

É

Équipements de protection

Études et recherches

RAPPORT R-734



Développement d'une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail

*Patricia Dolez
Ludwig Vinches
Gérald Perron
Toan Vu-Khanh
Philippe Plamondon*

*Gilles L'Espérance
Kevin Wilkinson
Yves Cloutier
Chantal Dion
Ginette Truchon*



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent pour vous !*

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour.
De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.
www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine Prévention au travail, publié conjointement par l'Institut et la CSST.
Abonnement : 1-877-221-7046

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales
2012
ISBN : 978-2-89631-601-4 (PDF)
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
mai 2012



Équipements de protection

Études et recherches

RAPPORT R-734

Développement d'une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Patricia Dolez, Ludwig Vinches, Gérald Perron, Toan Vu-Khanh
École de technologie supérieure*

*Philippe Plamondon, Gilles L'Espérance
École polytechnique de Montréal*

*Kevin Wilkinson
Université de Montréal*

*Yves Cloutier, Chantal Dion, Ginette Truchon
Prévention des risques chimiques et biologiques, IRSST*

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à souligner la contribution enthousiaste de plusieurs personnes à ce projet : Swann Mahé, Alice Jambou, Félicien Deltombe et Nicolas Testori, stagiaires à l'École de technologie supérieure (ÉTS); Mehdi Ben Salah, Abdelhakim Djebara, Rachid El Aidani et Carlos Arrieta, étudiants au doctorat à l'ÉTS; Riad Khettabi, stagiaire postdoctoral à l'ÉTS; Rute Domingos et Mohammad Abdul Kader Khan, stagiaires postdoctoraux à l'Université de Montréal; Florent Bridier, chercheur à l'ÉTS; Philippe Bocher et Stéphane Hallé, professeurs à l'ÉTS; Petros Koutrakis, professeur à l'Université Harvard; Alexandre Vigneault et Michel Drouin, ingénieurs à l'ÉTS; Radu Romanica, Patrick Sheridan et Jean-Guy Gagnon, techniciens à l'ÉTS; Brigitte Blanchette, technicienne de laboratoire à l'IRSST; et Hélène Lalonde, coordonnatrice du laboratoire de chimie environnementale à l'Université McGill.

SOMMAIRE

En raison de la croissance exponentielle des applications industrielles des nanotechnologies et de l'augmentation associée des risques d'exposition professionnelle aux nanomatériaux, le principe de précaution a été recommandé. Afin de le mettre en œuvre et même s'ils ne doivent être considérés qu'en dernier recours dans la stratégie de maîtrise des risques, des équipements de protection individuelle contre les nanoparticules doivent être disponibles. Dans le but de combler le manque actuel en termes d'outils et de connaissances dans ce domaine, une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail a été développée.

Cette méthode comprend un dispositif expérimental permettant d'exposer des échantillons de gants à des nanoparticules en poudre et en solution colloïdale tout en les soumettant simultanément à des sollicitations mécaniques statiques ou dynamiques et à des conditions simulant le microclimat présent dans les gants. Ce dispositif est connecté à un système de contrôle et d'acquisition de données. Pour compléter la méthode, un protocole d'échantillonnage a été développé et une série de techniques de détection des nanoparticules a été sélectionnée.

Des tests préliminaires ont été réalisés à l'aide de cette méthode pour mesurer la résistance de quatre modèles de gants de protection d'épaisseurs différentes en nitrile, latex, néoprène et butyle au passage de nanoparticules commerciales de TiO_2 en poudre et en solution colloïdale. Les résultats semblent indiquer une pénétration possible des nanoparticules dans certains types de gants, en particulier lorsque ceux-ci sont soumis à des déformations mécaniques répétées et lorsque les nanoparticules sont sous forme de solutions colloïdales. Des travaux supplémentaires devront être menés pour confirmer ces résultats et une réflexion devra avoir lieu afin de sélectionner les configurations et les valeurs des paramètres qui simulent le mieux les différentes situations pouvant être rencontrées en milieu de travail. Il est néanmoins déjà possible d'émettre une recommandation concernant la nécessité de remplacer à intervalle régulier les gants portés, en particulier pour les gants les plus minces et dans le cas d'une exposition aux nanoparticules en solution colloïdale.

Ces résultats démontrent la pertinence de la problématique et l'importance de poursuivre les recherches dans ce domaine. Les travaux futurs qui pourront être réalisés bénéficieront de la volonté de collaboration et du partage d'expertise des autres équipes qui s'intéressent aux équipements de protection contre les nanoparticules.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	I
SOMMAIRE	III
1. INTRODUCTION	1
1.1 Importance du sujet et origine de la problématique en santé et sécurité du travail	1
1.2 Importance scientifique et technique de l'objet d'étude	2
1.3 But du projet et objectifs spécifiques	5
2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	7
2.1 Matériaux.....	7
2.1.1 Gants	7
2.1.2 Nanoparticules	7
2.2 Techniques de détection des nanoparticules et de caractérisation de leur structure fine	8
2.2.1 Microscopie électronique en transmission.....	8
2.2.2 Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ	8
2.2.3 Microscopie à force atomique.....	9
2.2.4 Analyse de particules par balayage de la mobilité.....	9
2.2.5 Spectroscopie par corrélation de fluorescence.....	10
2.2.6 Analyse par traçage des nanoparticules	10
2.2.7 Spectroscopie de masse couplée à un plasma induit.....	10
2.2.8 Diffraction des rayons X.....	11
2.3 Techniques de caractérisation des matériaux de gants et des solutions colloïdales.....	11
2.3.1 Mesure du gonflement par allongement et prise de masse	11
2.3.2 Mesure des propriétés mécaniques	12
2.3.3 Analyses complémentaires.....	13
3. CONCEPTION DE LA MÉTHODE DE MESURE	15
3.1 Cahier des charges	15
3.2 Dispositif expérimental	16

3.3	Contrôle du système, acquisition des données et protocole de manipulation.....	19
3.4	Techniques d'analyse et protocole d'échantillonnage	20
4.	RÉSULTATS	25
4.1	Caractérisation des nanoparticules	25
4.1.1	Nanoparticules de TiO ₂ en poudre.....	25
4.1.2	Nanoparticules de TiO ₂ en solution colloïdale	28
4.2	Caractérisation des matériaux des gants	31
4.2.1	Analyse chimique.....	31
4.2.2	État de surface.....	32
4.2.3	Comportement mécanique	34
4.3	Caractérisation de l'effet des déformations sur les matériaux des gants et les nanoparticules	36
4.3.1	Effet sur le comportement mécanique des matériaux des gants	36
4.3.2	Effet sur l'état d'agglomération des nanoparticules	37
4.4	Caractérisation de l'effet des liquides porteurs des nanoparticules en solution colloïdale sur les matériaux des gants	38
4.4.1	Gonflement	39
4.4.2	Effet sur le comportement mécanique dynamique.....	49
4.5	Caractérisation de l'effet des déformations et des supports liquides des nanoparticules sur l'état de surface des gants.....	50
4.6	Caractérisation de l'effet des sollicitations environnementales sur les matériaux des gants	53
4.6.1	Effet de la température sur le comportement mécanique des matériaux des gants	54
4.6.2	Gonflement des matériaux des gants dans les solutions physiologiques.....	54
4.7	Mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux des gants	55
4.7.1	Résultats obtenus pour la poudre de TiO ₂	56
4.7.2	Résultats obtenus pour les solutions colloïdales de TiO ₂	61
5.	DISCUSSION	63
5.1	Choix de la méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants.....	63
5.2	Pénétration des nanoparticules en poudre à travers les matériaux des gants.....	66
5.3	Pénétration des nanoparticules en solution colloïdale à travers les matériaux des gants	67

5.4	Applicabilité de la méthode à d'autres types de recherches	67
6.	CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS.....	69
	BIBLIOGRAPHIE.....	71
	ANNEXE A : DESSINS DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	79
	ANNEXE B : MANUEL D'UTILISATION	94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Liste et caractéristiques des gants de protection sélectionnés pour l'étude.....	7
Tableau 2 – Fraction massique de TiO_2 mesurée par TGA pour les trois solutions colloïdales (eau, EG, PG)	30
Tableau 3 – Concentration massique en titane dans les gants (surface externe, interne et en coupe)	32
Tableau 4 – Résultats des tests de traction dans les directions longitudinale et transverse pour les gants en nitrile, latex, néoprène et butyle	35
Tableau 5 – Valeurs d'allongement et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex, le néoprène et le butyle en déformation biaxiale	36
Tableau 6 – Valeurs du taux de prise de masse maximal pour les quatre matériaux de gants (nitrile, latex, néoprène et butyle) et les trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG)	44
Tableau 7 – Valeurs du coefficient de diffusion moyen des trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG) pour le nitrile, le latex et le néoprène.....	45
Tableau 8 – Variation de masse par rapport à la masse initiale pour des échantillons de nitrile, latex et néoprène immergés pendant 40 jours dans les trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG) puis séchés sous hotte	46
Tableau 9 – Comparaison des valeurs de module sécant à 100% du nitrile, du latex, du néoprène et du butyle mesurés à 25 et à 40 °C.....	54
Tableau 10 – Valeurs de concentration en NPs mesurées par NTA dans le blanc et la solution d'échantillonnage pour le latex, le néoprène et le butyle exposés simultanément à de la poudre de TiO_2 et à des sollicitations dynamiques biaxiales pendant 7 heures (résultats obtenus pour la série 1, avec joint défectueux)	59
Tableau 11 - Valeurs de concentration en titane mesurées par ICP-MS dans la solution d'échantillonnage pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle exposés à de la poudre de TiO_2 sans déformation de l'échantillon pendant 7 heures	60
Tableau 12 - Valeurs de concentration en titane mesurées par ICP-MS dans la solution d'échantillonnage pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle exposés à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau sans déformation de l'échantillon pendant 7 heures	61

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Schéma de la déformation biaxiale appliquée par une sonde à extrémité conique-sphérique.....	13
Figure 2 - Schéma du dispositif expérimental	16
Figure 3 - Représentation schématique de la variation de la déformation de l'échantillon dans le temps au cours d'une sollicitation mécanique dynamique.....	17
Figure 4 - Géométries disponibles pour l'extrémité de la sonde de déformation.....	18
Figure 5 - Boîte à gants avec dispositif expérimental.....	18
Figure 6 - Interface « Réalisation de l'expérience » du programme de contrôle et d'acquisition de données	19
Figure 7 - Photo de l'entrée du tuyau du SMPS après une tentative de détection de NPs de TiO_2 en poudre	20
Figure 8 - Images de la poudre de TiO_2 a) par MEB-FEG sur la surface d'un gant en nitrile et b) par AFM sur la surface d'un gant en latex	21
Figure 9 – Images par MEB-FEG de poudre de TiO_2 à la surface d'un gant en nitrile a) en électrons secondaires et b) en électrons rétrodiffusés	22
Figure 10 - Schéma du montage avec solution d'échantillonnage	22
Figure 11 – Comparaison des résultats d'analyses de solutions d'échantillonnage par ICP-MS réalisées le 30 novembre 2010 et le 28 janvier 2011.....	24
Figure 12 - Clichés MET de la poudre de TiO_2 : a) agglomérats de NPs, b) NP individuelle	25
Figure 13 - Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de TiO_2	26
Figure 14 - Spectre EDS de la poudre de TiO_2	27
Figure 15 - Distribution en taille des particules de la poudre de TiO_2 basée sur le diamètre circulaire mesuré à partir de clichés MET et courbe de lissage par une loi gaussienne inverse	27
Figure 16 – Variation de la perte de masse en fonction de la température donnée par analyse TGA de la solution colloïdale de NPs de TiO_2 dans le PG et du PG de qualité technique et ultra pure.....	29
Figure 17 – Comparaison des spectres FT-IR de la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau et de l'eau ultra pure.....	30
Figure 18 – Exemple de spectre EDS de la surface externe du gant en nitrile	31
Figure 19 - Images MEB de la surface externe des gants: a) nitrile, b) latex, c) néoprène et d) butyle.....	33
Figure 20 – Image MEB a) de la surface interne du gant en néoprène et b) en coupe	33

Figure 21 – Courbes contrainte-déformation pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle en traction uniaxiale (direction transverse)	34
Figure 22 – Courbes force-déplacement en déformation biaxiale pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle.....	35
Figure 23 – Variation relative du travail correspondant à une déformation biaxiale de 50% d'un échantillon de butyle et de nitrile en fonction de la durée d'exposition aux sollicitations mécaniques biaxiales (une déformation toutes les 5 minutes)	37
Figure 24 – Clichés au MEB-FEG de la surface d'échantillons en néoprène exposés à de la poudre de la TiO_2 conjointement avec des déformations dynamiques biaxiales de 50% pendant des durées de a) 1h 30 et b) 7h	38
Figure 25 – Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau pour quatre répliques.....	40
Figure 26 - Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau et dans l'eau ultra pure	40
Figure 27 - Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile et du nitrile sans charge de renfort (nitrile SRC) dans l'eau ultra pure	41
Figure 28 - Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG	42
Figure 29 - Variation du gain de masse du nitrile, du latex, du néoprène et du butyle en fonction du temps d'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau	43
Figure 30 - Variation du gain de masse du nitrile, du latex et du néoprène pour des longs temps d'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau	43
Figure 31 - Variation du gain de masse du latex en fonction du nombre de jours d'immersion dans les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau, dans l'EG et dans le PG.....	46
Figure 32 – Variation de l'allongement relatif du nitrile (orientation transverse) en fonction du temps d'immersion dans les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau et dans le PG	47
Figure 33 – Spectre FT-IR correspondant aux résidus de gonflement du néoprène dans l'EG pendant 7 jours.....	48
Figure 34 – Spectre EDS de l'analyse des résidus de gonflement du néoprène dans l'EG pendant 7 jours	49
Figure 35 – Variation relative du travail correspondant à une déformation biaxiale de 50% d'échantillons de nitrile en fonction de la durée d'exposition aux sollicitations mécaniques biaxiales (une déformation toutes les 5 minutes) combinées ou non à un contact avec la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau	50
Figure 36 - Images MEB de la surface externe des gants en nitrile: a) neuf, b) après 7 heures de déformations biaxiales.....	51

Figure 37 – Variation de l’aire des imperfections du nitrile et du néoprène (surface externe) en fonction de la durée des déformations dynamiques biaxiales	51
Figure 38 – Effets d’une exposition de 7h au PG, à des déformations dynamiques biaxiales et à la combinaison des deux sur l’aire des imperfections des gants en nitrile, butyle, néoprène et latex (surface externe).....	52
Figure 39 - Effets d’une exposition de 7h au PG, à des déformations dynamiques biaxiales et à la combinaison des deux sur l’aire des imperfections des gants en nitrile, butyle, néoprène et latex (surface interne)	53
Figure 40 – Variation de l’allongement relatif du nitrile en fonction du temps d’immersion dans des solutions physiologiques de pH 4 et pH6 et dans l’eau ultra pure.....	55
Figure 41 - Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d’échantillonnage en fonction de la durée de l’expérience pour le nitrile et le butyle exposés simultanément à de la poudre de TiO_2 et à des sollicitations dynamiques biaxiales : comparaison de deux séries de tests.....	57
Figure 42 – Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d’échantillonnage en fonction de la durée de l’expérience pour le nitrile et le butyle exposés ou non à de la poudre de TiO_2 en plus des sollicitations dynamiques biaxiales	57
Figure 43 – Image AFM à une échelle de 3 μm d’une solution d’échantillonnage dans l’eau pure centrifugée sur un substrat de mica correspondant à un échantillon de nitrile soumis pendant 7 heures à des déformations dynamiques biaxiales (50%) et à de la poudre de TiO_2	59
Figure 44 – Image AFM à une échelle de 500 nm d’une solution d’échantillonnage dans l’eau pure centrifugée sur un substrat de mica correspondant à un échantillon de nitrile soumis pendant 7 heures à des déformations dynamiques biaxiales (50%) et à de la poudre de TiO_2	60
Figure 45 - Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d’échantillonnage en fonction de la durée de l’expérience pour le nitrile et le butyle exposés ou non à la solution colloïdale de TiO_2 dans l’eau en plus des sollicitations dynamiques biaxiales.....	62

1. INTRODUCTION

1.1 Importance du sujet et origine de la problématique en santé et sécurité du travail

Le domaine des nanotechnologies est un secteur en pleine émergence. Les risques d'exposition aux nanoparticules (NPs) en milieu de travail sont déjà présents et pourraient augmenter de manière exponentielle (Maynard, 2005). Face à la croissance des applications commerciales des nanomatériaux et à la toxicité potentielle de ceux-ci, de nombreuses voix se sont élevées pour réclamer une réflexion sur les risques liés à leur manipulation et à leur utilisation, et sur les moyens à prendre pour prévenir d'éventuels problèmes relatifs à la santé (CEST, 2006; ICTA, 2007; Schulte et coll., 2007). Cette prise de conscience a amené de nombreuses organisations en santé et sécurité dans le monde à préconiser l'application du principe de précaution tant que la question de la toxicité des nanomatériaux n'aura pas été résolue (Ostiguy et coll., 2009; Afsset, 2010; OECD, 2010).

Dans ce contexte et afin de combler les lacunes qui existent entre autres au niveau de la réglementation (Hansen, 2009), de larges efforts ont été déployés ces dernières années (Jackson et coll., 2009; Kaluza et coll., 2009; OECD, 2010; PCAST, 2010, NTRC, 2010). Il s'agit par exemple du développement de normes (BSI, 2007; Dalla Via, 2008; Bard et coll., 2009), de guides de bonne pratique (Ostiguy et coll., 2008a; ISO, 2008; Ricaud, 2009; Hallock et coll., 2009; Amoabediny, 2009) et de méthodologies d'évaluation et de maîtrise des risques (Paik et coll., 2008; Giacobbe, 2009; Ellenbecker, 2010; van Niftrik et coll., 2010). Bien qu'ils ne doivent être considérés qu'en dernier recours dans l'approche traditionnelle en santé et sécurité au travail, il est important que des équipements de protection individuelle contre les NPs soient disponibles tout de suite (Schulte et coll., 2008). Un tel besoin a d'ailleurs été identifié comme prioritaire par plusieurs agences dans le domaine au Québec (Ostiguy et coll., 2008b), aux États-Unis (NIOSH, 2005; NNI, 2006) et en France (Afsset, 2006; Bloch, 2006) par exemple. Cependant, les connaissances, les données et les méthodes de mesure sont très limitées dans ce domaine alors que des questions se posent quant à l'efficacité contre les NPs des équipements de protection existants (Dolez et coll., 2010a).

La voie principale d'exposition professionnelle aux NPs est l'inhalation (Ostiguy et coll., 2008a). La question de l'exposition par voie cutanée a été peu étudiée, en partie à cause de la croyance générale qui veut que la peau soit une barrière imperméable aux NPs (Truchon et coll., 2008). Or, un nombre croissant d'études ont mis en évidence une possibilité d'absorption percutanée des NPs, par exemple dans le cas d'un endommagement de la peau par abrasion (Zhang et coll., 2008), lors de flexions répétées (Rouse et coll., 2007) ou même intacte (Ryman-Rasmussen et coll., 2006). Les pores, les follicules pileux et les glandes sudoripares peuvent aussi possiblement jouer un rôle facilitateur pour l'absorption de NPs à travers la peau (Hervé-Bazin, 2007). Celles-ci sont ensuite distribuées dans le corps par la circulation lymphatique (Papp et coll., 2008). L'induction d'effets toxiques directs a également été rapportée pour des cellules keratinocytes épidermiques exposées à des nanotubes de carbone et à d'autres types de NPs (Shvedova, 2003).

1.2 Importance scientifique et technique de l'objet d'étude

Le nombre de groupes de recherche œuvrant dans le domaine des équipements de protection cutanée contre les NPs est relativement limité. Par ailleurs, étant donnée l'absence de méthodes de test normalisées dédiées aux vêtements de protection contre les NPs, les chercheurs ont développé leurs propres systèmes de mesure. Dans le cas des matériaux perméables à l'air comme les tissus utilisés dans les vêtements de protection, ces montages sont généralement similaires aux méthodes de test relatives aux appareils de protection respiratoire (Dolez et coll., 2010a). L'échantillon est soumis à un flux de NPs en aérosol et la concentration de celles-ci en amont et en aval de l'échantillon est mesurée à l'aide de techniques standard de comptage des NPs (Hanley, 2006; Hofracre, 2006; Huang et coll., 2007; Golanski et coll., 2009b). Une technique alternative a été conçue dans le cadre du projet européen NanoSafe 2 : elle se base sur l'utilisation d'une cellule de diffusion de type perméation et permet d'appliquer les NPs sans flux d'air (Golanski et coll., 2008a; Golanski et coll., 2008b; Golanski et coll., 2009a; Golanski et coll., 2009b). Cette technique sans flux d'air a été employée à la fois avec des membranes perméables à l'air mais aussi avec des matériaux non poreux tels que des gants de protection en polymère. Des travaux sont actuellement en cours pour en étendre l'usage aux nanohydrosols (Golanski et coll., 2010). D'autres chercheurs travaillant avec des gants de protection en textile et en élastomère ont utilisé la microscopie électronique à balayage pour observer le comportement des NPs à la surface des échantillons après une mise en contact statique ou dynamique (Ahn et coll., 2006). Finalement, une approche plus globale, c'est-à-dire mettant en jeu l'ensemble de protection au complet, est en cours de développement au National Personal Protective Technology Laboratory du US National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH, 2006; NRC, 2007).

Grâce à ces méthodes de test, un certain nombre de résultats ont été générés pour des textiles perméables à l'air utilisés dans les vêtements de protection. Les mesures ont été réalisées avec différents types de NPs, acide oléique, chlorure de potassium, chlorure de sodium, graphite, dioxyde de titane (TiO_2) et platine, présentes sous forme d'aérosols de taille aussi petite que 10 nm (Hanley, 2006; Hofracre, 2006; Huang et coll., 2007; Golanski et coll., 2008a; Golanski et coll., 2008b; Golanski et coll., 2009a; Golanski et coll., 2009b). Certaines valeurs de taux de pénétration de NPs à travers des textiles rapportées sont très élevées, jusqu'à 80% (Afsset, 2008). Une bien meilleure efficacité contre les NPs a été obtenue avec une mince membrane en non-tissé de polyéthylène haute densité par rapport à d'autres types de textiles même plus épais (Golanski et coll., 2008a; Golanski et coll., 2008b; Golanski et coll., 2009a; Golanski et coll., 2009b). Par ailleurs, des auteurs ont conclu, sur la base de l'observation d'une diminution de l'efficacité de filtration avec une diminution de la taille des particules et du flux d'air, que l'interaction entre les NPs et ces textiles perméables à l'air est en accord avec la théorie générale de la filtration (Hofracre, 2006; Huang et coll., 2007; Golanski et coll., 2009b; Afsset, 2008). Il est cependant à noter que certains résultats semblent indiquer un comportement différent, par exemple l'existence d'un plateau dans le taux de pénétration de NPs de graphite à travers un tissu de coton pour les tailles supérieures à 50 nm (Golanski et coll., 2009b) et des valeurs de pénétration plus élevées à 30 nm qu'à 80 nm pour des NPs de graphite à travers un textile identifié comme « paper (Best Body) » (Golanski et coll., 2008a).

Dans le cas des membranes non poreuses telles que celles utilisées dans les gants de protection, les données sont beaucoup plus limitées et certaines sont mêmes contradictoires. Des valeurs de

coefficients de diffusion non nulles ont été rapportées pour cinq modèles de gants commerciaux en nitrile, latex, néoprène et vinyle exposés à des NPs de graphite de 30 et 80 nm de diamètre en aérosol dans un système à flux d'air nul, menant les auteurs à suggérer la technique du double gantage (Golanski et coll., 2008a). Or, la même équipe a ensuite rapporté, pour les mêmes modèles de gants et le même système de mesure, une absence de pénétration pour des NPs en graphite de 40 nm de diamètre (Golanski et coll., 2009b) et pour des NPs en TiO_2 et en platine de 10 nm de diamètre (Golanski et coll., 2009a). Cependant, un taux de porosité entre 0,3 et 1% a été mesuré pour ces gants par une technique de perméation à l'hélium (Golanski et coll., 2009b). Un large travail reste donc à accomplir avant qu'une certitude existe au niveau de l'efficacité des gants de protection contre les NPs.

Tous ces résultats et les méthodes de mesure qui les ont générés concernent des NPs appliquées sous forme d'aérosols. Or, l'exposition aux NPs en milieu de travail implique également de la poudre et des solutions colloïdales, ces dernières étant employées pour réduire les risques d'aérolisation. Cette situation est particulièrement pertinente pour les gants de protection et peut se révéler source de nouveaux problèmes. En effet, des observations par microscopie électronique à balayage de la surface de gants en latex et en nitrile après contact statique et dynamique avec des NPs en argile et en alumine en poudre montrent que celles-ci tendent à s'accumuler dans les pores de taille micrométrique présents à la surface des gants (Ahn et coll., 2006). Dans le cas des NPs en solution colloïdale, certains ont exprimé des inquiétudes à propos de risques plus élevés dus à la présence du liquide porteur (Nanotechnology Workgroup, 2007). En effet, les polymères, qui constituent le matériau de base des vêtements de protection, peuvent être sensibles à l'action des solvants (Rodot, 2006). Même des solvants aqueux peuvent entraîner un gonflement non négligeable de certains caoutchoucs, qui se traduit par une modification de leurs propriétés physiques et mécaniques (Wang et coll., 1999; Park et coll., 2001; Singh, 2003). Une autre conséquence possible de la présence de solvants comme support des NPs est un phénomène d'entraînement dans le processus de diffusion. Une diffusion de l'eau à travers des gants en vinyle, nitrile et latex a d'ailleurs été récemment rapportée (Golanski et coll., 2010). Il est également possible que la migration naturelle des espèces de petit poids moléculaire observée par exemple pour les caoutchoucs (Volynskii et coll., 1988) agisse comme véhicule pour les NPs. Les adjuvants présents dans la formulation des polymères peuvent également potentiellement jouer ce rôle et même enrober les NPs au passage. Il est donc important de mesurer l'efficacité de protection des vêtements de protection, et plus particulièrement des gants, lorsqu'ils sont exposés à des NPs en poudre et dans des solutions colloïdales.

Un autre paramètre à considérer concerne le fait que lorsque des vêtements de protection sont portés dans un contexte d'activité professionnelle, les matériaux qui les composent sont soumis à un grand nombre de contraintes, entre autres physiques, chimiques, thermiques et mécaniques. En effet, en plus des différents types d'agresseurs contre lesquels ils doivent protéger ceux qui les portent et dont les NPs font partie, les vêtements de protection subissent l'effet de sollicitations liées à leur utilisation normale, en particulier mécaniques et environnementales.

En ce qui concerne les sollicitations mécaniques, différents modes sont à considérer. Tout d'abord, le matériau du vêtement de protection, et en particulier du gant, peut être soumis à une force de compression lorsqu'une pression est exercée sur ou par un objet externe. Par exemple, des forces de préhension jusqu'à 500 N ont été mesurées pour des mains adultes (Nicolay et coll., 2005; Edgren et coll., 2004; Meyer et coll., 2001). En présence de NPs coincées entre le

vêtement de protection et la surface de l'objet, cette force de compression peut exercer une pression sur les particules et favoriser leur pénétration dans le matériau. En effet, dans le cas des membranes caoutchoucs, la perméabilité aux gaz, auxquels les NPs peuvent éventuellement être associées en raison de leur petite taille (Balazy et coll., 2004; Schneider, 2007), augmente lorsque la pression de ces gaz est plus élevée (Prabhakar et coll., 2005).

Une deuxième forme de sollicitation mécanique concerne l'extension du matériau. En effet, certaines parties des vêtements de protection, en particulier aux endroits des articulations, peuvent être soumises à des forces d'étirement importantes. Dans le cas des gants de protection, les matériaux utilisés sont d'ailleurs généralement fortement extensibles pour permettre cette déformation et ne pas limiter la flexibilité et entraver les mouvements. Or les propriétés barrières des matériaux, en particulier contre les NPs, peuvent être différentes dans l'état déformé par rapport à la configuration non déformée. Par exemple, une réduction importante du temps de claquage et une augmentation du coefficient de diffusion par application de faibles elongations (jusqu'à 20%) ont été mesurées pour du caoutchouc naturel, du bromobutyle et du nitrile en contact avec différents solvants organiques (Li et coll., 1999). Il est donc envisageable qu'un effet similaire se produise dans le cas de la pénétration des NPs, et que le matériau déformé soit plus perméable au passage de celles-ci.

Un dernier type de sollicitation mécanique causée par l'usage normal des vêtements de protection correspond par exemple à l'exercice d'un mouvement de flexion répétitif. En effet, la déformation cyclique du matériau peut conduire à une réduction de ses propriétés mécaniques, s'apparentant à un phénomène de fatigue. D'autre part, la variation périodique de la configuration physique du système matériau/particule à l'échelle microscopique peut également être la cause directe d'une pénétration facilitée, par exemple si les parois des pores du matériau dans lesquelles les agglomérats de particules se logent subissent un éclatement par compression ou par cisaillement. Des mesures réalisées avec de la peau de porc ont d'ailleurs montré qu'une flexion répétée augmente la pénétration de NPs constituées de peptides à base de fullerènes et de diamètre égal à 3,5 nm, à la fois en termes de vitesse de diffusion et au niveau de la quantité (Rouse et coll., 2007). Il est donc important de vérifier l'impact de la déformation répétée subie par les matériaux de gants, et plus particulièrement les élastomères, sur leur résistance à la pénétration des NPs.

En plus des sollicitations mécaniques, le vêtement de protection est soumis à un ensemble de contraintes liées à l'environnement physique dans lequel il se trouve. Par exemple, certains milieux de travail présentent des conditions de température et d'humidité extrêmes. D'autre part, un microclimat est présent à l'intérieur des vêtements de protection, produisant des conditions de température et d'humidité différentes de celles observées dans l'environnement ambiant (Sullivan et coll., 1992). Par exemple, des températures de 35 °C au niveau de la peau ont été enregistrées à l'intérieur de gants lors d'exercices en laboratoire représentatifs des efforts effectués par des gardiens de but de soccer (Purvis et coll., 2000). Or les propriétés des matériaux en général, et des polymères en particulier, sont sensibles à la température (Burlett, 2004). Les propriétés barrières sont, elles-aussi, affectées par la température, comme par exemple la résistance à la perméation (De Kee, 2000) et le gonflement par les solvants (Sombatsompop, 1998). Quant au pH de la peau, sa valeur moyenne s'établit entre 5,4 et 5,9 sur la surface du corps (Schmid-Wendtner et coll., 2006), avec des valeurs légèrement plus faibles (4,3) rapportées au niveau de la paume des mains (Kurabayashi et coll., 2002), sachant que les

zones interdigitales, plus humides, présentent généralement un pH légèrement plus élevé (Schmid-Wendtner et coll., 2006) et qu'un pH compris entre 6 et 6,5 a été mesuré pour la sueur lors d'un effort (Hayden et coll., 2004). D'autre part, l'eau présente sous forme d'humidité ou par le biais de la sueur peut également agir comme agent de gonflement pour le matériau du gant et affecter ses propriétés (Singh, 2003). Les caractéristiques de ce liquide présent dans les gants, sa composition et son pH par exemple, sont susceptibles de modifier l'effet obtenu. Finalement, les NPs, et en particulier leur état d'agglomération, peuvent également être sensibles aux conditions environnementales, température et humidité, dans lesquelles elles se trouvent, ce qui peut se traduire par une modification de leur comportement en interaction avec un matériau donné.

1.3 But du projet et objectifs spécifiques

L'objectif général de ce projet consistait à développer une méthode de caractérisation de l'efficacité de protection des matériaux des gants de protection contre les NPs qui permet de simuler leurs conditions d'utilisation en milieu de travail. Ces conditions concernent le mode d'application des nanoparticules (en poudre et sous forme de solutions colloïdales), la sollicitation mécanique des échantillons de gants et la soumission de ceux-ci à un environnement simulant le microclimat présent dans les gants. De plus, quelques résultats préliminaires ont été obtenus pour les principaux matériaux utilisés dans la confection des gants de protection et pour une des NPs les plus importantes pour le Québec, soit le TiO_2 . Le but ultime de ces travaux est de s'assurer que les gants de protection utilisés dans des activités professionnelles impliquant des contacts potentiels avec les NPs offrent un niveau d'imperméabilité correspondant aux exigences prescrites par le principe de précaution s'appliquant actuellement aux cas des NPs.

Afin d'atteindre ce but, six objectifs spécifiques principaux ont été poursuivis :

1. Concevoir un montage expérimental à la fois flexible et versatile qui permette d'appliquer les NPs sous forme de poudre et en solution colloïdale sur l'échantillon tout en soumettant celui-ci à des sollicitations mécaniques et environnementales.
2. Identifier des techniques de mesure et une procédure d'analyse des NPs adaptées aux exigences du système, tant pour la détection du passage des NPs à travers l'échantillon que pour la caractérisation de leur structure fine des deux côtés de la membrane.
3. Évaluer l'importance de l'effet des sollicitations mécaniques et environnementales et des conditions d'application des NPs sur leur pénétration à travers les membranes polymères.
4. Proposer une méthode de mesure de la pénétration des NPs à travers les matériaux de gants, qui inclut les sollicitations mécaniques et environnementales pertinentes au niveau de protection requis en milieu de travail et les techniques de mesure identifiées comme optimales et le plus facilement accessibles pour la détection du passage des NPs à travers l'échantillon.
5. Produire des résultats préliminaires sur l'efficacité de protection de certains matériaux de gants, le caoutchouc butyle, le néoprène, le nitrile et le latex, menant éventuellement à des recommandations préliminaires sur le choix de gants de protection contre les risques d'exposition aux NPs.

6. Obtenir certaines connaissances initiales sur les mécanismes d'interaction entre les NPs et les membranes polymères.

Ce projet visait également à vérifier plusieurs hypothèses. Il s'agissait en particulier d'évaluer si les gants de protection disponibles commercialement sont efficaces contre les NPs. Par ailleurs, des essais ont été réalisés afin de déterminer si les sollicitations mécaniques et environnementales subies par les matériaux de gants ainsi que les liquides porteurs des solutions colloïdales affectent la pénétration des NPs.

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Cette section décrit les matériaux, gants et NPs, utilisés dans le cadre de ce projet. Elle présente également les différentes techniques employées pour la détection et la caractérisation de la structure fine des NPs, ainsi que celles ayant servi à une analyse complémentaire des matériaux de gants et des solutions colloïdales. La description du montage expérimental développé dans le cadre de ce projet fait l'objet de la section suivante qui porte sur la méthode de mesure.

2.1 Matériaux

2.1.1 Gants

Quatre modèles de gants, correspondant à quatre types de matériaux élastomères, le caoutchouc nitrile, le latex, le caoutchouc butyle et le néoprène, ont été sélectionnés. Certaines de leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 1. Ces matériaux possèdent des propriétés différentes de résistance aux agresseurs chimiques (Perron et coll., 2002; Mellström et coll., 2005; Dolez et coll., 2010b). Le nitrile présente une haute résistance aux huiles, aux carburants et à certains solvants organiques. Pour sa part, le latex résiste aux alcools, aux bases et aux acides oxydants mais est sensible aux hydrocarbures et aux solvants organiques. Le néoprène quant à lui possède une résistance modérée aux produits chimiques, en particulier aux huiles et au pétrole. Et finalement, le butyle démontre une très bonne résistance aux agents chimiques polaires sous forme liquide, gaz et aérosols, ce qui en fait un matériau de choix pour la protection contre les risques chimiques (Jin et coll., 2005). Il est cependant sensible aux hydrocarbures.

Tableau 1 - Liste et caractéristiques des gants de protection sélectionnés pour l'étude

Modèle	Matériau	Épaisseur	Type de gant
Best Nitri-Care 3005-PFL	nitrile	0,10 mm	jetable
Ansell Conform® XT 69-318	latex	0,10 mm	jetable
Ansell Neoprene™ 29-865	neoprene	0,45 mm	non-supporté
Best Butyl 878	butyle	0,70 mm	non-supporté

Quelques tests de comparaison pour le gonflement ont également été réalisés sur des gants jetables Touch-N-Tuff 92-500 de Ansell en nitrile, qui, selon les indications du manufacturier, ne comportent ni silicone, ni plastifiants, ni charges de renfort. Ils sont identifiés comme nitrile SCR dans le document.

2.1.2 Nanoparticules

Des NPs de TiO₂ ont été utilisées pour le développement de la méthode. En effet, il s'agit d'un des nanomatériaux manufacturés les plus répandus (Robichaud et coll., 2009). De la poudre de TiO₂ a été obtenue de la compagnie Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (Houston, TX). Selon les indications du manufacturier, il s'agit d'anatase (forme allotropique sphérique) à 99,7% avec un diamètre de particules de 15 nm. Trois solutions colloïdales commerciales de

TiO₂ dans des liquides porteurs différents ont également été utilisées. Des solutions à 15% en poids de TiO₂ dans l'eau et à 20% en poids de TiO₂ dans l'éthylène glycol (EG) ont été acquises chez Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (Houston, TX) et une solution à 20% en poids de TiO₂ dans le propylène glycol (PG) a été obtenue de la compagnie M K Impex (Mississauga, ON). Elles sont également toutes les trois à base de particules d'anatase de 15 nm de diamètre (selon les indications des manufacturiers).

Certaines mesures présentées dans ce rapport ont également été réalisées avec les solvants correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales. Pour chacun de ces trois liquides porteurs (eau, EG, PG), deux niveaux de pureté ont été utilisés, technique et ultra pur. Il est à noter que le PG (ou propane-1,2-diol) est un solvant considéré comme non toxique et utilisé comme additif alimentaire. Par contre, l'EG (ou éthane-1,2-diol) est reconnu comme toxique par ingestion (Santé Canada).

2.2 Techniques de détection des nanoparticules et de caractérisation de leur structure fine

Un des défis de ce projet concernait l'identification de techniques de détection des NPs et de caractérisation de leur structure fine qui soient adaptées aux besoins de la méthode développée. À cet effet, une série de techniques d'analyse ont été testées et évaluées pour leur applicabilité à la méthode développée. Certaines d'entre elles ont également été mises à profit pour vérifier les indications données par les manufacturiers sur les caractéristiques des NPs fournies.

2.2.1 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a trouvé de nombreuses applications pour l'observation des NPs (Beaupré et coll., 2004; Muller et coll., 2008). L'appareil utilisé dans le cadre de ce projet est un JEOL JEM-2100F équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à 200kV. Il fait partie de l'infrastructure de caractérisation des matériaux du Centre de caractérisation microscopique des matériaux ((CM)²) de l'École Polytechnique de Montréal. La résolution maximale de ce microscope est d'environ 1,9 Ångström. Le microscope est équipé d'un détecteur rayons X (EDS) et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons transmis (PEELS). Il peut également réaliser de l'imagerie en mode de contraste Z dans lequel les régions de numéro atomique moyen plus élevé apparaissent plus brillantes.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ

La microscopie électronique à balayage (MEB) a souvent été employée pour l'observation des NPs (Beaupré et coll., 2004). Elle permet une analyse en termes de taille et de forme des particules. La technique standard requiert la présence d'un substrat conducteur, par exemple une surface métallique ou un ruban conducteur. Dans le cas d'un échantillon non conducteur, il est nécessaire de recouvrir la surface de celui-ci d'un mince dépôt d'or d'environ 15 nm d'épaisseur.

Il est également possible d'effectuer un dépôt de carbone par évaporation afin de rendre les échantillons conducteurs. Le carbone étant amorphe et de faible numéro atomique, il est beaucoup plus transparent aux électrons qu'un dépôt d'or et permet d'effectuer des observations à fort grossissement tout en préservant une bonne résolution spatiale.

L'addition de la technologie du canon à émission de champ à la microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) a permis d'augmenter de manière importante le potentiel de cette technique pour l'étude des nanomatériaux (Goldstein et coll., 2003). En effet, la limite de résolution des MEB-FEG peut atteindre 1 nm. De plus, ils offrent la possibilité de travailler à de très faibles tensions (3 kV ou moins), ce qui permet l'observation directe d'échantillons non-conducteurs sans requérir de dépôt conducteur. Les images MEB-FEG présentées dans ce rapport ont été obtenues avec un JEOL JSM-7600F du laboratoire du (CM)² à l'École Polytechnique.

Pour la détermination de l'état d'agglomération des NPs sur les gants déformés, un dépôt de carbone a été effectué sur les échantillons afin de les rendre conducteurs. Ceci a permis d'utiliser une tension d'accélération de 2 kV, ce qui a rendu possible la prise de photos en électrons rétrodiffusés afin d'obtenir un contraste chimique. En effet, le contraste chimique permet de discerner les NPs de TiO₂ qui pourraient être confondues avec le relief de la surface du gant. Sans dépôt conducteur, la tension d'accélération maximale possible était de 0.5 kV, ce qui est insuffisant pour la prise d'images en électrons rétrodiffusés.

2.2.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) ouvre des perspectives de plus en plus larges pour l'analyse de surface des matériaux en général, et a trouvé de nombreuses applications pour l'étude des NPs (West et coll., 2006). Un avantage important de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de préparation de surface de l'échantillon, qu'elle peut être utilisée autant pour les matériaux conducteurs qu'isolants, et qu'elle accepte de multiples types d'environnements (air, vide, liquide...). Il est également possible de soumettre des échantillons colloïdaux à un traitement de centrifugation sur un substrat de mica par exemple pour permettre une analyse en voie sèche (Wilkinson et coll., 1999). L'appareil AFM utilisé dans le cadre de ce projet est un Nanoscope IIIa de Veeco (département de génie mécanique, ÉTS). Les mesures ont été réalisées en mode oscillant (tapping).

2.2.4 Analyse de particules par balayage de la mobilité

La mesure en continu de la concentration de l'air en aérosol est possible à l'aide de la technique d'analyse de particules par balayage de la mobilité (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS). Il s'agit d'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des particules ultrafines et des NPs (Witschger et coll., 2005a). Le SMPS utilisé dans le cadre de ce projet est le modèle de TSI et fait partie de l'infrastructure de caractérisation des matériaux du département de génie mécanique de l'ÉTS. Il est muni de deux colonnes permettant de couvrir les domaines de détection suivants : 1-125 nm et 10-1000 nm.

2.2.5 Spectroscopie par corrélation de fluorescence

La spectroscopie par corrélation de fluorescence (Fluorescence Correlation Spectroscopy, FCS) est une technique d'analyse des temps de diffusion de molécules et de NPs à partir des fluctuations de l'intensité de fluorescence. Elle est utilisée pour la détermination de la dynamique moléculaire en solution (Domingos et coll., 2009; Domingos et coll., 2010). Les coefficients de diffusion peuvent être utilisés pour déterminer la taille des NPs fluorescentes, mais aussi leur cinétique d'agrégation et la structure des agrégats formés. En raison de la nature du signal, cette technique est beaucoup moins biaisée vers les larges NPs que la diffusion dynamique de la lumière. Le laboratoire du Prof. K. Wilkinson à l'Université de Montréal est équipé d'un microscope confocal (Leica TCS SP5) muni d'un laser à ion argon et d'un détecteur photodiode à avalanche (Leica) permettant de réaliser les mesures par FCS et l'analyse des fluctuations de fluorescence. Les NPs de TiO₂ sont marquées par des fluorophores tels que la rhodamine.

