



Procédés de Modification des Fibres naturelles (PROMOF)

Raymond Hajj

► To cite this version:

Raymond Hajj. Procédés de Modification des Fibres naturelles (PROMOF). Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018. Français. NNT : 2018EMAL0005 . tel-02005677

HAL Id: tel-02005677

<https://theses.hal.science/tel-02005677>

Submitted on 4 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALÈS

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA)

En partenariat international avec l'Université Libanaise, Liban

Procédés de modification des fibres naturelles

Présentée par Raymond HAJJ

Le 29 Novembre 2018

Sous la direction de José-Marie LOPEZ-CUESTA et de Michel NAKHL
et le co-encadrement de Rodolphe SONNIER et de Roland EL HAGE

Devant le jury composé de

Mr. Michel NAKHL, Professeur, Université Libanaise

Mr. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, IMT – Mines Alès

Mr. Roland EL HAGE, Professeur, Université Libanaise

Mr. Rodolphe SONNIER, Docteur HDR, IMT – Mines Alès

Mr. Nicolas BROSSE, Professeur, Université de Lorraine

Mr. Maher ABOUD, Professeur, Université Saint-Joseph

Mr. Bruno AMEDURI, Directeur de Recherche, Université de Montpellier

Mr. Kamil RAHME, Docteur, Notre Dame University

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Co-encadrant de thèse

Co-encadrant de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur



IMT Mines Alès
École Mines-Télécom

Table de Matières

Table de Matières.....	2
LISTE DES ABREVIATIONS.....	6
LISTE DES SYMBOLES.....	9
Liste des Figures.....	10
Liste des Tableaux.....	17
Remerciements.....	20
Introduction Générale.....	23
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART.....	25
I.1. Introduction.....	26
I.2. Fibres Naturelles.....	27
I.2.1. Généralités et composition des fibres naturelles.....	27
I.2.2. Les polysaccharides.....	28
I.2.3. La lignine.....	31
I.2.4. Les inorganiques.....	33
I.2.5. Les protéines et les extractibles.....	33
I.3. Fibres de lin.....	33
I.4. Fibres de miscanthus.....	36
I.5. Techniques de modification des fibres naturelles.....	36
I.5.1. Traitement Plasma.....	37
I.5.2. Traitement Corona.....	38
I.5.3. Traitement UV.....	39
I.5.4. Greffage enzymatique.....	40
I.5.5. Traitement Chimique.....	42

I.6.	Radiogreffage.....	46
II.6.1.	Concept de modification par radiogreffage	46
II.6.2.	Modification des fibres naturelles par radiogreffage	51
I.7.	Ignifugation des fibres naturelles	57
I.7.1.	Concept d'ignifugation et mode de fonctionnement des retardateurs de flamme phosphorés.....	57
I.7.2.	Modification des fibres naturelles par des retardateurs de flamme	64
I.8.	Hydrophobisation des fibres naturelles	70
I.8.1.	Concept d'hydrophobie - oléophobie	70
I.8.2.	Traitement des fibres naturelles.....	73
CHAPITRE II. MATERIAUX ET METHODES		78
II.1.	Matériaux.....	79
II.2.	Procédure générale de modification des tissus de lin par radiogreffage	83
II.3.	Prétraitement des fibres de miscanthus.....	86
II.4.	Procédure générale de modification des fibres de miscanthus par radiogreffage	86
II.5.	Procédure générale de traitement des tissus de lin et des fibres de miscanthus par modification chimique.....	87
II.6.	Caractérisations	88
II.6.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (MEB-EDS).....	88
II.6.2.	Fluorescence X	89
II.6.3.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif	90
II.6.4.	Résonnance magnétique nucléaire du proton ^1H	91
II.6.5.	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	91
II.6.6.	Gonflement des fibres élémentaires de lin	92
II.6.7.	Analyses thermiques.....	92

II.6.7.1.	Analyse thermogravimétrique.....	92
II.6.7.2.	Microcalorimétrie de combustion.....	93
II.6.7.3.	Cône Calorimètre	95
II.6.8.	Test d'inflammabilité.....	96
II.6.9.	Mesure d'angle de contact sur tissus.....	97
CHAPITRE III. Comparaison du greffage de VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant.....		98
III.1.	Introduction.....	99
III.2.	Greffage chimique	101
III.3.	Radiogreffage	102
III.4.	Comparaison entre le greffage chimique et le radiogreffage	104
III.5.	Analyse du bain de lavage du tissu de lin irradié.....	106
III.6.	Dégradation thermique à l'échelle microscopique	108
III.7.	Dégradation thermique à petite échelle	112
III.8.	Effet du phosphore sur l'inflammabilité des tissus de lin.....	119
III.9.	Greffage des acides phosphiniques	123
III.10.	Conclusions.....	125
CHAPITRE IV. Etude de la réactivité du monomère sous bombardement électronique		128
IV.1.	Introduction.....	129
IV.2.	Radiogreffage des RF phosphorés	129
IV.3.	Ignifugation des tissus de lin modifiés.....	142
IV.3.1.	Dégradation thermique à l'échelle microscopique.....	142
IV.3.2.	Effet du phosphore sur l'inflammabilité des tissus de lin	145
IV.4.	Conclusions.....	147
CHAPITRE V. Effet de la composition chimique des fibres naturelles sur le greffage des retardateurs de flamme.....		149

V.1. Introduction	150
V.2. Greffage Chimique	151
V.3. Radiogreffage.....	154
V.4. Dégradation thermique à l'échelle microscopique.....	156
V.5. Conclusions.....	168
CHAPITRE VI. Tentative de préparation de tissus de lin ignifuges et oléophobes par un procédé unique.....	169
VI.1. Introduction.....	170
VI.2. Greffage chimique des fluorophosphoniques.....	171
VI.3. Modification par les copolymères fluorophosphorés	181
VI.4. Radiogreffage de monomères fluorés et fluorophosphorés.....	184
VI.5. Evaluation comparative de l'inflammabilité des tissus de lin traités.....	186
VI.6. Evaluation de l'hydrophobie et l'oléophobie du lin	189
VI.7. Conclusions.....	192
Conclusions Générales.....	193
Perspectives.....	198
Références Bibliographiques	199

LISTE DES ABREVIATIONS

ACV : Analyse de cycle de vie

ATG : Analyse thermogravimétrique

APA : Acide allyl phosphonique

Br[•] : Radical Brome

C : Carbone

CHF : Irradiance critique

Cl[•] : Radical chlore

CO₂ : Dioxyde de carbone

C6 : Acide hexane-1,6-diylbisphosphonique

C6 – C6 : Acide dihexyl phosphinique

C8 : Acide octane-1,8-diylbisphosphonique

C8 – C8 : Acide dioctyl phosphinique

C10 : Acide décane-1,10-diylbisphosphonique

DMF : Diméthylformamide

DTG : Dérivé de la perte de masse

EDS : Energie dispersive des rayons X

EHC : Energie effective de combustion (Effective Heat of Combustion)

F : Fluor

FP6 : Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane phosphonique

FP8 : Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorodécane phosphonique

FP10 : Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorododecane phosphonique

FSP6 : Acide (3-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro octyl)thio)propyl)phosphonique

H[•] : Radical hydrogène

HRR : Débit calorifique (Heat Rate Release)

hPAAPC1 : Acide (acryloyloxy)méthyl phosphonique

hPMAPC1 : Acide (méthacryloyloxy)méthyl phosphonique

H₂O : Eau

IRFT : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LOI : Indice limite d'oxygène

MAF – TBE : *tert*-butyl 2-(trifluorométhyl)acrylate

MAF – DMP : (diméthoxyphosphoryl)méthyl 2-(trifluorométhyl)acrylate

MAPC1 : Diméthyl(méthacryloyloxy)méthyl phosphonate

MC : Modification chimique

MEB : Microscopie électronique à balayage

MEB-EDS : Microscopie électronique à balayage couplé à l'énergie dispersive des rayons X

MLR : vitesse de perte de masse

MVP : Diméthylvinyl phosphonate

N₂ : Gaz diazote

OH[•] : Radical hydroxyle

O₂ : Gaz dioxygène

P : Phosphore

PCFC : Microcalorimétrie de combustion (Pyrolysis Combustion Flow calorimetry)

pHRR : Pic du débit calorifique

pMLR : pic de la vitesse de perte de masse

P₂O₅ : Pentoxyde de phosphore

Res₇₅₀ : Résidu de l'analyse thermogravimétrique à 750 °C

RF : Retardateur de flamme

RG : Radiogreffage simultané

RMN ¹H : Résonnance magnétique nucléaire du proton

r² : Coefficient de corrélation

TG : Perte de masse

THF : Tétrahydrofurane

THR : Chaleur totale libéré (Total Heat Release)

T_{max} : Température maximale de dégradation

TTI : Temps d'ignition

UV : Rayons ultraviolets

VDF : 1,1-Difluoroethylene

VPA : Acide vinylphosphonique

%F : Taux de fluor

%P : Taux de phosphore

– **OH** : Fonction hydroxyle

– **CH₃** : Fonction méthyl

– **COOH** : Fonction acide carboxylique

⁶⁰Co : Cobalt 60

ΔH : Chaleur de combustion

LISTE DES SYMBOLES

cm : Centimètre	mm : Millimètre
cm² : Centimètre carré	mm² : Millimètre carré
g : Gramme	nm : Nanomètre
h : Heure	ppm : Partie par millions
J : Joules	s : Seconde
Kg : Kilogramme	u.a. : Unité arbitraire
kGy : Kilo gray	W : Watt
kJ/g : Kilo joules par gramme	W/g : Watt par gramme
kV : Kilovolts	μA : Microampères
kW/m² : Kilowatt par mètre carré	μL : Microlitres
L/s : Litre par seconde	°C : Degré Celsius
mbar : Millibar	°C/s : Degré Celsius par seconde
MeV : Méga électronvolt	°C/min : Degré Celsius par minute
mg : Milligramme	± : Plus ou moins
MHz : Mégahertz	% : Pourcent
min : Minute	%m : Pourcentage massique
MJ : Méga joules	%vol : Pourcentage volumique
mJ/mm² : Milli joules par millimètre carré	%/min : Pourcent par minute
mL : Millilitre	

Liste des Figures

Figure I.1. Structure de la cellulose [11].....	29
Figure I.2. Structure partielle d'une hémicellulose : la glucuronoxylane [11].	30
Figure I.3. Structure de l'homogalacturonane riche en unités d'acide galacturonique avec une fraction estérifiée en galacturonate de méthyl [19].....	31
Figure I.4. Structure des unités de construction de la lignine (1) 4-hydroxyphenyl, (2) guaiacyl, and (3) syringyl [21].....	32
Figure I.5. Fragment de la structure de la lignine Kraft [22].....	32
Figure I.6. Utilisation des fibres de lin [3].	34
Figure I.7. Structure d'une fibre élémentaire végétale (surtout lin et chanvre) [1].....	35
Figure I.8. <i>Linum usitatissimum</i> L. (gauche) et <i>Miscanthus x giganteus</i> (droite)	36
Figure I.9. Structure typique de la fibre lignocellulosique (i) non traitée et (ii) et après traitement alcalin [45].	42
Figure I.10. Acétylation avec ou sans catalyseur acide [46].	44
Figure I.11. Cornet de balayage d'un accélérateur d'électrons (source Ionisos)	49
Figure I.12. Exemple d'installation de traitement Gamma (source Ionisos)	49
Figure I.13. Degré de polymérisation de la cellulose relative par rapport à la dose de rayonnement pour divers substrats de cellulose [32].....	50
Figure I.14. Diminution de la concentration des radicaux libres dans différents types de pulpes de cellulose irradiées avec un faisceau électronique de 10 MeV [76].	51
Figure I.15. Effet des teneurs en lignine sur le degré de greffage de la copolymérisation par irradiation par bombardement électronique sur les fibres de kenaf traitées [62].	56
Figure I.16. Mécanisme de combustion des fibres [80].....	58
Figure I.17. Pyrolyse de la cellulose [80].....	59
Figure I.18. Catalyse acide de la déshydratation de la cellulose [80].	62
Figure I.19. Différents degrés d'oxydation du phosphore [85].....	63
Figure I.20. Molécules utilisées par Gaan et Sun [82].....	65

Figure I.21. Un schéma montrant (a) une surface hydrophile avec un angle de contact avec l'eau inférieur à 90 °; (b) surface hydrophobe avec un angle de contact avec l'eau supérieur à 90 ° et (c) surface superhydrophobe avec un angle de contact de l'eau supérieur à 150 °.	72
Figure I.22. Illustration schématique de la procédure de préparation de surfaces superhydrophobes sur substrat de coton [56].	73
Figure I.23. Structure moléculaire du (a) Fluorolink S10, (b) FOS, (c) TEOS [125].	75
Figure II.1. Procédé de modification des tissus de lin par radiogreffage	83
Figure II.2. Processus de modification par greffage chimique	87
Figure II.3. Courbe de calibration de la mesure du taux de phosphore par fluorescence X	90
Figure II.4. Schéma de la combustion et de la microcalorimétrie [131].	93
Figure II.5. Microcalorimètre de combustion FTT	94
Figure II.6. Schéma de présentation de l'échantillon lors des essais au cône calorimètre [134].	95
Figure II.7. Photo du test au feu réalisé	96
Figure II.8. Goniomètre KRUSS	97
Figure III.1. L'acide vinyl phosphonique (VPA).	100
Figure III.2. Taux de phosphore des tissus de lin modifiés par les différents procédés	102
Figure III.3. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du phosphore (à droite) des tissus de lin traités par des solutions aqueuses à 5 %m de VPA par (a) modification chimique (b) et radiogreffage à 50 kGy	105
Figure III.4. Réactions de greffage du VPA sur les fibres de lin à travers (a) la modification chimique dans les conditions sévères, (b) la modification chimique dans les conditions douces, et (c) le radiogreffage	106
Figure III.5. Spectre RMN ^1H du bain de lavage du tissu de lin modifié par radiogreffage à 50 kGy avec une solution de 5 %m de VPA	107
Figure III.6. Courbes HRR et MLR pour le tissu de lin non traité et pour le tissu modifié par radiogreffage à 50 kGy avec une solution 10 %m de VPA	110

Figure III.7. Influence du taux de phosphore sur la température du pHRR des fibres de lin (d'après la PCFC) et le taux du résidu (d'après l'ATG)	112
Figure III.8. Courbes HRR à une irradiance de 35 kW/m ² pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés avec une solution de 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy et par modification chimique dans les conditions sévères.....	113
Figure III.9. Variation du temps d'ignition en fonction de l'irradiance des tissus de lin non traités et des tissus modifiés avec une solution de 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy et par modification chimique dans les conditions sévères (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)	114
Figure III.10. L'inverse du temps d'ignition en fonction de l'irradiance.....	115
Figure III.11. Evolution du pHRR en fonction de l'irradiance (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)	116
Figure III.12. Evolution de la chaleur totale libérée THR (a) et du taux de résidu (b) en fonction de l'irradiance (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)	117
Figure III.13. (a) Photographies des tissus de lin dans le porte échantillon avant le test au cône calorimètre et des résidus après le test du (b) lin à 25 kW/m ² , et le lin traité par radiogreffage à 50 kGy par 5 %m VPA à (c) 25 kW/m ² (d) 35 kW/m ² (e) 50 kW/m ² (f) 75 kW/m ²	118
Figure III.14. Evolution de la chaleur efficace de combustion en fonction de l'irradiance (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)	119
Figure III.15. Tests au feu préliminaires sur les tissus non-modifiés et ceux traités au VPA par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG).....	121
Figure III.16. Taux de char formé après le test au feu en fonction du taux de phosphore présent dans le tissu de lin après greffage par les différents procédés	122
Figure III.17. Taux de char obtenu par le test au feu en fonction du taux de résidu à 750 °C obtenu par analyse thermogravimétrique. (Les marques à côté de chaque point correspondent aux taux de phosphore greffé dans les tissus de lin)	123

Figure III.18. Spectre EDS du de lin traité par modification chimique dans les conditions sévères par 10 %m (la position l'élément phosphore a été indiquée manuellement sans observation de pic relatif à cet élément).....	124
Figure IV.1. Variation de la prise en masse des tissus de lin après imprégnation par rapport à la concentration du RF en solution.....	130
Figure IV.2. Variation de la concentration du RF greffé sur les tissus de lin (à partir de mesures en fluorescence X) imprégnés dans différentes concentrations de RF en solution aqueuse, irradiés à une dose de 50 kGy et lavés à l'eau	132
Figure IV.3. Influence de la dose d'irradiation sur la quantité de RF greffé sur les tissus de lin imprégnés d'une solution contenant 5 %m du monomère RF, irradiés et lavés à l'eau.	133
Figure IV.4. Influence du choix du solvant de lavage sur le taux de phosphore final dans le tissu de lin (concentration des monomères en solution = 5 %m, dose d'irradiation = 50 kGy)	134
Figure IV.5. Influence de l'eau et du THF sur le diamètre des fibres élémentaires de lin	135
Figure IV.6. Spectres RMN ^1H du hPMAPC1, MAPC1, VPA et MVP irradiés à 50 kGy	138
Figure IV.7. Spectres RMN ^1H de l'hPAAPC1 et de l'APA dissous dans l'eau et irradiés à 50 kGy	139
Figure IV.8. Observations MEB (à gauche) des fibres de lin modifiées par 10 %m du RF et cartographies EDX du phosphore correspondantes (à droite).....	141
Figure IV.9. Influence du taux de phosphore sur le taux de résidus mesuré par analyse thermogravimétrique et sur la chaleur totale libérée mesurée par microcalorimétrie de combustion (les lignes pointillés ne sont que des indications pour les yeux)	143
Figure IV.10. Influence du taux de phosphore sur la chaleur efficace de combustion (EHC) des fibres de lin (les pointillés ne sont que des indications pour les yeux)	144
Figure IV.11. Influence du taux de phosphore sur l'intensité du pic de dégagement de chaleur et sa température correspondante sous pyrolyse anaérobie (les pointillés ne sont que des indications pour les yeux)	144

Figure IV.12. Taux de char par rapport au taux de phosphore obtenu à partir du test au feu	147
Figure V.1. Variation du taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus et les tissus de lin par modification chimique dans les conditions douces avec 5 %m des molécules bisphosphoniques et de VPA.....	152
Figure V.2. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du phosphore (à droite) des fibres de lin (A) et des fibres de miscanthus (B) traitées par des solutions aqueuses à 5 %m d'acide C6 bisphosphonique par modification chimique dans les conditions douces	153
Figure V.3. Variation du taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus par modification chimique dans les conditions douces avec 10 %m des molécules bisphosphoniques et de VPA.....	154
Figure V.4. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus avant et après élimination des extractibles	157
Figure V.5. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus sans extractibles et pour les fibres de miscanthus modifiées par modification chimique (MC) dans les conditions douces et dans les conditions sévères et par radiogreffage à 50 kGy avec une solution 5 %m de VPA	159
Figure V.6. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus sans extractibles et pour les fibres de miscanthus modifiées par modification chimique (MC) dans les conditions douces avec une solution de 10 %m de VPA, de C10, de C8 ou de C6	161
Figure V.7. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus et des molécules utilisées pour la modification	162
Figure V.8. Variation de la température du pHRR en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celles modifiées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA	163
Figure V.9. Résidus des molécules bisphosphoniques et du VPA après pyrolyse anaérobie (PCFC)	165

Figure V.10. Variation de la chaleur totale libérée (THR) en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celle traitées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux).....	166
Figure V.11. Variation du taux de résidu à 750 °C par rapport à la masse sèche des fibres (dégradation anaérobie – ATG) en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celle traitées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA	167
Figure VI.1. Structure des molécules fluorophosphoniques.....	171
Figure VI.2. Taux de phosphore des tissus de lin modifiés par les différents acides fluorophosphoniques par modification chimique (MC) dans les conditions sévères.....	172
Figure VI.3. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du fluor (au milieu) et du phosphore (à droite) des tissus de lin traités par des solutions à 10 %m de FP6 et lavés à froid (a) et à chaud (b)	173
Figure VI.4. Spectres infrarouge du tissu de lin non modifié et du tissu lin modifié par 10% FP6 (lavage froid et lavage chaud) et du gel extrait du tissu de lin après modification....	175
Figure VI.5. Courbes HRR du gel extrait du tissu de lin modifié par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% FP6.....	176
Figure VI.6. Courbes HRR pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% des molécules fluorophosphoniques	178
Figure VI.7. Courbes ATG pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% des molécules fluorophosphoniques	180
Figure VI.8. Structure des copolymères fluorophosphorés utilisés dans cette partie	182
Figure VI.9. Courbes HRR pour le tissu de lin non traité et pour les tissus imprégnés par le poly(VDF-co-VDMP)	183
Figure VI.10. Structure des monomères utilisés dans cette partie	184
Figure VI.11. Spectres RMN ¹ H du MAF-TBE et le MAF-DMP irradiés à 50 kGy	185

Figure VI.12. Energie effective de combustion (EHC) de tous les échantillons utilisés dans ce chapitre (à partir de la PCFC).....	187
Figure VI.13. Exemple de test au feu effectué sur le tissu de lin après modification des tissus de lin par l'acide fluorophosphonique FP6 lavé à froid ou à chaud.....	188
Figure VI.14. Taux de char par rapport au taux de phosphore obtenu à partir du test au feu des tissus modifiés par certains composés fluorés et phosphorés.....	189
Figure VI.15. Exemple d'une goutte de diiodométhane déposée sur le tissu de lin après modification chimique du tissu avec les molécules fluorophosphoniques.....	190
Figure VI.16. Angle de contact au diiodométhane du tissu de lin modifié aux molécules fluorophosphoniques et lavés à froid ou à chaud.....	191
Figure 1. Chaleur totale libéré (par pyrolyse anaérobie – PCFC) et inflammabilité des tissus de lin en fonction du taux de phosphore.....	197

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Composition chimique de certaines fibres lignocellulosiques [10].	28
Tableau I.2. Composition des fibres de lin suivant différents auteurs.	35
Tableau I.3. Effet de la concentration en chlorite de sodium (NaClO_2) sur la teneur en lignine et le taux de greffage de fibres de kenaf (conditions de greffage: Dose = 100 kGy, temps = 24 h, température = 25 °C et concentration de GMA = 3%) [63].	55
Tableau I.4. Effet de la dose du greffage du styrène sur la lignine Kraft (reformulé) [22].	57
Tableau II.1. Nom, Structure chimique, masse molaire (M), et taux de phosphore (%P) et de fluor (%F) des molécules utilisées.....	80
Tableau II.2. Tissus de lin préparés avec différentes concentrations de RF, doses d'irradiation et solvants de lavage.....	85
Tableau III.1. Variation de la masse (par rapport à la masse initiale) et de l'efficacité de greffage pour tous les tissus traités par radiogreffage.	103
Tableau III.2. Principales données mesurées par PCFC et ATG pour différentes compositions.....	108
Tableau III.3. Données obtenues par microcalorimétrie de combustion des tissus de lin traités avec les acides phosphiniques par modification chimique dans les conditions sévères	125
Tableau V.1. Chaleur totale libérée théoriquement et les données obtenues par PCFC ..	164
Tableau VI.1. La chaleur totale libérée (à partir de la PCFC) et le taux de résidu (à partir de l'ATG) des échantillons modifiés par les fluorophosphonique	181

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont toujours cru en moi

Nul ne peut atteindre l'aube

sans passer par le chemin de la nuit

- Gibran Khalil Gibran -

Remerciements

Une thèse est un challenge qu'on se donne pendant trois ans. Pour obtenir le diplôme, il faut le mériter. Trois années de thèse est un chemin difficile à faire. Quand je regarde mon parcours pendant ces années, je retrouve des moments très durs et des moments de réussite très joyeux. Une thèse reste alors une expérience humaine autant que scientifique qui permet aux doctorants d'acquérir des compétences personnelles particulières. Si cette expérience a réussi c'est grâce à la contribution de nombreuses personnes que j'ai rencontrées durant ces années de thèse et que je souhaite remercier.

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus respectueux aux **Pr. Maher ABOUD** et **Pr. Bruno AMEDURI** pour avoir accepté évaluer ce manuscrit. Je suis très honoré par votre présence dans mon jury de thèse. De même, c'est avec plaisir que je remercie le **Pr. Nicolas BROSSE** et le **Dr. Kamil RAHME** pour leur présence en tant qu'examineurs dans mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et surtout son doyen le **Pr. Fouaz EL OMAR** pour m'avoir accueilli et accordé une bourse de financement pour ce projet de thèse. Je remercie également l'Ecole Doctorale Sciences Chimiques Balard par son directeur, **Dr. Jean Jacques VASSEUR** et sa secrétaire **Mme Pascale DECOMBLE** de m'avoir rattaché à leur établissement. J'exprime ma gratitude envers **ARMINES** et l'**IMT – MINES Alès** de m'avoir établi des contrats doctoraux lors de mes séjours à Alès.

Je remercie aussi bien avec un très grand respect les **Pr. Michel NAKHL** et **Pr. José-Marie LOPEZ CUESTA** pour leurs conseils qui ont toujours été pour mon bien et pour la bonne démarche du travail durant la thèse. Je les remercie également pour le support qu'ils m'ont accordé et pour leurs connaissances scientifiques et professionnelles dont j'ai profité. Je suis très reconnaissant d'avoir partagé leur savoir-faire et leur rigueur scientifique.

Je souhaite adresser un très grand merci à mes encadrants de thèse **Pr. Roland EL HAGE** et **Dr. Rodolphe SONNIER**. Le travail avec eux est passionnant et formidable. Avec eux, j'ai appris la planification, l'organisation et l'exécution des projets scientifiques. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont toujours accordé quand j'avais besoin. Les discussions avec eux étaient autant scientifiques qu'humaines. Ils étaient la source de ma motivation, ma volonté et ma persistance.

Toute mes gratitudes à tout le personnel du Laboratoire Chimie Physique des Matériaux / Plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie de l'Université Libanaise, et du Centre des Matériaux des Mines d'Alès de l'IMT – Mines Alès. J'aimerais mentionner spécialement **Dr. Belkacem OTAZAGHINE**, **Dr. Nicolas LE MOIGNE** et **Dr. Claire LONGUET** pour leurs conseils et les échanges scientifiques que nous avons eus. Les discussions avec vous sont toujours enrichissantes. Je voudrais mentionner également. **M. Benjamin GALLARD**, **M. Loïc DUMAZERT**, et **M. Romain RAVEL** pour leurs aides techniques non conditionnées. Travailler avec vous était un plaisir. Egalement, un remerciement spécial est adressé à **Mme Solange MADEC** et **Mlle Rana AZAR** pour toute l'aide administrative et amicale.

Merci pour la société **IONISOS** à travers **Dr. Sophie ROUIF** d'avoir effectué toute les irradiations au sein de leur établissement avec enthousiasme.

C'est avec grande fraternité que je remercie le **Père Hervé REME** et **Père William MARIE MERCHAT** de m'avoir accueilli avec une grande générosité à Alès. Vous étiez ma deuxième famille.

Mes chers collègues, surtout **Rita KHALIL** et **Loraine YOUSSEF**, nous avons vécu ces trois ans ensemble dans les bons et les mauvais moments de vie. Vous étiez ma main droite lorsque je ne pouvais plus écrire, et la voix lorsque je ne pouvais plus parler. Peut-être un lieu de travail peut nous séparer, mais rien ne peut casser notre amitié. Je tiens à remercier sincèrement mes collègues **Joelle KLEIB**, **Elham YAMMINE**, et **Cynthia ABOU SERHAL**.

J'adresse mes sentiments les plus amicaux aux stagiaires avec qui j'ai vécu en France, surtout, **Yasmina KHALAF**, **Maria SAADEH**, **Saad NADER**, **Elissa KASSIS**, **Karen HOKAYYEM** et **Bilal ASSAD**. Votre présence était un vrai support. Je vous souhaite une bonne continuation dans votre vie.

Enfin, et avec tout le respect à toutes les personnes que j'ai remercié précédemment, le plus grand MERCI est à mon père et ma mère. Merci pour le soutien, les encouragements et la confiance que vous m'avez accordés. Sans vous, je n'aurais pas été ici aujourd'hui. Quel que soit ce que je ferai, je ne pourrai jamais vous récompenser les nuits, les années et les sacrifices que vous avez faits pour moi et mes frères.

Je tiens à prier et remercier Dieu, Jésus et la vierge Marie qui ont fait de moi cet homme de valeur. Vous êtes les seuls à me comprendre profondément et me donner le support à travers mes frères et sœurs.

Mes chers, cette thèse de doctorat n'appartient pas à moi, mais elle est la vôtre ! **MERCI !!!**

Introduction Générale

Depuis le début de la révolution industrielle et la découverte du pétrole au XIX^{ème} siècle, l'homme s'est concentré sur la consommation des minerais et des ressources fossiles. Ces consommations excessives et non contrôlées conduisent à des crises écologiques et sociales. Le globe terrestre est aujourd'hui confronté à des problèmes sérieux de pollutions. Les émissions des gaz toxiques, le réchauffement climatique, l'envahissement des mers et des océans par les déchets plastiques sont au centre d'intérêts croissants des chercheurs qui cherchent des solutions à ces problèmes. La population mondiale augmente, et la demande en ressources augmente également. Le 1^{er} Aout 2018, le monde a dépassé, par sa consommation, la capacité de régénération des ressources annuelles renouvelables de la planète. Ainsi, un des enjeux principaux du XXI^{ème} siècle est le développement durable. L'utilisation de la biomasse pour la production d'énergie et la fabrication des matériaux est une des solutions alternatives. Ainsi, les biomatériaux viennent remplacer les matériaux classiques dans le cadre de la fabrication de matériaux biodégradables, recyclables et durables. La famille des biomatériaux est large et nous nous sommes intéressés particulièrement aux fibres naturelles végétales dans ce manuscrit. Ces fibres naturelles présentent des propriétés avantageuses qui leur permettent de remplacer certaines fibres synthétiques dans la fabrication des composites. Les fibres de verre, par exemple, possèdent un coût énergétique et de fabrication très élevé. Les fibres synthétiques (telles que les polyesters et les polyamides) utilisées dans la fabrication des textiles et peuvent être remplacées par des fibres naturelles. Par conséquent, la valorisation des fibres naturelles végétales permet de réduire la consommation des matériaux polluants et trouve une solution au traitement des déchets de fibres non consommables (tel que la balle de riz par exemple). Cependant, les fibres naturelles présentent plusieurs inconvénients parmi lesquels leur inflammabilité. Pour surmonter cet inconvénient, qui restreint l'utilisation de ces fibres et donc des biocomposites, ces fibres peuvent être modifiées par des retardateurs de flamme. Pour cela plusieurs procédés sont possibles. Dans cette thèse, nous nous sommes

concentrés sur deux grands procédés de modifications : le greffage chimique et le radiogreffage.

Cette thèse est constituée de 6 chapitres :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique expose l'importance des fibres naturelles, des techniques de modification ainsi que les travaux effectués dans la littérature. L'inflammabilité des fibres ligno-cellulosiques et les stratégies pour la surmonter ainsi que les modes de fonctionnement des retardateurs de flamme sont expliqués. De même, l'amélioration de l'hydrophobie et de l'oléophobie des tissus est détaillée.
- Dans le deuxième chapitre, les procédés de modification des tissus de lin et des fibres de miscanthus sont détaillés. De même, les techniques de caractérisation pour comprendre les effets de chaque modification sur les propriétés de la fibre sont présentées.
- Dans le troisième chapitre, le procédé de modification chimique dans les conditions douces et sévères, et le radiogreffage sont comparés. Les propriétés thermiques et ignifugeantes sont étudiées.
- Dans le chapitre IV, le procédé de radiogreffage est étudié plus profondément en se basant sur les résultats du chapitre III. La réactivité des molécules destinées à la modification des fibres est également étudiée. Des tissus auto-extinguibles et ininflammables sont préparés.
- Le cinquième chapitre approfondit également certains résultats du chapitre III. Dans ce chapitre, la dépendance des deux procédés de modification à la composition chimique des fibres est envisagée. Deux types de fibres sont utilisés : tissus de lin et fibres de miscanthus.
- Le dernier chapitre constitue une étude préliminaire de la préparation de tissus de lin multifonctionnels. Des molécules fluorés et phosphorés sont utilisées pour la modification des tissus de lin.

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

I.1. Introduction

Les renforts les plus utilisés aujourd'hui dans l'industrie des composites sont les fibres synthétiques telles que les fibres de carbone, les fibres de verre, etc. Ces matériaux composites renforcés présentent de bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques [1], [2]. Cependant, ces fibres ont un impact négatif sur l'environnement et posent de sérieux problème lors de la gestion de leur fin de vie [1], [3].

Une tendance actuelle de la science et de la technologie consiste à s'intéresser particulièrement au développement durable à travers la production de matériaux écologiques, respectueux de l'environnement mais qui doivent présenter des caractéristiques équivalentes et même parfois supérieures aux matériaux traditionnels. Ceci est manifeste dans différents secteurs tels que les secteurs de l'énergie (photovoltaïque, éolienne, hydraulique, etc.), la construction [3] (bâtiments à haute performance énergétique et bâtiments à basse consommation), le traitement des déchets (moins de gaspillage, recyclage), l'automobile [4], l'aéronautique et le naval [3], etc.

Les fibres naturelles sont désormais considérées comme des alternatives biosourcées crédibles aux fibres de verre et fibres de carbone pour des applications composites. Elles permettent de plus d'alléger les structures, leur densité (entre 1,2 et 1,6) étant sensiblement inférieure à celle des fibres de verre (presque 2,5) [5], [6]. Elles présentent aussi de bonnes propriétés mécaniques (bonne ténacité, module spécifique élevé), un impact environnemental a priori faible (a priori, car seule une analyse de cycle de vie (ACV) permet d'évaluer rigoureusement cet impact) et leur utilisation est économiquement viable (grande disponibilité, coût faible) [7].

Cependant, les performances de composites fibres naturelles restent encore très en-deçà de celles des composites fibres de verre. Donc, la modification des renforts en fibres naturelles est nécessaire pour leur conférer des propriétés spécifiques (ignifugation, hygroscopie, affinité avec la matrice...) et viser les performances des composites fibres de verre.

Les textiles à base de fibres naturelles ont également besoin d'être fonctionnalisés. Ainsi par exemple, les vêtements hydrophobes et respirants sont en développement. Pour certaines applications, les vêtements doivent de plus être résistants vis-à-vis des rayonnements ultraviolets (UV). Pour des raisons de sécurité incendie, certains tissus doivent être ignifugés. Des additifs spécifiques sont alors nécessaires en fonction de l'application désirée.

La thèse se focalise sur la modification des tissus de lin. Elle se déroule autour de deux axes principaux : ignifugation et hydrophobie. Plusieurs procédés de modification des tissus de lin ont été étudiés. Des fibres de miscanthus riches en lignine ont été également utilisées à des fins de comparaison avec le lin.

I.2. Fibres Naturelles

I.2.1. Généralités et composition des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont classifiées en trois grands groupes selon leur origine :

- Les fibres végétales qui comprennent les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton), les fibres extraites des tiges de plantes (lin, chanvre, jute), les fibres extraites des feuilles (sisal), les fibres extraites de troncs (palmier), ou d'enveloppes de fruits (noix de coco) [1], [8].
- Les fibres animales qui proviennent soit des poils des animaux, soit des sécrétions tel que la soie [1].
- Les fibres minérales telles que le basalt [9].

Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés uniquement sur les fibres naturelles végétales. Ces fibres sont composées principalement de cellulose, des hémicelluloses et de lignine. On peut trouver également des substances inorganiques et des extractibles. Cependant, la composition de ces fibres varie d'une fibre à une autre [10] (Tableau I.1). Elle peut également varier pour la même variété de fibres en fonction de l'année et du lieu de croissance de la plante, son âge et l'utilisation d'engrais [11].

Tableau I.1. Composition chimique de certaines fibres lignocellulosiques [10].

Fibre	Cellulose	Lignine	Hémicelluloses et pectines
<i>Abaca</i>	60 – 80	6 – 14	13
<i>Bambou</i>	26 – 43	21 – 31	–
<i>Cabuya</i>	80	17	–
<i>Coir</i>	36 – 43	41 – 45	3 – 4
<i>Coton</i>	83 – 99	6	5
<i>Curaua</i>	70 – 80	13	–
<i>Lin</i>	64 – 84	0,6 – 5	19
<i>Chanvre</i>	67 – 78	3,5 – 5,5	17
<i>Henequen</i>	60 – 78	8 – 13	4 – 28
<i>Isora</i>	75	23	–
<i>Jute</i>	51 – 78	10 – 15	37
<i>Kenaf</i>	44 – 57	15 – 19	–
<i>Ortie</i>	53 – 82	0,5	0,9 – 4,8
<i>Ananas</i>	80	13	–
<i>Pita</i>	80	17	–
<i>Ramie</i>	67 – 99	0,5 – 1	22
<i>Sisal</i>	60 – 80	6 – 14	13

I.2.2. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont les constituants majeurs de la plupart des fibres naturelles végétales. Il s'agit majoritairement d'holocellulose qui regroupe la cellulose et les hémicelluloses, et de faibles quantités d'amidon et de pectines. L'holocellulose constitue au moins 65 à 70% de la masse sèche de la biomasse lignocellulosique. Ces polymères riches en groupements hydroxyles sont responsables de la sorption de l'humidité à travers les liaisons hydrogène. Autrement dit, ces groupements sont responsables du caractère hydrophile des fibres végétales.

1.2.2.1. Cellulose

La cellulose est la matière organique renouvelable la plus abondante sur Terre. Elle joue le rôle de soutien dans les parois cellulaires des végétaux. C'est un homopolymère constitué par une chaîne de motifs D-glucopyranose (connus aussi comme dextrose ou D-glucose) liés par des liaisons glucosidiques de type β -(1-4) (Figure I.1) [1], [11]. Le degré de polymérisation de la cellulose varie entre 1000 et 30000 avec une large polydispersité [12]. Le contenu de cellulose varie d'un type de fibre à un autre. La majorité des plantes contiennent au moins 45 – 50% de cellulose de la masse des fibres sèches (Tableau I.1).

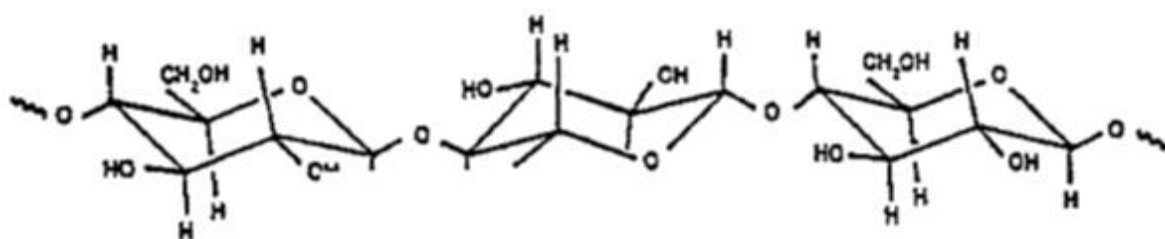


Figure I.1. Structure de la cellulose [11].

Les macromolécules de cellulose sont orientées aléatoirement et ont tendance à former des régions cristallines qui peuvent atteindre 80% du volume total de la cellulose. La phase cristalline de la cellulose naturelle est connue sous le nom de cellulose I. Ceci est dû à la présence des groupements hydroxyles qui forment des liaisons hydrogène entre elles ce qui oriente les zones cristallines de la cellulose et détermine les propriétés physiques de la cellulose [8]. La cellulose est également formée d'une tige mince comme des microfibrilles cristallines. L'arrangement en spirale des régions cristallines de cellulose forme l'angle microfibrillaire qui régule la rigidité des fibres [13]. L'angle microfibrillaire est défini comme étant l'angle entre l'axe des fibres et les microfibrilles de cellulose [14].

1.2.2.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses font partie d'une fraction de la biomasse lignocellulosique qui consiste en une série de polysaccharides ayant un degré de polymérisation inférieur à celui de la

cellulose. Elles sont constituées principalement des sucres D-xylopyranose, D-glucopyranose, D-galactopyranose, L-arabinofuranose, D-manopyranose et l'acide D-glucopyranosyluronique etc. Ce sont des chaînes ayant des unités de sucre répétitives (Figure I.2) et liées avec des liaisons β -(1-4) avec des points de ramification (1-2), (1-3) et/ou (1-6) [11]. Une fraction des hémicelluloses est formée de motifs de sucres à 5 carbones nommés pentose comme le D-xylose et L-arabinose. Les hémicelluloses, à l'état natif, sont des polymères ramifiés de faible poids moléculaire qui ne sont pas cristallisables mais qui contribuent encore à la structure des cellules végétales en tant que composants de la matrice [15].

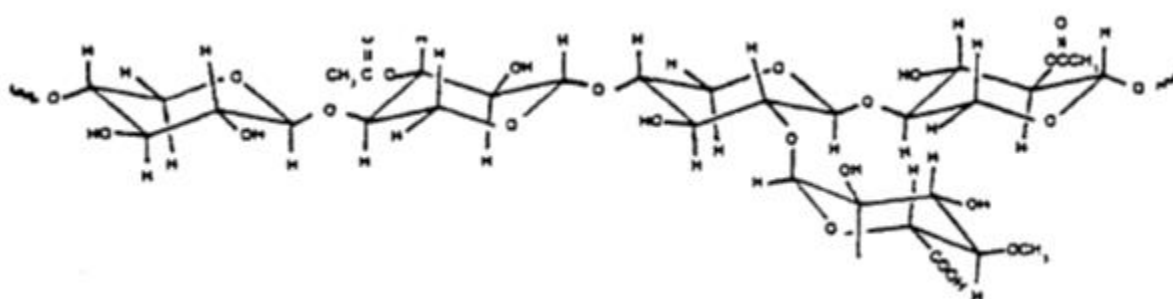


Figure I.2. Structure partielle d'une hémicellulose : la glucuronoxylane [11].

1.2.2.3. Pectines

Les pectines sont des polysaccharides complexes acides de haut poids moléculaire dont le squelette de la chaîne est riche en acide galacturonique avec différents degrés d'estérification galacturonate de méthyle (Figure I.3). Les pectines les plus courantes présentes dans les fibres naturelles sont les homogalacturonanes linéaires et les rhamnogalacturonanes ramifiés. Elles agissent comme adhésifs dans les lamelles moyennes entre les cellules végétales et contribuent à la résistance mécanique des parois cellulaires [16], [17]. Les fibres non ligneuses ont une quantité significative de pectines dans leur structure. Les fibres de lin contiennent par exemple 1,8 %m de pectine [18].

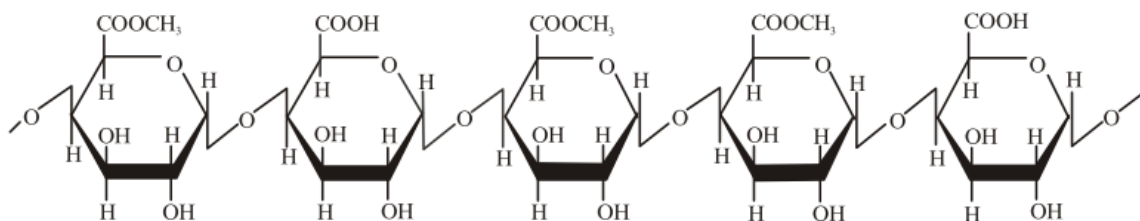


Figure I.3. Structure de l'homogalacturonane riche en unités d'acide galacturonique avec une fraction estérifiée en galacturonate de méthyl [19]

La pectine joue un rôle important dans la fibre en tant que composant qui lie les fibres en faisceaux et détermine également le toucher de la fibre. On peut trouver deux fractions de pectine dans les plantes fibreuses : une fraction soluble dans l'eau et l'autre insoluble dans l'eau. La fibre technique est constituée de cellules collées l'une à l'autre par une lamelle, elle-même composée principalement de pectine insoluble dans l'eau et d'une petite quantité de pectine soluble. La pectine soluble dans l'eau peut être facilement séparée et même peut être décomposée par les bactéries et les moisissures tandis que la pectine insoluble dans l'eau reste dans la fibre et détermine la densité de la fibre. La séparation complète de la pectine cause la désintégration des faisceaux de fibres en fibres élémentaires. Les cires et les graisses sont également importantes en termes technologiques. Elles déterminent un toucher doux, un faible frottement et donc une facilité de déplacement de la fibre [20].

I.2.3. La lignine

Les lignines sont les polymères aromatiques les plus abondants [5]. Ils sont amorphes de structures très complexes constitués essentiellement d'unités phényle-propanes. Ces unités sont principalement la 4-hydroxyphényle (H), la guaiacyl (G) et la syringyl (S) et il existe d'autres unités aromatiques qui varient selon les espèces de biomasse. Ces trois unités diffèrent selon le degré de méthylation du noyau aromatique (Figure I.4) [4], [8], [21].

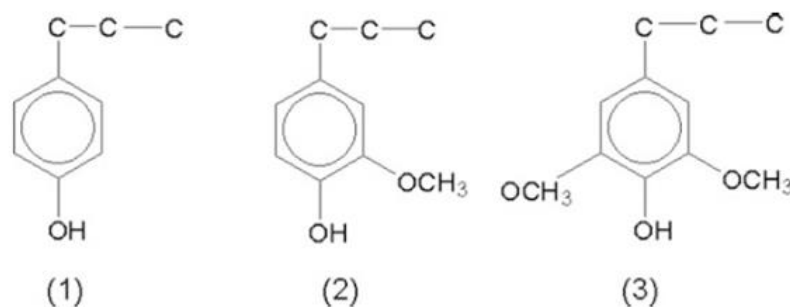


Figure I.4. Structure des unités de construction de la lignine (1) 4-hydroxyphenyl, (2) guaiacyl, and (3) syringyl [21].

La structure de la lignine (Figure I.5) varie d'une biomasse à une autre. Les unités phénylepropanes peuvent être substituées selon différentes combinaisons liées les unes aux autres par des liaisons éther et carbone-carbone formant un polymère tridimensionnel [4], [8], [21]. La lignine du maïs contient des unités de vanilline et de syringaldéhyde ainsi que des quantités importantes de p-hydroxybenzaldéhyde. La lignine de kénaf contient un très haut niveau de fonctionnalité syringyl [11]. Les lignines isolées sont généralement classées selon les procédures d'extraction (Kraft, Klason, organosolv, alcaline, etc.)

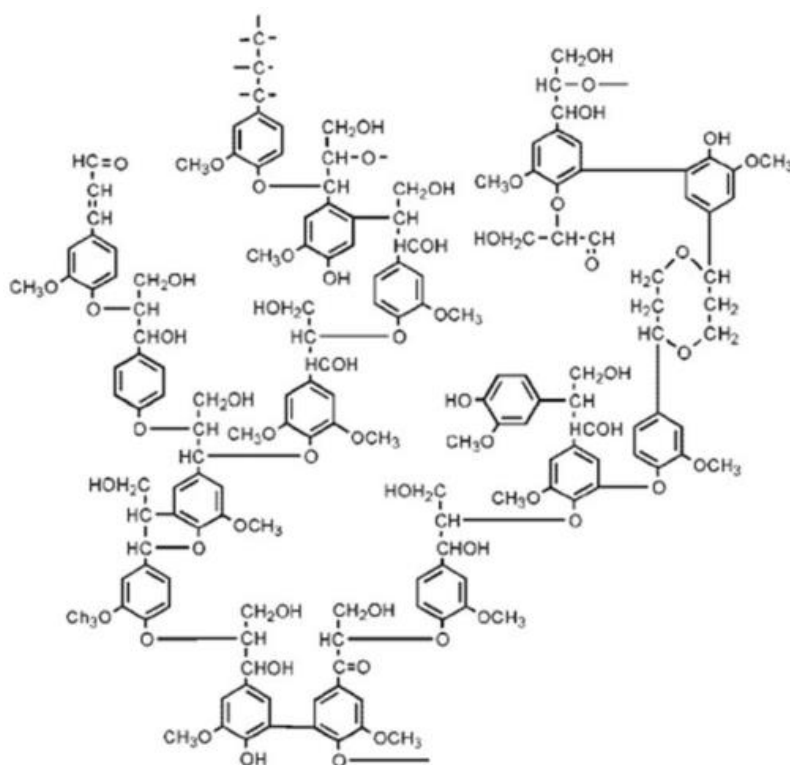


Figure I.5. Fragment de la structure de la lignine Kraft [22]

I.2.4. Les inorganiques

La quantité des inorganiques est connue d'après la quantité de cendres obtenue après la dégradation des fibres à une température de 575 ± 25 °C sous air. Ce sont des sels minéraux et d'autres matières inorganiques. Leur quantité est généralement élevée dans les plantes contenant de grandes quantités de silice [11]. Les fibres de lin, kénaf, coton et sisal sont pauvres en inorganiques (entre 0,8 et 5 %m) [23] tandis que les différentes variétés de miscanthus contiennent entre 2 et 6 %m d'inorganiques [24]–[27] et les fibres de bambou en contiennent entre 5 et 17 %m [23].

I.2.5. Les protéines et les extractibles

Les protéines sont des polymères d'acides aminés parmi lesquels on trouve les enzymes et les toxines. Souvent, la quantité des protéines est considérée comme étant une partie du contenu de la lignine puisque les deux sont isolés par la même procédure [11].

Les extractibles constituent en général entre 0,3 et 3% de la masse des fibres naturelles. Cependant, certaines fibres peuvent être riches en extractibles tel que les cosses et les pailles de riz [28]. Ils constituent les membranes cellulaires telles que la graisse, les acides gras, les alcools gras, les terpènes, les stéroïdes, les résines et les cires. Ils peuvent être des monomères, dimères et polymères. Leur nomenclature comme « extractibles » provient de la facilité de leur extraction par une simple procédure qui sera décrite dans le chapitre suivant [11].

I.3. Fibres de lin

Le coton représente environ 50% de la production mondiale des fibres textiles. Les besoins du marché est en augmentation et la production ne répondra pas à la demande indéfiniment. À l'avenir, il y aura donc un besoin croissant de fibres alternatives et

compétitives en termes de prix et de qualité. À court terme, ce besoin continuera d'être assuré par les fibres de polyesters et de polyamides (d'origine pétrochimique) et par les fibres cellulosiques régénérées (qui proviennent du bois). Cependant, à plus long terme, l'utilisation de ces alternatives est considérée comme inacceptable pour l'environnement. Les polyesters et les polyamides ne sont pas complètement biodégradables [29]. Les fibres susceptibles de répondre véritablement aux besoins de l'industrie textile sont les fibres du lin (Figure I.6). Ce dernier peut être cultivé dans des conditions climatiques variées et nécessite de très faibles apports d'engrais. Ainsi, en Europe, le lin est la fibre la plus cultivée et, ces dernières années, les surfaces de lin ont augmenté [29]. Les fibres de lin proviennent de la feuille d'une plante nommée *Linum usitatissimum* [20] (Figure I.8). Le composant majeur de cette fibre est la cellulose (Tableau I.2) tandis que les composants secondaires sont les hémicelluloses, la lignine, les pectines, les cires et les matières grasses [30].

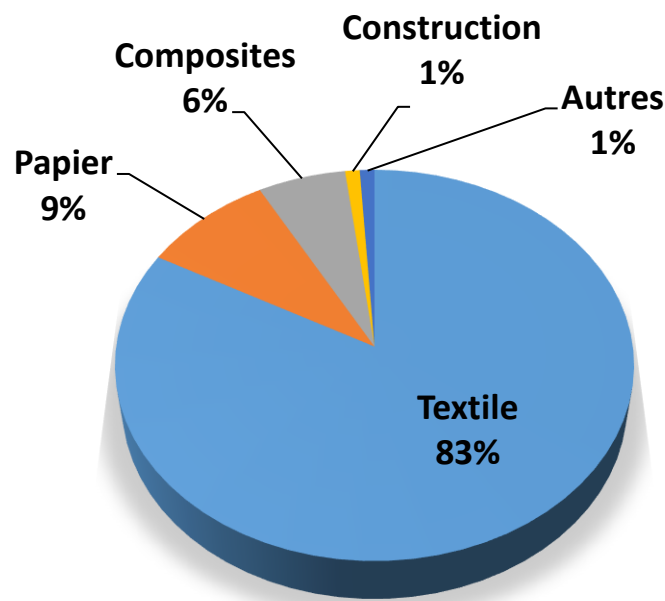


Figure I.6. Utilisation des fibres de lin [3].

Une fibre végétale est constituée d'une paroi primaire P et d'une paroi secondaire. Cette dernière est constituée de trois couches : S1, S2, S3. La couche S2 est plus épaisse (1 – 10 μm) que les couches S1 (0,1 – 0,3 μm) et S3 (< 0,1 μm) [1], [12], [31], [32]. Ainsi, le comportement de l'ensemble de la fibre est déterminé par la couche S2. Dans ces différentes

couches et parois, les microfibrilles de cellulose sont orientées selon un angle microfibrillaire par rapport à l'axe de la fibre et sont maintenues ensemble grâce à la fonction coopérative des hémicelluloses, de la lignine et des pectines qui agissent comme des composants matriciels et adhésifs [33]. Cette structure confère au matériau un caractère anisotrope marqué. La paroi primaire renferme peu de cellulose (8 à 14 %m) qui n'ont aucune orientation spécifique. Cette paroi est très élastique. La paroi secondaire renferme nettement plus de cellulose que la paroi primaire. Les fibrilles de cellulose sont orientées, parallèlement entre elles, suivant un angle microfibrillaire qui change d'une couche à une autre (Figure I.7). Cette texture spiralée est la plus fréquente dans les fibres de lin, du chanvre et les fibres ligneuses [1], [12], [31], [32].

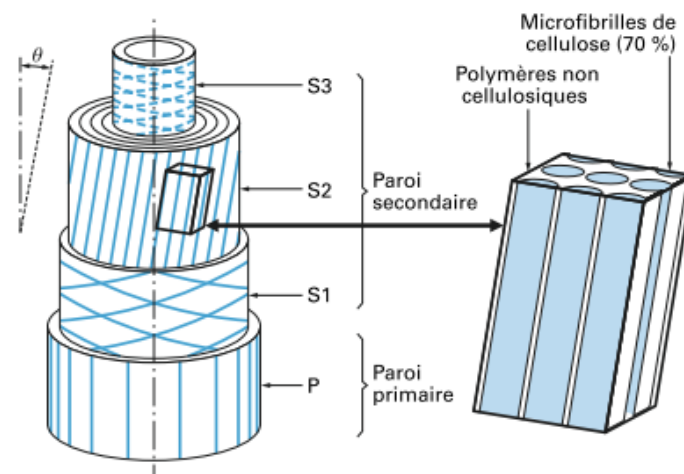


Figure I.7. Structure d'une fibre élémentaire végétale (surtout lin et chanvre) [1]

Tableau I.2. Composition des fibres de lin suivant différents auteurs.

Auteurs	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicelluloses et pectines (%)
Kozłowski <i>et al.</i> [23]	64 - 71	2 - 5	18,6 - 20,6
Kozasowski <i>et al.</i> [20]	64 - 84	0,6 - 5	19
Baley <i>et al.</i> [18]	64 - 74	2 - 3	11 - 17
Dorez <i>et al.</i> [19]	81	2,7	13

I.4. Fibres de miscanthus

Les fibres de miscanthus proviennent de différentes variétés et génotypes. Parmi les différentes variétés, nous nous intéressons au *Miscanthus x giganteus* (Figure I.8). Cette dernière est le résultat de l'hybridation entre deux génotypes : *Miscanthus sinensis* et *Miscanthus sacchariflorus* [24]. Elle est composée de cellulose (37 – 45 %m), des hémicelluloses (18 – 36 %m), de lignine (20 – 26 %m), des graisses et des cires (1 – 2 %m) et des inorganiques (2 – 6 %m) [25]–[27]. Les bioraffineries s'intéressent de plus en plus à cette fibre comme elle possède des potentiels d'être, dans l'avenir, une source renouvelable de biocarburant [34]. L'intérêt de l'utilisation de cette fibre dans nos études est le taux élevé de lignine.



Figure I.8. Linum usitatissimum L. (gauche) et Miscanthus x giganteus (droite)

I.5. Techniques de modification des fibres naturelles

Dans cette partie, nous allons discuter quelques procédés de modification des fibres naturelles présentés dans la littérature. Le radiogreffage sera discuté ultérieurement.

I.5.1. Traitement Plasma

Le traitement plasma à faible énergie fait partie des traitements de surface applicables aux fibres. A haute énergie, le procédé plasma peut atteindre le cœur de la fibre mais il la détériore [35]. Le plasma peut être appliqué sous atmosphère d'oxygène, connu sous le nom de plasma oxygène. Ce dernier change la composition de la surface des fibres naturelles en l'enrichissant en fonctions $-C=O$, $-COOH$ et $-CO_2$ [36]. Il est utilisé pour le nettoyage et l'activation plasma des surfaces à des temps très courts. Ainsi, la surface devient plus accessible aux molécules de modification. A des temps plus prolongés, ce procédé cause des fissures à la surface des fibres.

Ražić et al. [37] ont étudié l'efficacité du procédé plasma à basse pression pour améliorer le processus de déposition de polymères à la surface des tissus de coton activée chimiquement. Les tissus de coton ont été soumis à des prétraitements au plasma oxygène pendant 5 minutes. Ensuite, le procédé de polymérisation au plasma a été réalisé en utilisant des vapeurs d'acide acrylique comme précurseur (monomère). Les vapeurs de monomère d'acide acrylique pur ont été introduites dans la chambre à vide à une pression de 0,3 mbar. Les observations MEB ont montré que la surface des fibres prétraitées est plus propre et lisse par rapport aux fibres de coton non traitées. La surface devient donc plus accessible pour lier divers agents chimiques. La surface des fibres de coton traitées avec l'acide acrylique est devenue plus hydrophobe.

Sever et al. [35] ont traité la surface des tissus de jute au plasma oxygène en utilisant des systèmes plasmas froids basse fréquence et radiofréquence, à différentes puissances de décharge (30, 60 et 90 W), pendant 15 min, pour améliorer les propriétés mécaniques des composites jute/HDPE (polyéthylène haute densité). Les observations MEB ont indiqué que l'adhérence interfaciale entre les fibres de jute non traitées et la matrice de HDPE est très faible. Cette dernière a été améliorée par le traitement au plasma oxygène des fibres de jute. Les essais mécaniques (traction, flexion 3 points, cisaillement) montrent une amélioration des propriétés mécaniques des composites par rapport au jute non-traité. L'augmentation de la puissance de décharge améliore l'adhésion fibres-matrice et donc les propriétés

mécaniques. Une puissance de 60 W en plasma basse fréquence et de 90 W en plasma radiofréquence ont provoqué les améliorations maximales des propriétés mécaniques. La résistance au cisaillement interlaminaire, la résistance à la flexion et la résistance à la traction des composites ont augmenté de 148 %, 75 % et 63 % respectivement pour une puissance de 90 W en plasma radiofréquence. Ce dernier s'est révélé plus efficace pour toutes les puissances.

I.5.2. Traitement Corona

Cette technique est également un traitement de surface. La décharge corona produit de nombreux sites actifs sur les longues chaînes polymériques qui pourraient réagir avec l'oxygène pour créer des défauts de surface. Autrement dit, une augmentation de la rugosité de la surface du matériau peut être provoquée par la formation de micro-trous et de cavités [38]. Ce traitement peut augmenter l'adhésion des fibres naturelles avec la matrice.

Gassan et Gutowski [39] ont utilisé la décharge corona pour améliorer les propriétés mécaniques des composites fibre de jute/époxy (30/70). Le traitement corona de la fibre de jute a augmenté sa teneur en groupes carboxyles et hydroxyles de surface et donc sa polarité. L'oxydation de la surface de la fibre diminue la ténacité du fil et la résistance à la rupture de la fibre ce qui empêche d'atteindre des valeurs de résistance à la flexion du composite plus élevées. Par contre, le module d'élasticité à 60 °C du composite augmente avec l'augmentation de l'énergie corona et il atteint une valeur 15% plus élevée pour une énergie de 155 mJ/mm².

Ragoubi et al. [38] ont étudié l'impact d'une décharge corona sur les propriétés mécaniques des composites de fibres de chanvre/polypropylène. Les fibres de chanvre et le polypropylène (PP) ont subi un traitement corona avant la préparation des composites. Lorsque les fibres ont été traitées, la résistance à la rupture en essais de traction des composites (20/80) a significativement augmenté (32 %) alors que la déformation à la rupture ne change pas. Inversement, lorsque le PP a été traité, la résistance à la rupture

reste inchangée alors que la déformation à la rupture a augmenté de 30%. Le traitement du PP n'a pas affecté significativement les propriétés mécaniques. En fait, le traitement par décharge corona est un traitement de surface et donc l'oxydation ne se produit pas au cœur du PP. Par conséquent, la proportion d'espèces oxydées est trop faible pour permettre des interactions suffisantes entre les fibres et la matrice et améliorer les propriétés mécaniques du composite. Par contre, le traitement des fibres de chanvre par décharge corona attaque la surface des fibres (ce qui a été confirmé par les observations MEB) et augmente alors la surface de contact entre la matrice et le polymère et donc améliore les propriétés mécaniques. Le module d'Young dans ce cas a augmenté de 13% par rapport au composite sans modification des composants. Le traitement des fibres par décharge corona améliore également la résistance à la compression des composites. Une augmentation de 2 à 6 % du module d'Young a été observée dans ce cas.

I.5.3. Traitement UV

Gassan et Gutowski [39] ont également utilisé un traitement par rayonnements ultraviolets (UV) comme traitement physique de surface pour améliorer les propriétés mécaniques des composites fibre de jute/époxy (30/70). Les fibres de jute ont été irradiées par des rayons UV de longueur d'onde 254 nm. Le traitement UV des fibres de jute a augmenté la polarité de leur surface en augmentant la teneur en groupes carboxyles de surface. Ceci est dû à l'oxydation de la surface des fibres de jute sous rayons UV et en présence d'oxygène. Ainsi, la mouillabilité des fibres et la résistance à la flexion du composite ont été améliorées. Après un traitement de 10 minutes à une distance de 150 mm de la lampe UV, la résistance à la flexion du composite a augmenté de 30 %.

