is reduced. Rodriguez-Marroyo et al. (2011) observed that when firefighters work under direct attack (< 5 m from flames), physiological strain is higher than during an indirect attack (> 100 m from flames).

Thermal comfort which is mainly affected by the presence of humidity nearby the microclimate (Pan 2008; Rengasamy 2011), can be described by the following thermal balance Equation (1) (Bajaj and Sengupta 1992; Rossi 2005; Holmér 2005):

$$S = M - C - R - E - RES \tag{1}$$

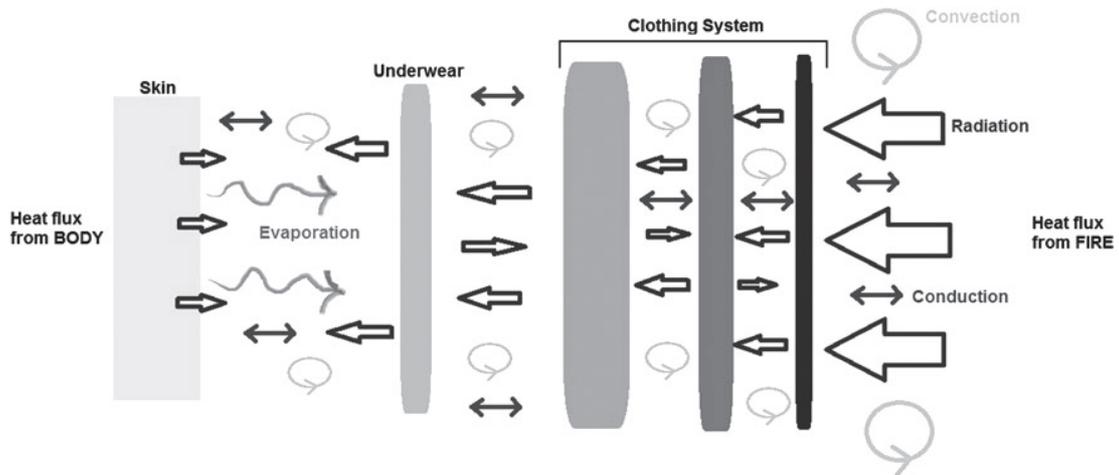


Figure 5. Heat transfers in a hot environment.

where  $S$  is the rate of change in body heat content ( $\text{W/m}^2$ ),  $M$  is the metabolic heat production ( $\text{W/m}^2$ ),  $C$  is the heat exchange by convection ( $\text{W/m}^2$ ),  $R$  is the heat exchange by radiation ( $\text{W/m}^2$ ),  $E$  is the heat exchange by evaporation ( $\text{W/m}^2$ ) and RES is the airway heat loss ( $\text{W/m}^2$ ).

Heat produced by metabolism cannot be released due to heat transfer counter flow coming inwards and is even entrapped by the highly insulated garment. Temperature increases inside the garment, ultimately inducing heat strain which leads to sweating (Zhang 2001). As such, vaporisation of sweat is the only means of cooling and protective clothing design is a compromise between high insulation and evaporation (Bajaj and Sengupta 1992; Crown and Capjack 2005; Zhou, Reddy, and Yang 2005; McCullough 2005; Pan 2008; Winterhalter 2008).

Lawson (1996) describes firefighting activity by the following scenario. When a fire is declared, firefighters don their protective clothing, travel to the fire location, investigate, prepare equipment, may climb stairs and then start to fight the fire. As already mentioned, protective clothing is heavy, in the range of 24 kg (Keller et al. 2005). Richmond et al. (2008) studied the effect of the weight and the design of a protective equipment on physiological strain. Various cooling strategies may be considered when firefighters return to the recovery zone, such as ice vests, hand or forearm immersion devices or apparel (Barr et al. 2009). Recovery periods of about 15 minutes may not be sufficient to reduce thermal strain and accelerated cooling may be needed (Barr, Reilly, Gregson 2011). The heat accumulated by the body is released due to vasodilation of the cutaneous vasculature thus increasing heat exchange with the environment. Using uncontrolled cooling systems (e.g. ice vests) may cause vasoconstriction thereby reducing cutaneous blood flow and hindering heat exchange to the environment. However, this strategy is necessary for firefighters when the heat strain is too high.