2.2.6 Analyse par traçage des nanoparticules

L'analyse par traçage des NPs (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA) permet des mesures de taille, de distribution et de concentration en milieu liquide (Carr, 2007). L'avantage de cet analyseur de NPs par rapport à la technologie de diffusion dynamique de la lumière (DLS) est qu'il se base sur une détection automatique des particules individuellement, ce qui permet de tenir compte de la polydispersité de l'échantillon tout en fournissant des données statistiques d'échantillonnage satisfaisantes. Par ailleurs, étant donné qu'il suit les trajectoires des particules individuelles, la détermination de la taille n'est pas biaisée par une classe de taille donnée, ce qui permet l'obtention de distributions de taille moyenne en nombre. L'appareil utilisé est un NanoSight LM20 dont s'est récemment équipé le laboratoire du Prof. Wilkinson à l'Université de Montréal. Il possède un domaine de détection compris entre 20 et 1000 nm et fonctionne avec un laser vert (532 nm).

2.2.7 Spectroscopie de masse couplée à un plasma induit

La spectroscopie de masse couplée à un plasma induit (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS) est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif. C'est une technique de détection extrêmement sensible, de l'ordre du ng/L à des µg/L. Les résultats présentés dans ce rapport ont été obtenus avec un ICP-MS Varian 820. La technologie CRI utilisée dans cet appareil limite les interférences polyatomiques et permet de diminuer les limites de résolution de l'appareil, par exemple de 3 à 1,3 ng/L pour l'ion titane (Wang et coll., 2010). Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de chimie environnementale de l'Université McGill.

2.2.8 Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre aux rayons X de modèle X'Pert de Philips (laboratoire du (CM)² à l'École Polytechnique). La poudre est déposée sur un porte-échantillon conçu pour l'analyse de poudres (environ 10 x 10 x 1 mm³). Pour l'identification des phases en présence, un balayage a été effectué sur une gamme d'angles de diffraction (2 θ) de 15° à 90°. Pour la détermination de la taille des cristaux, l'analyse n'a été effectuée que sur quelques degrés autour du pic le plus intense du TiO₂ de structure anatase (plan (101) à 25.32°). Un standard de TiO₂ ayant des grains d'une taille supérieure à 100 nm a été utilisé afin d'avoir la pleine largeur à la mi-hauteur d'un pic de diffraction correspondant à une taille de grain supérieure à la limite mesurable par cette technique.

2.3 Techniques de caractérisation des matériaux de gants et des solutions colloïdales

Un certain nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser la nature et le comportement des matériaux de gants face aux sollicitations mécaniques et aux liquides porteurs des NPs en solution colloïdale. Des analyses ont également été effectuées relativement à la formulation des solutions colloïdales.

2.3.1 Mesure du gonflement par allongement et prise de masse

Dans le cas des NPs en solution colloïdale, un effet de gonflement des élastomères constituant les matériaux de gants par les liquides porteurs est possible. En effet, le solvant peut être absorbé dans la membrane par diffusion. Si le temps de contact est suffisamment long par rapport au temps de diffusion pour que le liquide ressorte par la face opposée, un effet de transport des NPs est envisageable. Ce processus peut donc potentiellement affecter la pénétration des NPs en solution colloïdale tant au niveau des mécanismes qu'au niveau de la cinétique de transport. Afin d'étudier ce phénomène, des mesures d'allongement et de prise de masse ont été réalisées. En effet, ces techniques permettent de quantifier le niveau d'interaction entre le solvant et le polymère (Perron et coll., 2002). Un allongement important se traduit par une grande solubilité du solvant dans le polymère. Les résultats issus des mesures de prise de masse et d'allongement permettent également de déterminer un coefficient de diffusion moyen du solvant dans le polymère (Perron et coll., 2002).

Les mesures ont été effectuées en immergeant des échantillons rectangulaires des matériaux des gants prélevés dans la paume dans les trois solutions colloïdales de TiO₂ et dans les solvants techniques et ultra purs correspondant aux liquides porteurs de ces solutions. À intervalle régulier, chaque échantillon était sorti du liquide, épongé délicatement et mesuré. La prise de masse était réalisée à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg) et la mesure de l'allongement à l'aide d'un vernier. Deux dimensions d'échantillon ont été utilisées : 4 x 50 mm pour les mesures d'allongement et 10 x 50 mm pour les mesures de prise de masse. Dans le cas de l'allongement, les échantillons ont été découpés selon deux orientations : longitudinale (L, parallèlement aux doigts) et transversale (T). Pour chaque condition, entre 2 et 5 répliques ont été mesurées.

Des tests de gonflement ont également été réalisés avec des solutions physiologiques à différents pH simulant la sueur. La formulation de ces solutions physiologiques a été établie selon la norme EN 1811 (CEN, 1998). Il s'agissait d'une solution dans l'eau déionisée contenant 0,5% de chlorure de sodium, 0,1% d'acide lactique et 0,1% d'urée. Son pH a été ajusté par ajout d'ammoniaque. Des mesures d'allongement ont été effectuées pour des échantillons des quatre matériaux immergés dans des solutions physiologiques à des pH de 4 et de 6, ainsi que dans de l'eau ultra pure.

2.3.2 Mesure des propriétés mécaniques

Étant donnée l'importance possible des sollicitations mécaniques sur la pénétration des NPs à travers les gants de protection, une caractérisation du comportement mécanique des matériaux de gants a été réalisée.

Un premier type de tests concernait le comportement mécanique en déformation uniaxiale. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de la norme ASTM D-412 (ASTM, 2002). Des éprouvettes de traction ont été découpées selon les directions longitudinale et transverse dans la paume des gants et soumises à une déformation à une vitesse de 500 mm/min jusqu'à la rupture à l'aide d'une machine d'essai universelle (MTS Alliance RF/200). Cinq répliques ont été mesurées pour chaque condition. Les caractéristiques en termes de module élastique, de contrainte à la rupture et de déformation à la rupture ont été calculées à partir des données.

Certaines mesures de comportement mécanique en traction uniaxiale ont été réalisées sur des échantillons portés à des températures de 40 °C à l'aide d'un four inséré dans la machine d'essai. Un délai de 3 min après la mise en place de l'éprouvette était observé afin de permettre l'équilibrage en température du système.

Une analyse de la réponse des matériaux des gants aux sollicitations mécaniques biaxiales a également été réalisée étant donnée la pertinence de ce type de déformation aux conditions d'utilisation des gants (Larivière et coll., 2010). Deux montages ont été utilisés à cet effet. Dans les deux cas, ils comportent une sonde à extrémité conique-sphérique permettant d'appliquer une déformation biaxiale à l'échantillon maintenu au-dessus d'une ouverture circulaire (voir Figure 1). Pour les mesures impliquant des déformations à la rupture, le montage de souplesse correspondant à la méthode de la double courbure fixée (Harrabi et coll., 2008) a été employé en combinaison avec une machine d'essai universelle (Instron 1137, département de génie mécanique, ÉTS) muni d'une cellule de charge de 150 N. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de déplacement de 500 mm/min. Le diamètre de l'ouverture du porte-échantillon de ce montage est légèrement plus grand que le diamètre interne de la chambre d'exposition du dispositif expérimental développé dans le cadre de ce projet, soit 57 mm par rapport à 54 mm. Le rapport entre le diamètre de la sonde et celui de l'ouverture est également un peu plus grand que celui correspondant au dispositif expérimental de ce projet, soit 0,63 par rapport à 0,48. Cinq répliques ont été mesurées pour chaque condition.

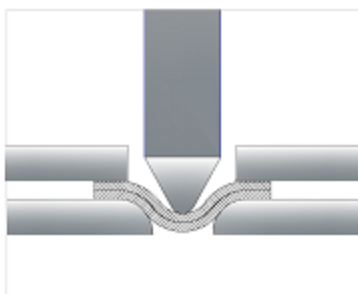


Figure 1 - Schéma de la déformation biaxiale appliquée par une sonde à extrémité conique-sphérique

Les matériaux ont également été testés dans des conditions de déformation dynamique, chaque cycle de descente et de remontée de la sonde étant séparé du suivant par un délai de 5 minutes. Le montage utilisé pour ce type de mesure est le dispositif expérimental développé dans le cadre de ce projet et décrit dans la section suivante (voir Figure 2). La vitesse de déplacement de la sonde était située autour de 500 mm/min. Ce dernier montage a également permis d'étudier l'effet conjoint des déformations biaxiales dynamiques et du contact avec les solvants correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales des NPs. Pour ce faire, une quantité de liquide était maintenue en contact avec la surface externe de l'échantillon pendant toute la durée de l'expérience. Les données générées par ces mesures ont été analysées entre autre par le biais du calcul du travail correspondant à une déformation entre 0 et 30 mm du gant à l'aide de la sonde conique-sphérique.

2.3.3 Analyses complémentaires

Une analyse de l'état de surface des matériaux au niveau des faces internes et externes des gants a été réalisée par MEB (Hitachi S3600N, département de génie mécanique, ÉTS). Ces observations ont également été effectuées après que les échantillons aient subi différents traitements de déformation dynamique et/ou de contact avec les solvants correspondant aux liquides porteurs des NPs. Le module EDS associé à ce MEB a également permis l'analyse de la composition des matériaux des gants (surface interne, externe et sur une tranche).

Des analyses par thermogravimétrie (TGA, Diamond TGA/DTA de Perkin Elmer, département de génie mécanique, ÉTS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR 6700 de Nicolet, département de génie mécanique, ÉTS) ont été menées sur les solutions colloïdales de TiO_2 afin d'essayer de caractériser la composition des liquides porteurs et d'identifier la présence possible d'additifs. Les mesures TGA ont été réalisées entre 20 et 250 °C à une vitesse de 5 °C/min. Les analyses par FT-IR ont été réalisées en mode ATR entre 500 et 4000 cm^{-1} .

Finalement, le FT-IR a également été utilisé pour caractériser la composition des résidus de gonflement de gants dans les solvants correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales des NPs. Cette étude a été complétée par une analyse aux rayons X réalisée à l'aide du module EDS associé au MEB-FEG (SU-70 de Hitachi, département de génie mécanique de l'ÉTS).

3. CONCEPTION DE LA MÉTHODE DE MESURE

Un des objectifs principaux de ce projet consistait à développer une méthode de mesure de la pénétration des NPs à travers les matériaux de gants qui pourrait simuler l'utilisation en milieu de travail. Ces conditions concernent le mode d'application des nanoparticules (en poudre et sous forme de solutions colloïdales), la sollicitation mécanique des échantillons et la soumission de ceux-ci à un environnement simulant le microclimat présent dans les gants. Cette méthode de mesure comprend un dispositif expérimental répondant aux exigences du cahier des charges et une ou des techniques d'analyse permettant de détecter le passage des NPs. Un système de contrôle du dispositif expérimental et d'acquisition des données a également été conçu.

3.1 Cahier des charges

Un cahier des charges pour la méthode de mesure a été défini en fonction des objectifs du projet. Les exigences de ce cahier des charges peuvent être regroupées en quatre catégories :

- Les conditions d'application des NPs
- Les sollicitations correspondant aux conditions d'utilisation des gants en milieu de travail
- Le système d'échantillonnage
- La sécurité des opérations

Tout d'abord, le dispositif devait pouvoir accommoder des NPs en poudre et sous forme de solutions colloïdales. Ces conditions d'application des NPs sont particulièrement pertinentes au cas des gants de protection. Cette exigence a des répercussions sur les matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif expérimental. En effet, les NPs peuvent être sensibles aux phénomènes de force électrostatique dans l'air (Hervé-Bazin, 2007) et sujettes à des processus d'adsorption en milieu liquide (Meiling et coll., 2010).

En ce qui concerne les sollicitations correspondant aux conditions d'utilisation des gants, celles qui ont été retenues pour le projet sont les déformations mécaniques subies par les gants et le microclimat présent dans le gant. Les déformations mécaniques pertinentes aux gants de protection sont de deux types : l'étirement biaxial, par exemple au niveau des articulations, avec des valeurs de déformations maximales subies par les gants pouvant atteindre 80% au niveau du dos de la main (Vu-Khanh et coll., 2011), et la compression correspondant aux situations de préhension par exemple, avec des forces de préhension allant jusqu'à 500 N (Meyer et coll., 2001). Elles peuvent toutes deux s'exercer de manière statique ou dynamique. En ce qui concerne la simulation du microclimat présent dans le gant, elle comprend des températures au moins égales à 35 °C (Purvis et coll., 2000), des taux d'humidité jusqu'à 98% (Sullivan et coll., 1992), et un contact avec une solution physiologique de pH entre 4,3 et 6,5 (Kurabayashi et coll., 2002; Hayden et coll., 2004).

Le système d'échantillonnage devait permettre d'accommoder les différentes techniques évaluées pour la détection et la caractérisation de la structure fine des NPs. Il est à noter que le milieu d'échantillonnage de ces NPs peut être gazeux (air) ou liquide dans le cas de la présence de la solution physiologique en contact avec l'échantillon de gant. Étant donnée la difficulté de

manipulation des NPs, ce système d'échantillonnage devait être conçu de manière à réduire les risques de contamination afin de limiter l'occurrence de faux positifs.

Finalement, afin d'assurer la sécurité des opérateurs, toutes les manipulations reliées au dispositif, en particulier son assemblage, son opération, son démontage et son nettoyage, doivent pouvoir être réalisées en boîte à gants. Ceci inclut également la mise en place de la membrane échantillon, l'introduction des NPs et leur échantillonnage.

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental conçu et fabriqué dans le cadre de ce projet est illustré à la Figure 2. Il comprend une chambre d'exposition et une chambre d'échantillonnage qui sert aussi de chambre physiologique. Ces deux chambres, de diamètre interne de 54 mm et de hauteur respective de 38 et 50 mm (voir dessins du montage en Annexe A), sont séparées par un échantillon de gant circulaire. L'étanchéité est assurée par la présence de joints en caoutchouc. Chacune de ces chambres comporte une série de ports munis de connecteurs et de valves destinés aux opérations d'échantillonnage et de décontamination. Tous les éléments du montage en contact avec les NPs sont faits en polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (UHMWPE) afin de limiter l'effet d'adsorption des NPs en solution colloïdale observé par FCS dans le cas d'autres types de matériaux tels que l'aluminium anodisé (Mahé, Rapport de stage, 2009).

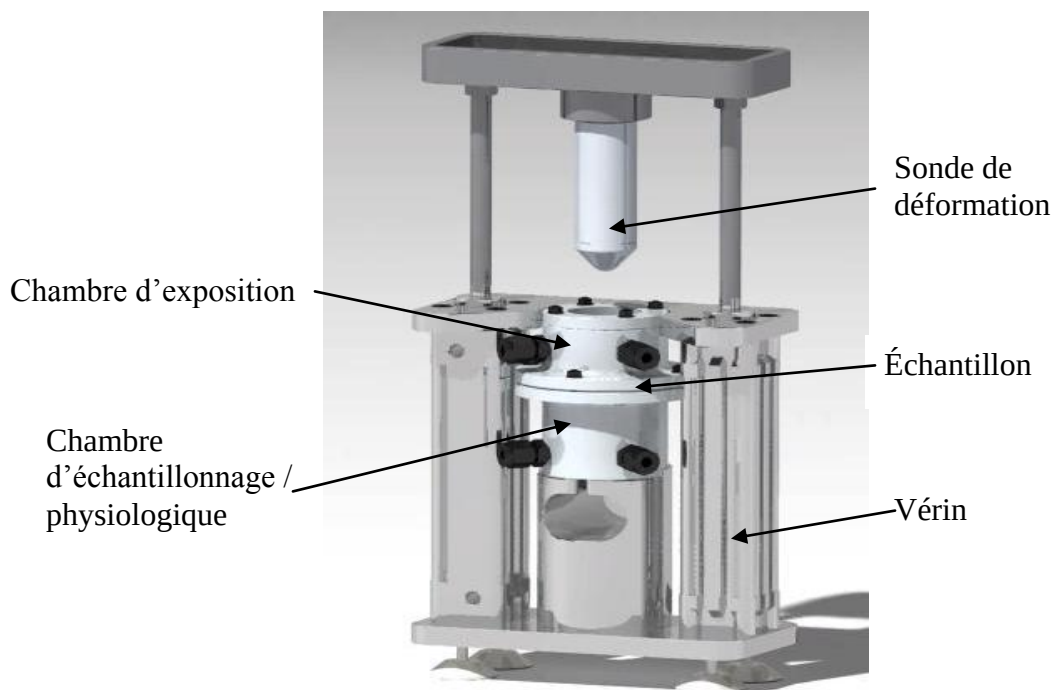


Figure 2 - Schéma du dispositif expérimental

Les NPs sont introduites dans la chambre d'exposition et mises en contact avec la surface externe du gant. Dans le cas des NPs en poudre, une deuxième membrane circulaire mince en

nitrile est placée au-dessus de l'échantillon pour maintenir les NPs en contact à la surface de celui-ci et éviter qu'elles ne se dispersent à l'intérieur de la chambre d'exposition, en particulier lorsque des déformations sont appliquées à l'échantillon. La chambre d'échantillonnage joue le double rôle de servir à la détection de NPs ayant traversé l'échantillon et de simuler le microclimat présent dans les gants. Cette fonction de chambre physiologique comprend l'imposition de conditions de température et de taux d'humidité correspondant aux valeurs rapportées dans la littérature, ainsi que le contact de l'échantillon avec une solution physiologique simulant la sueur. Pour celle-ci, la formulation décrite dans la norme EN 1811 (CEN, 1998) est utilisée.

L'application de déformations aux échantillons se fait au moyen de deux vérins pneumatiques contrôlés par une électrovalve et d'une sonde cylindrique à extrémité interchangeable. Une cellule de charge de 900 N et un détecteur de position permettent un contrôle par ordinateur de la déformation en force et en déplacement au cours du temps ainsi que l'acquisition des données correspondantes. Le système est conçu de manière à ce que les déformations puissent être appliquées de manière statique ou dynamique. La Figure 3 illustre la variation de la déformation de l'échantillon dans le temps au cours d'une sollicitation mécanique dynamique. Le délai entre deux déformations successives peut être ajusté. Ces déformations peuvent être appliquées alors que l'échantillon de gant est exposé aux NPs.

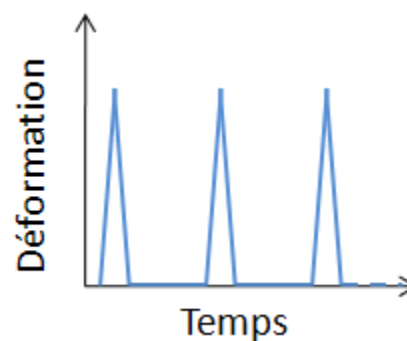


Figure 3 - Représentation schématique de la variation de la déformation de l'échantillon dans le temps au cours d'une sollicitation mécanique dynamique

Quatre géométries pour l'extrémité de la sonde de déformation ont été prévues (voir Figure 4). La sonde A est formée d'un cylindre plein de 35 mm de diamètre exerçant une déformation hors du plan de l'échantillon tout en appliquant une pression sur les NPs. La sonde B est identique à la sonde A excepté pour la présence d'un petit rebord qui permet de déformer l'échantillon sans appuyer sur les NPs. La sonde C correspond à une géométrie conique-sphérique qui permet de simuler les déformations biaxiales des gants produites par flexion de la main et des articulations (Vu-Khanh et coll., 2007). Ces trois sondes permettent de déformer de manière concave l'extérieur du matériau du gant, où sont appliquées les NPs. La sonde D est formée d'un cylindre plein de 50 mm de diamètre, qui, utilisé conjointement avec un support (illustré sur la Figure 4) permet de soumettre l'échantillon à un effort de compression. Afin de compenser pour la diminution de volume dans la chambre d'échantillonnage occasionnée par la déformation de l'échantillon, un système de trop-plein est connecté à la chambre d'échantillonnage.

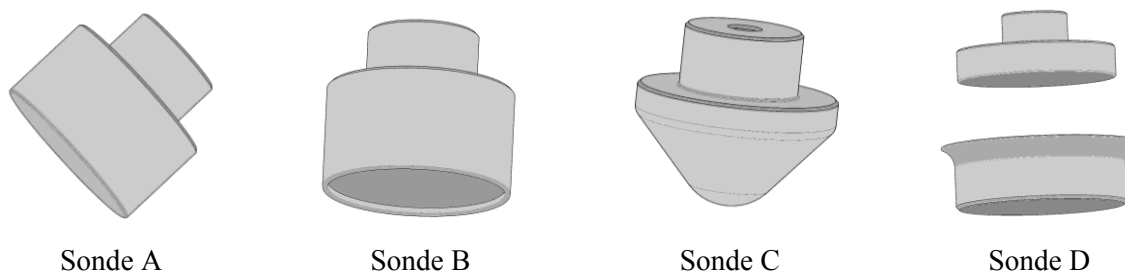


Figure 4 - Géométries disponibles pour l'extrémité de la sonde de déformation

Le dispositif expérimental et ses accessoires ont été conçus pour pouvoir être manipulés et opérés à l'intérieur d'une boîte à gants. La Figure 5 montre le dispositif expérimental à l'intérieur de la boîte à gants. Une légère sous-pression dans la boîte à gants permet de s'assurer qu'aucune fuite de NPs n'est possible. La pompe à vide de la boîte à gants est également munie d'un filtre HEPA en sortie. Étant donnée la forte sensibilité des NPs de TiO_2 à l'électricité statique et donc leur tendance à se coller sur les parois de la boîte à gant, un nettoyage régulier des surfaces internes de celle-ci est réalisé à l'aide d'un chiffon spécial. Afin de contrôler les conditions de température dans la chambre d'échantillonnage et simuler la présence du microclimat dans les gants, un système de chauffage basé sur l'utilisation d'une source radiante et d'un ventilateur a été développé pour la boîte à gants (Deltombe, Rapport de stage, 2010). Un système d'asservissement contrôlé par ordinateur permet de maintenir une température constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ au niveau de l'échantillon.

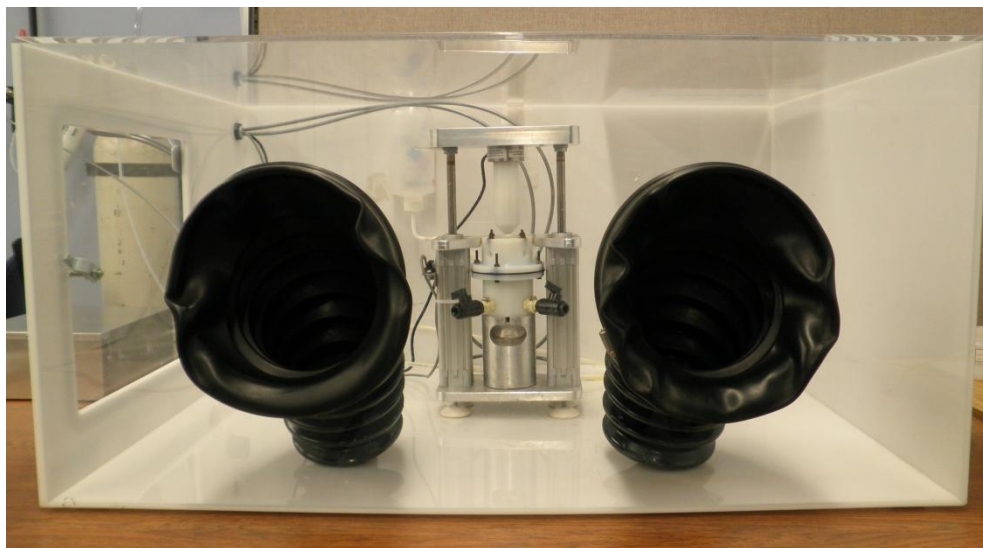


Figure 5 - Boîte à gants avec dispositif expérimental

3.3 Contrôle du système, acquisition des données et protocole de manipulation

Un programme a été écrit avec le logiciel Labview pour le contrôle du dispositif expérimental et l'acquisition des données. Il comprend deux interfaces. La première interface permet de paramétrer les capteurs (force, position et thermocouple) et de contrôler le déplacement des vérins au cours du montage et du démontage du dispositif expérimental. La deuxième interface est utilisée pour sélectionner les conditions du test (contrôle de la force ou de la position, mode statique ou dynamique, hauteur de la déformation de l'échantillon, durée de l'expérience), entrer le nom du fichier de sauvegarde des données enregistrées (temps, température, force appliquée, position) et visualiser les résultats (force appliquée en fonction du temps, position en fonction du temps et force appliquée en fonction de la position). La Figure 6 montre une vue de cette interface utilisée lors de la réalisation d'une expérience.

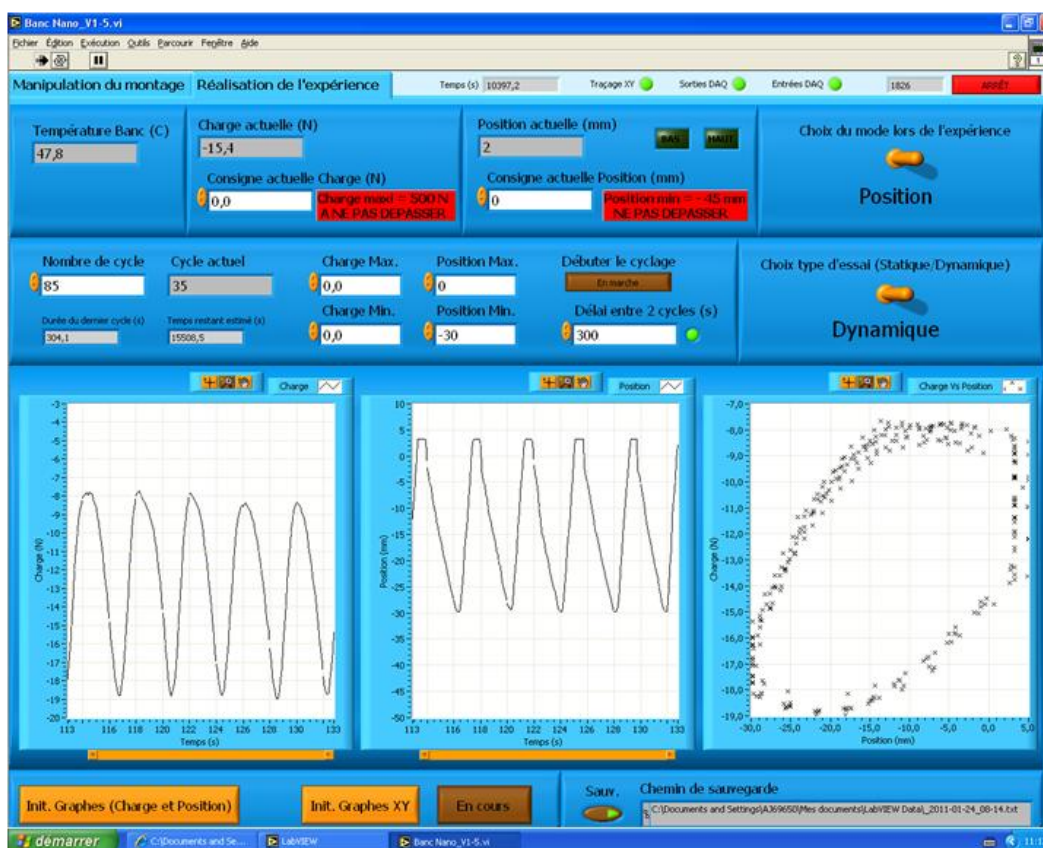


Figure 6 - Interface « Réalisation de l'expérience » du programme de contrôle et d'acquisition de données

Un manuel d'opération du montage de mesure a été produit pour décrire le protocole d'utilisation et d'entretien du montage. Il comprend les étapes suivantes :

- Nettoyage de la chambre d'échantillonnage et des connecteurs (acide chlorhydrique à 25% et rinçage à l'eau)
- Préparation de l'échantillon de gant (et de la double-membrane si NPs en poudre)

- Préparation des NPs (poudre ou solution colloïdale)
- Préparation de la solution d'échantillonnage (blanc + échantillon) ou de la solution physiologique
- Préparation et collecte du blanc (solution d'échantillonnage de rinçage)
- Assemblage du montage de mesure (dispositif expérimental et ses accessoires) et mise en place de l'échantillon, des NPs et de la solution d'échantillonnage
- Lancement de l'expérience (sélection des conditions opératoires)
- Fin de l'expérience (collecte de la solution d'échantillonnage et démontage)

Le détail de ces opérations peut être trouvé en Annexe B où est fourni le manuel d'opération.

3.4 Techniques d'analyse et protocole d'échantillonnage

Une partie importante des travaux réalisés dans le cadre de ce projet a porté sur l'identification de techniques d'analyse adaptées pour la détection du passage des NPs à travers les matériaux de gants. Deux situations étaient à considérer selon que la détection se fait en milieu gazeux (air) ou en milieu liquide (solution physiologique).

Une première technique évaluée pour la détection directe des NPs de TiO_2 dans un milieu d'échantillonnage gazeux est le SMPS. Les essais ont mis en jeu les deux plages de détection disponibles : 2-150 nm et 10-1000 nm, et des vitesses de flux d'air allant jusqu'à 10 L/min. Dans tous les cas, rien mis à part quelques événements isolés n'a été enregistré, même lorsque les NPs aspirées directement d'une spatule disparaissaient dans le tuyau d'entrée du SMPS. L'explication pour cette incapacité à mesurer les NPs de TiO_2 en poudre a pu être trouvée en examinant l'extrémité de ce tuyau. En effet, tel que le montre la Figure 7, la poudre de TiO_2 couvre l'intérieur du tuyau.



Figure 7 - Photo de l'entrée du tuyau du SMPS après une tentative de détection de NPs de TiO_2 en poudre

Cette observation peut être reliée à la forte sensibilité des NPs aux forces électrostatiques, qui provoquent leur attraction vers les surfaces non-conductrices (Jankovic et coll., 2010). Dans ce cas-ci, la présence de graphite dans la composition du tuyau du SMPS en silicone n'est pas apparue suffisante pour éliminer ce problème avec la poudre de TiO_2 , qui n'a ainsi pu atteindre le module de comptage du SMPS et y être détectée. Une telle situation pourrait être corrigée en utilisant un tuyau d'entrée en acier pour le SMPS. Cependant, étant donné que la chambre d'échantillonnage est faite en polyéthylène, ce problème d'attraction statique se produit déjà au niveau des parois de la chambre d'échantillonnage et les NPs qui traverseraient l'échantillon n'auraient aucune chance d'atteindre l'entrée du tuyau du SMPS. L'emploi de cette technique nécessiterait donc l'utilisation d'un matériau conducteur pour la chambre d'échantillonnage, ce qui n'avait pas été retenu lors de la conception du montage en raison d'un problème d'adsorption des NPs en solution.

Une seconde série de techniques de détection des NPs explorées comprend l'usage de méthodes de microscopie pour l'analyse de la surface interne des échantillons de gants (du côté de la chambre d'échantillonnage). Dans le cas du MEB-FEG et de l'AFM, l'observation directe de NPs à la surface du gant s'est révélée relativement imprécise en raison de la présence de petites aspérités à la surface des élastomères dont la taille et la forme s'apparente à celle de la poudre de TiO_2 . Par exemple, la Figure 8 montre des clichés de poudre de TiO_2 à la surface de gants en nitrile et en latex obtenus respectivement par MEB-FEG et par AFM. Grâce à un dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon, il a été possible d'accéder au contraste chimique avec le MEB-FEG par le biais des électrons rétrodiffusés (Figure 9). Cependant, la résolution est restée limitée, ce qui a rendu difficile une analyse quantitative précise. Les autres problèmes avec l'utilisation de ces techniques de microscopie pour la détection directe de NPs de TiO_2 sur la surface des échantillons sont liés à la difficulté de localiser quelques NPs sur une grande surface et à la nécessité d'éliminer toutes les NPs du côté de la surface exposée afin d'éviter la contamination entre les deux faces de l'échantillon. Dans le cas de l'AFM, des problèmes d'entraînement des NPs par la pointe, même en mode tapping, ont également été rencontrés.

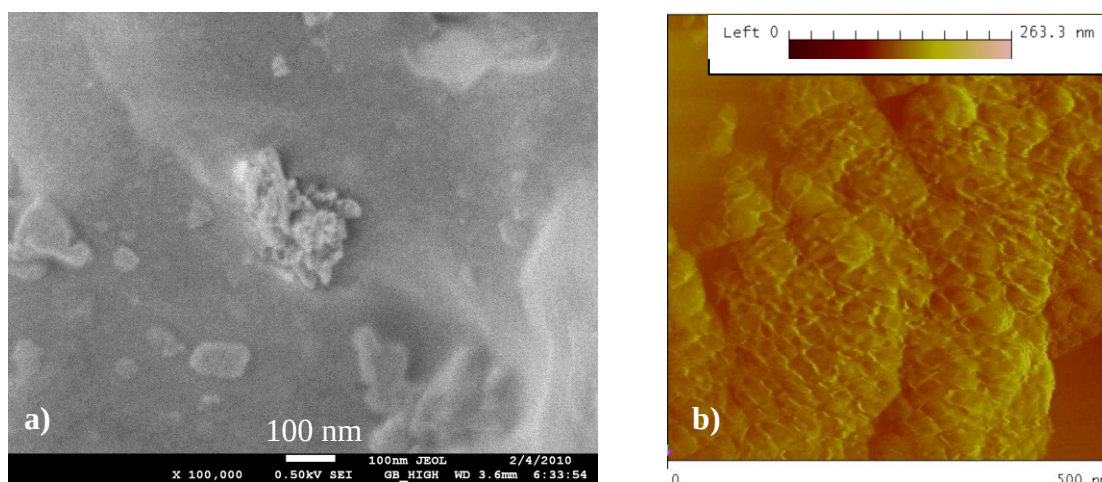


Figure 8 - Images de la poudre de TiO_2 a) par MEB-FEG sur la surface d'un gant en nitrile et b) par AFM sur la surface d'un gant en latex

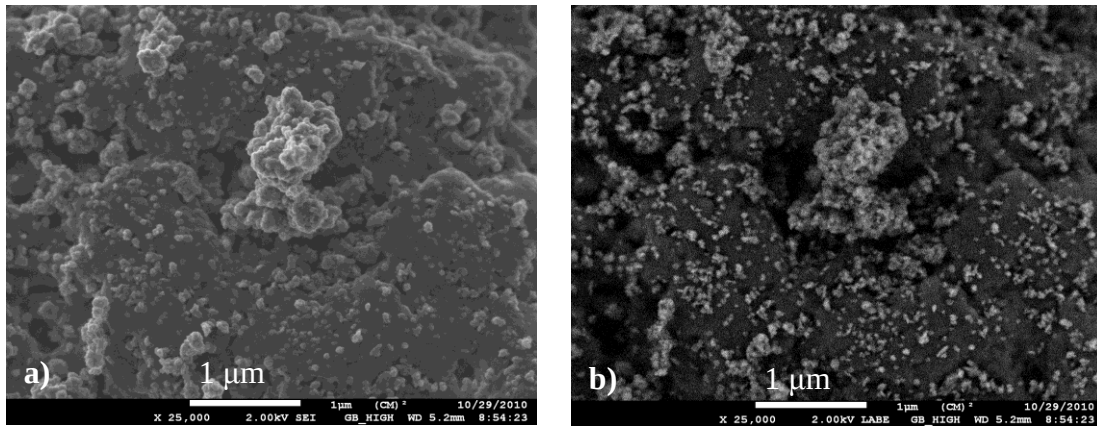


Figure 9 – Images par MEB-FEG de poudre de TiO_2 à la surface d'un gant en nitrile a) en électrons secondaires et b) en électrons rétrodiffusés

En ce qui concerne le MET, l'obligation de travailler avec des épaisseurs d'échantillon très minces nécessiterait l'emploi de grilles collées sur la surface des échantillons. Or, celles-ci sont très fragiles et ne supporteraient pas les déformations subies par les gants durant les tests. Des essais pourront être réalisés ultérieurement en positionnant des grilles MET chargées électriquement sur un support dans le fond de la chambre d'échantillonnage.

Étant donnée la difficulté observée pour réaliser la détection directe des NPs en milieu gazeux et afin de contrecarrer la tendance naturelle des NPs de TiO_2 à se coller aux parois de la chambre d'échantillonnage, un protocole d'échantillonnage adapté à la méthode de mesure a été développé. Il se base sur l'utilisation d'une solution d'échantillonnage, laquelle est mise en place dans la chambre d'échantillonnage durant l'assemblage du montage et avant que ne commence le test (voir Figure 10). La hauteur de la couche de solution d'échantillonnage (généralement 10 mm) est telle qu'aucun contact ne se produit entre celle-ci et la surface de l'échantillon lorsqu'il est déformé (hauteur de déformation maximale de 30 mm correspondant à une déformation de 50% de l'échantillon). À l'issue de l'expérience et avant que le montage ne soit désassemblé, le dispositif composé des deux chambres est délicatement incliné et tourné de manière à ce que le liquide puisse rincer les parois de la chambre d'échantillonnage. Il est ensuite transféré dans un flacon.

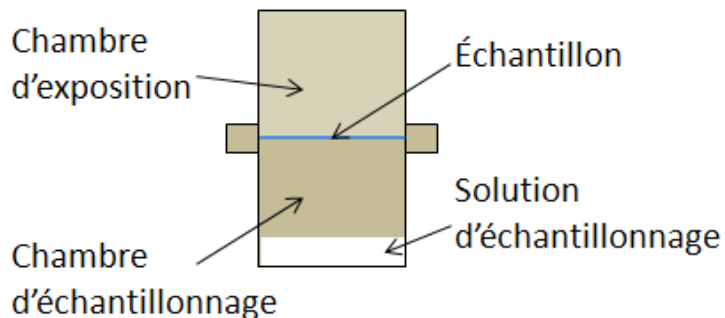


Figure 10 - Schéma du montage avec solution d'échantillonnage

Après que la solution d'échantillonnage ait été collectée et selon la formulation de cette solution, différentes techniques d'analyse peuvent être utilisées. Avec une solution d'échantillonnage de méthanol ou d'eau ultra pure, un traitement de centrifugation à température ambiante à 3000 rpm pendant 60 min sur des grilles MET en cuivre recouvertes de carbone et des substrats de mica (pour analyse par AFM ou MEB-FEG) peut être réalisé pour permettre l'observation et le comptage des NPs (Wilkinson et coll., 1999). Par ailleurs, une détermination de la distribution en taille des NPs éventuellement présentes dans la solution d'échantillonnage à base d'eau ultra pure peut également être effectuée par NTA après marquage des NPs. Il est à noter que cette technique n'est pas sensible à la nature des NPs et comptabilise également celles qui sont éventuellement présentes dans la solution d'échantillonnage de départ. Finalement, une analyse de composition de la solution d'échantillonnage dans le but de détecter la présence du titane des NPs de TiO_2 peut être réalisée par ICP-MS. Dans ce cas, la formulation de la solution d'échantillonnage utilisée est une solution d'acide nitrique à 1% dans l'eau ultra pure selon la méthode proposée par Kaegi et coll. (2008).

Étant donné que les solutions d'échantillonnage sont testées en batch, c'est-à-dire que le délai entre la collection des solutions d'échantillonnage et leur analyse est différent selon les échantillons, il est important de s'assurer de la stabilité de celles-ci dans le temps. À cette fin, les mêmes solutions d'échantillonnage ont été analysées par ICP-MS à près de trois mois d'intervalle. Cet exercice a concerné plus de 30 solutions d'échantillonnage correspondant à des conditions expérimentales différentes (voir Figure 11). On peut observer une concordance parfaite entre les valeurs correspondant aux mêmes échantillons. Ceci indique donc que le délai entre la collection de la solution d'échantillonnage et sa mesure par ICP-MS n'affecte pas la qualité des résultats.

Cette procédure d'échantillonnage peut également être appliquée aux conditions de détection des NPs en milieu liquide, qui correspondent à la présence d'une solution physiologique en contact avec la surface de l'échantillon dans la chambre d'échantillonnage et simulant la sueur dans le gant. Dans ce cas, la solution physiologique sert de solution d'échantillonnage et, après collection à l'issue de l'expérience, peut être analysée de la même façon, c'est-à-dire par microscopie (MET, AFM, MEB-FEG) après centrifugation, par ICP-MS après acidification et par NTA.

Finalement, il est à noter qu'afin de détecter la présence d'éventuelles contaminations et de limiter l'occurrence de faux positifs, la procédure opératoire qui a été développée et qui est décrite en détail à l'Annexe B comprend la production d'un blanc pour chaque expérience. Ce blanc consiste en un volume de solution d'échantillonnage (de même formulation que celle utilisée lors de l'expérience) servant à effectuer un rinçage final de la chambre d'échantillonnage avant qu'y soit introduite la solution d'échantillonnage destinée à la détection du passage des NPs à travers l'échantillon. Au cas où l'analyse de ce blanc indique un reste de NPs dans la chambre d'échantillonnage, le résultat de l'expérience est rejeté.

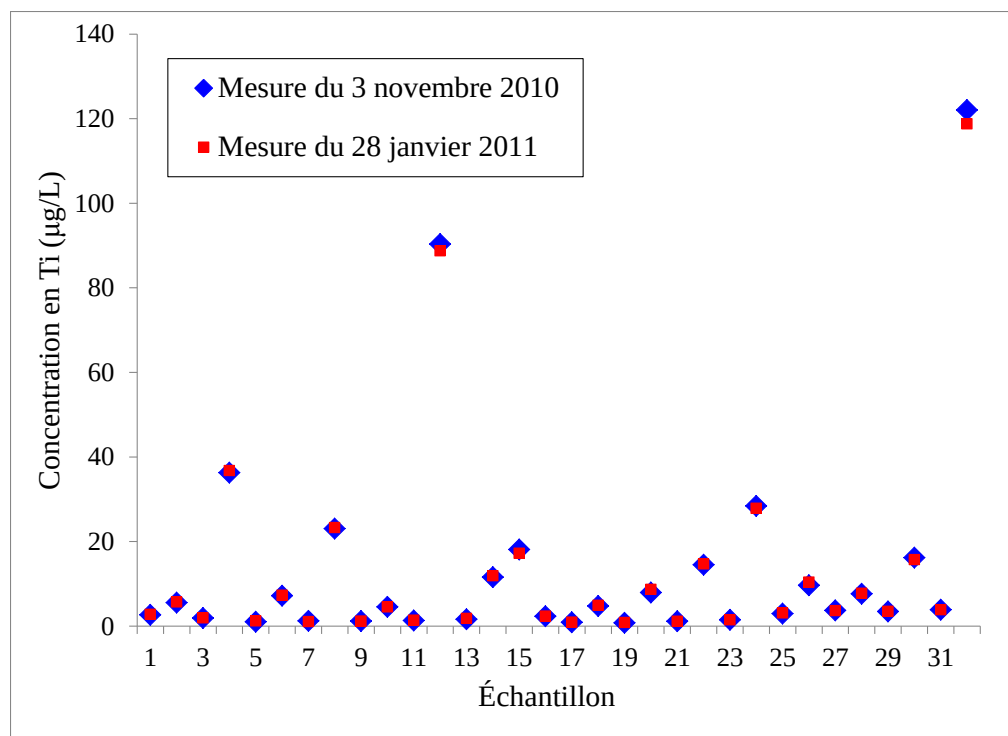


Figure 11 – Comparaison des résultats d’analyses de solutions d’échantillonnage par ICP-MS réalisées le 30 novembre 2010 et le 28 janvier 2011

4. RÉSULTATS

Cette section présente les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du projet. Ils incluent une caractérisation des NPs telles que reçues et des matériaux des gants. L'évaluation de l'effet des différents paramètres étudiés, le contact avec les solvants, les sollicitations mécaniques, la température et le contact avec les solutions physiologiques simulant la sueur, sur les matériaux de gants est également rapportée. Finalement, la section se termine avec les résultats des tests préliminaires de pénétration des NPs à travers les matériaux de gants sous différentes conditions.