Ferrero et al. [40] ont utilisé cette technique comme traitement chimique du coton. Les auteurs ont greffé du chitosane sur les tissus de coton pour des applications antibactériennes. Le chitosane a été dissous dans une solution aqueuse d'acide acétique avec une concentration de 2 %m, sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24

h. Ensuite, le photo-amorceur radicalaire a été ajouté à une concentration 2% de la masse du chitosane. Le tissu a été imprégné pendant 12 h, séché pendant 10 min à 80 - 100 °C et enfin réticulé sous rayonnements UV. Les tissus imprégnés ont été exposés sur les deux cotés aux rayonnements UV en utilisant une lampe à mercure pendant 30 à 60 s. Une activité antimicrobienne élevée a été conférée aux échantillons de coton par l'addition du chitosane. La réduction du nombre de microorganismes est comprise entre 96,6 et 100%. De plus, le traitement montre une bonne résistance au lavage, et maintient l'activité antibactérienne même après 30 cycles de lavage.

Torres-Giner et al. [41] ont étudié l'effet du rayonnement UV sur l'adhérence interfaciale des composites farine de bois / plastisol de vinyl. Le plastisol de vinyl est le polychlorure de vinyl plastifié par de l'huile de lin époxydée. Pour cela, la farine de bois a été exposée sous une lampe à mercure à des rayons UV de longueur d'onde 350 nm à différentes durées. Ensuite, ces fibres ont été incorporées dans la matrice plastisol de vinyl à différents taux entre 10 et 30 %m. Les résultats ont montré que le rayonnement UV a favorisé l'adhérence des fibres à la matrice. Les auteurs ont suggéré que l'oxydation UV pourrait favoriser la génération de groupes hydroxyles (-OH) à la surface de la cellulose de la farine de bois, ce qui pourrait créer des sites actifs capables de former de fortes interactions covalentes avec les groupements époxy réactifs de l'huile de lin utilisée. Les essais mécaniques ont indiqué que la résistance à la traction a augmenté de 42 % et la déformation à la rupture a augmenté 3,5 fois pour les composites contenant 30 %m la farine de bois préalablement exposée aux UV pendant 4 min par rapport au composite de composants bruts.

I.5.4. Greffage enzymatique

Fillat et al. [42] ont greffé des phénols naturels sur le lin en utilisant la laccase comme enzyme. Les phénols naturels utilisés sont l'acétosyringone (AS), le syringaldéhyde (SA) et l'acide p-coumarique (PCA). Le greffage enzymatique s'est effectué dans un récipient contenant la pulpe de lin avec une solution tampon de tartrate de sodium (pH 4), l'enzyme

laccase et les phénols naturels. Les échantillons ont été incubés avec agitation à 50 °C pendant 4 h. Les composés phénoliques sont connus pour présenter une activité antimicrobienne contre divers micro-organismes. La laccase conduit à la réticulation de ces composés. Ainsi, les pâtes greffées présentent une activité antimicrobienne élevée vis-à-vis de trois bactéries analysées.

Kudanga et al. [43] ont fonctionnalisé la lignine par greffage enzymatique. Le mélange réactionnel contient la molécule fonctionnelle (amines phénoliques, fluorophénols ou agents de préservation du bois), la lignine, et l'enzyme laccase dans une solution tampon d'acétate d'ammonium pH 4,5. Les réactions ont été effectuées à 37 °C. Les résultats ont montré que le greffage des différentes molécules fonctionnelles sur la lignine a bien eu lieu. Le couplage d'amines phénoliques à la lignine fournit des groupes d'ancrage sur lesquels d'autres molécules d'intérêt peuvent être greffées. Les fluorophénols qui augmentent l'hydrophobie et les conservateurs (2-phénylphénol triphénylphosphate et mélamine) se lient de manière covalente à la matière lignocellulosique de sorte qu'ils ne sont pas facilement libérés dans l'environnement.

Schroeder et al. [44] ont déposé un revêtement de surface du lin à base de polyphénols. Les fibres et les tissus de lin ont été incubés dans une solution tampon citrate (pH 5,0) à 50 °C à différentes concentrations en enzymes et polyphénols et différents temps d'incubation. Après incubation, la réaction enzymatique a été stoppée en ajoutant le fluorure de sodium et les fibres ont été rincées et séchées. La plupart des phénols ou polyphénols testés présentent une activité antimicrobienne. Seuls le gaïacol et la vanilline ont présenté des activités antibactériennes faibles. Dans tous les cas, les propriétés antibactériennes les plus élevées ont été observées pour les tissus plutôt que pour les fibres.

I.5.5. Traitement Chimique

I.5.5.1. Traitement alcalin

Le traitement des fibres naturelles par l'hydroxyde de sodium (NaOH) est largement utilisé pour modifier la structure moléculaire cellulosique. Il modifie l'orientation des zones cristallines de la cellulose (Cellulose I $\rightarrow$ Cellulose II) [45], [46] et forme plus de régions amorphes (Figure I.9). Ceci augmente l'accessibilité des produits chimiques. Dans la région amorphe, les chaînes de cellulose sont séparées et des molécules d'eau s'insèrent entre ces chaînes. Le traitement alcalin diminue le taux des groupements $-OH$ de la cellulose et forme des groupements $-O^- Na^+$ entre les chaînes moléculaires de la cellulose [47]. Ainsi, la sensibilité à l'humidité des fibres diminue. Ce traitement enlève également une partie des hémicelluloses, de la lignine, de la pectine, de la cire et des huiles [6], [48], [49]. Par conséquent, la surface de la fibre devient propre et plus uniforme. Il réduit également le diamètre de la fibre et augmente ainsi le rapport longueur / diamètre de la fibre. Ceci augmente la surface efficace des fibres pour une bonne adhérence avec la matrice [50]. Les comportements mécaniques et thermiques des composites sont significativement améliorés par ce traitement. Si la solution est trop concentrée, elle cause une délignification excessive de la fibre ce qui entraîne une détérioration des fibres [6], [51].

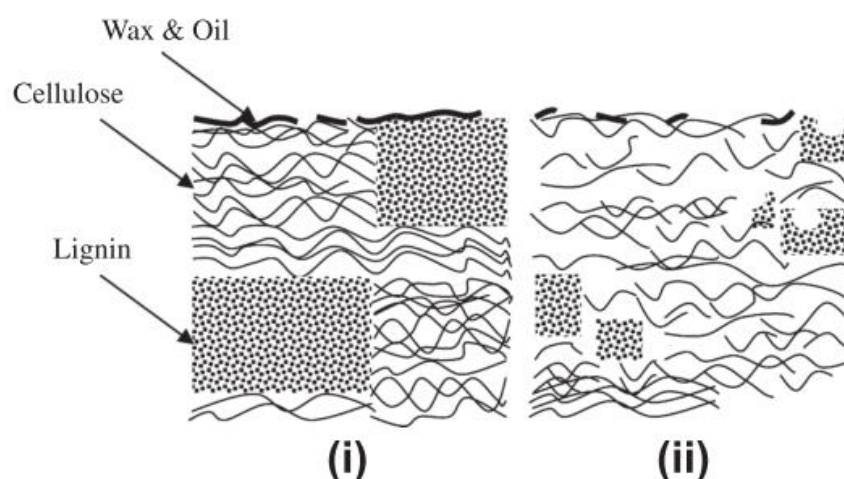


Figure I.9. Structure typique de la fibre lignocellulosique (i) non traitée et (ii) et après traitement alcalin [45].

Ray et al. [49] ont appliqué le traitement alcalin à des fibres de jute en utilisant une solution de 5% de NaOH à 30 °C pendant des durées comprises entre 2 h et 8 h. La cristallinité des fibres a augmenté après 6 heures de traitement. Le module d'Young des fibres de jute a augmenté de 12% après 4 h de traitement, et de 68% et 79% quand elles étaient traitées pendant 6 et 8 h respectivement. La ténacité des fibres a augmenté de près de 46% après 6 et 8 heures de traitement, et l'allongement à la rupture a été réduit de 23% après 8 h de traitements.

Roy et al. [52] ont appliqué le traitement alcalin à des fibres de jute en utilisant des solutions de différentes concentrations et pendant différents temps à température ambiante. Les fibres ont été immergées dans la solution alcaline, puis lavées et séchées. Ce traitement a éliminé progressivement les hémicelluloses et la lignine. Selon les auteurs, le traitement alcalin brise les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles (-OH) de la cellulose, les hémicelluloses et la lignine et conduit à la défibrillation c.à.d. la décomposition du faisceau de fibres en fibres plus petites. La teneur en humidité des fibres de jute a diminué avec l'augmentation de la concentration de la solution alcaline et de la durée du traitement. La teneur en humidité de la fibre de jute non traitée était de 15,51 %. Elle a atteint 4,08 % lorsque les fibres de jute ont été traitées avec 1% de solution alcaline pendant 48 h. Dans ce dernier cas, l'angle de contact à l'eau des fibres traitées a augmenté de 63,9° à 96,2°. Ainsi, ces fibres sont devenues plus hydrophobes et plus compatibles avec une matrice. La rugosité de surface de la fibre de jute a augmenté avec la concentration de la solution alcaline et la durée du traitement. Ceci est dû à l'élimination des impuretés de surface, des matériaux non-cellulosiques, des substances inorganiques et de cires. Le diamètre des fibres a été réduit de 39%. Les propriétés mécaniques ont été améliorées. Le traitement alcalin a augmenté la résistance à la traction des fibres de 82% et l'allongement à la rupture de 45%.

1.5.5.2. Acétylation

L'acétylation est une technique d'estérification des fibres naturelles. Les fibres sont acétylées avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique en présence ou non d'un catalyseur

acide pour greffer des groupements acétyles sur la cellulose (Figure I.10). Le groupement acétyle (CH_3CO) remplace le groupement hydroxyle (OH) hydrophile de la fibre. Ainsi, la nature hydrophile de la fibre diminue [46].

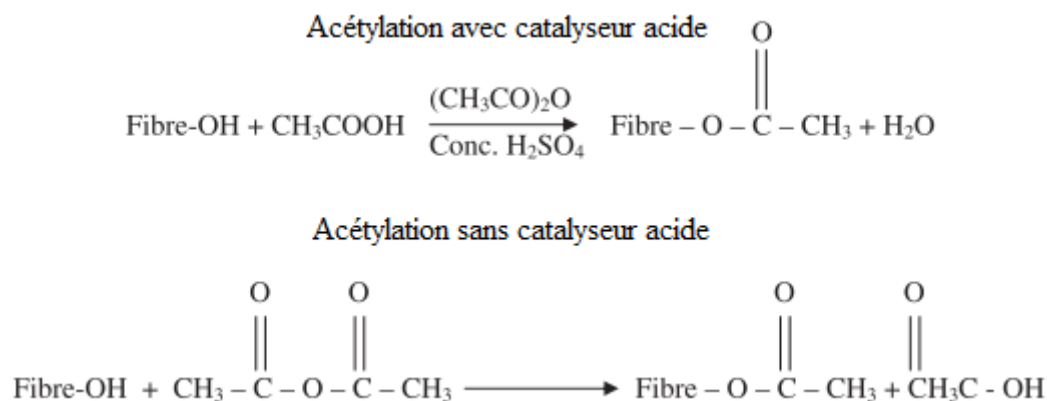


Figure I.10. Acétylation avec ou sans catalyseur acide [46].

Kalaprasad et al. [53] ont suivi cette technique pour acétyler les fibres de sisal. Pour cela, les fibres ont été maintenues immergées dans de l'acide acétique glacial pendant 1 heure à température ambiante. L'acide a ensuite été décanté et l'immersion a été poursuivie dans de l'anhydride acétique contenant deux gouttes d'acide sulfurique concentré pendant 10 minutes. Le changement de la structure chimique de la fibre de sisal suite à l'acétylation a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'intensité de la bande liée au groupement $-\text{OH}$ est réduite après l'acétylation à la suite de l'estérification des groupes hydroxyles. Ces fibres ont été incorporées dans une matrice de polyéthylène à basse densité pour préparer des composites (20/80). Les auteurs ont observé une amélioration des propriétés de traction des composites après acétylation des fibres. Ceci est attribué à la présence de groupements $-\text{CH}_3$ dans la fibre de sisal acétylée, qui améliore l'interaction avec le polyéthylène. Même s'il n'y a pas de liaison chimique covalente liant la fibre de sisal acétylée et le polyéthylène, c'est l'hydrophobicité accrue du sisal après traitement qui est responsable de l'amélioration des propriétés de traction.

1.5.5.3. Traitement par acide stéarique

Le traitement par acide stéarique est une autre technique d'estérification des fibres naturelles [54]. L'acide stéarique de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ est utilisé pour modifier la surface des fibres. Le groupement carboxyle $-\text{COOH}$ de l'acide stéarique réagit avec les groupements hydroxyles hydrophiles de la fibre et réduit sa sensibilité à l'humidité [46]. Ce traitement peut conférer aux fibres naturelles un caractère extrêmement hydrophobe [55], [56]. Cependant, il élimine certains constituants de la structure de la fibre (pectine, huile de cire, etc.). Par conséquent, les faisceaux de fibres se décomposent et des phénomènes de défibrillation se produisent [54], [57]. Pour des applications composites, ce traitement favorise une meilleure liaison à l'interface fibres-matrice et fournit des meilleurs propriétés des composites.

Paul et al. [54] ont traité les fibres de banane avec l'acide stéarique. Tout d'abord, les fibres ont subi un traitement alcalin avec une solution de concentration de 10% pendant une heure. Après lavage et séchage, les fibres traitées ont été immergées dans une solution de 1% d'acide stéarique dans l'éthanol pendant 1 heure. Les composites fibres traitées / Polypropylène (50/50) montrent une amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux composites contenant des fibres non traitées. La résistance à la traction et le module d'Young du composite ont augmenté de 7 % et 8,4 % respectivement. La même tendance est également observée lors d'essais de flexion 3 points.

Kalaprasad et al. [53] ont modifié les fibres de sisal avec différentes concentrations d'acide stéarique dans l'éthanol. Les résultats indiquent que la surface de la fibre devient de plus en plus hydrophobe avec l'augmentation de la concentration d'acide stéarique. Le traitement à l'acide stéarique augmente l'angle de contact entre la surface de la fibre et l'eau et donc diminue le mouillage de la fibre avec l'eau. Ce caractère hydrophobe conféré à la fibre de sisal la rend plus compatible avec le polyéthylène qui est également hydrophobe. La résistance à la traction et le module d'Young de ces composites (20/80) ont été améliorés avec ce traitement. La résistance à la traction maximale (+13 %) et le module d'Young maximal (+12 %) ont été obtenus pour une concentration de 4%. Selon les auteurs,

l'augmentation de la résistance à la traction est due au plus haut degré de dispersion des fibres de sisal traitées à l'acide stéarique.

I.6. Radiogreffage

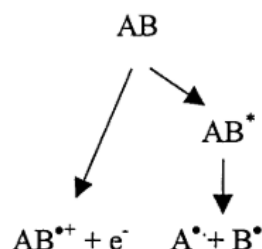
II.6.1. Concept de modification par radiogreffage

Le radiogreffage est une technique qui consiste à greffer par exposition à des rayonnements ionisants une molécule ou un polymère sur un substrat dans le but de donner une fonctionnalité à un matériau [58]. L'irradiation est une technique très efficace et polyvalente qui peut être utilisée pour la modification des polymères et les polysaccharides [58]. Cette technique permet de modifier les matériaux de toute forme physique, à température ambiante, sans nécessiter toujours l'utilisation d'initiateurs ou de substances chimiques autres que la molécule à greffer. Elle permet également des traitements très homogènes, pendant des durées très courtes, sans laisser de déchets (en tous cas lorsque l'irradiation est réalisée par bombardement électronique) [58]. Au vu ces avantages, l'irradiation est une solution attractive pour des applications industrielles (Figure I.11, I.12).

Le bombardement électronique est généré par un accélérateur d'électrons tandis que les irradiations gamma proviennent d'une source radioactive, surtout le ^{60}Co [58], [59]. L'énergie du faisceau irradiant est complètement absorbée par les molécules et les macromolécules présentes dans le système ce qui génère des espèces réactives qui peuvent démarrer des réactions chimiques [58].

Lors du bombardement électronique, lorsque l'énergie cédée par l'électron incident est largement supérieure à l'énergie de l'électron de valence, ce dernier est éjecté et un ion chargé positivement est formé à partir de la molécule AB de départ ($\text{AB} \rightarrow \text{AB}^+ + \text{e}^-$). Cette réaction peut être suivie d'une réaction de fragmentation moléculaire ($\text{AB}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^+ + \text{e}^-$). Lorsque l'énergie transférée aux électrons de valence est inférieure à l'énergie nécessaire à l'ionisation, la molécule est amenée dans un état excité ($\text{AB} \rightarrow \text{AB}^*$). Ensuite, plusieurs

réactions sont possibles : une dissociation de la molécule qui est la plus probable ($AB \cdot \rightarrow A \cdot + B \cdot$), ou une émission d'un quantum de lumière ($AB \cdot \rightarrow AB + h\nu$), ou bien une émission de chaleur ($AB \cdot \rightarrow AB + \text{chaleur}$). Les interactions rayonnement – matière peuvent donc être résumées par le schéma suivant [60]:



Le greffage sur les polysaccharides peut être initié par irradiation gamma ou bombardement électronique [58]. Les photons gamma n'ont ni masse, ni charge ; leur pouvoir de pénétration est donc supérieur à celui des électrons qui sont des particules chargées [58], [59]. Ainsi, le bombardement électronique convient plus aux matériaux fins tandis que l'irradiation gamma peut être appliquée sur des matériaux épais. Cependant, le rayonnement gamma est une irradiation à partir d'une source radioactive (^{60}Co) qui ne peut pas être « éteinte » et elle exige des conditions de sécurité lors de la manipulation et de l'utilisation de la source, alors que l'irradiation par bombardement électronique est beaucoup plus sûre et ne laisse pas de déchets radioactifs à traiter comme l'irradiation gamma [58].

Il existe deux voies principales pour modifier les fibres en utilisant les rayonnements ionisants [61] :

- **La pré-irradiation** : C'est la technique où les fibres sont d'abord irradiées et ensuite mises en contact avec la solution contenant la molécule à greffer. Le greffage se fait grâce aux radicaux déjà formés sur la fibre lors de l'irradiation [62], [63]. En présence d'oxygène, certains radicaux sont transformés en peroxydes à la surface des fibres de cellulose et à l'intérieur des fibrilles. Ces peroxydes possèdent une longue durée de vie par rapport aux radicaux libres. Ainsi, ils forment des sites actifs qui pourraient déclencher une réaction de greffage avec la molécule ciblée [64]–[67].

- **Le greffage simultané** : C'est la technique où la fibre est imprégnée de la molécule puis irradiée, entraînant le greffage de la molécule sur la fibre mais aussi la possibilité d'homopolymérisation radicalaire de la molécule sans nécessairement greffage sur le substrat [68]–[70].

Desmet et al. [71] considèrent que le greffage simultané dégrade moins la cellulose. En raison de la quantité relativement importante de solvant, il se forme principalement des radicaux sur les molécules du solvant qui peuvent réagir avec les radicaux formés sur le monomère et le substrat. Donc, le solvant et le monomère agissent tous deux comme stabilisants, lors de l'irradiation, en diminuant la dégradation de la cellulose.

En fait, quatre types de réactions sont possibles lorsque les matériaux sont soumis aux rayonnements [59] :

- 1- **Réactions de dégradation** qui peuvent provoquer la rupture des polymères (par exemple les polymères halogénés) pour former des chaînes plus courtes. En présence d'oxygène, les radicaux libres se recombinent en donnant des fonctions peroxydes.
- 2- **Réactions de polymérisation** qui peuvent s'effectuer sans présence d'amorceurs comme dans le cas de polymérisation par voie chimique ou photochimique.
- 3- **Réactions de greffage** capables de fixer de façon covalente sur une chaîne de polymère des molécules comportant au moins une liaison insaturée. Si le greffon comporte des fonctions chimiques à propriétés spécifiques, il confère ses propriétés au support, donnant un produit doté de nouvelles caractéristiques.
- 4- **Réactions de réticulation**. Elle va transformer un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel en créant des liaisons carbone-carbone entre elles. Ainsi, les caractéristiques initiales du polymère sont modifiées de manière conséquente. En particulier, le polymère acquiert des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité, une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température et une durée de vie plus élevée.



Figure I.11. Cornet de balayage d'un accélérateur d'électrons (source Ionisos)

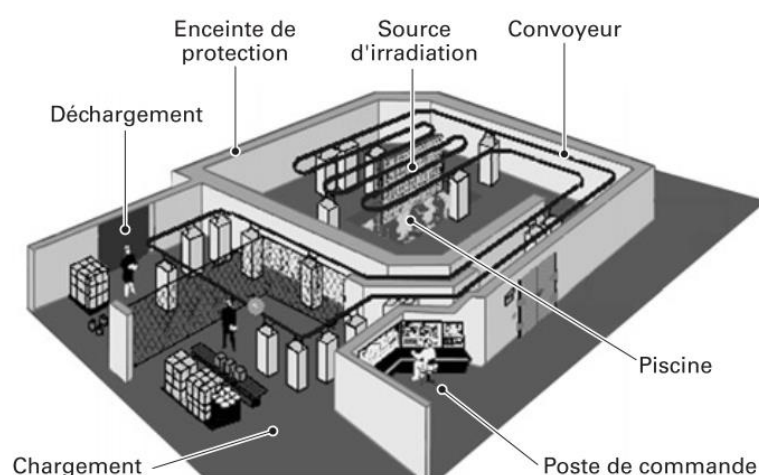


Figure I.12. Exemple d'installation de traitement Gamma (source Ionisos)

Cependant, l'irradiation des fibres naturelles cause une forte diminution de la masse moléculaire de la cellulose en fonction de la dose d'irradiation (Figure I.13) [32]. Takács et al. [72] ont observé une baisse de 70% du degré de polymérisation pour les fibres de coton irradiées par faisceau gamma à 15 kGy avec une diminution progressive supplémentaire pour des doses de rayonnement plus élevées. Egalement, Bouchard et al. [73] ont mesuré une diminution de 70% du degré de polymérisation pour différentes fibres naturelles irradiées par bombardement électronique à 20 kGy suivie d'une lente diminution jusqu'à 240 kGy. Ils ont montré que la scission des chaînes de cellulose induite par le rayonnement est indépendante de l'origine et de la composition de la fibre. Han et al. [74] ont observé une diminution significative de la quantité de la cellulose α , qui possède un poids moléculaire élevé, avec une dose d'irradiation croissante pour les pâtes de bois et les fibres

de kénaf. En fait, la rupture des liaisons glycosidiques est majoritairement responsable de la réduction de la masse moléculaire des macromolécules pendant l'irradiation des polysaccharides en phase condensée [12], [58], [75]. De plus, la présence d'oxygène lors de l'irradiation accroît la dégradation de la cellulose.

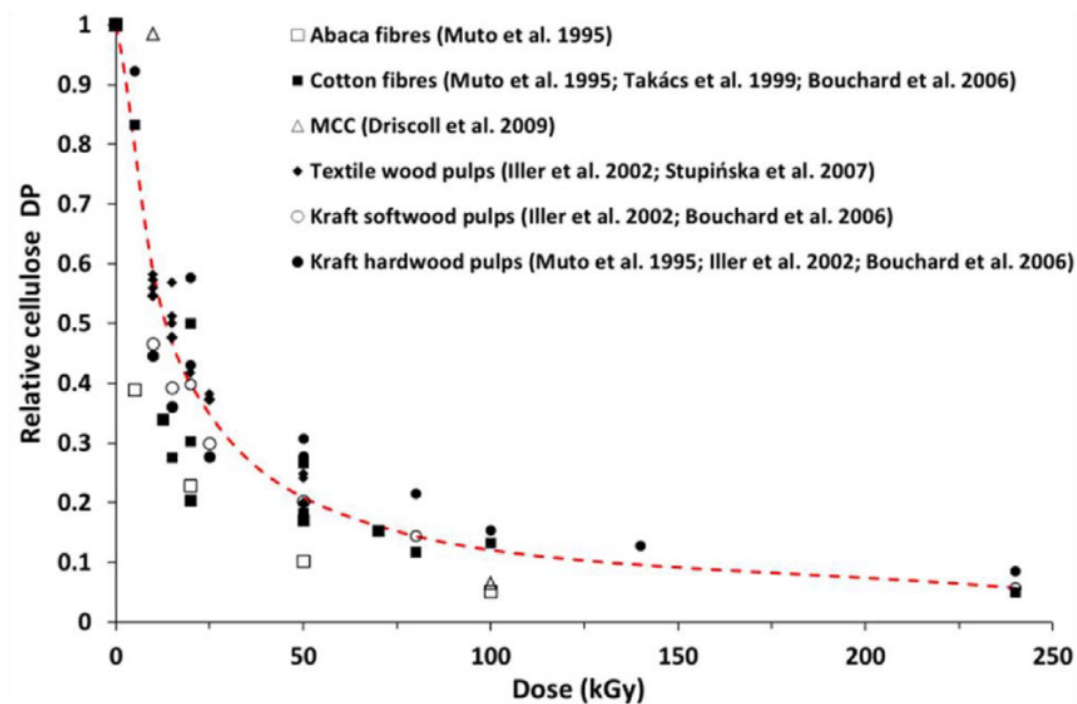


Figure I.13. Degré de polymérisation de la cellulose relative par rapport à la dose de rayonnement pour divers substrats de cellulose [32].

Iller et al. [76] ont trouvé une corrélation entre la dose d'irradiation, la concentration de radicaux libres formés dans les substrats de cellulose et la diminution du degré de polymérisation qui en résulte. Leurs travaux ont également montré que la concentration en radicaux libres dans les pâtes de bois augmente linéairement jusqu'à 25 kGy puis plus lentement à des doses plus élevées en raison des effets de saturation radiolytique (concentration maximale de radicaux). Ces radicaux libres peuvent être formés dans les régions moins ordonnées et plus accessibles ou piégés dans des régions cristallines, influençant ainsi leur durée de vie et leur réactivité. Le nombre de radicaux libres diminue rapidement pendant les premières heures après l'irradiation à environ 20 - 25% de la concentration initiale puis diminue lentement (Figure I.14). Les radicaux libres à longue durée de vie sont principalement localisés dans les régions cristallines de la cellulose.

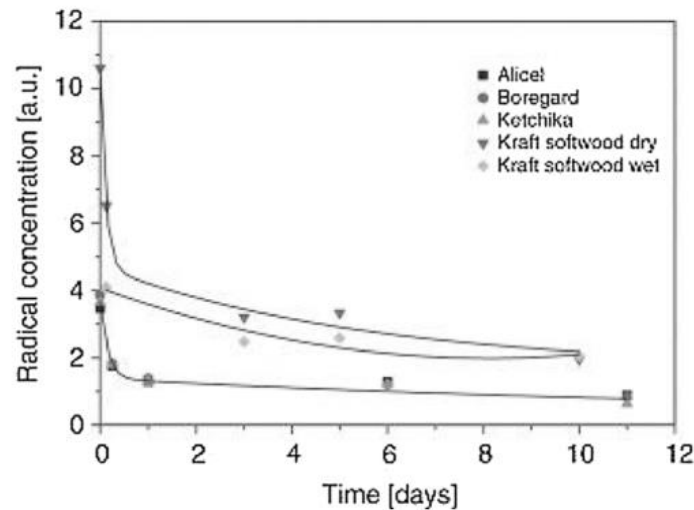


Figure I.14. Diminution de la concentration des radicaux libres dans différents types de pulpes de cellulose irradiées avec un faisceau électronique de 10 MeV [76].

Toutefois, à faibles doses de rayonnement (inférieure à 30 kGy), les fibres naturelles subissent une dégradation limitée avec une bonne conservation de leurs propriétés thermiques et mécaniques, et cette technique peut donc être utilisée pour modifier les fibres [32].

II.6.2. Modification des fibres naturelles par radiogreffage

Dans cette partie nous allons développer les modifications des fibres naturelles par radiogreffage rapportées dans la littérature. Nous allons exclure le radiogreffage effectué pour l'ignifugation et l'hydrophobie dont nous discuterons dans les parties qui suivent.

Jianqin et al. [66] ont greffé le N-isopropylacrylamide (NIPAAm) par pré-irradiation sur un tissu de coton. La technique consiste à irradier le tissu de coton par irradiation gamma sous air, puis le tissu pré-irradié est plongé dans une solution aqueuse contenant le monomère de greffage sous flux d'azote à une température bien déterminée et des durées variées. Le tissu a été lavé à l'éthanol par extraction soxhlet pendant 12 h. L'efficacité de greffage a été suivie gravimétriquement. L'effet de la dose d'irradiation, de la température de greffage et de la concentration du monomère sur les rendements de greffage a été étudié. Les auteurs

ont trouvé que 3 h de chauffage sont suffisantes pour atteindre l'équilibre de la réaction, indépendamment de la température adaptée. La température la plus convenable a été de 71 °C. Ils ont montré également que l'efficacité de greffage augmente avec l'accroissement de la concentration des monomères en solution. Une dose d'irradiation de 30 kGy a été suffisante pour atteindre un taux de greffage de 100%.

Chirila et al. [77] ont utilisé également la pré-irradiation pour greffer des colorants sur des tissus de lin et de coton. Les tissus ont été irradiés à des doses de 5 kGy à 40 kGy. L'opération de teinture a été réalisée avec une solution contenant 20% du colorant avec addition de NaCl (40 g / L) à une température de 95 °C. Après 60 minutes, la température du bain a été réduite à 70 °C, et le procédé a continué à cette température pendant 15 minutes supplémentaires. Les tissus teints ont été rincés à l'eau chaude et à l'eau froide, lavés avec du savon à 80 °C pendant 10 min, puis rincés successivement avec de l'eau chaude à 60 °C, 40 °C et de l'eau froide puis séchés à l'air. Les résultats obtenus ont révélé que la pré-irradiation influence positivement la capacité d'adsorption du colorant naturel dans les fibres cellulosiques irradiées à des doses de 10, 25 et 40 kGy, conduisant à des couleurs plus sombres par rapport aux échantillons non irradiés. Cependant, l'irradiation a induit différents changements sur les propriétés physiques et mécaniques des tissus cellulosiques et notamment une diminution de la résistance à la traction.

Takács et al. [65] ont comparé deux techniques de radiogreffage : le greffage simultané et la pré-irradiation. Le monomère utilisé est le N-vinylpyrrolidone (NVP). Pour le greffage simultané, les échantillons de coton ont été immergés dans la solution contenant le monomère et irradiés sous atmosphère inerte à température ambiante par rayonnement gamma jusqu'à des doses de 40 kGy. Le sel de Mohr a été ajouté pour éviter l'homopolymérisation. Pour la pré-irradiation, les échantillons de tissu de coton ont été irradiés par rayonnement gamma sous air à température ambiante jusqu'à des doses de 40 kGy. Immédiatement après irradiation, les échantillons ont été immergés dans des solutions aqueuses contenant le monomère à 40 °C pendant 1 h avec un barbotage d'azote pour désoxygéner les solutions de monomères. La désoxygénation de la solution est une étape

nécessaire pour éviter la consommation des radicaux qui restent par une réaction avec le dioxygène présent en solution [67]. Après chacun des procédés, les échantillons ont été lavés avec l'eau déminéralisée à 40 °C pendant 6 h afin d'éliminer les monomères restants. L'efficacité de greffage a été mesurée par gravimétrie. Dans les conditions optimales, un greffage de quelques pourcents (entre 0,4 et 5,7%) a été obtenu dans le cas d'un greffage par pré-irradiation, tandis que dans le cas du greffage simultané, les rendements sont bien supérieurs (entre 26 et 42 %). Ceci est dû aux différents mécanismes d'initiation et aux différentes conditions de greffage. Pendant l'irradiation, des radicaux sont produits non seulement sur la surface externe de la cellulose, mais aussi à l'intérieur. Dans la technique de pré-irradiation, les groupements peroxydes sont générés à cœur et en surface des fibres. Dans la solution aqueuse chauffée où la polymérisation a été effectuée, l'initiation a lieu à la fois à cœur et en surface car le monomère peut diffuser à l'intérieur des fibres gonflées dans un milieu aqueux. Cependant, l'interaction entre les irrégularités (provoquées par le rayonnement dans la structure de la cellulose) et le monomère ainsi que le gonflement de la cellulose dans la solution aqueuse conduisent à la destruction de la structure. Les greffages effectués avec le monomère pur (pour éviter le gonflement des fibres) ont conduit à de très faibles taux de greffage, également dus à la faible diffusivité du monomère dans les fibres. Dans le cas d'un greffage mutuel, il se forme à la fois des radicaux sur la cellulose et les monomères. Les radicaux polymères en croissance dans la solution réagissant avec les radicaux à la surface des fibres de cellulose forment de longues chaînes greffées sur la surface mais ne peuvent pas pénétrer dans les fibres. Ainsi, le greffage se poursuit principalement à la surface, ce qui donne un film.

Şolpan et al. [78] ont également comparé le greffage simultané et la pré-irradiation. Le monomère utilisé est le 2-chloroacrylonitrile (2-ClAN) et le substrat est la cellulose. Une émulsion contenant le 2-ClAN a été préparée. Pour le greffage par pré-irradiation, les échantillons de cellulose ont été irradiés par rayonnement gamma sous atmosphère inerte puis placés dans les émulsions qui ont été saturées avec le diazote. Pour le greffage simultané, la cellulose a été immergée dans l'émulsion et irradiée par rayonnement gamma puis lavée avec le solvant des homopolymères (qui n'est pas précisé) et séchés. L'efficacité

de greffage est là encore plus élevée pour le greffage simultané. En pré-irradiation, et dans les meilleures conditions, la prise en masse de la cellulose est de 13%, tandis qu'en greffage simultané la prise en masse atteint 27%.

Khan [67] a étudié l'efficacité de greffage par pré-irradiation du méthacrylate de méthyle (MMA) dans les fibres de jute pré-irradiées. Les fibres de jute ont été soumises à un rayonnement gamma sous air et sous azote. Après irradiation, elles ont été maintenues à basse température ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour conserver les radicaux et les peroxydes formés. Les fibres sont ensuite immergées dans la solution contenant du MMA, la réaction s'est effectuée sous atmosphère d'azote à différentes températures. L'efficacité du greffage du MMA sur les fibres de jute a augmenté en fonction de la concentration du monomère en solution, de la dose d'irradiation, de la température de la réaction et lorsque les fibres ont été irradiées sous air. Le taux de greffage atteint est de 73 %m à 100 kGy dans l'air (contre 53 %m sous azote) lorsque la concentration en MMA est fixée à 10 vol%. Ceci est dû au fait que les radicaux libres ont une durée de vie plus courte que les peroxydes (générés sous air) et sont plus susceptibles de se désintégrer pendant la période entre l'étape d'irradiation et le début de la réaction de greffage. Néanmoins, pour obtenir une telle valeur, la température doit être aussi élevée que $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au contraire, le greffage a été proche de 0% à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Khan a noté que la lignine par sa structure phénolique possède un effet inhibiteur sur les réactions de greffage.

L'effet inhibiteur de la lignine a été étudié par Sharif et al. [63]. Des fibres de kenaf ont été délignifiées par une solution de chlorite de sodium NaClO_2 avant radiogreffage. Les fibres ont été ensuite pré-irradiées par bombardement électronique sous azote puis immergées dans une émulsion d'eau-méthacrylate de glycidyle (GMA) et chauffées sous atmosphère inerte. Les résultats indiquent que l'élimination de la lignine est nécessaire afin d'améliorer le greffage du GMA sur les fibres de kenaf (Tableau I.3). Le processus de délignification modifie également le caractère hydrophobe des fibres de kenaf qui deviennent plus hydrophiles en raison de la scission et de l'élimination des composés phénoliques. Ainsi, le monomère peut pénétrer plus facilement dans les fibres de kenaf pour la réaction de

greffage. Lors de l'irradiation avec un faisceau d'électronique, les composés phénoliques se transforment en structures dérivées de la quinine, ce qui favorise la formation d'homopolymères au détriment du greffage. Par conséquent, l'élimination de la lignine améliore significativement le greffage.

Tableau I.3. Effet de la concentration en chlorite de sodium (NaClO_2) sur la teneur en lignine et le taux de greffage de fibres de kenaf (conditions de greffage: Dose = 100 kGy, temps = 24 h, température = 25 °C et concentration de GMA = 3%) [63].

Concentration de NaClO_2 (%)	Teneur en lignine (%)	Taux de greffage (%)
0,0	14,3	29
0,1	9,1	46
0,3	6,6	104
0,5	4,0	169
0,7	3,4	185
1,0	3,3	172

Les auteurs ont montré également que le taux de greffage augmente en fonction de la dose d'irradiation et peut atteindre 250% à 200 kGy lorsque la concentration en GMA est fixée à 3% et à une température de 25 °C. Ils ont expliqué ceci par le fait que des doses plus élevées absorbées conduisent à la formation de plus de radicaux libres dans les fibres de kenaf. Par conséquent, plus de radicaux libres sont disponibles pour la réaction de greffage de GMA sur les fibres de kenaf. Ils ont montré également que l'efficacité de greffage augmente avec la température, le temps de réaction et la concentration du monomère en solution.

Mohamed et al. [62] ont étudié également l'effet inhibiteur de la lignine avec des fibres de kenaf. Les fibres de kenaf ont été délignifiées par une solution de chlorite de sodium NaClO_2 avant radiogreffage. Ces fibres ont été irradiées sous azote par bombardement électronique à 150 kGy. La réaction de greffage a ensuite été effectuée dans une émulsion contenant 3% de 4-chlorométhyl styrène (CMS) pendant 24 h à 30 °C. Après lavage, le taux de greffage a été calculé par gravimétrie. L'absence de greffage a été notée lorsque le kenaf non-délignifié a été utilisé, suggérant que la présence de lignine inhibe la copolymérisation. L'inhibition

par la lignine semble être due au piégeage des radicaux polymères en croissance dans le réseau de lignine et limite donc la propagation de la polymérisation. A partir d'une teneur en lignine inférieure à 4%, le CMS commence à se greffer sur le kenaf partiellement délignifié. L'augmentation du degré de greffage avec l'élimination de la lignine peut être attribuée à l'accessibilité supplémentaire des régions cristallines de la cellulose au niveau des couches secondaires. Lorsque le kenaf a été partiellement délignifié avec 1,03% de lignine résiduelle, le taux de greffage a été maximal (environ 134%) (Figure I.15). Notons que si l'élimination de lignine favorise à nouveau le greffage, l'explication donnée ici (amélioration de l'accessibilité) est différente de celle apportée précédemment (qui stipulait que la lignine agissait comme promoteur de l'homopolymérisation au détriment du greffage).

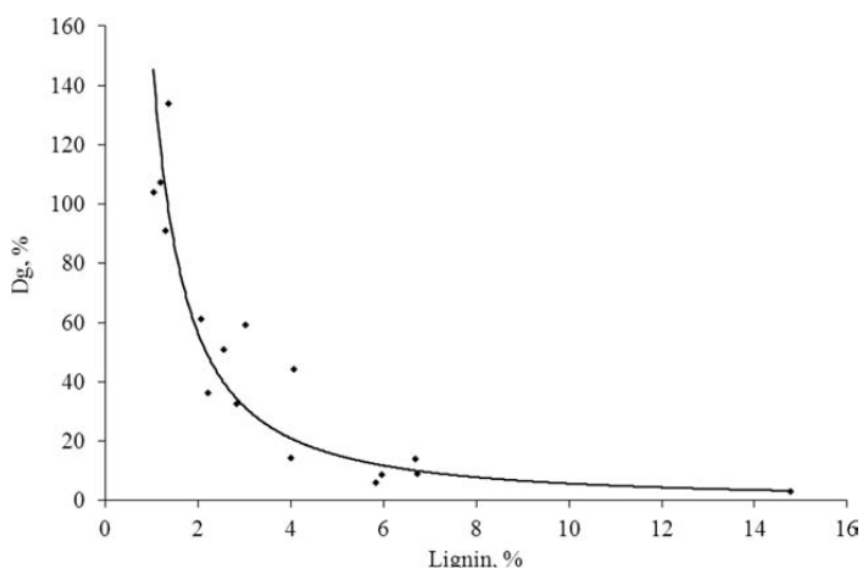


Figure I.15. Effet des teneurs en lignine sur le degré de greffage de la copolymérisation par irradiation par bombardement électronique sur les fibres de kenaf traitées [62].

En dépit de l'effet défavorable de la lignine sur le greffage mentionné précédemment, Ayoub et al. [22] ont montré la possibilité du greffage par irradiation sur la lignine à des doses faibles. Le styrène a été ajouté à la lignine Kraft et le mélange a été irradié par rayonnement gamma à des doses variant de 5 à 50 kGy. Après lavage, le taux de greffage a été mesuré par gravimétrie. Les plus faibles doses d'irradiation ont entraîné un pourcentage

plus élevé de styrène réagissant avec la lignine (Tableau I.4). Des doses plus élevées ont intensifié le processus de terminaison du greffage. Les différences observées sont cependant faibles.

Tableau I.4. Effet de la dose du greffage du styrène sur la lignine Kraft (reformulé) [22].

Dose (kGy)	Styrène (%m)	Taux de greffage (%)	Styrène (%m)	Taux de greffage (%)
0		0		0
5		10		21
7		11		21
10	13	9	33	20
20		9		19
30		8		18
50		9		19

I.7. Ignifugation des fibres naturelles

I.7.1. Concept d'ignifugation et mode de fonctionnement des retardateurs de flamme phosphorés

Parmi les inconvénients majeurs des fibres naturelles, nous avons noté leur inflammabilité. C'est pour cette raison que les chercheurs se sont intéressés aux retardateurs de flamme pour surmonter ce désavantage commun à tous les matériaux organiques. Tout d'abord, pour comprendre comment fonctionnent les retardateurs de flamme, il faut comprendre le mécanisme de combustion des matériaux organiques.

Pour qu'une flamme se propage à la surface d'un matériau combustible, il faut transférer suffisamment de chaleur d'une source de chaleur au matériau. Le matériau se décompose

ainsi à une température caractéristique ce qui est connu par le phénomène de pyrolyse. Suite à une pyrolyse, les gaz combustibles sont libérés. C'est une condition nécessaire pour que les flammes se propagent (Figure I.16). Les vapeurs libérées doivent réagir avec le comburant (typiquement l'oxygène présent dans l'air) afin de maintenir une combustion et le processus de propagation de la flamme [79], [80].

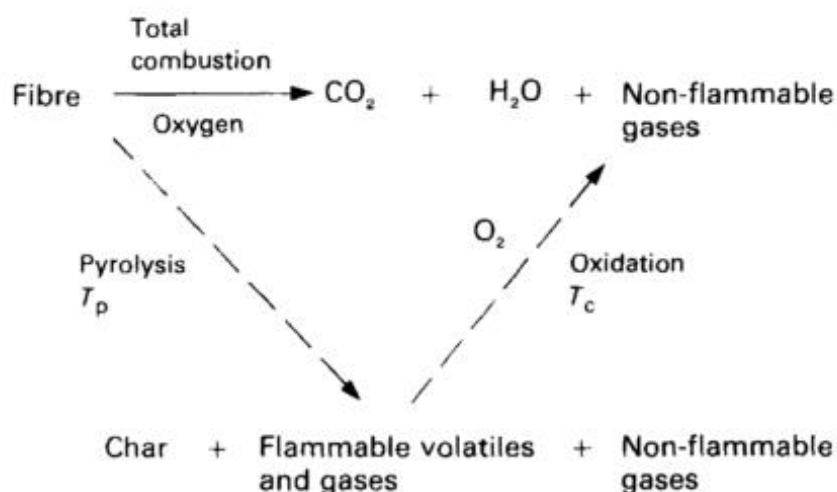


Figure I.16. Mécanisme de combustion des fibres [80].

Les gaz libérés lors de la pyrolyse peuvent être soit des gaz inflammables (tel que des alcools, aldéhydes, méthane, etc.) soit des gaz ininflammables (tel que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, etc.). Lors de la pyrolyse de la cellulose, il existe deux réactions compétitives [80]: la première consiste en une réaction de déshydratation de la cellulose qui conduit à la formation de char, et l'autre est une réaction de dépolymérisation qui conduit à la formation de levoglucosane [80]–[82]. Cette dernière se décompose pour former des espèces de très faible masse moléculaire avec une inflammabilité très élevée et également un peu de char [80] (Figure I. 17).

La cellulose se décompose à des températures entre 260 et 350 °C. Cette dégradation peut être catalysée en présence d'acide. La décomposition des hémicelluloses commence à 180 °C. La lignine se décompose à des températures entre 160 et 400 °C. A des températures basses, des liaisons relativement faibles se rompent, tandis qu'à des températures plus

élevées, la formation des phénols résulte de la rupture des liaisons éther et carbone-carbone. Ceci produit plus de char que dans le cas de la cellulose ou des hémicelluloses. Une teneur plus faible en lignine dans les fibres naturelles contribue à des températures de décomposition plus élevées mais à une résistance à l'oxydation plus faible, résistance fournie par la structure aromatique de la lignine [83], [84]. Il a été reporté que les fibres naturelles à faible teneur en cellulose (inférieure à 49%) et à teneur élevée en lignine (plus de 23%) telles que les fibres de coco et les fibres de bois sont moins inflammables que les fibres à très haute teneur en cellulose (85 - 90 %) comme le coton par exemple [84].

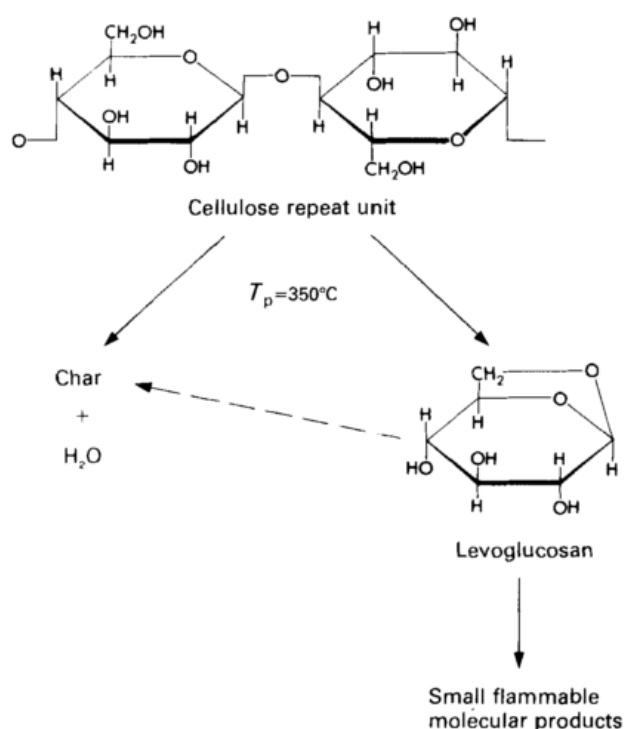


Figure I.17. Pyrolyse de la cellulose [80].

Les retardateurs de flamme (RF) sont des composés qui permettent de prévenir, minimiser, supprimer, ou arrêter le processus de combustion des matériaux. Ils peuvent avoir une action physique ou chimique en phase vapeur ou en phase condensée [83]–[87].

Parmi les actions physiques, certains retardateurs de flamme peuvent avoir une décomposition endothermique et conduisent à une diminution de la température du système en dessous de la température de combustion du polymère ou au moins ralentissent

l'échauffement du matériau en consommant de l'énergie. D'autres peuvent se décomposer en rejetant des gaz inertes tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'ammoniac qui diluent le mélange de gaz combustibles réduisant la concentration des réactifs et perturbant ainsi la combustion. Certains retardateurs de flamme tels que les RF borés peuvent former une couche vitrifiée protectrice en surface de l'échantillon qui empêche l'oxygène d'atteindre la phase condensée combustible [83], [87].

Les modes d'action chimique sont différents. En phase vapeur, certains retardateurs de flamme tel que les RF halogénés libèrent des radicaux spécifiques comme $\text{Cl}^\cdot$ et $\text{Br}^\cdot$ qui interagissent avec les espèces extrêmement réactives de la flamme $\text{H}^\cdot$ et $\text{OH}^\cdot$ pour former des molécules inertes et arrêter la flamme. D'autres retardateurs de flamme tels que les RF phosphorés peuvent réagir en phase condensée en favorisant le charbonnement ce qui forme une couche protectrice à la surface du polymère, par transformation chimique des chaînes polymériques dégradées. Cette couche joue le rôle d'une barrière physique isolante entre les phases gazeuse et condensée [83], [87].

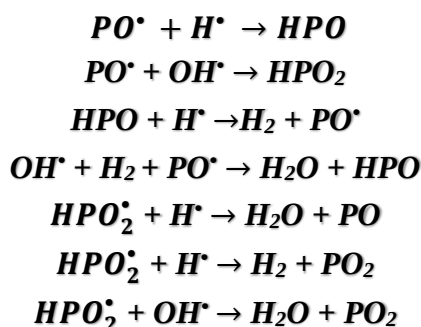
Les principales classes de RF sont les RF halogénés, les RF azotés, les RF à base de silicium, les RF minéraux et les RF phosphorés.

Les RF halogénés ont été utilisé depuis longtemps, en particulier, pour les matrices polymères des composites et les équipements électroniques [88]. Cependant, lors de la combustion, ces RF se décomposent et forment des halogénures d'hydrogène. Ces derniers sont corrosifs et surtout toxiques [89]. Certains retardateurs de flamme chlorés comme le tetrachlorohydroquinone et le pentachlorophénol ont été considérés comme génotoxiques [90] et leur utilisation a été interdite par plusieurs états suite à la convention de Stockholm, avec plusieurs autres composés bromés également [91]. A noter que les composés fluorés sont inefficaces en ignifugation parce que ces composés et leur produit de dégradation éventuel (fluorure d'hydrogène) sont trop stables pour interrompre les réactions en chaîne oxydatives dans la flamme [92].

Ainsi, les RF phosphorés ont attiré de plus en plus les chercheurs dans le cadre d'une stratégie d'ignifugation sans halogènes [88]. L'inhibition de flamme est le principal mode

d'action des retardateurs de flamme halogénés. Le phosphore est considéré comme un meilleur inhibiteur de flamme que les éléments halogénés [93], mais la plupart des RF phosphorés agissent comme promoteur de char.

Les RF phosphorés peuvent réagir en phase gazeuse d'une manière similaire aux halogénés [94], [95]. Dans ce cas, les radicaux hydrogène et hydroxy sont remplacés par des radicaux moins efficaces ou sont rendus inoffensifs par recombinaison radicalaire en phase gazeuse [86]. Plusieurs réactions parmi des centaines de possibilités ont été proposées [86], [96], [97] (Equation 1). Les réactions en chaîne de l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse sont ralenties ou interrompues ce qui diminue la production de la chaleur [86]. Il faut garder à l'esprit que le taux d'élément halogéné dans les RF halogénés peut atteindre 70-80 %m contre moins de 30 %m de phosphore dans les RF phosphorés.



Équation 1 : Réactions de recombinaison en phase gazeuse des radicaux réactifs de la flamme avec les radicaux provenant des RF phosphorés [86], [96], [97].

Egalement, les retardateurs de flamme phosphorés peuvent réagir en phase condensée en libérant des molécules acides qui catalysent la réaction de déshydratation de la cellulose et ainsi favorisent la formation de char sur la réaction de formation de levoglucosane (Figure I. 18). Toutefois, les retardateurs de flamme sont stables à température ambiante et n'agissent qu'à des températures plus élevées (supérieures à 200 °C) [80], [92].

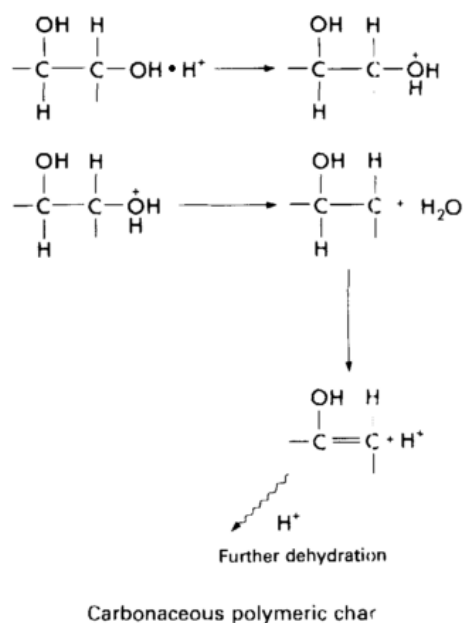


Figure I.18. Catalyse acide de la déshydratation de la cellulose [80].

Tibiletti et al. [98] ont calculé la répartition du phosphore entre les phases condensée et vapeur, après les essais au cône calorimètre, pour des résines de polyester insaturé modifiées avec du diméthylvinylbenzylphosphonate. Ils ont remarqué que plus la teneur initiale en phosphore dans la résine est élevée, plus le pourcentage de phosphore restant dans la phase condensée est important. Les auteurs expliquent que les groupes phosphonates pourraient interagir dans une plus grande mesure lorsque la teneur initiale en phosphore est suffisamment élevée, ce qui permettrait à une plus grande fraction du phosphore de rester dans la phase condensée. De plus, ils ont remarqué une diminution de l'énergie effective de combustion (EHC) à faible teneur en phosphore lorsque le phosphore est principalement libéré en phase vapeur.

La composition des gaz libérés lors de la pyrolyse pourrait changer en présence de phosphore en raison de la libération de gaz phosphorés ou parce que le phosphore promeut le charbonnement et donc le carbone est piégé en phase condensée (c.à.d. la fraction gazeuse est appauvrie en carbone). Par conséquent, l'EHC diminue en présence du phosphore [85].

Cependant, le phosphore peut présenter plusieurs degrés d'oxydation (Figure I. 19) et donc différentes efficacités vis-à-vis de l'ignifugation. Price et al. [99] ont testé différents retardateurs de flamme à base de phosphates et phosphonates liés chimiquement à des matrices de poly (méthyl méthacrylate) PMMA. Ils ont montré que les phosphates sont plus efficaces en termes d'ignifugation. Les auteurs ont attribué ceci au fait que la décomposition des phosphates produit de l'acide phosphorique H_3PO_4 qui favorise la réticulation du polymère et son charbonnement, tandis que les phosphonates produisent de l'acide phosphonique H_3PO_3 qui est moins efficace pour catalyser la réticulation.

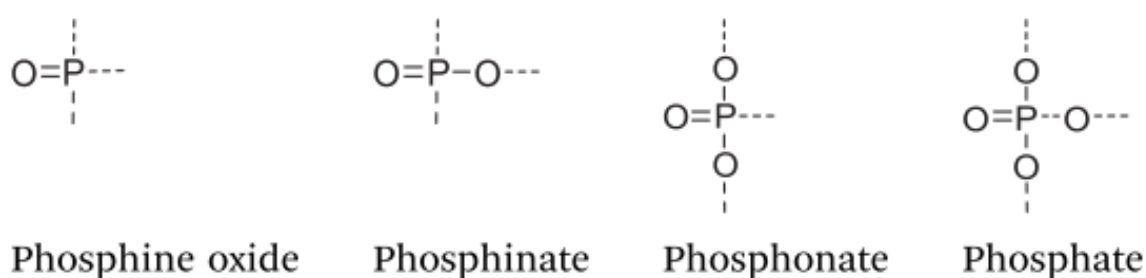


Figure I.19. Différents degrés d'oxydation du phosphore [85].

Hergenrother et al. [100] ont incorporé le phosphore dans le squelette des résines époxy. Le phosphore a été incorporé sous forme de phosphate, de phosphonate, de phosphite et d'oxyde de phosphine. Le charbonnement est le plus important pour le phosphate et le plus faible pour l'oxyde de phosphine. Ce dernier a produit une quantité de char inférieure à la valeur de la résine époxy sans phosphore. Le phosphonate et le phosphite ont conduit à un charbonnement intermédiaire. Les auteurs ont déduit que le phosphate est le meilleur promoteur de char et l'oxyde de phosphine est le plus mauvais.

Ces différents comportements ont été également étudiés et confirmés par d'autres auteurs dans la littérature [101], [102]. Les phosphates sont les meilleurs promoteurs de char suivis des phosphonates, phosphinates et les plus mauvais sont les oxydes de phosphines.

I.7.2. Modification des fibres naturelles par des retardateurs de flamme

Opwis et al. [103] ont greffé l'acide vinyl phosphonique (VPA) sur des tissus de polyéthylène téréphtalate (PET), de polyamide 6,6 (PA), et de coton par une méthode photochimique. Ils ont préparé une solution qui contient 50 %vol de VPA avec 10 %vol un agent de réticulation (1,3,5-Triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion,1,3,5-tri-2-propenyl) et 2 %vol de photo-initiateur (50 % 1-hydroxy-cyclohexyl-phenylketone, 50 % benzophénone) et 38 %vol d'éthanol. Chaque tissu a été immergé dans cette solution puis soumis à un rayonnement ultraviolet (UV) sous atmosphère inerte pendant 2,5 min. La prise en masse des tissus de PET et coton après modification a été de 36% alors que celle du PA a été de 49%. Le taux de phosphore greffé après modification a été de 2 %m pour le PET et le coton alors que celle du PA a été de 2,7 %m. Le taux de phosphore greffé est donc directement proportionnel à la prise en masse. Le comportement au feu a été évalué suivant un test normé « DIN EN ISO 15025 ». Tous les tissus non modifiés ne présentent aucune protection contre l'inflammation et brûlent complètement. Cependant, les tissus de PET, de PA et de coton modifiés avec le VPA présentent des propriétés auto-extinguibles et passent le test sans endommagement majeur, ce qui indique que le revêtement contenant du phosphore protège très efficacement le matériau polymère contre l'inflammation.

Gashti et al. [104] ont utilisé l'acide poly(vinyl phosphonique) (poly VPA) pour préparer un revêtement ignifuge pour le coton. Le poly VPA a été utilisé comme agent de réticulation de la cellulose avec des nanotubes de carbone, utilisés ici pour améliorer la réaction au feu, et la benzophénone comme catalyseur. La réticulation a été induite par irradiation UV. L'inflammabilité des échantillons a été évaluée conformément à la norme ASTM D 635. Les résultats obtenus indiquent que la quantité de monomère greffé à la surface du coton est fortement liée à la durée de l'irradiation UV. Les auteurs ont suggéré que le poly VPA réticulé sur la surface du coton se décompose avant le coton et produit de l'acide phosphorique qui joue le rôle d'une couche protectrice conduisant à une phosphorylation de la cellulose au niveau du groupe hydroxyle en C6. Le procédé réduit la production de lévoglucosane en tant que combustible disponible pour la propagation de la

flamme et augmente la quantité de char. La vitesse de combustion a été réduite, en particulier lorsque des nanotubes de carbone ont été incorporés dans le revêtement. Les auteurs ont expliqué ceci par le fait que les nanotubes de carbone dispersés dans le poly VPA augmentent la conductivité thermique du revêtement ce qui ralentit la dégradation du coton.

Liodakis et al. [105] ont modifié le coton avec le monoammonium phosphate (MAP) et le diammonium phosphate (DAP). La technique consiste en une imprégnation du coton dans une solution aqueuse contenant le retardateur de flamme (RF) dans le but d'atteindre des taux de 5 %m et 10 %m du RF sur le tissu après séchage. L'inflammabilité du coton modifié a été évaluée par analyse thermogravimétrique en atmosphère anaérobie et par un test à la flamme. Les auteurs ont montré que l'addition du MAP et du DAP au matériau cellulosique diminue la température initiale de pyrolyse et la température maximale de dégradation tandis que la formation de char est favorisée. Le MAP et le DAP réduisent la vitesse de propagation de la flamme. Les auteurs ont noté que l'augmentation de la concentration du RF intensifie tous ces effets.

Gaan et Sun [82] ont modifié les tissus de coton par imprégnation dans des solutions contenant du N-hydroxyméthyl-3-diméthylphosphonopropionamide (HDPP), du triallyl phosphate (TAP), ou du triallyl phosphoramidate (TPT) (Figure I. 20). Les solutions ont été ajustées dans le but de contrôler le taux de phosphore dans les tissus.

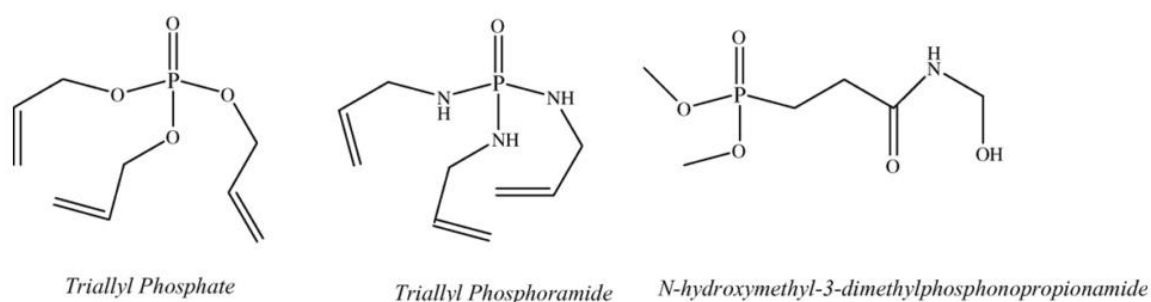


Figure I.20. Molécules utilisées par Gaan et Sun [82].

Lorsque le taux de phosphore a été porté à 2 %m dans le tissu, l'indice limite d'oxygène (LOI) du tissu traité au HDPP a atteint 26, mais celui des tissus traités le TAP et le TPT sont bien en dessous de cette valeur (23,5). De plus, pour un taux de phosphore identique, les tissus traités avec le TAP et avec le TPT ont des valeurs de LOI similaires. Les résultats montrent que le HDPP est un meilleur retardateur de flamme que le TPT et le TAP. Les résultats des analyses thermogravimétriques effectuées en atmosphère anaérobie montrent que le taux de résidu à 500 °C augmente d'environ 5 % pour le coton non traité à 29 %, 35 % et 40 % et la température de dégradation de la cellulose diminue de 340 °C à 260 °C, 275 °C et 300 °C pour le TAP, TPT et HDPP respectivement (taux de P ajusté à 2 %m). Ainsi, les tissus traités au HDPP présentent une meilleure stabilité thermique et une plus grande formation de char que ceux traités au TPT et au TAP. Les auteurs ont expliqué ceci par le fait que le HDPP forme certains intermédiaires à une température de 300 °C et dont l'un pourrait phosphoryler la cellulose en position C6 et catalyser la déshydratation de la cellulose et donc empêcher la formation de matières volatiles inflammables. La pyrolyse des tissus traités par le TAP a indiqué que la plus grande partie du TAP était perdue sous forme de vapeur sans conversion en intermédiaire. Dans le cas du TPT, il n'y a aucune preuve de formation d'intermédiaires de phosphore à basse température qui pourraient phosphoryler la cellulose et réduire la formation de lévoglucosane. Ainsi, la différence entre les retardateurs de flamme phosphorés peut être liée à leur capacité à phosphoryler efficacement la cellulose au cours de la dégradation thermique. Cette étape empêcherait la formation de lévoglucosane et accélérerait la formation de char.

