

# Développement de matériaux à base de fibres naturelles pour des applications dans le bâtiment

par

Mohamed Ameur ARFAOUI

THÈSE PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DU  
DOCTORAT EN GÉNIE  
Ph. D.

MONTREAL, LE 21 FÉVRIER 2017

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Mohamed Ameur Arfaoui, 2017

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

## **PRÉSENTATION DU JURY**

THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme Martine Dubé, directrice de thèse  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, codirecteur de thèse  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Patricia Dolez, codirectrice de thèse  
Groupe CTT

M. Simon Joncas, président du jury  
Département de génie de la production automatisée à l'École de technologie supérieure

M. Vladimir Brailovski, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Armand Soldera, membre du jury externe indépendant  
Département de chimie à l'Université de Sherbrooke

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY

LE 19 JANVIER 2017

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE





## **REMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, M. Simon Joncas, M. Vladimir Brailovski et M. Armand Soldera d'avoir accepté d'évaluer ma thèse.

Mes sincères remerciements vont à ma directrice de thèse, Mme Martine Dubé, pour son aide, ses conseils : sans elle, ce travail n'aurait pas pu être achevé.

Je désire également témoigner de ma grande reconnaissance à Mme Patricia Dolez, ma codirectrice de thèse, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse, mais aussi pour son soutien, son accompagnement et son expertise scientifique.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à M. Éric David, mon codirecteur de thèse, pour son expérience qu'il a pu m'apporter tout au long de ce travail, ainsi que pour sa grande disponibilité à mon égard.

J'adresse aussi mes remerciements aux employés du Groupe CTT pour leur accueil, leur aide et les conditions de travail privilégiées.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et encouragement tout au long de cette thèse.



# **DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX À BASE DE FIBRES NATURELLES POUR DES APPLICATIONS DANS LE BÂTIMENT**

Mohamed Ameer ARFAOUI

## **RÉSUMÉ**

La fibre de jute recyclé est proposée pour produire une structure textile de renfort pour les matériaux composites pour application dans le bâtiment en combinaison avec une matrice polymère. Cette fibre est issue de la biomasse. Elle est donc hydrophile et ne résiste pas aux attaques fongiques. Ceci limite son utilisation pour la mise en œuvre de matériaux durables, tels que ceux faits avec des fibres synthétiques. Des traitements de surface ont donc été développés pour améliorer le caractère hydrophobe de la fibre de jute. Des efforts ont également porté sur l'amélioration de sa tenue au feu.

Dans le but de conserver l'aspect vert du non-tissé de jute, le choix a porté sur des traitements non toxiques. Ces traitements incluent l'utilisation d'acides gras, de nanoparticules de ZnO et de TiO<sub>2</sub> et de retardateurs au feu à base de phosphore et d'azote. L'évaluation de ces traitements a été réalisée par la mesure du TR (temps à partir duquel une goutte d'eau change de forme) et du WCA (angle de contact formé par une goutte d'eau déposée sur le textile) pour le traitement hydrophobe, et par un test d'inflammabilité pour le traitement ignifuge.

Le traitement direct aux acides gras a légèrement amélioré l'hydrophobicité du non-tissé indépendamment du mode de thermoliage employé. Le degré d'hydrophobicité obtenu à l'issue d'une étude d'optimisation par plans d'expériences était comparable à celui du non-tissé synthétique de référence en termes de WCA, mais restait largement inférieur en termes de TR.

Trois procédés ont été expérimentés pour créer une rugosité nanométrique à base de ZnO sur la surface de la fibre de jute et augmenter son hydrophobicité après traitement aux acides gras. Un procédé implique la synthèse des particules de ZnO avec un liant. Un deuxième requiert une étape de germination et de croissance appliquée par sonication. Le troisième est un procédé hydrothermal. Les paramètres géométriques des nanotiges de ZnO, formées par le procédé hydrothermal, ont été déterminés à l'aide d'un modèle basé sur les données fournies par la TGA, le MEB et le MCBL.

Alternativement, la synthèse de particules de TiO<sub>2</sub> sur la surface des fibres de jute a été réalisée par voie sol-gel selon deux techniques. La première technique ne comporte qu'une seule étape. La deuxième comporte deux étapes et requiert l'utilisation d'acide. Le revêtement du non-tissé du jute par le TiO<sub>2</sub> a permis d'augmenter son affinité pour les acides gras. Ceci s'est traduit par une élévation de son hydrophobicité en termes de TR. Une analyse a été faite du comportement du non-tissé du jute lors du vieillissement thermique et aux UV.

## VIII

L'ajout de 4% de  $\text{TiO}_2$  dans une solution du MDPA appliquée avant le traitement hydrophobe au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  a rendu le non-tissé du jute ignifuge et moyennement hydrophobe. Une réduction d'environ 50% des performances mécaniques a été observée.

Ces travaux ont permis le développement d'une série de traitements hydrophobes et/ou ignifuges pour des non-tissés à base de fibre de jute recyclée. Ils offrent un éventail de choix disponibles selon les exigences des applications.

**Mots clés :** Fibres naturelles, traitement hydrophobe, traitement ignifuge, nanoparticules, acides gras

## **DEVELOPMENT OF NATURAL FIBRE-BASED MATERIALS FOR BUILDING APPLICATIONS**

Mohamed Ameer ARFAOUI

### **ABSTRACT**

Recycled jute fiber is proposed for the purpose of manufacturing textile reinforcements for composite materials for building applications in combination with a polymer matrix. This fiber is biomass-based. It is hydrophilic and does not resist fungal attack. This limits its use in durable products, such as those made with synthetic fibers. Surface treatments were thus developed to improve the hydrophobicity of the jute fibers. Work also involved improving its fire resistance.

In order to preserve the green aspect of the jute nonwoven, the choice focused on non-toxic treatments. These treatments include the use of fatty acids, ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles, and fire retardants based on phosphorus and nitrogen compounds. The assessment of these fiber surface treatments was carried out by measuring the TR (time at which a drop of water changes shape) and WCA (contact angle formed by a drop of water deposited on the textile surface) for the hydrophobic treatment, and a flammability test for the fire retardant treatment. The impact of these treatments on the thermal, mechanical, and morphological properties of the jute fiber and nonwoven has also been studied.

Direct treatment with fatty acids slightly improved the nonwoven hydrophobicity, independently of the thermal bonding mode used. The hydrophobicity reached after an optimization was conducted using experimental designs, was comparable to that of the reference synthetic nonwoven in terms of WCA, but remained significantly lower in terms of TR.

Three methods have been investigated to create a ZnO-based nanoscale roughness on the jute fiber surface in order to increase its hydrophobicity after treatment with the fatty acid. The first method involves the synthesis of ZnO particles with a binder. The second one comprises a seeding step and a growth step which is applied by sonication. The third method is a hydrothermal process. The geometric parameters of the ZnO nanorods formed by the hydrothermal process were determined using a model based on the data provided by the TGA, MEB, and MCBL.

As an alternative strategy, the synthesis of TiO<sub>2</sub> particles on the jute fiber surface was carried out by a sol-gel process according to two techniques. The first technique involves only one step. The second comprises two steps and requires the use of an acid. The coating of the jute nonwoven with TiO<sub>2</sub> particles increased its affinity for fatty acids; its hydrophobicity was also improved in terms of TR. The time treatment was drastically reduced by the use of a padder without negatively affecting the nonwoven performance. An analysis of the jute nonwoven behaviour was also made as a result of heat and UV aging.

The addition of 4% of  $\text{TiO}_2$  in a MDPA solution applied before the hydrophobic treatment with  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  made the jute nonwoven fire retardant and moderately hydrophobic. A reduction of about 50% in mechanical performance was observed.