4.1 Caractérisation des nanoparticules

Une caractérisation approfondie des NPs de TiO_2 en poudre et en solution colloïdale a été réalisée. En effet, leurs caractéristiques, en particulier leur état d'agglomération, peuvent avoir un effet majeur sur une éventuelle pénétration à travers les membranes de gants.

4.1.1 Nanoparticules de TiO_2 en poudre

Selon les indications du fabricant, la poudre de TiO_2 est censée être constituée de NPs de 15 nm de diamètre d'anatase pure à 99,7%. Une caractérisation de cette poudre de TiO_2 a été réalisée par MET. De la poudre telle que reçue du fabricant a été déposée sur des grilles MET en cuivre recouvert de carbone (3 mm de diamètre, 200 mesh). La Figure 12.a montre un exemple typique de cliché obtenu. On y observe la présence d'agrégats, qui sont formés de NPs fortement liées, et d'agglomérats, où elles sont plus faiblement connectées. De fait, très peu de NPs étaient présentes sous forme individuelle (voir Figure 12.b).

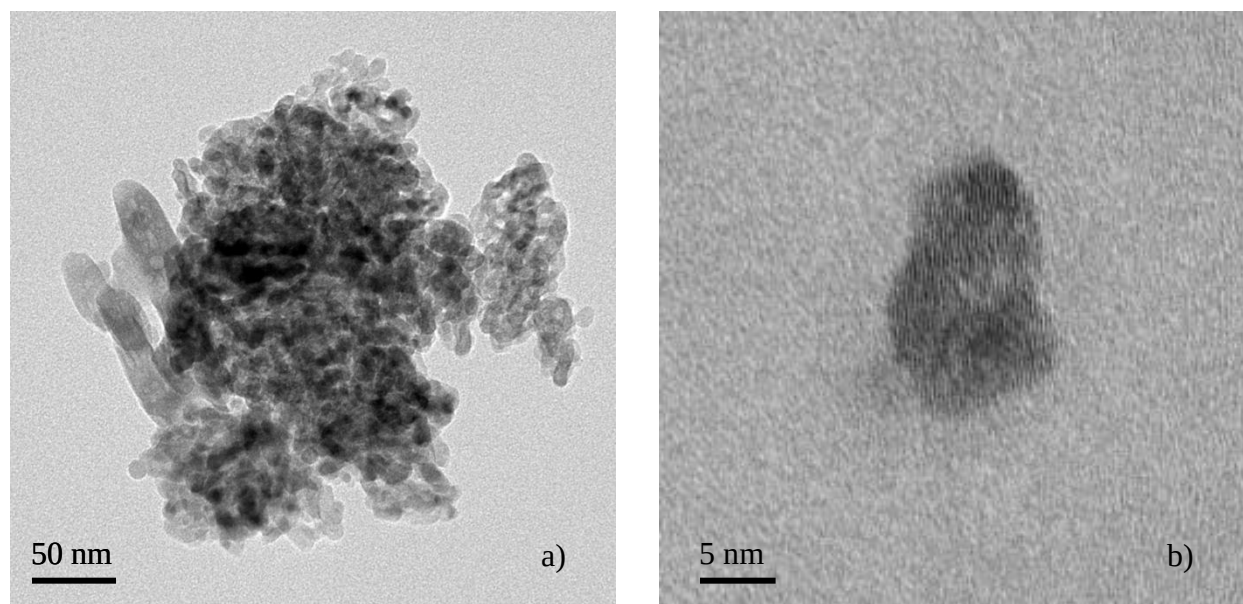


Figure 12 - Clichés MET de la poudre de TiO_2 : a) agglomérats de NPs, b) NP individuelle

La Figure 12.a permet d'observer la présence de deux formes de NPs dans la poudre : des sphères et des bâtonnets. Les particules sphériques correspondent à la forme allotropique anatase,

soit celle indiquée par le fabricant, tandis que les bâtonnets sont constitués de rutile, une autre variété du TiO_2 . Une analyse par diffraction des rayons X (voir Figure 13) a évalué que le pourcentage de rutile dans la poudre de TiO_2 est compris entre 3 et 6%, soit une valeur bien supérieure aux indications du fabricant. Les valeurs des paramètres de maille des deux formes observées sont $a = 0,379 \text{ nm}$ et $c = 0,951 \text{ nm}$ pour l'anatase et $a = 0,459 \text{ nm}$ et $c = 0,296 \text{ nm}$ pour le rutile, qui sont toutes deux de structure cristalline quadratique (référence : Powder Diffraction File 2 (PDF2, version 1.0 Sept 1994) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data)).

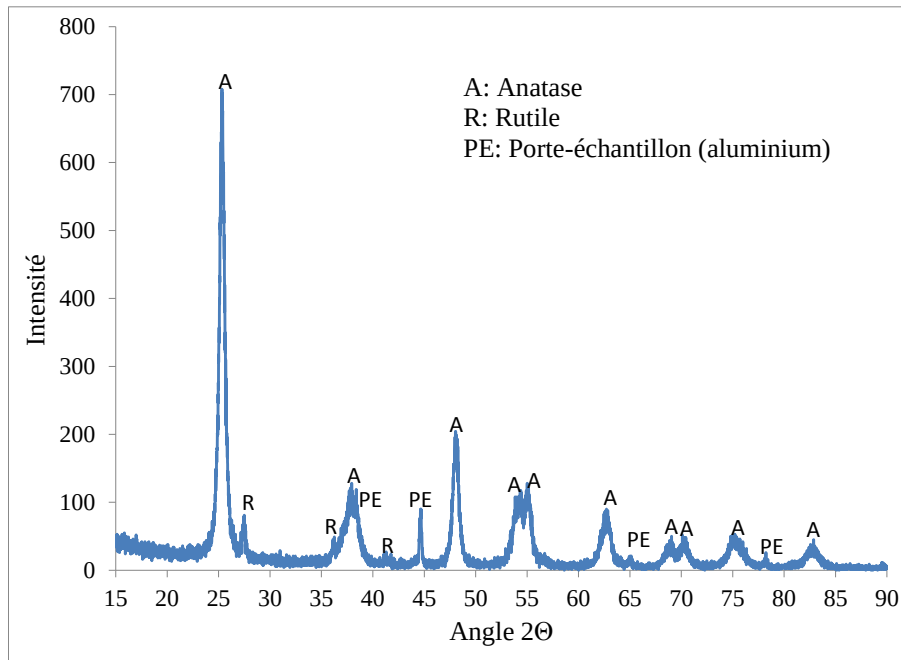


Figure 13 - Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de TiO_2

Le MET étant muni d'un module EDS, une analyse élémentaire de la poudre de TiO_2 a pu être effectuée pour rechercher la présence éventuelle de contaminants. Le spectre correspondant présenté à la Figure 14 indique la présence prépondérante de titane, qui correspond entre autres aux deux pics centraux à 4,5 et 5 keV, et d'oxygène à 0,5 keV. Les pics associés au cuivre et au carbone peuvent être attribués aux grilles porte-échantillon. Seul un pic très faible de silicium à 1,7 keV est observé. Ceci indique donc une bonne pureté de la poudre de TiO_2 .

Finalement, une analyse statistique de la distribution en taille de la poudre de TiO_2 a été réalisée sur des clichés MET pris à différents niveaux de grossissement selon la méthode décrite dans Noël et coll. (soumis-a; soumis-b). Cette analyse statistique a pris en compte un total de 174 particules. L'analyse et le comptage des particules ont été réalisés à l'aide du logiciel Vision PE de Clemex. Pour chaque particule, le diamètre interne (diamètre du plus grand cercle pouvant être positionné à l'intérieur de la particule), le diamètre externe (diamètre du plus petit cercle pouvant être positionné à l'extérieur de la particule) et le diamètre circulaire (diamètre du disque ayant la même surface que la particule) ont été calculés. La Figure 15 présente la distribution en taille obtenue en utilisant le diamètre circulaire. On y observe la présence prépondérante d'agrégats de taille située entre 60 et 200 nm. Des agglomérats allant jusqu'à 1200 nm de

diamètre ont également été identifiés. En fait, seules deux NPs individuelles (i.e. de taille inférieure ou égale à 20 nm) ont été comptées parmi les 174 particules analysées.

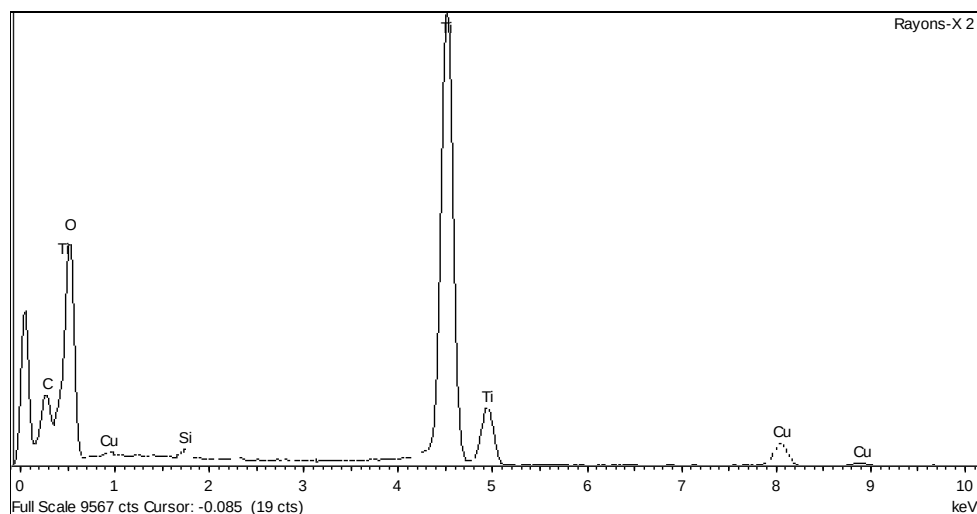


Figure 14 - Spectre EDS de la poudre de TiO₂

Le diamètre moyen des particules dans la poudre de TiO₂ a été calculé à partir de la distribution en taille des particules, qui peut être décrite par une loi gaussienne inverse (voir Figure 15). Une valeur de diamètre moyen de 217 nm a été obtenue. Ce résultat est très éloigné des données fournies par le fabricant, soit 15 nm. Cet écart peut être attribué à la forte tendance à l'agglomération des NPs de TiO₂ (Witschger et coll., 2005).

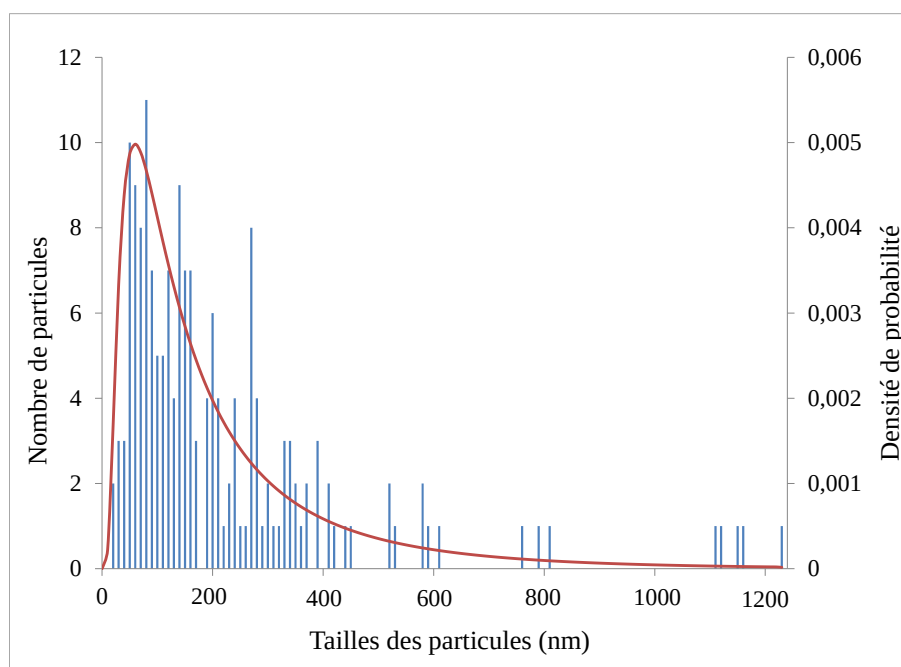


Figure 15 - Distribution en taille des particules de la poudre de TiO₂ basée sur le diamètre circulaire mesuré à partir de clichés MET et courbe de lissage par une loi gaussienne inverse

4.1.2 Nanoparticules de TiO_2 en solution colloïdale

Une caractérisation des solutions colloïdales de NPs de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG a également été réalisée. Une mesure de la taille moyenne des NPs a été effectuée par FCS pour les solutions colloïdales dans l'eau et dans l'EG diluées dans de l'eau : des valeurs de diamètre de particules de 21 ± 2 nm dans le cas de l'eau et de 35 ± 3 nm dans le cas de l'EG ont été obtenues. Ces résultats sont proches des données fournies par les manufacturiers et indiquent que les NPs de TiO_2 sont bien dispersées dans ces solutions colloïdales commerciales. Il est à noter que les mesures n'ont pas pu être réalisées pour les solutions colloïdales dans le PG en raison de l'incompatibilité du matériau de la cuvette porte-échantillon avec ce solvant.

Des essais pour observer les NPs contenues dans les solutions colloïdales par des techniques de microscopie ont été réalisés mais se sont révélés infructueux en raison de la formation d'un film visqueux à la surface des NPs suite à l'évaporation du liquide porteur (eau, EG et PG). La formation de ce film peut être possiblement attribuée à la présence d'additifs dans les solutions colloïdales, par exemple des agents de stabilisation. Afin de tenter de les mettre en évidence, des analyses des solutions colloïdales par TGA ont été menées. Les résultats ont été comparés aux spectres obtenus dans les mêmes conditions pour les solvants correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales (niveaux de pureté technique et ultra pur).

La Figure 16 présente les résultats obtenus par TGA pour la solution colloïdale de TiO_2 dans le PG et pour du PG de qualités technique et ultra pure. Les courbes correspondant au PG technique et au PG ultra pur se superposent exactement, ce qui indique une composition similaire. Par contre, les courbes relatives à la solution colloïdale de TiO_2 dans le PG sont décalées vers les plus hautes températures. Le même phénomène a été observé lors de la comparaison des courbes obtenues pour la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau et pour l'eau distillée et l'eau ultra pure. Ce décalage de la température d'ébullition vers les hautes températures peut être attribué à la présence des NPs sur lesquelles s'adsorbe le solvant, ce qui augmente la pression de vapeur du système. Dans le cas de l'EG, le même décalage vers les hautes températures du pic correspondant à la solution colloïdale de TiO_2 dans le PG par rapport à celui du solvant ultra pur existe. Par contre, le pic du solvant technique est aussi décalé par rapport à celui du solvant ultra pur, ce qui indique une différence de composition entre les deux niveaux de pureté.

Si la présence des NPs dans les solutions colloïdales de TiO_2 se manifeste dans les mesures par TGA par le biais d'un décalage des températures d'ébullition, aucun pic additionnel par rapport aux solvants ultra purs, qui aurait pu être attribué à l'ajout d'additifs dans la formulation des solutions colloïdales, n'a pu être identifié dans les résultats des mesures par TGA. Cependant, cette technique peut ne pas être assez sensible si les concentrations d'additifs en jeu sont faibles.

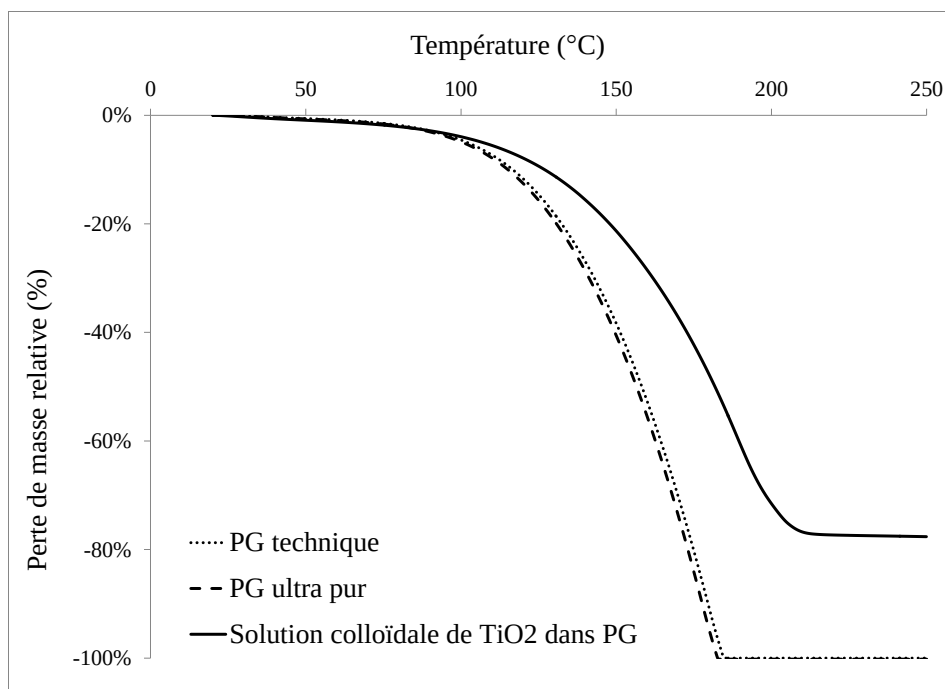


Figure 16 – Variation de la perte de masse en fonction de la température donnée par analyse TGA de la solution colloïdale de NPs de TiO₂ dans le PG et du PG de qualité technique et ultra pure

Pour tenter de mettre en évidence ces éventuels additifs dans les trois solutions colloïdales de TiO₂, des analyses ont également été réalisées par FT-IR. Celles-ci ont été faites en mode ATR sur des gouttes de solution après évaporation presque totale du solvant. Aucune différence majeure entre les spectres des solutions colloïdales, des solvants techniques et des solvants ultra purs n'a pu être observée pour l'EG et pour le PG. Par contre, dans le cas de l'eau, le spectre de la solution colloïdale de TiO₂ présente un pic supplémentaire à 1070 cm⁻¹ par rapport à l'eau ultra pure (voir Figure 17), qui peut possiblement être associé à l'élongation d'une liaison C-O. Ceci pourrait indiquer la présence d'un additif de type alcool ou éther, par exemple un éther glycol, dans la solution colloïdale de TiO₂ dans l'eau. Il est à noter que dans le cas de l'EG et du PG, les spectres présentent une structure complexe, ce qui peut expliquer la difficulté à détecter d'éventuels pics supplémentaires associés à la présence éventuelle d'additifs. D'autre part, il est fortement probable que les pics caractéristiques de ces additifs éventuels soient très proches des pics caractéristiques des deux glycols, ce qui pourrait empêcher de les mettre en évidence.

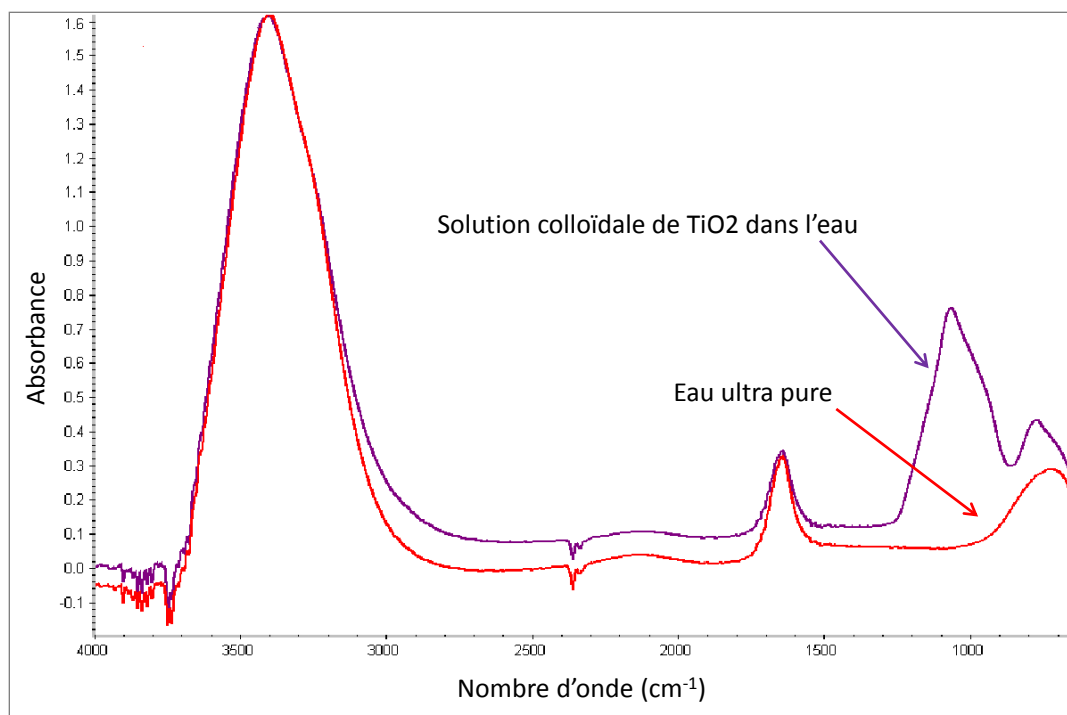


Figure 17 – Comparaison des spectres FT-IR de la solution colloïdale de TiO₂ dans l'eau et de l'eau ultra pure

Finalement, les analyses des solutions colloïdales par TGA ont également permis de vérifier les valeurs de pourcentage massique de NPs dans les trois solutions colloïdales (voir Tableau 2). Chaque valeur est la moyenne de deux mesures. Celles-ci se situent à 5% ou moins des valeurs indiquées par les manufacturiers.

Tableau 2 – Fraction massique de TiO₂ mesurée par TGA pour les trois solutions colloïdales (eau, EG, PG)

	TiO ₂ dans l'eau	TiO ₂ dans l'EG	TiO ₂ dans le PG
Fraction massique mesurée (%)	14	16	25
Fraction massique selon le manufacturier (%)	15	20	20

4.2 Caractérisation des matériaux des gants

De la même façon, une caractérisation des matériaux de gants a été réalisée. Elle comprend une analyse de la composition chimique, de l'état de surface et du comportement mécanique.

4.2.1 Analyse chimique

L'objectif principal de l'analyse chimique effectuée sur les gants était de rechercher la présence éventuelle de TiO_2 dans le matériau du gant afin d'évaluer les possibles interférences pouvant intervenir lors de la détection des NPs de TiO_2 dans la solution d'échantillonnage. En effet, la poudre de TiO_2 peut être utilisée dans certaines applications comme charge de renfort dans la matrice polymère. À cette fin, des mesures ont été réalisées pour les quatre modèles de gants ainsi que pour un gant jetable en nitrile sans charge de renfort (nitrile SCR) sur les surfaces externe, interne et dans l'épaisseur (coupe transversale) à l'aide du module EDS associé au MEB. La Figure 18 montre le spectre obtenu dans le cas de la surface externe du gant en nitrile. La présence d'éléments tels que le zinc, le calcium, le soufre, le potassium, l'oxygène et le titane peut être attribuée à l'utilisation de nombreux types d'additifs, agents de vulcanisation, activateurs, accélérateurs et charges de renfort, dans la formulation des matériaux de gant (Mellström et coll., 2005).

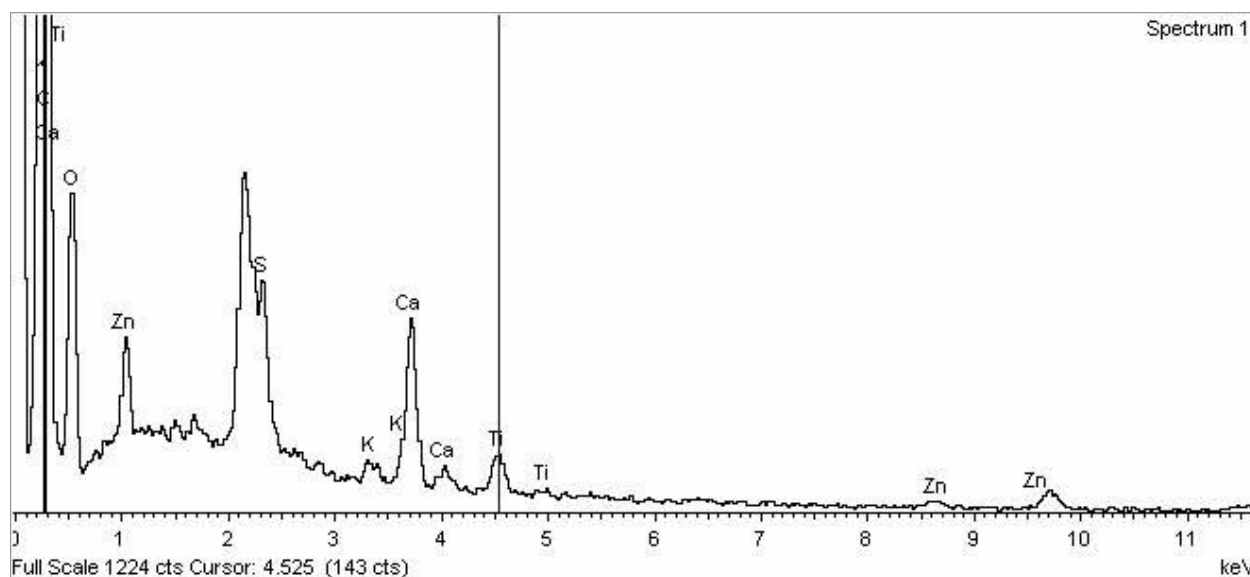


Figure 18 – Exemple de spectre EDS de la surface externe du gant en nitrile

Le Tableau 3 donne les résultats obtenus en termes de concentration massique de Ti dans les gants pour les cinq modèles de gants. Certains matériaux comme le nitrile et le néoprène présentent des valeurs de concentration en titane non négligeables. Ceci indique que des mesures de vérification devront être faites pour s'assurer que le titane éventuellement mesuré dans la chambre d'échantillonnage ne provient pas de la dégradation des gants concernés. Par ailleurs, la faible différence entre les résultats obtenus pour les deux modèles de gants en nitrile laisse à penser que les renforts présents éventuellement dans le modèle de gant en nitrile sélectionnés pour le projet ne sont pas constitués de TiO_2 .

Tableau 3 – Concentration massique en titane dans les gants (surface externe, interne et en coupe)

	Concentration massique en titane (%)		
	Surface externe	Surface interne	En coupe
Nitrile	0,51 ± 0,06	0,51 ± 0,08	0,28 ± 0,06
Nitrile SCR	0,23 ± 0,06	0,38 ± 0,06	0,13 ± 0,04
Latex	N/D	N/D	N/D
Néoprène	0,27 ± 0,06	N/D	0,21 ± 0,06
Butyle	N/D	N/D	N/D

N/D : non détectable (limite de détection de 100 ppm)

4.2.2 État de surface

Une observation par MEB de la surface des gants a été effectuée au niveau des faces internes et externes. La Figure 19 présente un exemple de résultat obtenu pour chacun des quatre gants au niveau de la face externe. La présence de pores de taille micrométrique peut être observée sur la surface du nitrile (Figure 19.a), en accord avec ce qui avait été rapporté par Ahn et coll. (2006). Dans le cas du néoprène (Figure 19.c), la surface du gant contient également des fissures relativement longues (jusqu'à 100 µm) et paraissant assez profondes, ainsi que quelques affleurements de particules de renfort. Même si ces imperfections ne traversent probablement pas l'épaisseur du gant, elles constituent néanmoins des zones de faiblesse de la membrane, qui peuvent devenir critiques en cas de déformation du gant. Ce sont également des espaces dans lesquels les NPs peuvent s'accumuler (Ahn et coll., 2006). En ce qui concerne le latex (Figure 19.b), la surface présente un grand nombre de particules affleurantes ou semi-détachées. Finalement, dans le cas du butyle (Figure 19.d), la surface apparaît formée de plaquettes juxtaposées.

Il est à noter que le même type de morphologie de surface peut être observé sur la face interne des gants, sauf dans le cas du néoprène où se rajoutent des fibres de diamètre d'une dizaine de micromètres de diamètre (voir Figure 20). Celles-ci sont possiblement destinées à faciliter l'enfilage du gant.

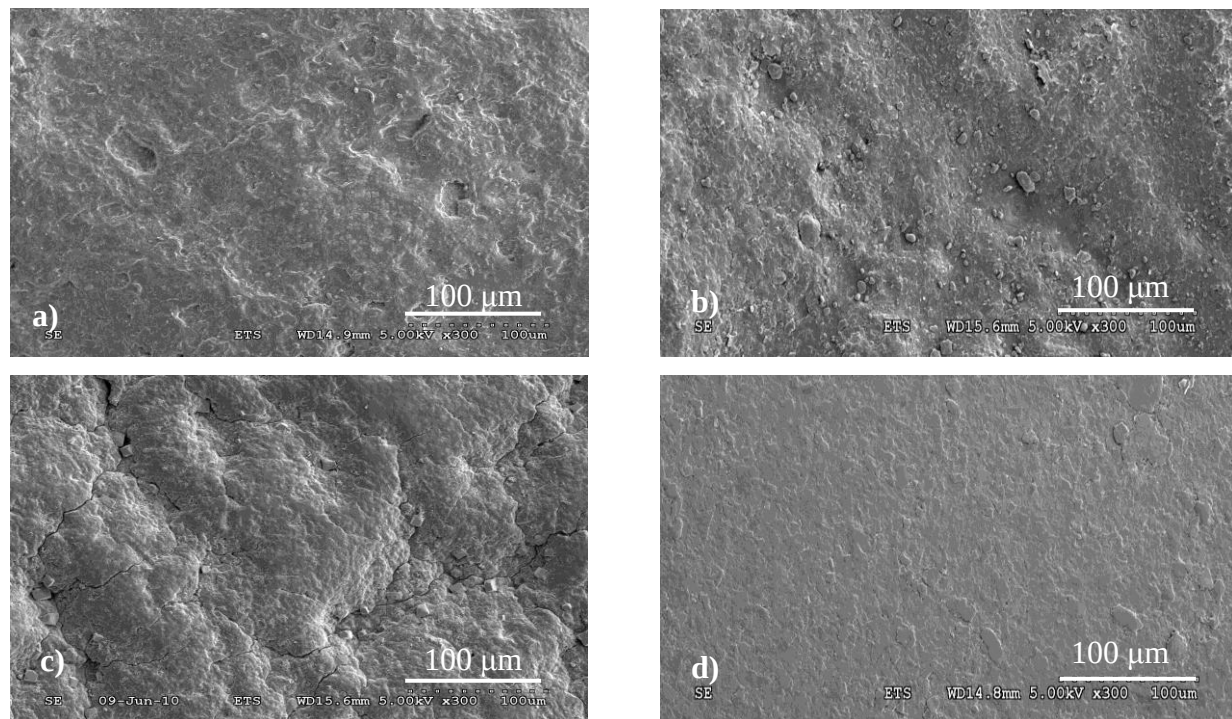


Figure 19 - Images MEB de la surface externe des gants: a) nitrile, b) latex, c) néoprène et d) butyle

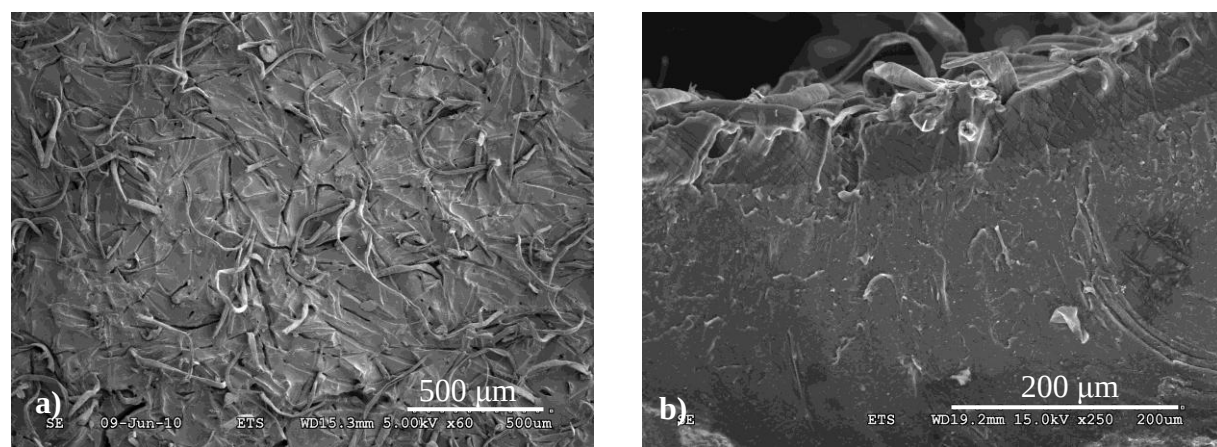


Figure 20 – Image MEB a) de la surface interne du gant en néoprène et b) en coupe

4.2.3 Comportement mécanique

Étant donné que, durant les tests, les gants vont être soumis à des déformations, il est important de caractériser leur comportement mécanique. Des mesures ont été réalisées à la fois en sollicitation uniaxiale sur des éprouvettes de traction et en sollicitation biaxiale à l'aide d'une sonde à tête conique-sphérique sur des échantillons découpés dans la paume des quatre types de gants.

La Figure 21 montre un exemple de courbes contrainte-déformation en déformation uniaxiale en traction pour des échantillons de nitrile, latex, néoprène et butyle découpés dans la direction transverse. Dans le cas des quatre matériaux, le comportement élastique non-linéaire caractéristique des élastomères peut être observé.

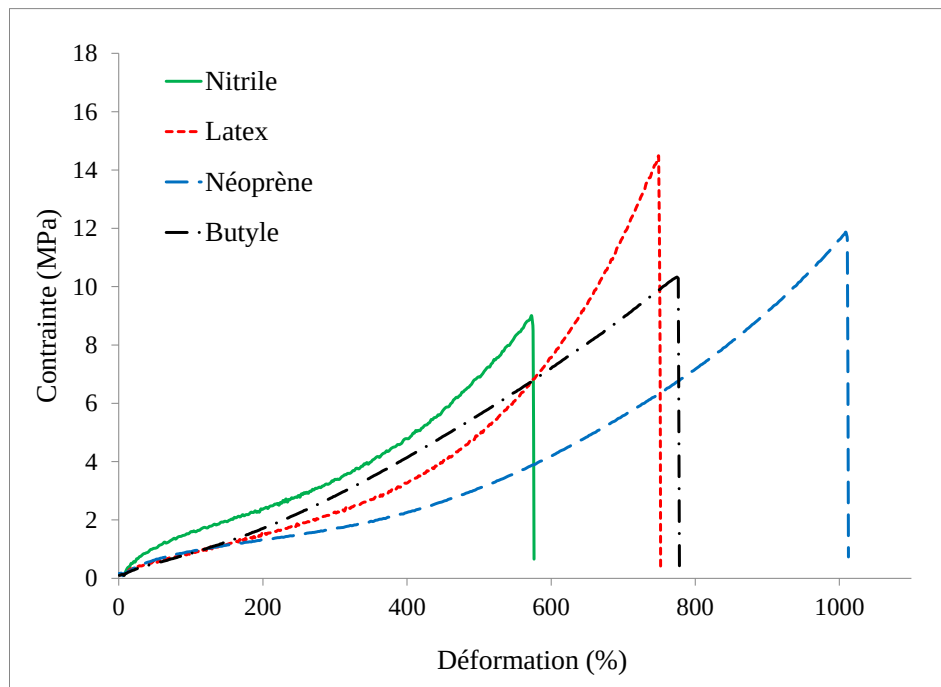


Figure 21 – Courbes contrainte-déformation pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle en traction uniaxiale (direction transverse)

Le Tableau 4 présente les résultats obtenus en termes de module sécant à 100% de déformation, d'allongement à la rupture et de contrainte à la rupture pour les quatre matériaux de gants testés en traction uniaxiale selon les directions longitudinale et transverse. Les valeurs sont en accord avec les données de la littérature pour les élastomères vulcanisés purs en ce qui concerne le module et l'allongement à la rupture (Furuta et coll., 2005). Dans le cas de la contrainte à la rupture, les valeurs légèrement plus faibles obtenues pour les gants peuvent être attribuées à la présence des différents additifs, et en particulier des charges de renfort, dans leur formulation.

On note dans le cas du nitrile et du latex des différences entre les valeurs mesurées dans les directions longitudinale et transverse pour l'allongement et la contrainte à la rupture. Cette

possible anisotropie de certaines de leurs propriétés mécaniques peut être due au procédé de fabrication de ces gants jetables minces.

Tableau 4 – Résultats des tests de traction dans les directions longitudinale et transverse pour les gants en nitrile, latex, néoprène et butyle

	Direction	Module sécant à 100% (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
Nitrile	Transverse	$1,9 \pm 0,1$	595 ± 35	$11,4 \pm 1,6$
	Longitudinale	$1,9 \pm 0,2$	664 ± 8	$14,2 \pm 0,9$
Latex	Transverse	$0,86 \pm 0,23$	778 ± 50	$13,2 \pm 1,9$
	Longitudinale	$0,88 \pm 0,02$	566 ± 52	$9,9 \pm 1,5$
Néoprène	Transverse	$1,2 \pm 0,3$	1002 ± 68	$11,9 \pm 0,9$
	Longitudinale	$1,1 \pm 0,3$	1096 ± 39	$13,7 \pm 1,1$
Butyle	Transverse	$0,8 \pm 0,2$	897 ± 37	$12,4 \pm 0,7$
	Longitudinale	$0,8 \pm 0,4$	914 ± 21	$11,3 \pm 1,2$

Une caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux des gants a également été effectuée en déformation biaxiale à l'aide du montage de souplesse (voir Section 2.3.2). La Figure 22 présente des exemples typiques de courbes force-déplacement obtenues pour les quatre matériaux. La forme caractéristique du comportement élastique non-linéaire observé en traction uniaxiale se manifeste aussi en déformation biaxiale.

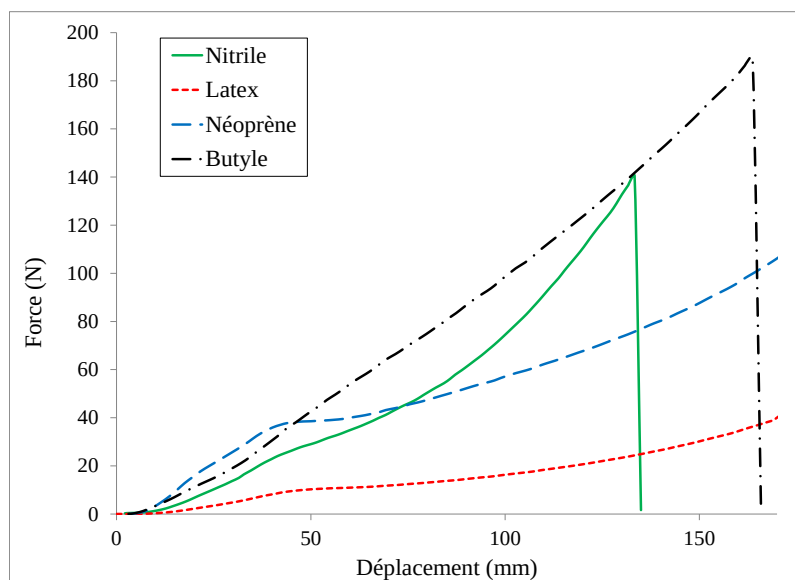


Figure 22 – Courbes force-déplacement en déformation biaxiale pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle

Le Tableau 5 donne les grandeurs mécaniques caractéristiques des matériaux de gants calculées à partir de ces données en déformation biaxiale. On observe que le niveau de déformation maximal

qui peut être appliqué aux échantillons de gants dans le dispositif expérimental, soit 80% (déplacement de la sonde de 40 mm), est bien inférieur aux taux d'allongement à la rupture des quatre matériaux.

Tableau 5 – Valeurs d'allongement et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex, le néoprène et le butyle en déformation biaxiale

	Allongement à la rupture (%)	Force à la rupture (N)
Nitrile	435 ± 5	66 ± 1
Latex	511 ± 8	41 ± 1
Néoprène	531 ± 40	115 ± 12
Butyle	485 ± 14	211 ± 23

4.3 Caractérisation de l'effet des déformations sur les matériaux des gants et les nanoparticules

Les déformations dynamiques appliquées sur les échantillons peuvent affecter progressivement les propriétés mécaniques des matériaux. Elles peuvent aussi modifier l'état d'agglomération des NPs présentes à la surface de l'échantillon dans la chambre d'exposition lorsque la sonde exerce une pression directe sur elles comme dans le cas de la sonde biaxiale.

4.3.1 Effet sur le comportement mécanique des matériaux des gants

Afin d'étudier l'effet possible des sollicitations mécaniques dynamiques sur les propriétés des matériaux de gants, des tests ont été réalisés avec le dispositif expérimental et les performances mécaniques résiduelles des matériaux ont été évaluées. De manière plus spécifique, des déformations dynamiques biaxiales de 50% ont été appliquées sur des échantillons des quatre matériaux de gants à une fréquence d'une déformation toutes les 5 minutes pendant une durée totale de 7 heures. À partir des données de force-déplacement enregistrées par le système d'acquisition durant le test, le travail correspondant à la déformation de 50% appliquée sur l'échantillon a été calculé à intervalle régulier. La Figure 23 montre les résultats obtenus pour le nitrile et le butyle. Des comportements similaires ont été observés pour le latex et pour le néoprène.

Trois phases peuvent être identifiées au niveau de la variation du travail avec le nombre de sollicitations mécaniques subies. Lors des premiers cycles, une diminution du travail se produit. Assez rapidement, le travail atteint un minimum puis augmente, signe d'une rigidification du matériau. Une dernière phase correspondant à une diminution du travail est atteinte à des temps variables selon le type de matériau.