Although firefighting is usually done at a distance using the fire hose, steam burn injuries can occur due to sweat vaporisation within the garment (Barker et al. 2006; Keiser, Becker, and Rossi 2008; Rengasamy 2011; Song, Cao, and Gholamreza 2011b).

#### 4.2 Increased body temperature/skin temperature and comfort

Wieczorek and Dembsey (2001) showed that initial skin temperature influences the time to second-degree burn; the lower the initial body temperature, the longer the exposure time. Pain is generally felt before damage occurs. However, in some situations, pain may not be felt, reducing firefighters' safety (Raimundo and Figueiredo 2009). This study showed that exposure times can decrease, for example, during a flashover fire where heat transfer occurs rapidly and with greater intensity, the body is pre-heated as the fire is approached and thus, time available to firefight is reduced (Lawson 1996).

The activity level in hot environments decreases physical and mental performances which are promoted by the low vapour permeability of the system (Barr, Gregson, and Reilly 2010). As the system is vapour resistant due to its high insulation, sweat evaporation is reduced and physiological strain is increased. Heat is not sufficiently released from the protective clothing; therefore, the heat stress is promoted by the temperature increase of the body and the skin (Song 2005; Pan 2008; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b). Even when the heat transfers from the fire source stop, the stored energy still drives heat towards the skin and prevents cooling (Gagnon 2000).

#### 4.3 Burn injuries

Skin is composed of three layers: the epidermis, the dermis and the hypodermis (Wieczorek and Dembsey 2001). Burns are classified according to their depth and seriousness (Gagnon 2000; Wieczorek and Dembsey 2001):

- (1) superficial first-degree, leading to a reddening of the skin and a high sensitivity of the burned zone;
- (2) second-degree, corresponding to a reddening of skin, a damage of the epidermis and a possible blistering;
- (3) third-degree, associated with a damage of the dermis and no possible regeneration;
- (4) fourth-degree, which is carbonisation.

These authors report that skin temperature, ordinarily about  $32.5^\circ\text{C}$ , can reach various significant thresholds, i.e.:

- (1) pain at  $44^\circ\text{C}$ ;
- (2) first-degree burn injury at  $48^\circ\text{C}$ ; and
- (3) second-degree burn injury at  $55^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 Thermal clothing and protection against burns

To estimate the degree of protection by clothing, the prediction of the time to second-degree burn is made using the following Equation (2) (Gagnon 2000; Wieczorek and Dembsey 2001; Barker et al. 2006; Zhu, Cheng, and Zhang 2009;

Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b; Taylor et al. 2012):

$$\Omega = \int_0^t P \times \exp^{-(\Delta E/RT)} dt \quad (2)$$

where  $P$  is skin system constant called tissue damage frequency factor ( $s^{-1}$ ),  $\Delta E$  skin activation energy ( $J \cdot mol^{-1}$ ),  $T$  skin temperature (K),  $t$  time to second-degree burn (s) and  $R$  is the universal gas constant ( $8.314472 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ). A second-degree burn injury occurs when  $\Omega$  reaches 1.0, corresponding to the damage of the epidermis basal layer at  $80 \mu m$  depth when the temperature becomes higher than  $44^\circ C$  (Gagnon 2000; Wiczorek and Dembsey 2001; Raimundo and Figueiredo 2009). Linear increase in temperature leads to logarithmic decrease in the time to second-degree burn (Gagnon 2000; Wiczorek and Dembsey 2001).