This work allowed the development of a series of hydrophobic and/or flame retardant treatment for recycled jute nonwovens. They offer a portfolio of choices depending the application requirements

**Keywords:** Natural fibers, hydrophobic treatment, nanoparticles, fatty acids, fire retardant

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	5
1.1 Les fibres naturelles .....	5
1.1.1 Généralités .....	5
1.1.2 Caractérisation des fibres végétales .....	6
1.1.2.1 Morphologie de la fibre végétale .....	6
1.1.2.2 Composition chimique de la fibre végétale .....	7
1.1.2.3 Propriétés mécaniques .....	10
1.2 Dégradation de matériaux à base des fibres naturelles .....	10
1.2.1 Dégradation thermique.....	11
1.2.2 Dégradation biologique.....	13
1.2.3 Hygroscopicité .....	14
1.2.4 Dégradation aux UV .....	15
1.3 Vieillissement des matériaux à base des fibres naturelles .....	17
1.3.1 Le vieillissement naturel .....	17
1.3.2 Le vieillissement accéléré .....	18
1.3.3 Prédiction de la durée de vie des biocomposites .....	19
1.3.3.1 Vieillissement thermique .....	19
1.3.3.2 Vieillissement par l'humidité.....	19
1.4 Mouillabilité des fibres naturelles.....	20
1.4.1 Généralités sur la mouillabilité .....	20
1.4.2 Évaluation de la mouillabilité .....	22
1.4.3 Traitements hydrophobes des fibres naturelles.....	24
1.4.3.1 Principe .....	24
1.4.3.2 Modes d'application.....	25
1.5 Ignifugation des fibres naturelles.....	28
1.5.1 Généralités sur la combustion.....	28
1.5.2 Stratégies d'ignifugation des matériaux.....	29
1.5.3 Les retardateurs au feu .....	30
1.5.3.1 Les retardateurs au feu conventionnels.....	30
1.5.3.2 Les retardateurs au feu non conventionnels.....	32
1.5.4 Impact écologique et limites d'utilisation de retardateurs au feu .....	33
1.5.5 Ignifugation des fibres naturelles.....	34
1.5.6 Conclusion .....	35
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	37
2.1 Introduction.....	37
2.2 Matériaux .....	37
2.3 Méthodes de caractérisation des solutions des traitements.....	38
2.3.1 Mesure du pH.....	38

2.3.2	Taille des particules et potentiel électrocinétique .....	38
2.4	Méthodes de caractérisation des fibres .....	39
2.4.1	Diamètre des fibres .....	39
2.4.2	Longueur et masse linéique.....	39
2.4.3	Angle de contact dynamique.....	40
2.4.4	Microscope à force atomique .....	41
2.4.5	Résistance en traction.....	42
2.4.6	Microscope confocal à balayage laser.....	43
2.4.7	Microscope électronique à balayage .....	45
2.4.8	Analyse thermogravimétrique.....	46
2.4.9	Diffraction des rayons X .....	47
2.4.10	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	48
2.5	Méthode de fabrication des non-tissés .....	48
2.5.1	L'ouvraison .....	48
2.5.2	Le cardage .....	49
2.5.3	Le nappage .....	50
2.5.4	L'aiguilletage .....	50
2.5.5	Le thermoliage .....	51
2.6	Méthodes de caractérisation des non-tissés .....	53
2.6.1	Méthodes de caractérisation communes avec les fibres.....	53
2.6.2	Angle de contact statique .....	53
2.6.3	Temps de rétention.....	54
2.6.4	Épaisseur du non-tissé.....	55
2.6.5	Résistance en traction des non-tissés .....	56
2.6.6	Vieillissement thermique .....	56
2.6.7	Vieillissement UV .....	56
2.6.8	Inflammabilité verticale UL94.....	57
2.7	Caractérisation initiale des fibres du jute.....	57
2.7.1	Caractéristiques géométriques du jute .....	57
2.7.2	Propriétés mécaniques de la fibre de jute.....	58
2.7.3	Propriétés thermiques de la fibre de jute.....	59
	CHAPITRE 3 TRAITEMENT HYDROPHOBE DIRECT AUX ACIDES GRAS .....	61
3.1	Introduction .....	61
3.2	Traitement du non-tissé thermolié à la presse chauffante .....	61
3.2.1	Analyse préliminaire .....	61
3.2.2	Optimisation du procédé .....	63
3.2.2.1	Plan d'expérience N°1 .....	63
3.2.2.2	Plan d'expérience N°2 .....	65
3.2.2.3	Plan d'expérience N°3 .....	66
3.2.3	Validation de l'optimisation des résultats.....	70
3.3	Traitement du non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux.....	72
3.3.1	Analyse préliminaire .....	72
3.3.2	Optimisation du procédé .....	75
3.4	Bilan des traitements directs avec les acides gras.....	80



3.5	Conclusion .....	83
CHAPITRE 4 TRAITEMENT HYDROPHOBE PAR DES NANOPARTICULES .....		85
D'OXYDE DE ZINC.....		85
4.1	Introduction.....	85
4.2	Technique 1 - Synthèse et immobilisation.....	85
4.2.1	Synthèse des particules de ZnO .....	85
4.2.2	Immobilisation des particules de ZnO .....	87
4.3	Technique 2 - Greffage de nanoparticules de ZnO .....	89
4.3.1	Greffage de nanoparticules de ZnO sur la surface du non-tissé .....	89
4.3.1.1	Greffage par procédé hydrothermal .....	89
4.3.1.2	Greffage par voie sonochimique.....	91
4.3.2	Greffage des nanoparticules de ZnO sur la surface de la fibre .....	94
4.3.2.1	Étape 1 : Le traitement de débouillissage .....	95
4.3.2.2	Étape 2 : La germination.....	98
4.3.2.3	Étape 3 : Le traitement de croissance .....	99
4.3.2.4	Étape 4 : Le traitement hydrophobe.....	104
4.3.2.5	Impact du traitement au ZnO sur la cristallinité de jute.....	107
4.3.2.6	Effet du traitement au ZnO sur la rugosité de la fibre .....	108
4.3.2.7	Évaluation des performances mécaniques de la fibre de jute traité au ZnO .....	110
4.3.2.8	Analyse de la stabilité thermique du jute traité avec le ZnO ...	112
4.3.2.9	Estimation de la longueur des nanotiges de ZnO.....	114
4.3.2.10	Bilan du traitement au ZnO.....	120
4.4	Conclusion .....	120
CHAPITRE 5 TRAITEMENT HYDROPHOBE À BASE DE PARTICULES DE .....		123
DIOXYDE DE TITANE.....		123
5.1	Introduction.....	123
5.2	Traitement au TiO <sub>2</sub> synthétisé par voie sol-gel en une seule étape .....	124
5.2.1	Mode opératoire .....	124
5.2.2	Traitement du non-tissé thermolié à la presse chauffante.....	124
5.2.2.1	Effet du traitement au TiO <sub>2</sub> sur l'épaisseur du non-tissé .....	124
5.2.2.2	Effet du nombre de couches sur l'hydrophobicité du non- tissé .....	125
5.2.2.3	Bilan sur le traitement au TiO <sub>2</sub> du non-tissé de jute thermolié .....	127
5.2.3	Traitement du non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux .....	127
5.2.3.1	Analyse préliminaire.....	127
5.2.3.2	Optimisation du procédé du traitement.....	130
5.2.3.3	Résultats avec la version optimisée du procédé.....	132
5.2.3.4	Effet du traitement au TiO <sub>2</sub> /AS sur les propriétés du non- tissé .....	135
5.2.3.5	Étude du comportement ignifuge du non-tissé traité .....	143

	5.2.3.6	Efficacité du traitement au TiO <sub>2</sub> /AS sans PEG .....	146
	5.2.4	Conclusion sur le traitement sol-gel à une étape.....	150
5.3		Traitement au TiO <sub>2</sub> synthétisé par voie sol-gel à deux étapes .....	150
	5.3.1	Mode opératoire .....	151
	5.3.2	Analyse du prétraitement aux solutions de TiO <sub>2</sub> .....	152
	5.3.2.1	Effet de la variation du rapport molaire sur la taille des nanoparticules .....	152
	5.3.2.2	Morphologie du revêtement au TiO <sub>2</sub> .....	153
	5.3.2.3	Analyse chimique de l'effet du prétraitement au TiO <sub>2</sub> .....	155
	5.3.2.4	Effet du prétraitement au TiO <sub>2</sub> sur la cristallinité de jute .....	157
	5.3.2.5	Effet du prétraitement au TiO <sub>2</sub> sur l'hydrophobicité du non-tissé.....	158
	5.3.3	Analyse du traitement à l'AS après prétraitement du non-tissé au TiO <sub>2</sub> .....	159
	5.3.3.1	Effet du prétraitement au TiO <sub>2</sub> sur l'hydrophobicité .....	159
	5.3.3.2	Effet sur la structure chimique du jute .....	162
	5.3.3.3	Impact sur les performances mécaniques du non-tissé .....	163
	5.3.3.4	Effet du traitement hydrophobe sur la stabilité thermique.....	164
	5.3.3.5	Effet du vieillissement thermique sur l'hydrophobicité.....	167
	5.3.3.6	Effet du vieillissement UV sur l'hydrophobicité du non-tissé.....	171
	5.3.4	Conclusion sur le traitement sol-gel à deux étapes .....	173
5.4		Conclusion .....	174
CHAPITRE 6 TRAITEMENT COMBINÉ .....			177
6.1		Introduction .....	177
6.2		Traitement combiné couche par couche.....	177
	6.2.1	Principe .....	177
	6.2.2	Mode opératoire .....	178
	6.2.3	Résultats et discussion .....	179
6.3		Traitement combiné conventionnel.....	181
	6.3.1	Principe .....	181
	6.3.2	Mode opératoire .....	182
	6.3.3	Résultats .....	183
6.4		Conclusion .....	190
CONCLUSION .....			191
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....			195