Dans le cas de l'assouplissement initial, un mécanisme possible est l'effet Mullins, un phénomène de réduction de la contrainte induite par déformation des caoutchoucs se produisant

lors des premiers cycles de chargement (Mullins, 1969). L'effet Mullins a été attribué à des ruptures de liaisons à la fois entre les chaînes polymères et entre la matrice et les particules de renfort (Marchmann and coll., 2002). En ce qui concerne la deuxième phase mise en évidence dans le comportement au chargement cyclique des élastomères, soit une augmentation de la rigidité du matériau avec le nombre de cycles, il est possible qu'elle soit due à un phénomène de cristallisation sous contrainte auquel certains élastomères sont sensibles et qui provoque une augmentation des performances mécaniques du matériau (Xu and coll., 1993). Finalement, la réduction finale du travail et donc de la rigidité de l'élastomère peut possiblement être attribuée à un phénomène de rupture des chaînes polymères.

Ces résultats indiquent que les déformations dynamiques provoquent un endommagement permanent des matériaux, lequel procède par différents mécanismes successifs selon le nombre de cycles de déformations appliquées. Des analyses plus poussées seront nécessaires pour identifier avec certitude les phénomènes en jeu.

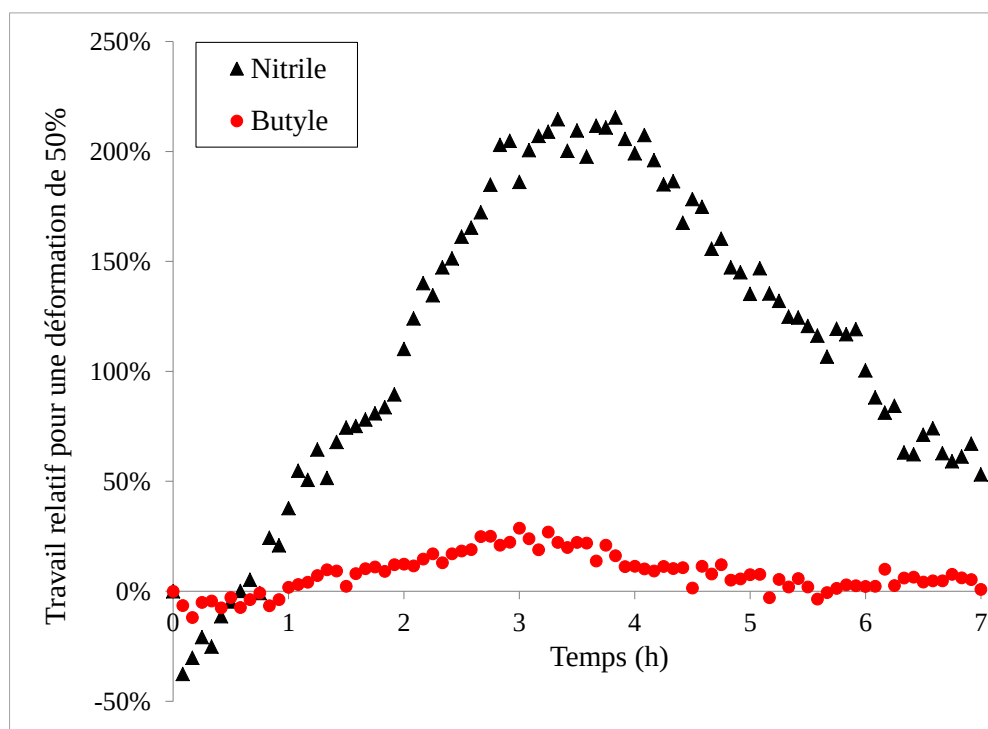


Figure 23 – Variation relative du travail correspondant à une déformation biaxiale de 50% d'un échantillon de butyle et de nitrile en fonction de la durée d'exposition aux sollicitations mécaniques biaxiales (une déformation toutes les 5 minutes)

4.3.2 Effet sur l'état d'agglomération des nanoparticules

Un exercice similaire a été réalisé pour évaluer l'effet des déformations biaxiales dynamiques sur l'état d'agglomération des NPs. De la poudre de TiO_2 était déposée sur la surface de l'échantillon positionné dans le dispositif expérimental. Une deuxième membrane mince en nitrile était placée au-dessus de l'échantillon afin de maintenir les NPs en contact avec celui-ci. Des déformations

dynamiques biaxiales de 50% étaient ensuite appliquées à l'échantillon à raison d'une déformation toutes les 5 minutes. Après des temps d'exposition aux sollicitations mécaniques de 1h30, 3h, 5h et 7h, l'échantillon était délicatement récupéré et l'excès de poudre enlevé de sa surface. Une analyse par MEB-FEG de la surface des échantillons exposée aux NPs était ensuite réalisée.

Une comparaison des images obtenues à différents grossissements (jusqu'à x25000) de la surface des échantillons exposés aux NPs a été effectuée. Tel qu'illustré à la Figure 24, une réduction de la taille des agglomérats semble pouvoir être observée lorsque la durée d'application des déformations dynamiques passe de 1h30 à 7h. Ces observations devront être confirmées par une analyse statistique rigoureuse des clichés, qui n'a pour l'instant pas été possible en raison de l'absence de contraste marqué entre les NPs et la surface des gants. S'il est vérifié, ce résultat indique une possibilité que la distribution de taille de la poudre de TiO_2 soit modifiée par les déformations appliquées à l'échantillon. Une telle réduction de l'agglomération des NPs pourrait affecter la pénétration de celles-ci à travers les matériaux de gants.

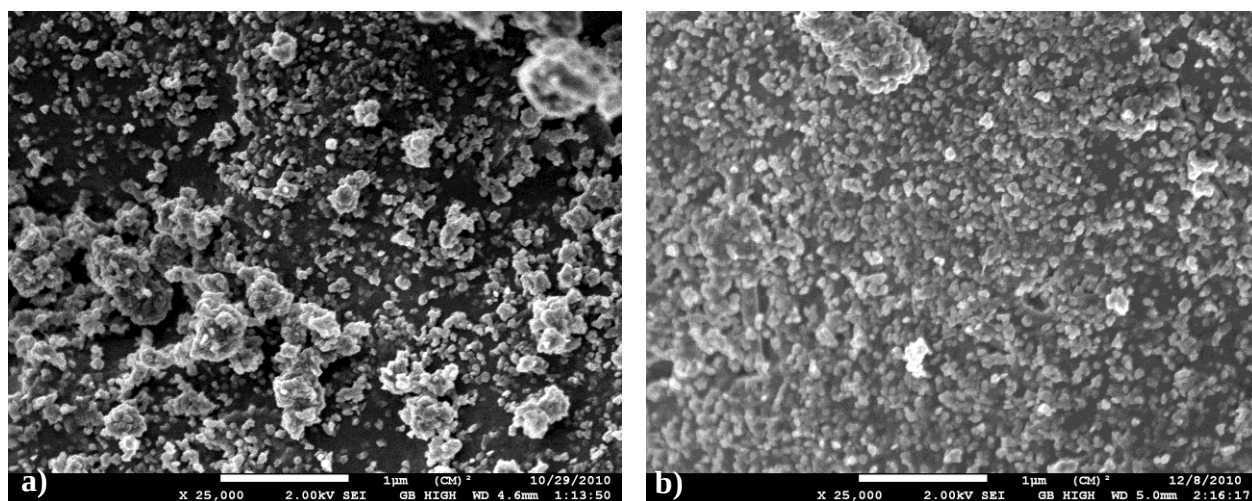


Figure 24 – Clichés au MEB-FEG de la surface d'échantillons en néoprène exposés à de la poudre de la TiO_2 conjointement avec des déformations dynamiques biaxiales de 50% pendant des durées de a) 1h 30 et b) 7h

4.4 Caractérisation de l'effet des liquides porteurs des nanoparticules en solution colloïdale sur les matériaux des gants

Les élastomères qui constituent les matériaux des gants peuvent être sensibles à l'action des liquides porteurs des NPs en solution colloïdale. Ces effets peuvent se traduire par un gonflement du polymère et une modification de ses propriétés mécaniques (Rodot, 2006). Si des solvants pénètrent dans l'élastomère et diffusent à travers la membrane, ils peuvent éventuellement agir comme porteurs pour les NPs et faciliter leur passage à travers le gant. Des mesures ont donc été réalisées pour caractériser l'effet des trois liquides porteurs des solutions colloïdales, l'eau, l'EG et le PG, sur certaines propriétés physiques et mécaniques des quatre matériaux de gants.

4.4.1 Gonflement

La solubilité mutuelle d'un solvant et d'un polymère se traduit par un gonflement du polymère. L'évolution de la solubilité du solvant dans le polymère peut être quantifiée par une mesure du gain de masse et/ou de l'allongement du polymère en fonction du temps (Perron et coll., 2002). Ces méthodes permettent d'évaluer entre autres un coefficient de diffusion moyen du solvant dans le polymère.

Des mesures de prise de masse en fonction du temps d'immersion du matériau de gant dans les trois solutions colloïdales ainsi que dans les solvants ultra purs correspondant aux liquides porteurs de ces solutions colloïdales ont été réalisées pour les quatre matériaux de gants. Des temps d'immersion allant jusqu'à 3 jours ont été utilisés afin d'atteindre le plateau correspondant au gonflement maximal. Quelques tests de comparaison ont également été effectués avec des gants jetables en nitrile ne comportant ni silicone, ni plastifiant, ni charge de renfort (identifiés nitrile SCR).

La Figure 25 montre la variation relative de la masse d'échantillons de nitrile en fonction du temps d'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau pour quatre séries de mesure réalisées dans les mêmes conditions. Une augmentation graduelle de la masse au cours du temps peut être observée, le gain de masse atteignant 20% au bout de deux heures d'immersion. Cette durée de deux heures ne permet cependant pas de mettre en évidence le plateau indiquant l'atteinte du gonflement maximal. On note par ailleurs une bonne reproductibilité des résultats entre les quatre séries de mesure, ce qui indique que la procédure expérimentale est valable.

Afin de vérifier que cette prise de masse des échantillons de nitrile suite à l'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau n'est pas causée par une accumulation de NPs dans les pores à la surface de la membrane, les mesures de gonflement ont également été réalisées dans de l'eau ultra pure. La Figure 26 présente les résultats comparatifs de prise de masse pour le nitrile dans l'eau ultra pure et dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau. Une parfaite concordance est observée pour toute la durée de l'expérience, soit 8 heures. Ceci indique donc que la prise de masse des échantillons de nitrile par immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau est bien due à un phénomène de gonflement du nitrile par l'eau. Un phénomène de diffusion d'eau, à l'intérieur d'une période de moins de 12 heures, a également été mis en évidence à travers des gants en nitrile, en latex et en vinyle par marquage au tritium (Golanski et coll., 2010).

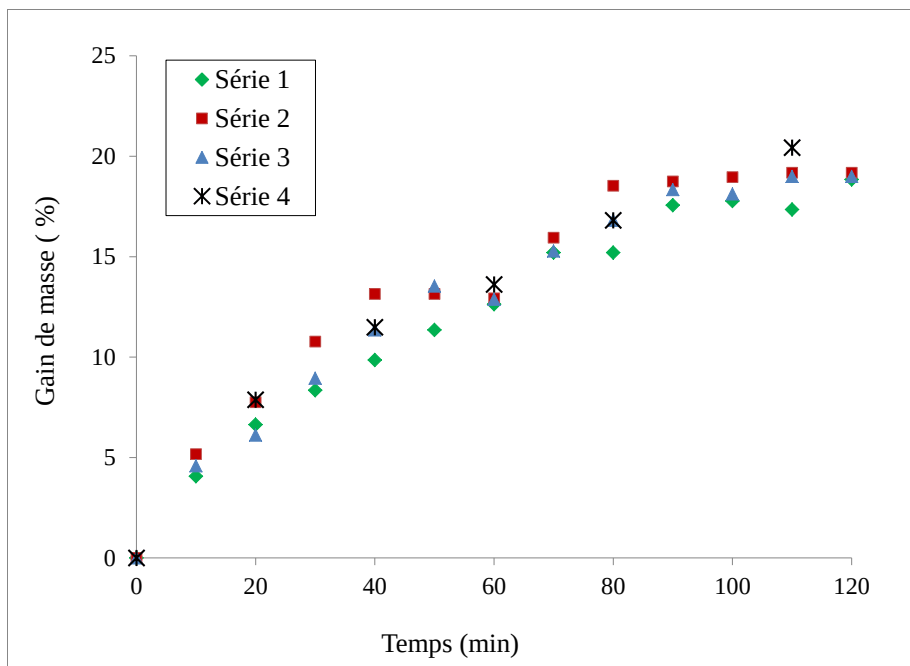


Figure 25 – Variation du gain de masse en fonction du temps d’immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l’eau pour quatre répliques

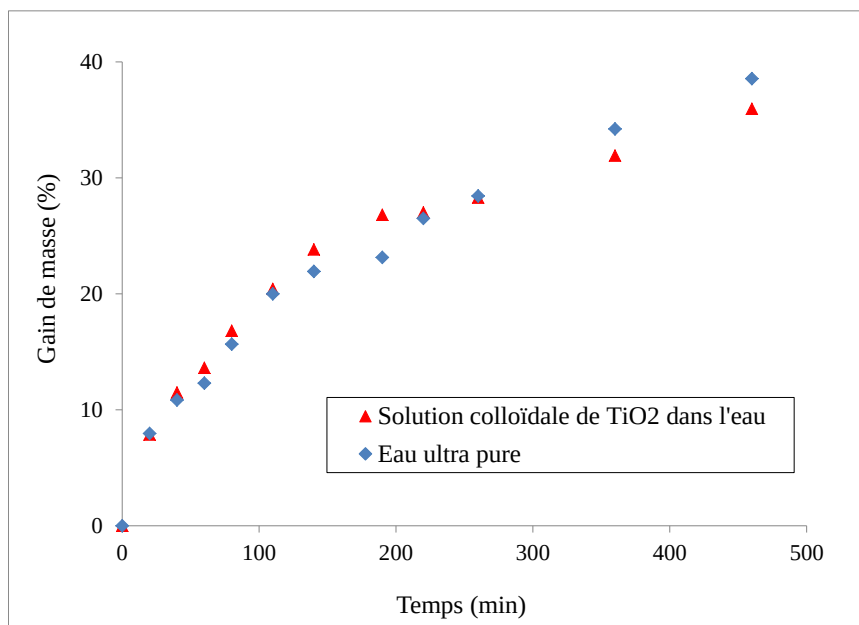


Figure 26 - Variation du gain de masse en fonction du temps d’immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l’eau et dans l’eau ultra pure

Afin de s’assurer que ces résultats obtenus pour le modèle de gant en nitrile sélectionné pour le projet sont représentatifs du comportement des gants jetables en nitrile en général, des mesures

de gonflement dans l'eau ultra pure ont également été réalisée avec un autre modèle de gant d'un autre manufacturier. Ces gants sont annoncés comme ne contenant ni silicone, ni plastifiant, ni charge de renfort (nitrile SCR). La Figure 27 présente la comparaison des résultats entre le gant en nitrile sélectionné pour le projet et le gant en nitrile SCR. Une différence en valeur absolue peut être observée entre les comportements au gonflement des deux modèles de gants, qui peut être attribuée à une différence de formulation et en particulier à la présence de particules de renforts dans la composition du gant en nitrile sélectionné pour le projet. Cependant, la tendance observée, c'est-à-dire une prise de masse progressive s'initiant dès le début de l'immersion et l'atteinte d'un plateau pour des temps d'immersion élevés, est la même. Le taux de gonflement maximal dans l'eau est d'environ 100% pour les gants en nitrile avec charges de renfort et 60% pour les gants en nitrile SCR. Les gants en nitrile apparaissent donc sensibles au gonflement par l'eau quelle que soit la proportion de charges de renfort. Les modèles de gants jetables en nitrile utilisés en milieu de travail contiennent généralement des charges de renfort, d'où la pertinence du modèle sélectionné pour le projet.

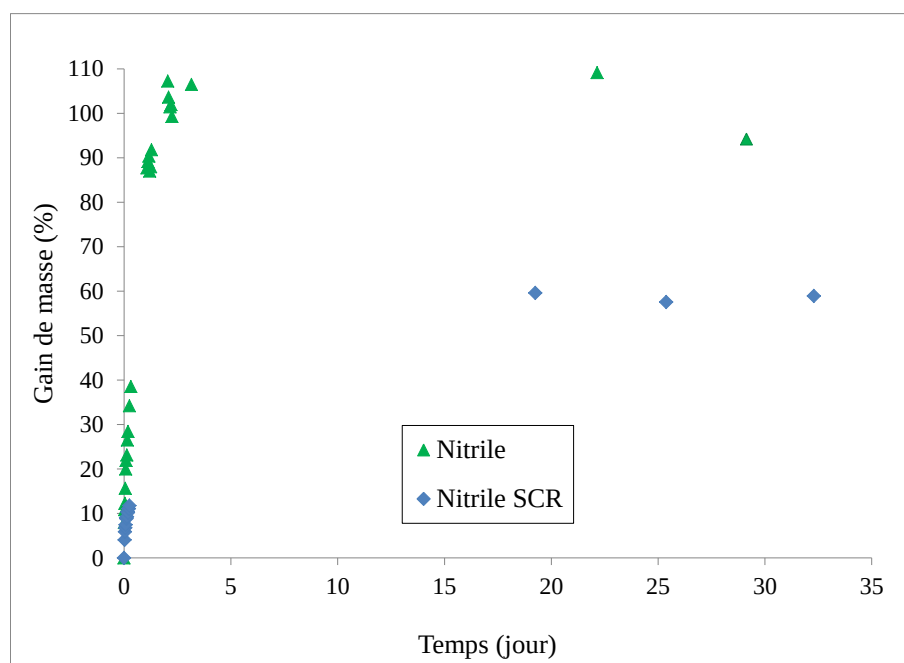


Figure 27 - Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile et du nitrile sans charge de renfort (nitrile SRC) dans l'eau ultra pure

Le comportement au gonflement du nitrile dans les deux autres solutions colloïdales, c'est-à-dire avec un support liquide d'EG et de PG, a également été mesuré. La Figure 28 compare les variations du gain de masse enregistrées pour le nitrile immergé dans les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG. On observe la même tendance pour les trois solutions, c'est-à-dire une prise de masse graduelle et l'absence d'atteinte du gonflement maximale au bout de 8 heures d'immersion. Les courbes correspondant à l'EG et au PG sont superposées, indiquant une similitude d'affinité de ces deux solutions colloïdales pour le nitrile. Ceci peut être attribué à l'appartenance des deux solvants correspondants (EG et PG) à la même famille chimique, qui est un des paramètres contrôlant le taux de gonflement des élastomères par les solvants (Nohilé et coll., 2008). Par contre, la différence de gain de masse pour le nitrile entre les solutions

colloïdales de TiO_2 dans l'EG et le PG par rapport à celle dans l'eau est très importante, des valeurs de gonflement environ deux fois plus élevées étant enregistrées pour la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau. Cet écart entre le gonflement du nitrile dans l'eau et dans les glycols peut être attribué à plusieurs facteurs, entre autre les différences de viscosité, de taille et structure de la molécule et de polarité des deux familles de solvants.

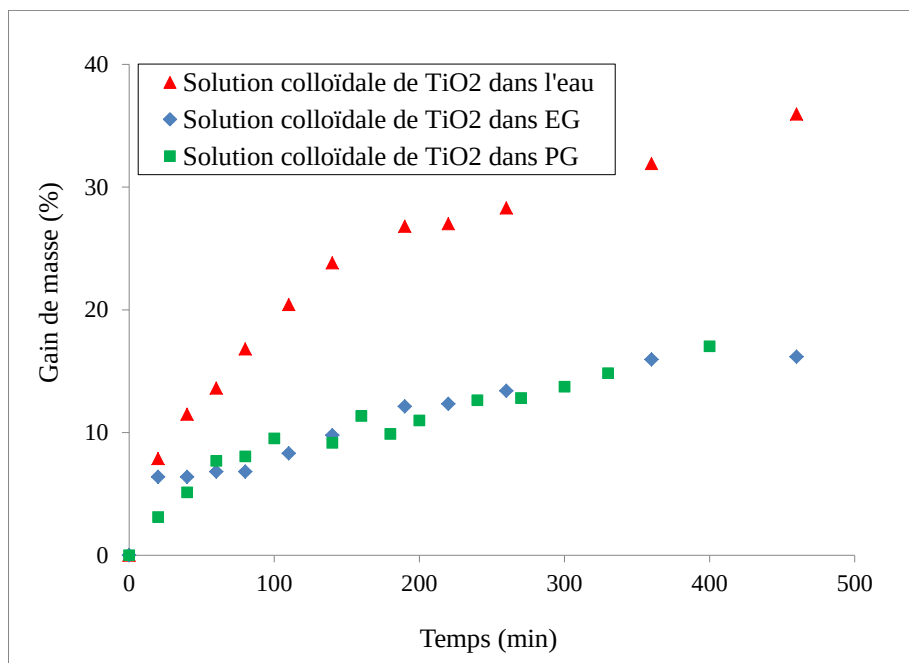


Figure 28 - Variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG

Une comparaison du comportement au gonflement des quatre matériaux de gants dans les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG a également été réalisée. La Figure 29 présente la variation du gain de masse en fonction du temps d'immersion du nitrile, du latex, du néoprène et du butyle dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau. Il est possible d'y observer de larges différences de comportement au gonflement entre les quatre matériaux de gants. Au bout d'une période de deux heures, le gain de masse du nitrile a atteint une valeur proche de 20% tandis que le latex culmine à 7% et le néoprène à 4%. Dans ces trois cas, la variation de la masse est graduelle et procède dès le début de l'immersion. Ceci indique donc un phénomène de diffusion d'espèce chimique, incluant le liquide porteur des NPs, dans le nitrile, le latex et le néoprène. En ce qui concerne les échantillons en butyle, aucune variation notable de leur masse n'a été mesurée. Ce matériau ne semble donc pas susceptible au gonflement dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau au contraire des trois autres.

Afin d'observer le niveau maximal de gonflement pouvant être atteint par les gants en nitrile, en latex et en néoprène dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau, des mesures à plus long terme ont été menées. La Figure 30 présente les résultats sur une période d'immersion de 79 heures (un peu plus de 3 jours). On peut observer que la classification des matériaux en fonction du taux de gonflement maximal atteint reste la même qu'après un gonflement de 2 heures, c'est-à-dire que le nitrile gonfle beaucoup plus que le latex qui gonfle un peu plus que le néoprène. Les valeurs de

taux de gonflement maximal enregistrés sur cette période sont de 79% pour le gant en nitrile, 27% pour le gant en latex et 23% pour le néoprène.

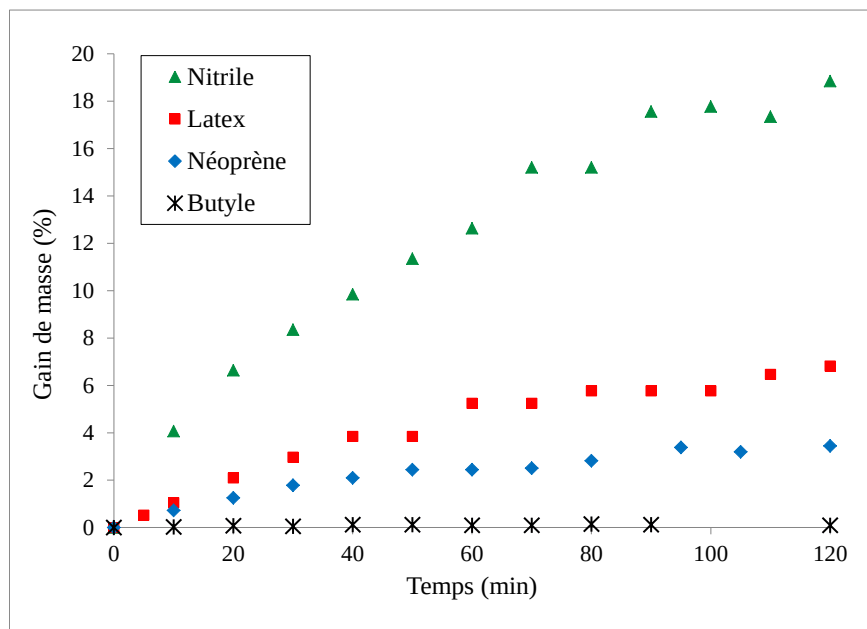


Figure 29 - Variation du gain de masse du nitrile, du latex, du néoprène et du butyle en fonction du temps d'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau

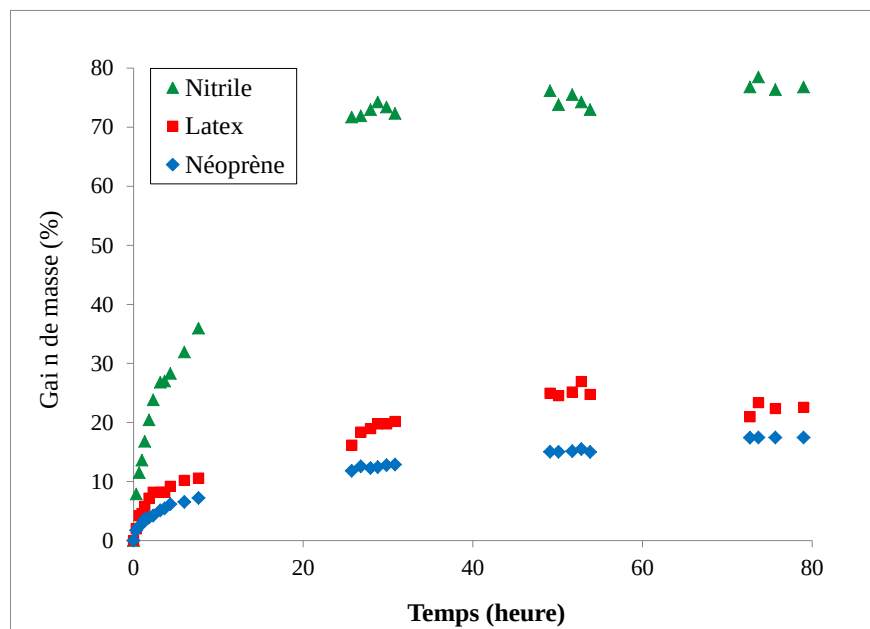


Figure 30 - Variation du gain de masse du nitrile, du latex et du néoprène pour des longs temps d'immersion dans la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau

Les valeurs de taux de prise de masse maximal mesurées sur des périodes d'immersion allant jusqu'à 37 jours pour ces quatre matériaux de gants et les trois solutions colloïdales de TiO_2 sont rassemblées dans le Tableau 6. Le classement des quatre matériaux de gants en termes de taux de

gonflement pour les trois solutions colloïdales est le même, c'est-à-dire que le nitrile gonfle beaucoup plus que le latex qui gonfle un peu plus que le néoprène. Aucun gonflement du butyle n'a été observé pour les trois solutions colloïdales. Ceci indique donc que les gants en nitrile, en latex et en néoprène sont affectés par un contact avec les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG.

Tableau 6 – Valeurs du taux de prise de masse maximal pour les quatre matériaux de gants (nitrile, latex, néoprène et butyle) et les trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG)

	Taux de gonflement maximal (%)		
	Solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau	Solution colloïdale de TiO_2 dans l'EG	Solution colloïdale de TiO_2 dans le PG
Nitrile	79	73	94
Latex	27	14	26
Néoprène	23	11	11
Butyle	0	0	0

Les valeurs du coefficient de diffusion moyen D des trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG) dans le nitrile, le latex et le néoprène ont été déterminées à partir de ces données de prise de masse en utilisant l'approximation suivante (Perron et coll., 2002) :

$$D \approx \frac{0,04919 e^2}{t_{1/2}^2}$$

Avec e l'épaisseur de la membrane et $t_{1/2}$ le temps de demi-vie calculé à partir de la régression linéaire de la variation de $(M_t - M_0)/(M_\infty - M_0)$ en fonction de $\sqrt{t}$ à $(M_t - M_0)/(M_\infty - M_0) = 1/2$. M_0 , M_t et M_∞ sont respectivement les valeurs de masse de l'échantillon au temps 0, au temps t et à un temps infini (gonflement maximal). Le calcul du coefficient de diffusion moyen dans le butyle n'a pas été effectué étant donné qu'aucune augmentation de masse n'a été enregistrée.

Ces valeurs de coefficient de diffusion moyen sont rassemblées dans le Tableau 7. Des coefficients de diffusion moyens plus élevés sont mesurés pour le néoprène avec les trois solutions colloïdales de TiO_2 (dans l'eau, l'EG et le PG), ce qui implique que la diffusion des liquides porteurs dans le néoprène se produit plus rapidement. Ceci peut être attribué à sa résistance modérée aux produits chimiques (Dolez et coll., 2010). Les comportements du nitrile et du latex sont par contre très similaires. Des différences assez importantes entre les trois solutions colloïdales de TiO_2 peuvent également être observées, la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau diffusant plus rapidement que la solution colloïdale de TiO_2 dans l'EG, qui diffuse plus vite que la solution colloïdale de TiO_2 dans le PG. Cette tendance est la même pour les trois matériaux de gants. Il est à noter que ces valeurs de coefficient de diffusion moyen sont plus faibles que ce qui peut être mesuré avec d'autres solvants plus efficaces (Perron et coll., 2002).

Tableau 7 – Valeurs du coefficient de diffusion moyen des trois solutions colloïdales de TiO₂ (dans l’eau, l’EG et le PG) pour le nitrile, le latex et le néoprène

	Coefficient de diffusion moyen (cm ² /s)		
	Solution colloïdale de TiO ₂ dans l’eau	Solution colloïdale de TiO ₂ dans l’EG	Solution colloïdale de TiO ₂ dans le PG
Nitrile	1,8 10 ⁻¹⁰	6,7 10 ⁻¹¹	3,1 10 ⁻¹¹
Latex	1,5 10 ⁻¹⁰	9,7 10 ⁻¹¹	4,0 10 ⁻¹¹
Néoprène	1,1 10 ⁻⁹	6,9 10 ⁻¹⁰	1,7 10 ⁻¹⁰

Les valeurs de coefficient de diffusion moyen pour l’eau et le PG ultra purs ont également été calculées. Des valeurs similaires à celles mesurées pour les solutions colloïdales correspondantes ont été obtenues pour l’eau dans les trois élastomères et pour le PG dans le latex. Par contre, le PG ultra pur diffuse un peu plus rapidement dans le nitrile et dans le néoprène que la solution colloïdale de TiO₂ dans le PG. Cette différence de comportement peut possiblement être attribuée à la présence des additifs dans la solution colloïdale de TiO₂ dans le PG, qui viennent modifier le processus de diffusion (Perron et coll., 2002).

Sur la Figure 30, il est possible de noter une faible diminution de la masse du latex pour les durées les plus longues d’immersion dans la solution colloïdale de TiO₂ dans l’eau. Cette perte de masse a été confirmée par des mesures prises après de très longs temps d’immersion (22, 28 et 35 jours, voir Figure 31). Un phénomène similaire mais de beaucoup plus grande amplitude a été observé avec les solutions colloïdales de TiO₂ dans l’EG et le PG. En effet, après 30 jours d’immersion, le gain de masse des échantillons en latex était descendu de 14% (au gonflement maximum) à 5% pour l’EG et de 26% à 6% pour le PG (voir Figure 31). Une réduction du gain de masse a aussi été observée dans le cas du nitrile en immersion à long terme dans l’EG, passant de 73% au gonflement maximal à 63% après 28 jours. Cette perte de masse peut être due à un phénomène de dégradation des élastomères par les solutions colloïdales de TiO₂ dans les différents solvants (Rodot, 2006). Cette dégradation des matériaux à long terme dans les solutions colloïdales de TiO₂ a été confirmée par des pertes de masse par rapport à la masse initiale mesurées pour ces échantillons immergés pendant 40 jours puis séchés sous hotte (voir Tableau 8). Elle devrait éventuellement se stabiliser, ce qui peut être observé dans le cas du latex et de la solution colloïdale de TiO₂ dans l’eau où un plateau semble être atteint à partir de 27 jours (Figure 31). Dans le cas des solutions colloïdales de TiO₂ dans l’EG et le PG, il est possible qu’un autre phénomène intervienne qui empêche l’atteinte de ce plateau. Celui-ci serait lié au caractère hygroscopique des deux liquides porteurs, qui absorbent de l’eau de l’air ambiant, laquelle se substitue à ces solvants dans la matrice polymère. L’eau ayant une masse et un volume plus faibles que ceux de l’EG et du PG, une perte de masse graduelle peut se produire. Ce phénomène est par contre entièrement réversible et ne provoque aucune différence au niveau du poids après séchage.

Ce phénomène de dégradation du latex et du nitrile dans les solutions colloïdales de TiO₂ dans l’eau, l’EG et le PG, qui se produit pour des temps d’immersion bien supérieurs à la durée d’une journée de travail, est sans conséquence en ce qui concerne la problématique de la protection

contre les NPs par les gants. Cette dégradation peut par contre avoir à être pris en compte pour les produits servant à entreposer des NPs en solutions colloïdales.

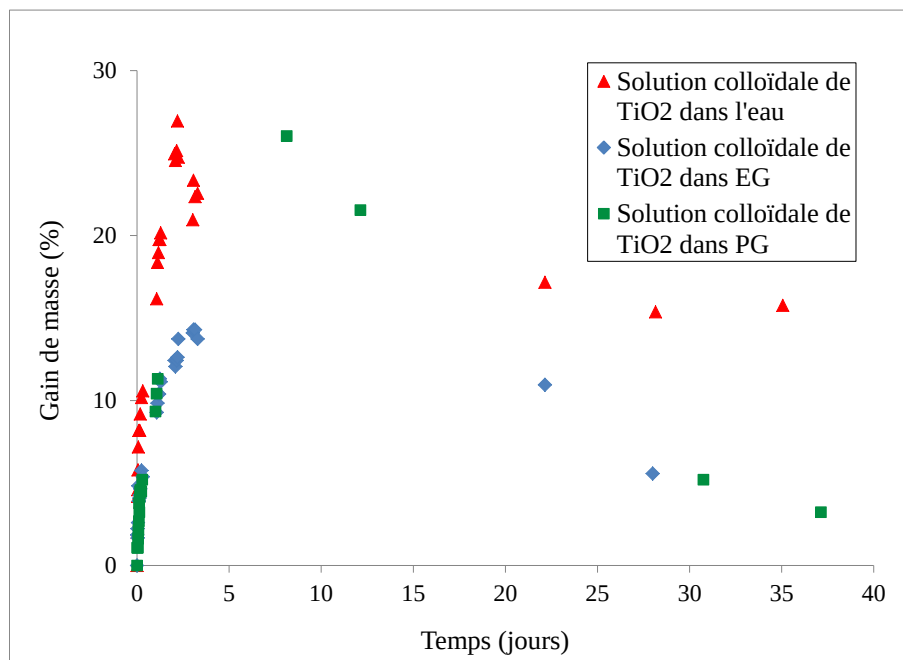


Figure 31 - Variation du gain de masse du latex en fonction du nombre de jours d'immersion dans les solutions colloïdales de TiO₂ dans l'eau, dans l'EG et dans le PG

Tableau 8 – Variation de masse par rapport à la masse initiale pour des échantillons de nitrile, latex et néoprène immergés pendant 40 jours dans les trois solutions colloïdales de TiO₂ (dans l'eau, l'EG et le PG) puis séchés sous hotte

	Variation de la masse (%)		
	Solution colloïdale de TiO ₂ dans l'eau	Solution colloïdale de TiO ₂ dans l'EG	Solution colloïdale de TiO ₂ dans le PG
Nitrile	0,4	-5,5	-9,0
Latex	-10,8	-14	-14,4
Néoprène	-2,4	-2,9	-3,1

Le gonflement des matériaux des gants par les solutions colloïdales de TiO₂ dans l'eau, l'EG et le PG a également été caractérisé par des mesures d'allongement pour des échantillons découpés dans la paume des gants dans les directions longitudinale et transverse. Des augmentations marquées de la longueur des échantillons suite à l'immersion dans les trois solutions colloïdales de TiO₂ ont été mesurées pour le nitrile et le latex. La Figure 32 montre par exemple la variation de l'allongement relatif d'échantillons de nitrile (orientation transverse) en fonction du temps d'immersion dans les solutions colloïdales de TiO₂ dans l'eau et dans le PG. De la même façon que cela avait été observé par le biais de la prise de masse, le gonflement se manifeste aussi au

niveau de l'allongement par une augmentation graduelle s'initiant dès le début de l'immersion des échantillons dans les solutions. Des variations similaires de l'allongement des échantillons ont également été mesurées avec les solvants techniques et ultra purs correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau, l'EG et le PG. Ces résultats confirment la sensibilité des matériaux de gants aux liquides porteurs des trois solutions colloïdales, qui se traduit par une diffusion du solvant dans l'élastomère.

Il est à noter que des différences importantes de l'allongement entre les directions longitudinale et transverse ont été observées dans le cas du nitrile et du latex, un allongement beaucoup plus important se produisant dans la direction transverse (Dolez et coll., 2011). Cette anisotropie du gonflement dimensionnel a été attribuée à l'anisotropie mesurée pour certaines propriétés mécaniques des deux matériaux (voir Section 4.2.3).

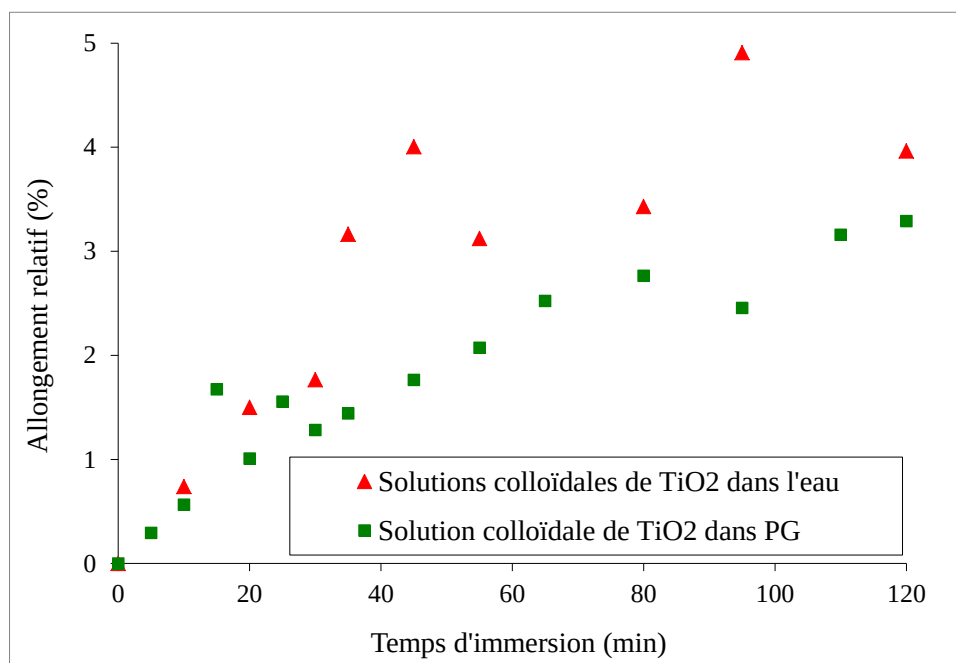


Figure 32 – Variation de l'allongement relatif du nitrile (orientation transverse) en fonction du temps d'immersion dans les solutions colloïdales de TiO_2 dans l'eau et dans le PG

Afin de caractériser de manière plus précise les mécanismes en jeu lors de ce processus de gonflement des matériaux de gants par les liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 , une analyse par FT-IR et par EDS des résidus de gonflement a été réalisée. En effet, il avait été observé que la solution de gonflement (eau, EG ou PG), initialement incolore, devenait progressivement de teinte jaunâtre au fur et à mesure de l'augmentation du temps d'immersion des échantillons. À cette fin, des échantillons de gant ont été laissés en immersion dans un solvant correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 pendant une semaine. Puis une goutte du liquide de gonflement a été déposée sur une lame de microscope qui a été laissée sous hotte le temps que le solvant s'évapore. Le résidu ainsi obtenu a ensuite été analysé. La Figure 33 présente le spectre FT-IR obtenu dans le cas du néoprène immergé dans l'EG pendant 7 jours. La majeure partie des pics peuvent être associés à des liaisons présentes dans le solvant EG, par exemple C-O à 3342 et à 1029 cm^{-1} et C-H à 2935 cm^{-1} . Par contre, le pic

à 754 cm^{-1} est caractéristique des liaisons N-H. Il pourrait indiquer la présence dans la solution de gonflement du néoprène d'une amine, par exemple le diaminodiphénylméthane, qui est utilisé comme agent de vulcanisation lors de la fabrication du néoprène (Wallace, 2008) ou une phénylènediamine utilisée comme antioxydant (Mellström et coll., 2005). De son côté, le pic vers 1600 cm^{-1} est associé au chlore, qui est présent dans le monomère du néoprène, le chloroprène.

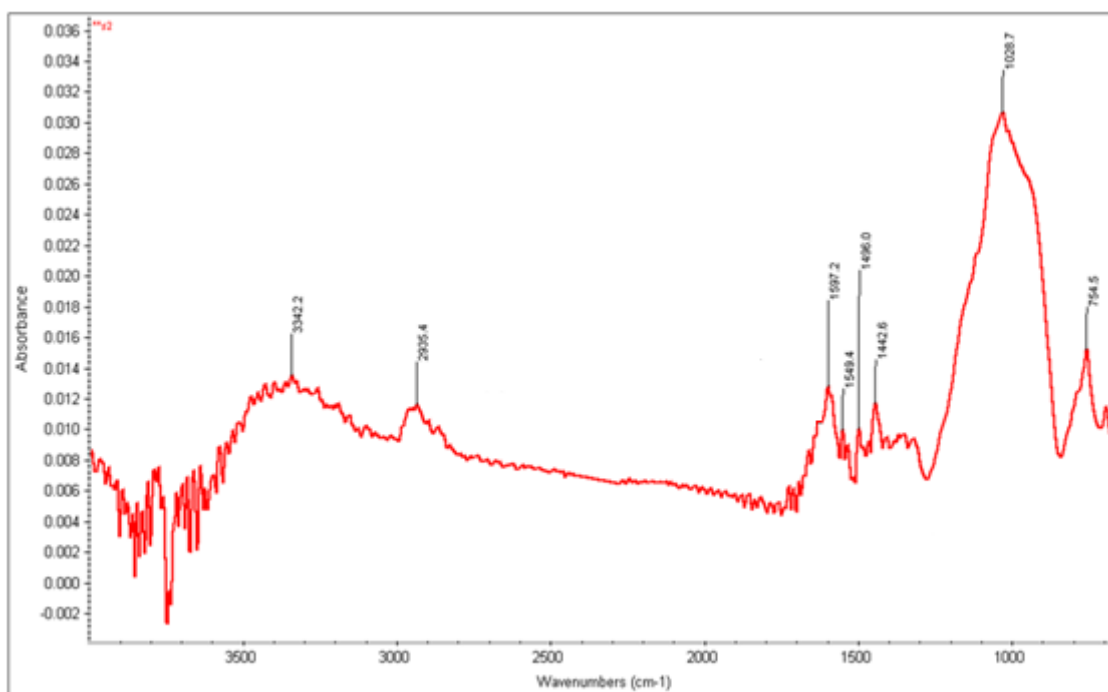


Figure 33 – Spectre FT-IR correspondant aux résidus de gonflement du néoprène dans l'EG pendant 7 jours

Le résultat de l'analyse par EDS de ces mêmes résidus de gonflement du néoprène dans l'EG pendant 7 jours est présenté à la Figure 34. On observe la présence de pics associés au zinc, au calcium, au chlore, au soufre, à l'aluminium, au magnésium, au sodium, à l'oxygène et au carbone. Le zinc et le magnésium sont utilisés sous forme d'oxydes comme agents de vulcanisation pour la fabrication du néoprène tandis que le calcium et l'aluminium entrent dans la composition de charges de renfort (DuPont Dow Elastomers, 2004). De son côté, le soufre est un accélérateur de vulcanisation. Le bicarbonate de sodium fait également partie des ingrédients potentiels dans la fabrication du néoprène.