Horroks et Zhang [106] ont greffé le phosphore sur le coton par modification chimique en utilisant le spirocyclicpentaerythritoldi(phosphonyl chloride) (SPDPC). Le SPDPC a été dissous dans le diméthylformamide (DMF), le coton a été immergé dans la solution, et le mélange a été chauffé à 90, 120 et 160 °C. Le procédé a été optimisé en variant le rapport massique SPDPC : coton et le temps de chauffage également. Les auteurs ont trouvé que le greffage était optimal lorsque le rapport massique SPDPC : coton est 4 : 1 chauffé pendant 2 h à 160 °C. Le taux de phosphore greffé a été de 2,39 %m. La réaction est quasi-totale après 2 h. Pour un chauffage de 4 h, le taux de phosphore a été de 2,47 %m. Les auteurs ont

montré également que la phosphorylation de la cellulose est nulle à 90 °C et très faible à 120 °C. Le phosphore a favorisé le charbonnement du coton.

Dorez et al. [107] ont greffé également du phosphore sur des fibres de lin par modification chimique en utilisant l'acide octadecylphosphonique (ODPA). La molécule a été dissoute dans l'éthanol, le lin a été immergé dans la solution et le mélange a été chauffé à reflux du solvant pendant 5 h. Ce traitement a été effectué également sur la cellulose, la xylane (comme modèle des hémicelluloses) et la lignine. Les résultats montrent que la fonction phosphonique possède la meilleure réactivité avec les groupements hydroxyles aromatiques de la lignine. Les résultats ont montré que 5,61 %m d'ODPA ont été greffés sur des fibres de lin correspondant à seulement 0,52 %m en poids de teneur en phosphore. Les résultats en microcalorimétrie de combustion n'ont montré aucun changement par rapport à la cellulose et les hémicelluloses tandis que le pHRR de la lignine a diminué légèrement et la température maximale de dégradation a augmenté de 350 °C à 375 °C. Ceci explique la faible diminution du pHRR du lin de 132 W/g à 122 W/g avec aucun changement de la température maximale de dégradation (370 °C) après traitement. Cette faible teneur en phosphore greffé par cette technique est liée directement à la composition chimique du lin, notamment sa faible teneur en lignine.

Sonnier et al. [70] ont greffé le diméthyl(méthacryloxy)méthyl phosphonate (MAPC1) et le diméthylvinyl phosphonate (MVP) sur le tissu de lin par radiogreffage. Les monomères ont été dissous dans le tétrahydrofurane (THF). Les tissus ont été immergés dans des solutions contenant les monomères à différentes concentrations. Après séchage, ces tissus ont été irradiés par bombardement électronique. Différentes doses ont été sélectionnées. Après irradiation, les tissus ont été lavés au THF et à l'éthanol pour éliminer les monomères et les oligomères non greffés sur le tissu. Les auteurs montrent par cartographie du phosphore sous microscopie électronique à balayage que le MAPC1 reste en surface de la fibre alors que le MVP pénètre à cœur. Ainsi, un faible taux de phosphore est obtenu avec le MAPC1 (0,34 %m) alors qu'il est beaucoup plus important avec le MVP (3,9 %m) pour des tissus traités dans les mêmes conditions (concentration du monomère 10 %m ; dose

d'irradiation 100 kGy). Les auteurs ont montré également que la quantité de phosphore greffée dépend de la dose de rayonnement et de la concentration du retardateur de flamme dans la solution d'immersion. Le comportement au feu des tissus de lin a été analysé par microcalorimétrie à combustion (PCFC) et par un test au feu vertical non standard. Les résultats montrent une diminution du pic du débit calorifique (pHRR) et de la chaleur de combustion (THR). Cet effet est peu important avec le MAPC1 alors qu'il est beaucoup plus significatif en utilisant le MVP. Le pHRR du lin non modifié est normalement de 160 W/g alors qu'il diminue à 20 W/g pour celui qui contient 4 %m de phosphore (soit 17 %m de MVP). Le THR diminue de 8 kJ/g à 1 kJ/g. Cependant, la stabilité thermique des tissus est réduite. La température maximale de dégradation a diminué de 360 °C à 250 °C en présence de 4 %m de phosphore. Le test au feu a montré que le MAPC1 améliore le comportement au feu du tissu de lin en favorisant la formation d'un char thermiquement stable. Cependant, aucun comportement auto-extinguible n'a été observé. Au contraire, les tissus de lin modifiés avec le MVP sont auto-extinguibles à partir de 1,5 %m de phosphore. Le taux de char formé après le test au feu augmente avec l'augmentation du taux de phosphore présent dans le tissu après modification.

Teixeira et al. [108] ont comparé le radiogreffage des retardateurs de flamme contenant du phosphore, du brome et des sulfonamides. Ils ont utilisé l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (RF-P), le pentabromophényl acrylate (RF-Br) et le N,N-diallyl-S-(benzo[d]thiazol-2-yl)thiohydroxylamine (RF-S) comme monomères de greffage. Selon les auteurs, le succès de cette méthode dépend d'une diffusion rapide du RF dans les fibres, d'une faible volatilisation pendant la période entre l'imprégnation et l'irradiation, et d'une efficacité de greffage élevée. L'objectif de ce processus est de fixer les monomères RF sur le tissu et d'empêcher leur départ à faibles températures. Le greffage des RF contenant du brome et du sulfonamide s'est révélé négligeable. Le radiogreffage ne semble pas être convenable aux molécules RF comme inhibitrices de flamme. Ces dernières piègeraient les radicaux pendant le processus d'irradiation et inhiberaient le greffage. Les auteurs ont essayé de combiner 5 %m de MVP avec 5 %m de chacun des deux RF-Br et de RF-S dans le but de co-polymériser les deux monomères présents en solution. Le MVP possède une

très bonne réactivité seul, comme nous l'avons vu précédemment [70]. Cependant, en présence du RF-S, aucun greffage n'a été observé et le comportement au feu n'a pas été amélioré. Ceci est dû au fait que le RF-S piège les radicaux. Le greffage du RF-Br s'est amélioré en présence du MVP, mais à des faibles teneurs, loin de permettre l'obtention d'un comportement auto-extinguible. Le RF-P s'est révélé être le plus efficace parmi ceux qui étaient testés. Le comportement au feu a été évalué par PCFC et par le même test à la flamme non standard que dans l'étude précédente. Avec 1,4 %m de phosphore greffé, le pHRR diminue de 160 à 50 W/g et la température maximale de dégradation diminue de 367 °C à 260 °C. Des tissus auto-extinguibles ont été observés à partir de 0,45 %m de phosphore. Le charbonnement a été favorisé avec l'augmentation du taux de phosphore greffé sur les fibres.

Les travaux de Sonnier et al. [70], Teixeira et al. [108], Horrocks et Zhang [106] et Dorez et al. [107] sont à la base de la méthodologie de cette thèse. Ces auteurs ont utilisé trois différents procédés pour modifier les fibres naturelles par des molécules phosphorées. Cependant, aucune étude n'a été faite pour comparer ces trois procédés. Dans le troisième chapitre, nous réaliserons cette étude afin de trouver un compromis pour un procédé qui possède une bonne efficacité de greffage et la moindre dégradation des fibres naturelles (particulièrement le tissu de lin). Sonnier et al. [70] et Teixeira et al. [108] ont utilisé des solvants organiques (THF, éthanol) pour incorporer des retardateurs de flamme. Les solvants organiques posent des problématiques environnementales et industrielles (toxicité, traitement des déchets, etc.) et donc dans ce cas, ces procédés ne peuvent pas attirer assez facilement les industrielles. Il faut donc utiliser un autre solvant « vert » tel que l'eau déminéralisée, une condition que nous respecterons dans la plupart de nos travaux. De toute façon, le radiogreffage simultané par bombardement électronique semble être un procédé qui permet de greffer une bonne quantité de retardateur de flamme et améliore bien le comportement au feu [70], [108]. Cependant, il semble qu'il y ait plusieurs facteurs qui jouent sur le greffage tel que la concentration du monomère en solution, la dose d'irradiation, la diffusivité du retardateur de flamme dans la fibre élémentaire, la réactivité de la double liaison C=C du monomère vis-à-vis le rayonnement électronique, la volatilité

du monomère entre l'étape d'imprégnation et d'irradiation et sûrement d'autres facteurs à découvrir dans le chapitre IV.

I.8. Hydrophobisation des fibres naturelles

I.8.1. Concept d'hydrophobie - oléophobie

La composition chimique des fibres naturelles riches en groupement hydroxyles –OH leur confère un caractère hydrophile [14], [109]. Un des problèmes rencontrés dans la conception des composites est lié à la nature hydrophile des fibres naturelles qui crée une faible interface avec la matrice polymérique plus hydrophobe [14], [109]. La cellulose qui est hydrophile naturellement possède un rapport important –OH / carbone C. Cependant, les zones cristallines de la cellulose sont inaccessibles à l'humidité au contraire des zones amorphes. Les hémicelluloses possèdent un rapport –OH/C élevé et elle est majoritairement amorphe, et donc elle est très hydrophile. Au contraire, la lignine formée de nombreux cycles aromatiques riches en carbone et plus pauvres en hydroxyles possède un rapport faible –OH/C et donc elle est hydrophobe naturellement [14].

La modification du caractère hydrophile des fibres naturelles est donc nécessaire pour diverses applications (composites, textiles, etc.). Pour rendre les surfaces hydrophobes ou superhydrophobes, il faut diminuer leur énergie de surface. Ainsi, deux stratégies peuvent être suivies : la première consiste à augmenter la rugosité de la surface des matériaux qui possèdent une faible énergie de surface et la deuxième est la modification de structures rugueuses avec des matériaux à faible énergie de surface [110], [111]. Par exemple, les composés fluorés ont une énergie libre de surface extrêmement faible [56]. Cela a été inspiré par l'observation de minuscules structures biologiques de plusieurs types de surfaces qui existent naturellement comme les écailles de poisson ainsi que les feuilles de riz et de lotus qui présentent des propriétés superhydrophobes [14].

La mouillabilité statique d'une surface solide peut être étudiée et caractérisée en mesurant l'angle de contact entre la goutte liquide déposée et la surface du matériau. Pour une surface plane et chimiquement homogène, l'angle de contact (AC) est uniquement déterminé par l'énergie libre de surface du substrat solide et donné par l'équation classique d'Young [112] :

$$\cos AC = \frac{\gamma_{\left(\frac{\text{solide}}{\text{air}}\right)} - \gamma_{\left(\frac{\text{solide}}{\text{liquide}}\right)}}{\gamma_{\left(\frac{\text{liquide}}{\text{air}}\right)}}$$

Où γ est la tension superficielle de l'interface.

Pour une surface rugueuse, l'angle de contact apparent (AC') peut être décrit par l'équation de Cassie et Baxter [112]:

$$\cos AC' = f_s \cos AC - f_v$$

Où f_s est la surface de contact liquide / solide divisée par la surface projetée et f_v est la surface de contact liquide / vapeur divisée par la surface projetée.

L'équation de Cassie et Baxter indique que les angles de contact apparents dépendent de deux facteurs: l'énergie libre de surface γ (qui détermine $\cos AC$) et la structure géométrique de surface (f_s et f_v).

Selon la façon dont la goutte d'eau interagit avec une surface solide, la surface peut être catégorisée comme hydrophile, hydrophobe ou superhydrophobe. Les mesures de l'angle de contact avec l'eau sont souvent utilisées pour caractériser la mouillabilité de la surface solide. La surface est hydrophile lorsque l'angle de contact avec l'eau est inférieur à 90° (Figure I. 21a), hydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 90° (Figure I. 21b) et superhydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 150° (Figure I. 21c) [111]. Egalement, selon la façon dont la goutte d'huile interagit avec une surface solide, la surface peut être catégorisée comme oléophile, oléophobe ou superoléophobe. La surface est oléophile lorsque l'angle de contact avec l'huile est inférieur à 90°, oléophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 90° et superoléophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 150° [113]–[115].

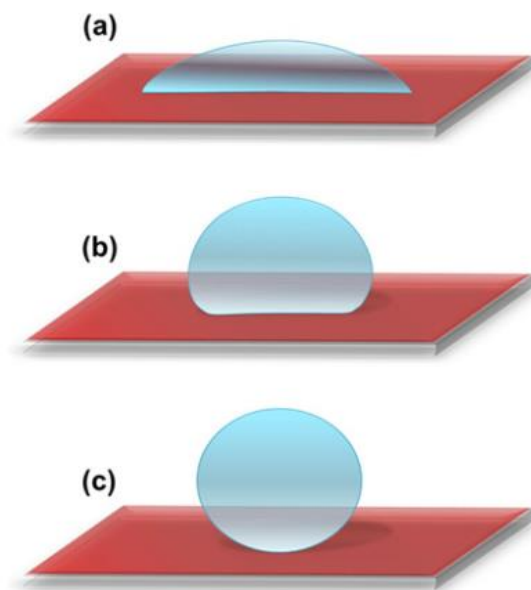


Figure I.21. Un schéma montrant (a) une surface hydrophile avec un angle de contact avec l'eau inférieur à 90° ; (b) surface hydrophobe avec un angle de contact avec l'eau supérieur à 90° et (c) surface superhydrophobe avec un angle de contact de l'eau supérieur à 150° .

A ce jour, les composés fluorés, généralement de C_6F_{13} à C_8F_{17} , sont présents dans toutes les surfaces superoléophobes rapportées dans la littérature [116]–[119] car ils présentent la plus grande oléophobie [117]. En effet, si des composés hydrocarbonés et siliconés peuvent être utilisés pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes, seuls les composés fluorés semblent avoir l'oléophobie intrinsèque nécessaire pour atteindre des propriétés superoléophobes. En conséquence, l'écart entre l'oléophilie et la superoléophobie est le plus faible avec les composés fluorés qu'avec les composés siliconés ou hydrocarbonés [117]. Cependant, il a été démontré que les potentiels de bioaccumulation et de bioamplification des composés perfluorés dépendent fortement de la longueur de la chaîne fluorée et que ces potentiels sont faibles pour sept carbones fluorés ou moins [120]–[124].

I.8.2. Traitement des fibres naturelles

Xue et al. [56] ont préparé des tissus de coton superhydrophobes par modification chimique de leur surface. La technique consiste à transformer les fonctions hydroxyles $-OH$ de surface du coton en fonctions époxy par l'épichlorohydrine à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h. Ensuite, le tissu a été traité par des nanoparticules de silice SiO_2 amino-fonctionnalisées puis par des nanoparticules de silice époxy-fonctionnalisées. Enfin, le tissu a été traité avec l'acide stéarique ou 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane (PFTDS) (ou les deux) à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h (Figure I. 22). Le caractère hydrophobe a été analysé par mesure de l'angle de contact d'une goutte de $5\text{ }\mu\text{L}$ d'eau déminéralisée.

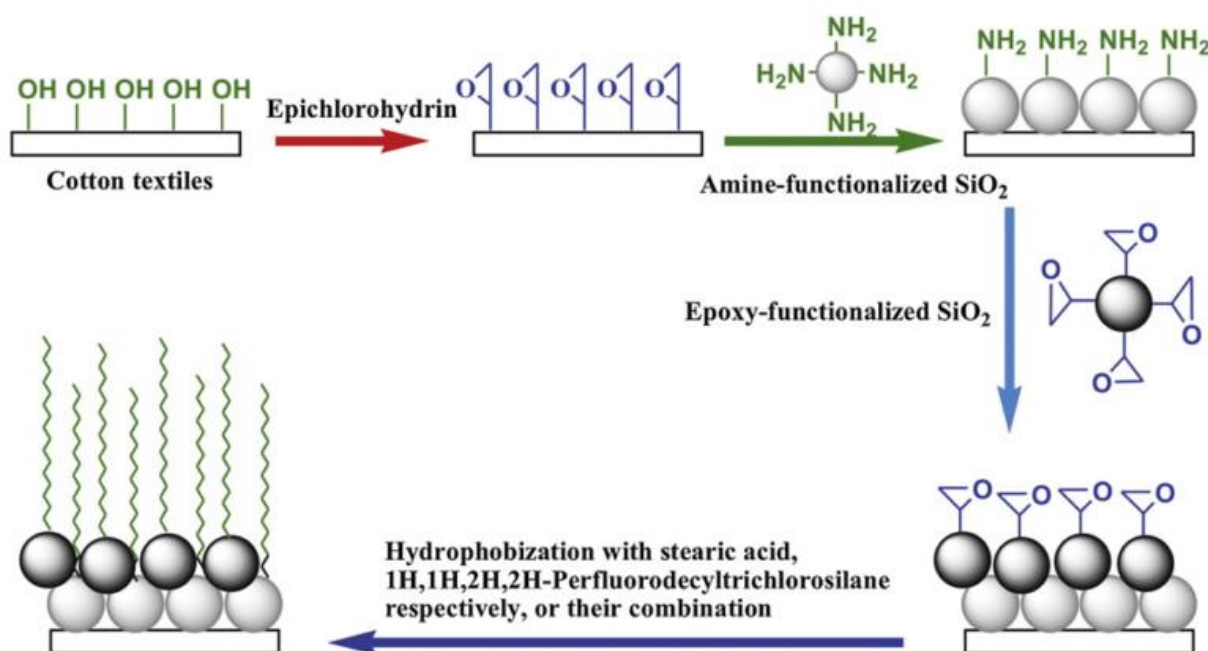


Figure I.22. Illustration schématique de la procédure de préparation de surfaces superhydrophobes sur substrat de coton [56].

Le coton traité à l'épichlorohydrine peut être complètement mouillé par l'eau, ce qui indique que la modification époxy ne modifie pas le caractère hydrophile bien connu des textiles de coton. Après revêtement avec les particules de silice fonctionnalisées, l'angle de contact observé est de 68° . L'hydrophobicité conférée est attribuée à la présence de groupes $-NH_2$, époxy et $-CH_2$ sur les particules et à la rugosité de surface qui vient de ce traitement.

Les tissus modifiés par l'acide stéarique, les PFTDS, ou leur combinaison sont rendus fortement hydrophobes. Les angles de contact statiques d'une goutte d'eau dépassent 150°. L'angle de contact du tissu de coton traité par 5 %m d' amino-SiO₂, 5 %m d'epoxy-SiO₂, 5 %m d'acide stéarique et 5 %vol de PFTDS a été le plus hydrophobe, étant complètement non mouillable à l'eau avec un angle de contact de 170 °. En fait, il est bien connu que les composés fluorés ont une énergie libre de surface extrêmement faible. Leur combinaison à des composés alkyles à longue chaîne a amélioré l'hydrophobicité des tissus de coton.

Şolpan et al. [78] ont comparé le greffage simultané et la pré-irradiation du 2-chloroacrylonitrile (2-CLAN). Comme discuté précédemment (Paragraphe 4.2.), le greffage simultané a été plus efficace que le procédé par pré-irradiation. La mesure de l'angle de contact a été réalisée afin de déterminer l'hydrophilie de la cellulose greffée simultanément avec le poly (2-CLAN). Les résultats montrent que les propriétés de surface ont changé à une dose d'irradiation de 28,08 kGy. La gouttelette d'eau s'étale à la surface de la cellulose modifiée sur une période de temps prolongée par rapport à la cellulose non modifiée pour un greffage de 10%. Lorsque le pourcentage de greffage atteint 27%, la gouttelette d'eau n'est pas étalée sur la cellulose modifiée et reste à l'équilibre avec un angle de contact de 90°, ce qui indique que la surface de cellulose modifiée est devenue hydrophobe.

Ferrero et Periolatto [125] ont greffé sur des tissus de coton des composés siliconés et fluorés par la technique sol-gel. Ils ont utilisé le tétraéthoxysilane (TEOS), le 1H,1H,2H,2H-fluorooctyltriéthoxysilane (FOS), le Fluorolink S10 comme précurseurs (Figure I. 23). Les sols ont été préparés à base de FOS, Fluorolink ou TEOS avec le Fluorolink. Après préparation du sol, le tissu de coton a été immergé dans la suspension diluée avec de l'éthanol afin d'adsorber les nanoparticules sur la surface de la fibre. Après lavage et séchage, l'hydrophobie et l'oléophobie ont été évaluées par mesure de l'angle de contact avec des gouttes d'eau et d'huile.

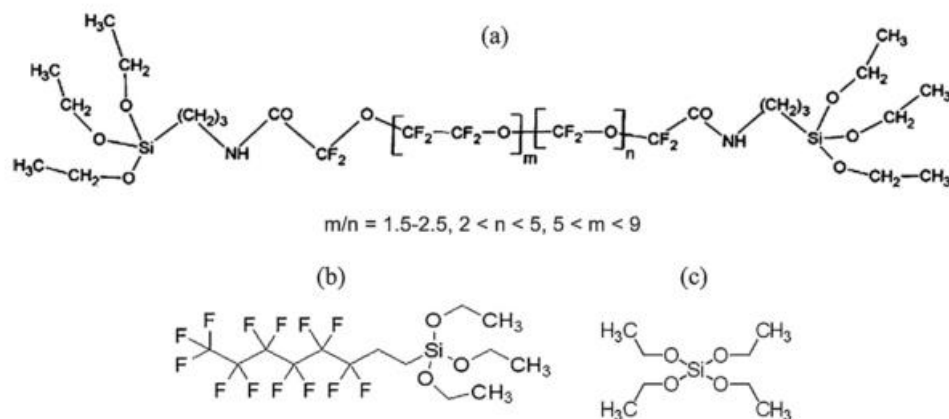


Figure I.23. Structure moléculaire du (a) Fluorolink S10, (b) FOS, (c) TEOS [125].

Les traitements ont conféré des propriétés hydrophobes et oléophobes dans tous les cas, avec des angles de contact mesurés nettement supérieurs à 90° contre 0° pour le coton non traité. Le temps d'absorption des gouttes d'eau et d'huile a été mesuré. Pour le Fluorolink, le temps d'absorption d'eau et d'huile est supérieur à 2 h tandis que sur les échantillons traités avec FOS, la goutte d'huile est absorbée en 15 minutes environ, un résultat satisfaisant mais inférieur aux performances Fluorolink. Cela a été attribué à la structure moléculaire du Fluorolink, qui est plus longue et qui contient plus d'atomes de fluor que le FOS. La présence de TEOS semble être inefficace.

Pi et al. [126] ont préparé un tissu de coton superhydrophobe / superoléophile à l'aide d'un revêtement par imprégnation et réticulation d'un copolymère fluoré. Le copolymère a été préparé par polymérisation radicalaire en utilisant le méthacrylate de méthyle (MMA), acrylate de butyle (BA), méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), méthacrylate de stéaryle (SMA), méthacrylate de perfluoroalkyléthyle (FMA) et un oligomère silsesquioxane (MAPOSS) comme monomères. Le copolymère P(MMA-BA-HEMA-FMA-SMA-MAPOSS) a été dissous dans le THF avec un agent de réticulation. Le tissu de coton a été immergé dans la solution préparée pendant 2 h à température ambiante. Ces tissu ont été séchés à 80°C pendant 1 h pour éliminer le solvant et accélérer la réaction de réticulation entre les groupes $-OH$ du copolymère fluoré et les groupes $-NCO$ de l'agent de réticulation. Pour une concentration du copolymère de 0,5 %m l'angle de contact avec l'eau du tissu de coton traité est de 158° indiquant un caractère superhydrophobe. Toutes les

surfaces hydrophiles ont été complètement recouvertes par le copolymère. Cependant, pour des concentrations supérieures à 0,5 %, les angles de contact à l'eau diminuent en dessous de 150° . En outre, les tissus de coton résultants perdent leur flexibilité et deviennent plus rigides. Ceci démontre que le revêtement avec la solution de copolymère à haute concentration peut former une couche trop épaisse, ce qui conduit à la diminution de la rugosité de surface. Le tissu de coton superhydrophobe / superoléophile a été utilisé pour la séparation huile-eau. Différentes huiles, y compris le n-hexane, l'isooctane, le chloroforme, le kérosène et l'huile de cuisson ont été utilisées. Le mélange huile / eau a été versé sur le tissu de coton modifié. L'huile s'est étalée rapidement et a pénétré à travers le tissu dans le flacon, situé en dessous, tandis que l'eau est restée à la surface du tissu.

Huang et al. [118] ont synthétisé des polyacrylates fluorés avec différents branchements contenant le 1,1-difluoroéthylène (vinylidene fluoride VDF) ou des C_4F_9 et C_8F_{13} . Le tissu de coton est ensuite imprégné dans une solution aqueuse contenant les polyacrylates fluorés puis séché pendant 3 min à $80^\circ C$ et cuit pendant 3 min à $150^\circ C$. L'hydrophobie et l'oléophobie des tissus modifiés sont évalués en mesurant les angles de contact avec l'eau et le tétradécane respectivement. Les tissus contenant des chaînes de carbone fluorées longues sont hydrophobes et oléophobes avec des angles de contact de 140° et 116° respectivement. Par contre, le tissu contenant une chaîne fluorée courte de C_4F_9 est uniquement hydrophobe avec un angle de contact à l'eau de 129° .

Tang et al. [127] ont préparé des polyesters/polyuréthanes hyperbranchés fluorés. Les branchements fluorés sont de courte taille (CH_2-CF_3), de taille moyenne ($CH_2-CF_2-CHF-CF_3$) et de grande taille ($(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$). Le tissu de coton est ensuite imprégné dans les polymères préparés pendant 5 min puis séché pendant 3 min à $80^\circ C$ et cuit pendant 3 min à $170^\circ C$. L'hydrophobie des tissus modifiés est évaluée par mesure d'angle de contact statique d'une goutte d'eau alors que l'oléophobie est évaluée par mesure d'angle de contact statique d'une goutte d'hexadécane. Les tissus modifiés par les différents polymères fluorés sont hydrophobes avec des angles de contact aux alentours de 140° . Cependant, les tissus modifiés par les polymères fluorés à branchements de courtes tailles et taille moyennes

restent oléophiles avec des angles de contact de 0°. Seuls les tissus modifiés par des polymères avec branchements de grande taille contenant un C_6H_{13} sont devenu oléophobes avec des angles de contact de l'ordre de 120°.

Miao et al. [128] ont greffé plusieurs perfluoro phosphate acrylates (PFPA) dont la différence est au niveau de la chaîne fluorée constituée de 6, 8 ou 10 atomes de carbone. La technique de modification suivie est le radiogreffage simultané. Les tissus de coton sont tout d'abord imprégnés, pendant 30 min, dans une solution contenant le PFPA dissous dans le butanone. Ensuite, les tissus sont irradiés par irradiation gamma à différentes doses. Enfin, le tissu est lavé par l'acétone, puis il subit une extraction soxhlet dans le THF pendant 48 h pour éliminer les homopolymères formés. Les mesures des angles de contact ont prouvé que les tissus de coton modifiés par les PFPA présentent une bonne résistance à l'eau et à l'huile grâce aux espèces fluorées en surface. Tous les tissus de coton modifiés sont hydrophobes avec des valeurs de d'angle de contact supérieur à 150°. Les résultats sur l'hydrophobicité sont similaires pour tous les échantillons avec différents taux de greffage. Ainsi, un très faible taux de greffage du PFPA sur le tissu de coton (faible taux de fluor) permet d'obtenir des angles de contact assez importants. Egalement, le tissu de coton modifié n'est pas mouillé par l'huile de tournesol, avec un angle de contact supérieur à 140°. Le comportement au feu du tissu de coton modifié est également étudié par le test de l'indice d'oxygène limite (LOI). Le tissu non traité (LOI = 18) est facilement inflammable. La valeur LOI du tissu augmente avec l'augmentation du taux de greffage. Lorsque le taux de greffage atteint 13 %m la valeur de LOI devient 24, indiquant que l'ignifugation des textiles est améliorée.

Ainsi, dans cette thèse, l'idée de combiner l'hydrophobie, l'oléophobie et l'ignifugation en utilisant une molécule ou macromolécule fluorée et phosphorée est testée. La présence de groupements fluorés tel que le $-CF_3$ peut conférer des propriétés hydrophobes aux fibres naturelles sans améliorer l'oléophobie [127]. Les polymères contenant le VDF, ou des chaînes fluorées dont le nombre de carbones est supérieur à 4 peuvent améliorer l'hydrophobie et l'oléophobie des tissus à fibres naturelles.

CHAPITRE II. MATERIAUX ET METHODES

Dans ce chapitre, nous expliquerons en détail les différents procédés de modification des tissus de lin et des fibres de miscanthus ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse afin de comprendre et d'expliquer le greffage, et son effet sur les propriétés d'ignifugation, d'hydrophobie et d'oléophobie.

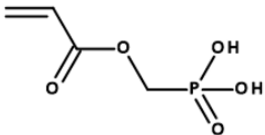
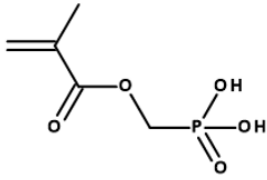
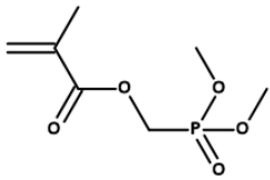
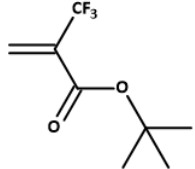
II.1. Matériaux

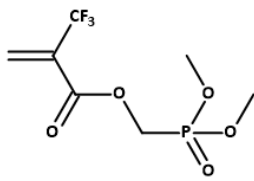
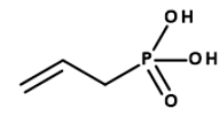
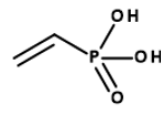
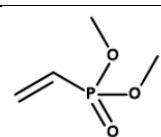
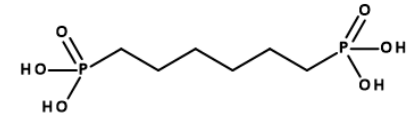
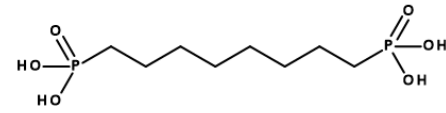
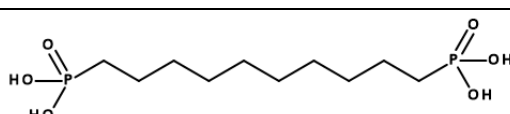
Les molécules nommées ci-après hPAAPC1, le hPMAPC1, le MAPC1, l'APA, le MVP, le C6, le C8, le C10, le FP6, le FP8, le FP10, le C6-C6 et le C8-C8 sont fournies par « Specific Polymers » (Castries, France). Le VPA est fourni par ABCR-GmbH (Karlsruhe, Allemagne). Le FSP6, le MAF – TBE, le MAF – DMP, le copolymère Poly(VDF-*co*-VDMP) et le copolymère Poly(VDF-*co*-MAF DMP) sont synthétisés par Monsieur Mohamad Wehbi (doctorant) et le Professeur Bruno Ameduri (directeur de recherche) à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM, Montpellier, France).

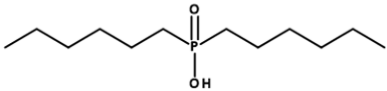
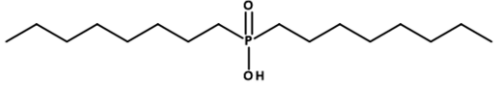
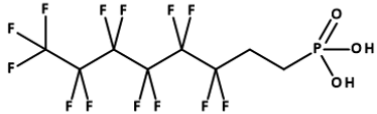
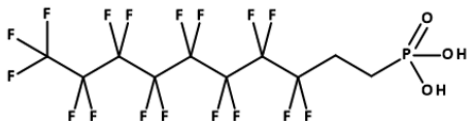
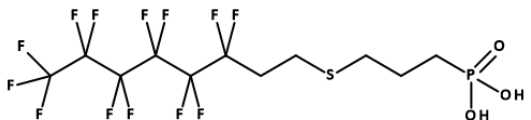
Toutes les molécules sont utilisées telles que reçues sans aucune purification (Tableau II.1). Le tétrahydrofurane (THF), le diméthylformamide (DMF) et l'éthanol absolu ont été fournis par Fisher Scientific (Waltham MA, Etats-Unis).

Le tissu de lin est fourni par Hexcel (France). Le grammage du tissu est de 200 g/m². La composition chimique du tissu est 81 % de cellulose, 13 % d'hémicelluloses, et 2,7 % de lignine. Les fibres de miscanthus ont été fournies par la société FRD (Troyes, France). Le miscanthus est composé de 59 % de cellulose, 21 % d'hémicelluloses, et 20 % de lignine.

Tableau II.1. Nom, Structure chimique, masse molaire (M), et taux de phosphore (%P) et de fluor (%F) des molécules utilisées

	M (g.mol ⁻¹)	%P (%m)	%F (%m)	Structure
hPAAPC1	166	18,7	-	 Acide (acryloyloxy)méthyl phosphonique
hPMAPC1	180	17,2	-	 Acide (méthacryloyloxy)méthyl phosphonique
MAPC1	208	14,9	-	 Diméthyl(méthacryloyloxy)méthyl phosphonate
MAF – DMP	262	11,8	21,8	 (dimethoxyphosphoryl)methyl 2-(trifluoromethyl)acrylate

MAF – TBE	196	-	29,1	 <i>tert</i>-butyl 2-(trifluoromethyl)acrylate
APA	122	25,4	-	 Acide allyl phosphonique
VPA	108	28,7	-	 Acide vinylphosphonique
MVP	136	22,8	-	 Diméthylvinyl phosphonate
C6	246	25,2	-	 Acide hexane-1,6-diylbisphosphonique
C8	274	22,6	-	 Acide octane-1,8-diylbisphosphonique
C10	302	20,5	-	

				Acide décane-1,10-diylbisphosphonique
C6-C6	234	13,2	-	 Acide dihexyl phosphinique
C8-C8	290	10,7	-	 Acide dioctyl phosphinique
FP6	428	7,2	57,7	 Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane phosphonique
FP8	528	5,9	61,2	 Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorodécane phosphonique
FP10	628	4,9	63,5	 Acide 1H,1H,2H,2H-perfluorododecane phosphonique
FSP6	502	6,2	49,2	 Acide (3-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctyl)thio)propyl)phosphonique

Poly(VDF- co-MAF DMP)				$\left[\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2 \right)_n \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CF}_3 \\ \text{O}=\text{C} \\ \text{O} \\ \text{P}(\text{OH})_2 \end{array} \right]_p$
Poly(VDF- co- VDMP)				$\left[\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2 \right)_n \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 \end{array} \right]_p$

II.2. Procédure générale de modification des tissus de lin par radiogreffage

Le processus de modification des tissus implique trois étapes (Figure II. 1) :

- 1) **Imprégnation** des tissus de lin dans la solution contenant le monomère phosphoré suivi d'un séchage pour éliminer le solvant d'imprégnation
- 2) **Irradiation** des tissus à une dose bien précise
- 3) **Lavage** des tissus après irradiation suivi d'un séchage pour éliminer le solvant de lavage

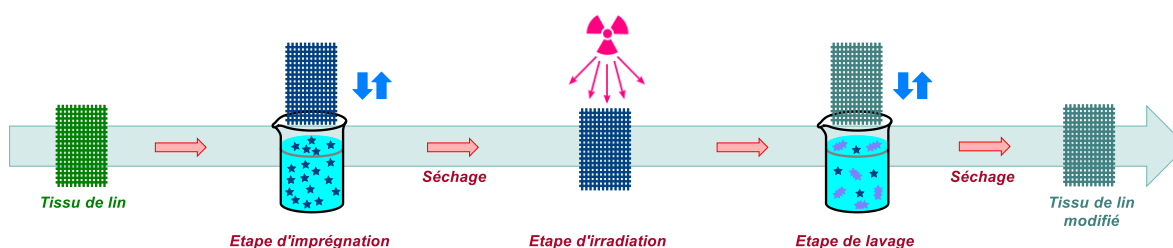


Figure II.1. Procédé de modification des tissus de lin par radiogreffage

La procédure typique est la suivante. Dans la première étape, 2 g de tissus de lin (9 x 12 cm²) sont imprégnés pendant 1 minute dans une solution aqueuse du monomère (hPAAPC1,

hPMAPC1, VPA, APA, MAPC1, MVP). Le rapport massique tissu/solution est ajusté à 1/10. La concentration du monomère phosphoré en solution est ajustée pour atteindre des pourcentages massiques de 1 %, 5 % et 10 %. Ensuite, les tissus sont placés sous une hotte à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant (eau déminéralisée). L'évaporation du solvant est considérée complète lorsque la masse du tissu après imprégnation demeure constante (normalement après 24 h). Des imprégnations sont effectuées dans certains cas dans la solution brute de monomères sans addition de solvant.

Dans la seconde étape, ces tissus sont irradiés par bombardement électronique (énergie 9,8 MeV, puissance 27 kW) sous air à température ambiante chez Ionisos SA (Chaumesnil, France). La dose de référence est de 50 kGy. Pour une concentration fixe de 5 %m de monomère, différentes doses sont testées (10, 20, 50 et 100 kGy).

Dans la troisième étape, les tissus irradiés sont lavés trois fois à température ambiante dans l'eau déminéralisée. Chaque lavage est effectué pendant 1 minute, à température ambiante, en appliquant une agitation manuelle pour éliminer les monomères, oligomères ou polymères non liés à la fibre de lin. Un test préliminaire a montré que trois lavages d'une minute sont suffisants pour extraire la majorité des molécules non greffées. Un lavage au THF est également effectué dans les mêmes conditions afin de comparer l'efficacité du solvant de lavage (Tableau II.2). Les tissus modifiés aux molécules fluorés (MAF-TBE et MAF-DMP) ont subi un lavage au DMF puisque ces monomères ne sont pas solubles ni dans l'eau ni dans le THF. Les tissus sont enfin séchés sous une hotte aspirante à température ambiante.

Le tableau II.2 résume l'ensemble des modifications par radiogreffage effectuées.

Tableau II.2. Tissus de lin préparés avec différentes concentrations de RF, doses d'irradiation et solvants de lavage

Monomère RF	Concentration (%m)	Dose d'irradiation (kGy)	Solvant de lavage	
hPAAPC1	1, 10	50	Eau	
	5	10, 20	Eau	
		50	Eau	THF
hPMAPC1	1, 10	50	Eau	
	5	10, 20	Eau	
		50	Eau	THF
MAPC1	10	50	Eau	
APA	1, 10	50	Eau	
	5	10, 20, 100	Eau	
		50	Eau	THF
VPA	1, 10	50	Eau	
	5	10, 20	Eau	
		50	Eau	THF
MVP	10, 98	50	Eau	
MAF – TBE	100	50	DMF	
MAF - DMP	100	50	DMF	

II.3. Prétraitement des fibres de miscanthus

Les fibres de miscanthus sont broyées dans un moulin non standardisé pour atteindre une longueur de fibres de 630 μm . Des fibres sans extractibles sont obtenues après lavage de 10 g de fibres dans un extracteur soxhlet pendant 6 h en utilisant comme solvant un mélange toluène/éthanol avec un ratio volumique de 2/1 et de l'éthanol absolu pendant 16 h [129], [130]. Enfin, ces fibres sont séchées à 60 °C pendant 5 h.

II.4. Procédure générale de modification des fibres de miscanthus par radiogreffage

Le processus de modification des fibres de miscanthus par radiogreffage est identique à celui suivi pour le lin. Environ 2 g des fibres de miscanthus avec extractibles ou prétraités (sans extractibles) sont imprégnées pendant 1 min dans une solution aqueuse de VPA. Le rapport massique fibre/solution est fixé à 1/10. La concentration de VPA en solution est ajustée pour atteindre des pourcentages massiques de 1 %, 5 % et 10 %. Ensuite, les fibres sont placées pendant 24 h sous une hotte à température ambiante jusqu'à évaporation totale de l'eau déminéralisée. Ces fibres sont irradiées sous air et à température ambiante par bombardement électronique à 50 kGy (énergie 9,8 MeV, puissance 27 kW) chez Ionisos SA (Chaumesnil, France). Les fibres irradiées sont lavées trois fois à température ambiante dans l'eau déminéralisée. Chaque lavage est effectué sous agitation magnétique pendant une minute pour éliminer les monomères, oligomères ou polymères non liés à la fibre. La solution de lavage est éliminée à chaque fois par filtration Buchner. Les fibres ont été séchées sous une hotte aspirante à température ambiante.

II.5. Procédure générale de traitement des tissus de lin et des fibres de miscanthus par modification chimique

Environ 0,25 g de tissu de lin (5x3 cm²) ou de fibres de miscanthus prétraitées sont mélangés avec 20 g de solution dans un ballon (50 mL) équipé d'un condenseur. Diverses solutions sont préparées afin de réaliser des modifications chimiques dans différentes conditions en se basant sur les travaux décrits par Dorez et al. [107] et Horrocks et Zhang [106].

La première solution réactionnelle est composée d'un mélange éthanol/eau (90/10 %m/%m) contenant 5 %m de molécule. Le mélange est chauffé à reflux (70 °C). La deuxième est composée de 5 %m de molécules dissoutes dans le DMF. Le DMF est choisi en raison de son point d'ébullition élevé. Ce mélange est chauffé à 100 °C et à 160 °C sous reflux afin d'obtenir des conditions considérées comme relativement douces et sévères respectivement. En se basant sur des essais préliminaires, la durée du processus est optimisée à 2 h. A la fin de chaque traitement, la phase liquide est filtrée. Les tissus de lin et les fibres traités sont ensuite lavés trois fois pendant une minute avec le solvant de traitement correspondant et séchés à température ambiante pour éliminer les molécules non greffées (Figure II. 2). Notons que lors d'une simple imprégnation à froid suivie d'un lavage, les molécules absorbées par les tissus sont complètement éliminés. Les acides biphosphoniques (C6, C8 et C10), fluorophosphoniques (FP6, FP8 et FP10) et phosphiniques (C6-C6 et C8-C8) ainsi que le VPA sont greffés par ce procédé de modification chimique.

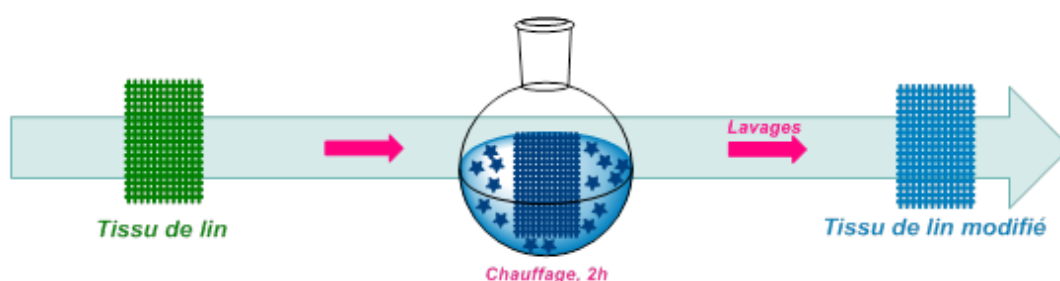


Figure II.2. Processus de modification par greffage chimique

De plus, d'autres tissus de lin sont modifiés par des solutions aqueuses de 1, 5 et 10 % en masse de VPA dans les mêmes conditions (2 h, chauffage à reflux à une température de 100 °C). Le but étant d'effectuer une étude comparative du greffage chimique et du radiogreffage en utilisant le même solvant. Les tissus de lin sont lavés trois fois pendant une minute dans de l'eau déminéralisée à température ambiante puis séchés sous hotte.

5 %m du copolymère Poly(VDF-co-MAF DMP) dans du DMF est greffé chimiquement dans les conditions douces et les conditions sévères sur le tissu de lin. Le copolymère Poly(VDF-co-VDMP) ne possède pas une fonction acide phosphonique pour être greffé chimiquement, ni une double liaison C=C pour être greffé par irradiation. Pour cela, les tissus de lin sont seulement immergés dans des solutions contenant 5 %m ou 10 %m du copolymère dans le DMF puis séchés sous hotte.

II.6. Caractérisations

II.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la microstructure des échantillons. Son principe est basé sur les interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension 12,5 kV entre la pointe de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Le microscope utilisé est de type **FEI QUANTA 200**. Ce microscope fonctionne en trois modes : High-Vac (haut vide), Low-Vac (faible vide), et ESEM (mode environnemental). Le mode High-Vac a été utilisé dans toutes les observations. Cependant, la préparation de l'échantillon reste essentielle. Si le matériau que l'on vise à étudier n'est pas bon conducteur, une couche conductrice est rajoutée à sa surface pour pouvoir l'observer. Dans le cas des fibres naturelles une couche de carbone est déposée à la surface

avant analyse. Un pulvérisateur cathodique de type **BALZERS CED 030** est utilisé pour l'étape de métallisation.

Des analyses MEB-EDS sont réalisées pour déterminer la composition chimique élémentaire ou pour dresser une cartographie de la distribution des éléments sous forme d'image. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Un détecteur de type **XMAX 80 mm² Oxford Instrument** est utilisé pour localiser les éléments phosphore et fluor présents dans les fibres traitées.

II.6.2. Fluorescence X

La fluorescence X est une technique non destructive qui permet de réaliser une analyse élémentaire d'un matériau. Elle se base sur le bombardement de la matière avec des rayons X. Suite à ce bombardement, la matière crée une émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de la composition de l'échantillon. L'analyse de ce spectre peut donner la composition élémentaire massique en éléments présents dans l'échantillon. Un analyseur de fluorescence X de type **Oxford XMET 5100** est utilisé pour déterminer la teneur en élément de phosphore dans les tissus de lin traités. Les échantillons sont fixés sur un support plat à base de polymère ne contenant aucune trace de phosphore. Ce support est utilisé pour aplatir les tissus afin de réduire les erreurs instrumentales. Les analyses sont réalisées sous pression atmosphérique, sans aucune préparation. Les paramètres suivants sont utilisés par défaut: 13 kV et 45 μ A. Chaque spectre est collecté avec un temps de mesure fixe (60 s). Comme l'intensité du pic $K\alpha$ du phosphore est proportionnelle à sa concentration, les données sont recueillies et converties par un simple calcul pour déterminer le pourcentage massique de phosphore. Cet instrument est préalablement calibré en utilisant des échantillons de concentration de phosphore connue mesurée par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Ainsi, une droite d'étalonnage (Figure II. 3) est tracée avec un coefficient de corrélation élevé ($r^2 = 0,99929$). Pour chaque échantillon, l'intensité maximale est convertie en pourcentage massique de

phosphore en utilisant cette droite d'étalonnage. La teneur en phosphore de chaque échantillon est mesurée 3 fois afin de réduire les erreurs de mesure. La plus grande variabilité obtenue est de 8,7 % pour la plus faible teneur en phosphore ce qui est considéré comme acceptable.

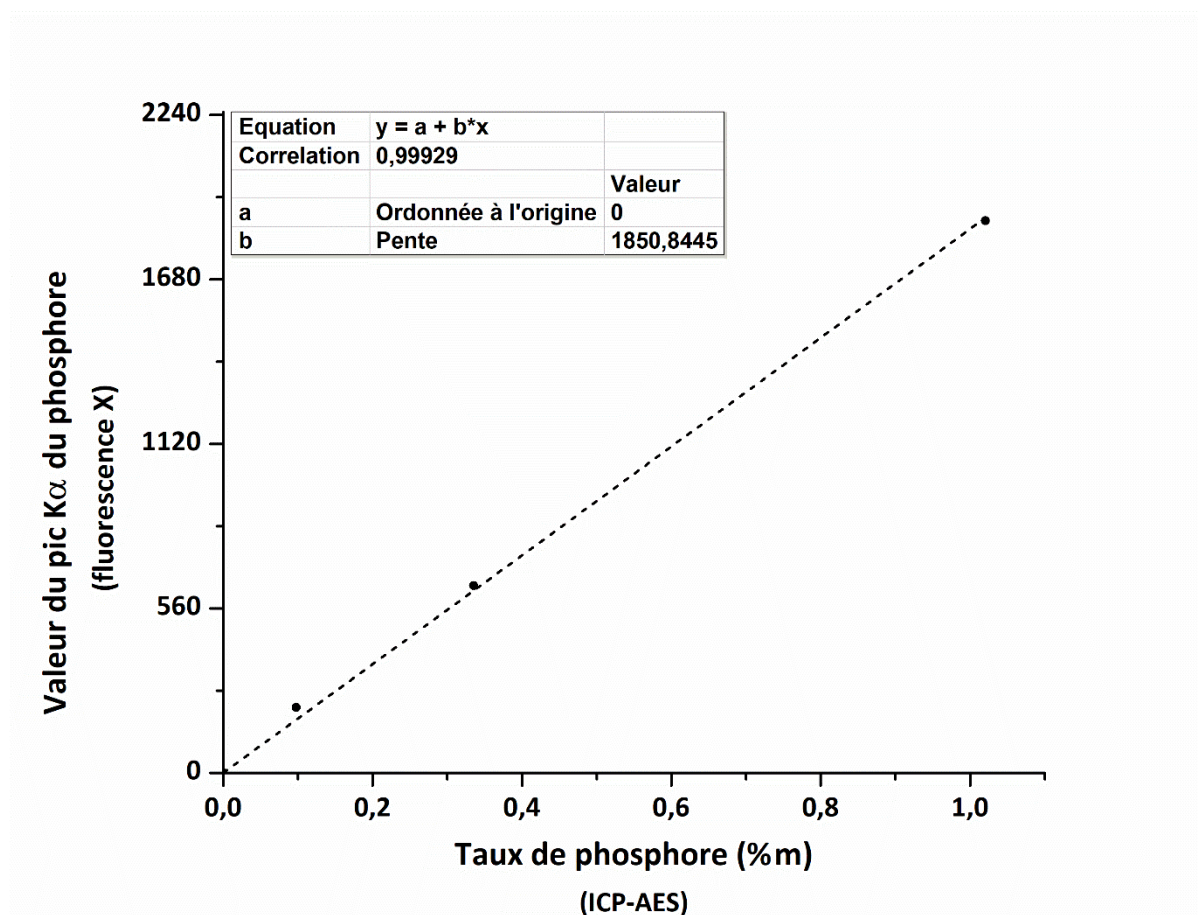


Figure II.3. Courbe de calibration de la mesure du taux de phosphore par fluorescence X

II.6.3. Spectrométrie à plasma à couplage inductif

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique destructive qui sert à déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Les échantillons subissent une étape préliminaire de minéralisation avant analyse. Pour cela, environ 50 mg de fibres sont mélangés avec un 1 mL d'acide nitrique (63 %) et 2 mL d'acide sulfurique (98 %) dans un récipient en téflon. Le mélange est chauffé par microondes avec des puissances comprises

entre 400 et 700 W suivant un cycle approprié. Après refroidissement, les solutions minéralisées sont ensuite diluées par de l'eau déminéralisée jusqu'à 50 mL avant d'être analysée par ICP-AES. Lors de cette étape, la solution vaporisée passe dans la chambre plasma à 6000 °C et les atomes excités émettent des spectres spécifiques à chaque élément. L'intensité du pic de l'élément phosphore est convertie en pourcentage massique en se basant sur une droite d'étalonnage. Chaque échantillon est analysé 3 fois pour assurer la reproductibilité des mesures.

II.6.4. Résonance magnétique nucléaire du proton ^1H

La résonance magnétique nucléaire se base sur l'interaction entre la matière et un champ magnétique auquel elle est exposée. Le spectre RMN du proton dépend de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes d'hydrogène. Le **déplacement chimique** est le résultat du décalage entre la fréquence de résonance des protons de la molécule étudiée et la fréquence de résonance prise pour référence. Ainsi, la structure chimique des molécules étudiées peut être construite.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre **Bruker AC 400** fonctionnant à une fréquence de 400 MHz, en utilisant de l'eau deutérée comme solvant et du tétraméthylsilane comme référence pour les noyaux ^1H . Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million (ppm). Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres RMN ^1H sont les suivantes: angle d'impulsion de 90°, temps d'acquisition de 4,5 s, temps de relaxation de 2 s et le nombre de balayage de 16.

II.6.5. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) permet de connaître la structure des molécules à travers l'identification des bandes de vibrations des liaisons covalentes présentes dans la molécule. Les bandes d'absorbances sont caractéristiques du mode de vibration de la liaison entre deux atomes. Cette technique permet d'établir la

structure moléculaire d'un composé en détectant la présence de groupements fonctionnels. Les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un spectromètre **Bruker VERTEX 70** utilisé en mode de réflectance totale atténuée, en réalisant 32 balayages entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.6.6. Gonflement des fibres élémentaires de lin

Le gonflement des fibres de lin est étudié à l'aide d'un microscope optique en mode transmission de type **Laborlux 12 Pol S** (Leica, Allemagne) équipé d'un appareil photo numérique de type **mono-CDD Sony** (résolution 1600 x 1200 pixels). Ainsi, de l'eau déminéralisée et du THF sont injectés par capillarité sur les fibres élémentaires collées par un adhésif double face et placées entre deux lames de verre au moment des observations. Un logiciel d'acquisition d'images de type **Archimed** (Microvision Instruments, France) est utilisé. L'évolution du diamètre de la fibre est mesurée après absorption capillaire.

II.6.7. Analyses thermiques

L'évaluation d'une transformation physique ou chimique d'un matériau, en fonction du temps et de la température (isotherme ou échauffement progressive), pour une atmosphère donnée est d'une grande importance. Cette évolution est quantifiée par des analyses thermiques.

II.6.7.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique dans laquelle la variation de la masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température. Plusieurs paramètres essentiels doivent être contrôlés pendant l'analyse : la masse de l'échantillon, le choix de l'atmosphère (inerte ou oxydative), la température et la vitesse de chauffage. L'appareil est constitué d'une microbalance, d'une enceinte qui maîtrise l'atmosphère de l'échantillon, un four, un thermocouple et un ordinateur pour enregistrer les données. Les mesures ATG sont effectuées à l'aide d'un appareil de type **SETSYS évolution**. Les

échantillons ($10 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$) sont chauffés dans des creusets en alumine de 30 à 800 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère inerte (azote 100 ml/min). La masse résiduelle à 750 °C (Res_{750}), la température de dégradation maximale (T_{deg}) (c'est-à-dire la température du pic maximal de perte de masse) et le pic de vitesse de perte de masse (pMLR) sont déterminés par analyse des courbes de perte de masse (TG %) et leurs dérivées (DTG %/min).

II.6.7.2. Microcalorimétrie de combustion

La microcalorimétrie de combustion ou « pyrolysis combustion flow calorimetry » (PCFC) est destinée à évaluer le comportement au feu des échantillons. Cette méthode sépare les phénomènes de pyrolyse et de combustion (Figure II. 4). L'appareil est constitué de deux enceintes : la chambre de pyrolyse dans laquelle se trouve l'échantillon sous forme solide est soumise à atmosphère inerte, et la chambre de combustion recevant les gaz de pyrolyse sous atmosphère oxydante à haute température (900 °C). La quantité de chaleur libérée est enregistrée en fonction de la température.

Les analyses au PCFC des fibres greffées et brutes sont effectuées avec un microcalorimètre commercialisé par « Fire Testing Technology (FTT) » (Figure II. 5), contrôlé par ordinateur avec le logiciel CurveFit.

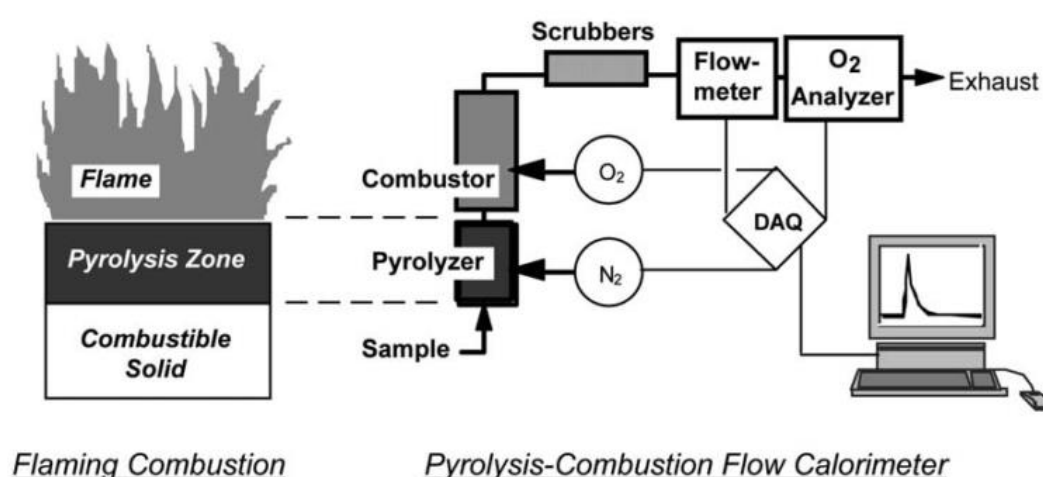


Figure II.4. Schéma de la combustion et de la microcalorimétrie [131].

La pyrolyse des échantillons (2-3 mg) est effectuée à une vitesse de chauffage de 1 °C/s, sous atmosphère inerte (azote, 100 ml/min), de 90 à 750 °C (pyrolyse anaérobie - méthode A selon la norme ASTM D7309). Les gaz de pyrolyse sont transportés vers la chambre de combustion contenant un mélange N₂/O₂ (80/20). Dans de telles conditions, les gaz subissent une oxydation totale. Le taux de dégagement de chaleur (HRR) est calculé selon la relation de Huggett [132] qui indique que 1 kg d'oxygène consommé correspond à 13,1 MJ de dégagement de chaleur. Chaque échantillon est testé deux fois pour vérifier la reproductibilité des mesures.

Le pic du débit calorifique (pHRR), la température au pHRR ($T_{\max}$), la chaleur totale libérée (THR) et la chaleur efficace de combustion (EHC: rapport entre les valeurs de THR et de la fraction de perte de masse) sont déterminés.

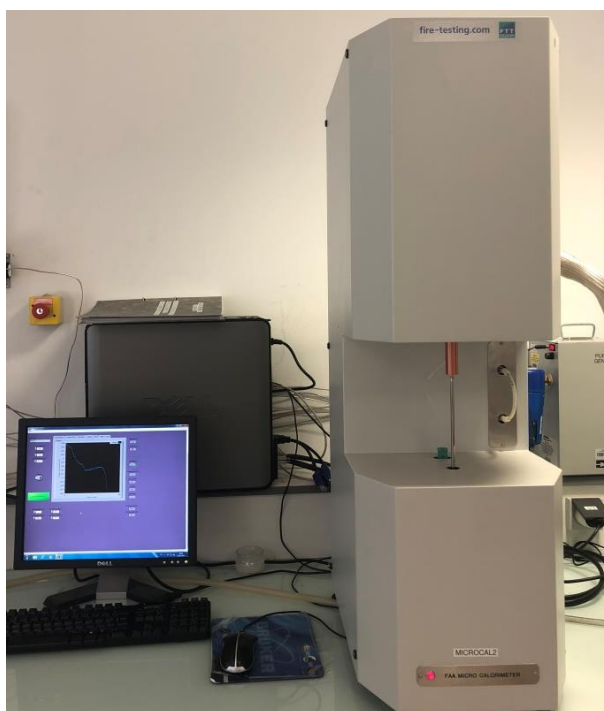


Figure II.5. Microcalorimètre de combustion FTT

II.6.7.3. Cône Calorimètre

Le cône calorimètre est une technique destinée à évaluer le comportement au feu des échantillons à plus grande échelle par rapport à l'ATG et le PCFC. Elle est souvent utilisée pour simuler le comportement des matériaux dans différents scénarios d'incendie. Une irradiance de 35 kW/m² correspond à un incendie en cours de développement, alors que 50 kW/m² correspond à un incendie bien développée [133]. Elle consiste à chauffer sous air (débit 24 L/s) des échantillons de surface 100 x 100 mm² et d'épaisseur de 1 mm. Les échantillons se décomposent et libèrent des gaz combustibles qui s'enflamment en présence d'une étincelle. Le débit calorifique ou heat release rate (HRR) est calculé selon la relation de Huggett [132].

Les tissus de lin bruts et greffés sont testés sous des flux radiatifs variés (25, 35, 50 et 75 kW/m²). La distance entre la source radiative et l'échantillon est de 25 mm. Les tissus sont positionnés sur un porte échantillon rempli de la laine de roche où la face inférieure du tissu est déposée sur un papier en aluminium. Une grille métallique est déposée à la face supérieure du tissu pour éviter la déformation du tissu lors du test (Figure II. 6).

Le pic du débit calorifique (pHRR), le temps d'ignition (TTI), la chaleur totale libérée (THR) et la chaleur efficace de combustion (EHC) et le taux de résidu final sont déterminés.

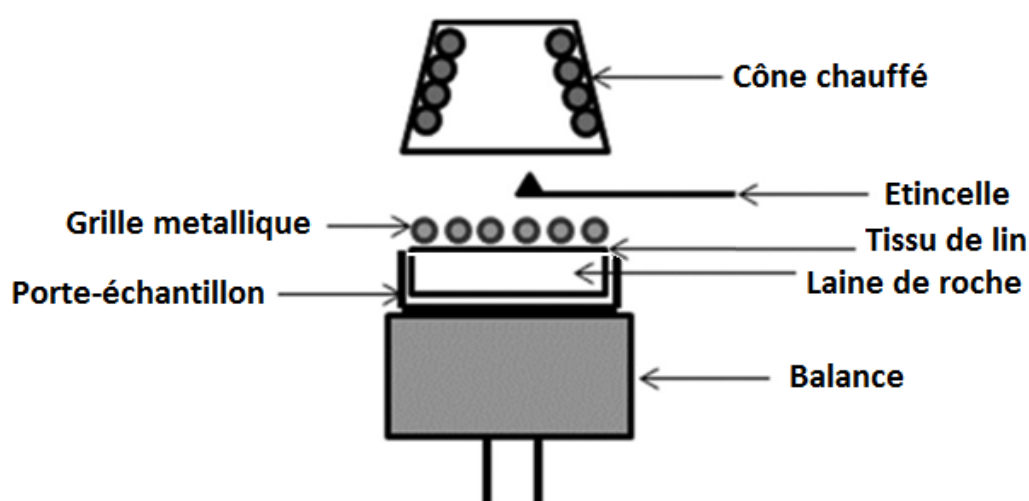


Figure II.6. Schéma de présentation de l'échantillon lors des essais au cône calorimètre

[134].