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Domaines d'applications et parts de marché .....	6
Tableau 1.2 Composition chimique de quelques fibres naturelles .....	7
Tableau 1.3 Propriétés de quelques fibres naturelles et de verre E .....	10
Tableau 1.4 Études portantes sur les traitements ignifuges des fibres naturelles .....	35
Tableau 2.1 Caractéristiques géométriques de la fibre de jute .....	58
Tableau 2.2 Données mécaniques de la fibre de jute.....	59
Tableau 3.1 Caractéristiques du plan d'expérience N°1 .....	63
Tableau 3.2 Résultat du plan d'expériences N°1 .....	64
Tableau 3.3 Caractéristiques du plan d'expérience N°2.....	65
Tableau 3.4 Résultat du plan d'expériences N°2 .....	66
Tableau 3.5 Caractéristiques du plan d'expériences N°3 .....	67
Tableau 3.6 Résultat du plan d'expériences N°3 .....	68
Tableau 3.7 Résultats du plan d'expériences pour l'AS.....	76
Tableau 3.8 Résultats du plan d'expériences pour l'AP.....	76
Tableau 3.9 Paramètres et résultats interpolés du plan d'expériences pour l'AS et l'AP ..	79
Tableau 4.1 Paramètres 2D de la rugosité de la surface des fibres analysée au MCBL...	110
Tableau 4.2 Données expérimentales et tabulées pour le calcul des caractéristiques des nanogermes et des nanotiges de ZnO.....	119
Tableau 4.3 Valeurs théoriques calculées à partir des données expérimentales.....	120
Tableau 5.1 Hydrophobicité du non-tissé de jute en fonction de nombre de jours après traitement .....	139
Tableau 5.2 Résultats du test d'inflammabilité vertical .....	144
Tableau 5.3 Résultats du test d'inflammabilité verticale du non-tissé traité au Al(OH) <sub>3</sub>	146

Tableau 5.4	Rapport molaire des différentes solutions préparées .....	151
Tableau 5.5	Taille et pH des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> dans les différentes solutions.....	153
Tableau 5.6	Mouillabilité des non-tissés prétraités au TiO <sub>2</sub> .....	159
Tableau 5.7	Résultats d'hydrophobicité des non-tissés traités à 30 mM d'AS .....	162
Tableau 5.8	Température de dégradation principale des non-tissés traités .....	165
Tableau 5.9	Valeurs de l'énergie d'activation des non-tissés traités.....	167
Tableau 5.10	Facteurs de glissement calculés sur les échantillons hydrophobes.....	170
Tableau 6.1	Résultats de l'analyse des différentes solutions .....	178
Tableau 6.2	État de la solution TiO <sub>2</sub> /MDPA à différente concentration en TiO <sub>2</sub> .....	184

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Les différents types des fibres naturelles .....	5
Figure 1.2 Schéma des parois d'une fibre de lin .....	7
Figure 1.3 Structure de la cellulose .....	8
Figure 1.4 Structure de l'hémicellulose .....	9
Figure 1.5 Structure de la lignine .....	9
Figure 1.6 Dégradation des différents composés chimiques de la fibre végétale .....	11
Figure 1.7 Analyse thermogravimétrique des fibres naturelles.....	12
Figure 1.8 Effet de l'eau sur l'interface fibre-matrice.....	15
Figure 1.9 Processus de dégradation de biocomposite par radiation UV.....	17
Figure 1.10 Phénomène de mouillage selon Young.....	21
Figure 1.11 Phénomène de mouillage selon a) Wenzel et b) Cassie-Baxter.....	22
Figure 1.12 Principe de la mesure de WCA sur la fibre.....	24
Figure 1.13 Cycle de combustion.....	28
Figure 2.1 Photo MEB de la fibre bicomposante .....	3840
Figure 2.2 Tensiomètre DCAT-11 .....	4040
Figure 2.3 Formation de l'angle entre la fibre.....	4142
Figure 2.4 Principe du fonctionnement de l'AFM .....	42
Figure 2.5 Essai de traction dur la fibre de jute.....	43
Figure 2.6 Principe du fonctionnement du MCBL.....	44
Figure 2.7 Paramètres 2D de la rugosité .....	45
Figure 2.8 Principe du fonctionnement du MEB .....	46

Figure 2.9	Principe de la diffraction des rayons X.....	47
Figure 2.10	Cylindre d'ouvrison à air comprimé .....	49
Figure 2.11	Entrée de matière dans la carde.....	5050
Figure 2.12	Non-tissé après deuxième .....	5151
Figure 2.13	Non-tissé thermolié à la presse chauffante .....	5151
Figure 2.14	Laminoir à deux rouleaux .....	52
Figure 2.15	Non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux .....	52
Figure 2.16	Goniomètre VCA-OPTIMA .....	54
Figure 2.17	Changement de géométrie de la goutte d'eau au cours du temps .....	55
Figure 2.18	Épaisseur .....	55
Figure 2.19	Essai de traction sur le non-tissé .....	56
Figure 2.20	Coupe transversale des fibres du jute.....	58
Figure 2.21	Comportement mécanique typique de la fibre de jute .....	59
Figure 2.22	Analyse TG de la fibre de jute recyclée.....	6060
Figure 3.1	Effet de la variation de la concentration molaire sur .....	62
Figure 3.2	Comparaison entre les différents agents hydrophobes.....	71
Figure 3.3	Effet de la concentration d'AS et du temps de traitement sur le WCA .....	73
Figure 3.4	Effet de la concentration d'AP et du temps de traitement sur le WCA .....	73
Figure 3.5	Effet de la concentration d'AS et du temps de traitement sur le TR .....	74
Figure 3.6	Effet de la concentration d'AP et du temps de traitement sur le TR .....	74
Figure 3.7	Surface de réponse élaborée pour les valeurs trouvées de WCA.....	77
Figure 3.8	Surface de réponse élaborée pour les valeurs trouvées de TR.....	78
Figure 3.9	Comparaison entre les résultats interpolés et expérimentaux de WCA .....	80

Figure 3.10	Comparaison entre les résultats interpolés et expérimentaux de TR .....	8080
Figure 3.11	Comparaison entre l'hydrophobicité du non-tissé synthétique.....	8181
Figure 3.12	Simulation des réponses avec l'AS .....	8282
Figure 3.13	Simulation des réponses avec l'AP .....	83
Figure 4.1	Forme des différentes particules synthétisées: a) microplaques de ZnO, b) microbatonnets de ZnO, c) nanofleurs de ZnO et d) microsphères de ZnO .....	86
Figure 4.2	Immobilisation des nano/micro particules de ZnO sur la surface de jute:a-c) microsphères et b-d) nanofleurs .....	88
Figure 4.3	Qualité du dépôt sur les non-tissés traités par germination/croissance selon a) la méthode A et b) selon la méthode B .....	90
Figure 4.4	Principe du traitement au bain aux ultrasons .....	92
Figure 4.5	État du non-tissé après 48 h de sonification.....	92
Figure 4.6	Sonificateur à sonde cylindrique.....	93
Figure 4.7	Qualité du dépôt de ZnO sur les non-tissés traités par sonification sous une intensité de a) 39,5 W/cm <sup>2</sup> , b) 79 W/cm <sup>2</sup> et c) 158 W/cm <sup>2</sup> .....	94
Figure 4.8	Différentes étapes de greffage des nanoparticules de ZnO sur la surface de jute: étape 1: débouillissage, étape 2: germination, étape 3: croissance et étape 4: hydrophobicité.....	95
Figure 4.9	Principe du traitement au Soxhlet .....	96
Figure 4.10	Effet du débouillissage sur la morphologie de jute : a) non traité, b) débouilli au Soxhlet et c) débouilli par le traitement alcalin .....	97
Figure 4.11	Résultat de l'analyse FTIR-ATR des fibres de jute débouillies par le traitement alcalin. J-R : jute tel que reçu, J-D : jute débouilli .....	98
Figure 4.12	Qualité du dépôt sur les non-tissés traités aux germes selon a) méthode A, b) méthode B, c) méthode C, d) méthode D et e-f) méthode E .....	101
Figure 4.13	Morphologie des fibres de jute à la suite de a,b et c) étape 1, d, e et f) étape 2,g, h et g) étape 3 .....	102