Ces analyses de la composition des résidus de gonflement des matériaux de gant par les solvants utilisés comme liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 indiquent donc qu'en parallèle avec la diffusion des solvants dans l'élastomère mise en évidence par les mesures de prise de masse et d'allongement, l'immersion des gants dans les solutions colloïdales de TiO_2 provoque aussi une extraction d'espèces chimiques, additifs, charges de renfort et molécules de monomère non polymérisées, de la matrice polymère. Cette extraction peut mener à une modification de la composition et des propriétés physiques et mécaniques de la membrane (Nohilé, 2010), et affecter ses performances en termes de résistance à la pénétration des NPs.

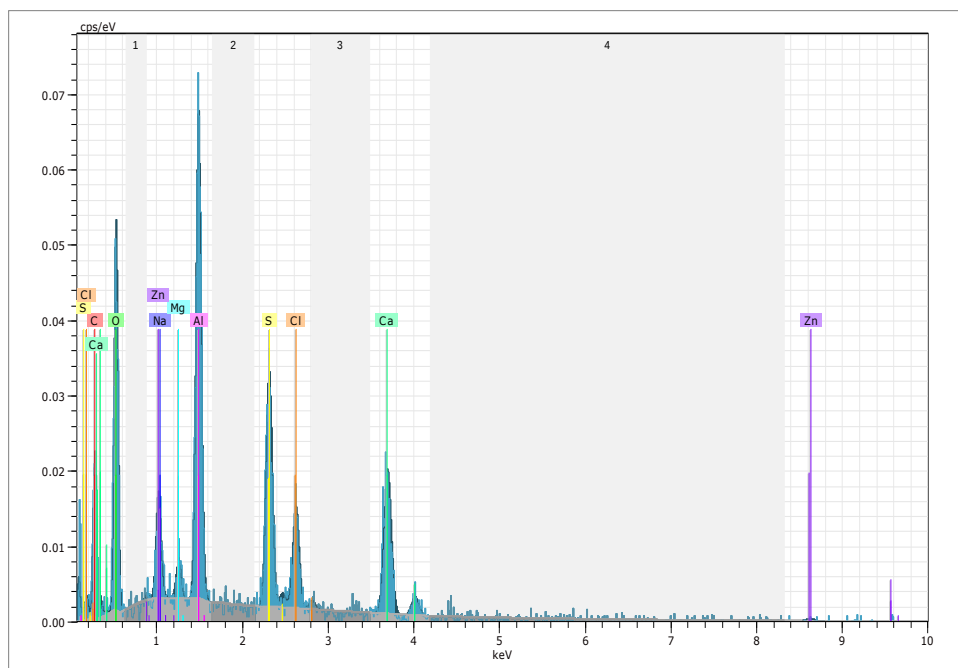


Figure 34 – Spectre EDS de l'analyse des résidus de gonflement du néoprène dans l'EG pendant 7 jours

4.4.2 Effet sur le comportement mécanique dynamique

Afin d'étudier l'effet du contact avec les solutions colloïdales de TiO_2 sur le comportement mécanique dynamique des matériaux de gants, des tests ont été réalisés avec le dispositif expérimental en exposant simultanément les échantillons à ces solutions et à des déformations dynamiques biaxiales de 50% (une déformation toutes les 5 minutes) pendant une durée totale de 7 heures. Les performances mécaniques résiduelles des matériaux ont été évaluées à intervalle régulier à partir des données de force-déplacement enregistrées par le système d'acquisition durant le test par le biais du calcul du travail correspondant à une déformation de 50% appliquée sur l'échantillon. Les résultats obtenus ont été comparés avec les données correspondant à l'application des déformations mécaniques seules. La Figure 35 montre les résultats obtenus pour le nitrile avec exposition à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau.

La condition correspondant à une exposition simultanée à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau et aux sollicitations mécaniques dynamiques présente les mêmes caractéristiques que dans le cas de l'application de déformations dynamiques seules, c'est-à-dire qu'il se produit d'abord une faible diminution du travail, puis une augmentation de celui-ci, due à une rigidification du matériau et finalement une diminution des performances mécaniques du matériau. La même similarité de comportement a aussi été observée pour les autres matériaux. Le contact avec la solution colloïdale, et plus particulièrement son liquide porteur, ne semble donc pas affecter la nature des mécanismes en jeu lors de l'endommagement progressif des matériaux de gants par application des déformations dynamiques. L'augmentation du travail relatif observée dans le cas du contact du nitrile avec la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau pourrait éventuellement être

due à un effet de renfort mécanique produit par les nanoparticules ayant diffusé dans la membrane. Cette hypothèse devra être vérifiée par une étude plus approfondie du phénomène.

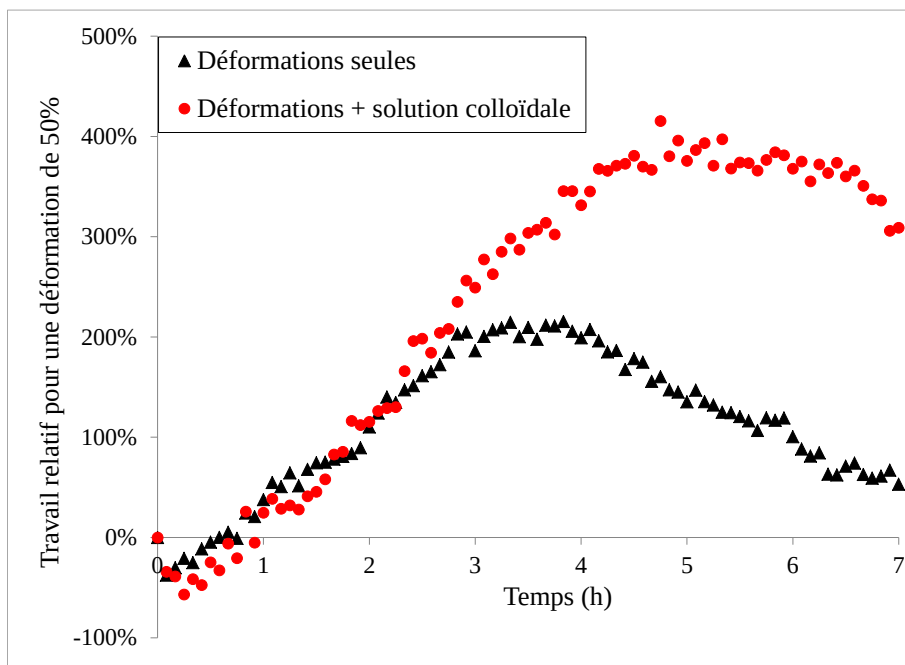


Figure 35 – Variation relative du travail correspondant à une déformation biaxiale de 50% d'échantillons de nitrile en fonction de la durée d'exposition aux sollicitations mécaniques biaxiales (une déformation toutes les 5 minutes) combinées ou non à un contact avec la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau

4.5 Caractérisation de l'effet des déformations et des supports liquides des nanoparticules sur l'état de surface des gants

Une analyse a été réalisée afin d'observer l'effet des déformations dynamiques et du contact avec les liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 sur l'état de surface des gants, en particulier au niveau des imperfections identifiées pour chacun des matériaux (voir Section 4.2.2). Ces observations ont été faites sur les faces externes et internes des échantillons de gants par MEB après que ceux-ci aient été soumis à des déformations mécaniques dynamiques (une déformation de 50% avec la sonde de déformation biaxiale toutes les 5 minutes) et/ou mis en contact au niveau de la surface externe avec les solvants correspondants aux liquides porteurs des trois solutions colloïdales de TiO_2 . Ces tests ont été réalisés en utilisant le montage développé dans le cadre du projet et pour des durées variables.

La Figure 36 compare les surfaces d'échantillons de gant en nitrile neuf et après 7 heures de déformations. Une modification importante de l'état de surface entre les deux conditions est observable. En particulier, la quantité, le diamètre et la profondeur des pores semblent avoir augmenté après 7 heures de déformations. Ceci peut indiquer une fragilisation de la membrane suite aux sollicitations mécaniques dynamiques. Un plus grand nombre de NPs peuvent également s'accumuler dans ces imperfections plus nombreuses et plus profondes.

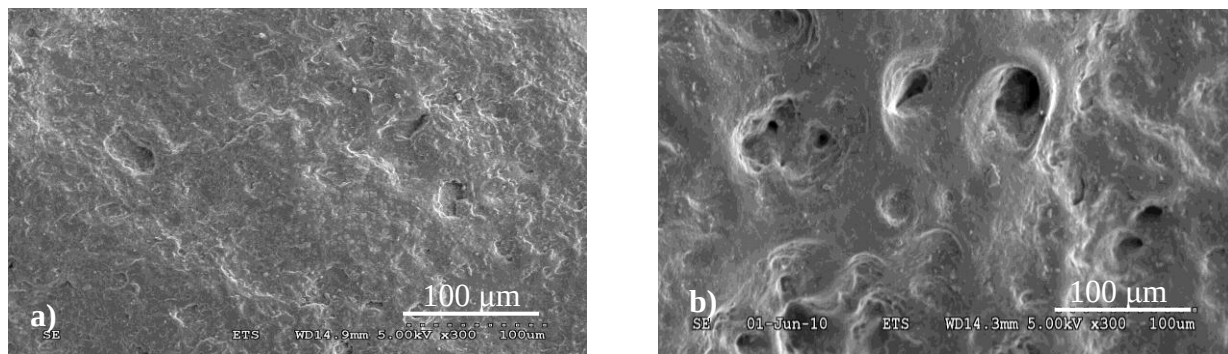


Figure 36 - Images MEB de la surface externe des gants en nitrile: a) neuf, b) après 7 heures de déformations biaxiales

Afin de quantifier l'effet de ces conditions sur l'état de surface des gants, une analyse des clichés a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ en considérant l'aire des imperfections caractéristiques à chaque matériau : les pores pour le nitrile, les fissures pour le néoprène, les particules affleurantes pour le latex et les plaquettes pour le butyle (voir Section 4.2.2). La Figure 37 montre la variation de l'aire des imperfections en fonction de la durée des déformations dynamiques biaxiales pour le nitrile et le néoprène (surface externe). Une faible tendance croissante avec la durée de la sollicitation peut être observée. Dans le cas du nitrile, un saut brusque entre 5 et 7 heures peut éventuellement être associé à l'atteinte d'un seuil critique d'endommagement de la membrane.

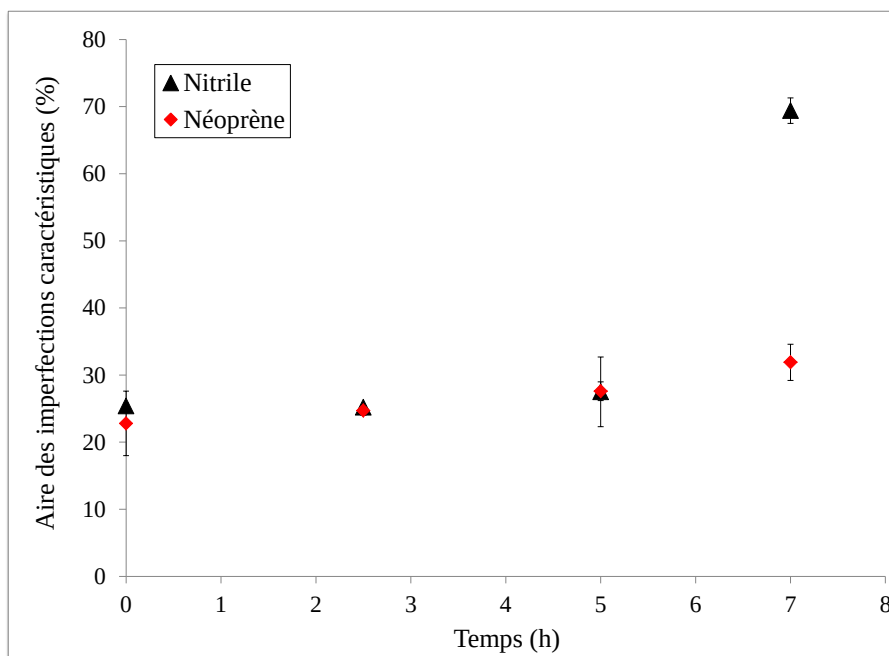


Figure 37 – Variation de l'aire des imperfections du nitrile et du néoprène (surface externe) en fonction de la durée des déformations dynamiques biaxiales

La compilation des résultats de l'analyse réalisée sur la surface externe des quatre matériaux de gants suite au contact pendant 7 heures avec le PG, aux déformations dynamiques biaxiales pendant 7 heures et à l'application simultanée des deux conditions (gants déformés en contact

avec le PG dans la chambre d'exposition) est présentée à la Figure 38. À la fois les déformations mécaniques et le contact avec le solvant apparaissent affecter fortement la surface externe des gants en latex, et dans une moindre mesure celle des gants en butyle. Par contre, dans le cas des deux autres matériaux, seules les déformations mécaniques semblent augmenter l'aire des imperfections, avec un effet plus important observé pour le nitrile que pour le néoprène. Une tendance similaire a été observée avec l'EG utilisé comme solvant.

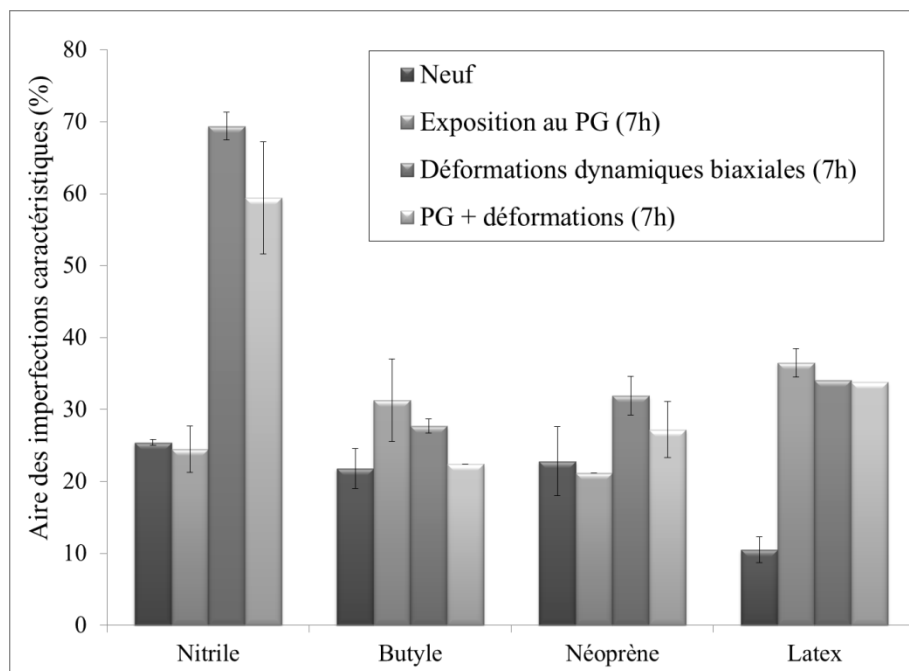


Figure 38 – Effets d’une exposition de 7h au PG, à des déformations dynamiques biaxiales et à la combinaison des deux sur l’aire des imperfections des gants en nitrile, butyle, néoprène et latex (surface externe)

En ce qui concerne l’effet des déformations sur la surface externe des gants, un phénomène d’abrasion causé par le frottement de la surface de la sonde de déformation sur celle de l’échantillon contribue possiblement aux modifications de l’état de surface observées. Cette hypothèse est appuyée par la réduction systématique de l’aire des imperfections lorsque les déformations mécaniques sont combinées avec l’exposition au PG, celui-ci pouvant jouer un rôle d’agent lubrifiant. Ce phénomène d’abrasion pourrait éventuellement être amplifié en présence des NPs. En effet, les particules de TiO_2 , qui sont beaucoup plus dures que les élastomères, peuvent agir comme poudre abrasive.

Dans le cas du contact avec les solvants correspondant aux liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 , aucune corrélation entre l’effet produit sur les imperfections de surface et le gonflement ne peut être observée. Ceci peut indiquer soit que les deux phénomènes ne sont pas liés, ou que l’effet du gonflement sur les imperfections de surface se traduit de manière différente selon les matériaux.

La même analyse de l’effet sur les quatre matériaux de gants du contact pendant 7 heures avec le PG, de l’application de déformations dynamiques biaxiales pendant 7 heures et de l’application

simultanée des deux conditions (solvant + déformations pendant 7 heures) a également été réalisée au niveau de la surface interne des échantillons, c'est-à-dire sur le côté opposé à la surface exposée. Une comparaison entre les résultats obtenus pour les surfaces internes (Figure 39) et pour les surfaces externes (Figure 38) montre que les effets produits sur la surface interne sont beaucoup plus faibles que ceux produits sur la surface externe de l'échantillon qui est directement en contact avec la sonde de déformation et/ou le solvant. Dans le cas des gants en nitrile et en néoprène, les différences entre les conditions au niveau de la surface interne sont à l'intérieur de l'incertitude de mesure. Par contre, pour le latex, des variations marquées par rapport à la condition « neuf » sont observées à la fois par contact avec le solvant, par application des déformations et par effet combiné. Il s'agit de la même tendance enregistrée au niveau de la surface externe. Ceci indique donc que, pour le latex, les conséquences des sollicitations chimiques et mécaniques appliquées sur la surface externe s'observent jusque sur la surface interne, démontrant l'importance de l'effet produit. Finalement, dans le cas du butyle, des vérifications et analyses supplémentaires devront être réalisées pour tenter d'expliquer les résultats obtenus quant à l'impact des sollicitations subies sur la surface interne.

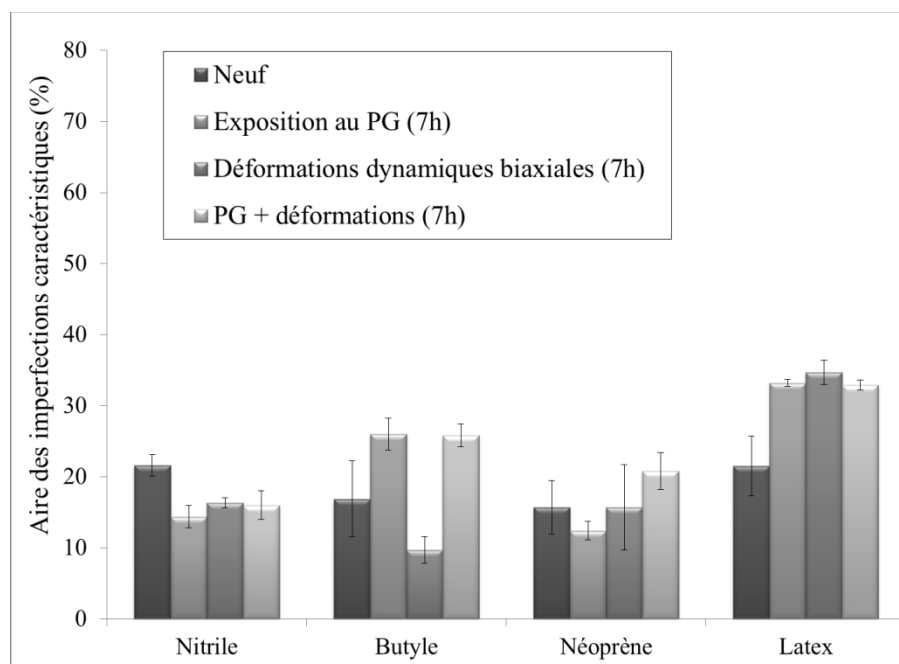


Figure 39 - Effets d'une exposition de 7h au PG, à des déformations dynamiques biaxiales et à la combinaison des deux sur l'aire des imperfections des gants en nitrile, butyle, néoprène et latex (surface interne)

4.6 Caractérisation de l'effet des sollicitations environnementales sur les matériaux des gants

Afin de déterminer l'influence possible des sollicitations environnementales correspondant au microclimat présent dans les gants de protection sur la résistance à la pénétration des NPs de ceux-ci, des mesures ont été réalisées pour caractériser l'effet de la température et de l'immersion dans des solutions physiologiques simulant la sueur sur les matériaux des gants.

4.6.1 Effet de la température sur le comportement mécanique des matériaux des gants

Afin d'évaluer l'effet de la température sur le comportement mécanique des gants, des mesures en traction uniaxiale ont été réalisées à 40 °C et les résultats comparés avec les propriétés déterminées à température ambiante (voir Section 4.2.3). Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Étant données la hauteur limitée du four de la machine d'essai et la très grande extensibilité des matériaux de gants, seules les valeurs de module ont pu être déterminées suite aux tests à 40 °C.

Tableau 9 – Comparaison des valeurs de module sécant à 100% du nitrile, du latex, du néoprène et du butyle mesurés à 25 et à 40 °C

	Direction	Module sécant à 100% (MPa)	
		25 °C	40 °C
Nitrile	Transverse	1,9 ± 0,1	2,8 ± 0,4
	Longitudinale	1,9 ± 0,2	3,3 ± 0,3
Latex	Transverse	0,86 ± 0,23	3,2 ± 0,3
	Longitudinale	0,88 ± 0,02	2,7 ± 0,3
Néoprène	Transverse	1,2 ± 0,3	1,16 ± 0,03
	Longitudinale	1,1 ± 0,3	1,17 ± 0,03
Butyle	Transverse	0,8 ± 0,2	1,00 ± 0,07
	Longitudinale	0,8 ± 0,4	1,10 ± 0,05

Pour tous les matériaux sauf le néoprène, une augmentation plus ou moins importante du module est obtenue par passage de 25 à 40 °C. Cette rigidification à 40 °C des matériaux de gants en nitrile, en latex et dans une moindre mesure en butyle peut être attribuée à la nature entropique de l'élasticité dans les élastomères. En effet, la force qui lie les extrémités des chaînes est proportionnelle à la température et une augmentation de celle-ci génère une contraction du matériau (McCrum et coll., 1997). Dans le cas du néoprène, aucune différence au niveau du module pour les mesures réalisées à 25 et à 40 °C n'a été observée.

4.6.2 Gonflement des matériaux des gants dans les solutions physiologiques

Des mesures d'allongement ont été effectuées avec des échantillons rectangulaires des quatre matériaux de gants découpés selon la direction transverse et immergés dans des solutions de composition simulant la sueur (pH de 4 et de 6). La Figure 40 présente les résultats obtenus pour le nitrile. À titre de comparaison, les valeurs d'allongement mesurées suite à une immersion des échantillons dans l'eau ultra pure (pH 6,3) sont incluses à la Figure 40. Dans les trois cas, un

allongement marqué du nitrile est mesuré, ce qui indique un phénomène de gonflement, c'est à dire une diffusion du solvant dans l'élastomère. Une concordance parfaite entre les valeurs obtenues pour la solution physiologique de pH 6 et l'eau ultra pure est observée. Les résultats pour la solution physiologique de pH 4 sont très légèrement plus bas. Le contact des gants avec la sueur générée au niveau de la peau dans le gant semble donc pouvoir provoquer un effet sur le nitrile, même sur des périodes relativement limitées (inférieures à deux heures). Ce gonflement du nitrile peut possiblement affecter le comportement du matériau lors d'une interaction avec des NPs. Des mesures de pénétration des NPs impliquant la présence d'une solution physiologique en contact avec l'échantillon de gant sont donc nécessaires dans le cas du nitrile.

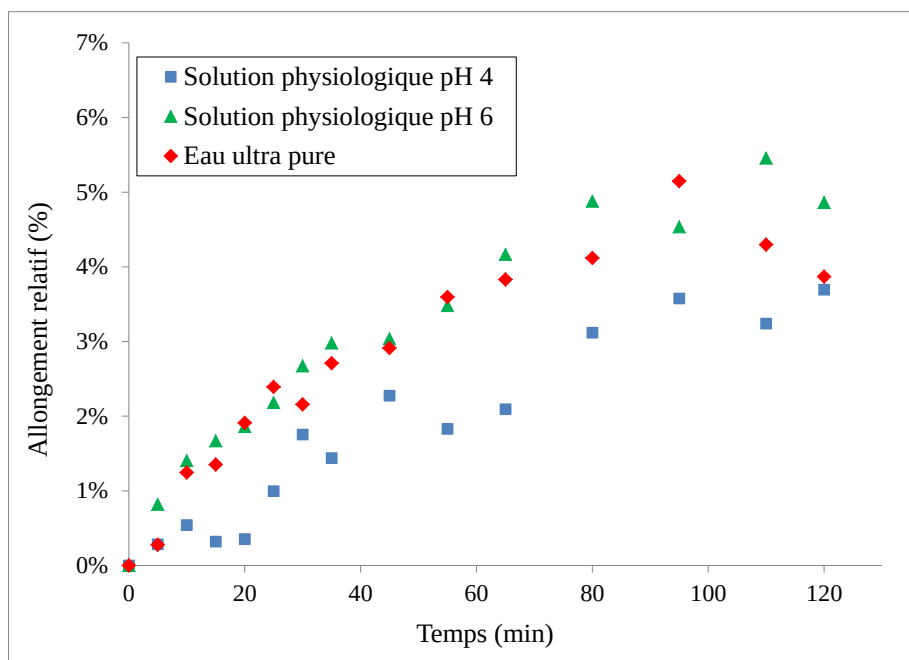


Figure 40 – Variation de l'allongement relatif du nitrile en fonction du temps d'immersion dans des solutions physiologiques de pH 4 et pH6 et dans l'eau ultra pure

Dans le cas du latex, un phénomène de gonflement a également été observé. Dans ce cas, les valeurs mesurées pour les deux solutions physiologiques et l'eau ultra pure sont différentes. Finalement, aucun allongement du néoprène ou du butyle dans les solutions physiologiques n'a été observé sur une période de deux heures.

4.7 Mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux des gants

Quelques résultats préliminaires de mesure de la pénétration des NPs de TiO_2 à travers les quatre matériaux de gant ont été obtenus à l'aide du dispositif expérimental décrit dans la section 3.2 et du protocole d'échantillonnage présenté dans la section 3.4. Ces mesures ont impliqué à la fois des NPs en poudre et sous forme de solutions colloïdales. Des sollicitations mécaniques ont été appliquées aux échantillons à l'aide de la sonde conique-sphérique (sonde C), qui permet de

simuler les déformations biaxiales subies par les gants, par exemple au niveau des articulations et du creux de la main. Ces déformations biaxiales ont été exercées de manière dynamique, une déformation de 50% (correspondant à un déplacement de la sonde de 30 mm) étant générée toutes les 5 minutes. Cette valeur de 50% pour la déformation appliquée correspond à 60% des taux de déformation maximaux mesurés au niveau du dos de la main sur des gants jetables en nitrile (Vu-Khanh et coll., 2011). Des travaux ultérieurs devront être menés pour déterminer les niveaux de déformation subis par les gants au niveau de la paume. Ces expériences ont été réalisées sur des durées variables allant jusqu'à 7 heures. Les techniques de caractérisation incluent l'ICP-MS, le NTA, le MET et l'AFM.

Pour chaque condition, un blanc a été produit et analysé en accord avec le protocole d'échantillonnage développé. Au cas où l'analyse de ce blanc révélait la possibilité de la présence de NPs résiduelles dans la chambre d'échantillonnage avant le début de l'expérience, le test n'était pas considéré comme valide et le résultat de l'analyse de la solution d'échantillonnage correspondante écarté. Un certain nombre de tests de validation destinés à s'assurer que les NPs éventuellement détectées dans la solution d'échantillonnage étaient bien issues d'un passage à travers l'échantillon de gant ont également été réalisés.

4.7.1 Résultats obtenus pour la poudre de TiO_2

Deux séries de tests mettant en jeu les quatre matériaux de gants, les NPs de TiO_2 en poudre et des déformations dynamiques biaxiales de 50% allant jusqu'à 7 heures ont été produites et mesurées par ICP-MS en utilisant une solution d'échantillonnage acide. Dans le cas de la deuxième série, un joint supplémentaire a été ajouté au-dessus de l'échantillon. Ce joint circulaire plat de 2 cm de large en butyle a été conçu pour s'assurer que les NPs ne puissent profiter des quatre trous percés dans l'échantillon pour les vis de fixation de la cellule pour passer de la chambre d'exposition à la chambre d'échantillonnage. Les résultats sont présentés à la Figure 41 pour le nitrile et pour le butyle. Le point à l'origine correspond à la moyenne des valeurs des blancs mesurés pour la série. Il est possible d'observer à la fois pour le nitrile et pour le butyle une large différence entre les deux séries de données. Cette différence a été attribuée à la présence du joint additionnel dans la série 2. Ceci indique donc que les mesures de la série 1 étaient affectées par un problème de joint défectueux entre les chambres d'exposition et d'échantillonnage. Ce joint additionnel a été utilisé de manière systématique pour toutes les séries de mesure subséquentes.

Afin de s'assurer que les concentrations de titane détectées dans les solutions d'échantillonnage étaient bien liées à un passage de NPs entre les chambres d'exposition et d'échantillonnage, les résultats de mesure par ICP-MS correspondant à la série 2 de tests et combinant poudre de TiO_2 et déformations biaxiales dynamiques ont été comparés à des tests réalisés en l'absence de NPs dans la chambre d'exposition mais avec le même niveau de déformations appliquées aux échantillons. Les résultats pour le nitrile et le butyle sont présentés à la Figure 42.

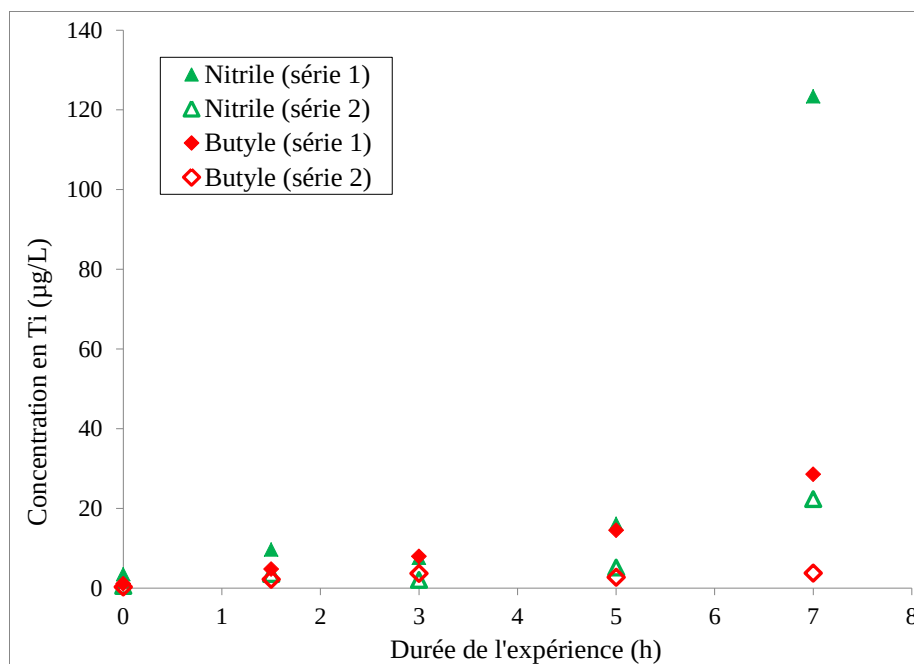


Figure 41 - Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d'échantillonnage en fonction de la durée de l'expérience pour le nitrile et le butyle exposés simultanément à de la poudre de TiO_2 et à des sollicitations dynamiques biaxiales : comparaison de deux séries de tests

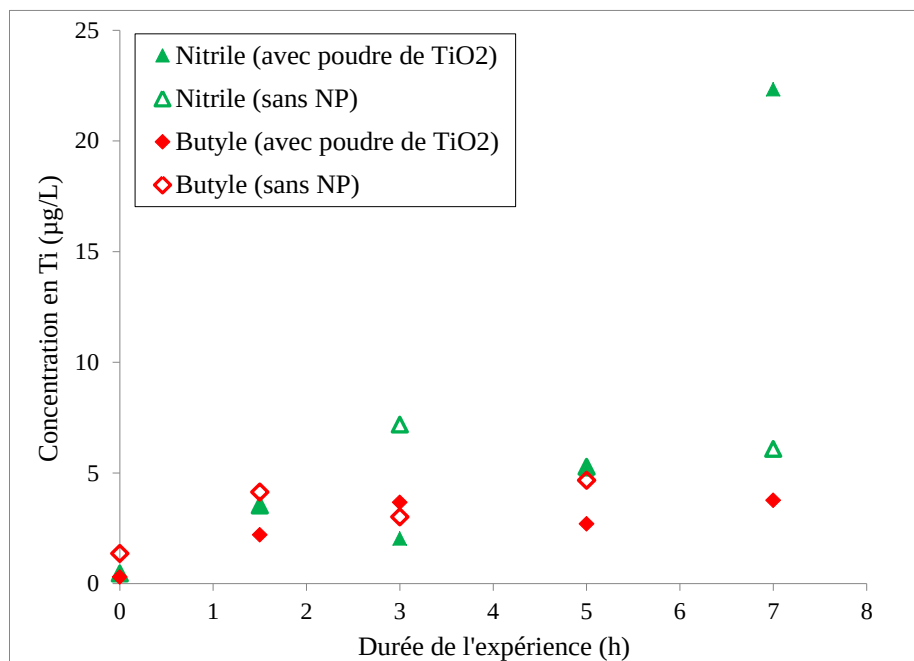


Figure 42 – Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d'échantillonnage en fonction de la durée de l'expérience pour le nitrile et le butyle exposés ou non à de la poudre de TiO_2 en plus des sollicitations dynamiques biaxiales

Sur la Figure 42, il ne semble pas exister de différence marquée entre les mesures avec et sans NPs dans le cas du butyle. Il apparaît donc que le matériau de gant en butyle est imperméable aux NPs de TiO_2 en poudre utilisées, même après application de déformations dynamiques biaxiales de 50% pendant 7 heures. Ce résultat, qui devra être confirmé par d'autres mesures, est très important étant donné que le butyle est le matériau de choix pour les gants de boîte à gants, qui sont utilisées pour manipuler les NPs en minimisant les risques d'exposition. Cette absence de pénétration par le TiO_2 en poudre, si elle se confirme, peut possiblement être attribuée à la bonne résistance du butyle au passage des gaz auxquels les NPs peuvent être associées en raison de leur petite taille.

Par contre, dans le cas du nitrile, la valeur correspondant à 7 heures de déformations est largement plus élevée en présence des NPs (Figure 42). Ceci semble donc indiquer une possibilité de passage de la poudre de TiO_2 à travers les gants en nitrile après exposition à des déformations dynamiques biaxiales de 50% pendant des durées supérieures à 5 heures. En dessous de 5 heures, aucune différence marquée entre les conditions avec et sans NPs ne peut être observée. Cette modification brutale de la résistance du nitrile au passage des NPs entre 5 heures et 7 heures de déformations dynamiques biaxiales peut être éventuellement associée à l'augmentation importante de l'aire des imperfections sur la surface externe des gants observée entre 5 et 7 heures de déformations (voir Figure 37). Cette tendance avait également été observée au niveau des résultats de la série 1 (Figure 41), où se combinait donc une pénétration de NPs à travers le gant en nitrile et par le joint défectueux.

En ce qui concerne le néoprène, des valeurs plus élevées pour la condition avec NPs que pour celle sans NPs ont été observées pour 5 et 7 heures de déformations dynamiques biaxiales. Ces résultats, qui doivent être confirmés, semblent indiquer un possible passage de la poudre de TiO_2 à travers les gants en néoprène lorsque ceux-ci ont été soumis à des déformations dynamiques biaxiales de 50% pendant plus de trois heures à une fréquence d'une déformation toutes les 5 minutes. Ce résultat est préoccupant étant donné que certaines boîtes à gants sont équipées de gants en néoprène. Finalement, dans le cas du latex, aucune conclusion ne peut être tirée quant à la possibilité du passage de la poudre de TiO_2 en raison de l'existence de plusieurs points aberrants dans les résultats des mesures.

Des solutions d'échantillonnage dans l'eau ultra pure correspondant à la série 1, c'est-à-dire en l'absence du joint plat additionnel, avaient également été produites pour analyse par NTA. La présence d'une concentration en NPs plus élevée dans les solutions d'échantillonnage que dans les blancs correspondants est observable dans les résultats présentés dans le Tableau 10. Aucune valeur n'est indiquée pour le nitrile en raison d'un problème de contamination de la chambre d'échantillonnage indiqué par une valeur de NPs très élevée dans le blanc. Même si ces données ne peuvent être exploitées étant donné le problème de joint défectueux mis en évidence par les analyses par ICP-MS (voir Figure 41), le fait que des NPs de TiO_2 aient pu être détectées dans les solutions d'échantillonnage par cette technique indique son potentiel d'application pour la méthode développée pour la mesure du passage des NPs à travers les matériaux de gants. Il est cependant à noter que cette technique ne discrimine pas en fonction de la nature des NPs mesurées.

Quelques observations au MET d'échantillons préparés par centrifugation de solutions d'échantillonnage dans l'eau pure et dans le méthanol ont également été réalisées. Aucune NP

n'a été identifiée sur les clichés. Cependant, aucune conclusion ne peut être tirée sur l'applicabilité de cette technique à la méthode de mesure développée. En effet, en raison d'un problème d'étiquetage, il n'a pas été possible d'établir la correspondance entre les observations faites au MET et celles réalisées avec les autres techniques.

Tableau 10 – Valeurs de concentration en NPs mesurées par NTA dans le blanc et la solution d'échantillonnage pour le latex, le néoprène et le butyle exposés simultanément à de la poudre de TiO₂ et à des sollicitations dynamiques biaxiales pendant 7 heures (résultats obtenus pour la série 1, avec joint défectueux)

Matériau	Concentration en NPs (10 ⁸ /ml)	
	Blanc	Solution d'échantillonnage
Latex	1,50	2,52
Néoprène	1,16	2,44
Butyle	0,69	2,73

Finalement, des échantillons correspondant à des tests de 7 heures avec déformations dynamiques biaxiales (50%) et poudre de TiO₂ ont été préparés par centrifugation sur des substrats en mica des solutions d'échantillonnage dans l'eau pure et analysés par AFM. La Figure 43 présente le résultat correspondant à une expérience menée avec un échantillon de gant en nitrile. La présence de NPs réparties de manière homogène sur la surface de mica peut être observée. Par comparaison, les échantillons correspondant aux blancs ne montraient pas de présence importante de NPs. Ce résultat indiquant un passage possible de NPs de poudre de TiO₂ à travers les gants en nitrile après application de déformations dynamiques de 50% pendant 7 heures est en accord avec les données issues des analyses des solutions d'échantillonnage par ICP-MS (voir Figure 42).

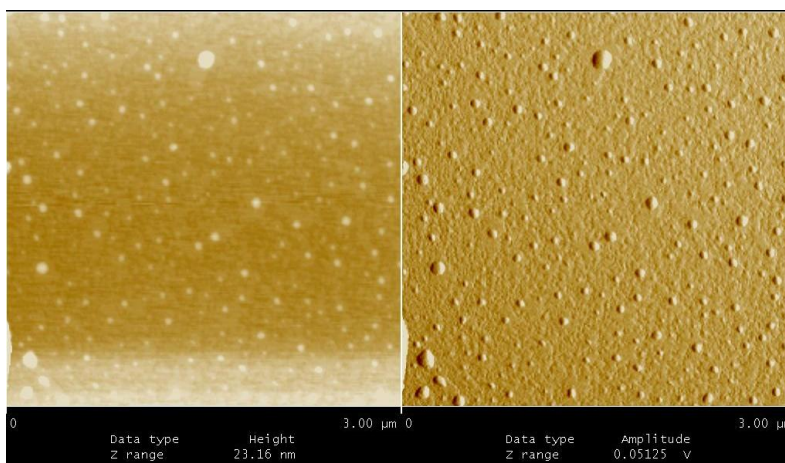


Figure 43 – Image AFM à une échelle de 3 μm d'une solution d'échantillonnage dans l'eau pure centrifugée sur un substrat de mica correspondant à un échantillon de nitrile soumis pendant 7 heures à des déformations dynamiques biaxiales (50%) et à de la poudre de TiO₂

La Figure 44 présente une image à plus fort grossissement du même échantillon que celui de la Figure 43. On y observe que les NPs visibles sur le substrat de mica semblent avoir un diamètre d'environ 70 nm. Cette valeur est inférieure au diamètre moyen des particules de TiO_2 mesuré sur la poudre telle que reçue du manufacturier. Ceci peut éventuellement être relié à l'effet de désagglomération de la poudre qui semble être observé lorsque les déformations mécaniques exercées sur les gants s'accompagnent d'une pression appliquée sur les NPs (voir Figure 24).

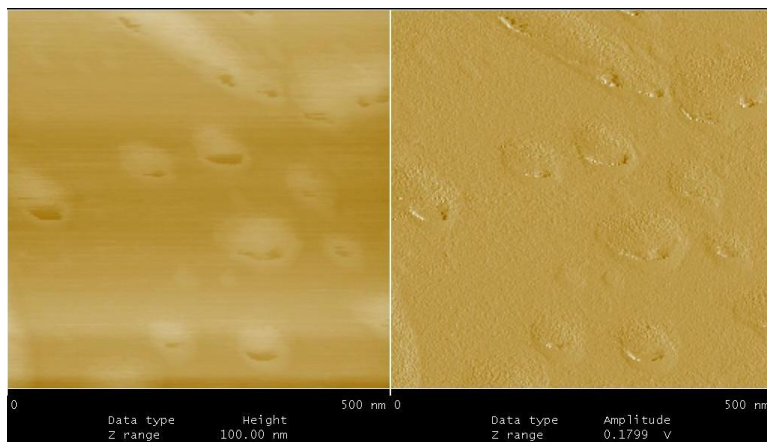


Figure 44 – Image AFM à une échelle de 500 nm d'une solution d'échantillonnage dans l'eau pure centrifugée sur un substrat de mica correspondant à un échantillon de nitrile soumis pendant 7 heures à des déformations dynamiques biaxiales (50%) et à de la poudre de TiO_2

Des tests de mesure du passage des NPs en poudre à travers les matériaux de gants ont également été menés en l'absence de déformation et les solutions d'échantillonnage analysées par ICP-MS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11. Les concentrations en titane mesurées dans les solutions d'échantillonnage en l'absence de déformation appliquée à l'échantillon sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en absence de NPs (6 $\mu\text{g/L}$ en moyenne pour les données obtenues avec application de déformations pendant 7 h). Ceci indique qu'aucun passage de poudre de TiO_2 ne semble se produire à travers les matériaux de gants lorsque ceux-ci ne sont pas soumis à des déformations. Ce résultat peut être attribué à l'état aggloméré des NPs dans la poudre de TiO_2 , leur diamètre moyen se situant plutôt à l'échelle micrométrique (voir Figure 15).