II.6.8. Test d'inflammabilité

Un test au feu non normalisé est réalisé pour évaluer d'une façon simple et rapide l'inflammabilité des tissus. Des échantillons de tissus de lin bruts et traité (environ 0,5 g - dimensions: 4x2 cm²) sont pincés entre deux lames en verre et maintenus verticalement (Figure II. 7). Un briquet est utilisé pour enflammer le haut des tissus. Cette méthode permet d'évaluer le comportement des tissus face à la flamme. Trois comportements sont ainsi discriminés : propagation de flamme sans résidu (inflammation), propagation de flamme avec formation de résidu et non-propagation de flamme (autoextinguibilité). Dans le cas où les échantillons laissent un résidu, ce dernier est également pesé après décomposition complète du tissu. Pour les tissus autoextinguibles, la décomposition complète n'est atteinte qu'après plusieurs applications forcées de la flamme. Ce test a montré suite à plusieurs études qu'il est reproductible et permet d'évaluer l'autoextinguibilité et le charbonnement des tissus. Ce test reste cependant peu sévère car la propagation de la flamme est descendante.

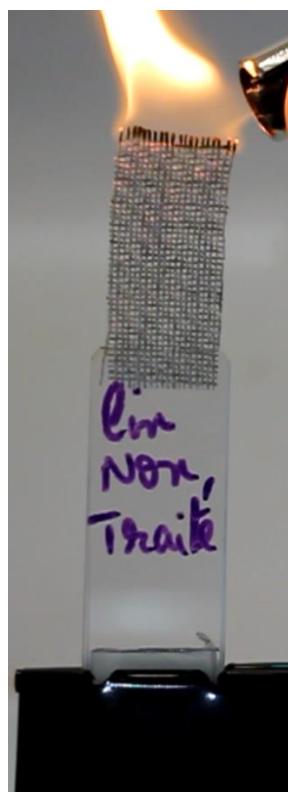


Figure II.7. Photo du test au feu réalisé

II.6.9. Mesure d'angle de contact sur tissus

Le goniomètre est un appareil destiné à caractériser l'hydrophobie/l'oléophobie des surfaces des matériaux ou tissus par la mesure de l'angle de contact que forme une goutte de liquide avec la surface de l'échantillon. Un goniomètre de type KRÜSS (Figure II. 8) est utilisé pour effectuer ces mesures. Pour la mesure de l'hydrophobie, l'eau est utilisée comme liquide de mesure de l'angle de contact. Pour la mesure de l'oléophobie, le diiodométhane est utilisé comme liquide de mesure de l'angle de contact. Après réglage de la hauteur de déposition, une goutte de 3 μL d'eau ou de 1,5 μL de diiodométhane est déposée à la surface du tissu traité. Une caméra enregistre 10 photos par seconde pour chaque goutte pendant 10 secondes. La ligne de base servant à mesurer l'angle de contact est déterminée pour chaque photo par le logiciel KRÜSS ADVANCE.



Figure II.8. Goniomètre KRÜSS

CHAPITRE III. Comparaison du greffage de VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

III.1. Introduction

Parmi divers retardateurs de flamme (RF) phosphorés, le VPA (acide vinylphosphonique) a déjà été utilisé pour améliorer l'ignifugation des textiles, y compris le coton. Opwis et al. [103] ont greffé du VPA (Figure III. 1) sur du coton par photopolymérisation en présence d'un agent de réticulation et d'un photo-initiateur. Ils ont utilisé 50% en volume de VPA dissous dans l'éthanol. Les tissus ont été imprégnés par une solution du RF et ensuite irradiés par rayonnement UV. Les résultats ont montré que 2 %m de phosphore ont été greffés sur le textile de coton qui a montré un haut niveau de performance ignifuge (auto-extinguibilité). Gashti et al. [104] ont utilisé de l'acide polyvinylphosphonique pour préparer un revêtement ignifuge sur le coton. Des nanotubes de carbone ont été greffés comme retardateur de flamme en utilisant l'acide polyvinylphosphonique comme agent de réticulation et de la benzophénone a été ajoutée comme catalyseur. La réticulation a été induite par irradiation UV. La vitesse de combustion a été réduite, en particulier lorsque des nanotubes de carbone ont été incorporés dans le revêtement. Dorez et al. [107] ont modifié les fibres de lin dans les conditions douces par réaction de condensation en utilisant de l'acide octadécylphosphonique (ODPA) dissous dans une solution d'éthanol / eau (90/10 en masse). Les fibres de lin ont été immergées dans le mélange et chauffées à reflux sous agitation pendant 5 h. Les auteurs ont suggéré que la fonction phosphonique ne réagit qu'avec les groupements hydroxyles aromatiques des fibres lignocellulosiques dans ces conditions. Les résultats ont montré que 5 %m d'ODPA est greffé sur les fibres de lin correspondant à seulement 0,5 %m en taux de phosphore. Horrocks et Zhang [106] ont greffé jusqu'à 2,47 %m de phosphore sur du tissu de coton en utilisant du pentaérythritol spirocyclique (chlorure de phosphonyle). Ils ont utilisé du diméthylformamide (DMF) comme solvant et la réaction a été effectuée pendant 4 heures à 160 °C. A plus basse température, les auteurs ont noté une teneur en phosphore greffé beaucoup plus faible, seulement 0,5 %m à 120 °C. A 90 °C, la réaction ne se produit pas de manière significative. Une température de 160 °C paraît trop élevée et il est attendu que les fibres de lin se dégradent dans de telles conditions. Sonnier et al. [70] ont modifié des tissus de lin en faisant réagir avec du diméthyl (méthacryloxy) méthyl phosphonate (MAPC1) et du

Chapitre III. Comparaison du greffage du VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

diméthylvinyl phosphonate (MVP) en utilisant le procédé de radiogreffage simultané par bombardement électronique. Le MVP a été greffé à cœur des fibres élémentaires tandis que le MAPC1 fut localisé à la surface seulement. Le taux de phosphore a atteint 4 %m en utilisant une solution à 10 %m de MVP dissous dans le tétrahydrofurane (THF), et une irradiation à 50 kGy. L'ignifugation a été améliorée et des tissus auto-extinguibles ont été préparés avec seulement 1,5 %m de phosphore. Cependant, le THF doit être considéré comme solvant toxique et inflammable. L'utilisation de solvants tels que l'éthanol ou l'eau est plus convenable.

Nous avons donc listé dans la littérature les procédés de modification chimique dans les conditions douces [107] et dans les conditions sévères [106] de radiogreffage [70], mais aucune étude n'a comparé ces trois procédés. Dans cette partie, les tissus de lin ont été modifiés par le VPA (Figure III. 1) en utilisant ces trois méthodes (parties II.2. et II.4.). Le premier est basé sur des réactions de condensation entre l'acide phosphonique et les groupements hydroxyles aromatiques. Le second est basé sur la phosphorylation de la cellulose. Cette réaction peut être significativement atteinte à 160 °C. Le troisième implique le radiogreffage. L'acide vinylphosphonique a été choisi pour cette étude parce qu'il semble être un bon candidat en raison de sa fonction acide phosphonique réactive et de sa forte teneur en phosphore (27,8 %m). De plus, l'acide vinyl phosphonique possède une double liaison C=C et peut être greffé en utilisant la voie d'irradiation permettant une comparaison pertinente avec la voie chimique, même si, à l'issue du greffage, la position de l'élément phosphore est différente : le phosphore est impliqué dans la liaison covalente liant le VPA au substrat uniquement dans le cas du greffage chimique. Contrairement aux études précédentes [103], [104], aucun additif n'a été utilisé pour favoriser le greffage du VPA. Les tissus ont été caractérisés pour comprendre l'effet du greffage sur leur stabilité thermique et leur ignifugation.

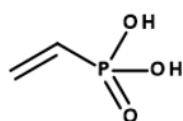


Figure III.1. L'acide vinyl phosphonique (VPA).

III.2. Greffage chimique

Les tissus de lin ont été traités dans les conditions douces (100 °C ou bien chauffage sous reflux) pendant 2 h avec le VPA dissous dans l'eau déminéralisée, éthanol/eau (90/10) et le DMF à différentes concentrations comme décrit précédemment. De même, les tissus de lin ont été traités dans les conditions sévères pendant 2 h avec une solution de 5 %m de VPA dans le DMF à 160 °C. Ce dernier procédé extrait probablement certains composants du tissu de lin et change sa composition. En fait, la couleur de la solution vire du transparent au brun en présence ou sans VPA dans le DMF. Suivant la littérature [135], le DMF utilisé dans le dépulpage de fibres non ligneuses conduit à une réaction d'hydrolyse sélective de délignification. Autrement dit, la lignine est extraite de ces fibres accompagnée par une faible hydrolyse/dégradation des polysaccharides.

La Figure III.2 montre le taux de phosphore final mesuré par fluorescence X des tissus de lin traités par les différents procédés.

Les taux de phosphore greffé dans les conditions douces sont très faibles (< 0,25 %). Selon les travaux de Dorez et al. [107], la réaction de condensation de la fonction acide phosphonique dans de telles conditions implique uniquement les groupements phénols de la lignine. La composition du lin étant pauvre en lignine (typiquement 2,7 %), la possibilité de greffer des fonctions phosphoniques est assez limitée. Dans les conditions sévères, la quantité de phosphore greffé est beaucoup plus importante et atteint 2,3 %. Selon Horrocks et Zhang. [106], la phosphorylation maximale de la cellulose est atteinte après un chauffage à reflux pendant 2 h à 160 °C. Le taux de phosphore greffé dans ce cas était de 2,39 % en utilisant le spirocyclic pentaerythritol diphosphochloridate (SPDPC) dissous dans le DMF avec un rapport massique (SPDPC/échantillon) 4:1 à 160 °C après 2 h de chauffage sous reflux. Ceci correspond à 11,5 % de SPDPC. Cette quantité est en accord avec la valeur obtenue dans notre étude (2,3 %, c.à.d. 8,3 % de VPA), le rapport massique (VPA/tissu), le solvant, la température de chauffage et le temps ayant été choisis selon les travaux de Horrocks et Zhang. La quantité légèrement plus faible obtenue dans cette étude peut être due à la plus faible quantité de cellulose dans le substrat (81 %m contre 94 %m). De plus,

Horrocks et Zhang ont procédé à un prétraitement du coton avec la soude (NaOH) pour augmenter l'accessibilité de la cellulose.

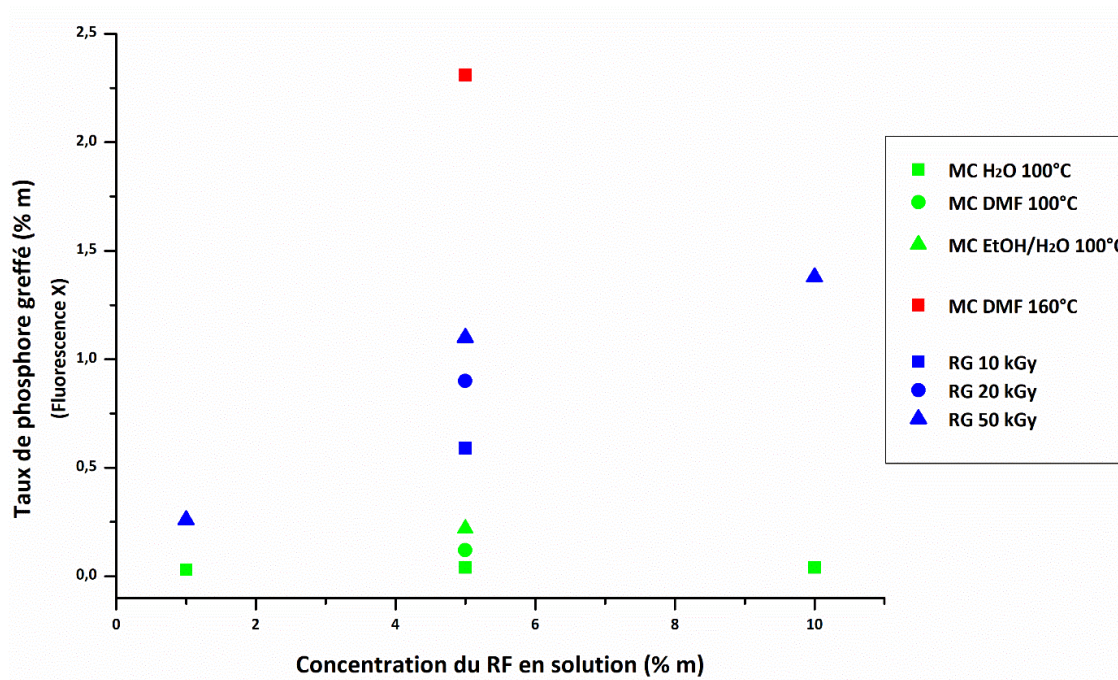


Figure III.2. Taux de phosphore des tissus de lin modifiés par les différents procédés (MC = modification chimique, RG = radiogreffage)

III.3. Radiogreffage

Les tissus de lin ont été imprégnés dans des solutions aqueuses de VPA avec différentes concentrations puis séchés et irradiés à différentes doses. Le taux de phosphore a été mesuré par fluorescence X (Figure III. 2). Pour une concentration de 1 %m de VPA en solution, irradié à 50 kGy, le tissu résultant contient 0,26 %m de phosphore. Des concentrations plus élevées conduisent à des contenus plus importants en phosphore. Pour des concentrations de 5 %m et 10 %m de VPA et une dose d'irradiation de 50 kGy, les taux de phosphore ont atteint 1,10 %m et 1,38 %m respectivement. Ces taux assez importants sont en accord avec ceux obtenus avec Sonnier et al. [70] où le MVP a pénétré au cœur de la fibre élémentaire. De plus, les auteurs ont montré que la concentration de retardateur de flamme en solution est le paramètre principal qui permet de contrôler le taux de phosphore final. Avec une

Chapitre III. Comparaison du greffage du VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

solution de 10 %m de MVP et une dose de 50 kGy, un taux de 4 %m de phosphore a été greffé. Cependant, la dose d'irradiation est un paramètre important pour contrôler le taux de phosphore final. L'efficacité de greffage dépend également de la dose d'irradiation (Tableau III.1).

Tableau III.1. Variation de la masse (par rapport à la masse initiale) et de l'efficacité de greffage pour tous les tissus traités par radiogreffage.

Concentration du VPA dans la solution d'imprégnation (%m)	Dose d'irradiation (kGy)	Changement de la masse (%)		Efficacité du greffage (%)
		Après irradiation	Après lavage	
1	50	2,0	-0,2	0*
5	10	10,2	1,7	16,7
5	20	9,4	2,3	24,5
5	50	10,1	2,7	26,7
10	50	21,8	6,7	30,7

* L'efficacité du greffage est basée sur les changements gravimétriques des tissus qui pourraient être influencés par d'autres facteurs tels que l'humidité et la température ambiante donnant des valeurs négatives. Cette erreur est plus significative à de faibles concentrations.

L'efficacité de greffage a été calculée par la formule suivante :

$$\text{efficacité de greffage} = \frac{\text{taux de RF après lavage}}{\text{taux de RF avant lavage}} \times 100$$

Le taux de RF est mesuré par la prise en masse du tissu de lin par rapport à sa masse initiale. Il est important de noter qu'aucune volatilisation significative de VPA n'a été remarquée entre les étapes d'imprégnation et d'irradiation. Le taux de phosphore augmente de 0,59 %m à une dose de 10 kGy jusqu'à 0,90 et 1,10 %m à 20 et 50 kGy respectivement pour une prise en masse identique des trois tissus après imprégnation et séchage et avant irradiation. Une faible dose d'irradiation n'est pas suffisante pour rompre toutes les doubles liaisons C=C et donc une fraction plus importante de VPA ne réagit pas et sera éliminée pendant l'étape de lavage. Ainsi, une dose minimale d'irradiation de 10 kGy est nécessaire pour greffer un taux suffisant de phosphore tout en évitant de dégrader les fibres de lin [135]. Un autre mécanisme peut expliquer l'existence de taux assez importants de VPA dans les fibres de lin après lavage. En fait, le VPA est capable d'homopolymériser sous

irradiation. Ainsi, des oligomères ou des homopolymères peuvent être piégés dans la structure de la fibre et ne peuvent plus être éliminés par le lavage.

III.4. Comparaison entre le greffage chimique et le radiogreffage

Afin de comparer la quantité de phosphore greffé sur les tissus de lin par les deux voies, les tissus ont été traités dans des solutions de concentrations identiques en utilisant le même solvant (eau). Les taux de phosphore obtenus par les réactions de condensation de la fonction acide phosphonique dans ces conditions opératoires ont été beaucoup plus faibles que par le radiogreffage. La quantité maximale de phosphore obtenue par la voie chimique est de 0,04 %m avec une solution aqueuse de VPA à 5 %m tandis que la quantité minimale de phosphore obtenue par le radiogreffage est de 0,26 et 1,10 %m en utilisant des solutions aqueuses de 1 et 5 %m VPA respectivement.

La cartographie du phosphore (Figure III. 3) des tissus de lin traités par une solution aqueuse de 5 %m de VPA montre que le phosphore a pénétré au cœur des fibres élémentaires, pour les deux voies de modification, et il est reparti de façon homogène de la surface au cœur de la fibre. Les mêmes observations ont été effectuées pour tous les tissus traités, quelles que soient les conditions du procédé. Dans les travaux précédents de Sonnier et al. [70], un taux élevé de phosphore dans la fibre de lin a été attribué à la diffusion de la molécule greffée au cœur des fibres élémentaires. En effet, les auteurs ont montré que le diméthyl(méthacryloxy)méthylphosphonate (MAPC1) était seulement présent en surface et que dans ce cas le taux de phosphore était très faible, alors que le diméthylvinylphosphonate (MVP) était présent de la surface au cœur des fibres modifiées ce qui conduit à un contenu élevé en phosphore. Les résultats obtenus dans notre travail ne peuvent pas être expliqués par une différence en termes de diffusion du retardateur de flamme. Elle semble plus liée à la composition du lin et à la faible réactivité du VPA dans les conditions choisies pour la modification chimique comme expliqué précédemment

(seuls les phénols semblent susceptibles de réagir avec l'acide phosphonique dans ces conditions, cependant le taux de lignine est très faible dans le lin).

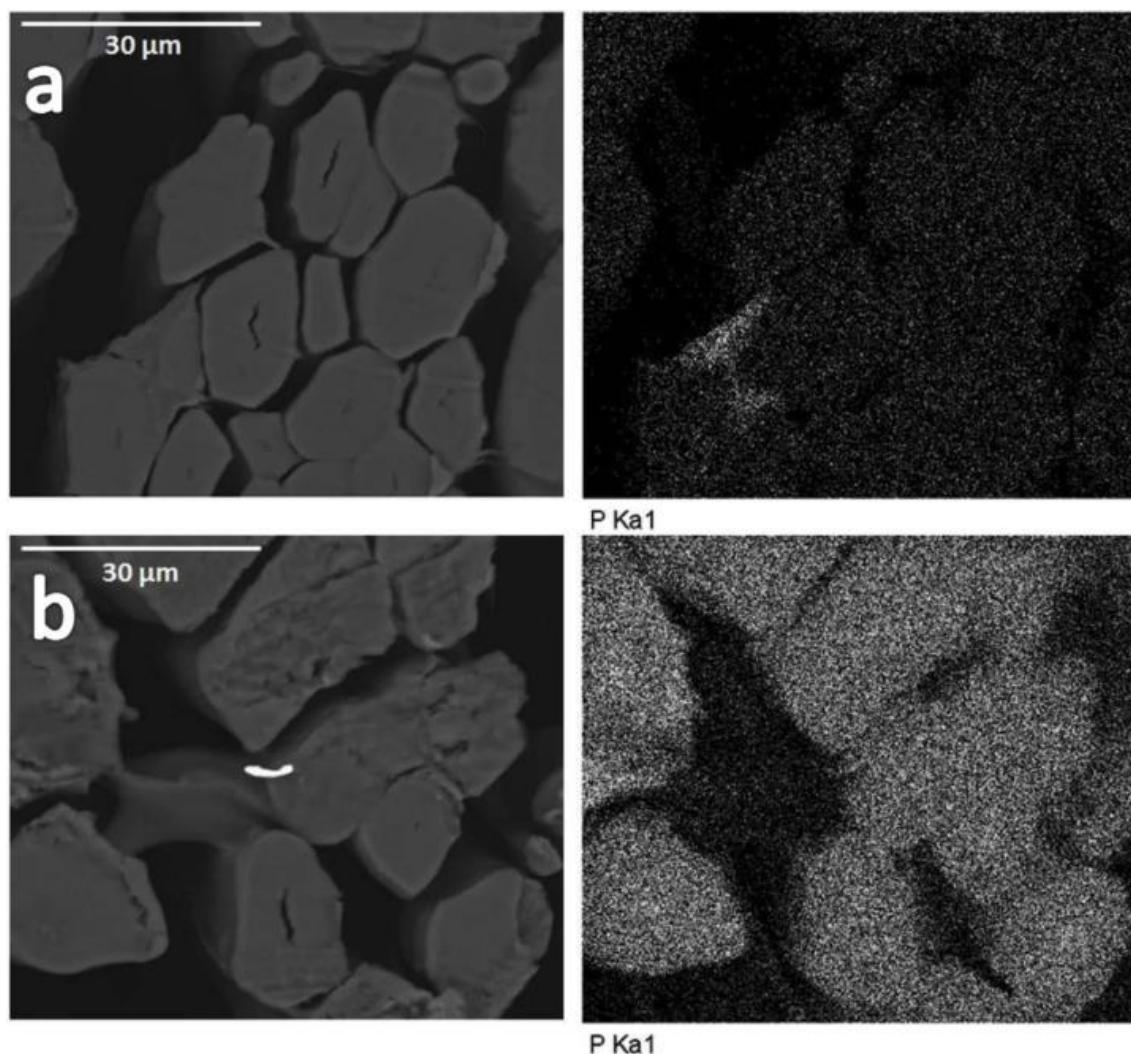


Figure III.3. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du phosphore (à droite) des tissus de lin traités par des solutions aqueuses à 5 %m de VPA par (a) modification chimique (b) et radiogreffage à 50 kGy

Ainsi, l'irradiation permet de greffer une quantité élevée de phosphore, même à faibles doses (10-20 kGy). Une telle dose de rayonnement est suffisamment faible pour éviter la dégradation des fibres de lin [32], [65], [71], [73], [76]. La modification chimique peut également conduire à une quantité élevée de phosphore, mais seulement dans des conditions sévères, qui sont très dégradantes. Les conditions douces conduisent à un très faible rendement en phosphore, ce qui est insuffisant pour assurer de bonnes performances

au feu, comme indiqué dans ce qui suit. La figure III.4 résume les réactions impliquées dans la phosphorylation du lin en utilisant les différentes méthodes.

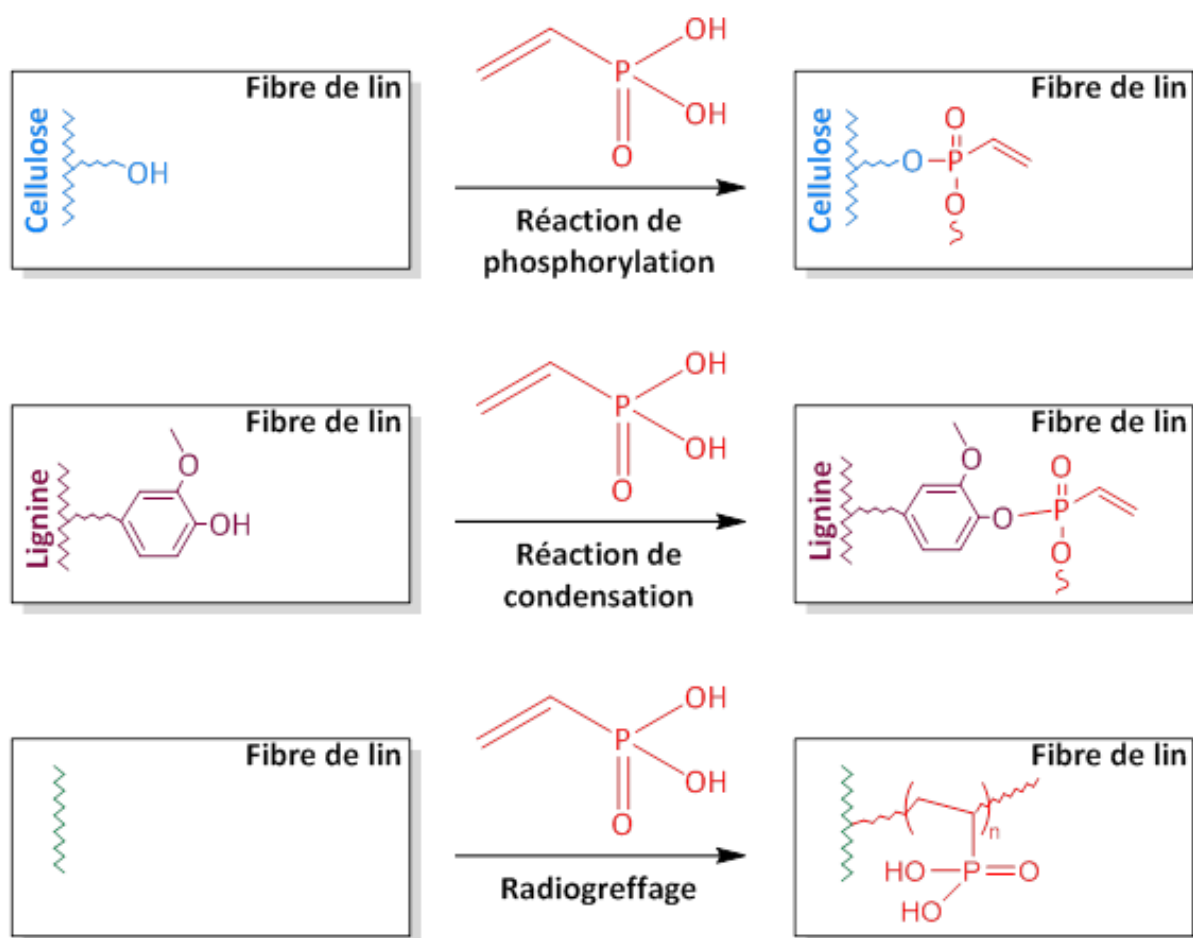


Figure III.4. Réactions de greffage du VPA sur les fibres de lin à travers (a) la modification chimique dans les conditions sévères, (b) la modification chimique dans les conditions douces, et (c) le radiogreffage

III.5. Analyse du bain de lavage du tissu de lin irradié

Le tissu de lin imprégné dans une solution de 5 %m de VPA et irradié à 50 kGy a été lavé 3 fois dans de l'eau déminéralisée. Le bain de lavage a été récupéré et l'eau est éliminée par lyophilisation. Le résidu est dissous dans l'eau deutérée et analysé par RMN du proton. Le spectre RMN du bain de lavage (Figure III. 5) montre les pics caractéristiques du poly(VPA) entre 0,9 et 2,6 ppm qui correspondent aux hydrogènes de CH₂ et CH de la chaîne principale

du polymère. Nous observons également les pics caractéristiques du monomère centrés à 6 ppm qui correspondent aux hydrogènes de la double liaison vinylique. Cependant, les pics entre 3,5 et 4,5 ppm correspondent à des espèces qui peuvent provenir de la dégradation des composants du lin sous irradiation et qui deviennent solubles dans l'eau.

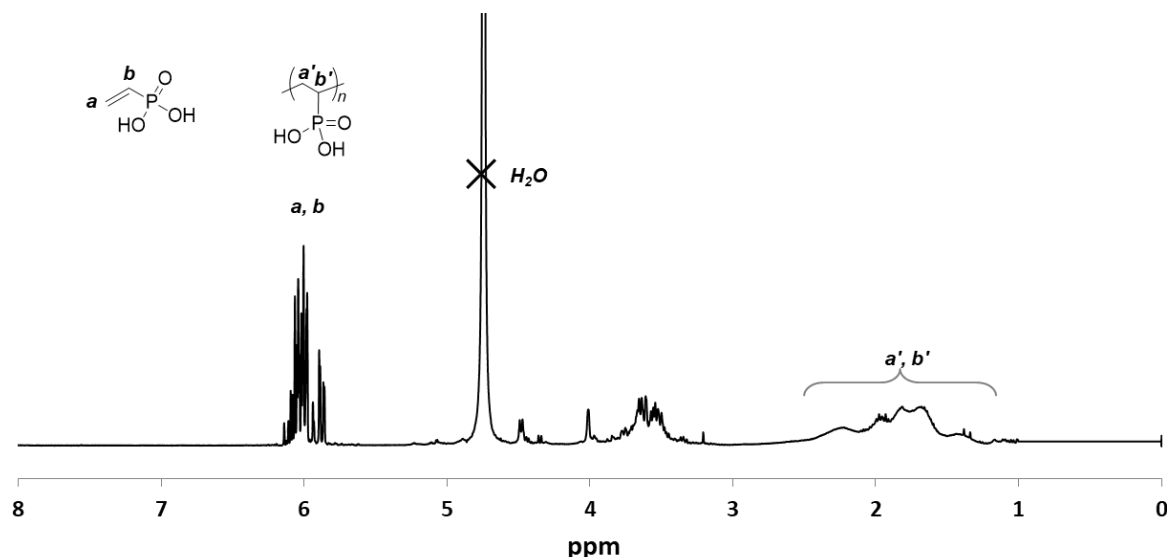


Figure III.5. Spectre RMN ^1H du bain de lavage du tissu de lin modifié par radiogreffage à 50 kGy avec une solution de 5 %m de VPA

Donc, sous irradiation, une fraction du VPA réagit via la double liaison $\text{C}=\text{C}$ avec les composants du lin et donc crée une liaison chimique forte avec les fibres élémentaires du lin. Cette fraction ne peut pas être éliminée lors du lavage en raison de la forte liaison formée non hydrolysable. Une autre fraction de VPA forme des oligomères et des polymères de poly(VPA) non liés chimiquement aux fibres élémentaires de lin qui peuvent être éliminés lors du lavage à l'eau. De plus, il reste une fraction du VPA qui n'interagit pas avec le rayonnement électronique et qui est également éliminée lors de l'étape de lavage. Ce point pose la question de la réactivité du monomère sous irradiation et sera étudié avec plus de détails dans le chapitre IV.

III.6. Dégradation thermique à l'échelle microscopique

L'effet du taux de phosphore sur les tissus de lin a été étudié par analyse thermogravimétrique et microcalorimétrie de combustion (pyrolyse anaérobie). La figure III.6 montre les courbes HRR (PCFC) et MLR (DTG) pour le tissu de lin non traité et pour le tissu modifié avec 1,38 %m de phosphore en utilisant un greffage par irradiation (10 %m de VPA dans l'eau, 50 kGy). Le tableau III.2 résume les principales données pour tous les tissus.

Tableau III.2. Principales données mesurées par PCFC et ATG pour différentes compositions

					PCFC			ATG	
[VPA] Solvant Conditions %P					T du pic (��C)	pHRR (W/g)	THR (KJ/g)	pMLR (%/min)	Res750 (%m)
Lin non traité					364	208	9,3	19,3	14,7
Modification Chimique	0%	H ₂ O	100 ��C	0	366	240	9,4	-	-
	1%	H ₂ O	100 ��C	0,03	338	241	9,8	25,3	16,9
	5%	H ₂ O	100 ��C	0,04	331	222	11,4	27	16,5
	10%	H ₂ O	100 ��C	0,04	335	276	12,6	23,8	22,4
	5%	EtOH/H ₂ O	70 ��C	0,22	310	194	8,7	19,3	23,5
	0%	DMF	100 ��C	0	365	229	8,6	-	-
	5%	DMF	100 ��C	0,12	338	263	10,1	22	24,5
	0%	DMF	160 ��C	0	364	196	9,5	-	-
	5%	DMF	160 ��C	2,31	282	75	2,3	8,9	41,1
Radiogreffage	1%	H ₂ O	50 kGy	0,26	308	190	7	17,7	27,2
	5%	H ₂ O	10 kGy	0,59	281	88	4,8	11,1	31,8
	5%	H ₂ O	20 kGy	0,9	278	83	3,5	10,7	29,9
	5%	H ₂ O	50 kGy	1,1	272	60	3,2	10,8	32,3
	10%	H ₂ O	50 kGy	1,38	266	47	2	7,5	37,8

La décomposition anaérobie du lin implique différentes étapes correspondant aux principaux composants du lin (la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine). Ces étapes de décomposition se chevauchent habituellement, ce qui entraîne la formation d'un seul pic [136]. Ce pic principal est observé par les deux méthodes de caractérisation (208 W/g en PCFC et 19,3 %/min en ATG pour le lin non modifié). La température du pic est légèrement décalée vers une valeur plus élevée en analyse PCFC (364 °C contre 346 °C en ATG pour le lin non modifié) parce que la vitesse de chauffe est plus élevée (1 °C/s = 60 °C/min en PCFC contre 10 °C/min en ATG). Une petite perte de masse est observée autour de 100 °C en ATG et correspond à la libération d'eau contenue dans les tissus de lin. Cette étape ne peut pas être observée en PCFC parce que la vapeur d'eau est un composé ininflammable qui ne réagit pas avec l'oxygène dans la chambre de combustion.

L'intensité du pic, sa température et le taux de résidu évoluent en fonction du taux de phosphore. Ces tendances sont très courantes pour les retardateurs de flamme phosphorés utilisés pour favoriser le charbonnement d'une large gamme de substrats. Lorsque la température augmente, le retardateur de flamme phosphoré se décompose, ce qui entraîne la formation d'acide phosphorique. L'acide phosphorique formé peut phosphoryler la cellulose conduisant à la formation d'ester phosphoré. Ces esters accélèrent la déshydratation de la cellulose favorisant la formation de char [84]. Ainsi, la stabilité thermique du lin diminue tandis que le taux de char augmente.

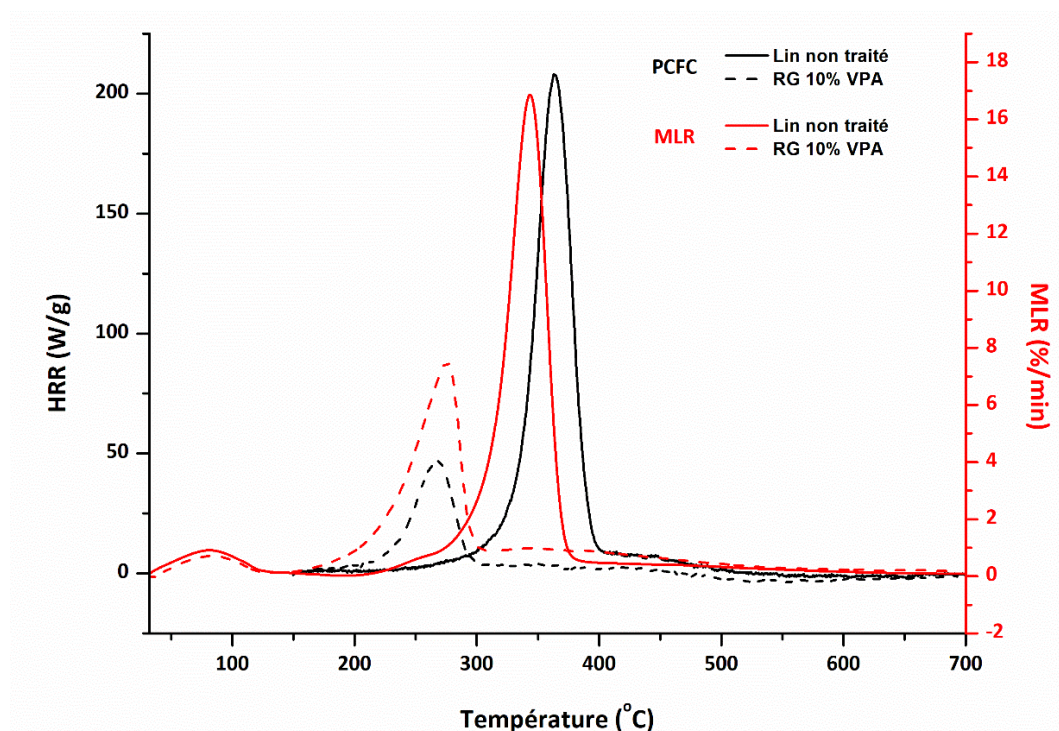


Figure III.6. Courbes HRR et MLR pour le tissu de lin non traité et pour le tissu modifié par radiogreffage à 50 kGy avec une solution 10 %m de VPA

Alors que le taux de phosphore atteint après modification chimique dans des conditions relativement douces ou intermédiaires (dans l'eau ou le DMF à 100 °C) reste très faible ($\leq 0,22$ %m), la décomposition du lin n'est que légèrement affectée. La température du pic diminue de 364 à 310 – 340 °C. Le taux de char augmente de 14,7 %m à 16,5 – 24,5 %m. Cependant, le pic de débit calorifique et le pic de débit de perte de masse augmentent légèrement ainsi que la chaleur libérée. Ce résultat suppose une dégradation ou une dépolymérisation du lin au cours du procédé (Tableau III.2). A titre d'exemple, la modification avec 10 %m de VPA dans l'eau (soit seulement 0,04 %m de phosphore greffé) conduit à une augmentation du pHRR et du pMLR de 208 W/g à 276 W/g et de 19,3 %/min à 23,8 %/min respectivement. Le THR augmente également et atteint 12,6 kJ/g même si le taux de résidu à 750 °C a légèrement augmenté. Afin de comprendre ces résultats, les tissus de lin ont également été traités avec différents solvants à différentes températures mais sans VPA pour observer si le processus en lui-même a un impact sur les propriétés thermiques des tissus. Le tableau III.2 montre que le procédé sans VPA dans l'eau ou le DMF n'a qu'une

influence limitée sur le pHRR et une influence négligeable sur le THR. Nous supposons donc que lorsque la concentration d'acide vinyl phosphonique augmente, la solution peut devenir plus acide et donc plus dégradante pour le lin. Ce point nécessite cependant d'être vérifié.

Par contre, le tissu traité avec du VPA dans du DMF dans les conditions sévères présente un taux élevé de phosphore et donc une stabilité thermique inférieure ($T_{max} = 282\text{ °C}$). Le pic du débit de perte de masse diminue jusqu'à $8,9\text{ %/min}$ tandis que le pic du débit calorifique diminue jusqu'à 75 W/g . Avec un taux de phosphore aussi élevée ($2,31\text{ %m}$), le taux de résidu augmente fortement jusqu'à $41,1\text{ %m}$ et la chaleur libérée est aussi faible que $2,3\text{ kJ/g}$.

Le radiogreffage entraîne des changements importants dans les courbes ATG et HRR en raison du taux élevé de phosphore greffé sur les tissus de lin. La température du pHRR diminue à $281 - 266\text{ °C}$ lorsque le taux de phosphore dépasse $0,5\text{ %m}$. Le pic de débit de perte de masse (pMLR) diminue de $19,3\text{ %/min}$ pour le lin non traité à $7,5\text{ %/min}$ pour le lin traité avec 10% de VPA greffé sous rayonnement. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de PCFC où le pHRR diminue de 208 à 47 W/g . La chaleur libérée diminue également avec l'augmentation du taux de phosphore dans ces tissus. Elle atteint $2,0\text{ kJ/g}$ après le radiogreffage avec une solution de 10% de VPA. Cette diminution est associée à une augmentation du taux de char (entre 27 et 37 %m). Donc la formation de char est favorisée et moins d'espèces réactives combustibles sont libérées.

L'inflammabilité du lin à l'échelle microscopique est donc principalement influencée par le taux de phosphore comme le montre la figure III.7. Les résultats montrent la même tendance déjà observée par Sonnier et al. [70] lorsqu'un autre retardateur de flamme (MVP) a été greffé par irradiation sur des tissus de lin.

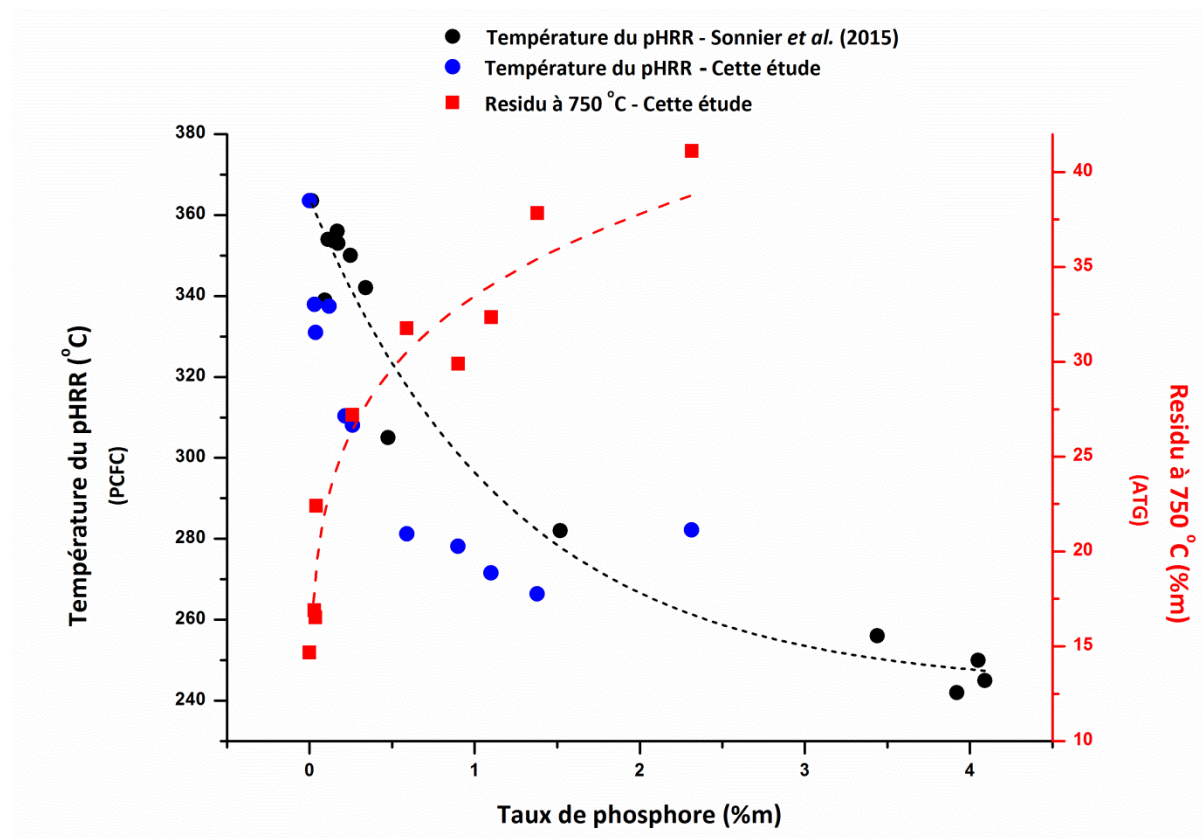


Figure III.7. Influence du taux de phosphore sur la température du pHRR des fibres de lin (d'après la PCFC) et le taux du résidu (d'après l'ATG) (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

III.7. Dégradation thermique à petite échelle

L'effet du taux de phosphore sur les tissus de lin a été étudié également par le cône calorimètre. La figure III.8 montre l'évolution des courbes HRR, à une irradiance de 35 kW/m², du tissu de lin non traité et des tissus modifiés avec une solution de 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy (taux de phosphore final de 1,1 %m), et par modification chimique dans les conditions sévères (taux de phosphore final de 2,31 %m). Toutes les courbes HRR du lin possèdent la même allure à différentes irradiances et sont caractéristiques de matériaux thermiquement fins [137].

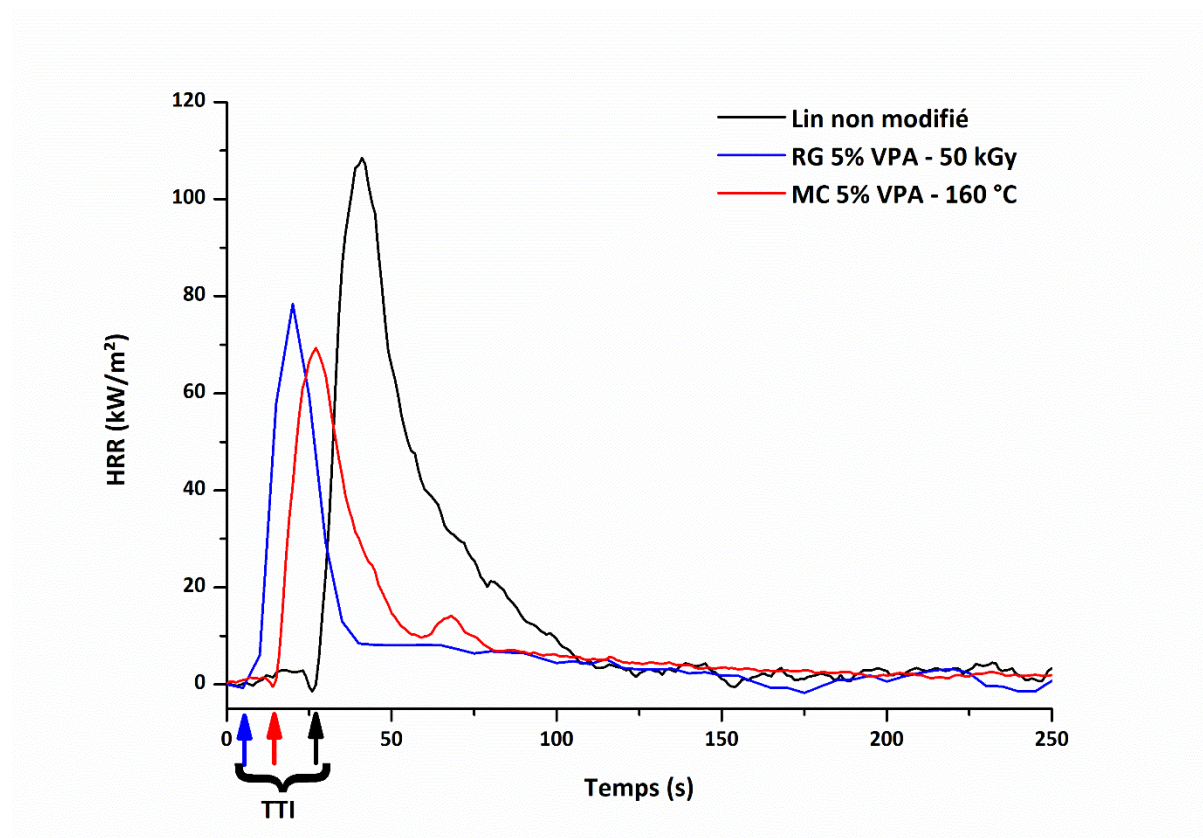


Figure III.8. Courbes HRR à une irradiance de 35 kW/m² pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés avec une solution de 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy et par modification chimique dans les conditions sévères

Le temps d'ignition a été déterminé à l'œil nu ce qui correspond graphiquement au point à partir duquel une augmentation du débit calorifique a été enregistrée. L'ignition pilotée se produit lorsque les gaz de pyrolyse se mélangent avec l'air et atteignent leur point d'inflammabilité minimale en présence d'une source d'ignition (étincelle) [134]. La figure III.8 montre que le temps d'ignition diminue après la modification du tissu de lin par le VPA. Initialement, le temps d'ignition du tissu de lin non modifié à 35 kW/m² est de 27s. Pour le tissu modifié par radiogreffage par 5 %m de VPA à 50 kGy et celui modifié chimiquement dans les conditions sévères, le temps d'ignition est de 12 et 19 s respectivement. Ceci est en accord avec ce que nous avons observé en microcalorimétrie de combustion. La température maximale de dégradation en PCFC a diminué de 364 °C à 272 et 282 °C après modification avec 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy et chimiquement dans les conditions sévères respectivement. Ainsi, la modification du tissu

de lin par le VPA diminue sa stabilité thermique et donc le tissu de lin atteint l'ignition à des températures plus faibles. La figure III.9 montre que le temps d'ignition du tissu de lin modifié par radiogreffage est inférieur au lin non modifié à toutes les irradiances. Cependant, la diminution du TTI devient moins importante, après modification du lin, à des irradiances élevées. A 25 kW/m², le TTI du lin non modifié est 78 s et celui du lin modifié par radiogreffage est de 38 s, tandis qu'à 75 kW/m² le TTI devient identique dans les deux cas à 3 s.

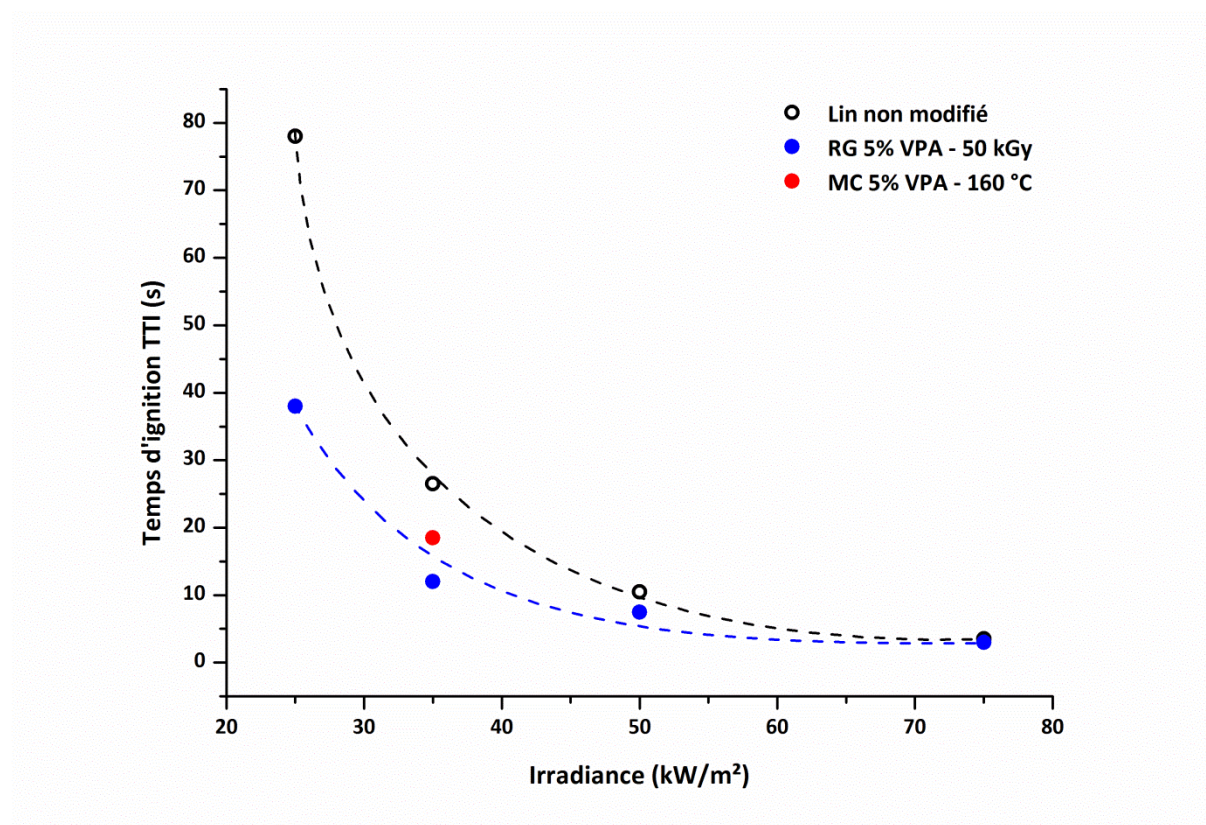


Figure III.9. Variation du temps d'ignition en fonction de l'irradiance des tissus de lin non traités et des tissus modifiés avec une solution de 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy et par modification chimique dans les conditions sévères (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

La courbe représentant l'inverse du temps d'ignition ($1/TTI$) en fonction de l'irradiance montre un coefficient de corrélation linéaire relativement élevé (Figure III. 10). Grâce à cette courbe, nous pouvons déterminer l'irradiance critique (CHF) [134]. Le CHF (en anglais : critical heat flow) correspond à l'irradiance minimale (critique) nécessaire pour

enflammer l'échantillon [134]. Ainsi, pour un temps d'ignition très long ($TTI = \infty$; $1/TTI = 0$) le CHF est déterminé. Pour le lin non modifié, l'irradiance critique calculée est de 26,8 kW/m² alors qu'après radiogreffage de 5 %m de VPA à 50 kGy, cette valeur diminue à 22,5 kW/m². Il faut rappeler que cette irradiance critique est calculée et peut différer des résultats expérimentaux. Ainsi, le CHF est de 26,8 kW/m² pour le tissu non modifié, mais ce tissu s'enflamme à 25 kW/m².

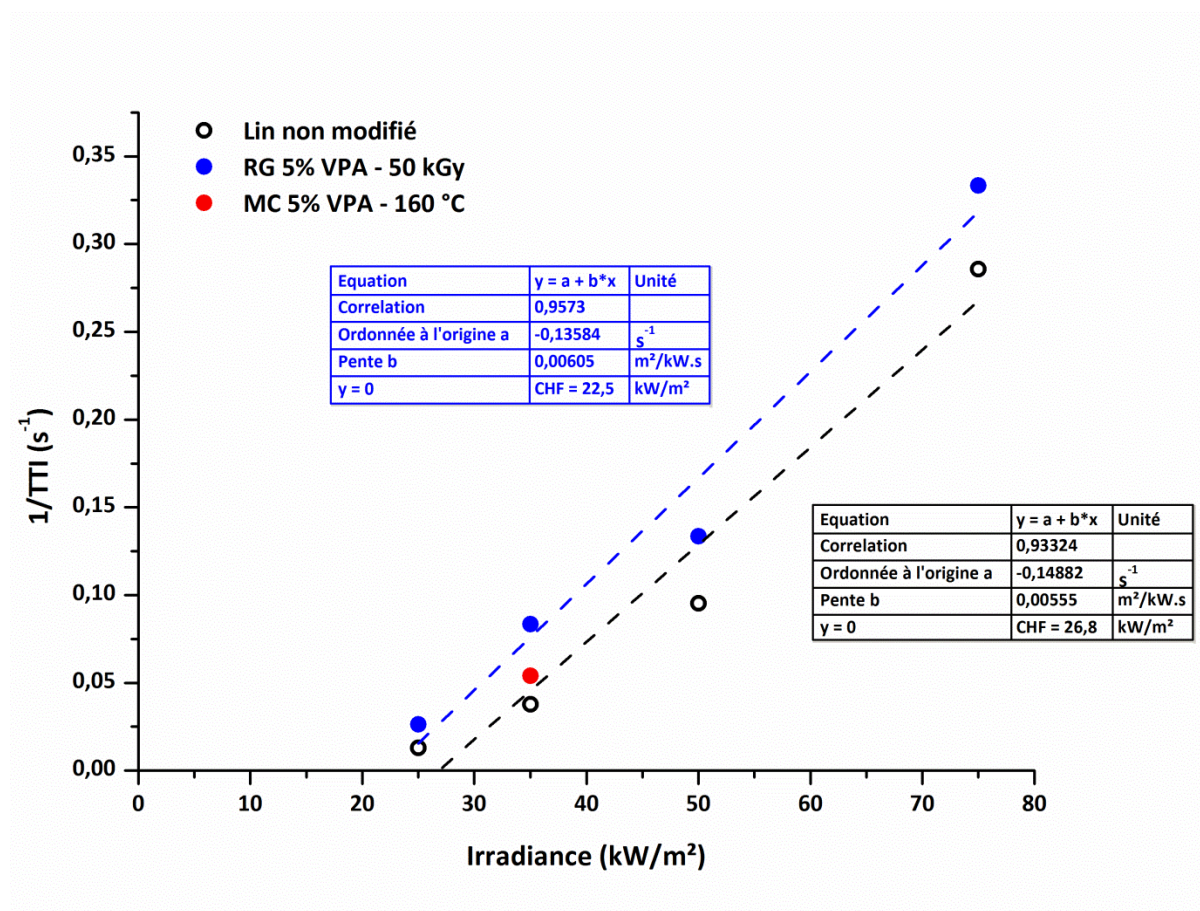


Figure III.10. L'inverse du temps d'ignition en fonction de l'irradiance

A toutes les irradiances, le pHRR diminue également après modification du tissu de lin par le VPA (Figure III. 11). A 35 kW/m², le pHRR diminue de 100 kW/m² à 80 et 73 kW/m² pour le tissu modifié par radiogreffage et celui modifié chimiquement dans les conditions sévères respectivement.

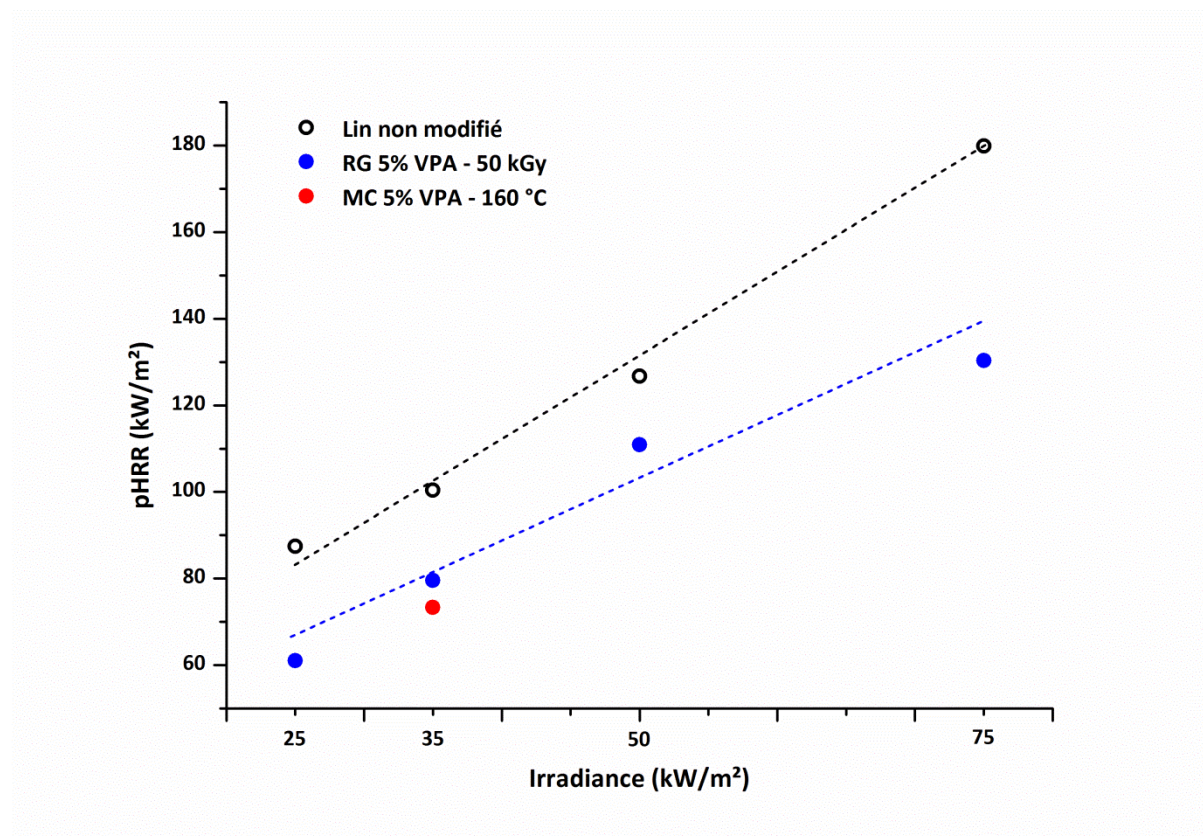


Figure III.11. Evolution du pHRR en fonction de l'irradiance (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

De plus, la chaleur libérée diminue d'environ 50 % à toutes les irradiances après modification du tissu de lin par 5 %m de VPA par radiogreffage à 50 kGy (Figure III. 12a). A 35 kW/m², le THR du tissu de lin diminue de 10,9 kJ/g à 5,4 kJ/g et 6,2 kJ/g après modification du tissu de lin par radiogreffage et greffage chimique dans les conditions sévères respectivement. Cette diminution de la chaleur libérée est associée à l'augmentation du taux de résidu entre 22 %m et 28 %m, selon l'irradiance (Figure III. 12b). A 25 kW/m², le taux de résidu augmente de 13 %m à 41 %m alors qu'à 75 kW/m², il augmente de 2 %m à 23 %m après modification du tissu de lin par radiogreffage par 5 %m de VPA à 50 kGy. En fait, nous avons observé que le tissu de lin non modifié produit de la cendre uniquement après pyrolyse, alors que le tissu de lin modifié par radiogreffage produit du char même à des irradiances élevées (Figure III. 13). Cependant, la stabilité du char reste limitée, car le taux de char diminue avec l'irradiance. Nous remarquons également que la surface du char après le test au cône diminue en fonction de l'irradiance. Ceci pourrait générer certaines

erreurs de mesure notamment quand nous mesurons le débit calorifique en fonction de la surface qui se rétrécit pendant le test au cône.

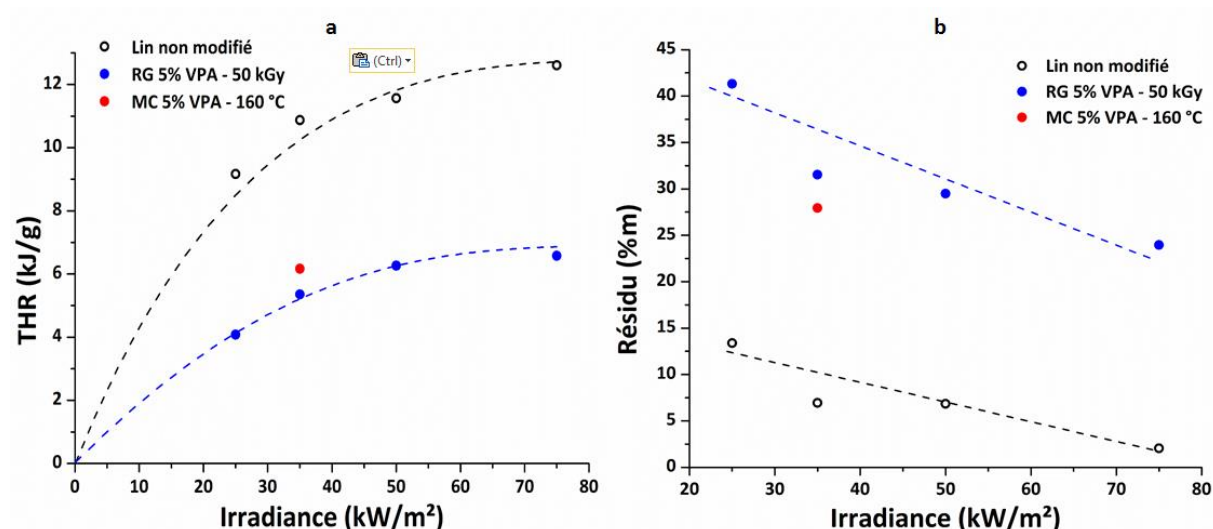


Figure III.12. Evolution de la chaleur totale libérée THR (a) et du taux de résidu (b) en fonction de l'irradiance (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

La chaleur efficace de combustion (EHC) des tissus de lin montre une légère augmentation avec l'augmentation de l'irradiance imposée. L'EHC du tissu de lin augmente de 10,6 kJ/g pour une irradiance de 25 kW/m² à 12,9 kJ/g pour une irradiance de 75 kW/m² pour le tissu de lin non modifié. Après radiogreffage du VPA, l'EHC diminue à 7 kJ/g pour une irradiance de 25 kW/m². Cette valeur augmente également à une irradiance de 75 kW/m² pour atteindre 8,7 kJ/g. Pour toute irradiance, le radiogreffage du VPA diminue la chaleur efficace de combustion. La modification chimique du tissu de lin dans les conditions sévères par le VPA montre également une diminution de l'EHC à 8,7 kJ/g contre 11,7 kJ/g pour le lin non modifié à une irradiance de 35 kW/m².