Figure 4.14	Analyse FTIR-ATR de la structure de jute au cours des étapes 1, 2 et 3 .....	104
Figure 4.15	Spectre FTIR de la fibre de jute à l'issue de l'étape 3 (croissance des nanotiges de ZnO) et de l'étape 4 (traitement subséquent par l'AS).....	105
Figure 4.16	Effet de chaque étape du traitement sur la mouillabilité de la fibre de jute étape du traitement .....	108
Figure 4.17	Analyse DRX de la cristallinité de jute durant chaque étape du traitement .....	108
Figure 4.18	Analyse 3D à grande échelle de la rugosité de la a) fibre débouillie, b) fibre traitée aux germes et c) fibre enrobée par les nanotiges de ZnO tronquée .....	118
Figure 4.19	Évaluation à petite échelle de l'effet sur la rugosité de : a) fibre débouillie, b) fibre traitée aux germes et c) fibre enrobée par les nanotiges de ZnO .....	110
Figure 4.20	Résistance en traction des fibres de jute durant chaque étape: J-R (jute tel que reçu), étape 1 (jute débouilli), étape 2 (jute traité aux germes de ZnO), étape 3 (jute couvert par les nanotiges de ZnO) et étape 4 (jute traité à l'AS) .....	118
Figure 4.21	Analyse de la dégradation thermique des fibres de jute durant chaque étape du traitement.....	118
Figure 4.22	Vue sectionnelle de la fibre après revêtement au ZnO .....	118
Figure 4.23	Schéma des nanotiges avec une forme de pyramide hexagonale tronquée.....	118
Figure 4.23	Démarche réalisée pour déterminer la densité des nanotiges:a) image brute obtenue par MEB, b) identification des sommets des nanotiges par le logiciel GIMP2 et c) comptage des nanotiges par le logiciel ImageJ tronquée .....	118
Figure 5.1	Variation de l'épaisseur des non-tissés après prétraitement .....	125
Figure 5.2	Mesure du TR pour les non-tissés traités aux TiO <sub>2</sub> -AS/AP .....	126
Figure 5.3	Mesure de WCA pour les non-tissés traités aux TiO <sub>2</sub> -AS/AP .....	126
Figure 5.4	Effet de l'agent hydrophobe sur le WCA.....	128



Figure 5.5	Effet de l'agent hydrophobe sur le TR.....	128
Figure 5.6	Effet de la durée du traitement aux agents hydrophobes sur le WCA .....	129
Figure 5.7	Effet de la durée du traitement aux agents hydrophobes sur le TR .....	130
Figure 5.8	Foulard textile .....	130
Figure 5.9	Différentes étapes du traitement hydrophobe .....	131
Figure 5.10	Procédé optimisé du traitement hydrophobe.....	132
Figure 5.11	Comparaison entre les traitements en termes de WCA .....	133
Figure 5.12	Comparaison entre les traitements en termes de TR.....	134
Figure 5.13	Analyse TG des non-tissés vierges et traités au TiO <sub>2</sub> .....	135
Figure 5.14	Évaluation de la porosité et de la qualité du revêtement après le traitement hydrophobe: a,c) non-tissé non traité et b,d) non-tissé traité au TiO <sub>2</sub> /AS.....	136
Figure 5.15	Effet de la durée d'exposition du non-tissé traité au TiO <sub>2</sub> /AS.....	137
Figure 5.16	Effet de la durée d'exposition du non-tissé traité .....	138
Figure 5.17	Effet du traitement au TiO <sub>2</sub> /AS sur les performances mécaniques.....	140
Figure 5.18	Effet de la variation de la concentration d'AS sur le WCA.....	141
Figure 5.19	Effet de la variation de la concentration d'AS sur le TR.....	141
Figure 5.20	Effet de la neutralisation de la solution de TiO <sub>2</sub> sur le WCA.....	142
Figure 5.21	Effet de la neutralisation de la solution de TiO <sub>2</sub> sur le TR .....	142
Figure 5.22	Effet de la neutralisation de la solution de TiO <sub>2</sub> .....	143
Figure 5.23	Effet de l'ajout des charges ignifuges sur le WCA.....	145
Figure 5.24	Effet de l'ajout des charges ignifuges sur le TR .....	145
Figure 5.25	Effet d'exposition du non-tissé hydrophobe à 200°C sur le WCA.....	147
Figure 5.26	Effet d'exposition du non-tissé hydrophobe à 200°C sur le TR .....	148
Figure 5.27	Effet du traitement hydrophobe sans PEG.....	148

Figure 5.28	Différents paramètres expérimentaux du traitement hydrophobe.....	150
Figure 5.29	Effet de différents prétraitements sur la morphologie du jute: a et b) non-tissé non traité, c et d) non-tissé traité à la solution A, d et f) non-tissé traité par la solution B et g et h) non-tissé traité à la solution C .....	154
Figure 5.30	Analyse EDS des échantillons prétraités par les solutions de $\text{TiO}_2$ .....	155
Figure 5.31	Analyse FTIR-ATR des non-tissés de jute prétraités au $\text{TiO}_2$ .....	156
Figure 5.32	Mécanisme de réaction proposé entre le $\text{TiO}_2$ .....	157
Figure 5.33	Analyse DRX des non-tissés prétraités au $\text{TiO}_2$ .....	158
Figure 5.34	Effet de la variation de la concentration molaire d'AS sur le WCA.....	160
Figure 5.35	Effet de la variation de la concentration molaire d'AS sur le TR.....	161
Figure 5.36	Analyse FTIR-ATR du non-tissé prétraité au $\text{TiO}_2$ et traité à l'AS.....	163
Figure 5.37	Mécanisme de réaction proposé entre le jute prétraité au $\text{TiO}_2$ et l'AS .....	163
Figure 5.38	Effet du prétraitement au $\text{TiO}_2$ sur les performances mécaniques.....	164
Figure 5.39	La méthode de Kissinger appliquée sur les non-tissés hydrophobes .....	166
Figure 5.40	Effet du vieillissement thermique sur le TR des non-tissés hydrophobes : a) données brutes du traitement A-AS, b) données décalées du traitement A-AS, c) données brutes du traitement B-AS, d) données décalées du traitement B-AS e) données brutes du traitement C-AS, f) données décalées du traitement C-AS.....	168
Figure 5.41	Analyse FTIR-ATR du non-tissé hydrophobe soumis au test du .....	169
Figure 5.42	Méthode d'Arrhenius appliquée sur les non-tissés de jute hydrophobes .....	171
Figure 5.43	Effet du vieillissement UV sur le TR des non-tissés: a) données du .....	172
Figure 5.44	Analyse FTIR-ATR du non-tissé soumis au test du vieillissement UV .....	173
Figure 6.1	Procédé d'application du traitement combiné.....	179
Figure 6.2	Vue schématique transversale virtuelle de la fibre .....	180

Figure 6.3	Formule chimique du MDPA.....	181
Figure 6.4	Procédé A.....	182
Figure 6.5	Procédé B.....	183
Figure 6.6	Procédé C.....	183
Figure 6.7	Effet de la concentration en $\text{TiO}_2$ contenu dans la solution de $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$ .....	185
Figure 6.8	Effet de la concentration en $\text{TiO}_2$ contenu dans la solution de $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$ sur le WCA du non-tissé suite au traitement selon le procédé C .....	186
Figure 6.9	Effet de la concentration en $\text{TiO}_2$ contenu dans la solution de $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$ sur le TR du non-tissé suite au traitement selon le procédé C .....	186
Figure 6.10	Résultats du test d'inflammabilité verticale : a) spécimen avant le test, b et c) spécimen traité à 6% de $\text{TiO}_2$ après le test et d) spécimen traité à 4% de $\text{TiO}_2$ après le test.....	187
Figure 6.11	Effet du traitement combiné $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$ sur la résistance en traction du non-tissé de jute .....	188
Figure 6.12	Morphologie du non-tissé : a) avant traitement et b) après traitement .....	189
Figure 6.13	Structure possible du nouveau composant synthétisé.....	189
Figure 6.14	Principe possible de création des liaisons chimiques entre les différents composants du traitement combiné .....	190



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

1-D	1-dodécanéthiol
AcAc	Acide acétique
AcZn	Acétate de zinc dihydraté
AFM	Microscope à force atomique
AP	Acide palmitique
AS	Acide stéarique
ASTM	American Society for Testing Material
ATR	Réflectance totale atténuée
CoPET	Copolymère du polyéthylène téréphtalate
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Détecteur de rayons X à dispersion d'énergie
EthOH	Éthanol
FP	Flamme persistance
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HMTA	Hexaméthylène tétramine
HR	Humidité relative
HRR	Taux de chaleur dégagé
IspOH	Isopropanol
LbL	Couche par couche
LC	Longueur carbonisée
LOI	Indice limite d'oxygène
MCBL	Microscope confocal à balayage laser