Tableau 11 - Valeurs de concentration en titane mesurées par ICP-MS dans la solution d'échantillonnage pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle exposés à de la poudre de TiO_2 sans déformation de l'échantillon pendant 7 heures

	Concentration en Ti ($\mu\text{g/L}$)
Nitrile	2,07
Latex	3,37
Néoprène	6,89
Butyle	2,97

4.7.2 Résultats obtenus pour les solutions colloïdales de TiO_2

Quelques tests de mesure du passage de NPs de TiO_2 en solution colloïdale à travers les matériaux de gants ont été réalisés avec la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau. Les valeurs de concentration en titane dans les solutions d'échantillonnage après une durée d'exposition de 7 heures sans déformation de l'échantillon ont été mesurées par ICP-MS et sont présentées dans le Tableau 12. Il est possible d'observer que ces valeurs sont systématiquement plus élevées que ce qui avait été mesuré, également sans déformation, avec la poudre de TiO_2 (Tableau 11). Même si des mesures à des temps d'exposition intermédiaires devront être effectuées afin de compléter les résultats, les données du Tableau 12 semblent indiquer un possible passage de NPs à travers les matériaux de gants après une exposition de 7 heures sans déformation des échantillons à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau.

Tableau 12 - Valeurs de concentration en titane mesurées par ICP-MS dans la solution d'échantillonnage pour le nitrile, le latex, le néoprène et le butyle exposés à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau sans déformation de l'échantillon pendant 7 heures

	Concentration en Ti ($\mu\text{g/L}$)
Nitrile	7,62
Latex	5,91
Néoprène	54,1
Butyle	10,39

Des tests ont également été réalisés en combinant l'exposition aux NPs en solution colloïdale et les déformations dynamiques biaxiales appliquées aux échantillons de gants. Les analyses des solutions d'échantillonnage dans l'eau acide ont été menées par ICP-MS. Les résultats sont présentés à la Figure 45 pour le nitrile et le butyle exposés à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau. Pour comparaison, les valeurs de concentration en titane dans les solutions d'échantillonnage pour les gants déformés en l'absence de solution colloïdale sont incluses. Dans le cas du butyle, une petite augmentation de la concentration en titane dans les solutions d'échantillonnage suite à la combinaison de l'exposition à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau et aux déformations dynamiques biaxiales de l'échantillon par rapport à la condition sans solution colloïdale est possiblement observable, mais elle doit être confirmée par d'autres mesures. Dans le cas du nitrile, l'écart est sans équivoque pour 5 et 7 heures de déformation. Des différences importantes ont également été mesurées pour le latex. Ces résultats semblent donc indiquer une possible pénétration de NPs par exposition combinée des matériaux de gants à une solution colloïdale de TiO_2 et à des déformations dynamiques biaxiales.

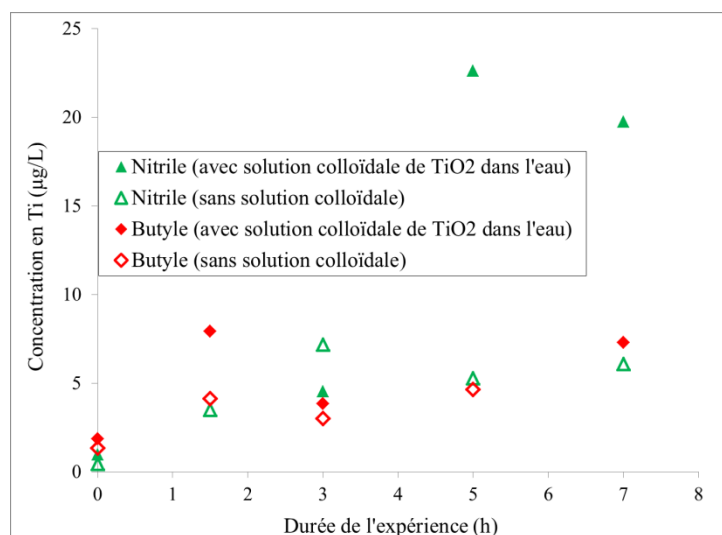


Figure 45 - Mesures par ICP-MS de la quantité de titane dans la solution d'échantillonnage en fonction de la durée de l'expérience pour le nitrile et le butyle exposés ou non à la solution colloïdale de TiO_2 dans l'eau en plus des sollicitations dynamiques biaxiales

5. DISCUSSION

5.1 Choix de la méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants

L'objectif principal de ce projet était de développer une méthode de mesure de la pénétration des NPs à travers les matériaux de gants dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail. À cette fin, un montage expérimental a été conçu, fabriqué et testé avec les NPs et les matériaux de gants sélectionnés pour l'étude.

En ce qui concerne les conditions d'application des NPs, grâce à un choix de matériau adapté au niveau du montage pour éviter les effets d'adsorption des NPs en solution colloïdale et à l'ajout d'un joint plat au-dessus de l'échantillon afin de limiter les risques de passage direct des NPs en poudre de la chambre d'exposition à la chambre d'échantillonnage, il a été montré que le montage peut accommoder les NPs de TiO_2 sous forme de poudre et en solution colloïdale.

Par ailleurs, des expériences ont également été menées en simulant des sollicitations correspondant à des conditions d'utilisation en milieu de travail. En particulier, les sollicitations mécaniques des matériaux de gants ont été générées sous la forme de déformations dynamiques biaxiales de 50% des échantillons à raison d'une déformation toutes les 5 minutes. Ces valeurs de déformation sont pertinentes pour les gants jetables pour lesquels des taux de déformation maximaux de 80% au niveau du dos de la main avaient été mesurés (Vu-Khanh et coll., 2011). Les déformations typiquement subies par les gants de protection plus épais tels que ceux en néoprène ou en butyle sont très probablement plus faibles et pourront donc sans difficulté être appliquées par le montage. D'autres géométries de sonde ont été également fabriquées pour simuler d'autres types de déformations, par exemple la compression, et ont été testées avec des matériaux de gants (Jambou, Rapport de stage, 2009). En ce qui concerne les effets du microclimat, même si aucune expérience impliquant la mesure du passage des NPs à travers les gants n'a encore été réalisée dans ces conditions, le montage est prêt pour recevoir les solutions physiologiques grâce à la présence de son système de trop-plein et à la capacité à contrôler la température au niveau de l'échantillon à des niveaux physiologiques, c'est-à-dire jusqu'à 40 °C (Deltombe, Rapport de stage, 2010).

La configuration concave actuellement utilisée pour l'application simultanée des NPs et des sollicitations mécaniques correspond à certaines situations rencontrées par les gants en milieu de travail, par exemple pour une exposition aux NPs au niveau du creux de la main et des doigts. Il existe d'autres cas où l'application de la déformation par la main se produit sur la face opposée du matériau par rapport à celle exposée aux NPs, soit de manière convexe par rapport à celles-ci. La différence entre ces deux configurations se traduit d'une part par l'application par la sonde de déformation d'une pression sur les NPs, qui peut éventuellement produire une désagglomération de celles-ci par cisaillement. L'influence potentielle de cette pression appliquée sur les NPs sur leur pénétration à travers les gants pourra être vérifiée en comparant les résultats obtenus avec les sondes de déformation A et B (voir Figure 4). L'autre effet possible de la différence entre ces deux configurations est lié à l'état de contrainte sur les deux faces de l'échantillon. En effet, dans la configuration correspondant à l'exposition aux NPs de la face convexe du gant, celle-ci est en tension, donc plus susceptible de subir la formation de fissures dans lesquelles les NPs peuvent se loger, par rapport à la configuration choisie pour les tests, où elle est en compression. Des

analyses plus poussées devront être réalisées pour évaluer l'impact de cette différence de configuration.

La troisième exigence du cahier des charges concernait le système d'échantillonnage. De fait, la chambre d'échantillonnage a été conçue de manière à pouvoir y connecter un analyseur en continu, par exemple un SMPS, ou en recueillir un liquide à l'issue du test, qui peut ensuite être analysé pour y détecter la présence éventuelle des NPs. Une attention particulière a été portée afin de minimiser les risques de faux positifs par passage direct des NPs de la chambre d'exposition à la chambre d'échantillonnage. À cet effet, un système de joints à section rectangulaire et de joints plats positionnés de part et d'autre de l'échantillon a été conçu et son efficacité démontrée expérimentalement (voir Figure 41). Par ailleurs, afin de limiter l'impact d'une contamination de la chambre d'échantillonnage par des NPs résiduelles (par exemple de l'expérience précédente), le protocole d'échantillonnage développé inclut la production systématique d'un blanc pour chaque expérience réalisée, qui correspond à un rinçage ultime de la chambre d'échantillonnage, et son analyse en complément de celle de la solution d'échantillonnage recueillie à l'issue de l'expérience.

Finalement, la sécurité des opérations est assurée par l'usage d'une boîte à gant pour contenir le dispositif expérimental durant son opération ainsi que son assemblage, son démontage et sa décontamination. Cette boîte à gant est munie d'un filtre HEPA qui filtre l'air de sortie de la pompe destinée à maintenir la boîte à gant en légère sous-pression afin d'éviter toute fuite de NPs dans l'air ambiant. Une attention particulière a également été portée à la gestion des déchets contenant des NPs. Ceux-ci sont récupérés et stockés séparément avant d'être collectés par une entreprise spécialisée dans le traitement des déchets dangereux.

Une autre composante majeure de cette méthode de mesure est constituée des techniques de détection des NPs dans la chambre d'échantillonnage. En ce qui concerne le MEB-FEG, l'utilisation combinée des électrons secondaires et rétrodiffusés après dépôt de carbone sur la surface de l'échantillon a permis de discerner de manière satisfaisante les NPs qui auraient pu être confondues avec le relief des gants lors de l'observation de la surface exposée des gants déformés (voir Figure 9). Cette observation est importante puisque, dans le contexte d'une migration possible des NPs vers la surface non exposée des gants, cette technique pourrait être un outil efficace pour confirmer le passage des particules à travers les gants. Il est à noter cependant qu'il n'est pas possible pour le moment d'effectuer d'analyse d'image quantitative automatisée de ces clichés. En effet, les contrastes combinés du relief et des différences de numéro atomique rendent les images difficiles à analyser à l'aide d'un logiciel. Il serait toutefois possible de procéder à une identification manuelle des NPs sur les images pour quantifier leur taille, leur nombre, etc., mais cette approche demanderait beaucoup plus de temps. L'autre difficulté à résoudre pour une observation directe du passage des NPs par analyse par microscopie de la surface non exposée des gants est liée à la nécessité d'éliminer toutes les NPs du côté de la surface exposée afin d'éviter la contamination entre les deux faces de l'échantillon. Des réflexions sont en cours pour tenter de trouver une solution à ce problème.

Comme alternative à l'observation directe de la surface non-exposée des gants, un protocole d'échantillonnage spécifique a été développé. Il est basé sur l'utilisation d'un petit volume de solution d'échantillonnage dans la chambre d'échantillonnage pendant la durée des tests et son analyse à posteriori par différentes techniques. L'applicabilité de plusieurs combinaisons de

formulations de la solution d'échantillonnage et de techniques d'analyse a été investiguée. Des résultats positifs ont été obtenus avec une solution d'échantillonnage à base d'eau ultra pure acidifiée par 1% d'acide nitrique avec analyse par ICP-MS, une solution d'échantillonnage à base d'eau ultra pure avec analyse par NTA et une solution d'échantillonnage à base d'eau ultra pure combinée à une centrifugation sur substrat de mica et analyse par AFM. D'autres techniques d'analyse sont également envisagées, par exemple l'observation au MET de grilles produites par centrifugation et la spectrométrie d'absorption atomique.

L'identification de plusieurs techniques de détection des NPs applicables à la méthode de mesure du passage des NPs à travers les gants de protection développée dans le cadre de ce projet offre de nombreux avantages. Tout d'abord, le fait de ne pas être limité à une seule technique d'analyse augmente le potentiel d'utilisation de la méthode. En effet, les utilisateurs de la méthode de mesure peuvent recourir à la ou aux techniques qui leur sont le plus facilement accessibles. Par ailleurs, la possibilité de combiner les résultats fournis par plusieurs techniques permet de pallier à leurs limites respectives, par exemple l'absence de capacité discriminative du NTA et de l'AFM concernant la nature des NPs observées et l'absence d'information obtenue de l'ICP-MS sur la structure fine des NPs présentes dans la solution d'échantillonnage. Finalement, étant donnée la complexité de la manipulation et de la détection des NPs et l'impact potentiel de résultats positifs concernant le passage de NPs à travers les gants, une possibilité de confirmation des résultats par plusieurs techniques d'analyse augmente le niveau de fiabilité de la méthode et la garantie de la qualité des conclusions.

Il est à noter cependant que les résultats obtenus grâce aux techniques identifiées restent relativement préliminaires et que d'autres travaux sont nécessaires, entre autres pour établir leur taux d'efficacité. Par exemple, au niveau de l'ICP-MS, il serait important de quantifier la concentration de titane détecté par rapport à la concentration de NPs de TiO_2 présentes en solution pour évaluer la pertinence de soumettre les échantillons de solutions à un traitement de digestion des NPs de TiO_2 .

Une autre question qui reste à étudier au niveau des techniques de détection des NPs concerne leur applicabilité à la configuration simulant le microclimat dans le gant, dans laquelle une solution physiologique est en contact avec la surface interne de l'échantillon. En effet, il sera nécessaire de vérifier que les produits chimiques utilisés pour la formulation de ces solutions physiologiques n'interfèrent pas avec les techniques d'analyse et/ou les traitements de préparation des échantillons.

Finalement, toujours en ce qui concerne les techniques de détection des NPs dans la chambre d'échantillonnage, les travaux ont été menés jusqu'à présent avec du dioxyde de titane en raison de l'importance de son utilisation dans les applications industrielles et commerciales. Des mesures similaires devront être conduites avec d'autres types de NPs également très présentes et potentiellement biologiquement actives, par exemple les nanotubes de carbone. Un travail devra donc être mené pour évaluer l'applicabilité à ces autres NPs des techniques de détection déjà identifiées et éventuellement en proposer d'autres plus adaptées aux différents types de NPs.

Un dernier aspect concerne le choix de la méthode de mesure en ce qui a trait à l'importance de l'application des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail. Il s'agit en particulier des conditions d'application des NPs, en poudre et en solution colloïdale, et des sollicitations

mécaniques et environnementales subies par les gants. En ce qui concerne les NPs, même si les résultats obtenus dans le cadre de ce projet sont trop préliminaires pour tirer des conclusions quantitatives sur l'effet de la présence des liquides porteurs des solutions colloïdales de NPs sur les mécanismes et la cinétique de transport de celles-ci à travers les gants, il apparaît néanmoins très clairement que ces liquides porteurs ont un impact important sur les élastomères concernés et que les mesures de validation de l'efficacité de protection des gants contre les NPs doivent être réalisées à la fois avec les NPs en poudre et avec celles en solution colloïdale dans les différents types de liquides porteurs utilisés.

Au niveau de l'effet des sollicitations mécaniques appliquées aux matériaux de gants, les résultats obtenus démontrent de manière claire l'importance de ces déformations sur le passage des NPs. Le programme de sollicitations mécaniques utilisé dans le cadre des mesures de passage des NPs à travers les gants réalisées dans ce projet consiste en des déformations dynamiques biaxiales de 50%, à raison d'une déformation toutes les 5 minutes, en appliquant simultanément une force de pression sur les NPs. Le niveau de déformation choisi correspond à 60% du taux de déformation maximal mesuré pour des gants jetables au niveau du dos de la main (Vu-Khanh et coll., 2011). Les valeurs pertinentes pour des gants plus épais comme ceux en néoprène et en butyle peuvent éventuellement être un peu plus faibles et devront être déterminées. D'autres types de sollicitations mécaniques peuvent également être présents, par exemple la compression qui correspond à l'application d'une force de préhension. Une sonde et un plateau de support pour l'échantillon ont été conçus à cet effet. Des sondes cylindriques avec et sans rebord sont également disponibles pour étudier l'impact de la compression appliquée sur les NPs en combinaison avec la déformation de l'échantillon.

Finalement, en ce qui concerne l'effet du microclimat présent dans les gants, des mesures préliminaires ont montré qu'à la fois la température et le contact des matériaux de gants avec les solutions physiologiques affectent ceux-ci de manière différente et, dans certains cas, de manière relativement importante. Par exemple, une rigidification du nitrile, du latex et, dans une moindre mesure, du butyle, a été mesurée à 40 °C. Un phénomène de gonflement du nitrile et du latex dans les solutions physiologiques aux différentes valeurs de pH a également été observé. Ceci indique donc l'importance de prendre en compte l'effet du microclimat présent dans les gants lors des mesures de validation de l'efficacité de protection des gants contre les NPs.

5.2 Pénétration des nanoparticules en poudre à travers les matériaux des gants

Quelques mesures du passage des NPs de TiO_2 en poudre à travers les quatre modèles de gants sélectionnés pour le projet ont été réalisées. Elles doivent évidemment être reproduites et validées pour être confirmées. Cependant elles permettent quand même de tirer quelques conclusions préliminaires.

En ce qui concerne l'exposition des gants aux NPs en poudre sans application de sollicitation mécanique, il semble qu'aucun passage de NPs à travers les matériaux de gants ne se produise (Tableau 11). Ceci peut possiblement être attribué à l'état fortement aggloméré des NPs dans la poudre de TiO_2 , qui se présentent plutôt sous la forme d'agrégats et d'agglomérats de taille moyenne autour de 200 nm que de NPs individuelles (Figure 15).

Par contre, tel que mis en évidence par les mesures de la concentration en titane dans la solution d'échantillonnage par ICP-MS (Figure 42) et par les observations à l'AFM d'échantillons centrifugés sur des substrats en mica (Figure 43), lorsque les gants sont déformés de manière dynamique, une pénétration des NPs en poudre à travers la membrane peut éventuellement se produire au bout d'un certain temps, en particulier dans le cas des gants minces comme les gants jetables en nitrile. Ce résultat peut éventuellement être lié à l'endommagement de la membrane élastomère suite aux déformations mécaniques répétées mis en évidence au niveau de la surface des échantillons (voir section 4.5) et dans les mesures des performances mécaniques résiduelles (voir section 4.3.1). Il peut aussi être attribué en partie à la réduction de la taille des particules de poudre de TiO_2 qui semble se produire lorsque les déformations mécaniques exercées sur les gants s'accompagnent d'une pression appliquée sur les NPs (Figure 24).

Dans le cas du butyle, l'absence de passage de NPs à travers les gants mesurée peut éventuellement être associée à la bonne imperméabilité de ce matériau aux gaz (Jin et coll., 2010). En effet, en raison de leur très petite taille, le comportement des NPs a été assimilé par certains à celui des molécules de gaz (Balazy et coll., 2004; Schneider, 2007).

5.3 Pénétration des nanoparticules en solution colloïdale à travers les matériaux des gants

Des mesures préliminaires du passage des NPs de TiO_2 en solution colloïdale dans l'eau à travers les quatre modèles de gants sélectionnés pour le projet ont été réalisées. Un passage possible des NPs a été mesuré, en particulier lorsque des déformations dynamiques biaxiales sont appliquées aux échantillons. Ce résultat peut possiblement être associé aux effets importants des liquides porteurs des NPs observés sur les matériaux de gants, à la fois en terme de gonflement (section 4.4.1), sur leur comportement mécanique (section 4.4.2) et sur leur état de surface (section 4.5).

En particulier, un gonflement important et se produisant pour des temps d'immersion courts a été mesuré pour le nitrile, le latex et le néoprène dans les trois solutions colloïdales de TiO_2 . Ce gonflement est la manifestation de la diffusion du liquide porteur des NPs dans l'élastomère. Ce solvant qui diffuse peut éventuellement entraîner avec lui les NPs de la solution colloïdale à travers la membrane et favoriser ainsi leur passage à travers les gants.

Les autres phénomènes possiblement mis en évidence lors du gonflement des matériaux de gants par les liquides porteurs des solutions colloïdales de TiO_2 sont une extraction d'additifs solubles tels que les plastifiants et les particules de renforts (voir Figure 33 et Figure 34) et une dégradation à long terme de la structure chimique du matériau (Figure 31). Ces processus peuvent éventuellement interagir aussi avec le mécanisme de pénétration des NPs à travers les gants.

5.4 Applicabilité de la méthode à d'autres types de recherches

La méthode qui a été développée dans le cadre de ce projet visait les gants de protection. Elle a donc été conçue pour pouvoir mettre en œuvre des niveaux de déformation relativement

importants tels que ceux subis par les gants au niveau des articulations (Vu-Khanh et coll., 2011). Les techniques de détection des NPs dans la chambre d'échantillonnage ont également été sélectionnées en tenant compte du caractère non-poreux de ces membranes en élastomère, c'est-à-dire avec des concentrations de NPs très faibles.

Cependant, cette méthode peut également se révéler utile pour l'étude de la pénétration des NPs à travers les textiles utilisés dans les vêtements de protection. Des travaux préliminaires ont d'ailleurs été réalisés dans ce domaine à l'aide du dispositif expérimental développé dans le cadre de ce projet (Testori, Rapport de stage, 2011). Plus précisément, du tricot de coton, du tissu de blouse en coton/polyester et de la membrane en non-tissé à base de polyoléfin (ProShield®) ont été soumis à une exposition combinée à des NPs de TiO_2 en poudre et à des déformations mécaniques dynamiques de niveau adapté au type de matériau. En raison des niveaux plus élevés de passage de NPs attendus à travers ces matériaux, la détection du titane dans les solutions d'échantillonnage a été faite par spectrométrie d'absorption atomique.

Ceci indique donc le potentiel important de la méthode de mesure de pénétration des NPs développée dans le cadre de ce projet pour les matériaux de protection utilisés en santé et en sécurité du travail. Elle peut également trouver une application dans d'autres domaines où la pénétration des NPs à travers des membranes poreuses ou non-poreuses est pertinente, par exemple pour l'emballage, l'entreposage et le transport des NPs.

6. CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

Ce projet a porté sur le développement d'une méthode de mesure de la pénétration des NPs à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail. Il avait également comme objectif secondaire d'obtenir des données préliminaires sur l'efficacité de protection de gants de protection contre des NPs.

La méthode proposée comprend un dispositif expérimental permettant d'exposer les échantillons de gants à des NPs en poudre et en solution colloïdale tout en les soumettant simultanément à des sollicitations mécaniques, statiques ou dynamiques, et à des conditions simulant la présence d'un microclimat dans le gant. Ce dispositif est connecté à un système de contrôle et d'acquisition de données. Pour compléter la méthode, un protocole d'échantillonnage a été développé et une série de techniques de détection des NPs sélectionnées. Cette méthode de mesure a été utilisée pour la réalisation de tests mettant en jeu quatre modèles de gants de protection d'épaisseurs différentes en nitrile, latex, néoprène et butyle et des NPs commerciales de TiO_2 en poudre et en solutions colloïdales. Les expériences ont également permis d'explorer les capacités du dispositif en termes de sollicitations mécaniques.

Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant l'efficacité de protection contre les NPs des quatre modèles de gants étudiés. Dans le cas des NPs de TiO_2 en poudre, une pénétration à travers les gants en nitrile semble se produire au bout de 7 heures de déformations dynamiques biaxiales. Elle peut possiblement être associée à un processus d'endommagement de la membrane par les sollicitations mécaniques, ainsi qu'à une réduction éventuelle de l'état d'agglomération des NPs dans la poudre. Le butyle semble de son côté être imperméable au passage des NPs de TiO_2 en poudre dans les conditions appliquées. Il est à noter qu'aucune pénétration des NPs en poudre à travers l'ensemble des matériaux des gants n'a été mesurée lorsqu'aucune déformation n'est appliquée.

Dans le cas des NPs en solution colloïdale commerciale, une possibilité de pénétration à travers les gants a été mesurée, en particulier lorsque les échantillons sont soumis à une déformation dynamique biaxiale. Celle-ci peut possiblement être attribuée au gonflement important produit par les liquides porteurs des solutions colloïdales sur tous les matériaux de gants sauf le butyle. Une modification du comportement mécanique et de l'état de surface des matériaux de gants suite au contact avec ces solvants a également été mesurée, avec des conséquences potentielles sur la résistance des gants à la pénétration des NPs.

Ces résultats montrent donc l'intérêt des travaux réalisés et l'importance de poursuivre les recherches dans ce domaine. En effet, de très nombreuses questions restent posées et les conclusions préliminaires de ce rapport, quant à la possibilité éventuelle d'un passage de NPs à travers les gants de protection, devront faire l'objet de validations et être étendues aux autres types de déformations mécaniques et de configurations (avec et sans pression sur les NPs), à l'effet des sollicitations environnementales, à d'autres types de NPs, à d'autres types de gants, etc. En particulier, des mesures devront être réalisées dans des configurations et avec des valeurs des paramètres expérimentaux permettant de simuler le mieux les différentes situations rencontrées en milieu de travail. Par ailleurs, il sera important d'évaluer l'influence des caractéristiques des NPs, en particulier leur nature chimique, leur facteur de forme, leur propension à l'agglomération et leurs propriétés physiques et mécaniques, sur leur capacité à

traverser les gants de protection. Certaines modifications au montage sont également envisagées pour permettre éventuellement l'utilisation d'autres techniques de détection, par exemple l'emploi d'un polymère conducteur pour les pièces du dispositif expérimental afin de réduire les problèmes d'électricité statique et rendre possible la détection des NPs à l'aide d'un SMPS, et pour améliorer sa fiabilité, entre autre à l'aide d'un actuateur électrique unique à la place des deux vérins pneumatiques actuels.

Ce projet a également montré que le MEB-FEG permet d'observer les NPs à la surface exposée des gants et peut donc possiblement être utilisé pour mettre en évidence des NPs ayant migré à travers les gants. Cependant, les images acquises à l'aide de cette technique ne se prêtent pas à l'analyse d'image quantitative, qui ne pourrait être possible qu'après identification manuelle des NPs.

Une autre retombée de ce projet a été la mise en place d'une collaboration formelle avec l'équipe du laboratoire de nanochimie et de sécurité des matériaux (LCSN) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) à Grenoble en France. Un projet commun sur l'étude des propriétés barrières des membranes polymères et textiles contre les NPs en milieu liquide est en cours. Il profitera des expertises complémentaires des deux équipes de recherche dans ce domaine, ainsi que des nouvelles connaissances et outils développés dans le cadre de ce projet.

Finalement, même si les résultats obtenus sur l'efficacité de protection des gants contre les NPs sont encore très préliminaires, les possibilités de passage de NPs à travers les gants que ces résultats semblent indiquer amènent à recommander la prudence en ce qui concerne le choix et les conditions d'utilisation des gants de protection en cas d'exposition possible aux NPs. En particulier, au vu de l'impact important des sollicitations mécaniques sur les gants, il est souhaitable de remplacer ceux-ci à intervalles réguliers, en particulier dans le cas des gants les plus minces. De la même façon, dans le cas d'un contact avec des NPs en solution colloïdale, les gants devraient être changés rapidement. Une poursuite des travaux est nécessaire pour permettre de donner des indications plus précises sur les niveaux de protection offerts et sur les conditions d'utilisation sécuritaire des gants en cas d'exposition aux NPs.

BIBLIOGRAPHIE

- Afsset (2006). Les nanomatériaux - effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort, France.
- Afsset (2008). Les nanomatériaux : Sécurité au travail. Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort, France.
- Afsset (2010). Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement. Groupe de travail Nanomatériaux - exposition du consommateur et de l'environnement, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort, France. Saisine 2008/005.
- Ahn, K. and M. J. Ellenbecker (2006). « Dermal and respiratory protection in handling nanomaterials at the center for high-rate nanomanufacturing (CHN) ». AIHce Conference. Chicago, IL.
- Amoabediny, G. H., Naderi, A., Malakootikhah, J., Koohi, M. K., Mortazavi, S. A., Naderi, M., Rashedi, H. (2009). « Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles », Journal of Physics: Conference Series 170(1), p. 012037.
- ASTM (2002). Standard Test Method for vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension, American Society for Testing and Materials. ASTM D 412-98, p. 44-57.
- Balazy, A., Podgórski, A., Gradon, L. (2004). « Filtration of nanosized aerosol particles in fibrous filters. I - experimental results », Journal of Aerosol Science 35(Supplement 2), p. 967-980.
- Bard, D., Mark, D., Mohlmann, C. (2009). « Current standardisation for nanotechnology », Journal of Physics: Conference Series 170(1), p. 012036.
- Beaupré, L.A., Salehi, F., Zayed, J., Plamondon, P., L'Espérance, G. (2004). « Physical and Chemical Characterization of Mn Phosphate/Sulfate Mixture Used in an Inhalation Toxicology Study », Inhalation Toxicology, 16(4), p. 231-244.
- Bloch, D. (2006). « Exposition aux nanoparticules », CEA Grenoble, Service de santé au travail.
- BSI (2007). « Nanotechnologies - Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials », British Standards Institution. PD 6699-2:2007.
- Burlett, D. J. (2004). « Thermal techniques to study complex elastomer/filler systems », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 75(2), p. 531-544.
- Carr, R. (2007). « Direct visualisation and analysis of nanoparticles using a new laser-based, single particle tracking system », NTNE2007 - NanoTechnology Northern Europe (Congress and Exhibition), 27-29th March, Helsinki, Finland.
- CEN (1998). « Reference test method for release of nickel from product intended to come in direct and prolonged contact with the skin », European Committee for Standardisation, Brussels. EN 1811.
- CEST (2006). « Éthique et nanotechnologies: se donner les moyens d'agir », AVIS, Commission de l'éthique de la science et de la technologie.
- Dalla Via, R. (2008). « Overview of ISO TC 229 Nanotechnology standardization activities in the field of health, safety and the environment », INNO 2008. Montréal.
- De Kee, D., Chan Man Fong, C.F., Pintauro, P., Hinestroza, J., Yuan, G., Burczyk, A. (2000). « Effect of temperature and elongation on the liquid diffusion and permeation characteristics of

- natural rubber, nitrile rubber, and bromobutyl rubber », *Journal of Applied Polymer Science* 78(6), p. 1250-1255.
- Deltombe, F. (2010). « Étude de la pénétration des nanoparticules à travers les gants de protections », Rapport de stage, École de technologie supérieure.
- Dolez, P. I., Bodila, N., Lara, J., Truchon, G. (2010a). « Personal protective equipment against nanoparticles », *International Journal of Nanotechnology* 7(1), p. 99-117.
- Dolez, P., Soulati, K., Gauvin, C., Lara, J., Vu-Khanh, T. (2010b). « Document d'information pour la sélection des gants de protection contre les risques mécaniques », RG-649. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail. 65pp.
- Dolez, P., Vinches, L., Wilkinson, K., Plamondon, P., Vu-Khanh, T. (2011). « Development of a test method for protective gloves against nanoparticles in conditions simulating occupational use », *Journal of Physics: Conference Series*, 304: 012066. NanoSafe 2010, Grenoble, France, Nov. 16-18, 2010.
- Domingos, R.F., Tufenkji, N., Wilkinson, K.J. (2009). « Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of natural organic matter », *Environ. Sci. Technol.* 43, p. 1282-1286.
- Domingos, R.F., Peyrot, C., Wilkinson, K.J. (2010). « Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of calcium and phosphate », *Environmental Chemistry*. 7, p. 61–66.
- DuPont Dow Elastomers (2004). « A guide to grades, compounding and processing of neoprene rubber », NPE-H77650-00-D0140.
- Edgren, C. S., R. G. Radwin, Irwin, C.B. (2004). « Grip force vectors for varying handle diameters and hand sizes », *Human Factors* 46(2), p. 244-251.
- Ellenbecker, M. J., Tsai, S.-J. (2010). « Exposure assessment for engineered nanoparticles: A review of the state-of-the-art », NanoSafe 2010, Grenoble, France.
- Furuta, I., Kimura, S.-I., Masamichi I. (2005). « Physical Constants of Rubbery Polymers ». Dans: *Polymer Handbook*. J. Brandrup, E. Immergut, H., E. A. Grulke, A. Abe and D. R. Bloch (Éditeurs), John Wiley & Sons, p. V/1-V/7.
- Giacobbe, F., Minica, L., Geraci, D. (2009). « Nanotechnologies: Risk assessment model », *Journal of Physics: Conference Series* 170(1), p. 012035.
- Golanski, L., Guiot, A., Tardif, F. (2008a). « Are conventional protective devices such as fibrous filter media, respirator cartridges, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols ? », NanoSafe: European Strategy for Nanosafety.
- Golanski, L., Guiot, A., Tardif, F. (2008b). « Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols: fibrous filter media, masks and protective clothing », *Proceedings of the Nanotechnology Conference and Trade Show Nanotech 2008*, NanoScience and Technology Institute (NSTI). Boston, MA, Hune 1-5, 2008.
- Golanski, L., Guoit, A., Tardif, F. (2009a). « Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols: graphite, TiO₂ and Pt », *Journal of Physics: Conference Series* 170.
- Golanski, L., Guiot, A., Rouillon, F., Pocachard, J., Tardif, F. (2009b). « Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols: fibrous filter media, masks, protective clothing, and gloves », *Human and Experimental Toxicology* 28(6-7), p. 353-359.

- Golanski, L., Brouard, C., Motellier, S., Auger, A., Tardif, F. (2010). « Set-up of new measurement methods for polymeric membrane and textile barrier properties against nano-hydrosols », NanoSafe 2010, Grenoble, France.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003). « Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis », Springer, New York, 3rd edition, p. 195-203.
- Hallock, M. F., Greenley, P., DiBerardinis, L., Kallin, D. (2009). « Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity », Journal of Chemical Health & Safety 16(1), p. 16-23.
- Hanley, J. T. (2006). « Aerosol system and swatch testing of chemical protective garments », Elevated Wind Studies International Conference, Arlington, VA, Sept 25-26, 2006.
- Hansen, S. F. (2009). « Regulation and risk assessment of nanomaterials - Too little, too late ? », Department of environmental engineering, Technical University of Denmark. Thèse (Ph. D.), 111 p.
- Harrabi, L., Dolez, P.I., Vu-Khanh, T., Lara, J. (2008). « Evaluation of the flexibility of protective gloves », International Journal of Occupational Safety and Ergonomics 14(1), p. 61-68.
- Hayden, G., Milne, H. C., Patterson, M.J., Nimmo, M.A. (2004). « The reproducibility of closed-pouch sweat collection and thermoregulatory responses to exercise-heat stress », European Journal of Applied Physiology 91(5-6), p. 748-751.
- Hervé-Bazin, B. (2007). « Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail ? », EDP Sciences. 704 p.
- Hofacre, K. C. (2006). « Aerosol penetration of fabric swatches », Elevated Wind Studies International Conference. Arlington, VA, Sept 25-26, 2006.
- Huang, S.-H., Huang, Y.-H., Chen, C. -W., Chang, C. -P. (2007). « Nanoparticle penetration through protective clothing materials », Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan, 29 Aug. - 1st Sept. 2007. p. 290-291.
- ICTA (2007). « International coalition calls for strong oversight of nanotechnology », Ohs online. International Center for Technology. 6 Août 2007.
- ISO (2008). « Nanotechnologies - Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies », Technical report/ISO/TR 12885. International Organization for Standardization.
- Jackson, N., Lopata, A., Elms, T., Wright, P. (2009). « Engineered nanomaterials: Evidence of the effectiveness of workplace controls to prevent exposure », Safe Work Australia. 75 p.
- Jambou, A. (2009). « Conception d'un montage pour tester la pénétration des nanoparticules à travers les gants de protection », Rapport de stage, École de technologie supérieure.
- Jankovic, J. T., Hall, M.A., Zontek, T.L., Hollenbeck, S.M., Ogle, B.R. (2010). « Particle loss in a scanning mobility particle analyzer sampling extension tube », International Journal of Occupational and Environmental Health 16(4). p. 429-433.
- Jin, J., Nguyen, V., Weiqiang, G., Brian, J.E., Douglas, L.G. (2005). « Cross-linked lyotropic liquid crystal-butyl rubber composites: Promising "breathable" barrier materials for chemical protection applications », Chemistry of Materials 17(2), p. 224-226.

- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., Boller, M. (2008). « Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment », *Environmental Pollution* 156, p. 233-239.
- Kaluza, S., Kleine Balderhaar, J., Orthen, B., Honnert, B., Jankowska, E., Pietrowski, P., Rosell, M.G., Tanarro, C., Tejedor, J., Zugasti, A. (2009). « Workplace exposure to nanoparticles », J. Kosk-Bienko (Éditeur). European Agency for Safety and Health at Work.
- Kurabayashi, H., Tamura, K., Machida, I., Kubota, K. (2002). « Inhibiting bacteria and skin pH in hemiplegia: Effects of washing hands with acidic mineral water », *American Journal of Physical Medicine and Rehabilitation* 81(1), p. 40-46.
- Larivière, C., Tremblay, G., Nadeau, S., Harrabi, L., Dolez, P., Vu-Khanh, T., Lara, J. (2010). « Do mechanical tests of glove stiffness provide relevant information relative to their effects on the musculoskeletal system ? A comparison with surface electromyography and psychophysical methods », *Applied Ergonomics* 41, p. 326-334.
- Li, Y., De Kee, D., Chan Man Fong, C.F., Pintauro, P., Burczyk, A. (1999). « Influence of external stress on the barrier properties of rubbers », *Journal of Applied Polymer Science* 74(6), p. 1584-1595.
- Mahé, S. (2009). « Conception d'un montage expérimental pour la mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection », Rapport de stage, École de technologie supérieure.
- Marckmann, G., E. Verron, Gornet, L., Chagnon, G., Charrier, P., Fort, P. (2002). « A theory of network alteration for the Mullins effect », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50(9), p. 2011-2028.
- Maynard, A. (2005). « Nanotechnology and occupational health », EPA, June 13, 2005.
- McCrum, N. G., Buckley, C. P., Bucknall, C. B. (1997). « Principles of Polymer Engineering », New York, Oxford University Press.
- Meiling, T. T., Lohmannsroben, H.-G., Kon, K., Karthaus, O. (2010). « Solvent Effect of the Adsorption of Titanium Dioxide Nanoparticles onto Microporous Polymer Films », *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 8, p. 309-3012.
- Mellstrom, G. A. and A. S. Boman (2005). « Gloves: Types, materials and manufacturing. Protective gloves for occupational use », A. S. Boman, T. Estlander, J. E. Wahlberg and H. I. Maibach (éditeurs). Boca Raton, London, New York, Washington DC, CRC Press. p. 15-28.
- Meyer, J. P., Flenghi, D., Turpin-Legendre, E. (2001). « Force maximale de préhension: Intérêts, méthode de recueil et valeurs de référence », *Archives des maladies professionnelles et de médecine du travail* 62(6), p. 493-522.
- Muller, C., L'Espérance, G., Plamondon, P., Kennedy, G., Zayed, J. (2008). « Characterization of beryllium particles from CAISiFrit », *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 71, p. 1091-1099.
- Mullins, L. (1969). « Softening of rubber by deformation », *Rubber Chemistry and Technology* 42(1), p. 339-362.
- Nanotechnology Workgroup (2007). « Nanotechnology White Paper », Science Policy Council, United States Environmental Protection Agency. EPA 100/B-07/001.

- Nicolay, C. W., Walker, A. L. (2005). « Grip strength and endurance: Influences of anthropometric variation, hand dominance, and gender », *International Journal of Industrial Ergonomics* 35(7), p. 605-618.
- NIOSH (2005). « Strategic plan for NIOSH nanotechnology research - Filling the knowledge gap: Draft », Nanotechnology Research Program, National Institute for Occupational Safety and Health, Center for Disease Control and Prevention.
- NIOSH (2006). « Final Combined Presentations for the October 13, 2006 NPPTL meeting ».
- NNI (2006). « Environmental, health, and safety research needs for engineered nanoscale materials », The National Nanotechnology Initiative, Nanoscale science, engineering, and technology subcommittee, Committee on technology, National science and technology council.
- Noël, A., L'Espérance, G., Cloutier, Y., Plamondon, P., Boucher, J., Philippe, S., Dion, C., Truchon, G., Zayed, J. (soumis-a). « Interests and limitations related to the use of cascade impactors when sampling nano-aerosols - Part I: electron microscopy characterization of TiO₂ nanoparticles », *Journal of Nanoparticle Research*.
- Noël, A., Cloutier, Y., Plamondon, P., L'Espérance, G., Dion, C., Truchon, G., Zayed, J. (soumis-b). « Interests and limitations related to the use of cascade impactors when sampling nano-aerosols - Part II: exploring image analysis methods », *Journal of Nanoparticle Research*.
- Nohilé, C. (2010). « Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle ». Thèse de doctorat. École de technologie supérieure, Montréal. 201 p.
- Nohile, C., Dolez, P.I., Vu-Khanh, T. (2008). « Parameters controlling the swelling of butyl rubber by solvents », *Journal of Applied Polymer Science* 110(6), p. 3926-33.
- NRC (2007). « Progress toward safe nanotechnology in the workplace », Nanotechnology Research Center, CDC - Workplace Safety and Health. DNNS (NIOSH) # 2007-123.
- NTRC (2009). « Progress toward safe nanotechnology in the workplace - Project updates for 2007 and 2008 », NIOSH nanotechnology research center, Department of Health and Human Services - CDCP - NIOSH. #2010-104. 102 p.
- OECD (2010). « Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials - Tour de table at the 7th meeting of the working party on manufactured nanomaterials », Series on the safety of manufactured nanomaterials. Organisation for Economic Co-operation and Development. Paris, France. ENV/JM/MONO(2010)42.
- Ostiguy, C., Roberge, B., Ménard, L., Endo, C. (2008a). « Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse », Études et recherches - Guide technique/R-586. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
- Ostiguy, C., Soucy, B., Lapointe, G., Woods, C., Ménard, L. (2008b). « Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules », Études et recherche/R-558, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité au travail.
- Ostiguy, C., Roberge, B., Woods, C., Soucy, B. (2009). « Les nanoparticules de synthèse - Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST », Études et recherche/R-646, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité au travail. 159 pp.
- Paik, S. Y., Zalk, D.M., Swuste, P. (2008). « Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures », *Annals of Occupational Hygiene* 52(6), p. 419-428.