La diminution de l'EHC avec la modification est liée à la formation d'un char dont le contenu en carbone est élevé (donc l'énergie de combustion « potentielle » emmagasinée dans le char est élevée). Quand le taux de char diminue à irradiance plus élevée, l'EHC tend donc à augmenter (Figure III. 14).

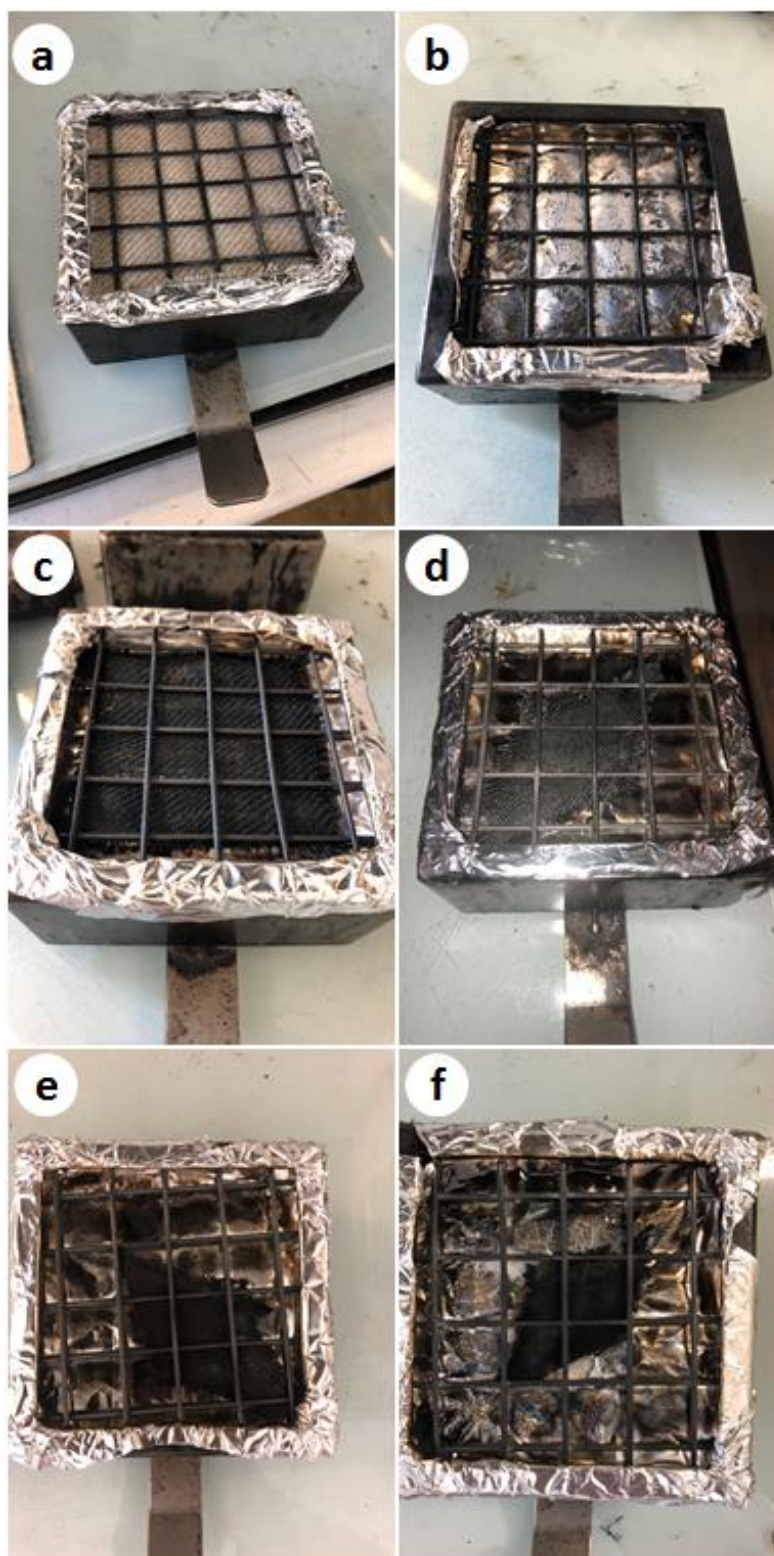
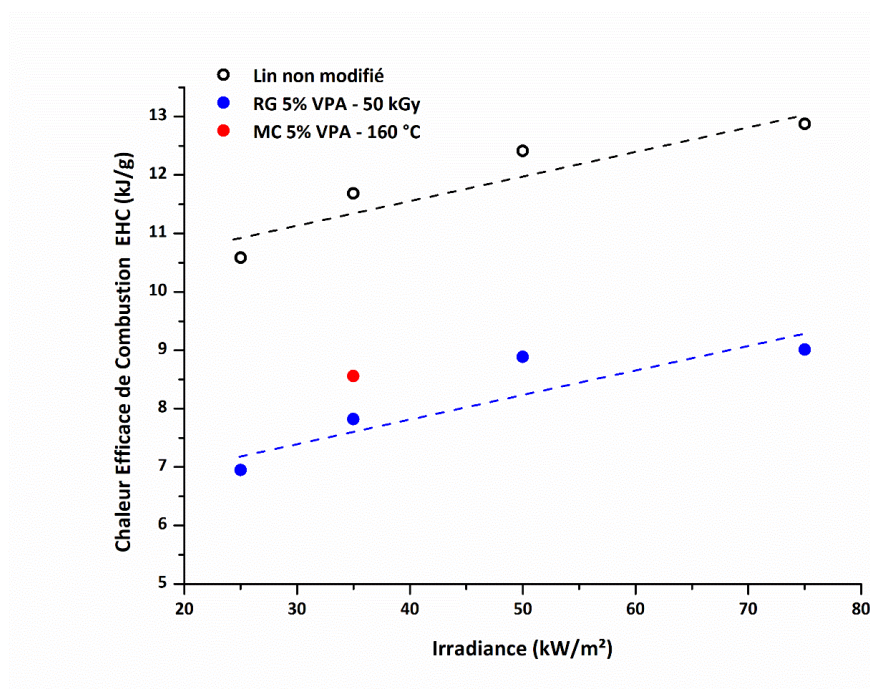


Figure III.13. (a) Photographies des tissus de lin dans le porte échantillon avant le test au cône calorimètre et des résidus après le test du (b) lin à 25 kW/m², et le lin traité par radiogreffage à 50 kGy par 5 %m VPA à (c) 25 kW/m² (d) 35 kW/m² (e) 50 kW/m² (f) 75 kW/m²



*Figure III.14. Evolution de la chaleur efficace de combustion en fonction de l'irradiance
(Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)*

III.8. Effet du phosphore sur l'inflammabilité des tissus de lin

Des essais au feu au briquet (moins sévère que ceux réalisés sur le cône calorimètre) ont été effectués sur les tissus de lin modifiés par le VPA afin d'évaluer l'effet de cette modification sur le comportement au feu du lin. Le tissu de lin non modifié laisse un faible résidu après combustion qui se dégrade totalement quelques secondes plus tard en raison de la thermo-oxydation (la pyrolyse devient aérobie lorsque la flamme se propage – Figure III. 15). Le taux final de résidu dans ce cas est proche de 0%. Les tissus modifiés présentent deux comportements différents. Pour certains d'entre eux, la propagation de la flamme est observée même s'il se forme un résidu stable qui ne se dégrade pas par thermo-oxydation (Figure III. 15). D'autres tissus sont autoextinguibles. Des allumages multiples en utilisant un briquet sont nécessaires pour brûler tout l'échantillon (Figure III. 15).

La figure III.16 montre la relation entre les résultats du test au feu et le taux de phosphore. Il est bien connu que le niveau d'ignifugation dépend souvent du taux de phosphore dans

l'échantillon [85]. Pour atteindre un comportement autoextinguible, les concentrations de phosphore dans les tissus de lin doivent être comprises entre 0,5 et 1,5 %m [70]. De plus, il est observé que l'autoextinguibilité est corrélée au taux de résidu.

Le VPA ne permet pas d'obtenir des tissus autoextinguibles lorsque le greffage a été réalisé en utilisant le traitement chimique dans des conditions douces. Le taux de phosphore est systématiquement inférieur à 0,5 %m. Pour les tissus traités avec 5% de VPA dans l'éthanol/eau, le taux de phosphore est plus élevé (0,22 %m), mais l'autoextinguibilité n'a pas été observée. Dans ce cas, le taux de char est environ 6 %m, ce qui correspond à la valeur de charbonnement la plus élevée pour les tissus traités dans des conditions douces. Ceci est évidemment dû au faible taux de phosphore greffé sur les tissus de lin.

Cependant, le comportement autoextinguible est observé avec des tissus traités avec le VPA par greffage par irradiation ou modification chimique dans le DMF à 160 °C. Avec 0,59 %m de phosphore, le tissu de lin est autoextinguible. La flamme s'éteint quelques secondes après l'allumage de l'échantillon. Le taux du résidu est de 17,2 %m. Avec un taux de phosphore plus élevé de 0,90 et 1,10 %m, les tissus de lin sont également autoextinguibles laissant respectivement 20 et 21,9 %m de char. Pour 1,38 et 2,31 %m en phosphore, les tissus de lin montrent un comportement ininflammable. Aucune formation et propagation de la flamme n'est observée après l'application de la flamme. Malgré cela, la couleur des tissus devient foncée en raison d'une décomposition partielle et de la formation de char. Des résidus de 28,4 et 32,9 %m sont respectivement obtenus en maintenant la flamme sur les tissus traités tout au long de l'essai au feu. Les chars sont formés en raison de la pyrolyse du tissu sous la température de la flamme du briquet. Il a été prouvé précédemment que le contenu de char augmente approximativement linéairement avec le taux de phosphore qui provient du MVP greffé [70]. Dans cette étude, le même comportement est observé avec le VPA quelle que soit la technique de greffage. De plus, le seuil du taux de phosphore pour obtenir un comportement autoextinguible semble être confirmé entre 0,5 et 1,5 %m par les présents résultats (Figure III. 16).

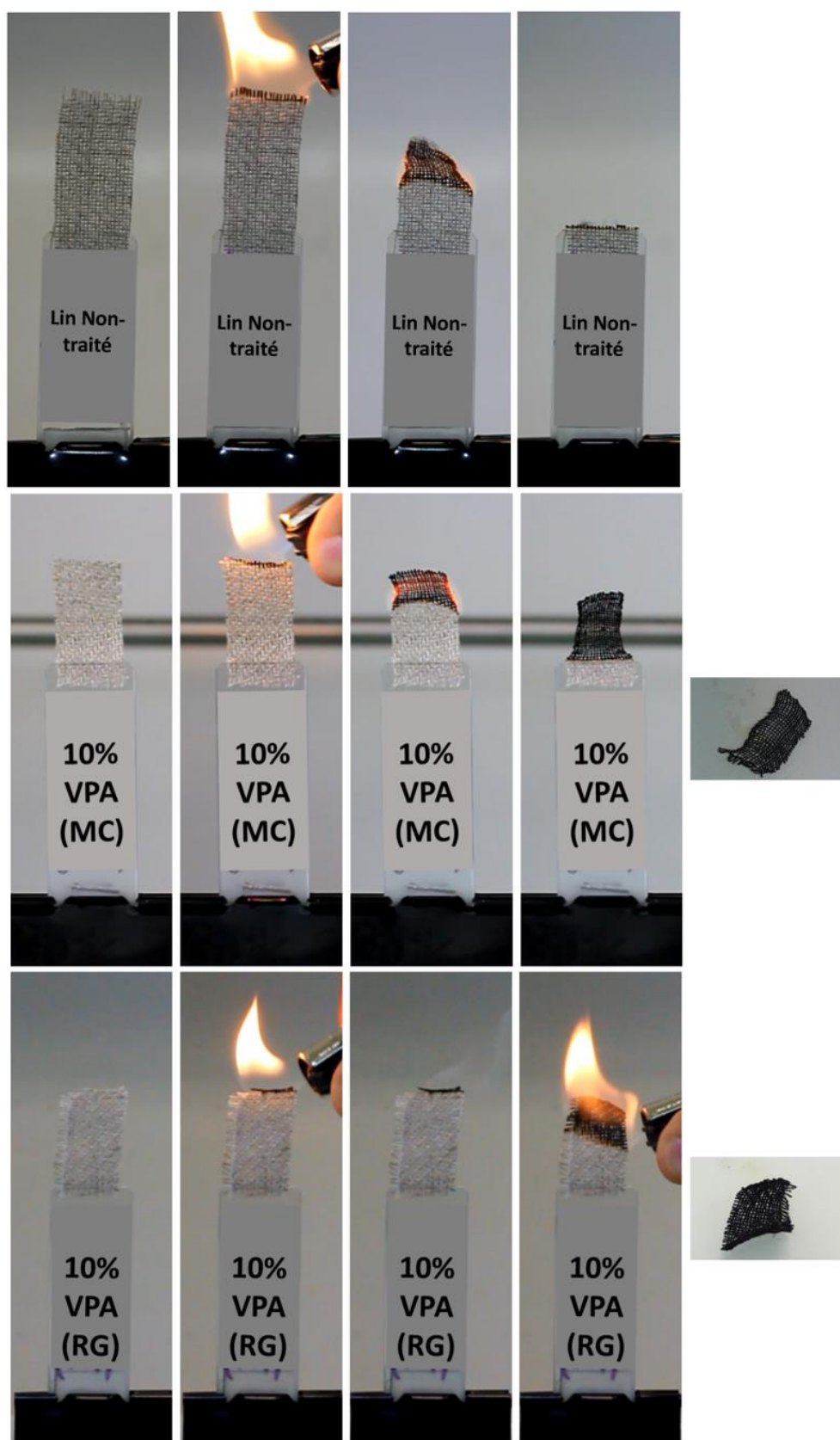


Figure III.15. Tests au feu préliminaires sur les tissus non-modifiés et ceux traités au VPA par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG)

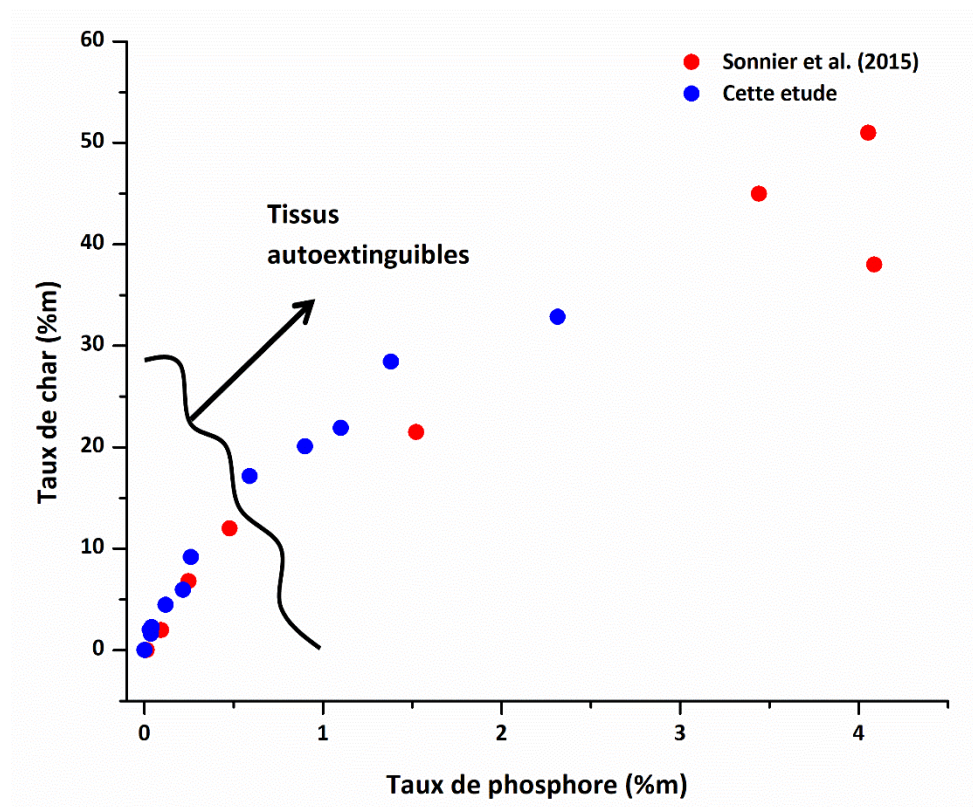


Figure III.16. Taux de char formé après le test au feu en fonction du taux de phosphore présent dans le tissu de lin après greffage par les différents procédés

Évidemment, l'ATG et le test « au briquet » sont différents et ne peuvent pas être facilement comparés. Dans le test au feu, la pyrolyse est généralement considérée comme anaérobie comme dans l'ATG. Mais le char formé est capable de se dégrader lorsque la flamme se propage en raison de la thermo-oxydation. Ce phénomène est bien observé pour les tissus non autoextinguibles. Notons que le résidu en ATG (pyrolyse anaérobie) est plus élevé que le taux de char du test au feu (Figure III. 17). Cet écart est particulièrement important (+ 15 - 20 %m) lorsque le taux de phosphore est faible (inférieure à 0,5 %m). Lorsque le taux de phosphore est plus élevé, le taux de char devient plus proche du résidu obtenu en ATG (seulement + 5 %m pour 2,31 %m de phosphore), c'est-à-dire qu'il ne se dégrade plus lorsque la flamme disparaît. Cela prouve que le phosphore augmente non seulement le taux de char mais aussi sa résistance à la thermo-oxydation, comme cela a déjà été montré dans la littérature [138].

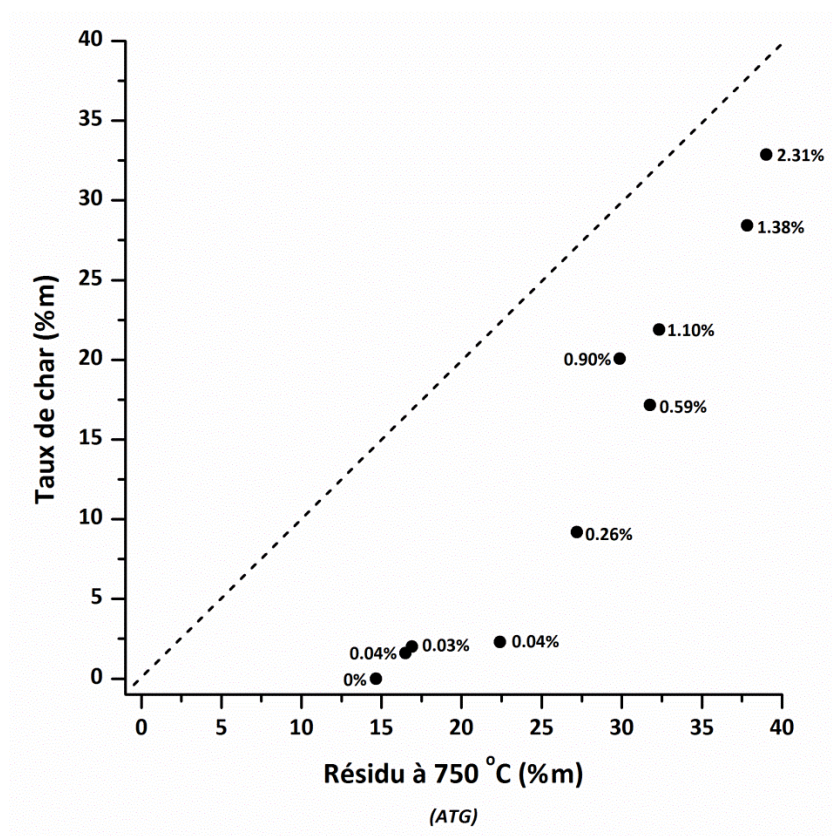


Figure III.17. Taux de char obtenu par le test au feu en fonction du taux de résidu à 750 °C obtenu par analyse thermogravimétrique. (Les marques à côté de chaque point correspondent aux taux de phosphore greffé dans les tissus de lin)

III.9. Greffage des acides phosphiniques

Le phosphore peut agir selon différents modes d'action [83], [85]–[87]. Sous forme phosphonate ou phosphate, il agit principalement comme promoteur de char [100]. Sous forme phosphinate, son action est davantage celle d'un inhibiteur de flamme [100] qui perturbe la combustion (tel que le DOPO : 9,10-dihydro- 9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide). Nous avons donc cherché à greffer des acides phosphiniques pour comparer leur efficacité à celle des acides phosphoniques.

L'acide dihexyl phosphinique (C6-C6) et l'acide dioctyl phosphinique (C8-C8) ont été utilisés pour traiter le tissu de lin par modification chimique dans les conditions sévères. Le taux de phosphore dans les tissus de lin après modification a été mesuré par fluorescence X.

Les résultats ont montré l'absence du phosphore dans ces échantillons pour toutes les concentrations entre 1 %m et 10 %m. Également, dans les analyses MEB-EDX, aucun pic relatif au phosphore n'a été observé (Figure III. 18).

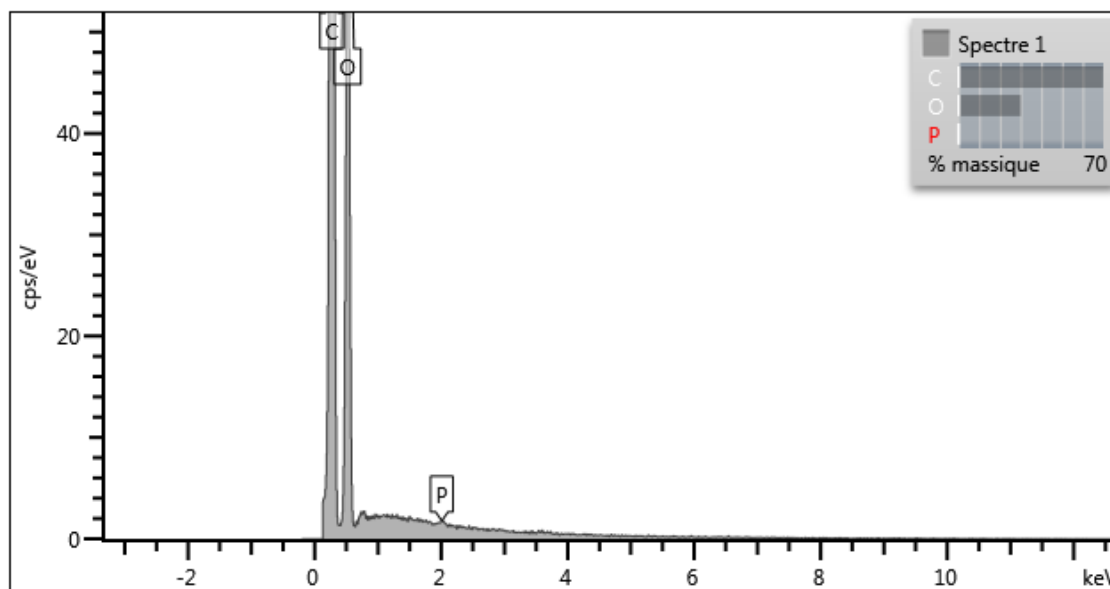


Figure III.18. Spectre EDS du de lin traité par modification chimique dans les conditions sévères par 10 %m (la position l'élément phosphore a été indiquée manuellement sans observation de pic relatif à cet élément)

L'absence de l'élément phosphore dans ces échantillons indique l'absence de réactivité de la fonction phosphinique avec les composants du lin, notamment la cellulose, dans ces conditions. Ceci peut être dû à la présence d'un seul -OH sur la fonction acide au lieu de deux (comme dans le cas des acides phosphoniques) et ainsi, la réactivité de cette fonction est plus faible avec les hydroxyles présentés dans la fibre de lin. La deuxième hypothèse peut être liée à l'encombrement stérique du C6-C6 et du C8-C8 ce qui empêche la réaction avec les composants du lin.

Malgré la non-réussite du greffage des acides phosphiniques, les tissus de lin traités ont été analysés par microcalorimétrie de combustion pour une température de chambre de combustion de 650 °C au lieu de 900 °C. Le but étant de voir si le traitement appliqué a induit une modification sur le comportement au feu des tissus de lin.

Chapitre III. Comparaison du greffage du VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

Le tableau III.3 présente les résultats de PCFC obtenus sur les fibres traitées en utilisant diverses solutions contenant 5 %m et 10 %m d'acides phosphiniques (C6-C6 et C8-C8). On remarque que les valeurs de THR et de pHRR ont augmenté significativement après traitement en comparaison avec les tissus de lin non traités (en moyenne de 7,8 à 10,3 KJ/g pour le THR et de 204,2 à 258,7 W/g pour le pHRR). Ces observations sont accompagnées par une diminution des valeurs moyennes de la température maximale (de 386 °C à 377,9 °C) et du résidu final (de 11,3 %m à 7,7 %m). Cela explique que le procédé utilisé (en absence de greffage) impacte négativement le comportement thermique des fibres en dégageant plus de chaleur et en diminuant le charbonnement. Ces observations sont probablement liées à une modification chimique de la composition des tissus de lin liée à une hydrolyse/dépolymérisation des chaînes polymériques en milieu acide. D'après la littérature, les fibres naturelles (par exemple le miscanthus) peuvent subir dans l'eau une auto-hydrolyse des hémicelluloses à haute température (130, 140 et 150 °C) [27]. Dans notre étude, le milieu réactionnel utilisé est acidifié conduisant ainsi à une forte hydrolyse et une dégradation des propriétés thermiques des fibres en absence de greffage.

Tableau III.3. Données obtenues par microcalorimétrie de combustion des tissus de lin traités avec les acides phosphiniques par modification chimique dans les conditions sévères

		THR (KJ/g)	pHRR (W/g)	Température (°C)	Résidu (%m)
Lin non modifié		7,8	204,2	385,8	11,3
C6 - C6	5 %m	10,1	270,4	378,6	8,4
	10 %m	10,8	242,0	375	6,1
C8 - C8	5 %m	10,4	259,4	379,2	7,9
	10 %m	9,8	262,8	378,9	8,5

III.10. Conclusions

Chapitre III. Comparaison du greffage du VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

Afin d'améliorer le comportement au feu des tissus de lin, trois méthodes ont été comparées. La première est basée sur une réaction de condensation de l'acide phosphonique avec les groupements phénoliques du lin (principalement la lignine). La deuxième est basée sur la phosphorylation de la cellulose. La troisième est basée sur le greffage par irradiation qui dépend de la réactivité de la double liaison carbone-carbone sous rayonnement ionisant. Des tissus autoextinguibles ont été obtenus seulement lorsque le taux de phosphore greffé est suffisamment élevé (supérieure à 0,5 – 1 %m). La stabilité thermique et le comportement au feu des tissus de lin (taux de charbonnement et autoextinguibilité) dépendent principalement du taux de phosphore.

Seuls le radiogreffage et la modification chimique dans les conditions sévères (c'est-à-dire dans du DMF à 160 °C) permettent d'atteindre de tels taux de phosphore.

La différence en taux de phosphore entre ces méthodes n'est pas due à une différence de diffusion du VPA dans les fibres élémentaires. Dans tous les cas, le retardateur de flamme diffuse au cœur de la fibre. Le faible taux de phosphore greffé par modification chimique dans les conditions douces (0,22 %m maximum) est dû à la réactivité préférentielle des fonctions acide phosphonique vis-à-vis de la lignine présente à faible teneur dans les fibres de lin (moins de 3 %m). Un taux plus élevé en phosphore peut être greffé dans les conditions sévères. Mais un traitement dans ces conditions est jugé très dégradant pour le lin. Le procédé chimique dans les conditions sévères ne peut pas être réalisé en utilisant des fonctions acides phosphiniques en raison de l'absence de réactivité de la fonction acide dans ces conditions.

Cette étude confirme également que le radiogreffage est plus adapté que la modification chimique (dans les deux conditions) aux fibres à faible teneur en lignine ou sans lignine telles que le lin, le coton ou le chanvre [10]. Le greffage dans ce cas se fait sur les fibres élémentaires de lin et des homopolymères peuvent se former à l'intérieur des fibres. Pendant l'étape de lavage les monomères, oligomères et polymères ainsi que certains produits issus de la dégradation des fibres de lin sous irradiation sont éliminés pendant l'étape de lavage par l'eau. Ainsi, dans le chapitre qui suit, nous nous concentrerons sur le

Chapitre III. Comparaison du greffage du VPA sur le lin par voie chimique et par rayonnement ionisant

radiogreffage pour l'amélioration du comportement au feu des tissus de lin et nous expliquerons mieux comment se fait le greffage, et quels sont les paramètres à contrôler pour optimiser ce procédé. Dans le chapitre d'après, nous viserons le greffage chimique dans les conditions douces sur des fibres plus riches en lignine (notamment les fibres de miscanthus) pour confirmer le fait que l'efficacité de ce procédé dépend fortement de la composition chimique des fibres naturelles.

CHAPITRE IV. Etude de la réactivité du monomère sous bombardement électronique

IV.1. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons comparé le radiogreffage au greffage chimique du VPA sur le tissu de lin. La modification chimique dans les conditions douces n'est pas efficace. La quantité de phosphore greffé sur le lin est très faible en raison de la faible teneur en lignine des fibres de lin. La modification chimique est plus performante dans des conditions sévères (DMF - 160 °C) où le taux de phosphore final atteint 2,3 %m. Dans ces conditions, le VPA phosphoryle les polysaccharides qui constituent 94 %m des fibres de lin. Cependant, ces conditions sont considérées comme très dégradantes pour les fibres de lin. Le radiogreffage est plus efficace en tant que voie peu dégradante de greffage du VPA sur les tissus de lin. Le taux de phosphore a atteint environ 1,4 %m en utilisant une solution aqueuse de 10 %m VPA et une dose d'irradiation de 50 kGy. Cette quantité greffée est suffisante pour obtenir des tissus de lin autoextinguibles. En conclusion, la méthode de greffage par irradiation a été considérée comme plus adaptée aux fibres contenant une faible quantité de lignine.

Dans ce chapitre, les tissus de lin sont traités en utilisant différents monomères pour étudier la réactivité de la double liaison carbone-carbone sous rayonnement électronique. Des tissus de lin imprégnés par différents monomères sont irradiés à différentes doses pour évaluer l'influence de la dose d'irradiation. Aucun additif n'a été utilisé pour favoriser la réactivité des monomères. De plus, certains tissus traités sont lavés avec deux solvants différents pour révéler l'importance du solvant dans le contrôle du taux de phosphore final. Enfin, l'ignifugation des tissus de lin modifiés est évaluée.

IV.2. Radiogreffage des RF phosphorés

Les tissus ont été imprégnés dans différentes solutions de RF (VPA, APA, MVP, hPAAPC1, hPMAPC1 et MAPC1) avec différentes concentrations (1, 5 et 10 %m) puis irradiés à différentes doses d'irradiation (10, 20, 50 et 100 kGy).

L'étape d'imprégnation permet de contrôler le taux final de retardateurs de flamme dans les tissus de lin. Ceci a été discuté également par les travaux de Sonnier et al. [70] et Teixeira

et al. [108]. Les monomères utilisés dans cette partie ont pénétré dans tous les cas au cœur de la fibre élémentaire de lin selon les observations MEB-EDS. La figure IV.1 montre une corrélation linéaire entre la prise en masse et la concentration de RF en solution. La masse des tissus de lin peut augmenter après l'étape d'imprégnation de $2,0 \pm 0,5$ %m à 19 ± 2 %m pour une solution de RF contenant 1 %m et, 10 %m respectivement. La différence des prises en masse entre les différents RF est assez limitée. Cependant, le MVP présente un comportement différent par rapport aux autres molécules. En effet, en phase d'imprégnation, l'eau est utilisée comme solvant. Une longue durée de séchage est nécessaire pour l'élimination complète du solvant. Le MVP semble être assez volatil et est par conséquent plus facilement éliminé des tissus de lin que les autres monomères pendant le séchage.

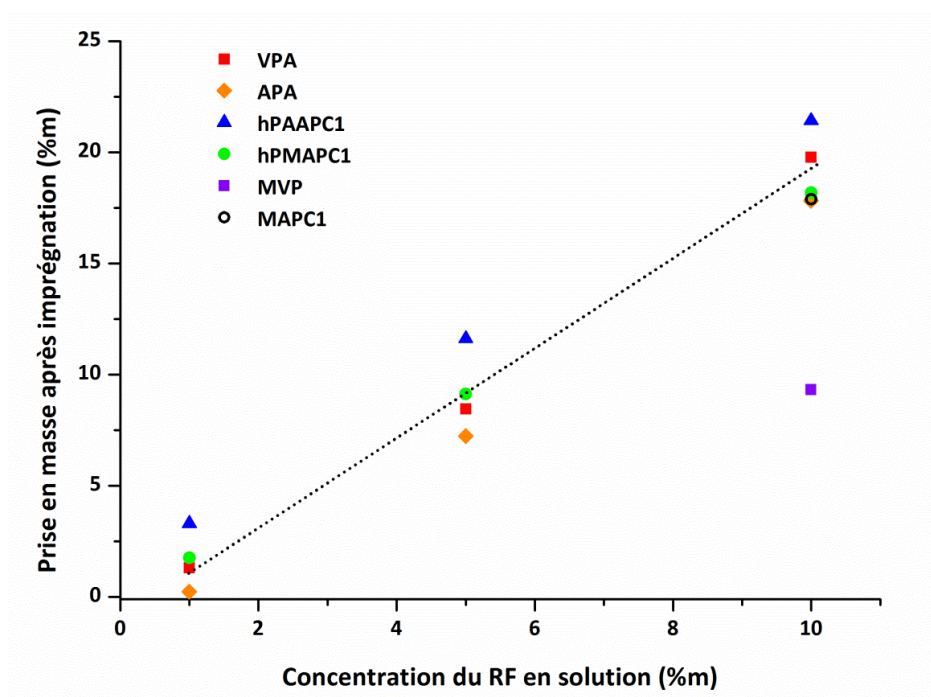


Figure IV.1. Variation de la prise en masse des tissus de lin après imprégnation par rapport à la concentration du RF en solution

Après irradiation et lavage, le taux de phosphore est mesuré par fluorescence X. Le taux de phosphore est ensuite converti en taux de RF par un simple calcul tenant compte du taux de phosphore présent dans la molécule RF (Figure IV. 2). Pour une concentration de 1 %m de RF en solution, aucune différence significative en termes de greffage du RF sur les tissus

de lin n'est observée (compte tenu des incertitudes de mesure). Le taux de phosphore et la quantité de RF greffée sur les tissus résultants sont respectivement environ 0,2 %m et 1,0 %m. La différence en termes de taux de greffage des RFs est plus significative pour des concentrations plus élevées. Comme le montre la figure IV.2, le MAPC1 et le hPMAPC1 présentent les taux de greffage les plus élevées lorsque la concentration du RF en solution est fixée à 10 %m. Cependant, aucune différence significative en termes de quantité de RF greffée finale entre ces deux monomères n'est enregistrée, en dépit d'une différence de réactivité comme nous le verrons par analyse RMN du proton. Cependant, une différence nette est observée entre le VPA et la molécule correspondante porteuse d'une fonction phosphonate (MVP). À 10 %m de RF en solution aqueuse, 4,8%_m de VPA et 3,6 %m de MVP sont greffés sur les tissus de lin. Cette différence peut ne pas être reliée à la réactivité de ces monomères mais plutôt à la prise en masse après l'étape d'imprégnation. Comme le montre la figure IV.1, lorsque le tissu de lin est imprégné dans une solution aqueuse de VPA à 10 %m, la prise en masse est d'environ 19,8 %m, alors qu'elle est de 9,3 %m avec le MVP à la même concentration. La comparaison dans ce cas n'est pas possible tant que nous n'avons pas le même taux de molécules incorporés dans les tissus de lin dès le départ à cause de la volatilité du MVP.

Une différence significative dans le taux de greffage est également observée entre le hPMAPC1 et le hPAAPC1. Les acrylates sont connus pour être plus réactifs que les méthacrylates dans la polymérisation radicalaire [139]. Cependant, dans cette étude, le taux de greffage est plus élevé pour le hPMAPC1. Pour comprendre ces résultats, les monomères ont été irradiés en solution aqueuse et l'évolution a été observée par RMN ¹H et est expliquée par la suite.

Le VPA est également plus facilement greffé que l'APA sur les tissus de lin. Les monomères vinyliques sont connus pour être plus réactifs que les monomères allyliques [140]. David et al. [140] ont noté que dans les conditions radicalaires, l'homopolymérisation des monomères allyliques est peu probable, mais si elle se produit, la vitesse de polymérisation

est très faible. Ainsi, une concentration plus élevée de VPA dans les tissus de lin traités est observée.

Le MVP est liquide à température ambiante, il est donc possible de tremper les tissus de lin dans du MVP pur. Par conséquent, les tissus de lin ont également été trempés dans le MVP à 98 %m tel que préparé par le fournisseur. La prise en masse après imprégnation et le taux de RF greffé sont respectivement de 99,6 %m et de 2,7 %m. Les observations par MEB-EDS ont montré que le phosphore a pénétré au cœur de la fibre dans tous les cas. Cependant, le taux de phosphore déterminé par fluorescence X montre que le lin imprégné dans une solution aqueuse à 10 %m de MVP contient une quantité de phosphore supérieure à celle imprégnée dans une solution de MVP à 98 %m malgré la prise en masse élevée après imprégnation. Ceci montre l'importance d'utiliser le solvant comme moyen d'incorporer efficacement et plus facilement le monomère dans la fibre. En effet, le solvant aiderait les monomères à diffuser au cœur de la fibre avec une bonne répartition pour favoriser le greffage sur les composants du lin.

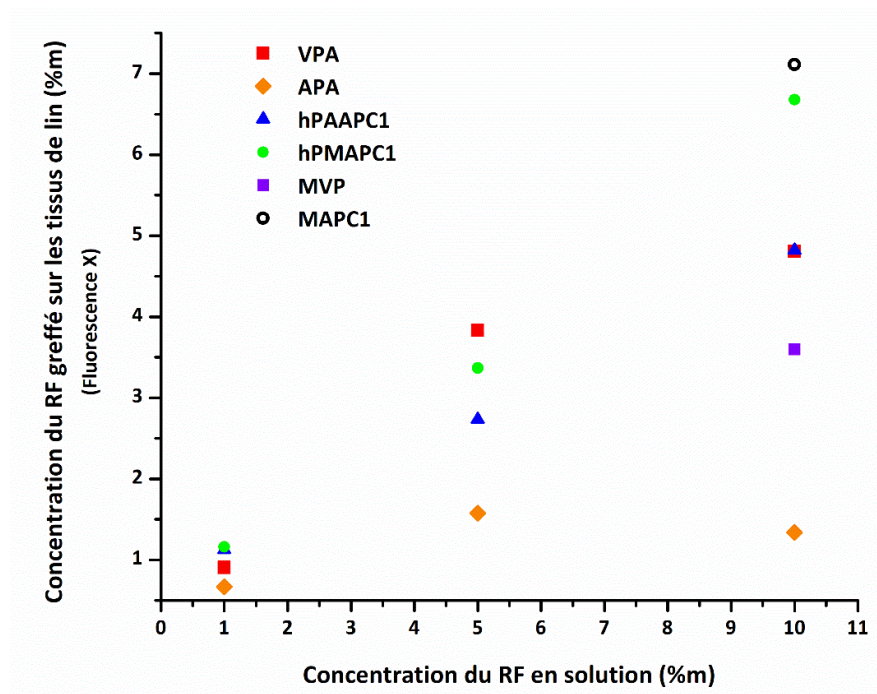


Figure IV.2. Variation de la concentration du RF greffé sur les tissus de lin (à partir de mesures en fluorescence X) imprégnés dans différentes concentrations de RF en solution aqueuse, irradiés à une dose de 50 kGy et lavés à l'eau

L'effet de la dose d'irradiation est également très important. La dose doit être suffisamment élevée pour assurer un taux élevé de greffage, mais aussi faible que possible pour éviter la dégradation du lin. Les acides phosphoniques utilisés dans cette étude ont été dissous dans l'eau à une concentration de 5 %m du monomère RF et irradiés à différentes doses d'irradiation. La figure IV.3 montre que le taux de greffage des fonctions acryliques et méthacryliques est indépendant de la dose d'irradiation dans la gamme de doses étudiée. Une dose de 20 kGy est suffisante pour greffer assez de RF sur les tissus de lin sans dégrader les fibres. Le taux de greffage de l'acide vinyl phosphonique augmente avec la dose d'irradiation. Une légère augmentation du greffage du monomère allylique est observée entre 10 et 50 kGy mais le taux de RF reste très limité. Une dose d'irradiation plus élevée (100 kGy) est également testée. Les résultats montrent qu'au-delà de 50 kGy (c'est-à-dire pour 100 kGy) il n'y a pas de changement dans le taux final de phosphore des fibres de lin. Cela signifie que la réactivité des fonctions allyliques est très faible par rapport aux autres fonctions étudiées.

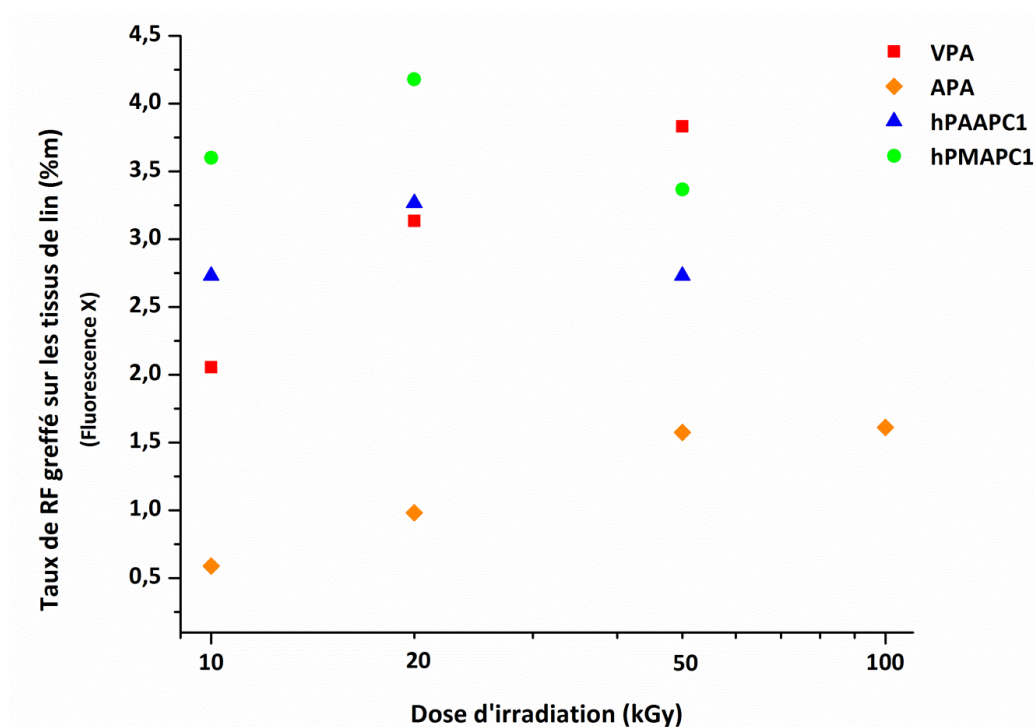


Figure IV.3. Influence de la dose d'irradiation sur la quantité de RF greffé sur les tissus de lin imprégnés d'une solution contenant 5 %m du monomère RF, irradiés et lavés à l'eau.

L'étape de lavage a été également étudiée de façon à évaluer son importance dans le contrôle du taux final de phosphore. L'eau a été utilisée comme solvant « vert » et le THF a été utilisé à des fins de comparaison avec des travaux antérieurs [70]. Un test préliminaire a montré la capacité de chaque monomère étudié et des polymères correspondants à se dissoudre dans les deux solvants. Dans tous les cas, l'eau s'est montrée plus efficace que le THF pour extraire les molécules phosphoniques non greffées (Figure IV. 4).

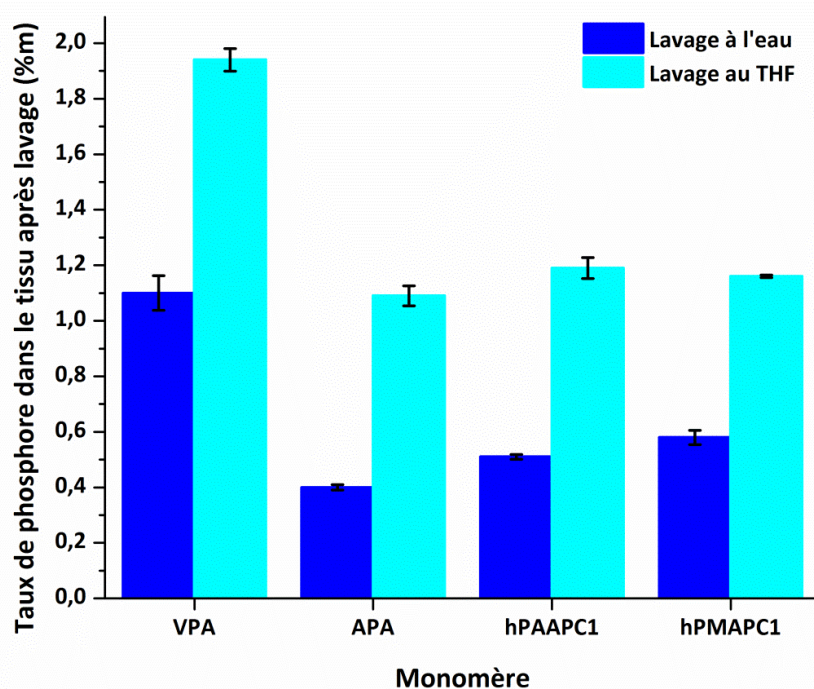


Figure IV.4. Influence du choix du solvant de lavage sur le taux de phosphore final dans le tissu de lin (concentration des monomères en solution = 5 %m, dose d'irradiation = 50 kGy)

Afin de comprendre ce résultat, l'évolution du diamètre des fibres élémentaires de lin dans ces deux solvants a été suivie par microscopie optique (Figure IV. 5). Les observations optiques ont montré une augmentation d'environ 21 % du diamètre des fibres plongées dans l'eau alors qu'il n'y a pas de changement de diamètre lorsqu'elles sont trempées dans le THF. Ce résultat peut expliquer l'impact du solvant de lavage sur le taux de phosphore final dans les fibres de lin. Deux phénomènes peuvent survenir lors de l'irradiation par bombardement électronique. L'irradiation par faisceau électronique peut impliquer la dégradation de certaines liaisons covalentes des structures des composants principaux du lin [32] (cellulose, hémicelluloses) créant des radicaux libres sur la fibre qui peuvent jouer

le rôle d'amorceur de la polymérisation du monomère RF [68], [69] (amorçage par le lin). Dans ce cas, les chaînes polymères portant le groupement phosphoré seront greffées de manière covalente aux fibres élémentaires de lin. Dans le second cas, l'amorçage peut être dû à la décomposition des unités monomères qui créent des radicaux libres. La polymérisation initiée par ces radicaux (auto-amorçage des monomères) au cœur de la fibre conduira à la formation de chaînes polymères libres. Ainsi, certaines chaînes polymères sont greffées de manière covalente sur le lin (amorçage par le lin) et d'autres forment des chaînes polymères non greffées (auto-amorçage des monomères). D'autres molécules ne réagissent pas. Ainsi, lorsque les tissus modifiés sont trempés dans l'eau, les fibres gonflent, ce qui conduit à l'ouverture des pores et augmente l'accessibilité à cœur. Cela confère à l'eau la possibilité d'extraire les monomères n'ayant pas réagi et les chaînes polymères non greffées au cœur des fibres. Comme aucun gonflement ne se produit dans le THF, l'accessibilité aux monomères n'ayant pas réagi et aux polymères non greffés est plus restreinte et l'élimination est probablement limitée aux macromolécules plus petites.

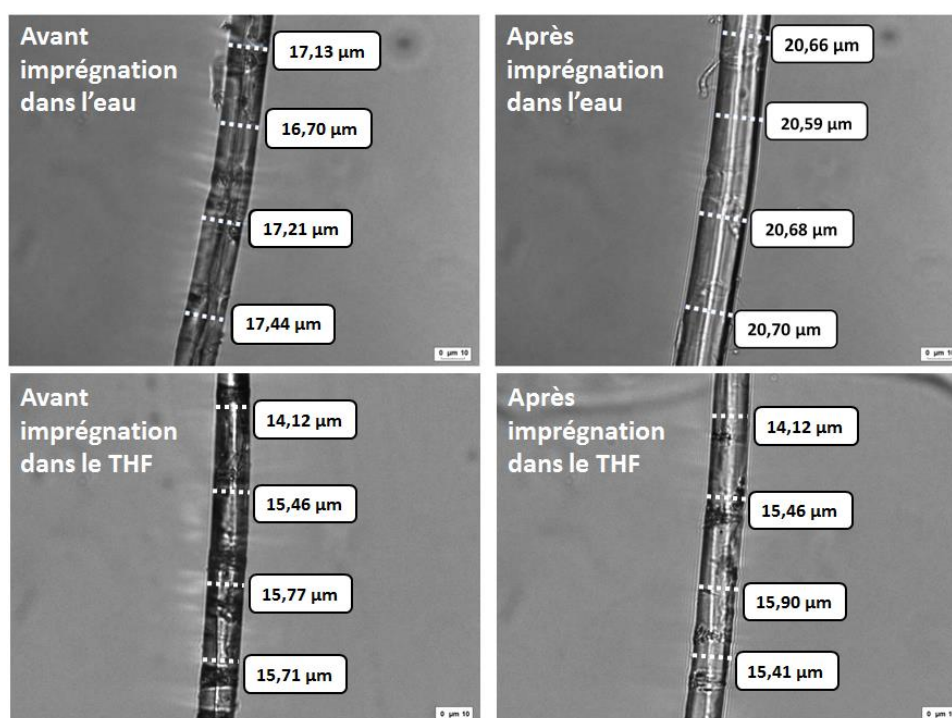


Figure IV.5. Influence de l'eau et du THF sur le diamètre des fibres élémentaires de lin

Afin de comprendre l'effet du bombardement électronique sur les monomères, le hPMAPC1, hPAAPC1, MAPC1, VPA, APA et MVP sont irradiés à 50 kGy et analysés par RMN ^1H . Cependant, pour le hPAAPC1 et l'APA cette analyse n'est pas convenable. En effet, le produit solide formé après irradiation du hPAAPC1 a formé un gel visqueux lors de sa dissolution dans l'eau deutérée et n'a pas pu être analysé par RMN du proton. L'APA est à l'état solide à température ambiante au contraire des autres monomères utilisés dans ce chapitre qui sont à l'état liquide. Ainsi, pour l'APA pur aucun changement n'a été observé après irradiation (selon les spectres RMN ^1H) ce qui peut être dû à la faible mobilité des molécules à l'état solide. Afin de surmonter ces problèmes, le hPAAPC1 et l'APA ont été dissous dans l'eau et irradiés à 50 kGy. L'eau a été ensuite éliminée par lyophilisation et les résidus obtenus ont été analysés par RMN ^1H . Les spectres RMN ^1H (Figures IV.6 et IV.7) montrent que le hPMAPC1 et le hPAAPC1 ont une plus grande tendance à se polymériser sous irradiation par bombardement électronique que le VPA, MAPC1, MVP et l'APA. Le hPAAPC1 polymérise facilement puisque les pics caractéristiques de ce monomère n'apparaissent plus sur le spectre RMN après irradiation et seuls les pics correspondant au polymère sont présents. Cela signifie que le taux de conversion du monomère en polymère est de 100 %. Le hPMAPC1 montre également un taux élevé de polymérisation avec des signaux intenses entre 0,6 et 2,7 ppm. Les signaux entre 3,9 et 4,4 ppm correspondent aux protons des chaînes de polymère. Les pics caractéristiques du monomère sont toujours présents entre 5,6 et 6,1 ppm correspondant aux atomes d'hydrogène de la double liaison carbone-carbone. Une comparaison des intensités des pics du monomère et des pics du polymère met en évidence un taux de conversion pour le hPMAPC1 d'environ 99,6 %. Cependant, le MAPC1 montre un taux plus faible de polymérisation que le hPMAPC1 avec de petits signaux entre 0,6 et 2,5 ppm et entre 3,9 et 4,6 ppm correspondants aux hydrogènes de la chaîne du polymère. Les pics caractéristiques du monomère sont toujours présents entre 5,7 et 6,2 ppm correspondant aux atomes d'hydrogène de la double liaison carbone-carbone. Une comparaison des intensités des pics du monomère et ceux du polymère montre que le taux de conversion est de 61,5 %. Le spectre du VPA irradié a montré un bon taux de conversion avec des pics caractéristiques

du polymère entre 0,9 et 2,6 ppm (CH_2 et CH). La comparaison des intensités du pic centré à 6 ppm caractéristique du monomère (protons de la liaison vinylique) et des signaux compris entre 0,9 et 2,6 ppm correspondant au polymère formé conduit à un taux de conversion d'environ 82,5 %. L'APA et le MVP sont les monomères qui montrent la plus faible capacité à polymériser sous irradiation. La comparaison des intensités des pics caractéristiques du monomère APA (signaux centrés à 5,1 ou 5,7 ppm) et du polymère (signal entre 0,8 et 2 ppm) donne un taux de conversion d'environ 18,9%. De même, la comparaison des intensités des pics centrés à 6,2 ppm caractéristiques du monomère MVP (hydrogènes de la liaison vinylique) et les signaux entre 1 et 2,7 ppm correspondant au polymère formé montre un taux de conversion de 9,1 %.

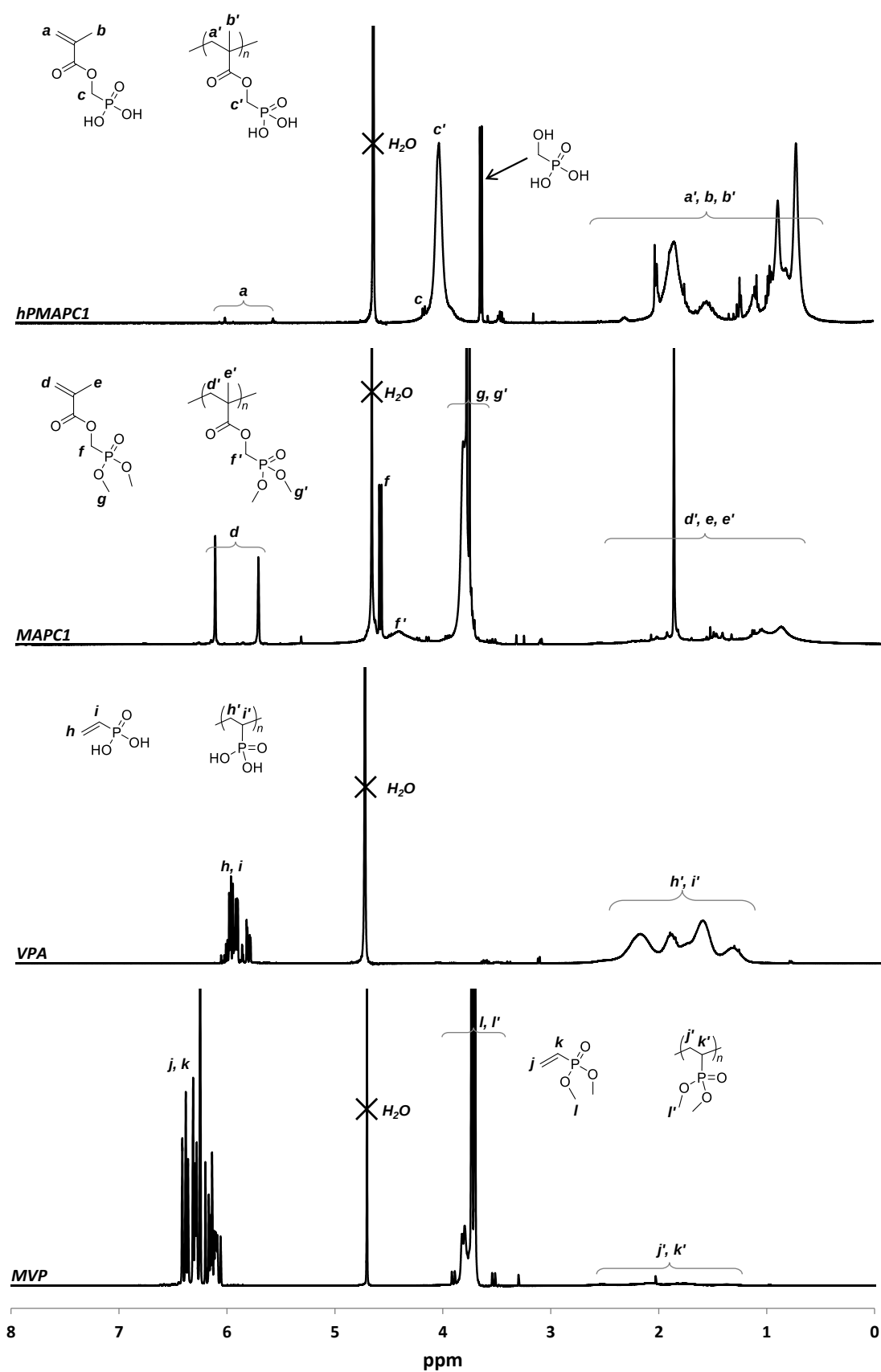


Figure IV.6. Spectres RMN ^1H du hPMAPC1, MAPC1, VPA et MVP irradiés à 50 kGy

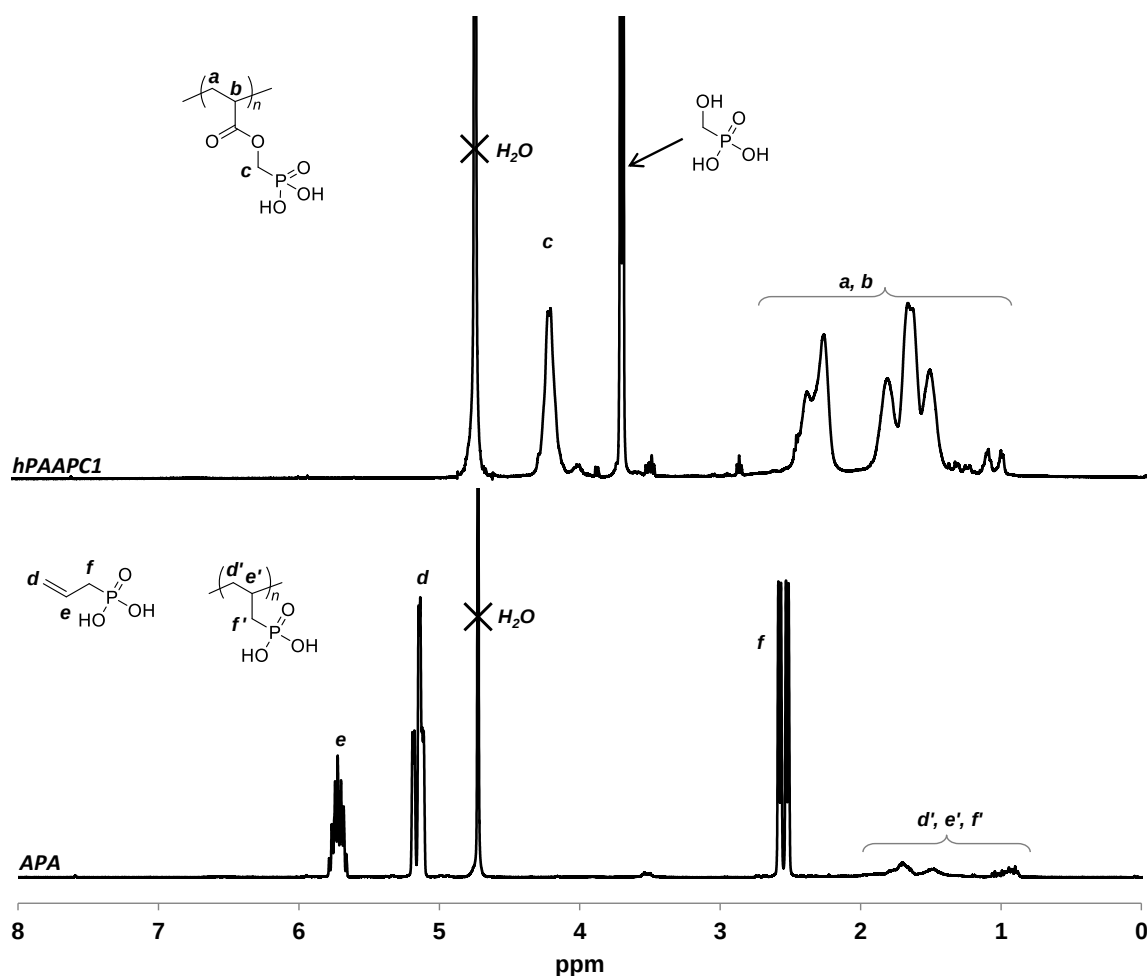


Figure IV.7. Spectres RMN^1H de l'hPAAPC1 et de l'APA dissous dans l'eau et irradiés à 50 kGy

Ces résultats peuvent fournir de nouvelles informations sur les phénomènes qui se produisent lors du radiogreffage simultané. Comme nous l'avons déjà dit, deux phénomènes sont en compétition: le premier est l'auto-amorçage où le radical est formé sur les monomères sous bombardement électronique et conduit à la formation de chaînes polymères non liées aux composants du lin, et le second est l'amorçage par le lin où se forment les radicaux, favorisant la formation de chaînes polymères du RF liées aux composants du lin. Cependant, il est difficile de savoir sur quel composant du lin la formation de radicaux et le greffage ont eu lieu, et ce point devra être étudié plus en détails.