MDPA	Méthylol propionamide diméthyl-phosphonic
MEB	Microscope électronique à balayage
NiZn	Nitrate de zinc hexahydraté
PET	Polyéthylène téréphtalate
PVC	Polychlorure de vinyle
T	Température
TBT	Tétrabutoxide de titane
TGA	Analyse thermogravimétrique
TI	Temps d'ignition
TPT	Tributyl phosphate
TR	Temps de rétention
TTS	Superposition temps-température
UV	Rayonnement ultraviolet
WCA	Angle de contact

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

### UNITÉS DE BASE

m	mètre
K	kelvin
mol	mole
°C	degré Celsius

#### Aire

m <sup>2</sup>	mètre carré
cm <sup>2</sup>	centimètre carré
µm <sup>2</sup>	micromètre carré

#### Volume

m <sup>3</sup>	mètre cube
L	litre
mL	millilitre (=1cm <sup>3</sup> )

### UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

#### Longueur

km	kilomètre
m	mètre
cm	centimètre
mm	millimètre
µm	micromètre
nm	nanomètre

### UNITÉS DE MASSE

#### Masse

kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme
µg	microgramme

#### Masse volumique

g/cm <sup>3</sup>	gramme par centimètre cube
-------------------	----------------------------

#### Masse molaire

g/mol	gramme par mol
-------	----------------

### UNITÉS DE TEMPS

#### Vitesse angulaire

r/min	tour par minute
-------	-----------------

#### Force

N	newton
cN	centinewton
mN	millinewton

### Force électromotrice

kV	kilovolt
mV	millivolt
ev	électronvolt

### UNITÉS MÉCANIQUES

#### Vitesse

m/min	mètre par minute
mm/min	millimètre par minute

#### Angle

°	degré
---	-------

### UNITÉS DE TEMPS

h	heure
min	minute
s	seconde

#### Énergie

KJ	kilojoule
----	-----------

#### Puissance

W	watt
---	------

#### Contrainte, pression

psi	livre-force par pouce carré
MPa	mégapascal
kPa	kilopascal
GPa	gigapascal

### UNITÉS DE QUANTITÉ DE MATIÈRE

#### Quantité de matière

mM	millimole
----	-----------

#### Concentration

g/L	gramme par litre
-----	------------------





## INTRODUCTION

Les matériaux à base de fibres textiles sont de plus en plus utilisés en génie civil, et plus précisément dans la construction des bâtiments. Ce secteur est en expansion continue en raison de la croissance démographique. Les fibres synthétiques, issues des ressources pétrolières, représentant 71 % de la production mondiale de fibres en 2015 (Statista, 2016). Elles sont souvent combinées avec des matrices polymériques pour produire des matériaux composites qui servent dans diverses applications dans le bâtiment. Les fonctions recherchées incluent l'étanchéité à l'eau, à l'air, à la vapeur d'eau, et l'isolation acoustique et thermique pour la toiture, les murs et les fondations. Grâce à leur légèreté et leurs performances mécaniques, ces matériaux composites pourraient représenter un substitut potentiel pour les matériaux de construction classiques tels que le béton et l'acier.

Ces matériaux ne sont toutefois pas biodégradables et requièrent de grandes quantités de ressources non renouvelables. Pour des considérations liées au développement durable, en particulier les problèmes de changements climatiques et de pollution, les réglementations de l'Union européenne et des États-Unis deviennent graduellement de plus en plus strictes sur l'utilisation de produits pétroliers (Nitze, 2015).

Pour développer des produits par des procédés respectueux de l'environnement, des recherches sur des matériaux de construction à base de ressources renouvelables comme les fibres naturelles sont effectuées. Les fibres naturelles ont attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité et leurs performances mécaniques spécifiques intéressantes. Toutefois, les fibres naturelles sont hydrophiles et ont une faible résistance thermique, ce qui limite leur utilisation comme renforts de pièces composites.

L'interface entre le polymère et les fibres contrôle la stabilité hygrothermique et les propriétés mécaniques des composites (Azwa et al., 2013). Une force appliquée directement à la matrice, sur la surface d'un composite, est transférée aux fibres les plus proches et se

propage de fibre en fibre via la matrice et l'interface. Si l'interface est mauvaise, une distribution efficace des forces n'est pas atteinte et les propriétés mécaniques des composites sont altérées. Par contre, une bonne interface peut permettre que le composite ait la capacité de supporter la contrainte.

Le coton présentait 24 % de la production mondiale des fibres en 2015 (Statista, 2016). Les autres fibres naturelles comptaient pour 5,1%. Elles sont généralement cultivées dans des régions bien précises en raison des exigences climatiques et liées à la composition de la terre où elles poussent. Leur prix ainsi que leur approvisionnement sont ainsi soumis aux fluctuations induites par les intempéries.

Dans le but d'assurer un approvisionnement stable et de réduire le coût du produit textile, l'usage des fibres naturelles recyclées présente une alternative prometteuse. Ces fibres recyclées sont obtenues par déchiquetage mécanique des textiles mis au rebut tels que les vêtements et les sacs d'emballage (Lincoln&York, 2016). En raison de leur première utilisation et du traitement de recyclage, les performances des fibres recyclées peuvent potentiellement être réduites par rapport aux fibres vierges.

Que ce soit pour des fibres vierges ou recyclées, une modification des propriétés des fibres naturelles s'avère cruciale afin de permettre leur utilisation comme renforts dans les pièces composites. En particulier, leur compatibilité avec les résines polymériques doit être augmentée, par exemple grâce à des traitements de surface hydrophobes. Ils peuvent permettre de réduire les groupements polaires existant à la surface des fibres naturelles pour les rendre hydrophobes. Un traitement ignifuge est aussi important pour que ces fibres soient conformes aux normes de sécurité et de protection contre les incendies.

L'objectif de cette thèse est donc de développer des traitements de surface permettant d'améliorer la compatibilité des fibres du jute recyclé avec les matrices polymériques pour application dans le bâtiment. Ces traitements doivent être faciles à mettre en œuvre, non toxiques et surtout sans effet majeur sur les performances mécaniques et thermique et

l'épaisseur des non-tissés de jute. Des efforts ont également été mis sur des traitements ignifuges pour les fibres.

Cette thèse s'articule autour de six chapitres suivis d'une conclusion :

- Le premier chapitre constitue une revue de la littérature sur les fibres naturelles et leurs propriétés. Il donne aussi un aperçu sur les différents traitements existants pour rendre les fibres naturelles hydrophobes et/ou ignifuges;
- Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés et les différentes techniques de caractérisation. Il décrit également les méthodes de fabrication des non-tissés et donne les caractéristiques initiales de la fibre de jute ;
- Le troisième chapitre est consacré au développement des traitements hydrophobes directs aux acides gras;
- Le quatrième chapitre s'intéresse au développement d'un traitement hydrophobe à base des nanoparticules d'oxyde de zinc et d'acides gras;
- Le cinquième chapitre présente une étude sur le développement d'un traitement hydrophobe à base de dioxyde de titane et d'acides gras;
- Le sixième chapitre est consacré au développement d'un traitement combiné permettant de rendre le non-tissé de jute à fois hydrophobe et ignifuge.

Cette thèse a fait l'objet de plusieurs publications :

- M.A. Arfaoui, P.I. Dolez, M. Dubé, É. David, Development and characterization of a hydrophobic treatment for jute fibres based on zinc oxide nanoparticles and a fatty acid. Applied Surface Science Volume 397, 2017, Pages 19–29
- M.A. Arfaoui, P.I. Dolez, M. Dubé, É. David, Development of a hydrophobic jute fiber nonwoven using a titanium dioxide / fatty acid coating (Soumis au journal Carbohydrate Polymers).
- M.A. Arfaoui, P.I. Dolez, M. Dubé, É. David, Development and characterization of a hydrophobic treatment for jute fibres based on zinc oxide nanoparticles and a fatty acid. The 18th annual Nanotech 2016 Conference. Washington DC (USA).

- M.A. Arfaoui, P.I. Dolez, M. Dubé, É. David, Preparation and development of a hydrophobic jute fiber nonwoven using a titanium dioxide / fatty acid coating. The 2nd World Congress and Expo on Recycling 2016. Berlin (Germany).