Another way to estimate the time to second-degree burn is by using the Stoll curve which quantifies the time and the heat required for a burn to occur in a wide range of heat flux intensities (Zhu, Cheng, and Zhang 2009; Raimundo and Figueiredo 2009; Mell and Lawson 2000; Torvi and Hadjisophocleous 1999; Ghazy and Bergstrom 2011).

An artificial device presenting skin structure and thermal properties has been developed (Rossi 2005; Keiser, Becker, and Rossi 2008; Zhu, Cheng, and Zhang 2009; Song, Cao, and Gholamreza 2011b) to measure thermal transfers going through the skin, and time to second-degree burn is determined in accordance with Henriques' equation. This device is named skin model.

In comparison with the actual field observations, the time to second-degree burn is overestimated by the TPP/RPP method, in part due to energy storage capacity (Mell and Lawson 2000; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b). While the TPP/RPP method measures heat transfers through the system during exposure, the stored energy approach measures them during and after exposure. (Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b) demonstrated that the times to second-degree burn are lower using the stored energy approach, due to the thermal energy entrapment and the high thermal insulation, especially when there is an air space between the system and the skin. Moreover, a wet system stores more energy than a dry one due to the high thermal conductivity and heat capacity of water (Pan 2008; Song et al. 2011a; Song, Cao, and Gholamreza 2011b). Barker, Deaton, and Ross (2011) observed that burn injuries have different origins depending on exposure time. For an exposition of 90–120 seconds at  $8.4 kW/m^2$ , burn injuries are caused by transmitted energy. For an exposition of one minute, they are caused by stored energy.

## 5. Conclusions

Heat protection is only one of many parameters to consider in the design of protective clothing. Many studies have been conducted on thermal comfort and performance of the wearer. In a hot environment, thermal comfort cannot be attained due to the intense heat transfer coming towards the body, and even more by wearing protective clothing. To evaluate the heat protection level of a system, heat transfers through the garment are measured and the time to second-degree burn could be predicted. In hot environments, a large amount of moisture accumulates in the garment and interferes with heat transfers by modifying thermal properties of the textile system. This moisture is responsible for hot steam burn injuries which occur when moisture vaporises since it cannot diffuse outside the garment and thus returns to the skin. This phenomenon is enhanced by energy storage due to the high insulation of the system. After exposition to radiant heat flux, the system is cooling but heat transfers are still coming towards the skin, which hinders skin cooling and promotes injuries even when the person is no longer exposed to heat. Thus, preventing steam burn injuries is an important issue in the improvement of fire protective clothing and the safety of firefighters. Therefore, the use of smart textiles is one of the possible ways to enhance thermal comfort for firefighters to improve human thermoregulation and avoidance of burn injuries.

## Acknowledgement

The authors thank HEI and the region Nord/Pas-de-Calais for funding this research.

## References

- Bajaj, P. 2001. "Thermally Sensitive Materials." In *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, edited by X. Tao, 58–82. Cambridge: Woodhead.
- Bajaj, P., and A. K. Sengupta. 1992. *Protective Clothing*. Manchester: Textile Institute.
- Barker, R. 2011. "Evaluating the Heat Stress and Comfort of Firefighter and Emergency Responder Protective Clothing." In *Improving Comfort in Clothing*, edited by G. Song, 182–215. Cambridge: Woodhead.
- Barker, R. L., A. S. Deaton, and K. A. Ross. 2011. "Heat Transmission and Thermal Energy Storage in Firefighter Turnout Suit Materials." *Fire Technology* 47: 549–563.