Nous pouvons donc tenter d'expliquer les taux de greffage obtenus en considérant les deux phénomènes en compétition (greffage et homopolymérisation). Une fraction importante de

hPMAPC1 et de hPAAPC1 peut homopolymériser facilement avec auto-amorçage sous bombardement par faisceau électronique à l'intérieur de la fibre. Cependant, les mesures de fluorescence X ont montré que le taux final en retardateur de flamme est plus élevé pour le hPMAPC1 que pour le hPAAPC1. Le hPMAPC1 pourrait être plus réactif que le hPAAPC1 avec les radicaux formés à partir de la structure du lin sous irradiation et donnerait plus de chaînes de polymères initiées à partir de la structure du lin. Le hPAAPC1 formerait plus de chaînes de polymères libres en raison de l'auto-amorçage au cœur de la fibre avec moins de liaisons covalentes avec les composants de lin. Même si ces chaînes de polymères libres peuvent avoir un degré de polymérisation élevé, leur extraction pendant l'étape de lavage se produit dans une certaine mesure. Par conséquent, le contenu final en hPAAPC1 est inférieur au contenu en hPMAPC1. Le VPA et le MAPC1 homopolymérisent à taux moyens tandis que le MVP homopolymérise à très faible taux sous bombardement par faisceau électronique. Cependant, le taux de VPA, de MAPC1 et de MVP dans les tissus de lin est très important. Nous supposons que cela est dû à un meilleur compromis entre la capacité d'homopolymérisation auto-initiée et la haute réactivité de ces monomères avec des radicaux formés sur les composants du lin conduisant à la liaison entre les unités monomères ou oligomères et les composants de lin. L'APA a également un faible taux d'homopolymérisation, et on pense que sa réactivité avec les radicaux formés sur la structure du lin sous bombardement par faisceau électronique est faible, conduisant à un faible taux d'APA dans les tissus de lin traités.

Sonnier et al. [70] ont greffé le MVP et le MAPC1 sur des tissus de lin. Cependant, le MVP était greffé au cœur de la fibre élémentaire alors que le MAPC1 était présent seulement en surface. Précisons que le THF a été utilisé comme solvant pendant l'étape d'imprégnation de ces travaux. Dans le présent travail, l'eau a été utilisée comme solvant et toutes les molécules ont pénétré au cœur de la fibre élémentaire (Figure IV. 8). Ceci confirme que la différence en taux de phosphore final ne semble pas être liée à la capacité des molécules à diffuser dans les fibres de lin, mais plutôt liée à des différences de réactivité des monomères sous bombardement par faisceau électronique.

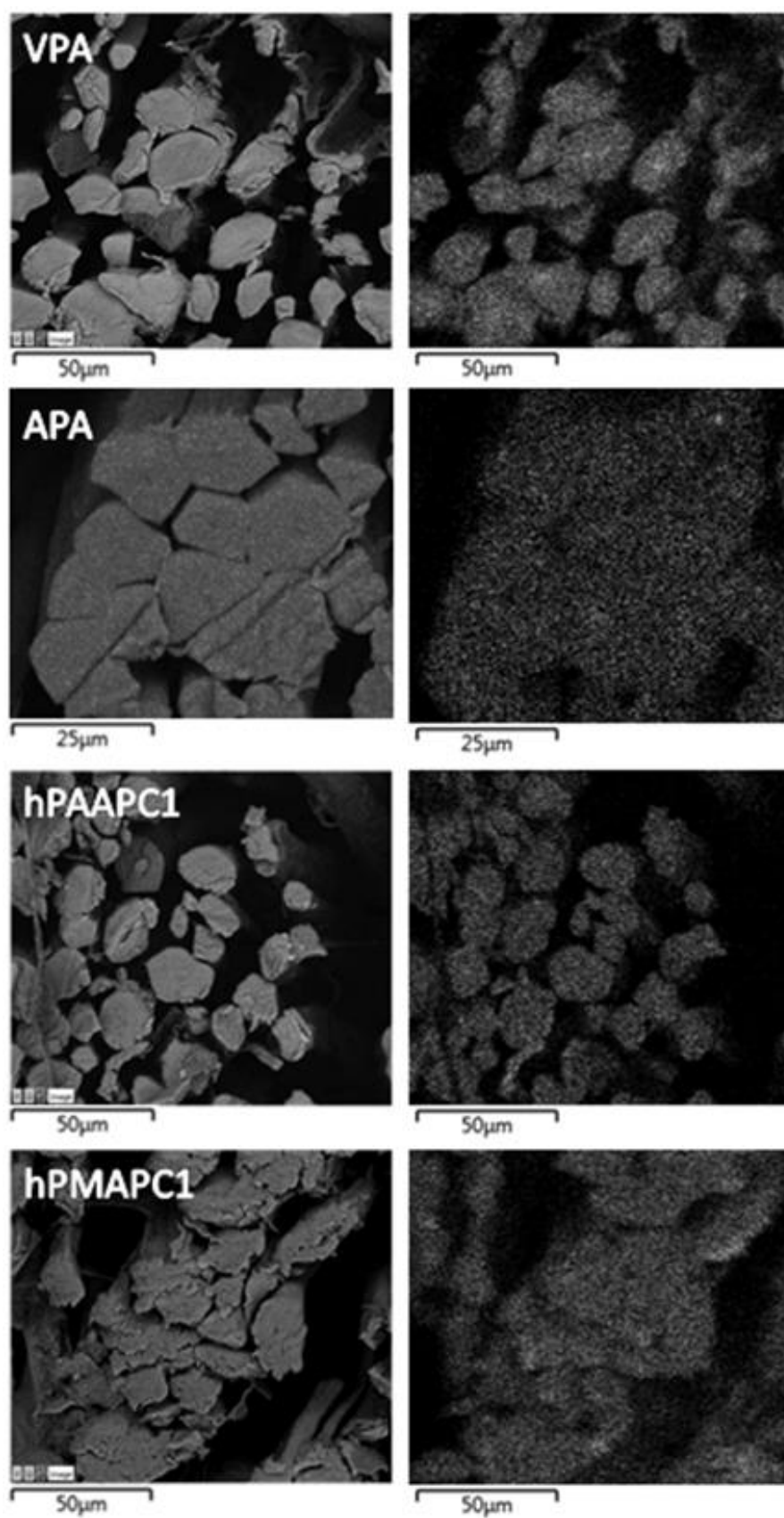


Figure IV.8. Observations MEB (à gauche) des fibres de lin modifiées par 10 % du RF et cartographies EDX du phosphore correspondantes (à droite)

IV.3. Ignifugation des tissus de lin modifiés

L'ignifugation des tissus de lin modifiés a été évaluée par ATG, PCFC et le simple test au feu au briquet.

IV.3.1. Dégradation thermique à l'échelle microscopique

L'effet du taux de phosphore sur les tissus de lin a été étudié par analyse thermogravimétrique et microcalorimétrie de combustion (pyrolyse anaérobie). La Figure IV. 9 représente le taux de résidu à 750 °C mesuré par analyse thermogravimétrique et la chaleur totale libérée mesurée par microcalorimétrie de combustion en conditions standard (pyrolyse anaérobie). Les résultats montrent que lorsque le taux de phosphore dans les fibres de lin augmente, le taux de résidu augmente et la valeur de THR diminue. Ces tendances sont courantes pour les RFs contenant du phosphore qui favorisent le charbonnement d'une large gamme de substrats. Avec l'augmentation du taux de char, moins d'espèces réactives seront produites en phase vapeur pendant la phase de pyrolyse, ce qui entraînera une diminution de la libération de chaleur. Le résidu à 750 °C de lin non traité est d'environ 14,7 %m et son THR est d'environ 9,3 kJ/g. Les valeurs atteignent respectivement 40,2 %m et 1,4 kJ/g après traitement du tissu de lin avec une solution aqueuse de 5 %m de hPAAPC1 à 50 kGy et un lavage au THF (1,19 %m de phosphore). L'ignifugation reste également importante lorsque le lavage à l'eau est appliqué. Le résidu à 750 °C et le THR sont respectivement de 35,9 %m et de 2,8 kJ/g pour le tissu traité avec une solution aqueuse de 10 %m de MAPC1 à 50 kGy lavé avec de l'eau (1,06 %m de phosphore). Aucune différence systématique en termes d'efficacité de l'ignifugation n'a été observée entre les différents RF à teneur en phosphore équivalente.

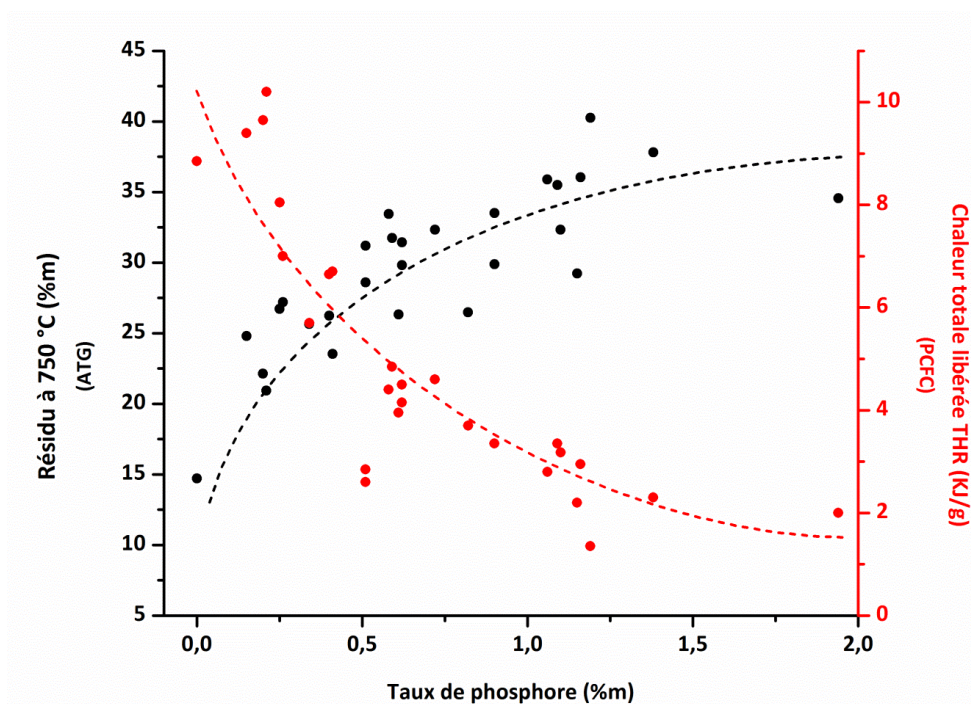


Figure IV.9. Influence du taux de phosphore sur le taux de résidus mesuré par analyse thermogravimétrique et sur la chaleur totale libérée mesurée par microcalorimétrie de combustion (les lignes pointillés ne sont que des indications pour les yeux)

La chaleur effective de combustion (EHC) varie également en fonction du taux de phosphore (Figure IV. 10). L'EHC des fibres de lin est d'environ 10,4 kJ/g. Elle diminue à mesure que le taux de phosphore augmente indépendamment du type de retardateur de flamme phosphoré pour atteindre environ 3,6 kJ/g lorsque le taux de phosphore dans la fibre est de 1,94 %m. Cela signifie que les gaz libérés lors de la pyrolyse des fibres de lin traitées sont des espèces déjà partiellement oxydées en arrivant dans la chambre de combustion. Ces gaz pourraient être principalement des espèces comme la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. De plus, l'intensité du pic du débit calorifique (pHRR) et la température de dégradation maximale correspondante diminuent à mesure que le taux de phosphore augmente (Figure IV. 11). Le pHRR des fibres de lin non traitées est d'environ 208 W/g et sa température est d'environ 364 °C. Il chute à 39 W/g et à une température de 255 °C lorsque le taux de phosphore atteint 1,94 %m. Ainsi, en présence de phosphore, la dégradation des fibres de lin commence à des températures plus basses avec une vitesse de dégradation plus lente. Cela a également été confirmé par ATG

où le pic de vitesse de perte de masse (pMLR) diminue de 19,3 %/min à 9 %/min et la température de dégradation maximale diminue de 345 °C à 268 °C pour le lin non traité et celui qui contient 1,94 %m de phosphore respectivement.

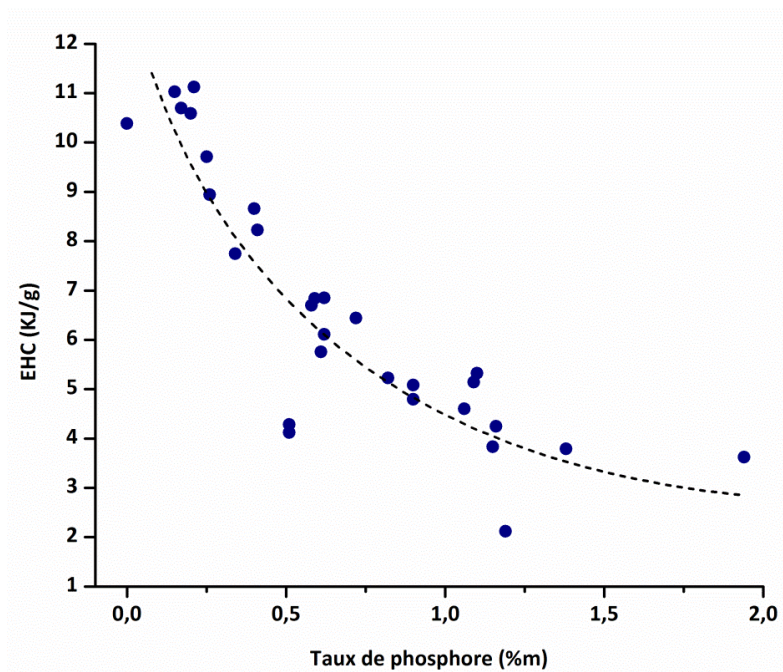


Figure IV.10. Influence du taux de phosphore sur la chaleur efficace de combustion (EHC) des fibres de lin (les pointillés ne sont que des indications pour les yeux)

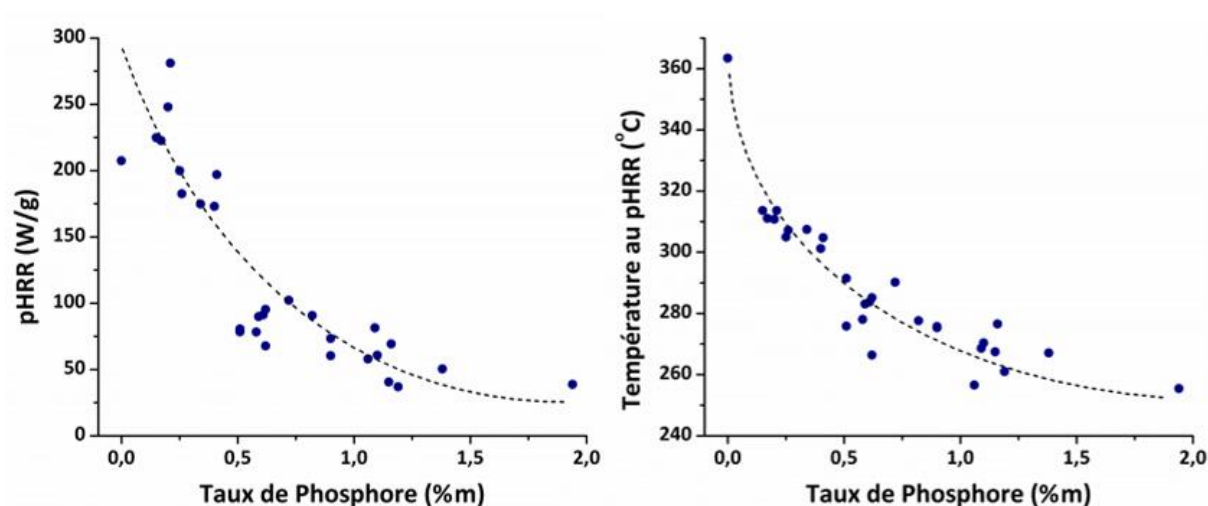


Figure IV.11. Influence du taux de phosphore sur l'intensité du pic de dégagement de chaleur et sa température correspondante sous pyrolyse anaérobie (les pointillés ne sont que des indications pour les yeux)

IV.3.2. Effet du phosphore sur l'inflammabilité des tissus de lin

Des essais au feu ont été effectués sur les tissus de lin modifiés par les RF phosphorés afin d'évaluer l'effet de cette modification sur le comportement au feu. Les tissus de lin forment généralement une faible quantité de résidus après la combustion, qui est ensuite dégradée par thermo-oxydation, laissant un taux de char proche de 0 %. Trois comportements au feu différents ont été observés dans cette étude. Le premier est la **propagation de la flamme** avec la formation d'un résidu stable qui ne se dégrade pas par thermo-oxydation. Ce comportement est observé même à faible taux de phosphore. Le second est l'**auto-extinguibilité** où la propagation de la flamme est inhibée (à plus haut taux de phosphore). Le troisième est le comportement **ininflammable** pour lequel les tissus ne s'enflamment pas et aucune flamme n'est observée (taux de phosphore les plus élevés). Pour le deuxième et le troisième comportement, de multiples applications de la flamme en utilisant un briquet sont nécessaires pour brûler tout l'échantillon et obtenir le résidu final.

La figure IV.12 montre la relation entre les résultats du test au feu et du taux de phosphore. Il a été montré que le niveau d'ignifugation dépend principalement du taux de phosphore dans l'échantillon [85]. Un comportement auto-extinguible est observé lorsque les concentrations de phosphore dans les tissus de lin dépassent 0,5 %m. Un comportement inflammable est observé lorsque le taux de phosphore est supérieur à 1,2 %m. De plus, on observe que le taux de charbonnement augmente de façon monotone avec le taux de phosphore.

Le VPA, le hPAAPC1 et le hPMAPC1 ne permettent pas d'obtenir des tissus autoextinguibles lorsque le greffage a été réalisé en utilisant une concentration de RF de 1 %m en solution aqueuse et une irradiation de 50 kGy. L'APA à n'importe quelle concentration et dose d'irradiation suivie d'un lavage à l'eau conduit à des tissus de lin à faible taux de phosphore. Ainsi, les tissus résultants sont inflammables avec la formation d'un char stable. Le taux de char est faible dans ce cas (entre 6 et 12 %m).

Au contraire, un comportement autoextinguible des tissus est observé lorsque les tissus ont été modifiés avec VPA, hPAAPC1 ou hPMAPC1 à une concentration de 5 %m en solution aqueuse avec les différentes doses d'irradiation (10, 20 et 50 kGy) et lavés à l'eau. En outre, les tissus modifiés avec le MVP et le MAPC1 avec une concentration de 10 %m en solution aqueuse et irradiés à 50 kGy puis lavés à l'eau présentent également un comportement autoextinguible. Le taux de char dans ces cas est plus élevé (entre 17 et 23,5 %m).

Un comportement ininflammable a été observé dans deux cas. Le premier concerne les tissus modifiés avec du VPA, du hPAAPC1 et du hPMAPC1 à une concentration de 10 %m en solution aqueuse et une dose d'irradiation de 50 kGy suivie d'un lavage à l'eau. Le second cas correspond à des tissus modifiés avec du VPA, de l'hPAAPC1, de l'hPAAPC1 et de l'APA à une concentration inférieure de 5 %m et à la même dose d'irradiation de 50 kGy mais lavés avec du THF. Il est important de noter que c'est le seul cas où la modification avec APA a montré un bon comportement au feu. Dans tous ces cas, ce comportement ininflammable a été observé en raison du taux élevé en phosphore dans ces tissus. Le taux de char est systématiquement compris entre 24 et 31 %m.

Aucune influence spécifique de la structure du RF sur l'inflammabilité n'a été remarquée. En d'autres termes, il semble que l'inflammabilité dépend uniquement du taux de phosphore qui dépend lui-même de quelques paramètres, tels que la concentration du RF en solution, la dose d'irradiation, la réactivité du RF sous irradiation et le solvant de lavage. Il faut toutefois noter que le test au feu utilisé n'est peut-être pas suffisamment discriminant pour identifier l'influence (limitée) de la structure des RF.

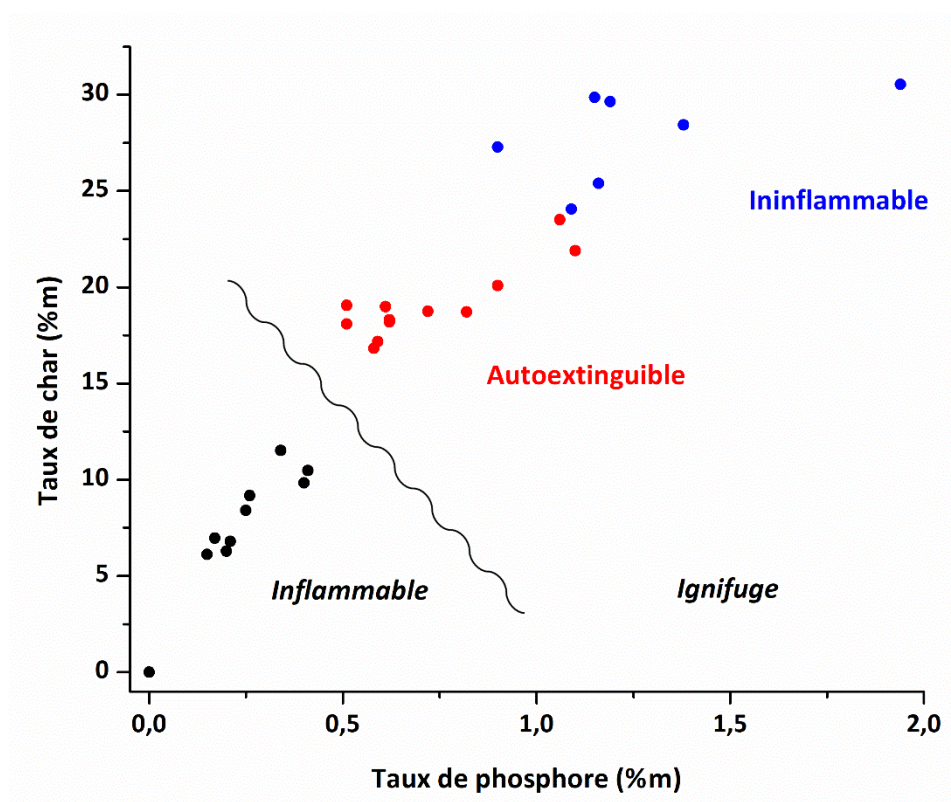


Figure IV.12. Taux de char par rapport au taux de phosphore obtenu à partir du test au feu

IV.4. Conclusions

Afin de préparer des tissus de lin ignifuges, 6 monomères phosphorés ont été testés. Les monomères contenant la double liaison méthacrylique se sont avérés être les plus efficaces en terme de taux de greffage. L'acide allyl phosphonique est beaucoup moins réactif même à de fortes doses d'irradiation. La fonction allylique ne semble pas être bien adaptée au radiogreffage car elle polymérise et réagit difficilement avec les radicaux formés sur le lin lors de l'irradiation. Les monomères acryliques et méthacryliques ont une forte tendance à homopolymériser au cœur de la fibre. L'acide vinyl phosphonique s'est révélé être un RF bien réactif dans les conditions décrites. Le taux de phosphore du VPA étant très élevé, il conduit à des quantités de phosphore finales plus élevées dans les tissus de lin traités que ceux traités avec d'autres monomères à la même concentration.

Le radiogreffage confirme, une fois de plus, être adapté aux fibres naturelles à faible teneur en lignine comme le lin.

Le choix du solvant dans les étapes d'imprégnation et de lavage est très important pour contrôler le taux final de phosphore. Le lavage à l'eau s'est révélé être plus efficace que le THF pour éliminer les macromolécules non greffées et les unités monomères n'ayant pas réagi. Le THF semble extraire les plus petites macromolécules non greffées, laissant les plus grosses piégées au cœur de la fibre. Cette différence peut être attribuée à la capacité de l'eau à gonfler les fibres élémentaires de lin. Un lavage imparfait au THF peut être recherché si les molécules piégées dans les fibres n'ont pas tendance à migrer ou se volatiliser (par exemple, si ces fibres sont utilisées comme renforts d'un composite mis en œuvre à haute température).

Cette étude confirme également que la stabilité thermique, le taux de char et le comportement au feu dépendent principalement du taux de phosphore et sont en grande partie indépendantes de la structure du monomère (dans la gamme de molécules étudiées).

CHAPITRE V. Effet de la composition chimique des fibres naturelles sur le greffage des retardateurs de flamme

V.1. Introduction

Dans le chapitre III, trois différents procédés de greffage ont été testés sur un substrat lin. Dans le cas des procédés de modification chimique, d'après la littérature, l'efficacité de la technique de greffage dépendrait essentiellement de la composition chimique de la fibre naturelle. Le greffage chimique dans les conditions douces s'effectue essentiellement sur la lignine [107] alors que dans les conditions sévères, il s'effectue principalement sur la cellulose [106]. La faible teneur en lignine dans le tissu de lin (2,7 %m) a conduit à de faibles quantités de phosphore greffées dans les conditions douces. Dans cette partie, la fibre de miscanthus, plus riche en lignine (20 %m) est utilisée, à titre comparatif, pour mieux comprendre le rôle de la composition de la fibre naturelle dans l'efficacité des différents procédés de modification utilisés.

L'acide vinyl phosphonique est toujours utilisé pour les mêmes raisons que nous avons citées précédemment. Il peut être greffé par radiogreffage via la double liaison C=C et par voie chimique via la fonction acide phosphonique. De plus, trois autres retardateurs de flamme bisphosphoniques sont également testés. Les acides bisphosphoniques possèdent un taux de phosphore relativement élevé (chapitre II, Tableau II.1). Cependant, ces RFs sont greffés uniquement par voie chimique à cause de l'absence d'une fonction C=C permettant le radiogreffage.

Les fibres de miscanthus ont été traitées, tout d'abord, par greffage chimique dans les conditions douces sans aucun prétraitement. Un changement de la couleur de la solution vers le jaune a été observé. Ce changement a été attribué à la présence des extractibles dans les fibres qui ont été extraits lors du procédé. Ainsi, les extractibles (qui constituent 5 %m de la fibre de miscanthus) sont par la suite éliminés des fibres de miscanthus par extraction au soxhlet avant tout traitement de greffage. Les fibres sans extractibles ont été utilisées pendant toutes les modifications chimiques effectuées. Des fibres de miscanthus brutes (avec extractibles) sont également modifiées par radiogreffage. Les fibres modifiées ont été caractérisées pour comprendre l'effet du greffage sur leur stabilité thermique. Le test au feu vertical utilisé précédemment pour évaluer le comportement au feu des tissus de lin ne peut

pas être adapté aux fibres de miscanthus. Ainsi, l'évaluation de l'ignifugation a été effectuée uniquement par PCFC et ATG qui corrèlent bien avec le test au feu vertical (comme montré précédemment dans les chapitre III et IV).

V.2. Greffage Chimique

Les fibres de miscanthus et les tissus de lin ont été traités dans les conditions douces (80 °C ou bien chauffage sous reflux) pendant 2 h avec le VPA et les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques dissous dans un mélange éthanol/eau (90/10) à différentes concentrations comme décrit précédemment. De plus, les fibres de miscanthus et le tissu de lin ont été traités dans les conditions sévères pendant 2 h avec une solution de 5 %m de VPA dans le DMF à 160 °C.

La figure V.1 montre le taux de phosphore final mesuré par ICP-AES des tissus de lin et des fibres de miscanthus traités par les acides bisphosphoniques et par le VPA par voie chimique dans les conditions douces.

Les taux de phosphore greffés sur le tissu de lin dans les conditions douces sont très faibles (< 0,3 %m). Par contre, les taux de phosphore greffés sur le miscanthus sont bien supérieurs à ceux greffés sur le lin dans les mêmes conditions (Figure V.1). Le taux de phosphore greffé sur le miscanthus atteint une valeur de 1,4 %m contre 0,3 %m sur le lin, en utilisant une solution contenant 5 %m de l'acide C6 bisphosphonique. Les acides C8 et C10 bisphosphoniques se greffent aussi bien sur les fibres de miscanthus avec un taux de phosphore d'environ 0,9 %m. Ceci confirme le rôle de la composition chimique de la fibre naturelle. Dorez et al. [107] ont montré que les fonctions phosphoniques possèdent une réactivité préférentielle vis-à-vis des groupements aromatiques de la lignine. Les fibres de miscanthus sont plus riches en lignine que les fibres de lin. Ainsi, les acides bisphosphoniques se greffent mieux sur les fibres de miscanthus. Cependant, le VPA se greffe moins bien que les acides bisphosphoniques pour une concentration de 5 %m.

Le taux de phosphore est faible pour le lin comme pour le miscanthus. Aucune explication claire n'a pu être attribuée à ce phénomène. Ce point aura besoin d'être investigué.

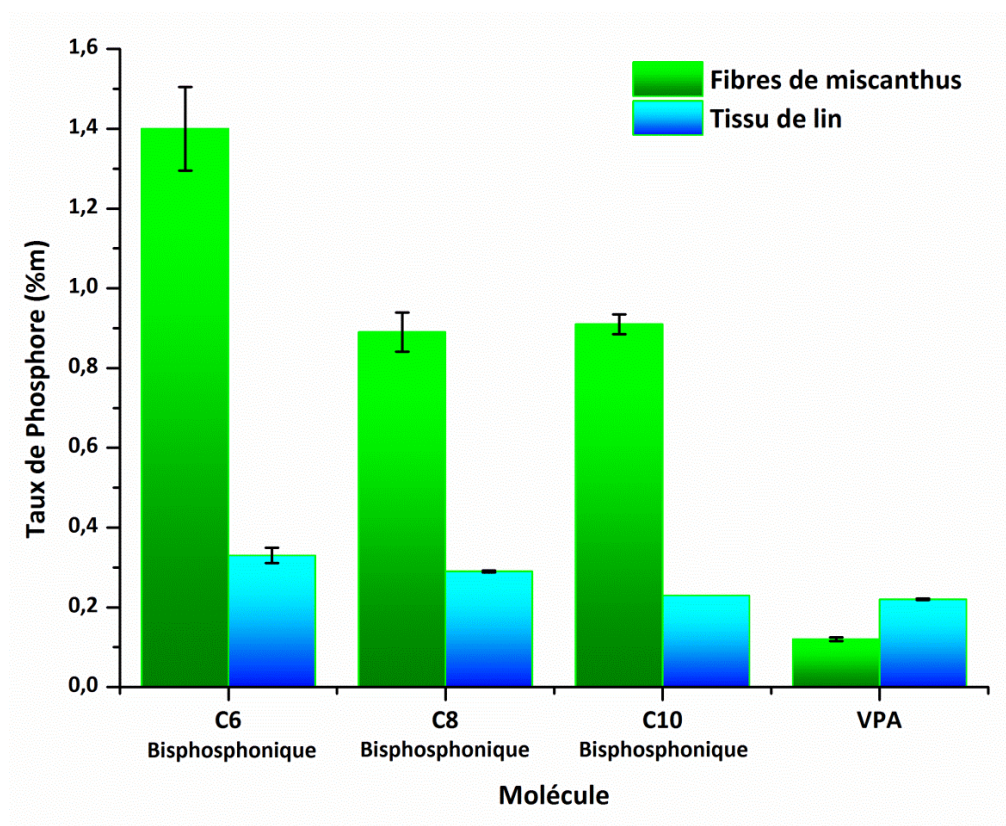


Figure V.1. Variation du taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus et les tissus de lin par modification chimique dans les conditions douces avec 5 %m des molécules bisphosphoniques et de VPA

Des observations MEB-EDS ont été effectuées pour localiser le phosphore à l'intérieur des fibres de miscanthus et des fibres de lin (Figure V.2). Le miscanthus et le lin possèdent des structures microscopiques différentes. Les fibres de lin (Figure V.2a) ont la forme de filaments dont les pores ne sont pas observés par microscopie électronique à balayage. Par contre, les fibres de miscanthus possèdent une structure poreuse observée clairement par MEB (Figure V.2b). La cartographie du phosphore montre que cet élément pénètre au cœur des fibres de lin et de miscanthus. La différence du taux de phosphore greffé, entre le lin et le miscanthus, n'est donc pas liée au degré de diffusion de la molécule à l'intérieur des fibres. Ceci indique que la composition chimique des deux fibres (notamment la teneur en lignine) est le facteur principal qui détermine la quantité de phosphore finale dans les fibres.

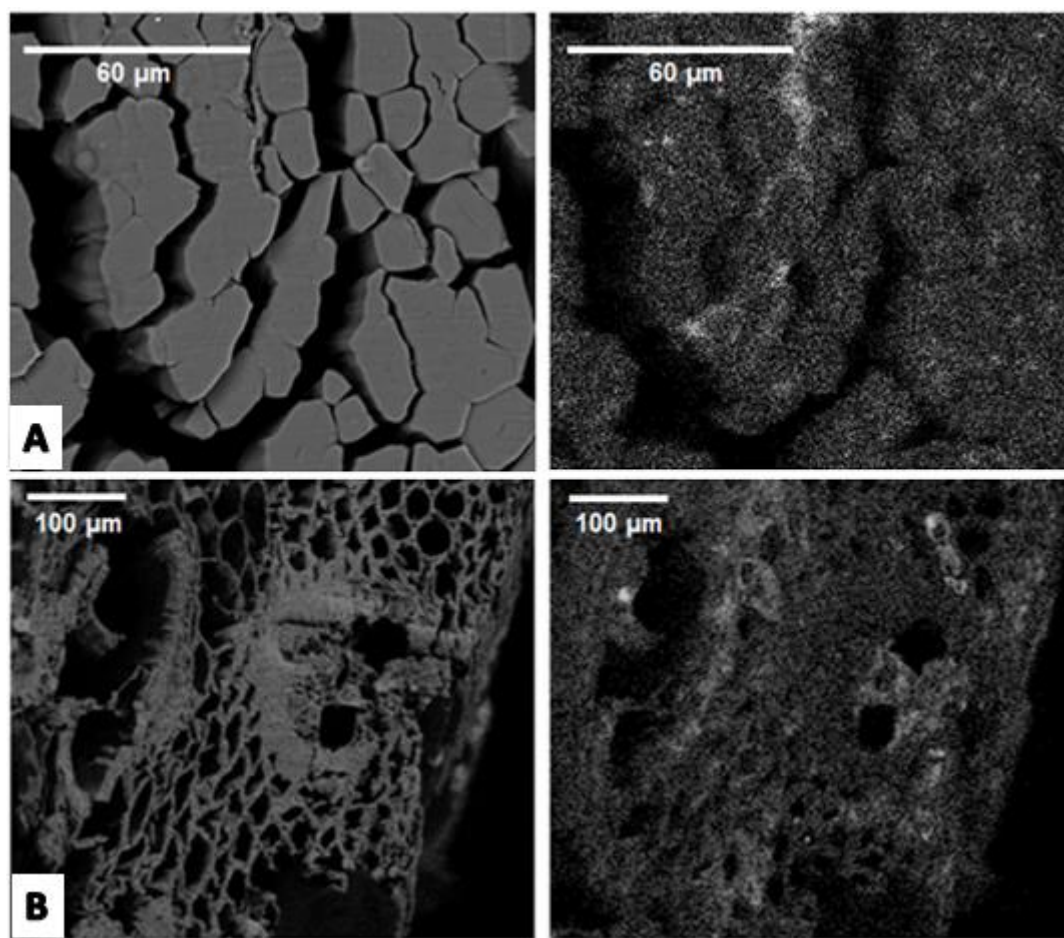


Figure V.2. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du phosphore (à droite) des fibres de lin (A) et des fibres de miscanthus (B) traitées par des solutions aqueuses à 5 %m d'acide C6 bisphosphonique par modification chimique dans les conditions douces

Ainsi, puisque la fonction phosphonique se greffe faiblement sur le lin, aucune comparaison entre les molécules n'a été effectuée à une concentration de 10 %m. La figure V.3 montre le taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus pour une concentration de 10 %m des différentes molécules. Les acides phosphoniques semblent être plus réactifs que le VPA. Le taux de phosphore greffé sur le miscanthus atteint des valeurs de 2,1 %m, 1,6 %m et 1,1 %m en utilisant les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques respectivement. Ceci correspond à 8,4 %m, 7,2 %m et 5,5 %m de la molécule bisphosphonique. Par contre, en utilisant le VPA, le taux de phosphore greffé est de 0,6 %m ce qui correspond à 2,1 %m de molécule. Ceci montre que le VPA peut être greffé à un taux non négligeable, mais inférieur à celui atteint avec les acides bisphosphoniques.

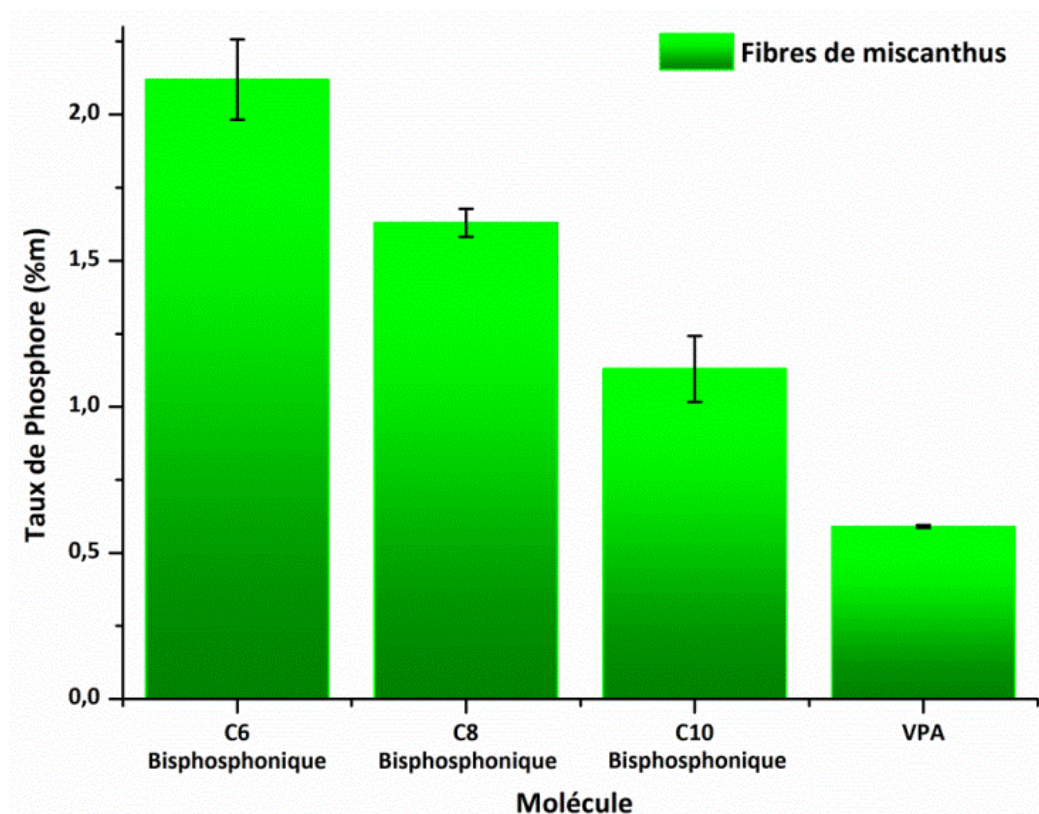


Figure V.3. Variation du taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus par modification chimique dans les conditions douces avec 10 %m des molécules bisphosphoniques et de VPA

Les observations MEB-EDS montrent que le phosphore pénètre à cœur des fibres en utilisant le VPA ou les acides bisphosphoniques. Ceci confirme que la différence en taux de phosphore final ne semble pas être liée à la capacité des molécules à diffuser dans les fibres de miscanthus, mais plutôt liée à des différences de réactivité des fonctions phosphoniques avec la lignine. Ainsi, en se basant sur le taux de molécules greffées pour une concentration de 10 %m des molécules, l'acide C6 bisphosphonique semble être le plus réactif suivi par le C8, le C10 et enfin le VPA.

V.3. Radiogreffage

Les fibres de miscanthus avec et sans extractibles sont imprégnées dans des solutions aqueuses de VPA avec différentes concentrations puis séchées et irradiées à 50 kGy. Les

fibres sont ensuite lavées à l'eau et séchées. Le taux de phosphore est mesuré par ICP-AES. Pour une concentration de 5 %m de VPA en solution, irradié à 50 kGy, les fibres résultantes contiennent 0,88 %m de phosphore pour les fibres brutes, et 0,81 %m de phosphore pour les fibres sans extractibles. La légère différence du taux de phosphore entre les deux fibres reste dans l'incertitude de mesure. Une concentration plus élevée conduit à des taux plus importants en phosphore. Pour une concentration de 10 %m de VPA et une dose d'irradiation de 50 kGy, le taux de phosphore est de 1,35 %m pour les fibres de miscanthus brutes et de 1,68 %m pour les fibres sans extractibles. La différence en taux de phosphore, dans ce cas, n'est pas négligeable. Deux hypothèses sont probables. Suivant la littérature [141], les composés aromatiques dans la lignine et les extractibles jouent un rôle protecteur de la radiolyse de la cellulose. Ainsi, la première hypothèse suggère que la présence de la lignine (20 %m) et des extractibles (5 %m) limite la scission des chaînes de la cellulose. Alors, moins de radicaux libres sont formés sur les composants du miscanthus en présence d'extractibles (fibres de miscanthus brutes) ce qui conduit à des taux de greffage moins importants. La seconde hypothèse suppose que le greffage des extractibles sur la cellulose lors de l'irradiation limite les sites réactifs disponibles de la cellulose qui permettent la réaction avec le VPA. En fait, les extractibles du miscanthus sont composés principalement de stérols, d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longues chaînes qui peuvent contenir des liaisons carbonées insaturées [25]. Grâce à ces insaturations, le greffage des extractibles sur la cellulose s'effectue [32]. Ainsi le VPA se greffe en quantité plus faible sur la cellulose qui devient moins accessible. Le greffage du VPA est plus sensible à ces phénomènes lorsque la concentration de la molécule est élevée (10 %m de VPA en solution d'imprégnation) plutôt qu'à des concentrations moins importantes. Pour des concentrations de 5 %m et 10 %m de VPA et une dose d'irradiation de 50 kGy, les taux de phosphore greffés sur les tissus de lin ont atteint 1,10 %m et 1,38 %m respectivement. Les taux sont donc du même ordre pour le lin et le miscanthus. Cependant, les taux de phosphore ne peuvent pas être précisément comparés entre les deux fibres parce que la technique de mesure n'est pas identique. L'utilisation de la même technique à titre comparatif n'a pas pu être réalisée pour des raisons logistiques.

V.4. Dégradation thermique à l'échelle microscopique

L'effet du taux de phosphore sur les fibres de miscanthus a été étudié par analyse thermogravimétrique et microcalorimétrie de combustion (pyrolyse anaérobie). La figure V.4 montre les courbes HRR (PCFC) pour les fibres de miscanthus avant et après extraction des extractibles. La décomposition anaérobie du miscanthus implique différentes étapes correspondant aux principaux composants du miscanthus (la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine). La courbe HRR du miscanthus montre un épaulement vers 305 °C et un pic principal vers 358 °C. A partir de 400 °C, la courbe HRR diminue lentement ce qui peut correspondre à un troisième pic qui est mal défini. Après élimination des extractibles, le pic principal augmente vers 375 °C avec un épaulement vers 320 °C. En fait, les extractibles sont de nature non cellulosique (huiles, graisses, cires, etc.) qui peuvent se dégrader à des températures entre 110 °C et 270 °C [142]. Ainsi, la présence des extractibles peut causer une dégradation des fibres à de plus faibles températures.

Dorez et al. [19] ont étudié la dégradation anaérobie de la cellulose, du xylane (exemple d'hémicelluloses), et de la lignine. La cellulose est caractérisée par un pHRR de 141 W/g à 370 °C. Le xylane possède deux pHRR moins intenses que ceux de la cellulose de 35 et 48 W/g à 252 et 304 °C respectivement. La lignine est caractérisée par une dégradation lente qui commence vers 250 °C et se termine vers 400 °C avec un pHRR de 36 W/g à 350 °C. Ainsi, l'épaulement vers 320 °C correspond à la décomposition des hémicelluloses. Le pic principal vers 375 °C correspond à la cellulose et il existe un troisième pic mal défini qui correspond à la lignine. Le troisième pic est davantage visible après modification des fibres de miscanthus.

En fait, la phosphorylation de la cellulose catalyse sa dégradation lors de la pyrolyse et diminue sa température maximale de dégradation [80], [82], [105] alors que la phosphorylation de la lignine augmente sa stabilité thermique ainsi que sa température maximale de dégradation (environ vers 410 °C) [107], [143], [144]. Lors de la pyrolyse anaérobie, les pics de la cellulose et de la lignine non modifiées se chevauchent. Ainsi, lors

de la phosphorylation des fibres de miscanthus, la température maximale de dégradation de la cellulose décroît tandis que celle de la lignine augmente, permettant la séparation de ces deux pics.

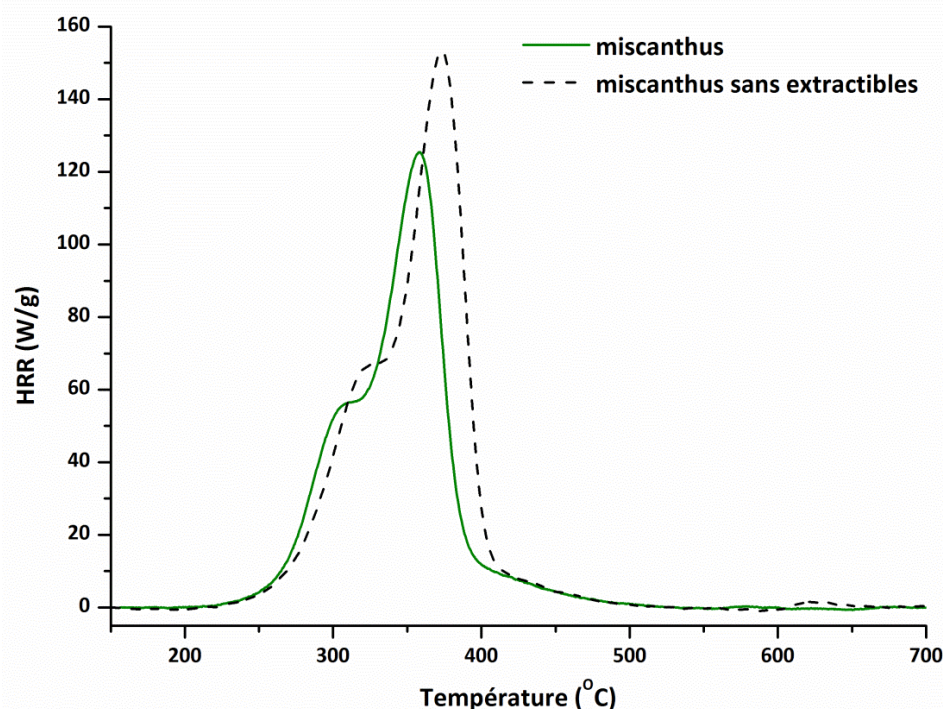


Figure V.4. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus avant et après élimination des extractibles

La figure V.5 montre les courbes HRR (PCFC) pour les fibres de miscanthus sans extractibles et pour celles modifiées chimiquement dans les conditions douces et sévères et par radiogreffage à 50 kGy avec une solution 5 %m de VPA.

Après modification des fibres de miscanthus par le VPA dans les conditions douces (0,12 %m de phosphore), le pic principal de la dégradation de la cellulose diminue vers 315 °C avec un épaulement moins important (par rapport au miscanthus non modifié) vers 280 °C. L'augmentation de l'intensité du pHRR, dans ce cas, peut être due au chevauchement des pics de la cellulose et des hémicelluloses qui ont peu diminué avec un faible taux de phosphore. Le décalage du pHRR vers des températures plus faibles montre plus clairement la présence du pic de la lignine vers 400 °C. Le pHRR dû à la présence de lignine est de 11 W/g. Les allures des courbes HRR du miscanthus non modifié et celui

modifié chimiquement dans les conditions douces ne mettent en évidence aucun changement au niveau de ce pic. En fait, le taux de phosphore est très faible dans la fibre et ne peut pas causer des modifications remarquables du pic de la lignine dans ce cas.

La modification des fibres de miscanthus par le VPA dans les conditions sévères (0,63 %m de phosphore), conduit à une diminution du pHRR de 153 W/g à 97 W/g avec une diminution de la température maximale de dégradation de 375 °C à 289 °C. Le pic attribué aux hémicelluloses (320 °C pour le miscanthus non traité) diminue vers 248 °C après modification. De même, l'intensité du pic correspondant à la lignine (vers 400 °C pour le miscanthus non traité) diminue fortement pour se confondre avec la ligne de base. Ainsi, le greffage du VPA dans ces conditions peut s'effectuer non seulement sur la cellulose, mais également sur les hémicelluloses et la lignine avec des concentrations relativement importantes entraînant un ralentissement de la dégradation de ces composants comme la courbe HRR correspondante le montre.

Le radiogreffage du VPA sur les fibres de miscanthus (0,81 % de phosphore) diminue le pHRR du miscanthus à 78 W/g contre 153 W/g pour le miscanthus non traité. De plus, l'épaulement qui apparaît vers 320 °C pour le miscanthus non traité se confond avec le pic principal après radiogreffage du VPA à 268 °C. Cependant, le troisième pic qui est estimé vers 400 °C apparaît plus clairement sans aucune diminution de son intensité (11 W/g). Ceci indique que le VPA est principalement greffé sur la cellulose et les hémicelluloses. Ces analyses seraient à confirmer par des expériences de greffage sur les composants purs du miscanthus (cellulose, hémicelluloses et lignine)

Donc, pour le greffage du VPA, le pHRR et la température maximale de dégradation dépendent principalement du taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus, indépendamment du procédé de modification. Lorsque le taux de phosphore augmente, le pHRR diminue ainsi que la température maximale de dégradation. Ceci indique que la présence du VPA dans les fibres de miscanthus limite la libération d'espèces inflammables lors de la dégradation des fibres. Par contre, la présence du VPA déstabilise thermiquement les fibres et ainsi, leur dégradation commence à des températures plus faibles que celle de

la fibre non modifiée. En fait, les phosphonates se dégradent thermiquement pour libérer l'acide phosphonique [99] qui catalyse thermiquement la dégradation de la cellulose [83], [84]. En présence d'acide, la déshydratation de la cellulose est favorisée (libération de la vapeur d'eau) [80] et ainsi, moins d'espèces inflammables sont libérés.

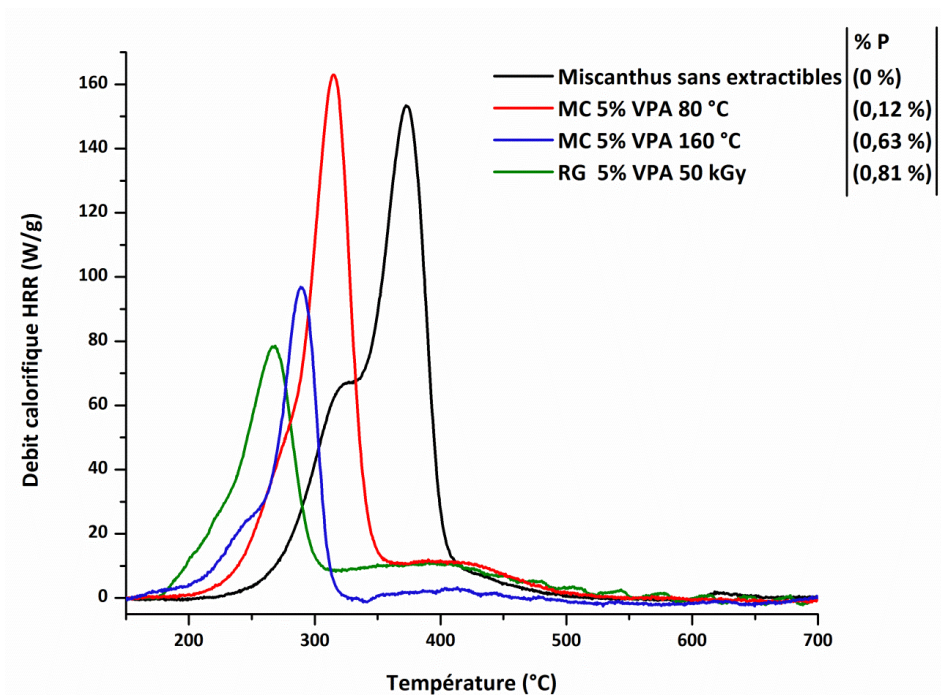


Figure V.5. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus sans extractibles et pour les fibres de miscanthus modifiées par modification chimique (MC) dans les conditions douces et dans les conditions sévères et par radiogreffage à 50 kGy avec une solution 5 %m de VPA

La modification des fibres de miscanthus par 10 %m de VPA et des acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques, dans les conditions douces, est comparée par microcalorimétrie de combustion (Figure V.6).

La modification des fibres de miscanthus par le VPA (0,59 %m de phosphore) montre une diminution du pHRR de 153 W/g à 136 W/g avec une diminution de la température maximale de dégradation de 375 °C à 297 °C par rapport au miscanthus non modifié. L'épaule correspondant aux hémicelluloses se confond avec le pic principal de la cellulose. Par contre, le troisième pic correspondant à la lignine apparaît vers 400 °C avec un pHRR de 11 W/g.

Le greffage des acides bisphosphoniques dans les conditions douces permet d'obtenir des taux de phosphore plus importants sur les fibres de miscanthus. Les courbes HRR des fibres modifiées montrent un chevauchement des pics correspondants aux hémicelluloses et à la cellulose avec une apparition plus nette du pic correspondant à la lignine vers 400 °C. Lorsque le taux de phosphore augmente la valeur du pHRR diminue. Le pHRR du miscanthus modifié atteint des valeurs de 109 W/g, 102 W/g et 85 W/g en utilisant 10 %m des acides C10, C8 et C6 bisphosphoniques respectivement. La présence du retardateur bisphosphonique diminue la température maximale de dégradation mais celle-ci, semble peu influencée par le taux de phosphore. Les fibres de miscanthus modifiées par l'acide C10 bisphosphonique (1,13 %m de phosphore) se dégradent à 316 °C alors que les fibres modifiées par les acides C6 et C8 bisphosphoniques (2,12 %m et 1,63 %m de phosphore respectivement) se dégradent à 304 °C. Ces températures sont légèrement supérieures à la température maximale de dégradation du miscanthus modifié par le VPA dans les mêmes conditions. Ce point sera détaillé ultérieurement. Le pic correspondant à la dégradation de la lignine apparaît de même à 400 °C pour toutes les concentrations de phosphore greffées sur les fibres de miscanthus par les acides bisphosphoniques avec un pHRR de 11 W/g environ. Cependant, un quatrième pic léger apparaît entre 450 et 500 °C après modification des fibres de miscanthus par les acides bisphosphoniques. Ce pic correspond à la décomposition des retardateurs de flamme utilisés pour les modifications des fibres. Ce point sera expliqué également avec plus de détails.

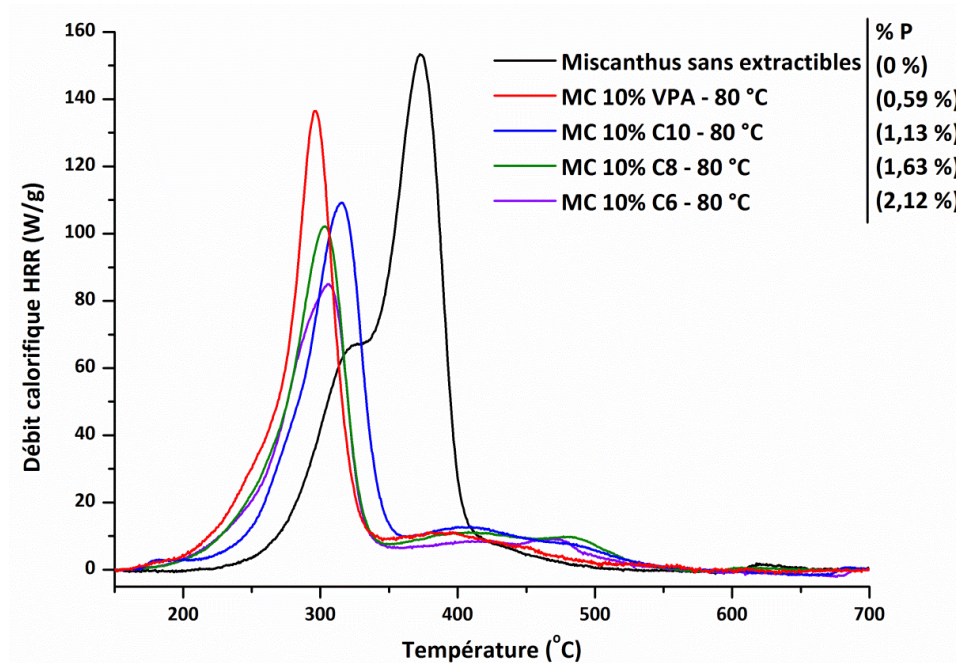


Figure V.6. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus sans extractibles et pour les fibres de miscanthus modifiées par modification chimique (MC) dans les conditions douces avec une solution de 10 %m de VPA, de C10, de C8 ou de C6

Jusqu'à présent, les évolutions des performances mesurées par PCFC et ATG étaient corrélées uniquement au taux de phosphore. Ici, des différences secondaires mais non négligeables sont observées selon que l'agent de greffage est le VPA ou un acide bisphosphonique. Nous allons tenter d'expliquer le rôle de la nature du retardateur de flamme.

Pour cela, la décomposition anaérobie des retardateurs de flamme a été également analysée par PCFC (Figure V.7). La décomposition thermique du VPA débute à 262 °C avec un pHRR de 102 W/g à une température de 327 °C (inférieure à celle du miscanthus qui est située vers 375 °C). Il est remarquable que la décomposition du VPA s'effectue quasi-simultanément avec celle du miscanthus. Par contre, la décomposition thermique des acides bisphosphoniques commence vers 392, 418 et 453 °C pour le C6, C10 et C8 respectivement. A de telles températures, la décomposition du miscanthus est déjà quasiment complète. De plus, la température maximale de dégradation des bisphosphoniques est de 448, 497 et 474 °C pour le C6, C10 et C8 respectivement. Ceci peut expliquer les phénomènes observés

en PCFC après modification des fibres de miscanthus avec ces molécules. En fait, les acides bisphosphoniques sont très stables thermiquement par rapport au miscanthus, contrairement au VPA. Les molécules ne se décomposent pas facilement lors de la dégradation thermique du miscanthus. Par suite, la présence du phosphore provenant des RFs bisphosphoniques n'a pas le même effet que celui du VPA sur la déstabilisation thermique des fibres. Ainsi, avec des quantités de phosphore assez élevées dans les fibres de miscanthus (entre 1,13 %m et 2,12 %m) la température maximale de dégradation ne varie pas fortement (entre 304 °C et 316 °C). De même, les valeurs des pHRR sont 240 W/g, 551 W/g et 462 W/g pour le C6, C10 et C8 respectivement. Ces valeurs de pHRR sont relativement élevées, ce qui permet d'observer un épaulement, entre 400 et 500 °C, correspondant à la contribution de la dégradation des acides bisphosphoniques. Ceci est observé lorsque la quantité de ces molécules dans les fibres est importante (entre 5,5 et 8,3 %m).

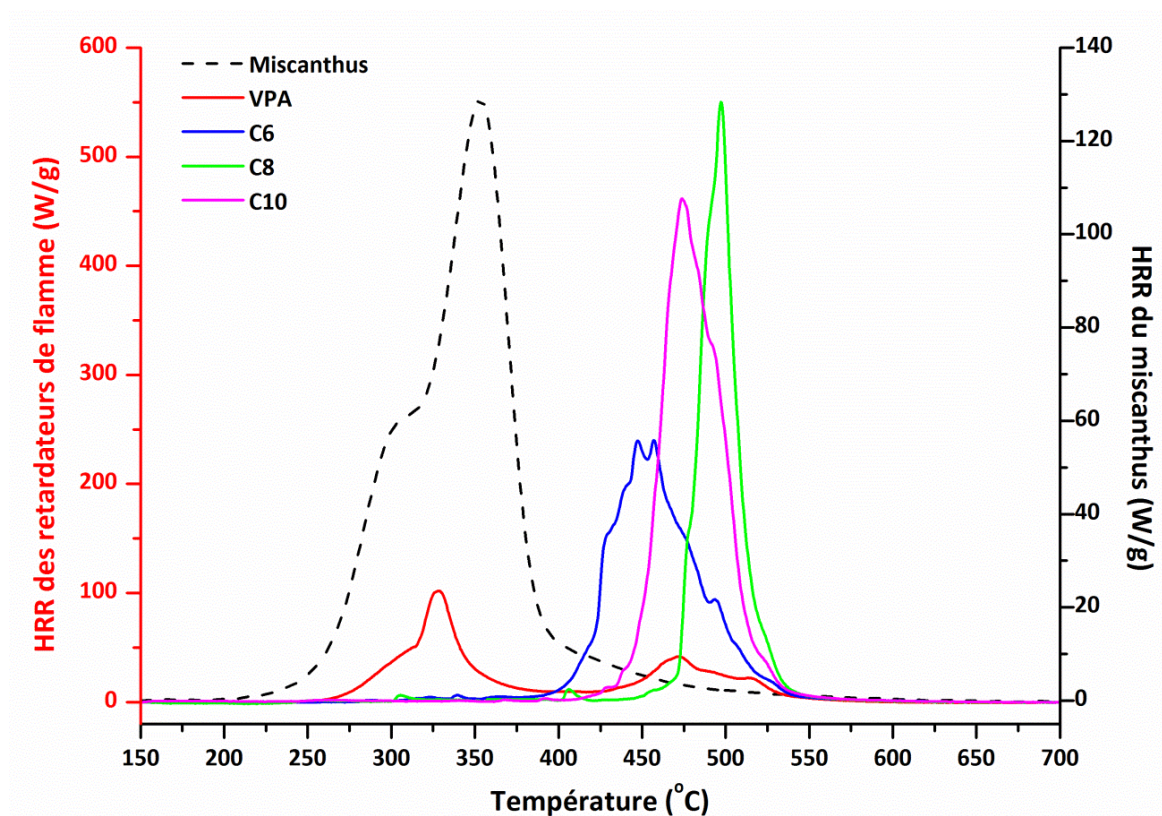


Figure V.7. Courbes HRR pour les fibres de miscanthus et des molécules utilisées pour la modification

Les températures des pHRR (obtenus par PCFC) pour les différents traitements effectués sur les fibres de miscanthus sont représentées en fonction du taux de phosphore correspondant (Figure V.8). Il est clair que les températures de dégradation des fibres de miscanthus modifiées par le VPA sont inférieures à celle des fibres modifiées avec les acides bisphosphoniques. Les températures de dégradation des fibres de miscanthus modifiées par les acides bisphosphoniques varient entre 293 et 316 °C alors que celles des fibres modifiées par VPA varient entre 270 et 311 °C. En fait, la stabilité thermique des molécules bisphosphoniques limite leur potentiel en tant que retardateur de flamme. Par contre, la dégradation du VPA intervient simultanément avec la décomposition des fibres et catalyse la réaction de dégradation des composants de la fibre (surtout la cellulose) en formant l'acide phosphonique [80], [99]. Ainsi, dans le cas du VPA, les fibres se dégradent à des températures plus faibles que dans le cas des acides bisphosphoniques.