## CHAPITRE 1

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

#### 1.1 Les fibres naturelles

##### 1.1.1 Généralités

Les fibres naturelles sont généralement classées en fonction de leur origine (figure 1.1): animale, végétale et minérale. Les fibres d'origine végétale sont constituées majoritairement de cellulose et possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles d'origine animale. Ces dernières, telles que la laine et la soie, sont largement utilisées dans le domaine du textile. Les fibres d'origine végétale peuvent être classées en sous-familles selon ce dont elles ont été extraites : graines, fruits, feuilles, bois, tiges...(Nayak, Padhye et Fergusson, 2012)

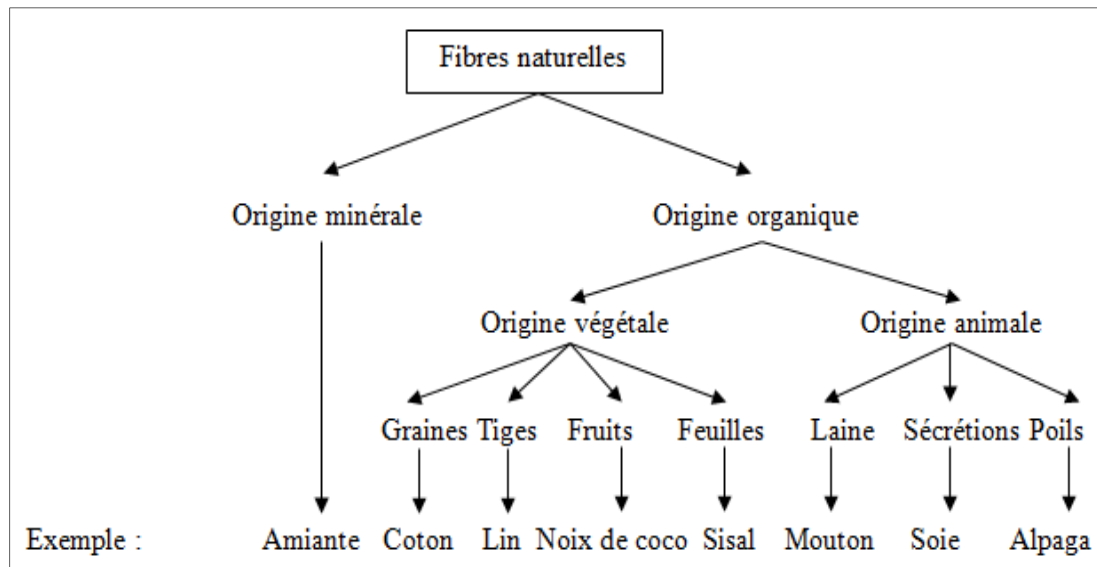


Figure 1.1 Les différents types des fibres naturelles  
Tirée de (Nayak, Padhye et Fergusson, 2012)

Les fibres naturelles ainsi que leurs composites trouvent une large gamme d'applications dans divers domaines tels que l'industrie automobile et le bâtiment. Les tendances actuelles d'utilisation des fibres naturelles et leurs parts de marché correspondantes sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.1 Domaines d'applications et parts de marché  
des matériaux à fibres naturelles  
Tiré de (Zimniewska, Wladyka-Przybylak et Mankowski, 2011)

Domaine	Part de marché (%)
Bâtiment	30
Industrie automobile	25
Industrie des équipements	10
Électronique	9
Sport	8
Construction navale	6
Aéronautique	3

## 1.1.2 Caractérisation des fibres végétales

### 1.1.2.1 Morphologie de la fibre végétale

La fibre végétale est considérée comme un matériau multicouche du fait des parois cylindriques concentriques qui la composent. Au centre de la fibre élémentaire, on distingue le lumen qui contenait, jusqu'à maturité de la fibre, le noyau cellulaire et le cytoplasme. La taille du lumen permet de déterminer la qualité et le degré de maturité de la fibre (Rowell, 2008). La paroi végétale, qui est l'enveloppe de la cellule végétale, est composée essentiellement de composés glucidiques. Elle comporte 2 parties présentées sur la figure 1.2 : La paroi primaire et la paroi secondaire.

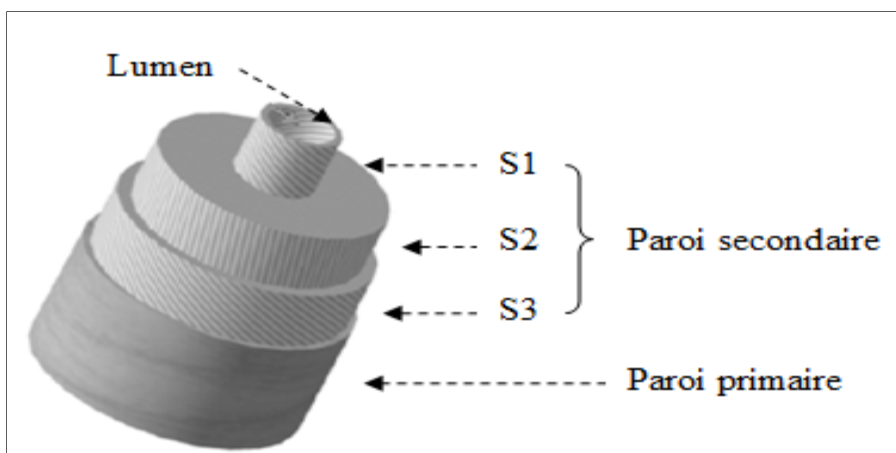


Figure 1.2 Schéma des parois d'une fibre de lin  
Tirée de (Zimniewska, Wladyka-Przybylak et Mankowski, 2011)

#### 1.1.2.2 Composition chimique de la fibre végétale

La biomasse végétale est constituée de diverses macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Généralement, on distingue quatre composés: la cellulose, les hémicelluloses, les cires et la lignine dont les proportions varient beaucoup selon les fibres (tableau 1.2). Chaque fibre se présente sous la forme d'un biocomposite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

Tableau 1.2 Composition chimique de quelques fibres naturelles  
Tiré de (Rowell, 2008)

Fibre	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Cire (%)
Ramie	68,6-76,2	13-16	0,6-0,7	0.3
Sisal	65	12	9,9	2
Lin	61,71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kenaf	72	20,3	9	0
Jute	61-71	14-20	12-13	0,5

### - La cellulose :

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides qui représente la molécule biologique la plus abondante sur la planète (figure 1.3). Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les algues, les plantes et certaines bactéries (Beg, 2007). C'est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. Elle est constituée d'un enchaînement de monomères cellobioses formés de deux molécules de  $\beta$ -glucose. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, une liaison  $\beta$  (1 – 4) et une conformation chaise pour garantir une meilleure stabilité. Chaque unité de répétition comporte trois groupes hydroxyles. Ces groupes hydroxyles et leur capacité à réaliser des liaisons hydrogène jouent un rôle majeur pour la cristallinité.

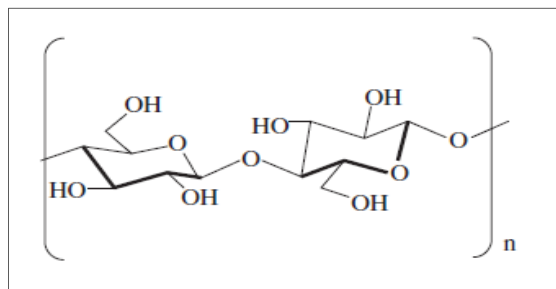


Figure 1.3 Structure de la cellulose  
Tirée de (Kabir et al., 2012)

### - L'hémicellulose :

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire solubles en milieu alcalin (Beg, 2007). L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects. En effet, elle est composée de sucres neutres alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4- $\beta$  D-glucopyranose (figure 1.4). Deuxièmement, elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline. Enfin, à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé.



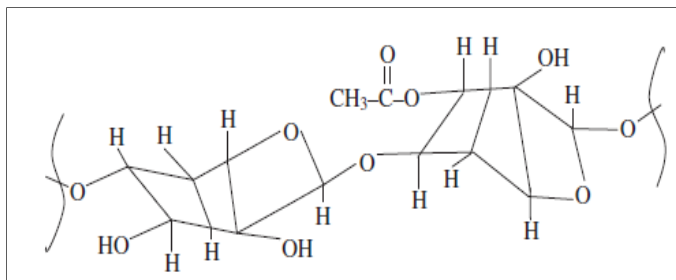


Figure 1.4 Structure de l'hémicellulose  
Tirée de (Kabir et al., 2012)

#### - La lignine :

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques (figure 1.5). Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre (Beg, 2007). Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes.