- Papp, T., Schiffmann, D., Weiss, D., Castranova, V., Vallyathan, V., Rahman, Q. (2008). « Human health implications of nanomaterial exposure », *Nanotoxicology* 2(1), p. 9-27.
- Park, J. H. and D. Kim (2001). « Preparation and characterization of water-swelling natural rubbers », *Journal of Applied Polymer Science* 80(1), p. 115-121.
- PCAST (2010). « Report to the President and Congress on the Third Assessment of the National Nanotechnology Initiative », President's Council of Advisors on Science and Technology, National Nanotechnology Initiative, Executive Office of the President of the United-States. 96 p.
- Perron, G., Desnoyers, J.E., Lara, J. (2002). « Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection », *Études et recherches /Rapport R-305*. Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal. 65 p.
- Prabhakar, R. S., Raharjo, R., Toy, L.G., Lin, H., Freeman, B.D. (2005). « Self-consistent model of concentration and temperature dependence of permeability in rubbery polymers », *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(5), p. 1547-1556.
- Purvis, A. J. and N. T. Cable (2000). « The effects of phase control materials on hand skin temperature with gloves of soccer goalkeepers », *Ergonomics* 43(10), p. 1480-1488.
- Ricaud, M. (2009). « Nanomatériaux - Risques pour la santé & mesures de prévention », Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. ED 6064. 6 p.
- Robichaud, C. O., Uyar, A.E., Darby, M.R., Zucker, L.G., Wiesner, M.R. (2009). « Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO₂ production as a basis for exposure assessment », *Environmental Science and Technology* 43, p. 4227-4233.
- Rodot, M. (2006). « Chemical protective gloves from performances to service time prediction », *Proceedings of the 3rd European Conference on Protective Clothing and Nokobetef* 8, Gdynia, Poland.
- Rouse, J. G., Yang, J., Ryman-Rasmussen, J.P., Barron, A.R., Monteiro-Riviere, N.A. (2007). « Effects of mechanical flexion on the penetration of fullerene amino acid-derivatized peptide nanoparticles through skin », *Nano Letters* 7(1), p. 155-160.
- Ryman-Rasmussen, J. P., Riviere, J.E., Monteiro-Riviere, N.A. (2006). « Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties », *Toxicol. Sci.* 91(1), p. 159-165.
- Santé Canada. « Éthylène glycol : classification relative à la toxicité aiguë, Questions reliées à des substances spécifiques », (consulté le 15 décembre 2010). <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/occup-travail/whmis-simdut/substance-fra.php#a3>.
- Schmid-Wendtner, M. H., Korting, H. C. (2006). « The pH of the skin surface and its impact on the barrier function », *Skin Pharmacology and Physiology* 19(6), p. 296-302.
- Schneider, T. (2007). « Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles », Nordic Council of Ministers. TemaNord 2007. 581 p.
- Schulte, P. A., Salamanca-Buentello, F. (2007). « Ethical and scientific issues of nanotechnology in the workplace », *Environmental Health Perspectives* 115(1). p. 5-12.
- Schulte, P., Geraci, C., Zumwalde, R., Hoover, M., Kuempel, E. (2008). « Occupational Risk Management of Engineered Nanoparticles », *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 5(4), p. 239 - 249.

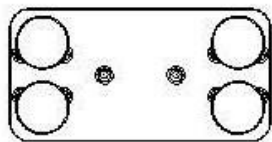
- Shvedova, A. A., Castranova, V., Kisin, E.R., Schwegler-Berry, D., Murray, A.R., Gandelsma, V.Z., Maynard, A., Baron, P. (2003). « Exposure to carbon nanotube material: Assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells », *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A* 66(20), p. 1909-1926.
- Singh, A., Mukherjee, M. (2003). « Swelling dynamics of ultrathin polymer films », *Macromolecules* 36(23), p. 8728-8731.
- Sombatsompop, N. (1998). « Swelling characteristics of some natural rubber based elastomers », *Progress in Rubber and Plastics Technology* 14(4), p. 208-225.
- Sullivan, P. J., Mekjavic, I. B. (1992). « Temperature and humidity within the clothing microenvironment », *Aviation, space, and environmental medicine* 63(3), p. 186-192.
- Testori, N. (2011). « Étude de la pénétration des nanoparticules à travers des textiles de protection utilisés en santé et sécurité au travail », *Rapport de stage, École de technologie supérieure*.
- Truchon, G., Noël, A., Cloutier, Y., Maghni, K., Gautrin, D., Hallé, S., Dufresne, L., Dolez, P., Tardif, R. (2008). « La recherche en nanotoxicologie: Par où commencer ? » *Travail et Santé* 32(2), p. 32-35.
- Van Niftrik, M., Verbist, K. (2010). « Stoffenmanager 1.0: An online control banding tool for the prioritization of risks related to working with manufactured nano objects », *NanoSafe 2010*, Grenoble, France.
- Volynskii, A. L., Grokhovskaya T.Y., Sanchez, A., Lukovkin, G.M., Bakeyev, N.F. (1988). « Mechanism of the migration of a low molecular weight component in the system natural rubber vulcanizate-low molecular weight hydrocarbon », *Polymer Science USSR (English Translation of Vysokomolekulyarnye Soyedineniya Series A)* 30(10), p. 2220-2227.
- Vu-Khanh, T., Dolez, P., Harrabi, L., Lara, J., Laraivière, C., Tremblay, G., Nadeau, S. (2007). « Caractérisation de la souplesse des gants de protection par des méthodes mécaniques et biomécaniques », *Études et recherches /Rapport R-506*. Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal. 90 p.
- Vu-Khanh, T., Dolez, P., Thang Nguyen, C., Gauvin, C., Lara, J. (2011). « Caractérisation de la résistance des gants à la piqûre par les aiguilles - Mise au point d'une méthode d'essai », *Études et recherches / Rapport R-711*. Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal, 123 p.
- Wallace, R. B. (2008). « Wallace/Maxcy-Rosenau-Last Public health and preventive medicine », *McGraw-Hill Professional*.
- Wang, G., Li, M., Chen, X. (1999). « Effects of fillers on mechanical properties of a water-swelling rubber », *Journal of Applied Polymer Science* 72(4), p. 577-584.
- Wang, X., Kalinitchenko, I. (2010). « Principles and performance of the Collision Reaction Interface for the Varian 820-MS », *Advantage Note, Varian*. p. 1-4.
- West, P., Starostina, N. (2006). « AFM capabilities in characterization of particle nanocomposites: From angstroms to microns », *2006 Multifunctional Nanocomposites International Conference, Sep 20-22 2006, American Society of Mechanical Engineers, New York, NY 10016-5990, United States*. 2006, p. 5.
- Wilkinson, K. J., Balnois, E., Leppard, G.G., Buffle, J. (1999). « Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron

- and atomic force microscopy », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155(2-3), p. 287-310.
- Witschger, O., Fabries, J.-F. (2005a). « Particules ultra-fines et santé au travail 2- Sources et caractérisation de l'exposition », Institut National de Recherche et de Sécurité. ND 2228-199-05.
- Witschger, O., Fabries, J.-F. (2005b). « Particules ultra-fines et santé au travail: 1 - Caractéristiques et effets potentiels sur la santé », *Hygiène et sécurité au travail - Cahiers de notes documentaires*, INRS. ND 2227-199-05.
- Xu, P. and J. E. Mark (1993). « Strain-induced crystallization in stretched polyisobutylene elastomers », *Polymer Preprints*, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society 34(2), p. 556.
- Zhang, L. W. and N. A. Monteiro-Riviere (2008). « Assessment of quantum dot penetration into intact, tape-stripped, abraded and flexed rat skin », *Skin Pharmacology and Physiology* 21(3), p. 166-180.

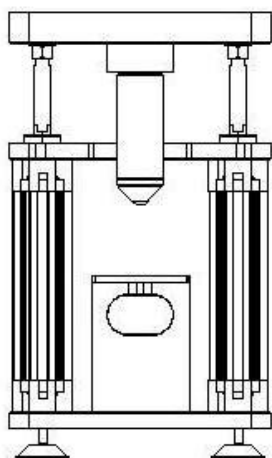
ANNEXE A : DESSINS DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Liste des planches :

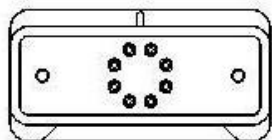
- Vue globale du BancNano
- Plateau inférieur
- Fléau
- Support de la cellule
- Plateau central
- Chambre d'échantillonnage
- Chambre d'exposition
- Bague de la chambre d'exposition
- Tige de la sonde
- Tête plane avec compression (A)
- Tête plane sans compression (B)
- Tête conique-sphérique (C)
- Tête de compression (D)
- Support mesure en compression



Vue de dessous
Echelle : 1:5

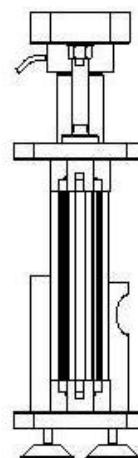


Vue de face
Echelle : 1:5

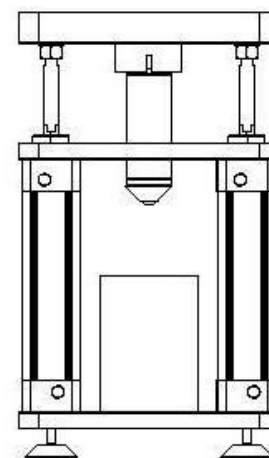


Vue de dessus
Echelle : 1:5

Vue de gauche
Echelle : 1:5

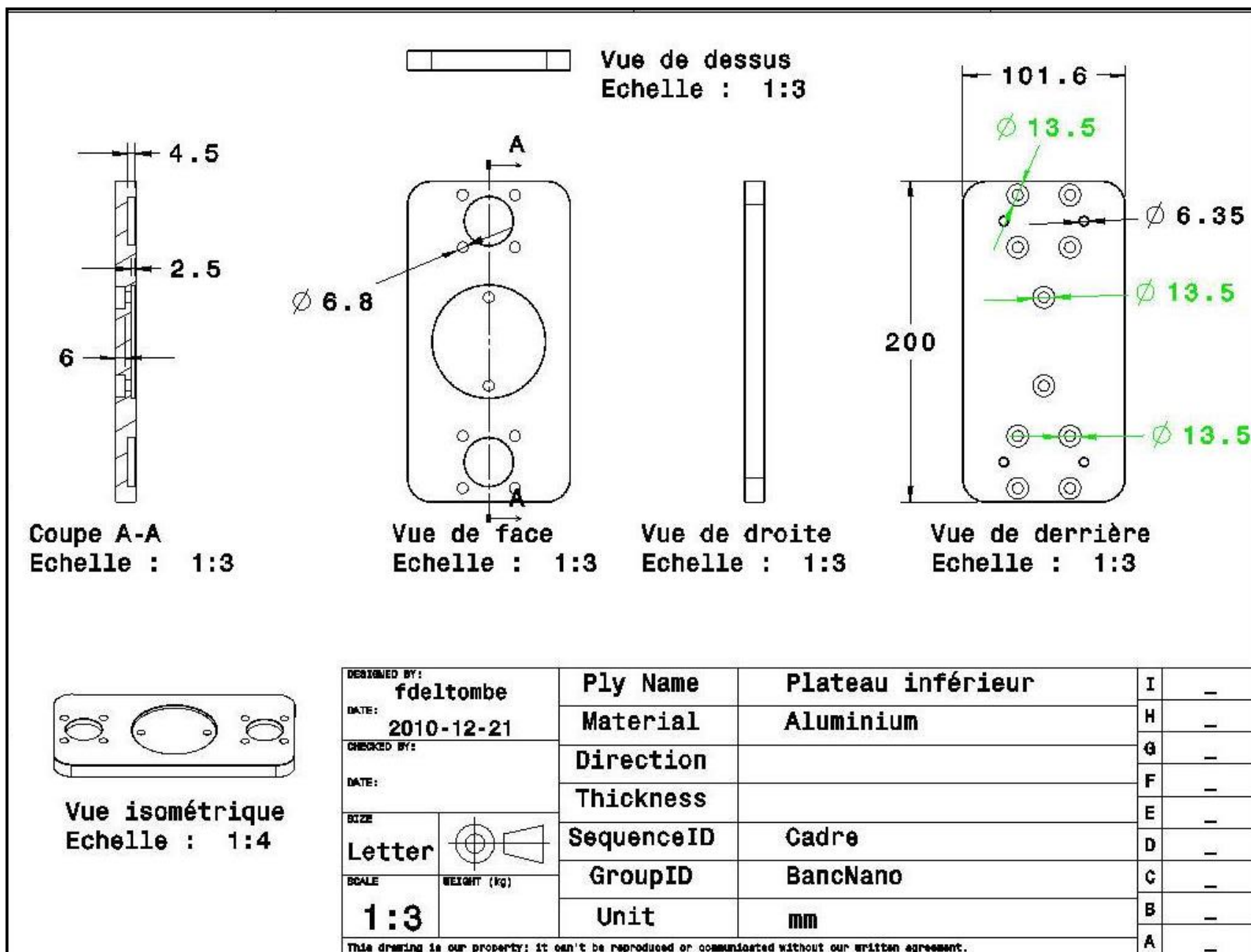


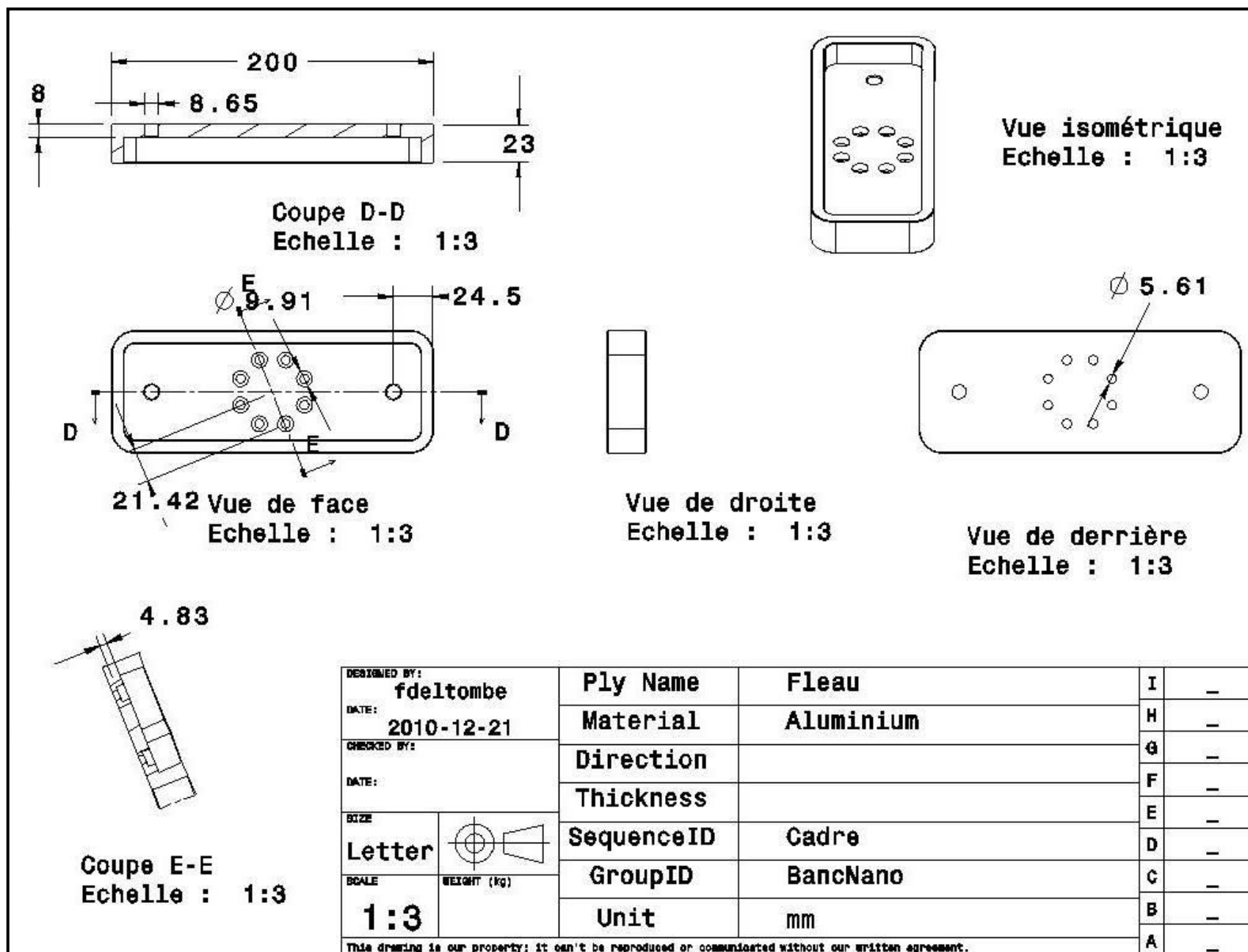
Vue de derrière
Echelle : 1:5

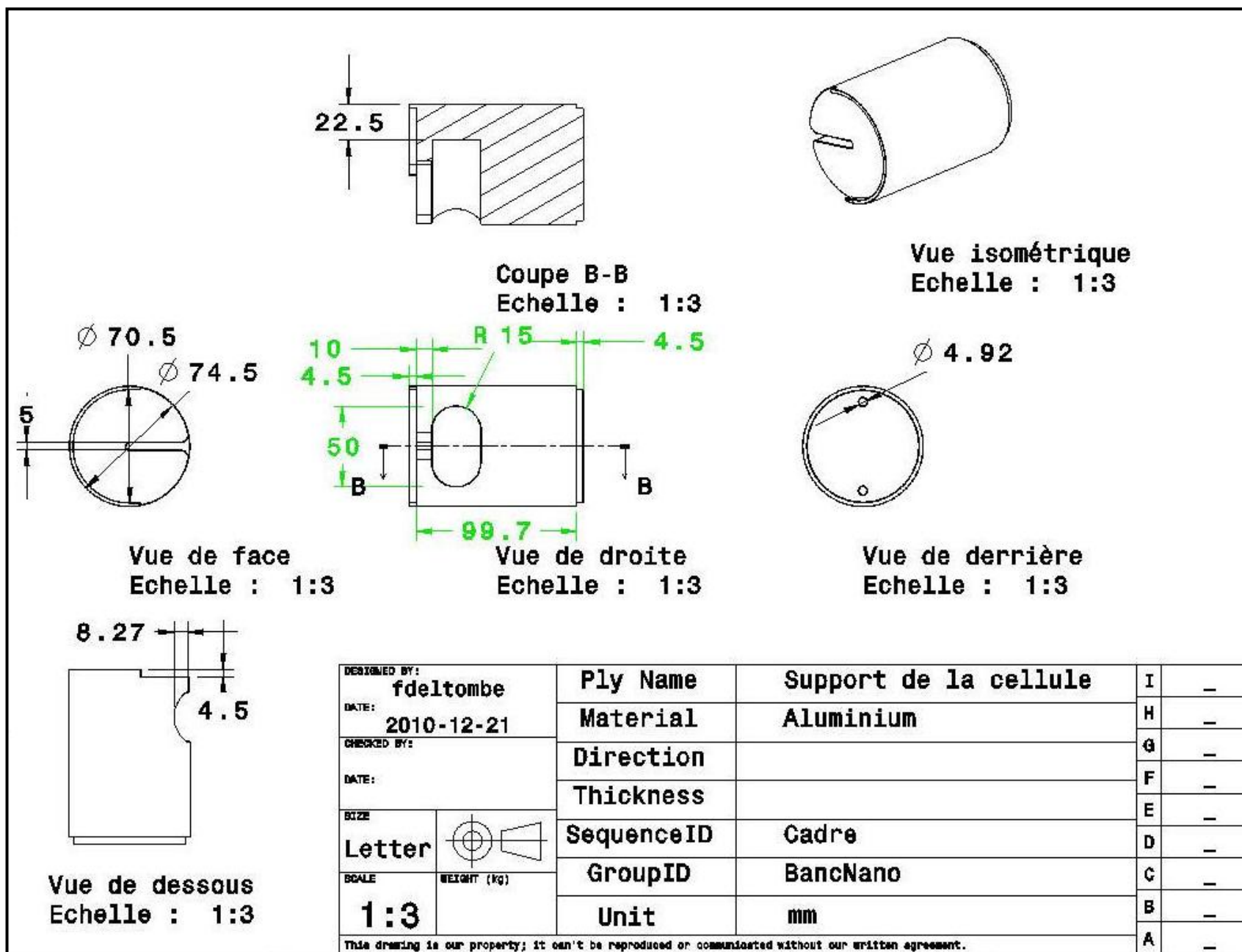


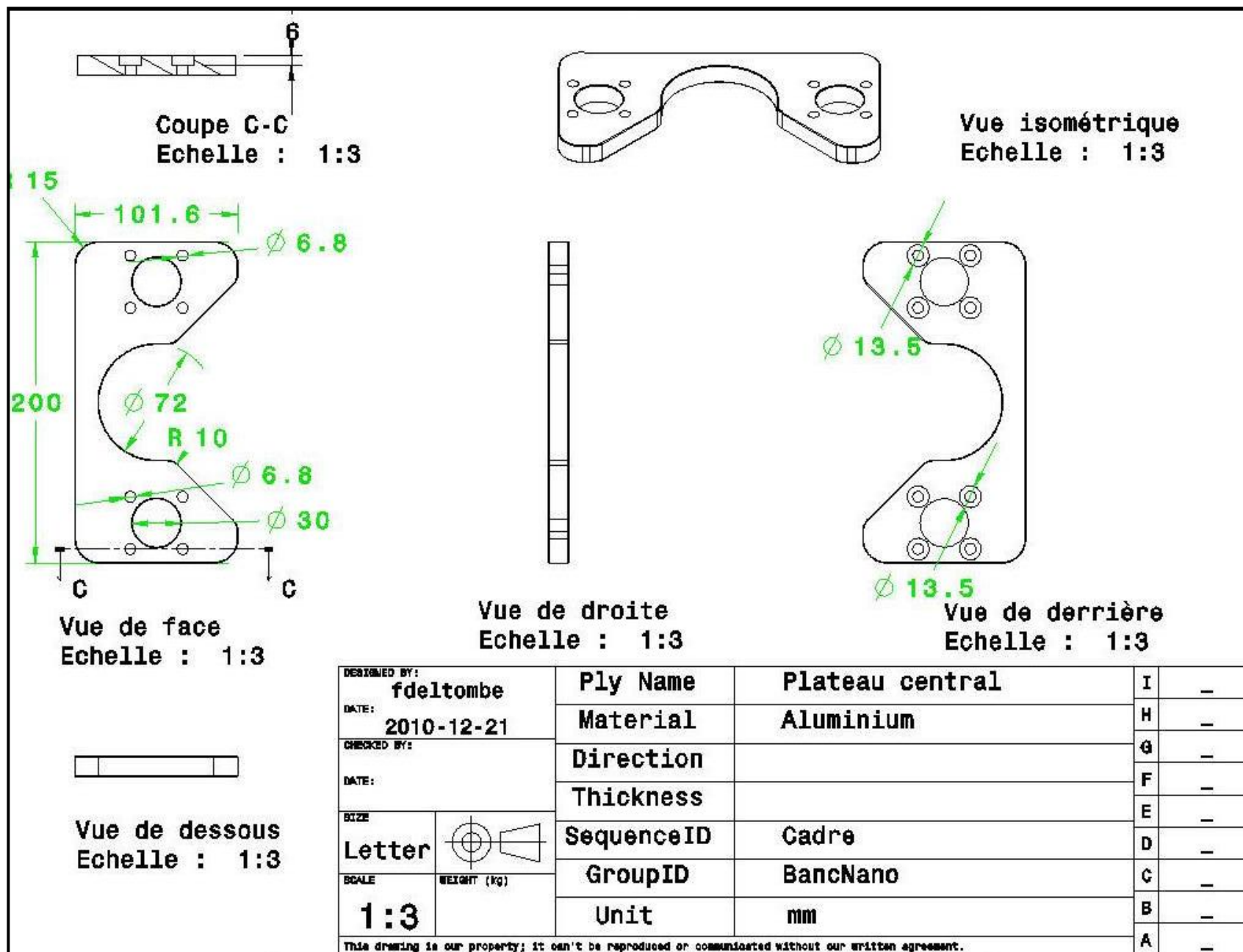
DESIGNED BY: Félicien Deltombe		Ply Name	Vue globale BancNano	I	—
DATE: 2010-09-13		Material	Polyethylene et Aluminium	H	—
CHECKED BY:		Direction		G	—
DATE:		Thickness		F	—
SIZE A4		SequenceID	Cadre, Cellule, Sonde	E	—
SCALE 1:5		GroupID	BancNano	D	—
WEIGHT (kg)		Unit		C	—
				B	—
				A	—

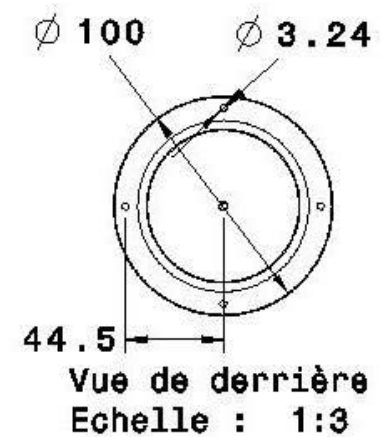
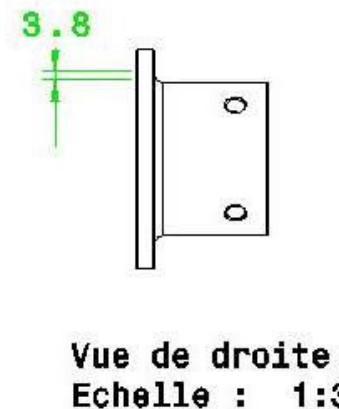
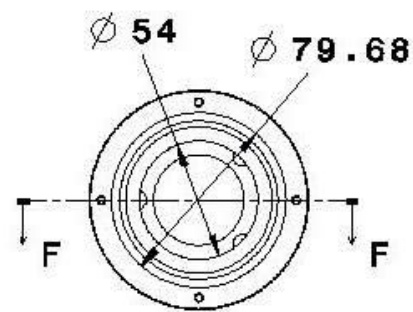
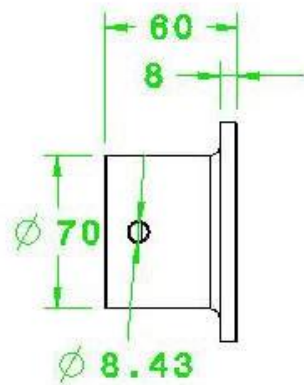
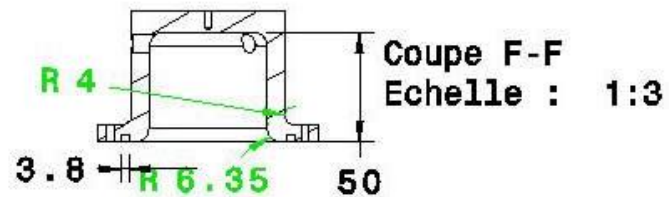
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.





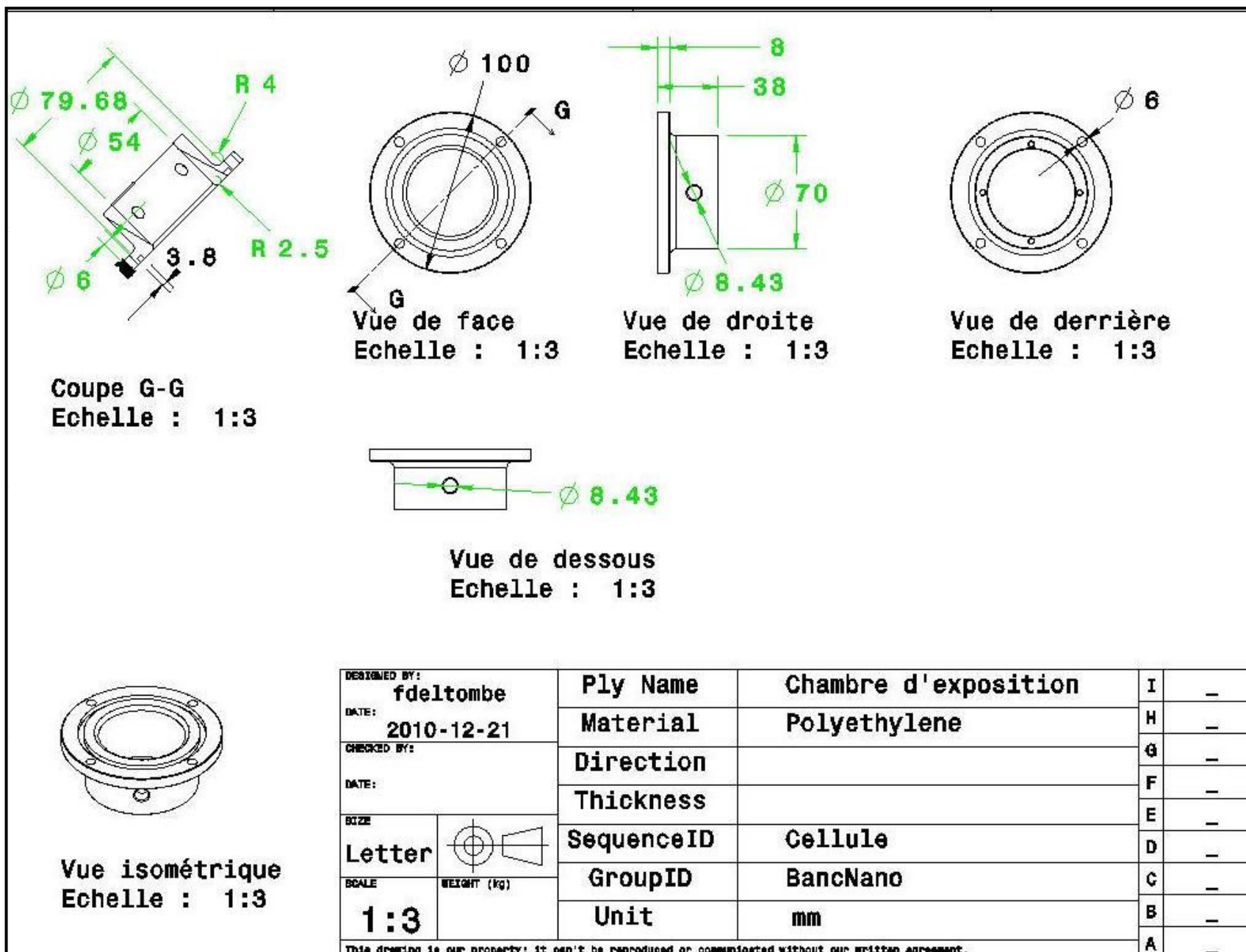


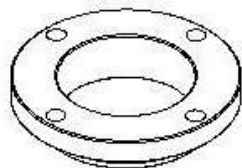
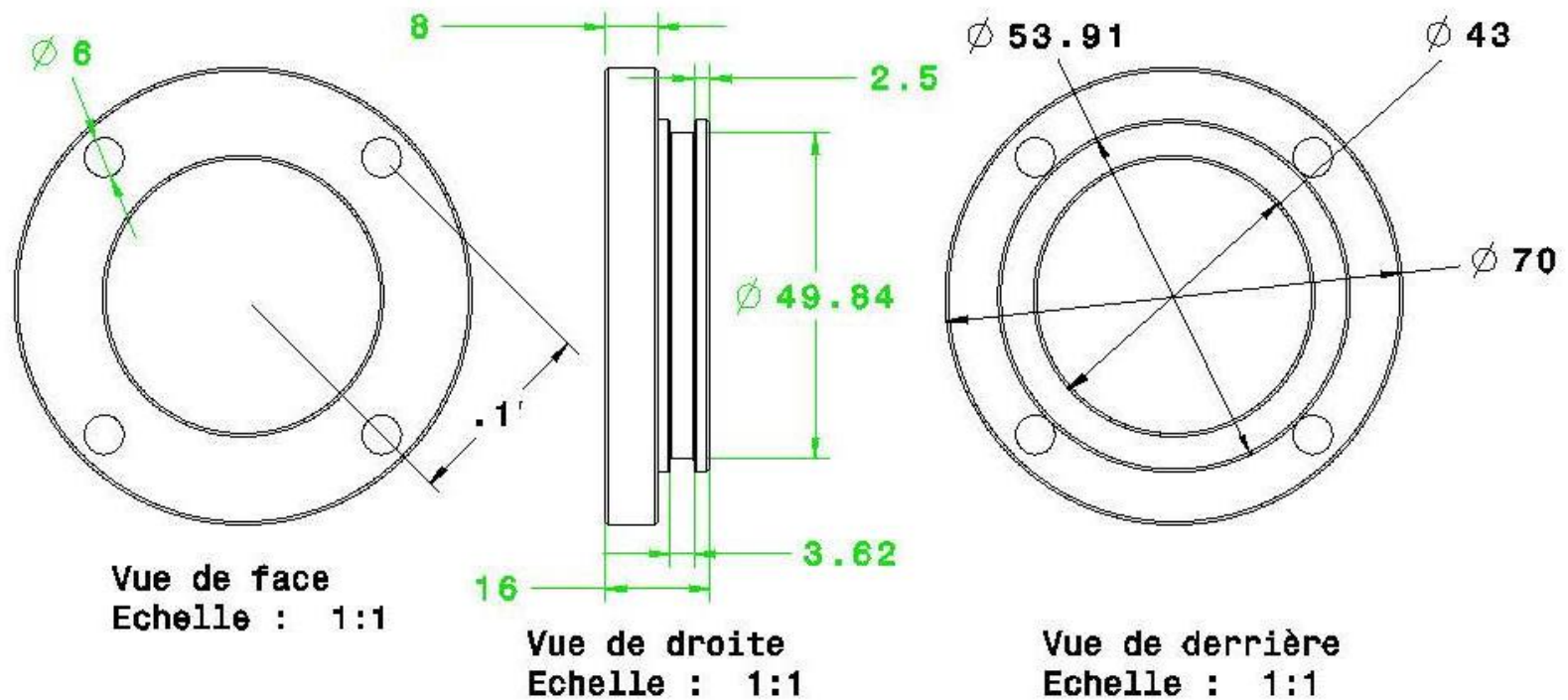




DESIGNED BY: fdeltombe	Ply Name	Chambre d'echantillonnage	I	—
DATE: 2010-12-21	Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:	Direction		Q	—
DATE:	Thickness		F	—
SIZE	SequenceID	Cellule	E	—
Letter	GroupID	BancNano	D	—
SCALE	Unit	mm	C	—
1:3			B	—
			A	—

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

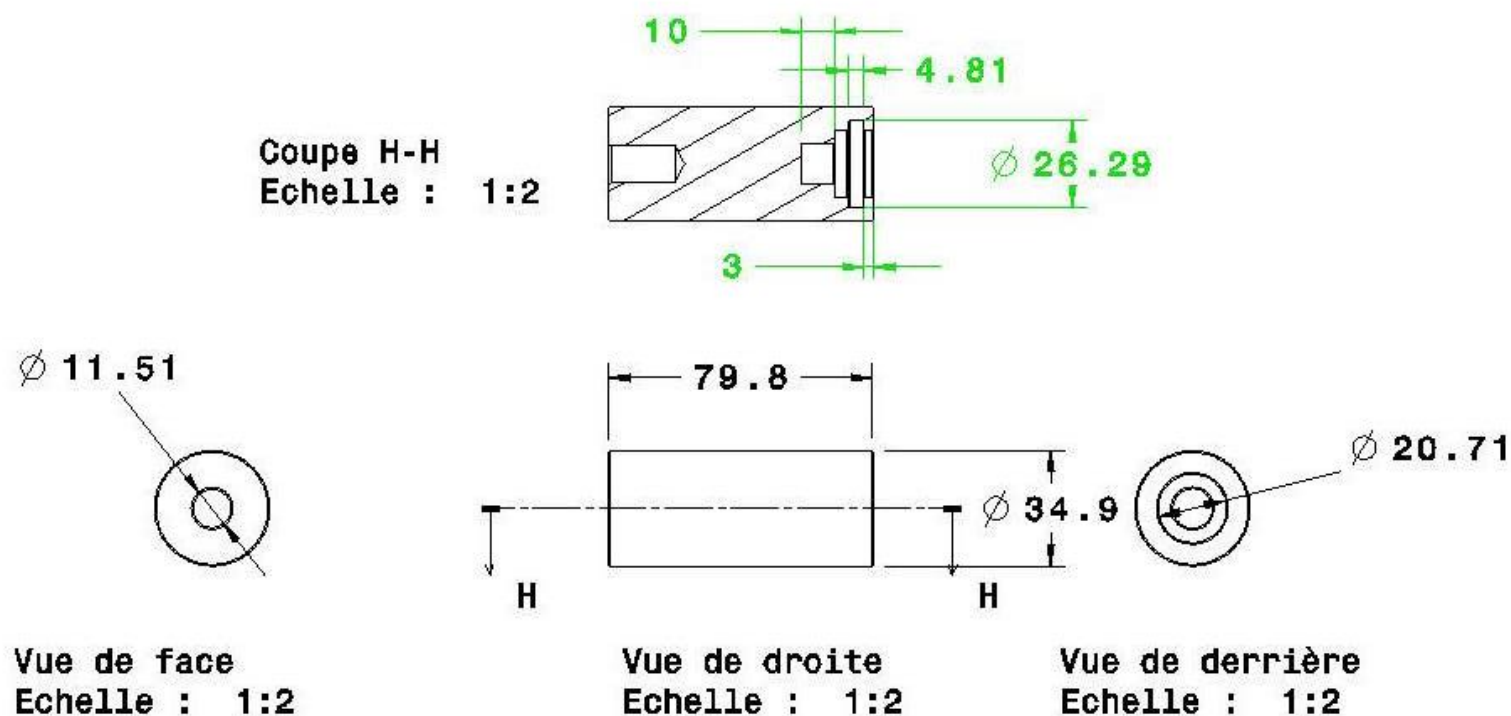




Vue isométrique
Echelle : 1:2

DESIGNED BY: fdeltombe	Ply Name	Bague chambre exposition	I	—
DATE: 2010-12-21	Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:	Direction		G	—
DATE:	Thickness		F	—
SIZE	SequenceID	Cellule	E	—
Letter	GroupID	BancNano	D	—
SCALE	Unit	mm	C	—
1:3			B	—
			A	—

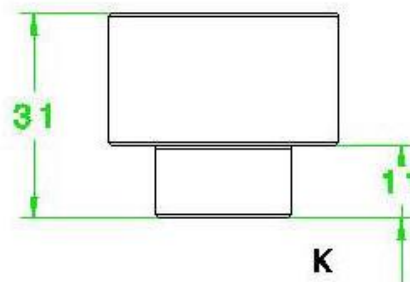
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.