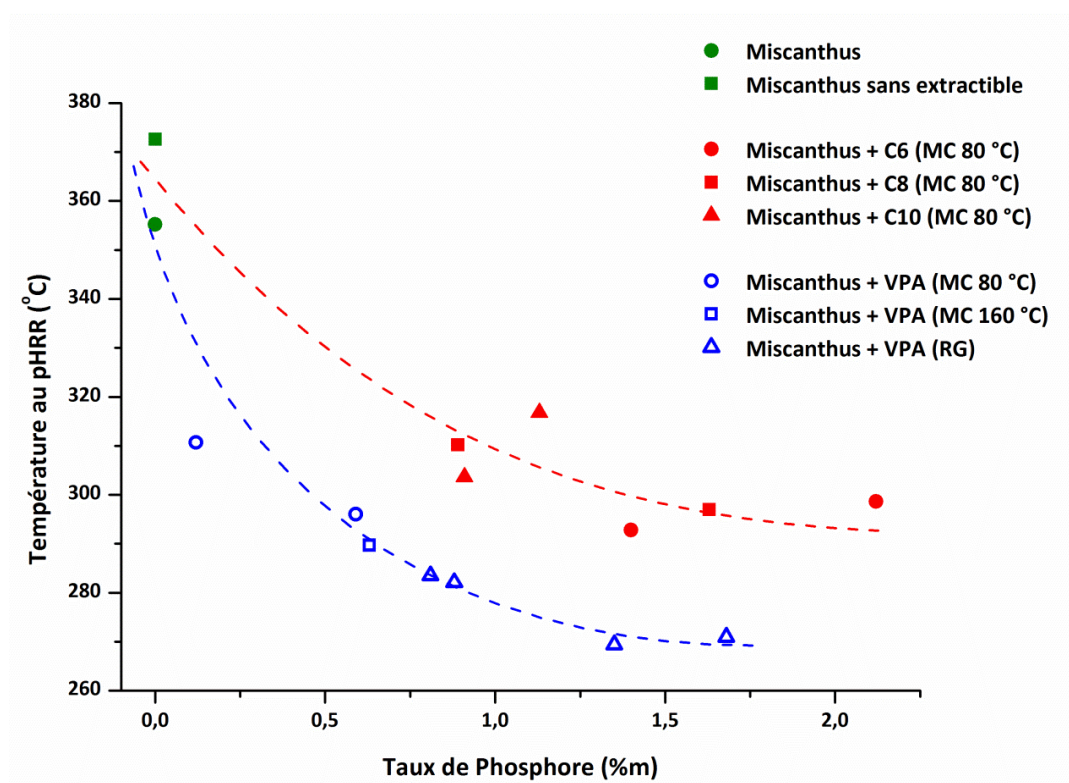
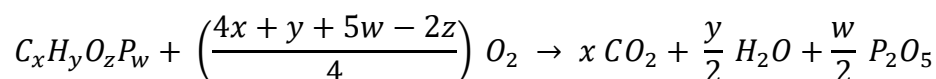


Figure V.8. Variation de la température du pHRR en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celles modifiées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

La contribution à la chaleur de combustion (ΔH) des différents retardateurs de flamme est calculée par la relation de Huggett [132]. Les produits de l'oxydation complète de retardateurs de flamme utilisés dans cette partie sont le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et le pentoxyde de phosphore [145]. L'équation générale de la combustion complète des produits organophosphorés est la suivante :



Ainsi, en équilibrant l'équation bilan ci-dessous, le nombre de moles d'oxygène nécessaire pour avoir une réaction complète est connu. La relation de Huggett [132] indique que 1 kg d'oxygène consommé correspond à 13,1 MJ de dégagement de chaleur. Elle est donc calculée par la formule suivante :

$$\Delta H = \frac{13,1 * M_{O_2} * n_{O_2}}{M_{RF}}; n_{O_2} = \frac{4x + y + 5w - 2z}{4}$$

ΔH : Chaleur de combustion

n_{O_2} : nombre de mol d'oxygène

M_{O_2} : Masse molaire du dioxygène

M_{RF} : Masse molaire du retardateur de flamme

L'ensemble des valeurs de chaleur de combustion calculées ($\Delta H_{\text{Théorique}}$) ainsi que les résultats de la pyrolyse anaérobie des retardateurs de flamme, obtenus par microcalorimétrie de combustion, sont résumés dans le tableau V.1. La différence entre la chaleur totale de combustion et la chaleur totale libérée n'est pas négligeable. Elle permet de constater que les retardateurs de flamme peuvent charbonner eux-mêmes en absence de la fibre (Figure V.9).

Tableau V.1. Chaleur totale libérée théoriquement et les données obtenues par PCFC

	Formule brut	$\Delta H_{\text{Théorique}}$ (kJ/g)	THR (kJ/g)	pHRR (W/g)	Température (°C)	$\Delta H - \text{THR}$
VPA	C ₂ H ₅ O ₃ P	11,6	7,6	102	327	4,0
C6	C ₆ H ₁₆ O ₆ P ₂	16,2	14,4	240	448	1,8
C8	C ₈ H ₂₀ O ₆ P ₂	19,1	16,3	551	497	2,8
C10	C ₁₀ H ₂₄ O ₆ P ₃	23,3	20,1	462	474	3,2



Figure V.9. Résidus des molécules bisphosphoniques et du VPA après pyrolyse anaérobie (PCFC)

Les valeurs de chaleur totale libérée pour les différents traitements effectués sur les fibres de miscanthus sont représentées en fonction du taux de phosphore correspondant (Figure V.10). La chaleur totale libérée par les fibres de miscanthus est de 9,1 kJ/g. Elle s'élève après élimination des extractibles à 10,6 kJ/g. Les extractibles peuvent également induire un charbonnement dû à leur composition qui contient des fractions de lignine de faible masse moléculaire [25]. Les THR des fibres de miscanthus modifiées par le VPA sont inférieures à celles modifiées par les acides bisphosphoniques. Par exemple, lorsque le taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus est environ 0,9 %m, la chaleur totale libérée est de 7,9 kJ/g lorsque le C10 est greffé alors qu'elle atteint 6,5 kJ/g lorsque le VPA est greffé. De même, lorsque le taux de phosphore greffé sur les fibres de miscanthus est environ 1,6 %m, la chaleur totale libérée est de 6,5 kJ/g lorsque le C8 est greffé alors qu'elle atteint 5,1 kJ/g lorsque le VPA est greffé. Donc, la stabilité thermique des retardateurs de flamme bisphosphonique ne leur permet pas d'interagir simultanément lors de la décomposition des fibres de miscanthus. La chaleur totale libérée est donc réduite mais d'une façon moins importante comme dans le cas du VPA. Ce dernier se décompose simultanément avec la fibre formant l'acide phosphonique qui favorise la réaction de déshydratation des fibres (libération de la vapeur d'eau), et réduit la libération des espèces volatiles inflammables [80]. Une autre explication serait que le THR du VPA est plus faible que celui des acides bisphosphoniques (voir tableau V.1), et donc le VPA greffé sur les fibres contribue intrinsèquement moins à l'énergie libérée.

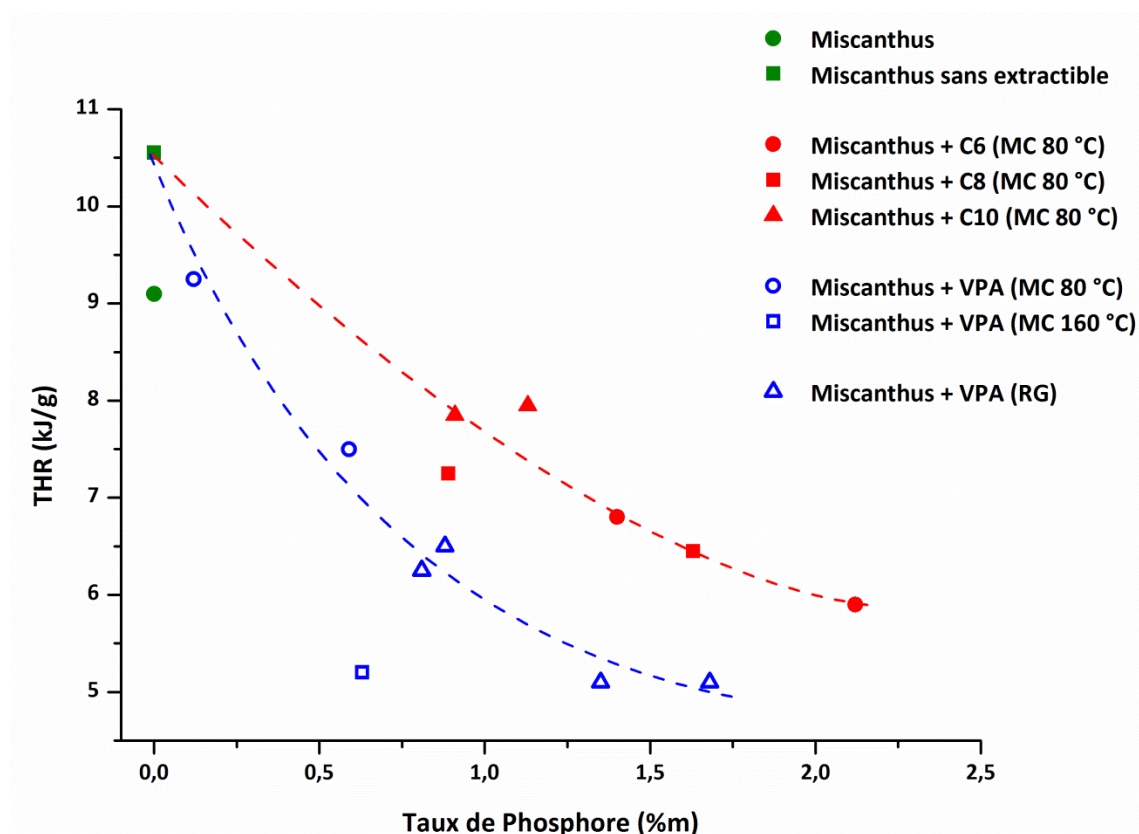


Figure V.10. Variation de la chaleur totale libérée (THR) en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celle traitées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

Le taux de résidu après pyrolyse anaérobie (sous azote) est mesuré par analyse thermogravimétrique (Figure V.11). Le taux de char du miscanthus en présence ou sans extractible à 750 °C sous atmosphère inerte est initialement 27 %m environ. Le taux de char formé après pyrolyse augmente en fonction du taux de phosphore. Cependant, le VPA charbonne mieux les fibres de miscanthus que les acides bisphosphoniques. Il atteint une valeur de 37,6 %m lorsque le VPA est greffé (0,6 %m de phosphore) alors que ce taux de char est atteint lorsque le taux de phosphore greffé en utilisant l'acide C8 bisphosphonique est beaucoup plus important (1,6 %m de phosphore). Egalement, à taux presque identique de phosphore (environ 1,4 %m), le taux de char des fibres de miscanthus modifiées par l'acide C6 bisphosphonique est de 35 %m alors que celui de fibres modifiées par le VPA est de 40 %m. Ces tendances observées en analyse thermogravimétrique sont en corrélation

avec les résultats de la microcalorimétrie de combustion. L'ATG et la PCFC montrent que lorsque le charbonnement est plus favorisé, la chaleur totale libérée diminue plus ce qui est le cas avec le VPA.

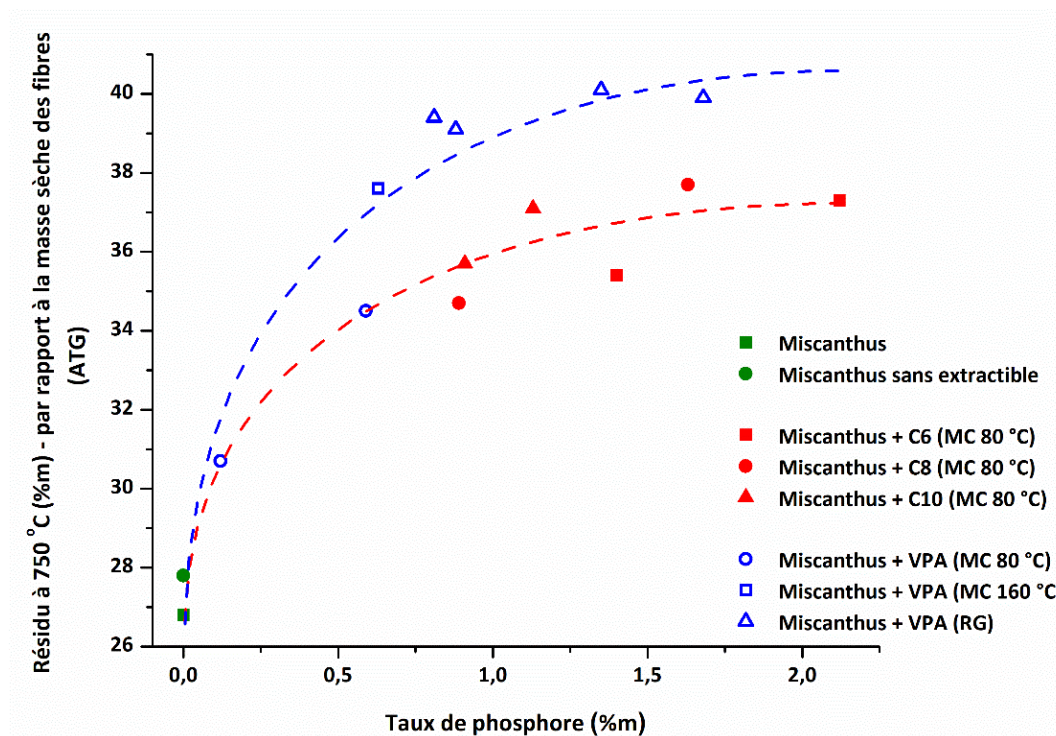


Figure V.11. Variation du taux de résidu à 750 °C par rapport à la masse sèche des fibres (dégradation anaérobie – ATG) en fonction du taux de phosphore pour les fibres de miscanthus brut et celle traitées par modification chimique (MC) et par radiogreffage (RG) avec les acides C6, C8 et C10 bisphosphoniques et par le VPA (Les lignes pointillées ne sont que des indications pour les yeux)

V.5. Conclusions

Le greffage chimique dans les conditions douces peut être mieux adapté pour la modification des fibres riches en lignine (miscanthus, bois, etc.). Le greffage des acides bisphosphoniques et de l'acide vinyl phosphonique est plus efficace sur le miscanthus que sur le lin. Ceci est lié à la composition chimique des fibres naturelles (notamment la teneur des fibres en lignine). Les acides bisphosphoniques peuvent être également mieux greffés que l'acide vinyl phosphonique.

Par ailleurs, le radiogreffage est un procédé de modification qui peut être appliqué aux fibres naturelles riches en lignine. Le radiogreffage du VPA conduit à des taux de phosphore greffés supérieurs au greffage chimique.

Les analyses thermiques à micro-échelle (ATG, PCFC) montrent que les fibres de miscanthus modifiées par VPA libèrent moins de chaleur et favorisent plus le charbonnement que celles qui sont modifiées par les acides bisphosphoniques. Les fibres de miscanthus modifiées par VPA se dégradent à des températures plus basses. La stabilité thermique des acides bisphosphoniques (relativement élevée par rapport aux fibres de miscanthus) ne leur permet pas d'intervenir aussi efficacement en tant que retardateur de flamme. Au contraire, le VPA se dégrade simultanément avec les fibres de miscanthus ou de lin permettant de favoriser le charbonnement des fibres. Cependant, le VPA réduit la stabilité thermique des fibres modifiées. Donc, les propriétés thermiques et ignifugeantes ne dépendent pas uniquement du taux de phosphore mais de la stabilité thermique du retardateur de flamme. Au chapitre IV, nous n'avions pas observé un tel résultat et le taux de char semblait être indépendant de la structure du retardateur de flamme mais plutôt lié au taux de phosphore uniquement.

**CHAPITRE VI. Tentative de préparation de tissus de
lin ignifuges et oléophobes par un procédé unique**

VI.1. Introduction

Dans cette partie, des molécules fluoro-phosphorées (Chapitre II, Tableau II.1) sont utilisées dans le but de conférer au tissu de lin un caractère à la fois hydrophobe, oléophobe et ignifuge tout en utilisant une seule molécule et un seul procédé [128]. Le but est d'éviter l'utilisation de deux ou plusieurs procédés de modification afin d'éviter la dégradation des fibres. Cette partie constitue une étude préliminaire vers l'obtention de tissus de lin multifonctionnels.

Dans le chapitre III, nous avons démontré que la modification chimique du tissu de lin dans les conditions sévères (DMF – 160 °C) est plus performante que dans les conditions douces. Le taux de VPA greffé dans ces conditions atteint 8,3 %m contre 0,8 %m dans les conditions douces. Comme nous l'avons expliqué précédemment, dans les conditions sévères, le VPA phosphoryle les polysaccharides qui constituent 94 %m des fibres de lin. La phosphorylation des polysaccharides consiste en une réaction entre les fonctions hydroxyles –OH de la cellulose et des hémicelluloses, et la fonction phosphonique du VPA. Ainsi, dans cette partie, nous avons utilisé des molécules fluorophosphoniques afin de les greffer sur le tissu de lin par réaction de phosphorylation. Également, le copolymère poly(VDF-*co*-MAF DMP) (Tableau II.1) est testé dans les conditions douces afin de tenter son greffage tout en minimisant la dégradation de la fibre et du copolymère qui peut survenir dans les conditions sévères.

L'efficacité de la technique de radiogreffage sur les tissus de lin est étudiée dans les chapitres III et IV. Nous avons démontré que le MAPC1 est une molécule moyennement réactive sous bombardement électronique. Ceci permet de greffer de grandes quantités de molécules (7,1 %m) sur les constituants de la fibre à 50 kGy. Pour cela, des molécules qui possèdent des structures proches de celle du MAPC1 (telles que le *tert*-butyl 2-(trifluorométhyl)acrylate (MAF-TBE) et le (diméthoxyphosphoryl)méthyl 2-(trifluorométhyl)acrylate (MAF-DMP)) sont utilisées (voir Tableau II.1). Le copolymère poly(VDF-*co*-VDMP) ne possède ni fonction phosphonique pour être greffé chimiquement

ni double liaison pour être greffé par bombardement électronique. Ainsi, nous avons effectué uniquement une imprégnation du poly(VDF-*co*-VDMP) dissous dans le DMF suivi d'un séchage sous hotte à température ambiante pour éliminer le solvant.

Enfin, l'ignifugation, l'hydrophobie et l'oléophobie des tissus de lin modifiés est évaluée.

VI.2. Greffage chimique des fluorophosphoniques

Le greffage chimique des molécules fluorophosphoniques FP6, FP8 et FP10 est effectué dans le DMF dans les conditions sévères (Figure VI.1).

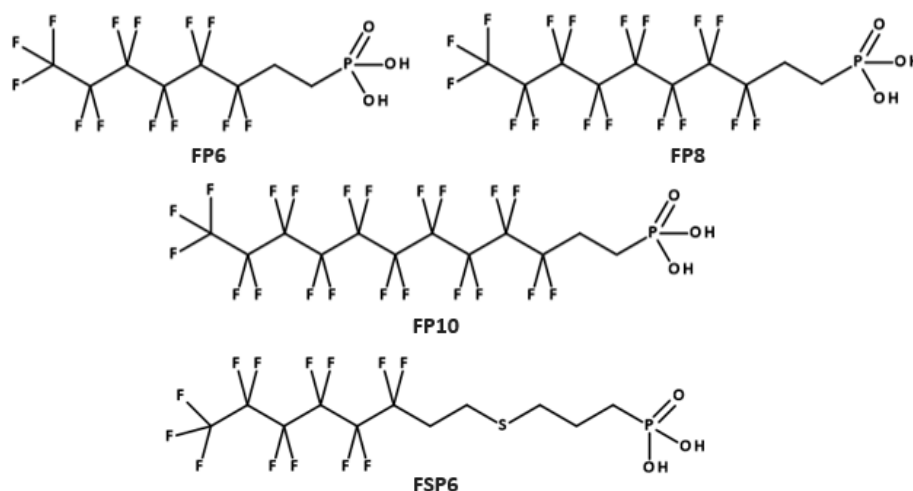


Figure VI.12. Structure des molécules fluorophosphoniques

Le greffage du FSP6 s'est effectué par modification chimique dans les conditions sévères avec un lavage trois fois au DMF à température ambiante. Les résultats de la fluorescence X montrent que le greffage de cette molécule n'est pas efficace par ce procédé. De plus, l'utilisation de cette molécule ne contribue pas à la formation d'un gel à la surface des fibres comme observé ci-dessous dans le cas des fluorophosphoniques FP6 et FP8.

Concernant la modification par FP6 et FP8, les tissus de lin sont également lavés 3 fois dans le DMF à froid après modification. Cependant, suite à ce lavage, un gel s'est formé à la surface du tissu. Ce gel n'est pas réparti de façon homogène et donne au tissu un aspect rigide et impropre pour tout type d'application. L'étape de lavage à température ambiante

(lavage froid) a donc été remplacée par un lavage de 5 min à 160 °C (lavage chaud) dans le DMF afin d'éliminer ce gel (second protocole pour les molécules FP6, FP8 et FP10). Par mesure des masses, on peut estimer que le gel éliminé lors du lavage à chaud correspond à près de 64,5 %m de l'échantillon avant lavage. Par ailleurs, les taux de phosphore après modification ont été mesurés par fluorescence X (Figure VI.2). Les résultats montrent que le tissu modifié avec 10 %m de FP6 et après lavage froid contient 2,27 %m de phosphore (soit 30 %m environ de FP6) tandis qu'après lavage à chaud, le taux de phosphore n'est plus que de 0,11 %m (c'est-à-dire un taux très faible). On en déduit que le phosphore, donc la molécule fluorophosphonique, est concentré dans le gel éliminé lors du lavage à chaud. Cependant la molécule ne constitue pas la totalité du gel qui doit donc contenir des fragments des constituants lignocellulosiques du lin.

L'hypothèse proposée est que la réaction entre FP6 et certains composants du lin conduit à l'extraction de ces composants. Cependant lors d'un lavage à froid, il y a précipitation et donc formation du gel identifié sur les fibres. Le lavage à chaud permet la solubilisation et donc l'élimination de ce gel.

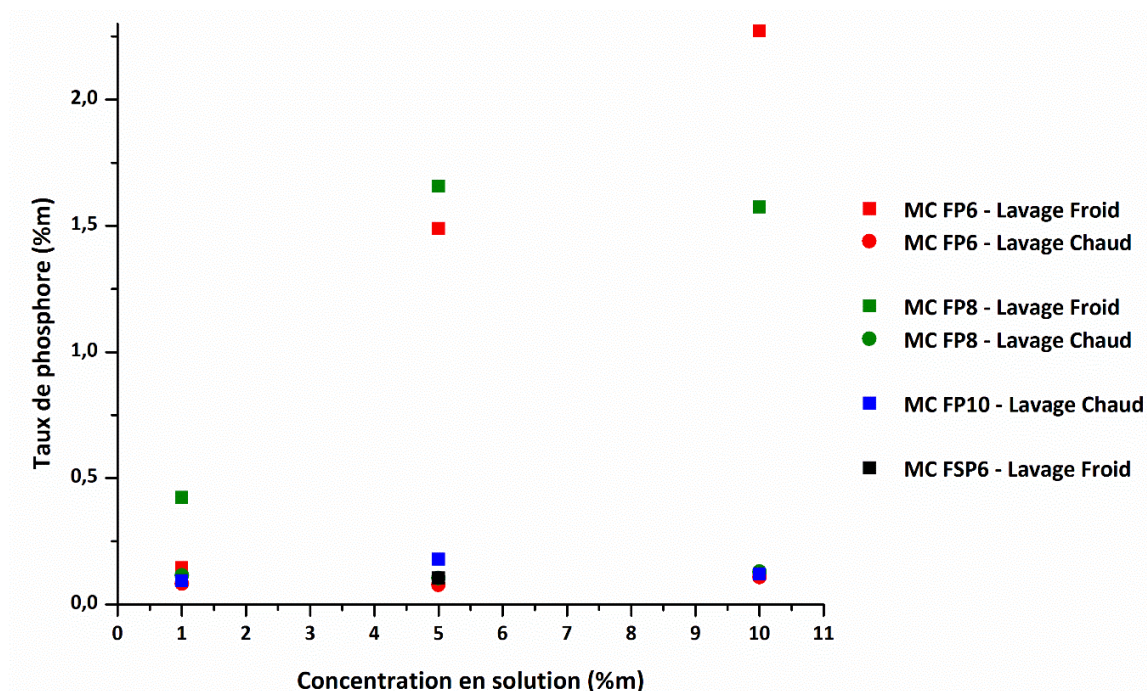


Figure VI.13. Taux de phosphore des tissus de lin modifiés par les différents acides fluorophosphoniques par modification chimique (MC) dans les conditions sévères

Ces conclusions sont confirmées par la microscopie électronique à balayage et par spectroscopie infrarouge du gel et des tissus modifiés. Les photos MEB (Figure VI.3) montrent que les fibres élémentaires du tissu de lin sont enrobées par le gel lorsqu'un lavage froid est appliqué (Figure VI.3a). Ce gel n'est pas réparti uniformément et les éléments fluor et phosphore sont bien concentrés dans ce gel et sont très peu observés dans la section des fibres élémentaires. Le gel n'est plus observé après lavage chaud (Figure VI.3b). La présence de phosphore et de fluor est alors à peine détectable. Cela confirme que d'une part que la diffusion de la molécule fluorophosphonique dans les fibres élémentaires est très limitée et d'autre part que les molécules FP ne sont pas liées chimiquement au lin (ce qui n'exclut pas qu'ils soient liés à des constituants lignocellulosiques extraits).

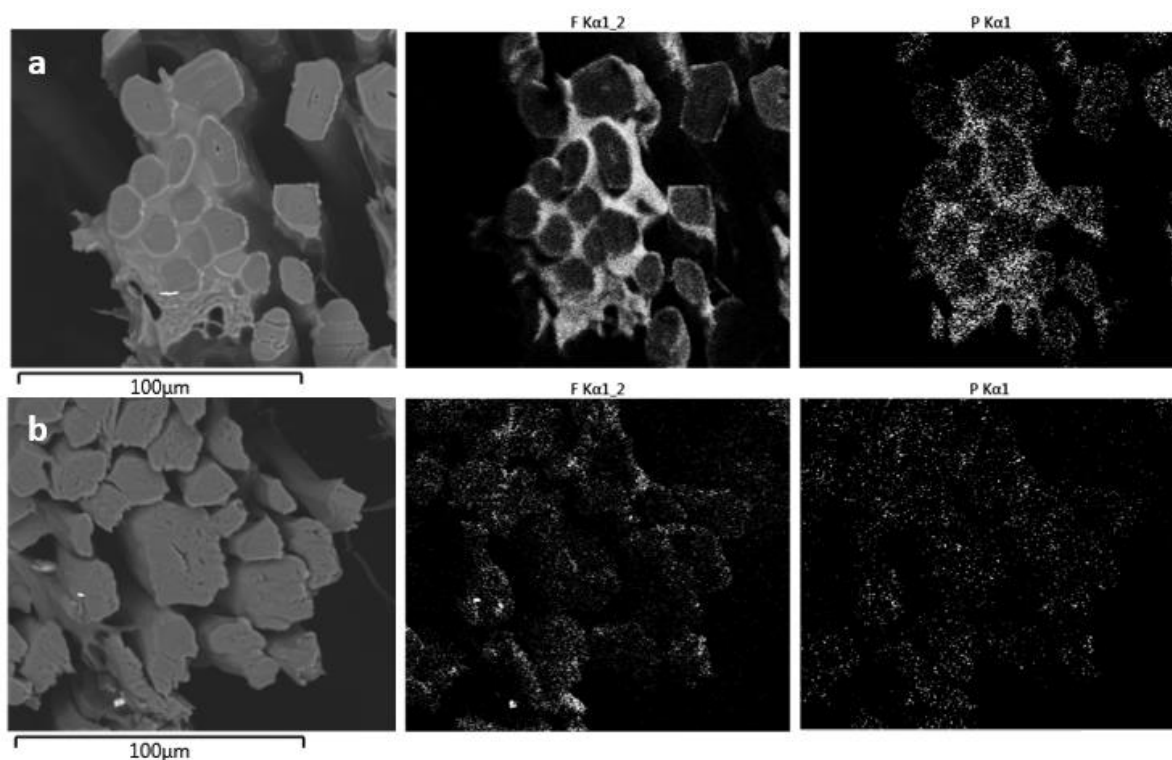


Figure VI.14. Images MEB (à gauche) et cartographie EDS du fluor (au milieu) et du phosphore (à droite) des tissus de lin traités par des solutions à 10 %m de FP6 et lavés à froid (a) et à chaud (b)

Les analyses par spectroscopie infrarouge (Figure VI.4) sont effectuées sur le tissu de lin non modifié et celui modifié par 10 %m de FP6, après un lavage froid et un lavage chaud.

De même, le gel est analysé par spectroscopie infrarouge pour déterminer la nature des liaisons présentes dans ce gel. Pour le tissu de lin non modifié et le tissu de lin modifié par 10 %m de FP6 lavé à chaud, aucune différence n'a été remarquée. La faible quantité résiduelle de la molécule FP6, attestée par fluorescence X et cartographie élémentaire sous MEB, ne permet pas d'observer des pics spécifiques à cette molécule. Par contre, lors d'un lavage froid, nous observons des pics entre 1000 et 1400 cm^{-1} qui n'existent pas dans le spectre infrarouge du tissu de lin non modifié. Le pic observé à 1187 cm^{-1} et celui observé à 1139 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C – F du CF_2 et CF_3 respectivement [146]. De plus, le pic à 1230 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison P=O [104]. Ces pics sont également observés dans le gel séparé du tissu après traitement. Ainsi, ces pics confirment la présence de la molécule fluorophosphonique FP6 dans le gel. Les pics autour de 1035 cm^{-1} sont attribués à la cellulose [147]. Enfin, on observe dans le gel des pics qui pourraient être attribués à des composants lignocellulosiques en faible quantité (1640, 1470 et 1365 cm^{-1}). Pour le tissu de lin non modifié, et ceux modifiés avec le FP6 (lavage froid et lavage chaud), le pic intense large observé entre 3200 et 3500 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons O – H libres des polysaccharides.

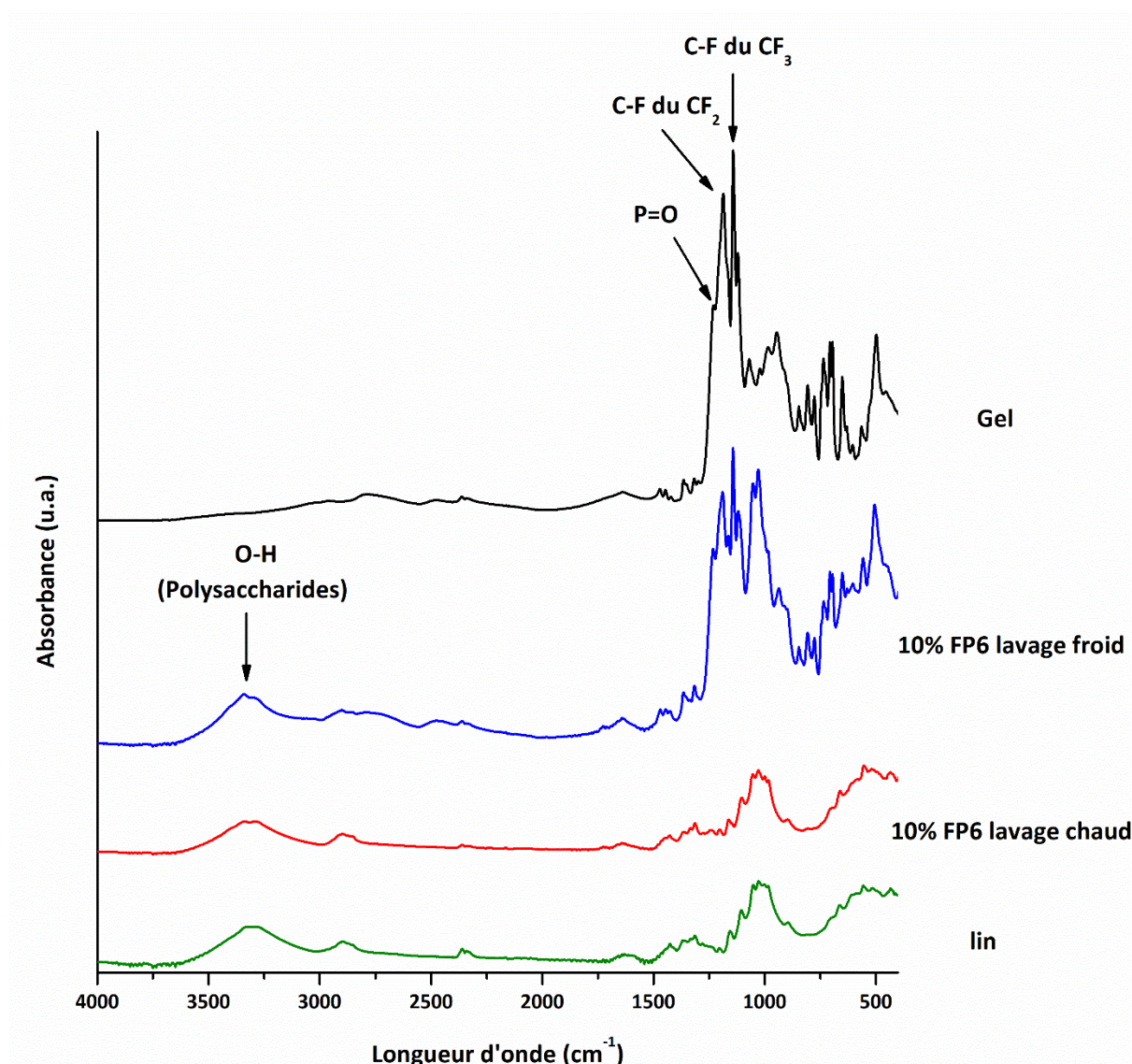


Figure VI.15. Spectres infrarouge du tissu de lin non modifié et du tissu lin modifié par 10% FP6 (lavage froid et lavage chaud) et du gel extrait du tissu de lin après modification

Le gel extrait du tissu de lin modifié par 10 %m de la molécule fluorophosphonique FP6 est analysé par microcalorimétrie de combustion afin de déterminer sa température de décomposition, sa contribution à la chaleur totale libérée et la présence d'autres constituants dans ce gel (Figure VI.5). La courbe HRR du gel montre la présence de deux pics. Le gel est complètement dégradé (taux de résidu nul) libérant une chaleur (THR) de 7,1 kJ/g. Le THR correspondant au premier pic est de 3,5 kJ/g alors que celui du deuxième pic est de 3,6 kJ/g. Le premier pic à 280 °C d'intensité 30 W/g pourrait correspondre à la

dégradation de la matière lignocellulosique phosphorylée. Le second pic serait associé à la décomposition de la molécule FP6, mais cela reste une hypothèse.

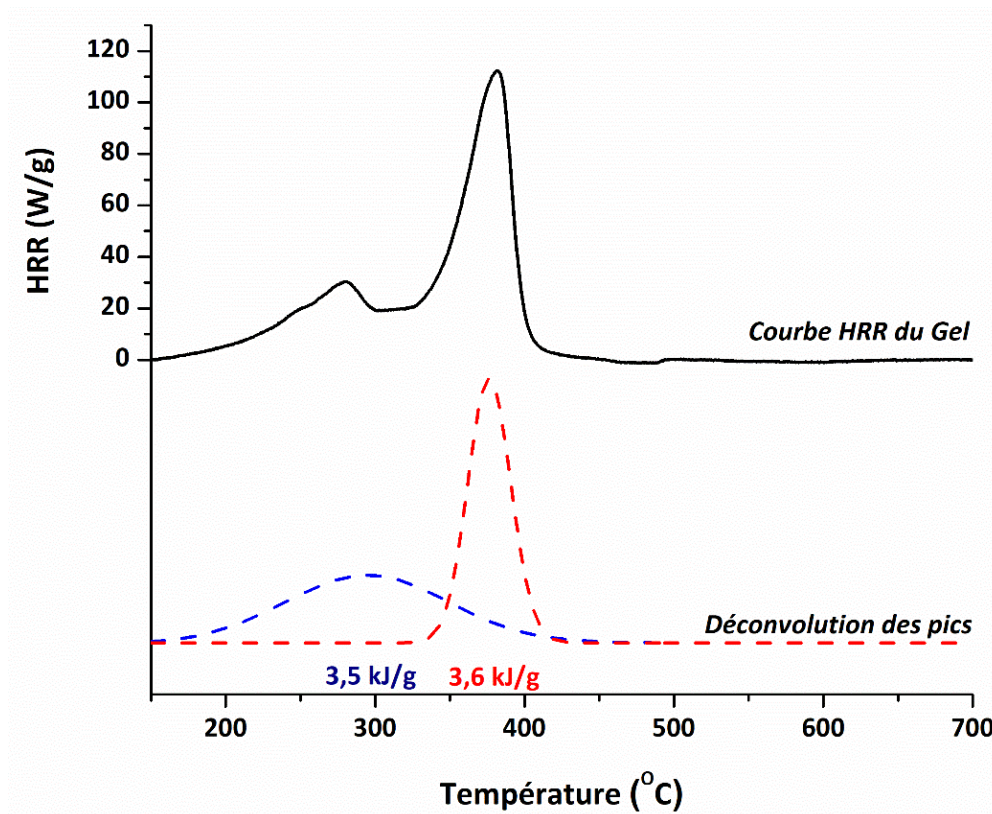


Figure VI.16. Courbes HRR du gel extrait du tissu de lin modifié par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% FP6

De même, les tissus modifiés par les molécules fluorophosphoniques sont analysés par microcalorimétrie de combustion et thermogravimétrie afin de déterminer l'influence de ce traitement sur les propriétés thermiques et ignifugeantes du lin (Figures VI.6, VI.7 et tableau VI.1).

Les courbes HRR des tissus de lin modifiés par les molécules fluorophosphoniques et lavés à froid montrent la présence de deux pics. Le premier pic à 280 °C correspondrait à la dégradation typique du lin en présence du phosphore. La température maximale de dégradation diminue de 363 °C à 280 °C, et l'intensité du pic HRR diminue de 207 W/g à 90 et 100 W/g pour le FP6 (2,27 %m de phosphore) et FP8 (1,57 %m de phosphore)

respectivement en comparaison avec les fibres de lin non modifiées. En fait, nous avons démontré précédemment dans les chapitres III et IV que la présence du phosphore dans les fibres de lin diminue leur stabilité thermique. Le deuxième pic correspondrait au pic le plus intense que nous avons observé lors de la pyrolyse anaérobie du gel constitué majoritairement de la molécule fluorophosphonique utilisée pour le traitement (Figure VI.5). Un troisième pic est observé au-delà de 400°C qui pourrait être lié à la dégradation du char formé lors de la première étape. Ceci reste cependant hypothétique.

Lors de la modification des tissus par les FP6 (2,27 %m de phosphore) et FP8 (1,57 %m de phosphore), suivi d'un lavage froid, la chaleur totale libérée par l'échantillon est située entre 5,3 et 5,5 kJ/g. Elle est donc plus faible que celles du tissu de lin et du gel, pris séparément. Cela peut s'expliquer par le fait que le phosphore contenu dans le gel peut agir non seulement sur la matière lignocellulosique contenue dans le gel mais également, au moins dans une certaine mesure, sur celle constitutive des fibres élémentaires que le gel enrobe. Une comparaison peut également être effectuée en termes d'efficacité entre les molécules fluorophosphoniques et les molécules phosphorées déjà étudiées dans les chapitres précédents. Dans le chapitre III, nous avons montré que lors du greffage chimique du VPA, dans les mêmes conditions (taux de phosphore de 2,31 %m), le THR du tissu de lin est de 2,3 kJ/g. Cette valeur est très inférieure à celle observée avec les molécules FP6 et témoigne que ces molécules, probablement parce qu'elles ne sont pas à cœur des fibres, ne permettent pas un charbonnement optimal. En effectuant un lavage chaud, le gel est éliminé et le taux de phosphore présent dans le tissu diminue de 2,27 %m à 0,11 %m. La diminution du taux de phosphore dans les tissus lavés à chaud se traduit par une stabilité thermique supérieure par rapport à ceux qui sont lavés à froid. La température maximale de dégradation des tissus lavés à chaud est de 354 et 336 °C pour le FP6 et le FP8 respectivement, donc proches de celle du lin brut. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, le procédé de modification chimique dans les conditions sévères du tissu de lin est très dégradant pour les fibres. Nous avons montré que le milieu réactionnel acidifié conduit à une forte hydrolyse et une dégradation des propriétés thermiques des fibres en absence de greffage.

Dans le cas du lavage chaud, le taux de phosphore est trop faible pour compenser le phénomène d'hydrolyse acide. Ceci explique que le pHRR augmente de 207 W/g pour le tissu de lin non modifié à 222, 273 et 356 W/g pour les FP6, FP8 et FP10 respectivement. De plus, la chaleur totale libérée augmente à des valeurs légèrement supérieures à celle du lin non traité (9,3 kJ/g). Pour un taux de phosphore de 0,12 %m environ, le THR des tissus traités au FP6, FP8 et FP10 est de 11,1 kJ/g, 9,9 kJ/g et 11,4 kJ/g respectivement avec une légère augmentation du taux de char.

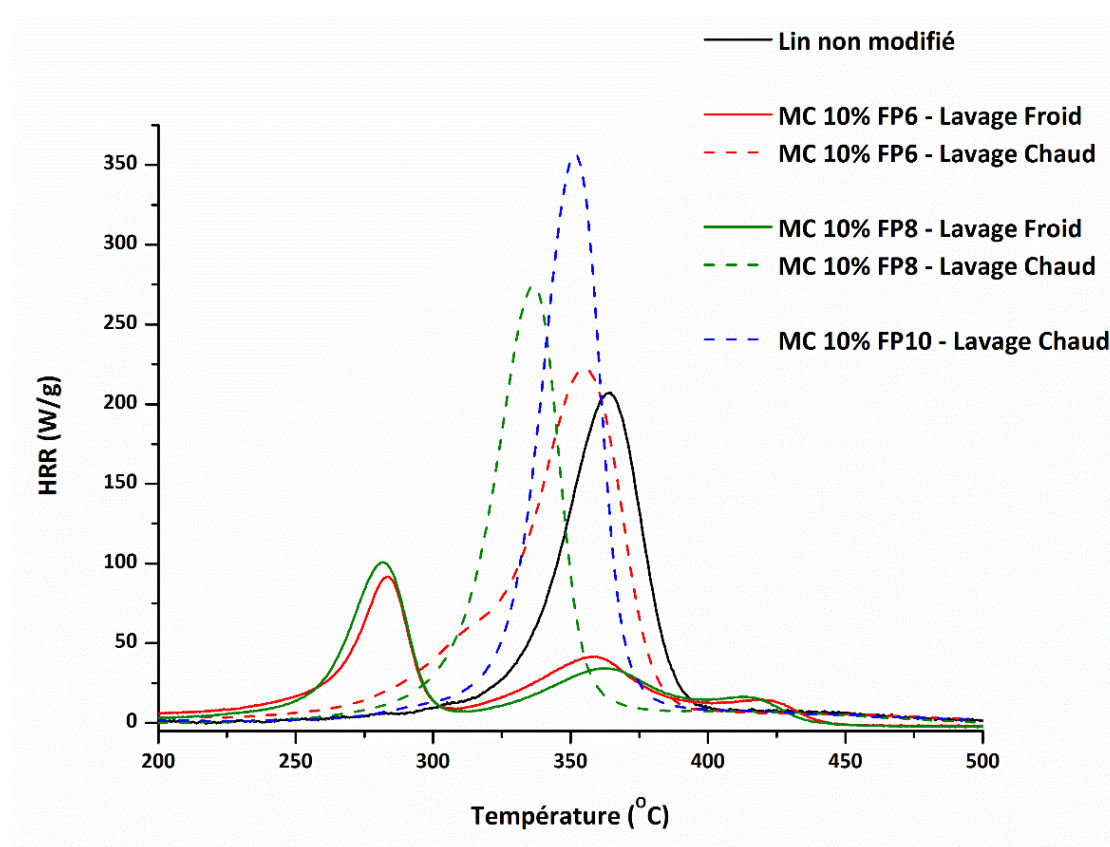


Figure VI.17. Courbes HRR pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% des molécules fluorophosphoniques

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Figure VI.7 et Tableau VI.1) montrent qu'en présence du gel (lavage froid), le tissu de lin se dégrade en trois étapes : la première correspond à la libération de l'eau contenue dans les tissus de lin, la deuxième

correspondrait à la dégradation de la matière lignocellulosique et la troisième à celle de la molécule FP6. La perte de masse correspondant à la libération de l'eau (-1 %m) n'est pas bien visible dans les courbes correspondantes aux tissus modifiés par 10 %m de FP6 et FP8 (en présence du gel). Précédemment, nous avons observé que la perte de masse relative à l'humidité des tissus de lin est environ de 5 %m. Or, nous avons indiqué que l'échantillon modifié au FP6 contenant le gel est constitué de 35,5 %m de tissu de lin et de 64,5 %m de gel. Ainsi, en recalculant le taux d'humidité par rapport à la fraction correspondante au tissu, nous constatons que le tissu de lin contient dans ce cas 2,8 %m d'eau (on suppose que le gel ne contient pas d'humidité). Ceci indique que l'hydrophilie de ces tissus a légèrement diminué.

La deuxième perte de masse (tissu modifié par FP6 – lavage froid) attribuée à la dégradation de la matière lignocellulosique s'effectue entre 200 et 285 °C dont le pic de dégradation maximale est situé à 270 °C. Cette perte de masse est de 30 % environ. La troisième attribuée à la dégradation de la molécule FP6 s'effectue entre 285 et 450 °C dont la dégradation maximale est à 386 °C. Cette perte de masse est de 49 % et correspond aux deux derniers pics de HRR identifiés par microcalorimétrie de combustion. Le taux de résidu à 750 °C, dans ce cas, est de 14,8 %m correspondant au charbonnement de la matière lignocellulosique en présence du phosphore apporté par la molécule FP6.

A nouveau une comparaison avec le VPA peut être effectuée. Les taux de char de 14,8 %m et 16,9 %m obtenus avec FP6 et FP8 sont considérés très faibles par rapport au taux de 41,1 %m obtenu avec le VPA pour un taux de phosphore similaire. Ceci confirme la conclusion tirée de l'analyse des courbes HRR : la promotion de char n'est pas inhibée mais est sans doute limitée quand le phosphore n'est pas à cœur des fibres.

Après lavage chaud, le gel est éliminé et la dégradation des tissus de lin s'effectue en deux étapes (comme dans le cas du lin non traité) : la première perte de masse s'effectue entre 30 et 150 °C correspond à la perte de l'humidité contenue dans les fibres (entre 4 et 5 %m), alors que la deuxième correspond à la dégradation simultanée des différents composants du

lin. Vu le faible taux de phosphore dans ces tissus (0,12 %m environ) la température maximale de dégradation des tissus n'est pas beaucoup influencée (entre 324 et 332 °C) par rapport au tissu de lin non traité (346 °C). Cependant, le charbonnement est amélioré (taux de char à 750 °C entre 21,8 et 24,6 %m) par rapport au lin (14,7 %m). Ces évolutions sont cohérentes avec celles déjà observées (Tableau III.2 du Chapitre III).

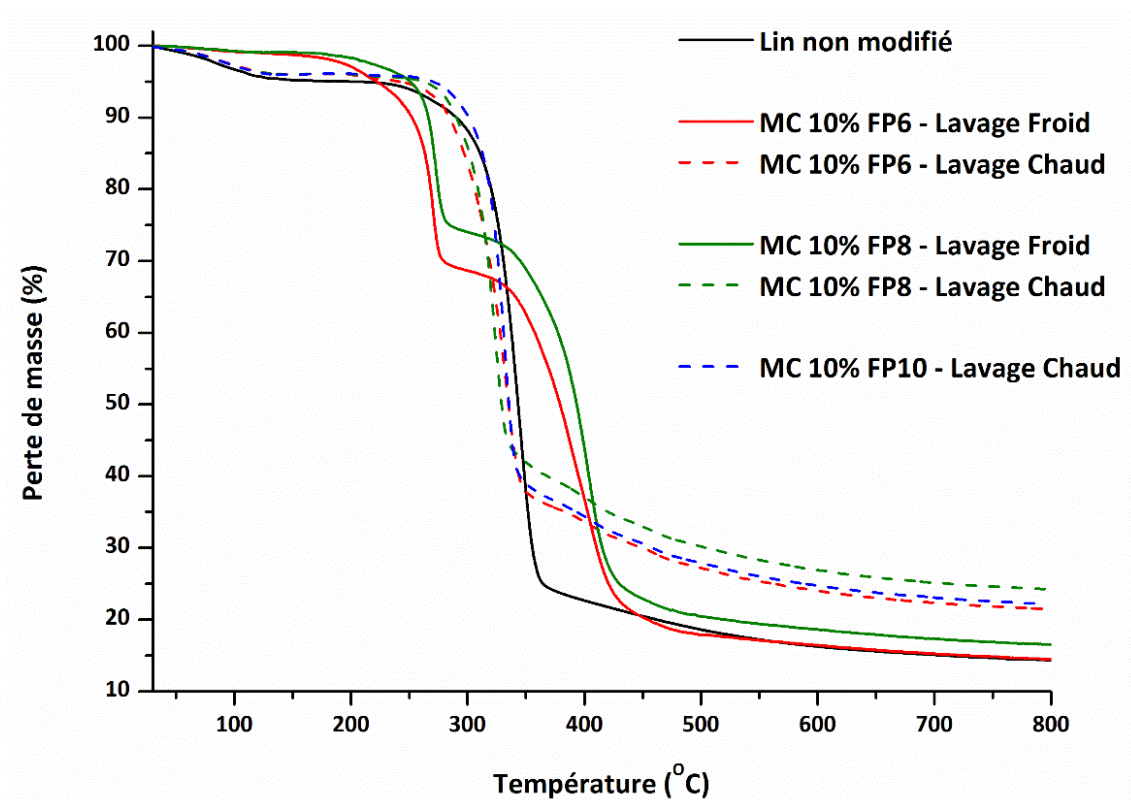


Figure VI.18. Courbes ATG pour le tissu de lin non traité et pour les tissus modifiés par modification chimique dans les conditions sévères avec 10% des molécules fluorophosphoniques

Tableau VI.2. La chaleur totale libérée (à partir de la PCFC) et le taux de résidu (à partir de l'ATG) des échantillons modifiés par les fluorophosphonique

	Traitement	Lavage	%P (%m)	PCFC			ATG
				THR pic 1 (KJ/g)	THR pic 2 (KJ/g)	THR Total (KJ/g)	Résidu à 750 °C (%m)
Lin non modifié	-	-	0	9,3	-	9,3	14,7
lin + 10 %m FP6	DMF - 160 °C	Froid	2,27	2,5	3	5,5	14,8
	DMF - 160 °C	Chaud	0,11	11,1	-	11,1	21,8
Gel FP6	DMF - 160 °C	-	-	3,5	3,6	7,1	0
lin + 10 %m FP8	DMF - 160 °C	Froid	1,57	2,6	2,7	5,3	16,9
	DMF - 160 °C	Chaud	0,13	9,9	-	9,9	24,6
lin + 10 %m FP10	DMF - 160 °C	Chaud	0,12	11,4	-	11,4	22,6

VI.3. Modification par les copolymères fluorophosphorés

Dans cette partie deux copolymères sont utilisés pour la modification des tissus de lin (Figure VI.8). Le premier est le copolymère poly(VDF-*co*-VDMP) qui ne contient ni double liaison carbone-carbone pour être greffé par radiogreffage sur le tissu de lin, ni fonction acide phosphonique pour être greffé par modification chimique. C'est pour cette raison que ce copolymère est uniquement incorporé dans le tissu de lin par imprégnation sans le fixer par une liaison chimique forte. L'imprégnation est effectuée à 5 et 10 %m du poly(VDF-*co*-VDMP) dans le DMF pendant 1 minute puis les tissus sont séchés à température ambiante sous hotte. Le deuxième copolymère est le poly(VDF-*co*-MAF DMP) qui est utilisé pour la modification chimique du lin dans les conditions douces. L'idée d'utiliser ce copolymère est de greffer à l'aide au moins d'une (ou quelques) fonction(s) acide(s) phosphonique(s) du copolymère sur la lignine pour fixer une quantité élevée de phosphore dans le tissu de lin.

Deux différents degrés de copolymérisation sont utilisés : le premier copolymère contient 90 % de VDF et 10 % de MAF DMP et le deuxième contient 95 % de VDF et 5 % de MAF DMP.

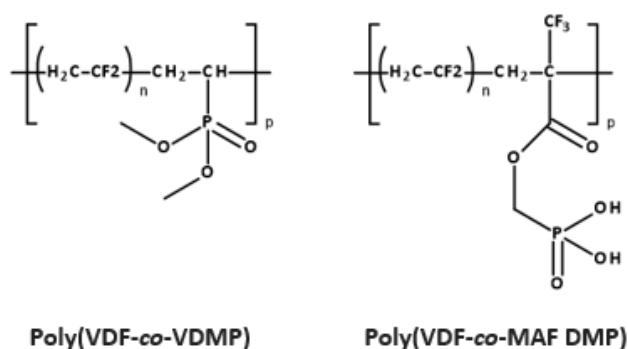


Figure VI.19. Structure des copolymères fluorophosphorés utilisés dans cette partie

La prise en masse après imprégnation du tissu de lin dans une solution de 5 %m et 10 %m du poly(VDF-co-VDMP) dans le DMF est de 23 % et 41% respectivement. Les taux de phosphore correspondants (mesurés par fluorescence X) sont 1 %m et 1,7 %m ce qui est proportionnel aux prises en masse. La microcalorimétrie de combustion est utilisée pour évaluer le comportement du tissu de lin en présence du poly(VDF-co-VDMP). La figure VI.9 montre qu'en présence du copolymère, la dégradation du tissu de lin s'effectue en une seule étape comme celle du lin non modifié. Cependant, la température maximale de dégradation ainsi que le pHRR du tissu de lin diminue quand le taux de phosphore dans le tissu augmente. Le pHRR du lin diminue d'environ 42 % par rapport au lin non modifié lorsque le tissu est imprégné dans 5 %m de poly(VDF-co-VDMP) (1 %m de phosphore). Pour un taux de phosphore encore plus important (1,7 %m de phosphore), la diminution du pHRR est d'environ 52 %. De même, la température maximale de dégradation du tissu de lin diminue en fonction du taux de phosphore, de 363 °C à 317 °C et 277 °C pour 1 %m et 1,7 %m de phosphore respectivement. Ceci confirme de nouveau que la présence du phosphore est le facteur principal qui impacte la stabilité thermique et la vitesse de dégradation (pHRR) sans même établir une liaison chimique forte avec le tissu de lin. De plus, la chaleur totale libérée (THR) diminue en présence du copolymère, de 9,1 kJ/g pour

le lin non traité à 7,8 kJ/g et 6,3 kJ/g lorsque le tissu est imprégné dans 5 %m et 10 %m du poly(VDF-co-VDMP) respectivement. Cette diminution semble moins importante pour un même taux de phosphore que dans le cas de l'utilisation du VPA comme retardateur de flamme. Par exemple, pour 0,9 et 1,4 %m de phosphore provenant du VPA le THR est de 3,5 et 2 kJ/g respectivement. Ceci suggère que le copolymère contribue à la libération calorifique lors de la dégradation du lin. Ainsi, on peut remarquer la présence d'un faible pic large entre 320 °C et 500 °C qui peut correspondre à la dégradation du copolymère.

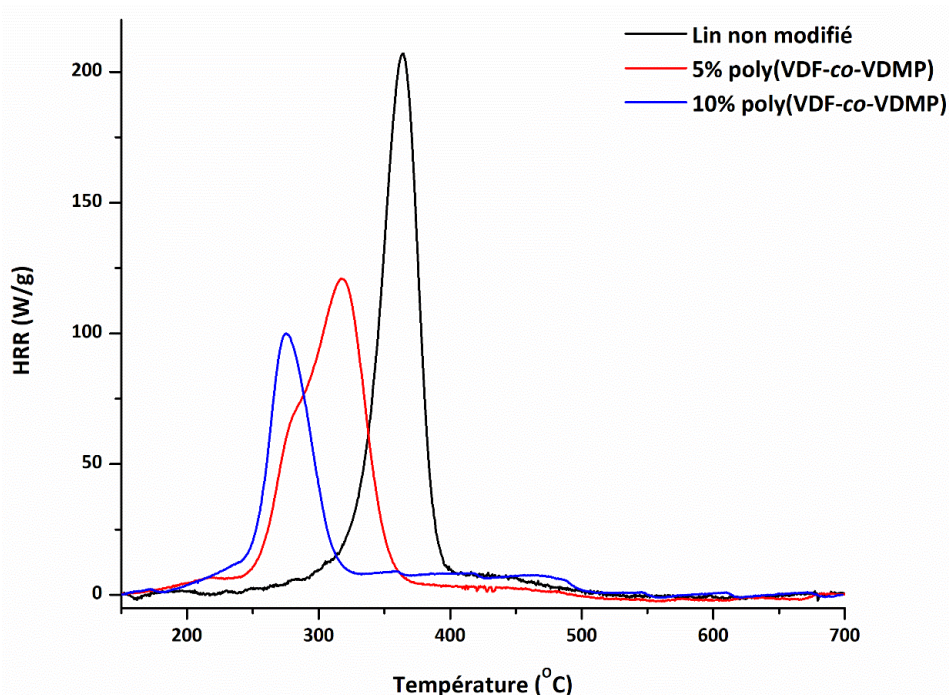


Figure VI.20. Courbes HRR pour le tissu de lin non traité et pour les tissus imprégnés par le poly(VDF-co-VDMP)

De même, l'essai de greffage du poly(VDF-co-MAF DMP) par modification chimique dans les conditions douces sur le tissu de lin est réalisé. Les résultats de la fluorescence X et la cartographie du phosphore montrent l'absence du phosphore dans les tissus modifiés. Par conséquent, le copolymère ne s'est pas greffé sur le tissu de lin dans ces conditions. Deux hypothèses peuvent être proposées dans ce cas. La première hypothèse suggère que le faible taux de lignine dans le lin ne permet pas de greffer suffisamment de phosphore sur le tissu de lin. En fait, le taux de phosphore dans le poly(VDF-co-MAF DMP) est très faible (3,8 %m

et 2,1 %m lorsque le rapport VDF/MAF DMP est 90/10 et 95/5 respectivement). Ainsi, les probabilités de réaction entre la fonction phosphonique du copolymère et les fonctions hydroxyles de la lignine sont très faibles. La deuxième hypothèse suggère que la masse moléculaire du copolymère rend ce dernier inaccessible aux groupements hydroxyles aromatiques de la lignine et donc la réaction de phosphorylation devient quasiment impossible.

VI.4. Radiogreffage de monomères fluorés et fluorophosphorés

Dans cette partie, deux monomères sont utilisés : le MAF-TBE (monomère fluoré) et le MAF-DMP (monomère fluorophosphoré). La réactivité du MAF-DMP est comparée à celle du MAPC1 en raison de leur structure similaire (Figure VI.10). Le tissu de lin est imprégné directement dans le monomère pur qui est en phase liquide à température ambiante. Les gains de masse des tissus imprégnés dans le MAF-TBE et le MAF-DMP par rapport à la masse du tissu initial sont 248 %m et 302 %m respectivement. Les tissus sont irradiés à 50 kGy puis lavés 3 fois dans le DMF à température ambiante et séchés sous hotte.

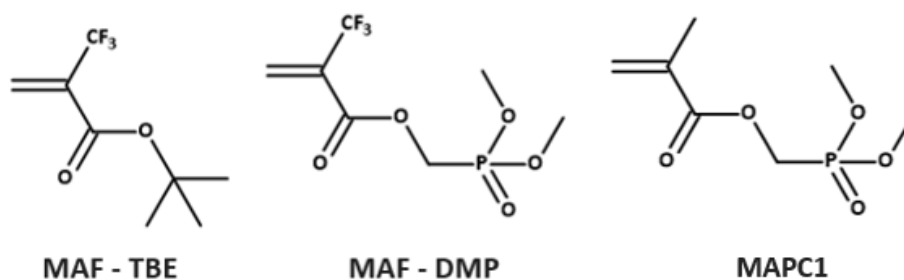


Figure VI.21. Structure des monomères utilisés dans cette partie

Les résultats de la fluorescence X (uniquement pour le phosphore) et de la cartographie du phosphore et de fluor obtenue par MEB-EDS montrent l'absence de ces éléments dans les tissus modifiés par le MAF-TBE et le MAF-DMP. Ceci confirme que ces molécules ne se sont pas greffées sur le tissu de lin sous bombardement électronique. Afin de comprendre l'effet du bombardement électronique sur les monomères, le MAF-TBE et le MAF-DMP sont irradiés à 50 kGy et analysés par RMN ¹H (Figure VI.11). Le spectre RMN ¹H du MAF-

TBE irradié montre les pics caractéristiques du monomère uniquement sans formation du polymère correspondant. Les signaux à 6,4 ppm et 6,8 ppm correspondent aux protons de la double liaison carbone-carbone. Le pic intense à 1,4 ppm correspond aux 9 atomes d'hydrogène du groupe *tert*-butyle du monomère. De même, le spectre RMN ^1H du MAF-DMP irradié ne montre aucune présence de polymère. Les signaux à 6,5 ppm et 6,9 ppm correspondent aux hydrogènes de la double liaison carbone-carbone. Les pics centrés à 4,6 ppm correspondent aux hydrogènes du CH_2 voisin du phosphore. Les signaux entre 3,4 ppm et 4,0 ppm correspondent aux hydrogènes des groupes méthyles du phosphonate. Ainsi, aucune formation de polymère n'a été enregistrée par RMN du proton.