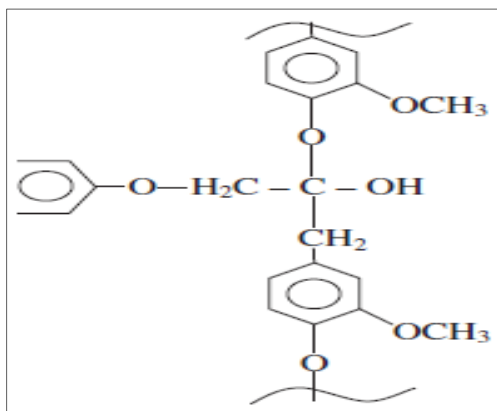


Figure 1.5 Structure de la lignine  
Tirée de (Kabir et al., 2012)

#### - Les cires :

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraits avec des solvants organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles

dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'AP, l'acide oléagineux et l'AS (Bledzki et Gassan, 1999)

### 1.1.2.3 Propriétés mécaniques

Les fibres cellulosiques offrent l'avantage d'être moins denses par rapport aux fibres de verre qui sont souvent utilisées comme renfort dans la mise en œuvre des matériaux composites. D'autre part, certaines fibres cellulosiques présentent des performances mécaniques (rapport E/D) voisines de celles des fibres de verre E (tableau 1.3) :

Tableau 1.3 Propriétés de quelques fibres naturelles et de verre E  
Tirée de (Wambua, Ivens et Verpoest, 2003)

<b>Fibre</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Module de Young E (GPa)</b>	<b>Absorption d'humidité (%)</b>
Ramie	1,5	44	12-17
Sisal	1,33	38	11
Lin	1,4	60-80	7
Coton	1,5	12	8-25
Jute	1,46	10-30	12
Verre E	2,55	73	0

## 1.2 Dégradation de matériaux à base des fibres naturelles

Les composites à base de fibres végétales ou animales sont plus susceptibles à la détérioration lorsqu'ils sont soumis à des applications extérieures que ceux à base des fibres synthétiques ou minérales. Ceci est attribué aux caractéristiques de ces fibres qui sont sensibles à la biodégradation. Ce phénomène se produit par la dégradation individuelle de chaque constituant du matériau (Azwa et al., 2013). La figure 1.6 montre les phénomènes de dégradation des fibres et les composants chimiques sujets à ces dégradations:

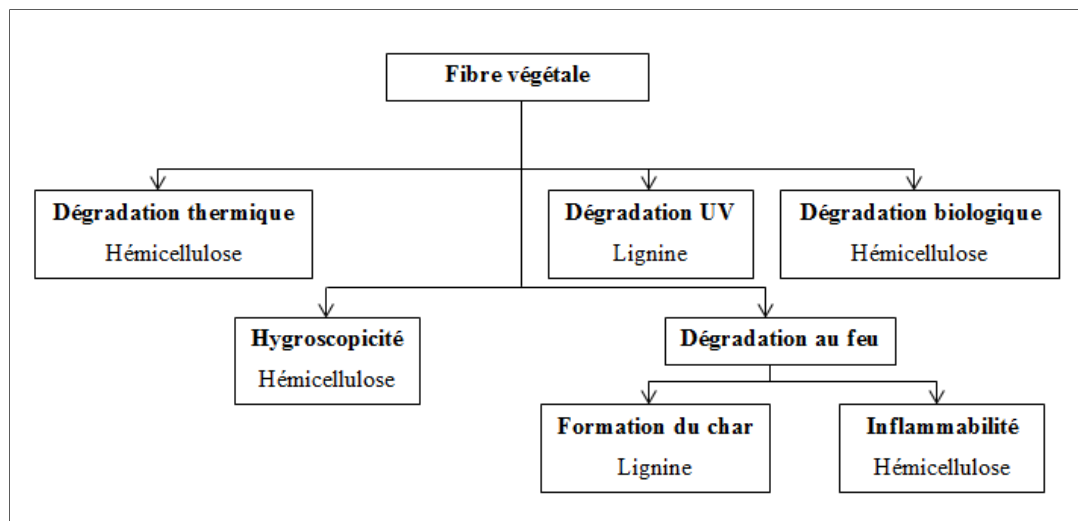


Figure 1.6 Dégradation des différents composés chimiques de la fibre végétale  
Tirée de (Azwa et al., 2013)

### 1.2.1 Dégradation thermique

Le comportement à la flamme des fibres naturelles est dû à la différence de composition chimique de ces matériaux. Une haute teneur en cellulose génère une dégradation thermique élevée tandis qu'une haute teneur en lignine favorise la formation du char (Dittenber et GangaRao, 2012). En termes de morphologie, une haute cristallinité et une faible polymérisation peuvent améliorer la résistance au feu de fibres naturelles.

Par ailleurs, le lin qui a une faible teneur en lignine est considéré comme le matériau naturel le plus résistant à la chaleur. Au cours de la décomposition thermique de la lignine, des liaisons relativement faibles se rompent à basse température et le clivage des liaisons plus fortes (groupements aromatiques) aura lieu à haute température. La dégradation commence ainsi à une température élevée, mais les fibres ne montrent pas une résistance à l'oxydation fournie par les cycles aromatiques dans la lignine (Manfredi et al., 2006).

Les propriétés thermiques des fibres naturelles ont été étudiées par TGA (figure 1.7). Les processus de décomposition thermique des différentes fibres naturelles sont très semblables

en raison de leurs caractéristiques similaires. Environ 60% de la décomposition thermique de la plupart des fibres naturelles se produit dans une plage de températures comprises entre 215 et 310°C avec une énergie d'activation apparente de 160 à 170 kJ/mol (Yao et al., 2008).

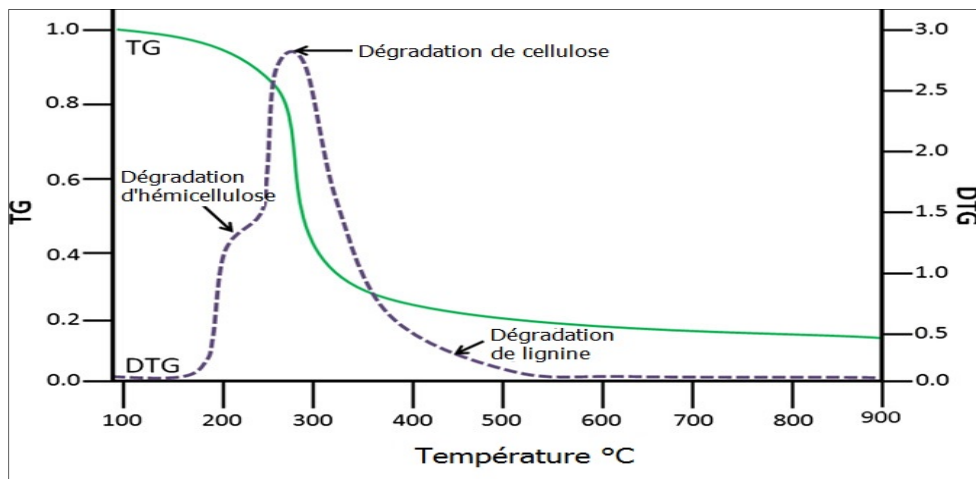


Figure 1.7 Analyse thermogravimétrique des fibres naturelles  
Tirée de (Azwa et al., 2013)

Plusieurs recherches ont souligné que la dégradation thermique des fibres naturelles se réalise généralement en trois étapes. Methacanon et al. (Methacanon et al., 2010) ont montré que la décomposition thermique d'une fibre végétale débute par une étape d'évaporation d'humidité à 50-100°C, suivie par une décomposition d'hémicellulose à 200-300°C puis par une perte de masse en lignine et en cellulose à cause de la dégradation à 400-500°C.

Une autre étude menée par Alvarez et al (Alvarez et Vázquez, 2004) a montré que la première étape de l'altération correspond à la décomposition thermique d'hémicellulose et des liaisons O-glycosidiques de la cellulose suivie par une étape de dissolution de l' $\alpha$ -cellulose à 360°C. À l'étape finale, la lignine présente un large pic à 350°C. Par ailleurs, Suardana et al. (Suardana, Ku et Lim, 2011) ont affirmé que la pyrolyse de l'hémicellulose se déroule à 220-315°C, celle de la cellulose à 315-400°C et celle de la lignine à 160-900 °C.