- Barker, R. L., C. Guerth-Schacher, R. V. Grimes, and H. Hamouda. 2006. "Effects of Moisture on the Thermal Protective Performance of Firefighter Protective Clothing in Low-Level Radiant Heat Exposures." *Textile Research Journal* 76 (1): 27–31.
- Bakri, I., J. Y. Lee, K. Nakao, H. Wakabayashi, and Y. Tochihiro. 2012. "Effects of Firefighters' Self-contained Breathing Apparatus' Weight and Its Harness Design on the Physiological and Subjective Responses." *Ergonomics* 55 (7): 782–791.
- Barr, D., W. Gregson, and T. Reilly. 2010. "The Thermal Ergonomics of Firefighting Reviewed." *Applied Ergonomics* 41: 161–172.
- Barr, D., W. Gregson, L. Sutton, and T. Reilly. 2009. "A Practical Cooling Strategy for Reducing the Physiological Strain Associated with Firefighting Activity in the Heat." *Ergonomics* 52 (4): 413–420.
- Barr, D., T. Reilly, and W. Gregson. 2011. "The Impact of Different Cooling Modalities on the Physiological Responses in Firefighters during Strenuous Work Performed in High Environmental Temperatures." *European Journal of Applied Physiology* 111: 959–967.
- Cardello, A. V. 2008. "The Sensory Properties and Comfort of Military Fabrics and Clothing." In *Military Textiles*, edited by E. Wilusz, 71–106. Cambridge: Woodhead.
- Converset, A. 2009. *Coup de chaleur d'exercice en milieu militaire: plaidoyer pour une amélioration des pratiques*. PhD diss., Université Paris Descartes.
- Crown, E. M., and L. Capjack. 2005. "Flight Suits for Military Aviators." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 678–698. Cambridge: Woodhead.
- Crown, E. M., and J. D. Dale. 2005. "Protection for Workers in the Oil and Gas Industries." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 699–713. Cambridge: Woodhead.
- Fan, J., and X.-Y. Cheng. 2005. "Heat and Moisture Transfer with Sorption and Phase Change through Clothing Assemblies: Part I: Experimental Investigation." *Textile Research Journal* 75 (2): 99–105.
- Gagnon, B. D. 2000. "Evaluation of New Test Methods for Firefighting Clothing." PhD diss., Faculty of the Worcester Polytechnic Institute.
- Ghazy, A., and D. J. Bergstrom. 2011. "Influence of the Air Gap between Protective Clothing and Skin on Clothing Performance during Flash Fire Exposure." *Heat and Mass Transfer* 47: 1275–1288.
- Ghazy, A., and D. J. Bergstrom. 2013. "Numerical Simulation of the Influence of Fabric's Motion on Protective Clothing Performance during Flash Fire Exposure." *Heat and Mass Transfer* 49 (6): 775–788.
- Gomes, C. A. 2008. "Designing Military Uniforms with High-Tech Materials." In *Military Textiles*, edited by E. Wilusz, 183–203. Cambridge: Woodhead.
- Guo, Y., Y. Li, H. Tokura, T. Wong, J. Chung, A. S. W. Wong, M. D. I. Gohel, and P. H. M. Leung. 2008. "Impact of Fabric Moisture Transport Properties on Physiological Responses when Wearing Protective Clothing." *Textile Research Journal* 78 (12): 1057–1069.
- Holcombe, B. V., and B. N. Hoshke. 1983. "Dry Heat Transfer Characteristics of Underwear Fabrics." *Textile Research Journal* 53 (6): 368–374.
- Holmér, I. 2005. "Textiles for Protection against Cold." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 378–397. Cambridge: Woodhead.
- Horrocks, R. 2005. "Thermal (Heat and Fire) Protection." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 398–440. Cambridge: Woodhead.
- Keiser, C., C. Becker, and R. M. Rossi. 2008. "Moisture Transport and Absorption in Multilayer Protective Clothing Fabrics." *Textile Research Journal* 78 (7): 604–613.
- Keiser, C., and R. M. Rossi. 2008. "Temperature Analysis for the Prediction of Steam Formation and Transfer in Multilayer Thermal Protective Clothing at Low Level Thermal Radiation." *Textile Research Journal* 78 (11): 1025–1035.
- Keller, T., M. Keller, D. Keller, and V. Candas. 2005. "Physiological Constraint of Firefighters during Work." *Science & Sports* 20 (5–6): 289–292.
- Lawson, J. R. 1996. "Fire Fighter's Protective Clothing and Thermal Environments of Structural Fire Fighting." NISTIR 5804.
- Lawson, L. K., E. M. Crown, M. Y. Ackerman, and J. D. Dale. 2004. "Moisture Effects in Heat Transfer through Clothing Systems for Wildland Firefighters." *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics* 10 (3): 227–238.
- Mäkinen, H. 2005. "Firefighter's Protective Clothing." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 622–647. Cambridge: Woodhead.
- McCarthy, L. K., and M. di Marzo. 2011. "The Application of Phase Change Material in Fire Fighter Protective Clothing." *Fire Technology* 1–24.
- McCullough, E. A. 2005. "Evaluation of Protective Clothing Systems Using Manikins." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 217–232. Cambridge: Woodhead.
- Meinander, H. 2005. "Smart and Intelligent Textiles and Fibres." In *Textiles in Sport*, edited by R. Shishoo, 120–133. Cambridge: Woodhead.
- Mell, W. E., and J. R. Lawson. 2000. "A Heat Transfer Model for Firefighters' Protective Clothing." *Fire Technology* 36 (1): 39–68.
- Pan, N. 2008. "Sweat Management for Military Applications." In *Military Textiles*, edited by E. Wilusz, 137–157. Cambridge: Woodhead.
- Petruzzello, S. J., J. I. Gapin, E. Snook, and D. L. Smith. 2009. "Perceptual and Physiological Heat Strain: Examination in Firefighters in Laboratory- and Field-Based Studies." *Ergonomics* 52 (6): 747–754.
- Plat, M. C. J., M. H. W. Frings-Dresen, and J. K. Sluiter. 2012. "Diminished Health Status in Firefighters." *Ergonomics* 55 (9): 1119–1122.
- Raimundo, A. M., and A. R. Figueiredo. 2009. "Personal Protective Clothing and Safety of Firefighters Near a High Intensity Fire Front." *Fire Safety Journal* 44: 514–521.
- Rengasamy, R. S. 2011. "Improving Moisture Management in Apparel." In *Improving Comfort in Clothing*, edited by G. Song, 182–215. Cambridge: Woodhead.
- Richmond, V. L., M. P. Rayson, D. M. Wilkinson, J. M. Carter, and S. D. Blacker. 2008. "Physical Demands of Firefighter Search and Rescue in Ambient Environmental Conditions." *Ergonomics* 51 (7): 1023–1031.