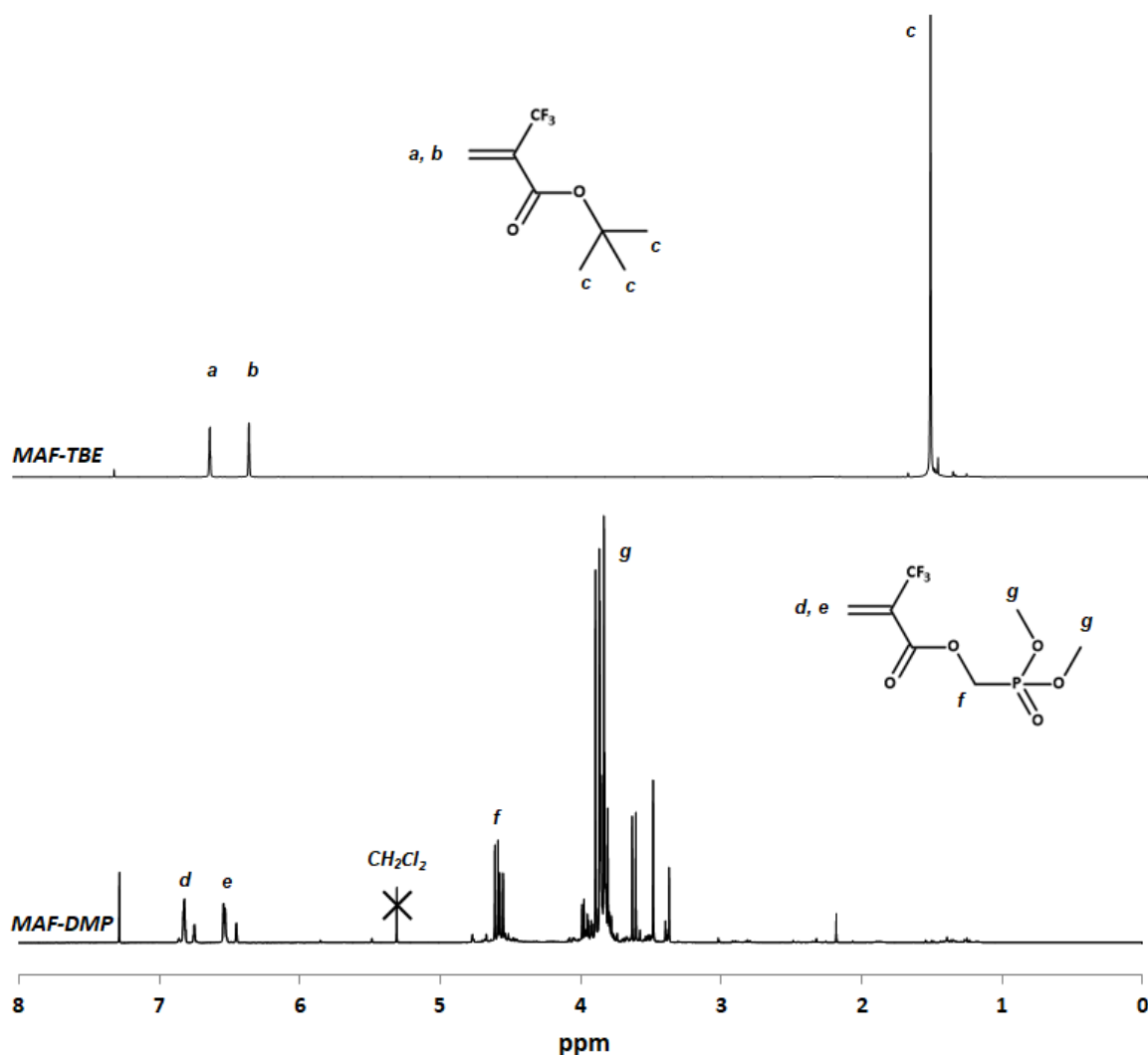


Figure VI.22. Spectres RMN ^1H du MAF-TBE et le MAF-DMP irradiés à 50 kGy

Les résultats de la fluorescence X, la cartographie du fluor et du phosphore et la RMN du proton permettent de confirmer la non-réactivité du MAF-TBE et du MAF-DMP sous bombardement électronique à 50 kGy. Il se peut qu'une dose supérieure permette à ces molécules de réagir mais une telle dose est très dégradante pour les fibres naturelles. En fait, le MAF-DMP n'a pas réagi sous bombardement électronique alors que son homologue MAPC1 homopolymérise avec un taux de conversion de 61,5% et qu'un taux de greffage d'environ 7,1 %m peut être atteint sur le tissu de lin (chapitre IV). Ceci est dû à la présence d'un CF₃ dans le MAF-DMP au lieu du CH₃ dans le MAPC1. Le groupement méthyl est connu pour être un groupement donneur d'électrons ce qui permet de stabiliser le radical formé sur le monomère lors de l'irradiation, alors que le groupement CF₃ est un groupement inductif attracteur ce qui ne permet pas la formation d'un radical stable sous irradiation. C'est pour cette raison que le MAF-TBE et le MAF-DMP ne se sont pas greffés sur le tissu de lin sous irradiation.

VI.5. Evaluation comparative de l'inflammabilité des tissus de lin traités

L'évaluation de l'énergie de combustion complète (EHC) des tissus de lin est obtenue par microcalorimétrie de combustion (Figure VI.12). L'EHC du tissu de lin non traité est de 10,4 kJ/g. Après traitement du tissu de lin par modification chimique dans les conditions sévères avec les fluorophosphoniques, l'EHC du tissu augmente lorsque le taux de phosphore est inférieur à 0,5 %m ce qui correspond aux échantillons lavés à chaud. Pour les échantillons lavés à froid, les taux de phosphore sont supérieurs à 1,5 %m. Ainsi, l'EHC du tissu de lin diminue à 6,3 kJ/g lorsque le taux de phosphore atteint 2,27 %m. De plus, L'EHC des tissus de lin imprégnés dans le poly(VDF-*co*-VDMP) diminue à 8,5 kJ/g pour 1,7 %m de phosphore. Ces valeurs restent cependant élevées si on les compare à celles mesurées dans les chapitres précédents (Figure IV.10 du chapitre IV). Dans le cas des essais de greffage chimique non réussi dans les conditions douces du poly(VDF-*co*-MAF DMP),

comme dans le cas du radiogreffage du MAF-TBE, l'EHC augmente à des valeurs entre 12 et 13 kJ/g. Dans le cas du radiogreffage du MAF-DMP, l'EHC du tissu de lin n'évolue pas.

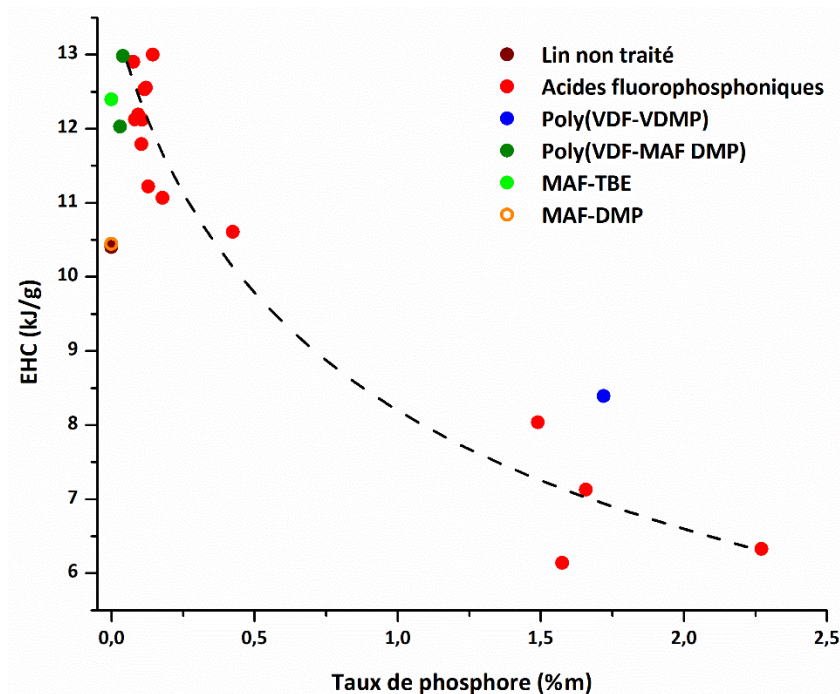


Figure VI.23. Energie effective de combustion (EHC) de tous les échantillons utilisés dans ce chapitre (à partir de la PCFC)

Le test au feu est effectué sur certains tissus pour évaluer le comportement au feu des tissus de lin modifiés par des composés fluorés et phosphorés (Figure VI.13). Le taux de char après le test au feu est calculé comme il est indiqué précédemment et représenté en fonction du taux de phosphore. Les points obtenus sont localisés sur le graphe des résultats de tous les tests au feu obtenus dans les travaux précédents (Figure VI.14). A noter que les points sélectionnés sont les fluorophosphoniques (FP) et le copolymère poly(VDP-co-VDMP) où le taux de phosphore est significatif.

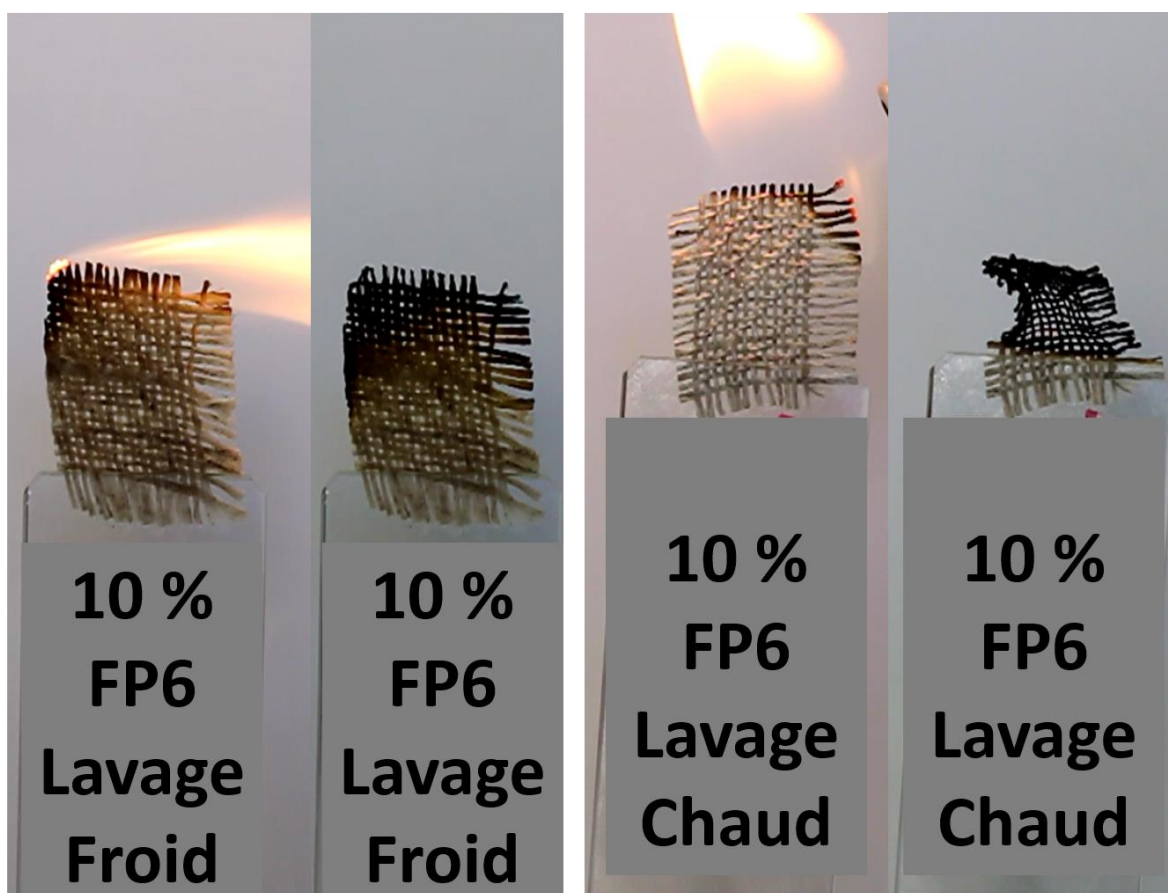


Figure VI.24. Exemple de test au feu effectué sur le tissu de lin après modification des tissus de lin par l'acide fluorophosphonique FP6 lavé à froid ou à chaud

Le test au feu indique que lorsque le tissu est modifié par 10 % de FP6 ou de FP8 et lavé à froid, le tissu est ininflammable. Le gel qui contient une quantité élevée de phosphore (comme il est observé par MEB-EDS) joue un rôle ignifuge ce qui empêche la formation de la flamme. Cependant, plusieurs applications de la flamme permettent de dégrader le tissu pour obtenir un taux de char après modification de 21 %m pour un taux de phosphore de 2,27 %m. Le taux de char semble être faible pour un même taux de phosphore comparativement au tissu modifié par le VPA dans les mêmes conditions (char = 32 %m). En fait, la molécule fluorophosphonique n'est pas à cœur des fibres mais essentiellement dans un gel enrobant les fibres. Alors, la promotion du charbonnement du lin en présence du phosphore paraît être moins efficace. Après un lavage chaud des tissus modifiés par les

fluorophosphoniques, l'ignifugation des tissus de lin est perdue et des tissus combustibles sont obtenus.

Les tissus de lin imprégnés dans le poly(VDF-co-VDMP) sont ignifuges dans les deux cas. Cependant, lorsque le tissu est imprégné dans 5 %m du copolymère (1 %m de phosphore), il est autoextinguible alors que lorsqu'il est imprégné dans 10 %m du copolymère (1,7 %m de phosphore), il devient ininflammable.

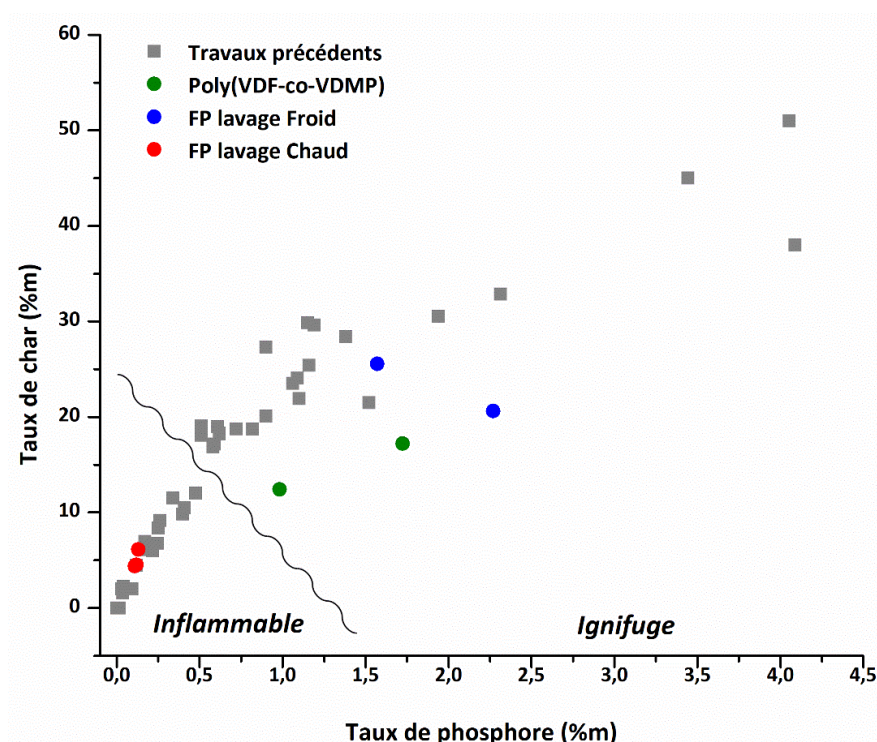


Figure VI.25. Taux de char par rapport au taux de phosphore obtenu à partir du test au feu des tissus modifiés par certains composés fluorés et phosphorés

VI.6. Evaluation de l'hydrophobie et l'oléophobie du lin

L'effet du greffage du fluor et du phosphore est analysé par goniométrie pour évaluer l'hydrophobie et l'oléophobie du tissu de lin. La goutte d'eau ou de diiodométhane est déposée à la surface du tissu et l'angle de contact entre la goutte et la surface du tissu est mesuré (Figure VI.15).

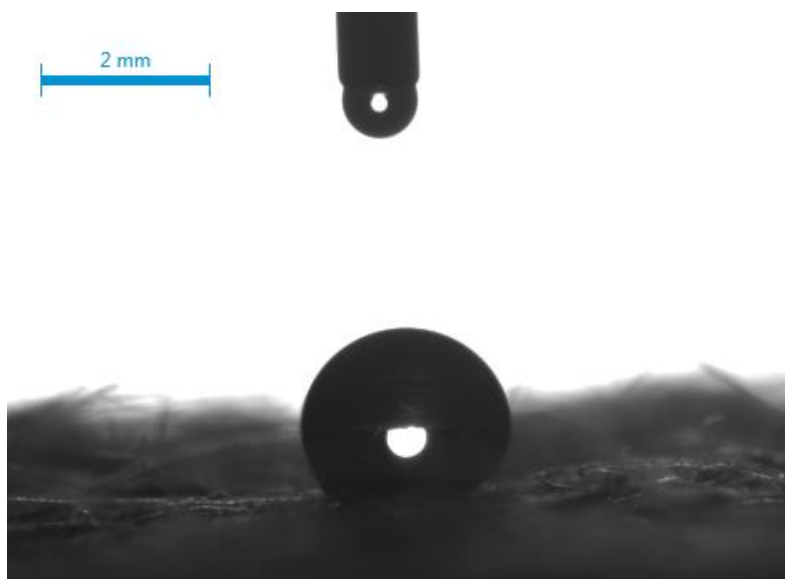


Figure VI.26. Exemple d'une goutte de diiodométhane déposée sur le tissu de lin après modification chimique du tissu avec les molécules fluorophosphoniques

Le tissu de lin non modifié est normalement hydrophile et oléophile. Les gouttes d'eau et de diiodométhane sont absorbées instantanément par le tissu. Le test de l'hydrophobie a montré que tous les tissus préparés dans ce chapitre sont hydrophiles. Les gouttes d'eau déposées sur les tissus de lin modifiés sont absorbées instantanément. Par contre, le test d'oléophobie (par le diiodométhane) a montré que les tissus modifiés par les acides fluorophosphoniques FP6, FP8 et FP10 sont oléophobes dans le cas de lavage froid ou lavage chaud (Figure VI.16). Les autres tissus modifiés par les autres molécules fluorophosphorées utilisées dans ce chapitre sont oléophiles et absorbent le diiodométhane instantanément comme le tissu de lin non modifié. Les angles de contact au diiodométhane des tissus de lin modifiés avec les fluorophosphoniques sont mesurés en fonction du taux de fluor (Figure VI.16). Les résultats montrent que les angles de contact au diiodométhane se situent entre 110° et 135° . Avec un taux très faible de fluor greffé sur le tissu de lin l'oléophobie peut être conférée. Pour 0,6 %m de fluor provenant du FP6, l'angle de contact au diiodométhane est de 120° et pour 1,2 %m de fluor provenant du FP10 l'angle atteint 109° . Pour des taux de fluor supérieurs, l'oléophobie ne semble augmenter que modérément. Pour 17,2 %m et 18,1 %m de fluor provenant du FP8 et du FP6 respectivement (lavage froid), l'angle de

contact est de 129° . Ceci permet de confirmer que pour des applications textiles un lavage chaud permet d'éliminer le gel présent sur le tissu tout en conservant l'oléophobie de ces tissus.

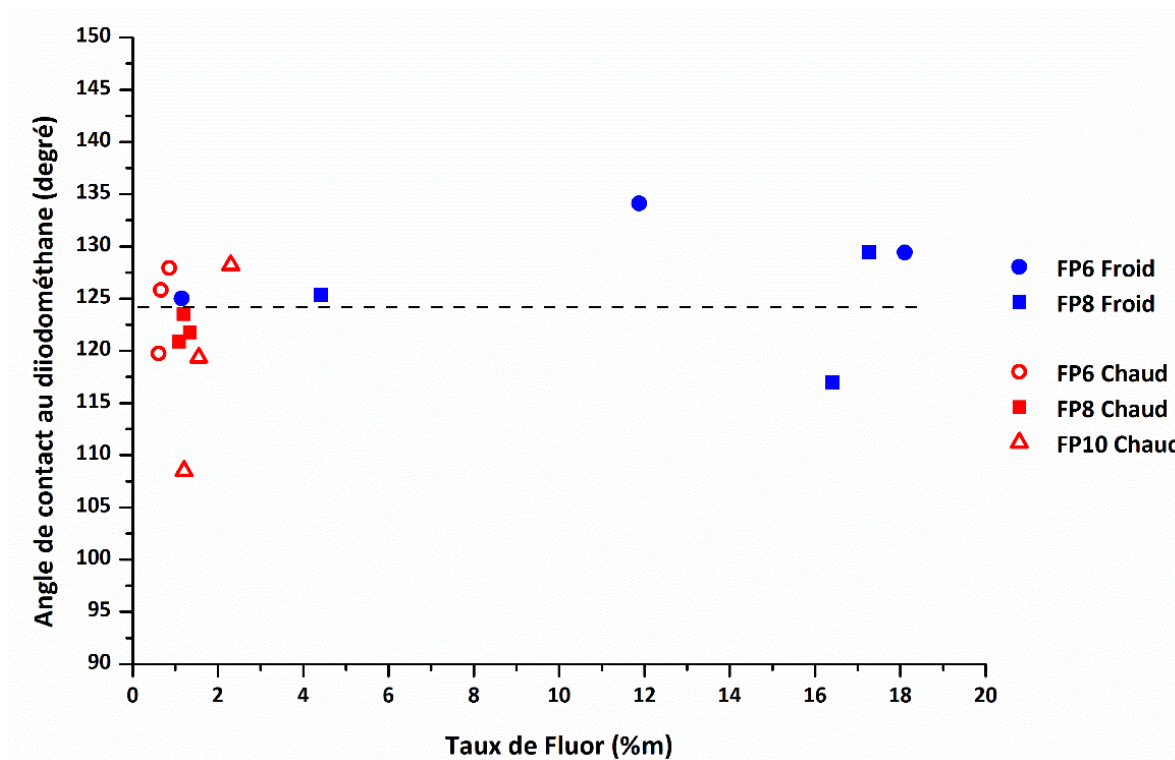


Figure VI.27. Angle de contact au diiodométhane du tissu de lin modifié aux molécules fluorophosphoniques et lavés à froid ou à chaud

VI.7. Conclusions

Afin de combiner l'hydrophobie, l'oléophobie et l'ignifugation des tissus de lin, plusieurs molécules et copolymères fluorés et phosphorés sont utilisés. Aucun produit n'a amélioré l'hydrophobie des tissus de lin.

Les acides fluorophosphoniques n'ont pas pénétré à cœur des fibres de lin par modification chimique dans les conditions sévères. Un gel visqueux se forme à la surface et entre les fibres. La quantité de gel est très importante et visible à l'œil nu. Lorsqu'un lavage à température ambiante est effectué le gel n'est pas éliminé et un lavage à 160 °C est nécessaire pour l'éliminer. Les tissus contenant le gel sont oléophobes et ininflammables. Cependant, lorsque le lavage chaud est effectué, le taux de phosphore diminue très fortement. Ainsi, les tissus deviennent combustibles avec une légère promotion du charbonnement, tandis que l'oléophobie reste relativement constante à des taux de fluor beaucoup moins importants.

Le poly(VDF-*co*-MAF DMP) ne s'est pas greffé sur le tissu de lin dans les conditions douces. Également, le MAF-DMP et le MAF-TBE ne se sont pas greffés par radiogreffage sur le tissu de lin à cause de la non-réactivité de ces molécules sous bombardement électronique à 50 kGy. Les propriétés oléophobes et ignifuges des tissus de lin ne sont pas donc améliorées.

L'incorporation du poly(VDF-*co*-VDMP) dans le tissu de lin par imprégnation améliore l'ignifugation sans modifier l'oléophobie des tissus de lin.

Conclusions Générales

Afin d'améliorer le comportement au feu des tissus de lin, trois procédés de modification ont été comparés. Le premier est basé sur une réaction de condensation de l'acide phosphonique avec les groupements phénoliques du lin (principalement la lignine). Le deuxième est basé sur la phosphorylation de la cellulose. Le troisième est basé sur le greffage par bombardement électronique qui dépend de la réactivité de la double liaison carbone-carbone sous le rayonnement ionisant. **Seuls le radiogreffage et la modification chimique dans les conditions sévères** (c'est-à-dire dans du DMF à 160 °C) permettent d'atteindre des **taux de phosphore supérieurs à 0,5 %m**. Ces procédés semblent être indépendants de la composition chimique de la fibre naturelle.

L'efficacité du procédé de modification chimique, dans les conditions douces, dépend fortement de la composition chimique de la fibre. Il convient mieux pour la modification des **fibres riches en lignine** par des molécules phosphoniques. Les fonctions acides phosphoniques possèdent une réactivité préférentielle avec les fonctions hydroxyles aromatiques de la lignine. Ainsi, après modification dans ces conditions, les fibres à faible teneur en lignine telles que le lin (3 %m) contiennent moins de phosphore que les fibres riches en lignine telles que le miscanthus (20 %m).

La modification chimique dans les conditions sévères permet de greffer des quantités importantes de phosphore sur les fibres riches en polysaccharides telles que le lin. Cependant, l'affinité de la molécule avec la fibre ainsi que le solvant utilisé sont des facteurs importants pour permettre une bonne diffusion de la molécule à cœur des fibres. Une bonne diffusion de la molécule conduit à une bonne accessibilité des molécules phosphoniques aux fonctions hydroxyles de la fibre, et donc augmente les possibilités de la phosphorylation des polysaccharides. La réactivité de la fonction phosphorée dans de telles conditions est importante aussi. Les molécules phosphiniques ne peuvent pas être greffées par ce procédé et des conditions chimiques plus sévères ne sont pas envisageables pour établir une liaison chimique forte avec les fibres. En effet, un tel procédé est considéré comme très dégradant pour les fibres naturelles.

Afin de mieux contrôler le procédé de radiogreffage, et mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui s'effectuent sous rayonnement ionisant, 6 monomères phosphorés ont été testés. Les étapes d'imprégnation, d'irradiation et de lavage ont été optimisées.

Pour l'étape **d'imprégnation**, il a été montré que la pénétration du monomère dans les fibres dépend du solvant utilisé, qui doit présenter une **bonne affinité** avec les fibres naturelles. La **diffusion du monomère** à l'aide du solvant **à cœur des fibres** permet de contrôler le taux de phosphore final dans les fibres. Il a été établi que l'eau est préférable comme solvant pour des raisons écologiques et industrielles. Le contrôle de la **concentration du monomère** en solution est indispensable pour le contrôle du taux de phosphore final dans le tissu. La **volatilité** du monomère (tel que le MVP) réduit la quantité de monomère disponible lors du greffage sous bombardement électronique. Autrement dit, si le monomère se volatilise simultanément avec l'évaporation du solvant lors du séchage (juste après imprégnation) le taux de phosphore final diminue.

Lors de **l'irradiation**, il a été montré qu'une **dose critique** permet de greffer suffisamment de monomères sans dégrader les fibres. Une dose de 20 kGy s'est avérée suffisante pour obtenir des taux satisfaisants de phosphore dans les tissus de lin modifiés. Il a été montré par ailleurs qu'une telle dose n'impacte que légèrement les propriétés mécaniques du tissu. La **réactivité du monomère** sous bombardement électronique est le facteur le plus important dans le procédé de radiogreffage. Deux phénomènes sont compétitifs lors de l'irradiation : le **greffage direct** sur les composants de la fibre (initiation via le lin) et l'**homopolymérisation** du monomère à l'intérieur des fibres qui n'est alors pas lié chimiquement à un de ses composants (auto-initiation). Les monomères contenant la double liaison méthacrylique se sont avérés être les plus efficaces en termes de taux de greffage. L'acide allyl phosphonique est beaucoup moins réactif même à de fortes doses d'irradiation. La fonction allylique ne semble pas être bien adaptée au radiogreffage car elle polymérise et réagit difficilement avec les radicaux formés sur le lin lors de l'irradiation. Les monomères acryliques et méthacryliques ont une forte tendance à homopolymériser au cœur de la fibre. L'acide vinyl phosphonique s'est révélé être un RF bien réactif.

Lors de l'étape de **lavage**, la **nature du solvant** permet de sélectionner les molécules et les macromolécules à éliminer. Le monomère et les polymères formés après irradiation doivent avoir une bonne solubilité dans le solvant de lavage pour assurer une bonne élimination des molécules non greffées, indésirables selon les applications. Pour des applications textiles, par exemple, un solvant qui **gonfle** les fibres (tel que l'eau) permet une bonne extraction des monomères et des polymères piégés à l'intérieur des fibres. Si ces fibres sont destinées comme renforts dans des applications composites, un solvant qui ne gonfle pas les fibres (tel que le THF) est adapté. Dans ce cas, le solvant extrait uniquement les monomères et les petites macromolécules non greffés sur les composants de la fibre. L'extraction de ces molécules est nécessaire afin d'éviter la volatilisation de ces molécules lors de la mise en œuvre du composite.

Nous concluons que le radiogreffage est plus convenable que les procédés chimiques, pour les fibres naturelles qui contiennent **un faible taux de lignine**. C'est un procédé rapide dont les étapes se font à température ambiante et dans des conditions très peu ou pas dégradantes aux fibres et faisceaux de fibres. Il est également adapté aux fibres naturelles riches en lignine.

Des **tissus autoextinguibles** sont obtenus seulement lorsque le taux de phosphore greffé est suffisamment élevé (supérieure à **0,5 – 1 %m**). Nous avons établi que la stabilité thermique et le comportement au feu des tissus de lin (taux de charbonnement et autoextinguibilité) dépendent principalement du taux de phosphore et de la stabilité thermique du retardateur de flamme. Un retardateur de flamme qui se décompose simultanément avec la fibre à modifier est donc à privilégier.

Des **tissus autoextinguibles et oléophobes** ont été obtenus par greffage chimique dans les conditions sévères de molécules fluorophosphoniques avec des chaînes fluorées à 6 ou 8 carbones. Après un lavage à température élevée, l'autoextinguibilité des tissus modifiés a été perdue mais l'oléophobie a été conservée. Avec des quantités très faibles de fluor (0,6 %m de fluor) provenant de chaînes fluorophosphoniques à C_6F_{13} , des propriétés oléophobes peuvent être obtenues sans améliorer l'hydrophobie.

Une corrélation a été établie entre les tests au feu et la microcalorimétrie de combustion pour l'ensemble des tissus modifiés par des molécules phosphoniques (Figure 1). Cette courbe permet d'évaluer l'inflammabilité des tissus de lin modifiés par des molécules phosphoniques à partir des coordonnées du point sur la courbe. La figure 1 montre que lorsque le taux de phosphore est supérieur à 0,5 %m avec une chaleur totale libérée inférieure à 5 kJ/g, on obtient des tissus de lin ignifugés (au sens du test au feu préliminaire).

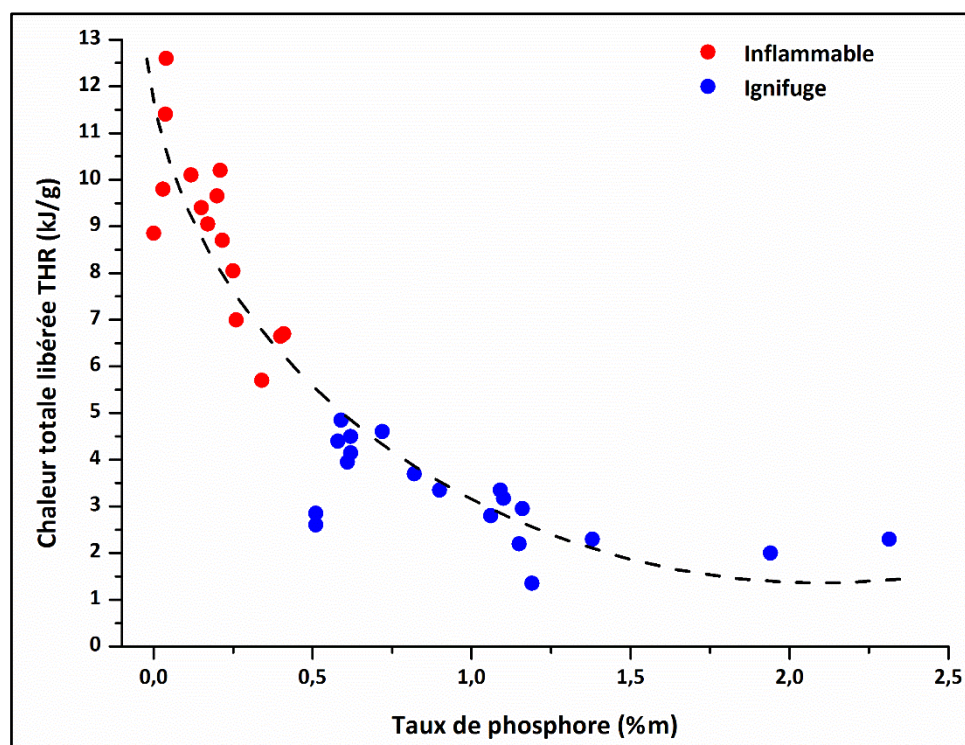


Figure 1. Chaleur totale libérée (par pyrolyse anaérobie – PCFC) et inflammabilité des tissus de lin en fonction du taux de phosphore.

Perspectives

Le radiogreffage s'est avéré être une méthode de modification des tissus de lin particulièrement adaptée parmi les procédés testés dans cette thèse. Une étude de durabilité des tissus modifiés par ce procédé est à envisager. La résistance de cette modification aux vieillissements hygroscopique et ultraviolet, et au lavage avec des détergents est à évaluer. On peut s'attendre à une bonne résistance au lavage, puisque le greffage s'établit via des liaisons non hydrolysables. Les propriétés mécaniques des tissus modifiés doivent être également testées. L'impact de tels traitements sur la santé et l'environnement est important avant toute valorisation à l'échelle industrielle. Des monomères fluorophosphoniques contenant une fonction méthacrylique dont le fluor est éloigné de la double liaison C=C sont à tester pour améliorer l'hydrophobie, l'oléophobie et l'ignifugation des tissus de lin par radiogreffage.

Le greffage chimique dans les conditions douces est convenable aux fibres riches en lignine. Les fibres de miscanthus modifiées par ce procédé sont destinées à être incorporées dans des composites. Ce procédé devrait pouvoir être utilisé avec toutes les fibres riches en lignine (tel que le bois, le bambou, etc.). L'accessibilité de la molécule à la lignine dans les différentes fibres devrait cependant être étudiée.

Des tissus multifonctionnels performants avec des propriétés ignifugeantes, hydrophobes, oléophobes, anti-bactériennes, et résistants aux UV peuvent être envisagés.

Références Bibliographiques

- [1] C. Baley, “Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites,” *Techniques de l'ingénieur*, no. am5130, pp. 1–17, 2013.
- [2] M. Bourgeois, “Fibres agrosourcées Fibres agrosourcées,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. N 2 520, pp. 1–11, 2011.
- [3] M. Zimniewska and M. Wladyka-Przybylak, “Natural Fibers for Composite Applications,” S. Rana and R. Figueiro, Eds. Singapore: Springer Singapore, 2016, pp. 171–204.
- [4] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, “Green composites: A review of adequate materials for automotive applications,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, no. 1, pp. 120–127, Jan. 2013.
- [5] J. H. Lora and W. G. Glasser, “Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Non renewable Materials,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, no. 1/2, pp. 39–48, 2002.
- [6] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, Feb. 2007.
- [7] A. K. Bledzki and J. Gassan, “Composites reinforced with cellulose based fibres,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, pp. 221–274, 1999.
- [8] M. JOHN and S. THOMAS, “Biofibres and biocomposites,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008.
- [9] J. Bayer, L. A. Granda, J. A. Méndez, M. A. Pèlach, F. Vilaseca, and P. Mutjé, “Cellulose polymer composites (WPC),” *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, pp. 115–139, 2016.
- [10] R. M. Kozłowski, M. Mackiewicz-Talarczyk, and J. Barriga-Bedoya, “Natural Fibers Production, Processing, and Application: Inventory and Future Prospects,” in

- Contemporary Science of Polymeric Materials*, vol. 1061, American Chemical Society, 2010, pp. 3–41.
- [11] J. S. Han and J. S. Rowell, “Chemical Composition of Fibers,” in *Paper and composite from agro-based resources*, vol. 283, 2008, pp. 83–134.
- [12] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, “Fundamentals and analytical methods,” *Comprehensive cellulose chemistry*, vol. 1, p. 236, 1998.
- [13] R. M. Rowell, J. S. Han, and J. S. Rowell, “Characterization and factors effecting fiber properties,” *Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.*, pp. 115–134, 2000.
- [14] T. H. Mokhothu and M. J. John, “Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 131, pp. 337–354, 2015.
- [15] R. C. PETTERSEN, “The Chemical Composition of Wood,” pp. 57–126, 1984.
- [16] M. C. Jarvis, “Structure and properties of pectin gels in plant-cell walls,” *Plant Cell and Environment*, vol. 7, pp. 153–164, 1984.
- [17] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, “Building flax fibres: More than one brick in the walls,” *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, 2003.
- [18] C. Baley, Y. Grohens, G. Levesque, F. Busnel, C. Pomel, and O. Sire, “Influence des traitements chimiques sur les propriétés interfaciales et l’adhérence du système fibre de lin-résine polyester,” *Matériaux*, pp. 1–4, 2002.
- [19] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, and J.-M. M. Lopez-Cuesta, “Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 107, pp. 323–331, 2014.
- [20] R. M. Kozasowski, M. Mackiewicz-Talarczyk, and A. M. Allam, “Bast fibres: flax,” in

- Handbook of Natural Fibres*, Elsevier, 2012, pp. 56–113.
- [21] H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, “Lignin Structure, Properties, and Applications,” in *Biopolymers : Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites*, vol. 232, no. 1, 2009, pp. 1–63.
- [22] A. Ayoub, R. A. Venditti, H. Jameel, and H. M. Chang, “Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 1, pp. 1–10, 2014.
- [23] R. Kozłowski and M. Władyska-Przybylak, “Natural Fibers, Plastics and Composites,” *Frederick t. Wallenberger, Norman weston*. Kluwer Academic, pp. 249–257, 2004.
- [24] E. M. Hodgson *et al.*, “Variation in Miscanthus chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals,” *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3411–3418, 2011.
- [25] N. Brosse, R. El Hage, P. Sannigrahi, and A. Ragauskas, “Dilute sulphuric acid and ethanol organosolv pretreatment of miscanthus x giganteus,” *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44 (1-3), pp. 71–78, 2010.
- [26] R. El Hage, N. Brosse, P. Sannigrahi, and A. Ragauskas, “Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 997–1003, 2010.
- [27] R. El Hage, L. Chrusciel, L. Desharnais, and N. Brosse, “Effect of autohydrolysis of Miscanthus x giganteus on lignin structure and organosolv delignification,” *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 23, pp. 9321–9329, 2010.
- [28] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010,” *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.
- [29] S. Sampaio, D. Bishop, and J. Shen, “Physical and chemical properties of flax fibres

- from stand-retted crops desiccated at different stages of maturity,” *Industrial Crops and Products*, vol. 21, no. 3, pp. 275–284, 2005.
- [30] W. Konczewicz and R. Kozłowski, “Application of osmotic pressure for evaluation of quality and quantity of fiber in flax and hemp,” in *Textiles for Sustainable Development*, Nova Science Publishers New York, 2007, pp. 95–102.
- [31] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink, and A. Bohn, “Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005.
- [32] N. Le Moigne, R. Sonnier, R. El Hage, and S. Rouif, “Radiation-induced modifications in natural fibres and their biocomposites: Opportunities for controlled physico-chemical modification pathways?,” *Industrial Crops and Products*, vol. 109, no. August, pp. 199–213, 2017.
- [33] E. Sjostrom, “The structure of wood.,” *Wood chemistry: fundamentals and applications.*, pp. 1–20, 1981.
- [34] R. El, P. Sannigrahi, and A. Ragauskas, “Biofuels and biomaterials from *Miscanthus x Giganteus*,” p. 2013, 2013.
- [35] K. Sever, S. Erden, H. A. Gülec, Y. Seki, and M. Sarikanat, “Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 129, no. 1–2, pp. 275–280, Sep. 2011.
- [36] J. Jang and H. Yang, “The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites,” *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 9, pp. 2297–2303, May 2000.
- [37] S. E. Ražić, R. Čunko, L. Bautista, and V. Bukošek, “Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties,” *Procedia Engineering*, vol. 200, pp. 333–340, 2017.

- [38] M. Ragoubi, D. Bienaimé, S. Molina, B. George, and A. Merlin, "Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof," *Industrial Crops and Products*, vol. 31, no. 2, pp. 344–349, Mar. 2010.
- [39] J. Gassan, "Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 15, pp. 2857–2863, Nov. 2000.
- [40] F. Ferrero, M. Periolatto, and S. Ferrario, "Sustainable antimicrobial finishing of cotton fabrics by chitosan UV-grafting: from laboratory experiments to semi industrial scale-up," *Journal of Cleaner Production*, vol. 96, pp. 244–252, Jun. 2015.
- [41] S. Torres-Giner, N. Montanes, O. Fenollar, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation," *Materials and Design*, vol. 108, pp. 648–658, 2016.
- [42] A. Fillat, O. Gallardo, T. Vidal, F. I. J. Pastor, P. Díaz, and M. B. Roncero, "Enzymatic grafting of natural phenols to flax fibres: Development of antimicrobial properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 1, pp. 146–152, 2012.
- [43] T. Kudanga, E. N. Prasetyo, J. Sipilä, G. S. Nyanhongo, and G. M. Guebitz, "Enzymatic grafting of functional molecules to the lignin model dibenzodioxocin and lignocellulose material," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 46, no. 3–4, pp. 272–280, 2010.
- [44] M. Schroeder, N. Aichernig, G. M. Guebitz, and V. Kokol, "Enzymatic coating of lignocellulosic surfaces with polyphenols," *Biotechnology Journal*, vol. 2, no. 3, pp. 334–341, 2007.
- [45] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, no. 12, pp. 2222–2234, 2002.
- [46] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, "Chemical treatments on plant-

- based natural fibre reinforced polymer composites: An overview,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, Oct. 2012.
- [47] M. J. John and R. D. Anandjiwala, “Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites,” *Polymer Composites*, vol. 29, no. 2, pp. 187–207, Feb. 2008.
- [48] L. Y. Mwaikambo, N. Tucker, and A. J. Clark, “Mechanical properties of hemp-fibre-reinforced euphorbia composites,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, no. 9, pp. 993–1000, 2007.
- [49] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, and N. R. Bose, “Effect of alkali treated jute fibers on composite properties,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, no. 2, p. 129, 2001.
- [50] P. V. Joseph *et al.*, “The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 3, pp. 253–266, 2003.
- [51] B. Wang, S. Panigrahi, L. Tabil, and W. Crerar, “Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 26, no. 5, pp. 447–463, 2007.
- [52] A. Roy, S. Chakraborty, S. P. Kundu, R. K. Basak, S. Basu Majumder, and B. Adhikari, “Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model,” *Bioresource Technology*, vol. 107, pp. 222–228, Mar. 2012.
- [53] G. Kalaprasad *et al.*, “Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites,” *Polymer International*, vol. 53, no. 11, pp. 1624–1638, 2004.
- [54] S. A. Paul, K. Joseph, G. D. G. Mathew, L. A. Pothan, and S. Thomas, “Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene

- fiber and short banana fiber,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1380–1387, 2010.
- [55] C. H. Xue, S. T. Jia, J. Zhang, and L. Q. Tian, “Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4593–4598, 2009.
- [56] C. H. Xue, S. T. Jia, H. Z. Chen, and M. Wang, “Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 3, 2008.
- [57] S. A. Paul, C. Oommen, K. Joseph, G. Mathew, and S. Thomas, “The role of interface modification on thermal degradation and crystallization behavior of composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber,” *Polymer Composites*, vol. 16, no. 2, p. NA-NA, 2009.
- [58] S. Al-assaf, X. Coqueret, K. Zaman, H. Mohd, M. Sen, and P. Ulanski, *The Radiation Chemistry of Polysaccharides*. 2016.
- [59] S. Rouif, “Modifications physico-chimiques des polymères par ionisation,” *Matériaux / Plastiques et composites*, vol. 2, no. AM3039, pp. 1–14, 2008.
- [60] B. V.- Defoort *et al.*, “POLYMERISATION SOUS RAYONNEMENT IONISANT D ’ UNE RESINE ACRYLIQUE POUR MATERIAUX COMPOSITES : Etude cinétique et Modélisation .,” UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, 1999.
- [61] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier, “Cellulose modification by polymer grafting: a review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, pp. 2046–2064, 2009.
- [62] N. H. Mohamed, M. Tamada, Y. Ueki, and N. Seko, “Effect of partial delignification of kenaf bast fibers for radiation graft copolymerization,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 4, pp. 2891–2895, Feb. 2013.

- [63] J. Sharif, S. F. Mohamad, N. A. Fatimah Othman, N. A. Bakaruddin, H. N. Osman, and O. Güven, "Graft copolymerization of glycidyl methacrylate onto delignified kenaf fibers through pre-irradiation technique," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 91, pp. 125–131, 2013.
- [64] N. Benke, E. Takács, L. Wojnárovits, and J. Borsa, "Pre-irradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, no. 8–9, pp. 1355–1359, 2007.
- [65] E. Takács, H. Mirzadeh, L. Wojnárovits, J. Borsa, M. Mirzataheri, and N. Benke, "Comparison of simultaneous and pre-irradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton-cellulose," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 265, no. 1, pp. 217–220, 2007.
- [66] L. Jianqin, Z. Maolin, and H. Hongfei, "Pre-irradiation grafting of temperature sensitive hydrogel on cotton cellulose fabric," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 55–59, 1999.
- [67] F. Khan, "Characterization of Methyl Methacrylate Grafting onto Preirradiated Biodegradable Lignocellulose Fiber by γ -Radiation," *Macromolecular Bioscience*, vol. 5, no. 1, pp. 78–89, Jan. 2005.
- [68] I. Kaur, R. Kumar, and N. Sharma, "A comparative study on the graft copolymerization of acrylic acid onto rayon fibre by a ceric ion redox system and a γ -radiation method," *Carbohydrate Research*, vol. 345, no. 15, pp. 2164–2173, 2010.
- [69] Y. Kodama, M. Barsbay, and O. Güven, "Radiation-induced and RAFT-mediated grafting of poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) from cellulose surfaces," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 94, pp. 98–104, 2014.
- [70] R. Sonnier, B. Otazaghine, A. Viretto, G. Apolinario, and P. Ienny, "Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds," *European Polymer Journal*, vol. 68, pp. 313–325, Jul. 2015.

- [71] G. Desmet, E. Takács, L. Wojnárovits, and J. Borsa, "Cellulose functionalization via high-energy irradiation-initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, no. 12, pp. 1358–1362, 2011.
- [72] E. Takacs, L. Wojnarovits, J. Borsa, C. Foldvary, P. Hargittai, and O. Zold, "Effect of g-irradiation on cotton-cellulose," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 55, pp. 663–666, 1999.
- [73] J. Bouchard, M. Méthot, and B. Jordan, "The effects of ionizing radiation on the cellulose of woodfree paper," *Cellulose*, vol. 13, no. 5, pp. 601–610, 2006.
- [74] Y. H. Han, S. O. Han, D. Cho, and H.-I. Kim, "Kenaf/polypropylene biocomposites: effects of electron beam irradiation and alkali treatment on kenaf natural fibers," *Composite Interfaces*, vol. 14, no. 5–6, pp. 559–578, 2007.
- [75] J. Arthur J.C., "Reactions Induced by High-Energy Radiation," *Cellulose and Cellulose Derivatives*, pp. 937–975, 1971.
- [76] E. Iller, A. Kukiela, H. Stupińska, and W. Mikolajczyk, "Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 63, no. 3–6, pp. 253–257, 2002.
- [77] L. Chirila, A. Popescu, M. Cutrubinis, I. Stanculescu, and V. I. Moise, "The influence of gamma irradiation on natural dyeing properties of cotton and flax fabrics," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 145, no. December 2017, pp. 97–103, 2018.
- [78] D. Şolpan, M. Torun, and O. Güven, "Comparison of pre-irradiation and mutual grafting of 2-chloroacrylonitrile on cellulose by gamma-irradiation," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, no. 3, pp. 250–254, 2010.
- [79] A. C. Fernandez-Pello and T. Hirano, "Controlling mechanisms of flame spread," *Combustion Science and Technology*, vol. 32, no. 1–4, pp. 1–31, 1983.
- [80] A. R. Horrocks, "An Introduction to the Burning Behaviour of Cellulosic Fibres,"

- Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 99, no. 7–8, pp. 191–197, 1983.
- [81] N. P. G. Suardana, M. S. Ku, and J. K. Lim, “Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites,” *Materials & Design*, vol. 32, no. 4, pp. 1990–1999, Apr. 2011.
- [82] S. Gaan and G. Sun, “Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, no. 2, pp. 371–377, Mar. 2007.
- [83] M. E. Mngomezulu, M. J. John, V. Jacobs, and A. S. Luyt, “Review on flammability of biofibres and biocomposites,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 111, pp. 149–182, 2014.
- [84] S. Chapple and R. Anandjiwala, “Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 871–893, Nov. 2010.
- [85] R. Sonnier, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta, “CHAPTER 12. Flame Retardancy of Phosphorus-Containing Polymers,” in *Phosphorus-based polymers. From synthesis to applications*, ed. S. Monge and G. David, Cambridge, no. 11, 2014, pp. 252–270.
- [86] B. Schartel, “Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?,” *Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 4710–4745, 2010.
- [87] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. M. Lopez-Cuesta, and P. Dubois, “New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, no. 3, pp. 100–125, Jan. 2009.
- [88] S. Y. Lu and I. Hamerton, “Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 27, no. 8, pp. 1661–1712, 2002.

- [89] G. L. Nelson, "The future of fire retarded materials: applications and regulations," *FRCA fall*, pp. 9–12, 1994.
- [90] J. P. Seiler, "Pentachlorophenol," *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, vol. 257, no. 1, pp. 27–47, 1991.
- [91] P. O. P. R. Committee, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants," 2013.
- [92] E. D. Weil and S. V. Levchik, *Flame Retardants for Plastics and Textiles*. 2009.
- [93] V. Babushok and W. Tsang, "Inhibitor rankings for alkane combustion," *Combustion and Flame*, vol. 123, no. 4, pp. 488–506, 2000.
- [94] J. W. Hastie, "Mass spectrometric studies of flame inhibition: Analysis of antimony trihalides in flames," *Combustion and Flame*, vol. 21, no. 1, pp. 49–54, 1973.
- [95] J. W. Hastie, "Molecular basis of flame inhibition," *Journal of Research*, vol. 77, pp. 733–754, 1973.
- [96] J. W. Hastie, "Treasure of the Past VIII: Molecular Basis of Flame Inhibition," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 106, no. 4, pp. 731–752, Aug. 2001.
- [97] A. Granzow, "Flame retardation by phosphorus compounds," *Accounts of Chemical Research*, vol. 11, no. 5, pp. 177–183, May 1978.
- [98] L. Tibiletti, L. Ferry, C. Longuet, A. Mas, J.-J. Robin, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Thermal degradation and fire behavior of thermoset resins modified with phosphorus containing styrene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 12, pp. 2602–2610, Dec. 2012.
- [99] D. Price *et al.*, "Thermal behavior of covalently bonded phosphonate flame-retarded poly(methyl methacrylate) systems," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, no. 6, pp. 710–723, Jun. 2008.

- [100] P. M. Hergenrother *et al.*, “Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus,” *Polymer*, vol. 46, no. 14, pp. 5012–5024, 2005.
- [101] J. Canadell, B. J. Hunt, A. G. Cook, A. Mantecón, and V. Cádiz, “Phosphorylated copolymers containing pendant, crosslinkable spiro orthoester moieties,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, no. 23, pp. 6728–6737, 2006.
- [102] J. R. Ebdon *et al.*, “Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: Initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, no. 3, pp. 267–277, 2000.
- [103] K. Opwis, A. Wego, T. Bahners, and E. Schollmeyer, “Permanent flame retardant finishing of textile materials by a photochemical immobilization of vinyl phosphonic acid,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 3, pp. 393–395, Mar. 2011.
- [104] M. Parvinzadeh Gashti and A. Almasian, “UV radiation induced flame retardant cellulose fiber by using polyvinylphosphonic acid/carbon nanotube composite coating,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, no. 1, pp. 282–289, Feb. 2013.
- [105] S. Liodakis, I. K. Fetsis, and I. P. Agiovlasis, “The fire-retarding effect of inorganic phosphorus compounds on the combustion of cellulosic materials,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 98, no. 1, pp. 285–291, Oct. 2009.
- [106] A. R. Horrocks and S. Zhang, “Enhancing polymer char formation by reaction with phosphorylated polyols . 1 . Cellulose,” *Polymer*, vol. 42, pp. 8025–8033, 2001.
- [107] G. Dorez, B. Otazaghine, A. Taguet, L. Ferry, and J. M. Lopez-Cuesta, “Use of Py-GC/MS and PCFC to characterize the surface modification of flax fibres,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, pp. 122–130, 2014.
- [108] M. Teixeira *et al.*, “Radiation-grafting of flame retardants on flax fabrics – A comparison between different flame retardant structures,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 145, no. June 2017, pp. 135–142, 2018.

- [109] R. Mahjoub, J. M. Yatim, A. R. Mohd Sam, and S. H. Hashemi, "Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications," *Construction and Building Materials*, vol. 55, pp. 103–113, Mar. 2014.
- [110] S. Li, H. Xie, S. Zhang, and X. Wang, "Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose," *Chemical Communications*, vol. 1, no. 46, p. 4857, 2007.
- [111] S. S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima, "Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf," *Molecules*, vol. 19, no. 4, pp. 4256–4283, 2014.
- [112] A. W. Adamson and A. P. Gast, "Physical chemistry of surfaces," 1967.
- [113] A. Tuteja *et al.*, "Designing Superoleophobic Surfaces," *Science*, vol. 318, no. 5856, pp. 1618–1622, Dec. 2007.
- [114] M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, and L. Jiang, "Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 665–669, 2009.
- [115] Q. Cheng, M. Li, Y. Zheng, B. Su, S. Wang, and L. Jiang, "Janus interface materials: superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf," *Soft Matter*, vol. 7, no. 13, p. 5948, 2011.
- [116] K. S. Kumar, "Fluorinated organic chemicals: a review," *Research Journal Of Chemistry And Environment*, vol. 9, no. 3, pp. 50–79, 2005.
- [117] T. Darmanin and F. Guittard, "Superoleophobic surfaces with short fluorinated chains?," *Soft Matter*, vol. 9, no. 25, p. 5982, 2013.
- [118] J. Q. Huang, W. D. Meng, and F. L. Qing, "Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, no. 12, pp. 1469–1477, 2007.

- [119] H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin De Givenchy, and F. Guittard, "Influence of intrinsic oleophobicity and surface structuration on the superoleophobic properties of PEDOP films bearing two fluorinated tails," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 8, pp. 2896–2903, 2013.
- [120] N. Kudo and Y. Kawashima, "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *The Journal of toxicological sciences*, vol. 28, no. 2, pp. 49–57, 2003.
- [121] J. P. Giesy and K. Kannan, "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environmental science & technology*, vol. 35, no. 7, pp. 1339–1342, 2001.
- [122] M. Houde, J. W. Martin, R. J. Letcher, K. R. Solomon, and D. C. G. Muir, "Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review," *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 11, pp. 3463–3473, 2006.
- [123] C. E. Müller *et al.*, "Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: lichen–caribou–wolf," *Environmental science & technology*, vol. 45, no. 20, pp. 8665–8673, 2011.
- [124] J. M. Conder, R. A. Hoke, W. de Wolf, M. H. Russell, and R. C. Buck, "Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 4, pp. 995–1003, 2008.
- [125] F. Ferrero and M. Periolatto, "Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel," *Applied Surface Science*, vol. 275, pp. 201–207, 2013.
- [126] P. Pi *et al.*, "A facile one-step fabrication of robust superhydrophobic/superoleophilic cotton fabric using a crosslinkable POSS-containing fluorinated copolymer," *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, pp. 522–529, 2016.
- [127] W. Tang, Y. Huang, W. Meng, and F. L. Qing, "Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating

- materials,” *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 3, pp. 506–518, 2010.
- [128] H. Miao, F. Bao, L. Cheng, and W. Shi, “Cotton fabric modification for imparting high water and oil repellency using perfluoroalkyl phosphate acrylate via γ -ray-induced grafting,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, no. 7, pp. 786–790, 2010.
- [129] T. A. of the P. and P. I. (TAPPI), “T-264 om-97, Preparation of wood for chemical analysis,” 2007.
- [130] O. Theander, “Chemical analysis of lignocellulose materials,” *Animal Feed Science and Technology*, vol. 32, no. 1–3, pp. 35–44, 1991.
- [131] R. E. Lyon and R. N. Walters, “Pyrolysis combustion flow calorimetry,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, no. 1, pp. 27–46, 2004.
- [132] C. Huggett, “Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements,” *Fire and Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 61–65, 1980.
- [133] B. Scharstel, M. Bartholmai, and U. Knoll, “Some comments on the use of cone calorimeter data,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, no. 3, pp. 540–547, 2005.
- [134] N. Hernandez, R. Sonnier, and S. Giraud, “Influence of grammage on heat release rate of polypropylene fabrics,” *Journal of Fire Sciences*, vol. 36, no. 1, pp. 30–46, 2018.
- [135] A. Ghoozati and J. Mohammadi-Rovshandeh, “Modelling of pulp properties during delignification on non-wood materials by DMF,” *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 45, no. 5, p. 361, 2011.
- [136] F. Yao, Q. Wu, and D. Zhou, “Thermal decomposition of natural fibers: Global kinetic modeling with nonisothermal thermogravimetric analysis,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, no. 2, pp. 834–842, Oct. 2009.

- [137] B. Scharrel and T. R. Hull, "Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data," *Fire and Materials*, vol. 31, no. 5, pp. 327–354, Aug. 2007.
- [138] R. Sonnier *et al.*, "Studying the thermo-oxidative stability of chars using pyrolysis-combustion flow calorimetry," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 340–348, 2016.
- [139] S. Bebe, "Estimation of Free Radical Polymerization Rate Coefficients Using Computational Chemistry," Queen's University, 2008.
- [140] G. David, C. Negrell-guirao, I. Charles, G. Icgm, and E. Inge, "Phosphorus-Containing Vinyl or Allyl Monomers," no. 11, pp. 35–50, 2014.
- [141] D. M. Smith and R. Y. Mixer, "The effects of lignin on the degradation of wood by gamma irradiation," *Radiation research*, vol. 11, no. 6, pp. 776–780, 1959.
- [142] V. Melina, "Smoke Point of Oils," 2012.
- [143] B. Prieur *et al.*, "Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 127, pp. 32–43, 2016.
- [144] B. Prieur *et al.*, "Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition," *RSC Advances*, vol. 7, no. 27, pp. 16866–16877, 2017.
- [145] C. H. Kindle, "Heat of Combustion of Solvents Used in Nuclear Facilities," 1974.
- [146] M. E. Jacox, "Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules: Supplement 1," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, no. 6, pp. 1387–1546, 1990.
- [147] G. Bolio *et al.*, "Chemical Science Review and Letters Extraction and Characterization of Cellulose from Agroindustrial Waste of Pineapple (Ananas comosus L. Merrill) Crowns *Correspondence," vol. 2016, 2016.

Abstract

Many natural fibers have been used for a long time in textile industry as cotton and flax. Moreover, natural fibers are getting more importance in composites industry as a substitute for glass, carbon, or aramid fibers. However, they must be modified to overcome some disadvantages such as flammability, hydrophilicity and oleophilicity. In this work, phosphorus and fluoro-phosphorus flame retardants were grafted by e-beam radiation and chemical modification on flax fabrics to improve their flame retardancy, hydrophobicity and oleophobicity. The effect of chemical composition on grafting were also evaluated using miscanthus fibers in comparison to flax fabrics. The reactivity of the double bond $C=C$ of the P-monomers was studied to control the grafting yield of various FRs. Radiation grafting steps were studied and controlled carefully. Grafting efficiency was assessed by X-ray fluorescence and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) / Scanning Electron Microscopy (SEM). Proton nuclear magnetic resonance was used to analyze the effect of irradiation on different monomers. Fire behavior of the modified fabrics was studied using thermogravimetric analysis, pyrolysis combustion flow calorimetry, cone calorimetry and a preliminary fire test. Flame retardant and oleophobic fabrics were successfully developed.

Keywords: Flame retardancy, Flax, miscanthus, Phosphorus, Chemical modification, E-beam irradiation.

Résumé

Les fibres naturelles telles que le coton et le lin sont utilisées depuis longtemps dans l'industrie textile. De plus, elles prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie des composites comme substituts des fibres de verre, de carbone ou d'aramide. Cependant, les fibres naturelles doivent être modifiées pour surmonter certains inconvénients tels que l'inflammabilité, l'hydrophilie et l'oléophilie. Dans ce travail, les retardateurs de flamme (RF) phosphorés et fluoro-phosphorés ont été greffés par bombardement électronique et par modification chimique sur des tissus de lin afin d'améliorer leur comportement au feu, l'hydrophobicité et l'oléophobicité. L'effet de la composition chimique sur le greffage a été également évalué en utilisant des fibres de miscanthus comparativement aux tissus de lin. La réactivité de la double liaison $C = C$ des monomères phosphorés a été étudiée pour contrôler l'efficacité de greffage de différents RF. Les étapes du radiogreffage sont étudiées et contrôlées. L'efficacité de greffage a été évaluée par fluorescence X et analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS) / microscopie électronique à balayage (SEM). La résonance magnétique nucléaire du proton a été utilisée pour analyser l'effet de l'irradiation sur les différents monomères. Le comportement au feu des tissus modifiés a été étudié en utilisant l'analyse thermogravimétrique, la microcalorimétrie de combustion, cône calorimètre et un test au feu préliminaire. Des tissus ignifuges et oléophobes ont été développés avec succès.

Mots clés : Ignifugation, lin, miscanthus, phosphore, modification chimique, radiogreffage.