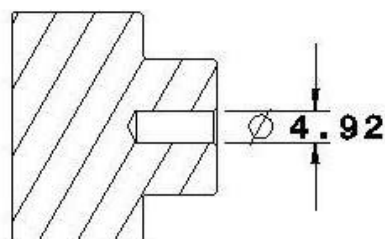
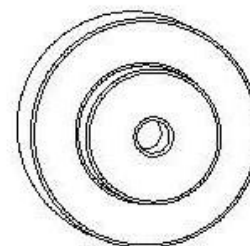
Vue isométrique
Echelle : 1:2

DESIGNED BY: fdeltombe		Ply Name	Tige de la sonde	I	—
DATE: 2010-12-21		Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:		Direction		G	—
DATE:		Thickness		F	—
SIZE		SequenceID	Sonde	E	—
Letter		GroupID	BancNano	D	—
SCALE		Unit	mm	C	—
1:3	WEIGHT (kg)			B	—
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				A	—

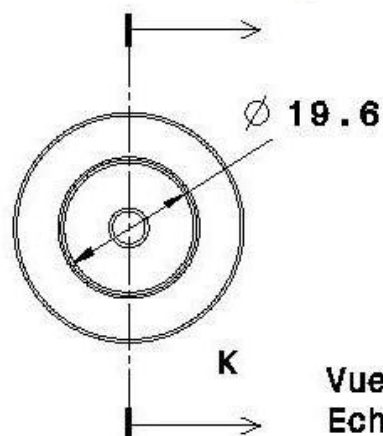
Vue de dessus
Echelle : 1:1



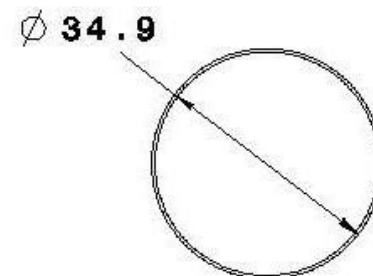
Vue isométrique
Echelle : 1:1



Coupe K-K
Echelle : 1:1



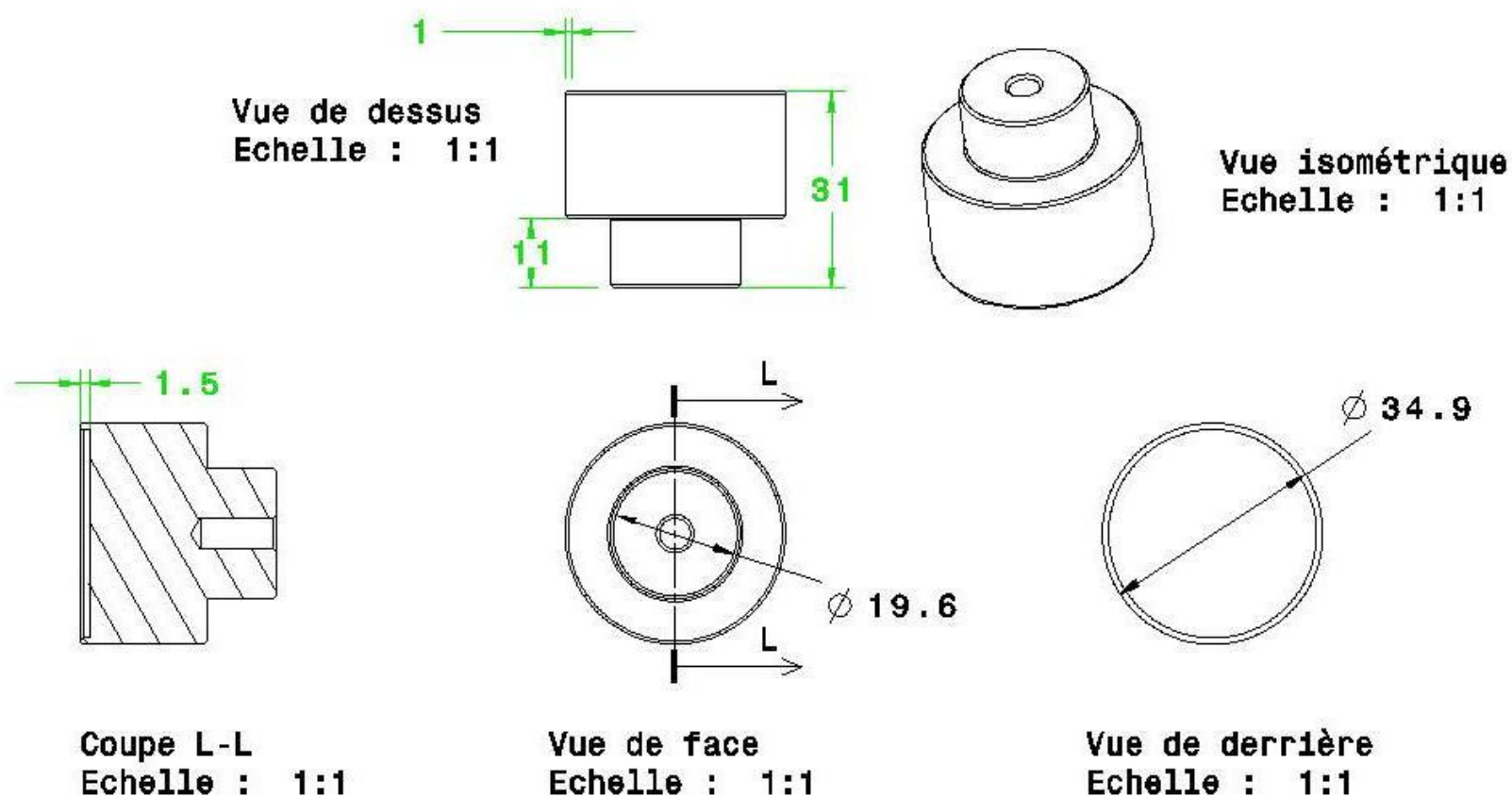
Vue de face
Echelle : 1:1

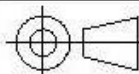


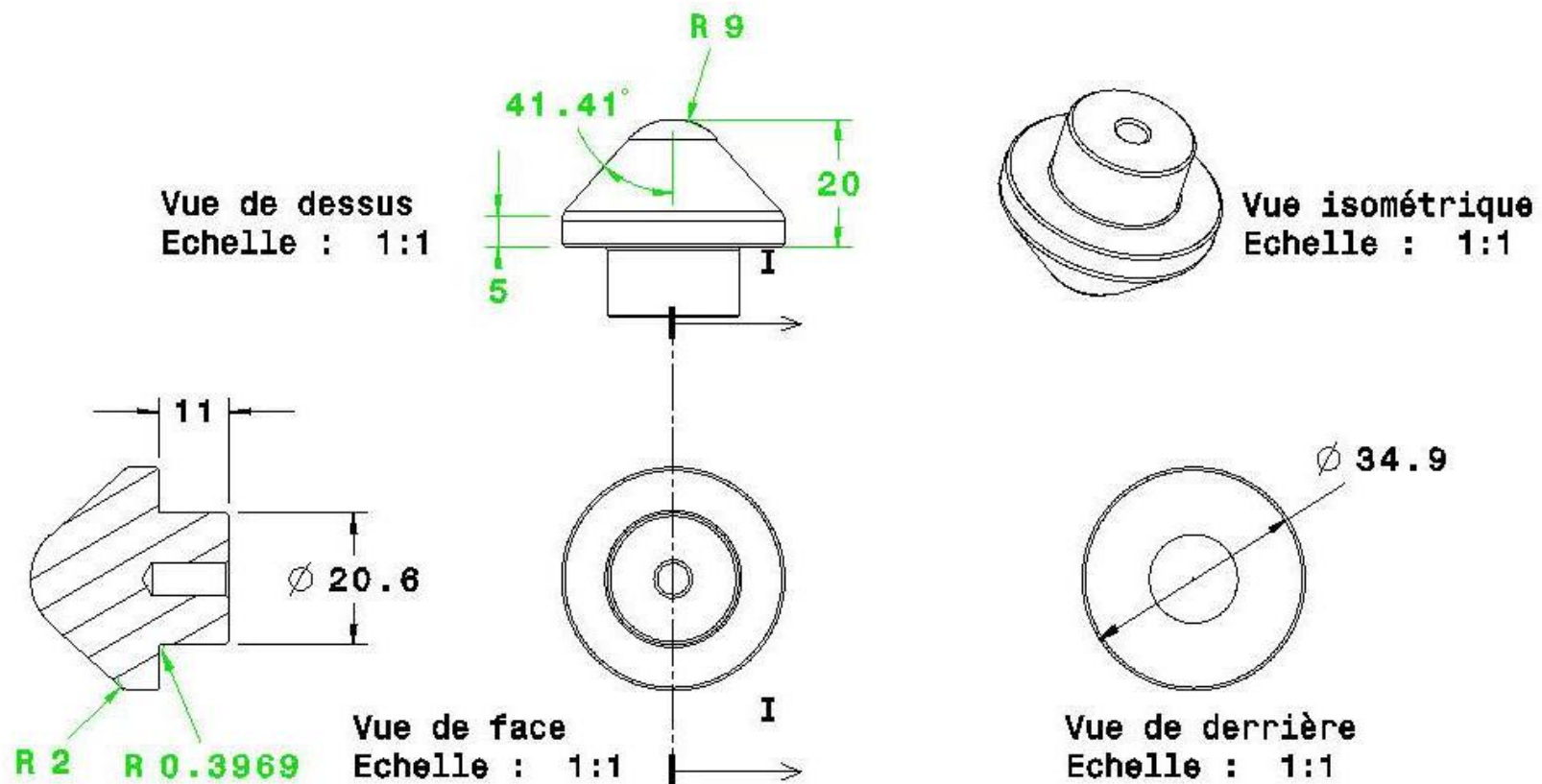
Vue de derrière
Echelle : 1:1

DESIGNED BY: fdeltombe	Ply Name	Tete plane avec compression A	I	—
DATE: 2010-12-21	Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:	Direction		G	—
DATE:	Thickness		F	—
SIZE	SequenceID	Sonde	E	—
Letter	GroupID	BancNano	D	—
SCALE	Unit	mm	C	—
1:3			B	—
			A	—

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.



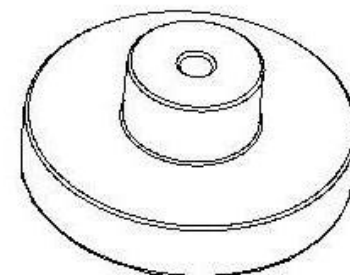
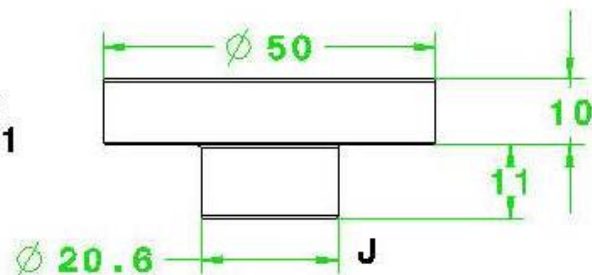
DESIGNED BY: fdeltombe		Ply Name	Tete plane sans compression B	I	—
DATE: 2010-12-21		Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:		Direction		G	—
DATE:		Thickness		F	—
SIZE		SequenceID	Sonde	E	—
Letter		GroupID	BancNano	D	—
SCALE		Unit	mm	C	—
1:3				B	—
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				A	—



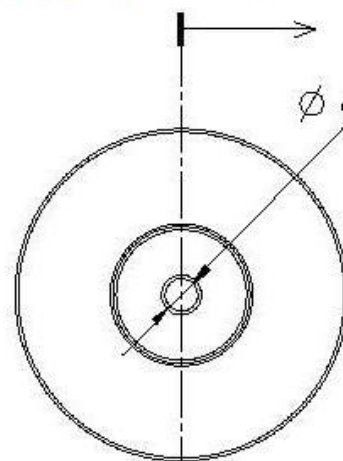
DESIGNED BY: fdeltombe	Ply Name	Tete conique-spherique C	I	—
DATE: 2010-12-21	Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:	Direction		G	—
DATE:	Thickness		F	—
SIZE	SequenceID	Sonde	E	—
Letter	GroupID	BancNano	D	—
SCALE 1:3	Unit	mm	C	—
WEIGHT (kg)			B	—
			A	—

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

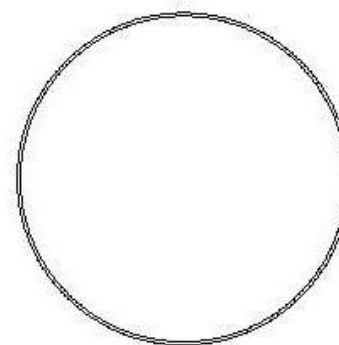
Vue de dessus
Echelle : 1:1



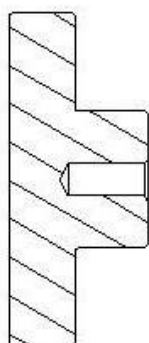
Vue isométrique
Echelle : 1:1



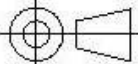
Vue de face
Echelle : 1:1

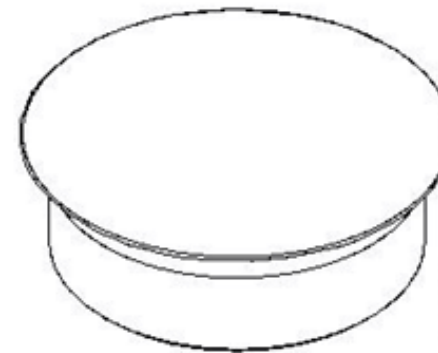
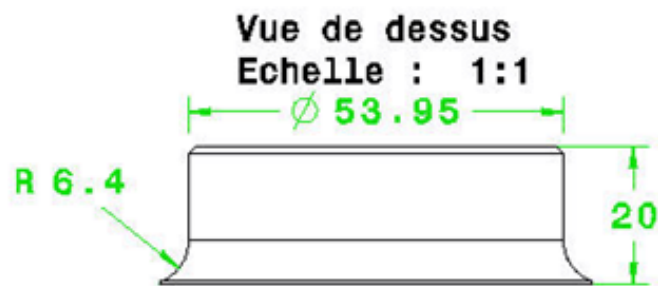


Vue de derrière
Echelle : 1:1

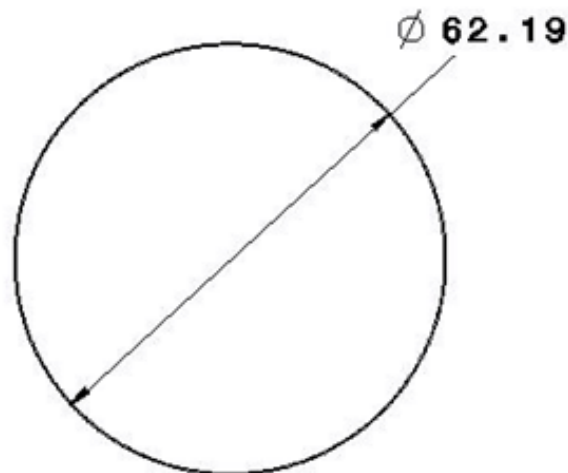


Coupe J-J
Echelle : 1:1

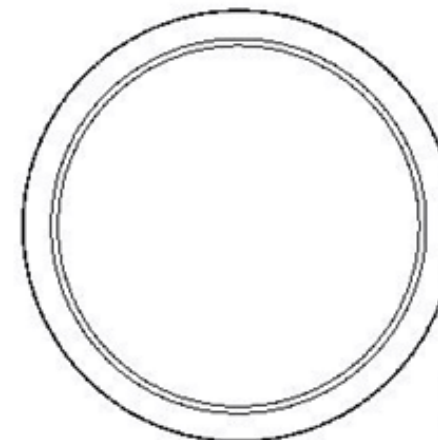
DESIGNED BY: fdeltombe		Ply Name	Tete de compression D	I	—
DATE: 2010-12-21		Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:		Direction		G	—
DATE:		Thickness		F	—
SIZE		SequenceID	Sonde	E	—
Letter		GroupID	BancNano	D	—
SCALE		Unit	mm	C	—
1:3				B	—
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				A	—



Vue isométrique
Echelle : 1:1



Vue de face
Echelle : 1:1

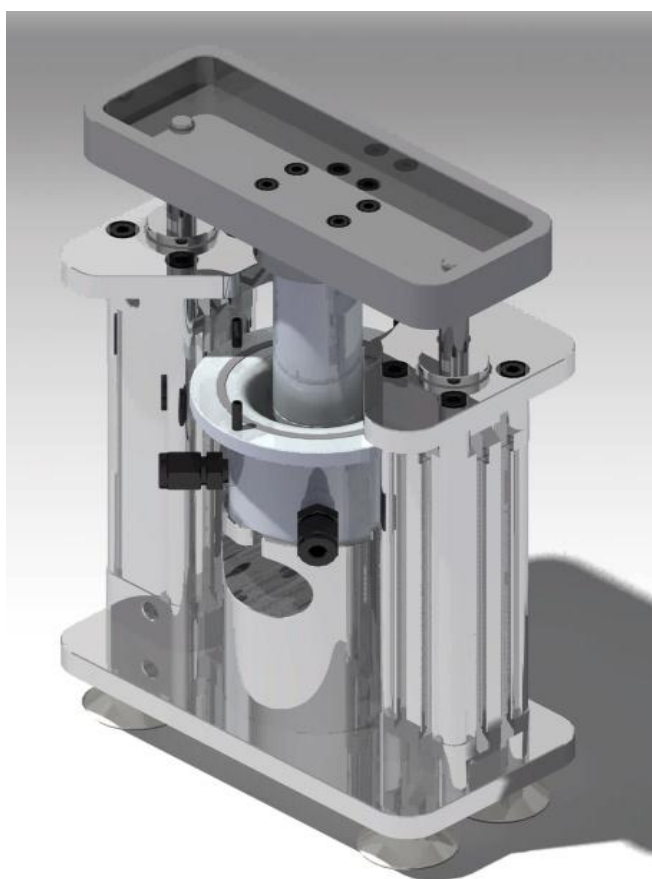


Vue de derrière
Echelle : 1:1

DESIGNED BY: fdeltombe		Ply Name	Support mesure en compression	I	—
DATE: 2010-12-21		Material	Polyethylene	H	—
CHECKED BY:		Direction		G	—
DATE:		Thickness		F	—
SIZE		SequenceID	Sonde	E	—
Letter		GroupID	BancNano	D	—
SCALE		Unit	mm	C	—
1:3	WEIGHT (kg)			B	—
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				A	—

ANNEXE B : MANUEL D'UTILISATION

Manuel d'utilisation Montage Banc Nano



Janvier 2011



Ce document est basé sur la «Notice d'utilisation du montage de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection» d'Alice Jambou – 2009.

Les différents protocoles tiennent compte des deux types de nanoparticules (NP) utilisées :

- NP en poudre sèche (TiO_2 et NTC)
 - NP en solution colloïdale (TiO_2 dans de l'éthylène glycol, dans du propylène glycol ou dans de l'eau)
-

Table des matières

- A. Nettoyage des chambres et du trop-plein.
- B. Préparation de la membrane et de la double-membrane.
- C. Préparation de l'échantillon de nanoparticules.
 - 1. Nanoparticules en poudre.
 - 2. Nanoparticules en solution colloïdale.
- D. Préparation de la solution d'échantillonnage.
- E. Assemblage du montage.
 - 1. Cas des nanoparticules sous forme de poudre.
 - 2. Cas de nanoparticules en solution colloïdale.
- F. Contrôle des paramètres et lancement de l'expérience.
- G. Fin de l'expérience

A. Nettoyage des chambres et du trop-plein.

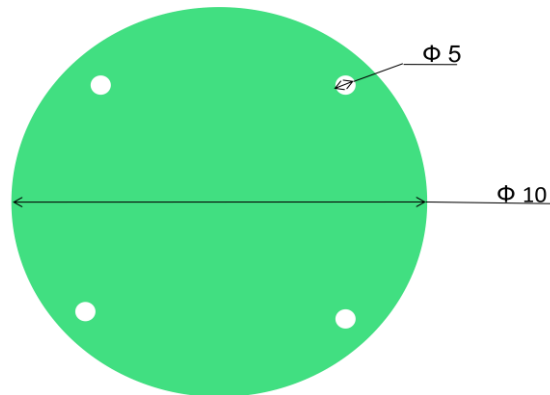
Respecter les consignes de sécurité tout au long de cette manipulation en portant des gants de laboratoire en nitrile et des lunettes de protection. Manipuler sous hotte aspirante.

Dans le cas d'un dépôt (par exemple rupture de la membrane), mettre de l'eau dans la chambre inférieure, rincer et mettre la solution obtenue dans un récipient prévu à cet effet.

1. Rincer abondamment la cellule et le trop-plein à l'eau.
2. Retirer les robinets et bouchons des ports entrée/sortie et du trop plein. Retirer aussi les joints.
3. Nettoyer avec de l'acide chlorhydrique à 25% et du papier essuie-tout l'intérieur des chambres d'échantillonnage et d'exposition.
4. Rincer abondamment à l'eau les chambres et les robinets/bouchons/joints.
5. Faire un rinçage des deux chambres avec de l'acétone. Sécher à l'air comprimé.
6. Rincer abondamment le trop-plein avec de l'eau puis avec de l'acétone. Sécher à l'air comprimé.

B. Préparation de la membrane et de la double-membrane.

1. Prendre un échantillon de gant ou de textile d'une taille de 10 cm de diamètre et percer quatre trous à sa périphérie. Utiliser le gabarit en plastique pour découper l'échantillon et y positionner les trous.



2. Faire une marque d'un côté de l'échantillon. Cette marque indiquera la surface exposée aux nanoparticules, c'est-à-dire la surface qui sera du côté de la chambre d'exposition.
3. Dans le cas où les nanoparticules sont en poudre sèche, préparer une double membrane en nitrile ayant les mêmes dimensions que l'échantillon.

C. Préparation de l'échantillon de nanoparticules.

1. Nanoparticules en poudre.

1. Respecter les consignes de sécurité tout au long de cette manipulation en portant des gants en nitrile, des lunettes de protection et un masque de protection jetable.
2. Le matériel nécessaire : 1 flacon en HDPE – 1oz (contenant pour le stockage des nanoparticules), une spatule pour micro pesée et une balance de précision.
3. Allumer la balance et disposer le flacon sur le plateau. Faire la tare. Mettre la quantité de NP souhaitée (environ 250 mg) à l'aide de la spatule. Attendre que la balance se stabilise puis refermer le flacon.

2. Nanoparticules en solution colloïdale.

1. Respecter les consignes de sécurité tout au long de cette manipulation en portant des gants en nitrile.
2. Le matériel nécessaire : 1 pipette pasteur en polypropylène.
3. Prélever 6 mL de solution colloïdale et la mettre en contact avec l'échantillon par le haut de la chambre d'exposition.
4. Jeter la pipette dans un contenant prévu à cet effet.

D. Préparation de la solution d'échantillonnage.

Les solutions d'échantillonnage peuvent être :

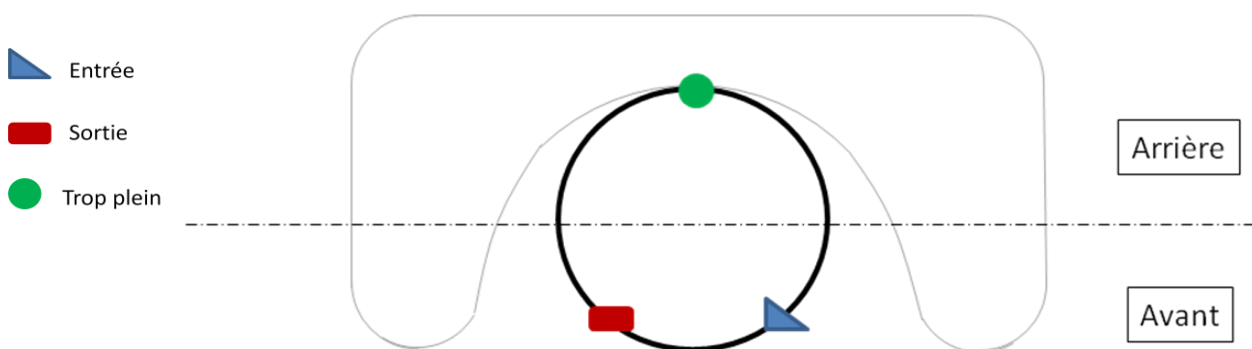
- De l'eau ultra pure
- De l'eau ultra pure avec 1% d'acide nitrique ultra pur
- Du méthanol

Elles doivent être utilisées avec la plus grande attention afin de minimiser leur contamination.

1. Respecter les consignes de sécurité tout au long de cette manipulation en portant des gants en nitrile et des lunettes de protection.
2. Laver une éprouvette graduée avec de l'acide chlorhydrique à 25% et la rincer abondamment avec de l'eau (cette opération doit se faire sous une hotte aspirante). Puis la rincer avec du méthanol et la sécher à l'air comprimé.
3. Mesurer, à l'aide de l'éprouvette, 2 x 20 mL de solution d'échantillonnage. Réserver.

E. Assemblage du montage.

1. Placer tout le matériel nécessaire dans la boîte à gants. Fermer la boîte à gants (poignée et fixation) et brancher la pompe à vide pendant 5 minutes.
2. Mettre la sonde en position 55 (position haute).
3. Installer la sonde et la tête de déformation sur la cellule de charge.
4. Positionner la chambre d'échantillonnage sur son socle d'assemblage, en mettant les ports entrée/sortie à l'avant et le port du trop-plein à l'arrière. Placer un robinet fermé au port d'entrée et un robinet fermé au port de sortie. Fermer le port du «trop plein» à l'aide du robinet.



5. Verser 20 mL de la solution d'échantillonnage dans la chambre inférieure. À l'aide d'un léger mouvement de rotation, rincer les parois de la chambre et mettre la solution dans un flacon (solution «blanc»).
6. Verser 20 mL de la solution d'échantillonnage dans la chambre inférieure. Cette solution sera dénommée «échantillon».
7. Positionner la membrane (matériau de gant) sur la chambre inférieure en l'immobilisant grâce aux quatre vis. Vérifier bien que le joint est à sa place. L'échantillon doit fermer la chambre inférieure.
8. Positionner le double joint en butyle au-dessus de la membrane afin de la fixer et de n'avoir aucune ondulation de celle-ci.

1. Cas des nanoparticules sous forme de poudre.

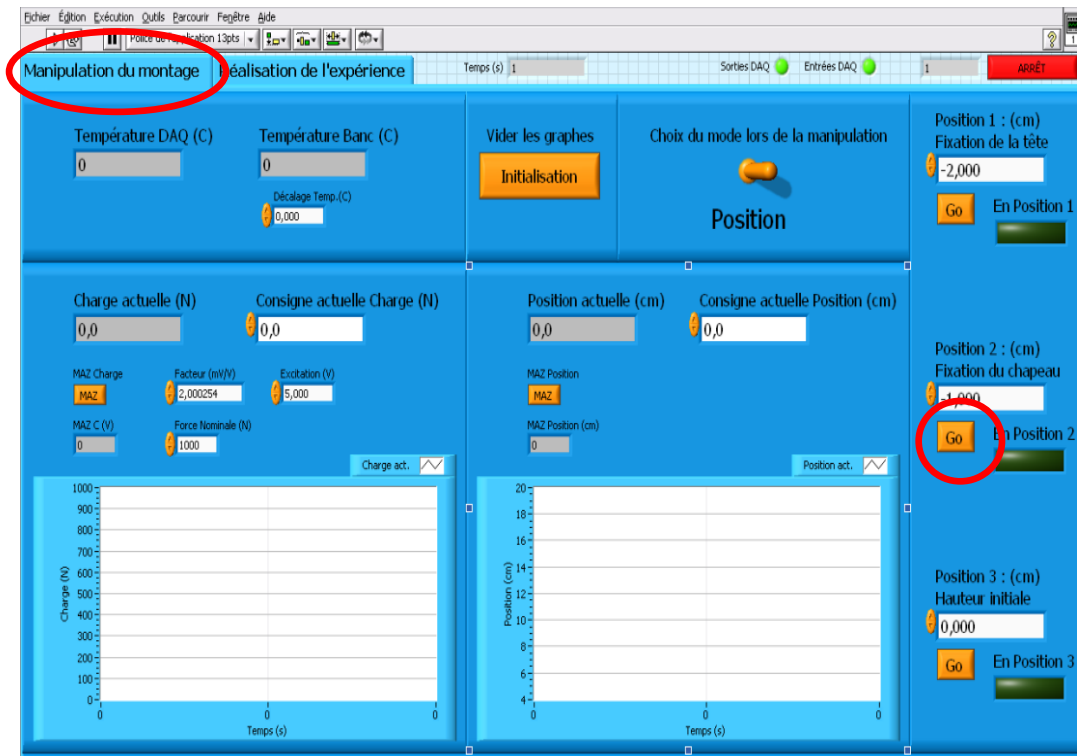
1. Placer la quantité de nanoparticules préparée au centre de la membrane.
2. Positionner la « double membrane » sur l'échantillon de telle manière qu'elle recouvre les nanoparticules.
3. Vérifier que le deuxième joint de la chambre supérieure est bien positionné dans son emplacement.
4. Insérer la chambre supérieure sur la chambre inférieure et visser les quatre écrous. L'ensemble échantillon - double joint - double membrane est ainsi bloqué entre les deux chambres.
5. Mettre la cellule en place sur son support entre les deux vérins.
6. Installer le trop-plein et ouvrir son robinet de connexion avec la chambre inférieure.
7. Mettre la sonde en position 0.

2. Cas des nanoparticules en solution colloïdale.

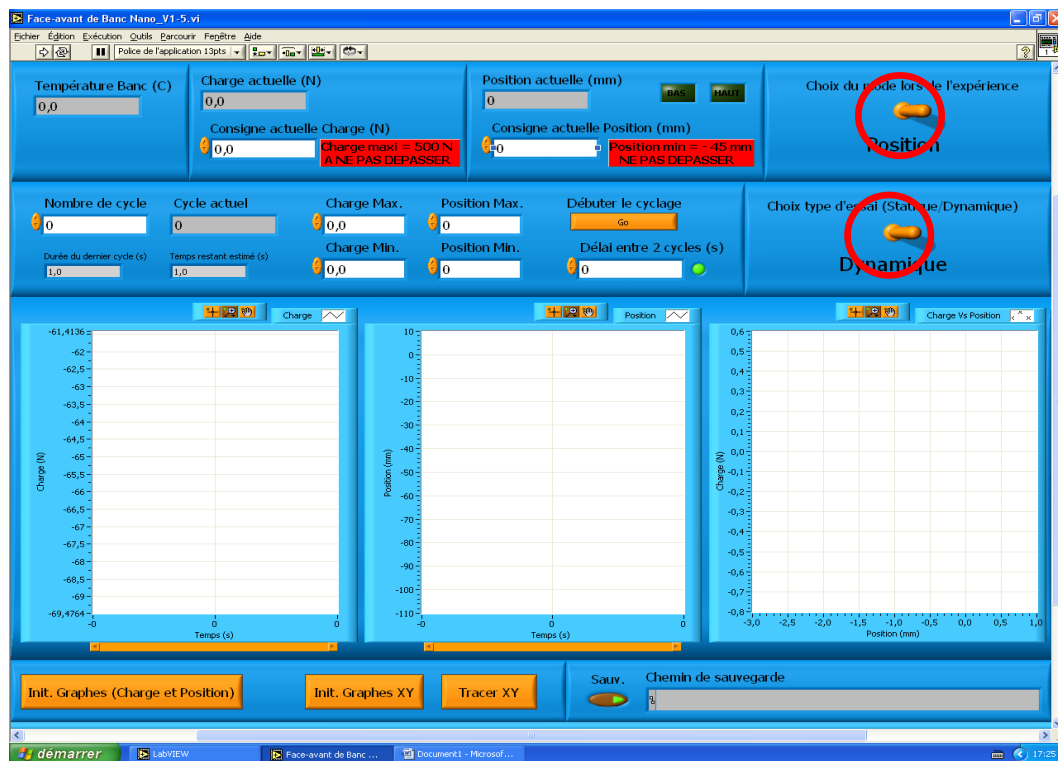
1. Vérifier que le deuxième joint de la chambre supérieure est bien positionné dans son emplacement.
2. Insérer la chambre supérieure sur la chambre inférieure et visser les quatre écrous. L'ensemble échantillon - double joint - est ainsi bloqué entre les deux chambres.
3. Mettre la cellule en place sur son support entre les deux vérins.
4. Verser la quantité de nanoparticules voulue sur l'échantillon, dans la chambre supérieure, à l'aide d'une pipette Pasteur.
5. Installer le trop-plein et ouvrir son robinet de connexion avec la chambre inférieure.
6. Mettre la sonde en position 0.

F. Contrôle des paramètres et lancement de l'expérience.

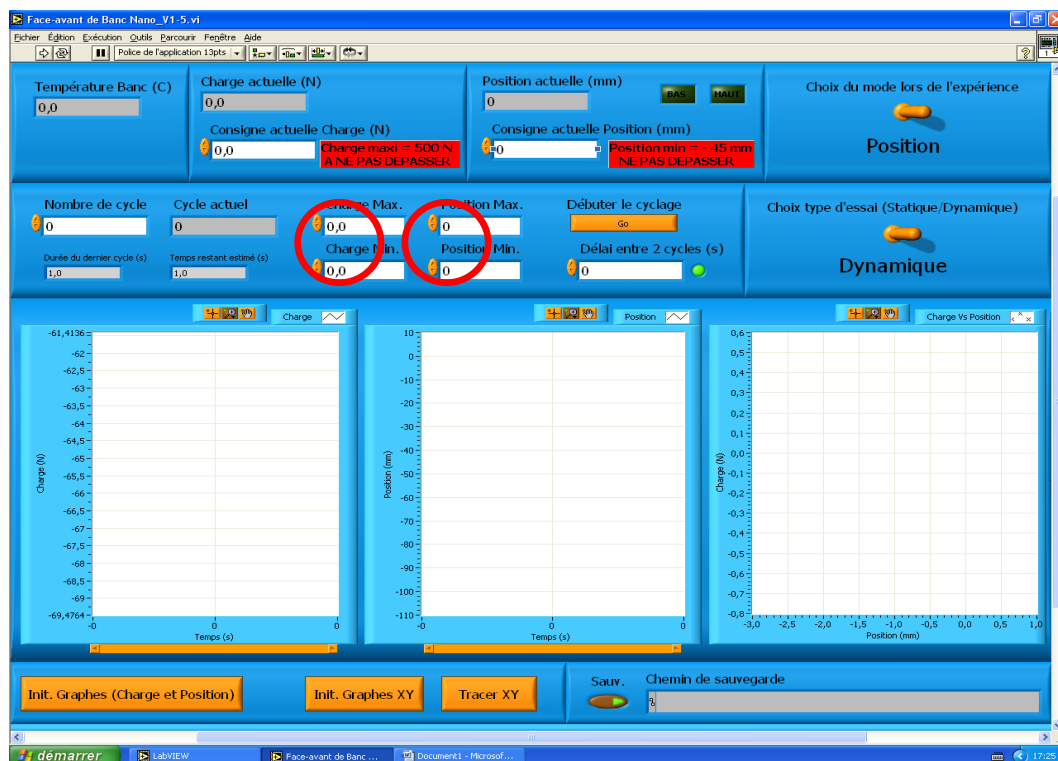
1. Lancer le logiciel d'acquisition de données et de contrôle des vérins (Labview).
2. Dans l'onglet «Manipulation du montage», appuyer sur «Run» ainsi que sur le bouton « Automatique TOR ». La sonde se positionne automatiquement en position 2 (hauteur initiale).



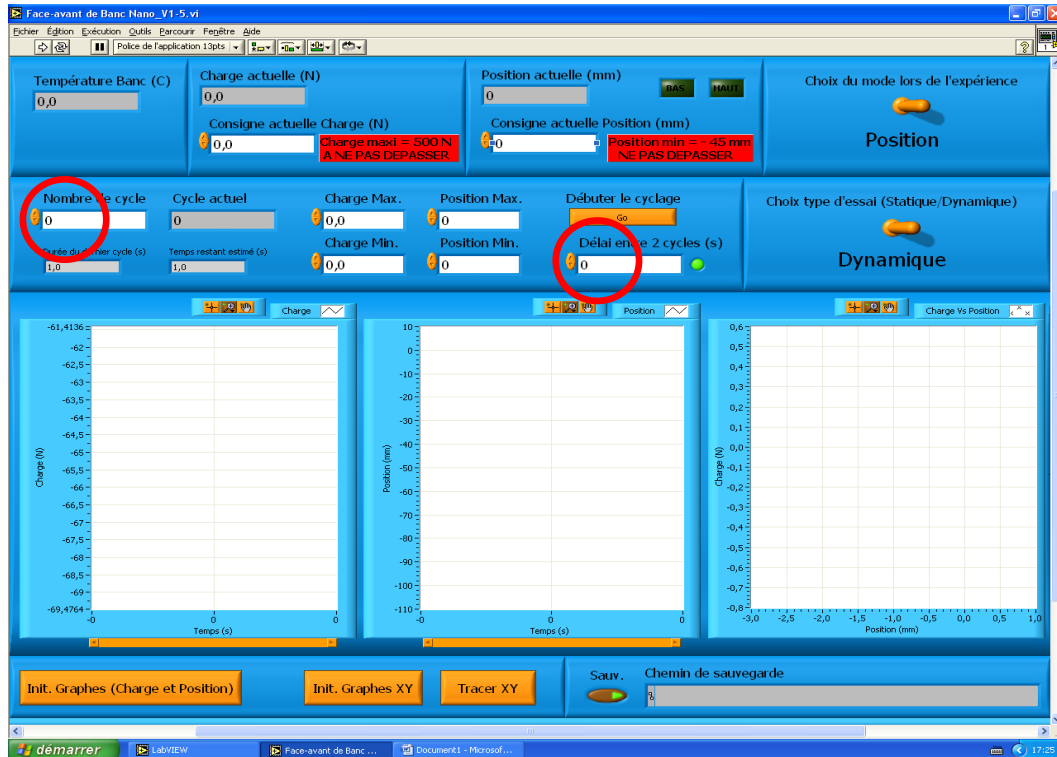
3. Dans l'onglet «Réalisation de l'expérience» :
 - Choisir le mode de fonctionnement : mode statique ou dynamique
 - Choisir le contrôle : contrôle en force ou en position



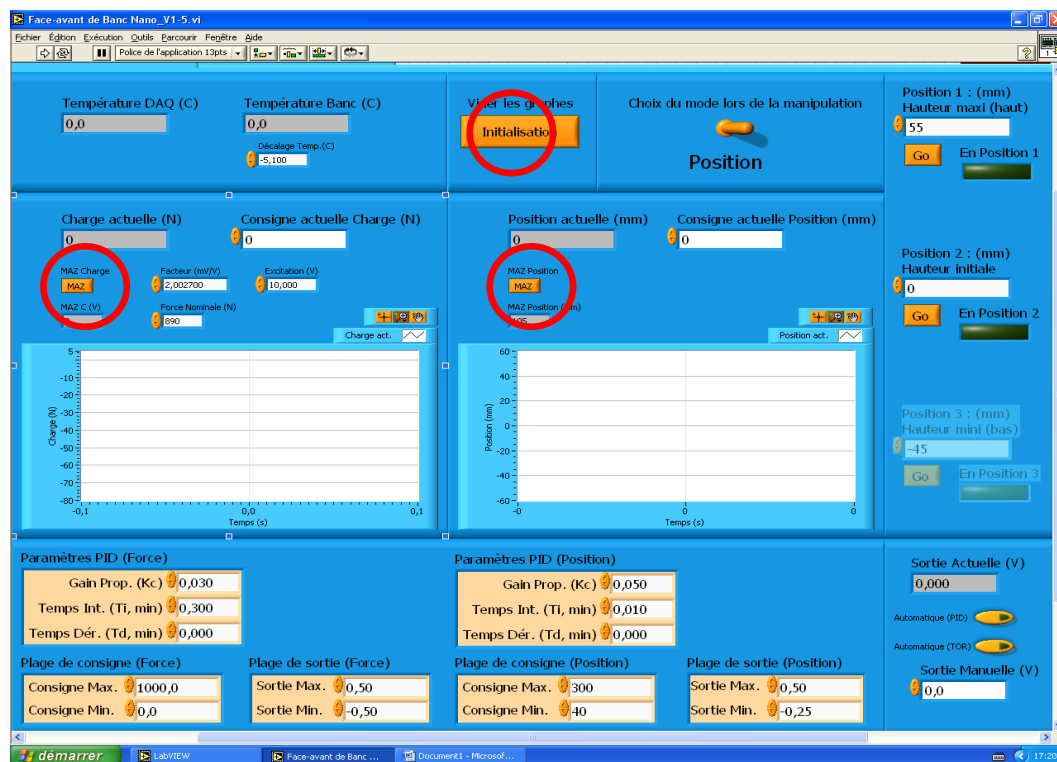
4. Entrer les valeurs des consignes des vérins : Charge (N) (min et max) ou une position (mm) (min et max) selon le choix du contrôle (force ou position).



5. Si l'option «Dynamique» a été choisie, entrer le nombre de cycles dans la case «Nombre de cycles» et le délai entre deux cycles dans la case «Délai entre 2 cycles».

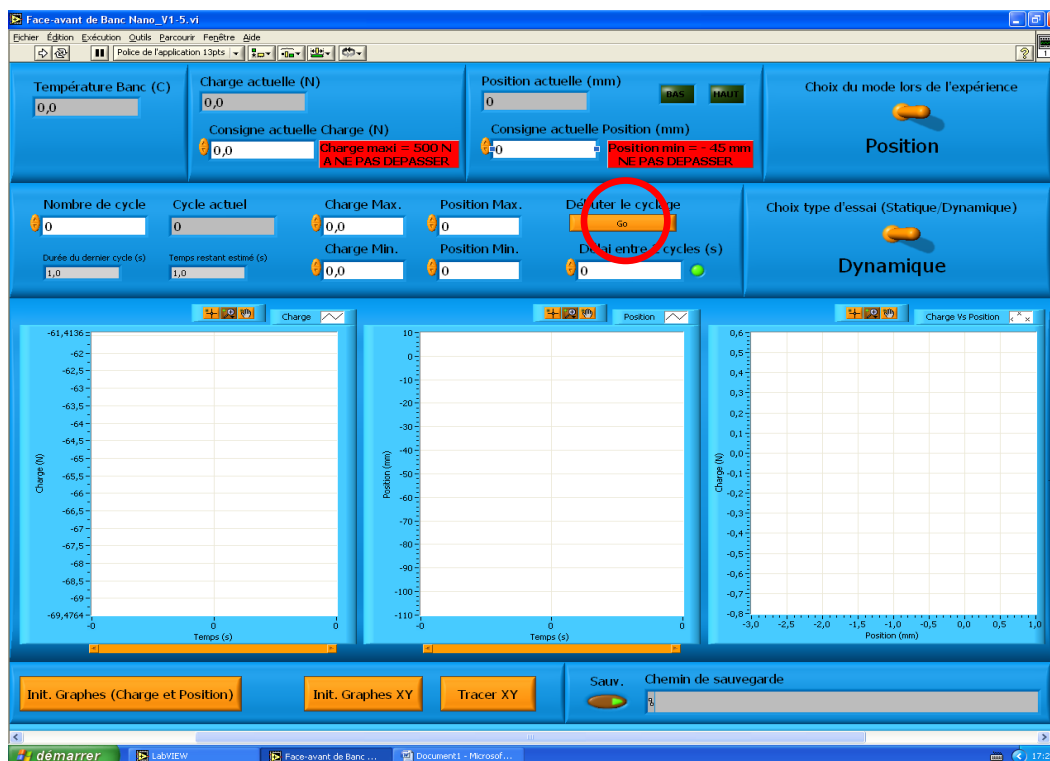


6. Dans l'onglet «Manipulation du montage», faire des mises à zéro en appuyant sur les boutons «MAZ» et initialiser l'acquisition des données en appuyant sur «Initialisation».



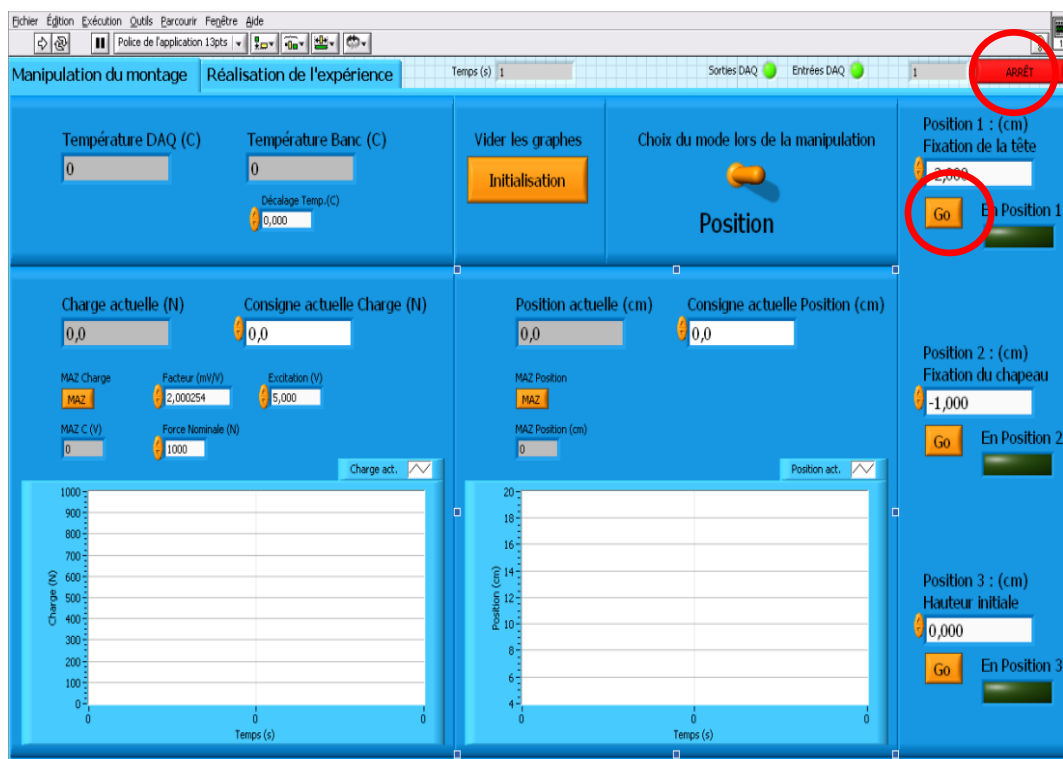
7. Dans l'onglet «Réalisation de l'expérience» :

- En mode dynamique, appuyer sur «go» pour débiter le cyclage.
- En mode statique, appuyer sur «go» pour faire descendre les vérins jusqu'à la valeur consigne max puis appuyer de nouveau sur «go» pour le faire remonter à la valeur consigne min.



G. Fin de l'expérience

1. À la fin de l'expérience, aller dans l'onglet «Manipulation du montage» :
 - Mettre la tige en position haute (55 mm) en appuyant sur «go» de la position 1
 - Arrêter l'acquisition de données sur le logiciel de contrôle en appuyant sur «Arrêt».



2. Retirer la cellule de son support.
3. À l'aide d'un léger mouvement de rotation, rincer les parois de la chambre inférieure et mettre la solution dans un flacon dans un flacon prévu à cet effet (solution échantillon).
4. Placer la cellule sur son support de démontage et enlever la chambre de d'exposition.
5. Retirer la double membrane, les nanoparticules et la membrane. Disposer le tout dans le récipient à déchets prévu à cet effet dans la boîte à gants.
6. Brancher la pompe à vide pendant 5 minutes avant d'ouvrir la boîte à gants.
7. Laver et rincer les chambres, les joints, le matériel et tout le petit matériel comme indiqué dans la partie A.