- Rodriguez-Marroyo, J. A., J. G. Villa, J. Lopez-Satue, R. Pernia, B. Carballo, J. Garcia-Lopez, and C. Foster. 2011. "Physical and Thermal Strain of Firefighters According to the Firefighting Tactics Used to Suppress Wildfires." *Ergonomics* 54 (11): 1101–1108.
- Rossi, R. 2005. "Interactions between Protection and Thermal Comfort." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 233–260. Cambridge: Woodhead.
- Rossi, R. M., and W. P. Bolli. 2005. "Phase Change Materials for Improvement of Heat Protection." *Advanced Engineering Materials* 7 (5): 368–373.
- Scott, R. A. 2005. "Military Protection." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 597–621. Cambridge: Woodhead.
- Shishoo, R. 2005. "Introduction." In *Textiles in Sport*, edited by R. Shishoo, 1–11. Cambridge: Woodhead.
- Song, G. 2005. "Modeling Thermal Burn Injury Protection." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 261–292. Cambridge: Woodhead.
- Song, G., R. L. Barker, H. Hamouda, A. V. Kuznetsov, P. Chitphromsri, and R. V. Grimes. 2004. "Modeling the Thermal Protective Performance of Heat Resistant Garments in Flash Fire Exposures." *Textile Research Journal* 74 (12): 1033–1040.
- Song, G., W. Cao, and F. Gholamreza. 2011b. "Analyzing Stored Thermal Energy and Thermal Protective Performance of Clothing." *Textile Research Journal* 81 (11): 1124–1138.
- Song, G., S. Paskaluk, R. Sati, E. M. Crown, J. D. Dale, and M. Ackerman. 2011a. "Thermal Protective Performance of Protective Clothing Used for Low Radiant Heat Protection." *Textile Research Journal* 81 (3): 311–323.
- Taylor, N. A. S., M. C. Lewis, S. R. Notley, and G. E. Peoples. 2012. "A Fractionation of the Physiological Burden of the Personal Protective Equipment Worn by Firefighters." *European Journal of Applied Physiology* 112 (8): 2913–2921.
- Torvi, D. A., and G. V. Hadjisophocleous. 1999. "Research in Protective Clothing for Firefighters: State of the Art and Future Directions." *Fire Technology* 35 (2): 111–130.
- Van Langenhove, L., R. Puers, and D. Matthys. 2005. "Intelligent Textiles for Protection." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 176–195. Cambridge: Woodhead.
- Vigo, T. L., and D. P. Thibodeaux. 2001. "Cross-Linked Polyol Fibrous Substrates as Multifunctional and Multi-use Intelligent Materials." In *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, edited by X. Tao, 83–92. Cambridge: Woodhead.
- Wieczorek, C. J., and N. A. Dembsey. 2001. "Human Variability Correction Factors for Use with Simplified Engineering Tools for Predicting Pain and Second Degree Skin Burns." *Journal of Fire Protection Engineering* 11 (2): 88–111.
- Winterhalter, C. 2008. "Military Fabrics for Flame Protection." In *Military Textiles*, edited by E. Wilusz, 326–345. Cambridge: Woodhead.
- Zhang, X. 2001. "Heat-Storage and Thermo-Regulated Textiles and Clothing." In *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, edited by X. Tao, 34–57. Cambridge: Woodhead.
- Zhou, W., N. Reddy, and Y. Yang. 2005. "Overview of Protective Clothing." In *Textiles for Protection*, edited by R. A. Scott, 3–30. Cambridge: Woodhead.
- Zhu, F., X. P. Cheng, and W. Zhang. 2009. "Estimation of Thermal Performance of Flame Resistant Clothing Fabrics Sheathing a Cylinder with New Skin Model." *Textile Research Journal* 79 (3): 205–212.

## RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est d'élaborer une membrane thermosensible permettant une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée pour améliorer le confort et la sécurité des sapeurs-pompiers. Plusieurs membranes à base de polyuréthane segmenté ont été synthétisées. L'influence du type de polyol utilisé et sa longueur, et de la quantité de segments rigides a été étudiée. Deux types de mécanisme se produisent selon la structure chimique du polymère, *i.e.* une modification en masse et une modification de surface. Celles-ci changent les propriétés de diffusion de l'humidité à travers la membrane. Ces membranes ont ensuite été complexées sur un textile pour renforcer la tenue mécanique, en vue de la confection de la couche entre le sous-vêtement et la veste des sapeurs-pompiers. Ce procédé modifie peu les propriétés des membranes et les produits obtenus semblent présenter une perméabilité à la vapeur d'eau contrôlée en fonction de la température.

## ABSTRACT

This study aims to develop a thermosensitive membrane allowing a temperature-controlled water vapor permeability to enhance the comfort and the safety of firefighters. Membranes with different chemical structure were synthesized from segmented polyurethane. The influence of the polyol type, its length and the hard segment content was studied. Two kinds of mechanisms were identified depending on the chemical structure as a bulk modification and a surface modification, that change moisture management properties. Afterwards, membranes were pressed on a textile for higher mechanical properties. The purpose of the final product is to be introduced inside the firefighter's personal protective equipment, between the underwear and the jacket. The systems membrane-textile keep the properties of the membrane and present controlled water vapor permeability with the function of the temperature.