### **1.2.2 Dégradation biologique**

Les agents biologiques de dégradation de différents matériaux à base de fibres naturelles sont nombreux : champignons, bactéries, insectes, rongeurs (Walentowska et Kozłowski, 2012). En particulier, les champignons jouent un rôle important dans la biodégradation de ces matériaux et ils affectent à la fois les fibres et les polymères. Les conditions optimales de leur croissance sont une humidité relative de 70-90%, une température de 24-30°C et un pH de 6. Par ailleurs, il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer la résistance des matériaux textiles vis-à-vis de l'action des moisissures telles que la méthode agar qui permet d'évaluer la résistance des matériaux cellulosiques aux champignons et la méthode d'enfouissement de sols qui vise à déterminer la résistance de ces matériaux à l'action de microorganismes qui se produisent dans le sol.

Deux méthodes sont utilisées pour caractériser la résistance aux bactéries: une méthode qualitative de dépistage où les propriétés bactéricides des matériaux sont testées en utilisant des espèces de bactéries qui présentent un risque pour la santé humaine et la méthode quantitative qui teste l'activité antibactérienne des matériaux contre le microorganisme qui présente la plus forte résistance.

Une étude menée par Sudár et al. (Sudár et al., 2013) a porté sur la préparation des composites à base de bois avec différents pourcentages de bois et avec différents agents de couplage. La résistance de ces matériaux contre les attaques fongiques et leurs propriétés éco-toxicologiques ont été évaluées. Les résultats montrent que tous les matériaux ont une faible toxicité aquatique, que le bois facilite la colonisation fongique dans les conditions d'utilisation et que l'agent de couplage n'a pas d'effet inhibiteur, mais semble stimuler la croissance fongique à des charges importantes en bois. Néanmoins, cette colonisation a peu d'impact sur la biodégradation exprimée en perte de masse et aussi sur les propriétés mécaniques des composites.

### 1.2.3 Hygroscopicité

Le composite à matrice polymère est capable d'absorber l'humidité de l'atmosphère ou lorsqu'il est en contact avec l'eau. Celui à renfort de fibres naturelles est plus susceptible à ce genre de détérioration que ceux à renforts synthétiques (Yousif et Ku, 2012). Ceci affecte à son tour l'interface fibre-matrice et conduit à une mauvaise adhérence entre les deux éléments. En outre, cette humidité influe sur les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des fibres naturelles (Dittenber et GangaRao, 2012). Methacanon et al. (Methacanon et al., 2010) ont rapporté que l'absorption d'humidité par le biocomposite à renfort en bois est typiquement de 0,7 à 2 % au bout de 24 heures, 5 % après une semaine et plus de 22 % au bout de plusieurs mois. Ce comportement a été attribué à la fibre de bois qui a une teneur élevée en composés hydrophiles. Le composant responsable de cette hygroscopicité dans les fibres naturelles est l'hémicellulose. Une teneur plus élevée en hémicellulose provoque plus d'absorption d'humidité et de dégradation.

Dans un biocomposite, le transfert de l'eau peut être attribué à trois mécanismes qui sont la diffusion à l'intérieur de la matrice, à travers les imperfections du polymère (pores, fissures...) et la capillarité existante tout au long de l'interface fibre-matrice (Assarar et al., 2011). La diffusion d'humidité dans le polymère dépend de ses aspects moléculaires et microstructuraux qui comprennent la polarité et le taux de cristallinité (Wang, Sain et Cooper, 2006). Par ailleurs, l'eau absorbée dans le polymère est constituée de deux types (libre et liée) (Chen, Miao et Ding, 2009). L'eau libre contient des molécules capables de se déplacer et d'établir des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec les fibres, réduisant ainsi l'adhérence interfaciale.

Le processus de dégradation se produit lorsque les fibres gonflées développent une contrainte à l'interface menant à un mécanisme de microfissuration dans la matrice: cela favorise la capillarité et la propagation des microfissures (Joseph et al., 2002). Un phénomène de lixiviation se produit et la substance extraite conduit à la décohésion entre les fibres et la matrice. Ce phénomène est initié par le développement de poches de pression osmotique à la

surface des fibres en raison de la lixiviation de substances solubles dans l'eau à partir de la surface des fibres (figure 1.8).

Les caractéristiques du biocomposite seront influencées par la nature de la fibre et de la matrice, par l'humidité relative et par la technique de mise en œuvre (Dhakar, Zhang et Richardson, 2007). La manière dont les matériaux composites absorbent l'humidité dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la fraction volumique de fibres, l'orientation et la perméabilité du renfort naturel, la zone de surfaces exposées, la diffusivité et la réaction entre l'eau et la matrice (Joseph et al., 2002).

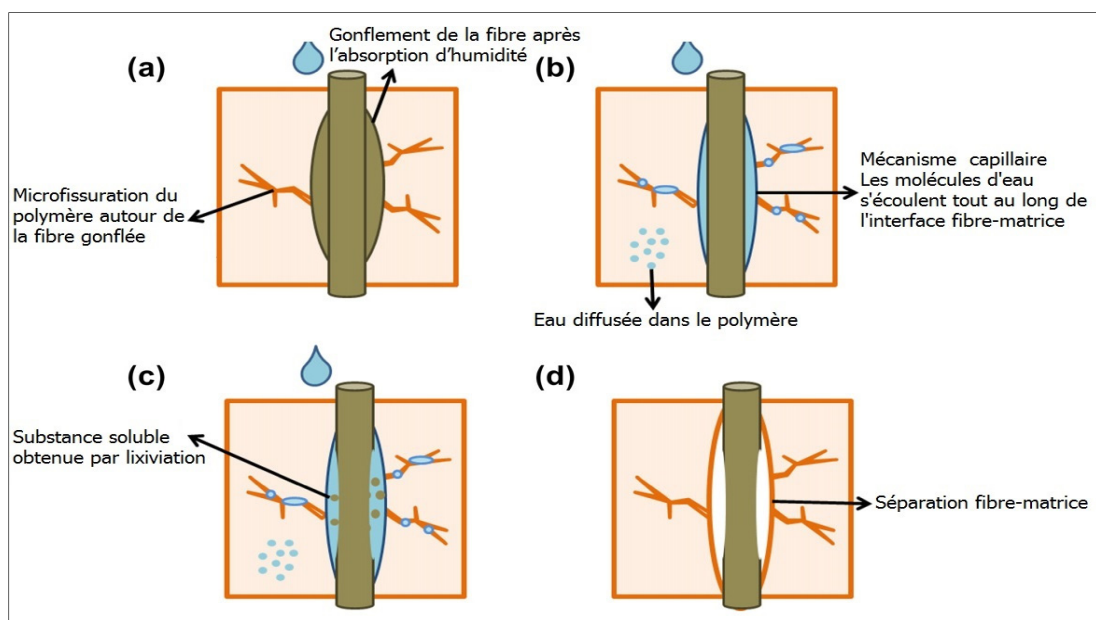


Figure 1.8 Effet de l'eau sur l'interface fibre-matrice  
Tirée de (Azwa et al., 2013)

#### 1.2.4 Dégradation aux UV

Lorsque les biocomposites sont exposés directement à la lumière du soleil, ils sont soumis à un rayonnement qui brise les liaisons covalentes des polymères organiques et provoque un jaunissement, une décoloration, une perte de poids, et une rugosité de surface (Dittenber et

GangaRao, 2012). Après une période d'exposition, la perte de résistance en traction du composite se produit à cause de la dégradation des fibres et de la matrice (Shubhra et al., 2010). En effet, la photodégradation provoque des changements dans toutes les structures du polymère, y compris l'unité de monomère (oxydation), la chaîne (réticulation), la morphologie et à l'échelle macroscopique (Matuana, Jin et Stark, 2011).

Le rayonnement ultraviolet absorbé par les polymères modifie leur structure chimique provoquant une scission des chaînes macromoléculaires. Les processus de dégradation par vieillissement comprennent la photo-irradiation, la photo-oxydation et l'hydrolyse qui réduisent les performances chimiques, physiques et mécaniques des matériaux (Wang, Sain et Cooper, 2005).

Pour les fibres végétales, le vieillissement UV se produit en raison de l'absorption du rayonnement ultraviolet par la lignine (Azwa et al., 2013). La dégradation par les UV conduit à la formation de chromophores, tels que les acides carboxyliques, les quinones et les radicaux hydroperoxydes qui sont responsables à la coloration jaune caractéristique associée à la dégradation du papier (Beg et Pickering, 2008). La lumière visible transporte une énergie de moins de 292,9 kJ/mol, ce qui n'est pas suffisant pour rompre les principales liaisons chimiques des composants de la fibre.

La photodégradation des fibres naturelles est principalement liée à l'aspect ultraviolet de la lumière du soleil et elle dépend de leur capacité à absorber cette lumière. Le diagramme schématique ci-dessous (figure 1.9) présente les processus et les conséquences de la dégradation du biocomposite par l'exposition aux rayons UV :



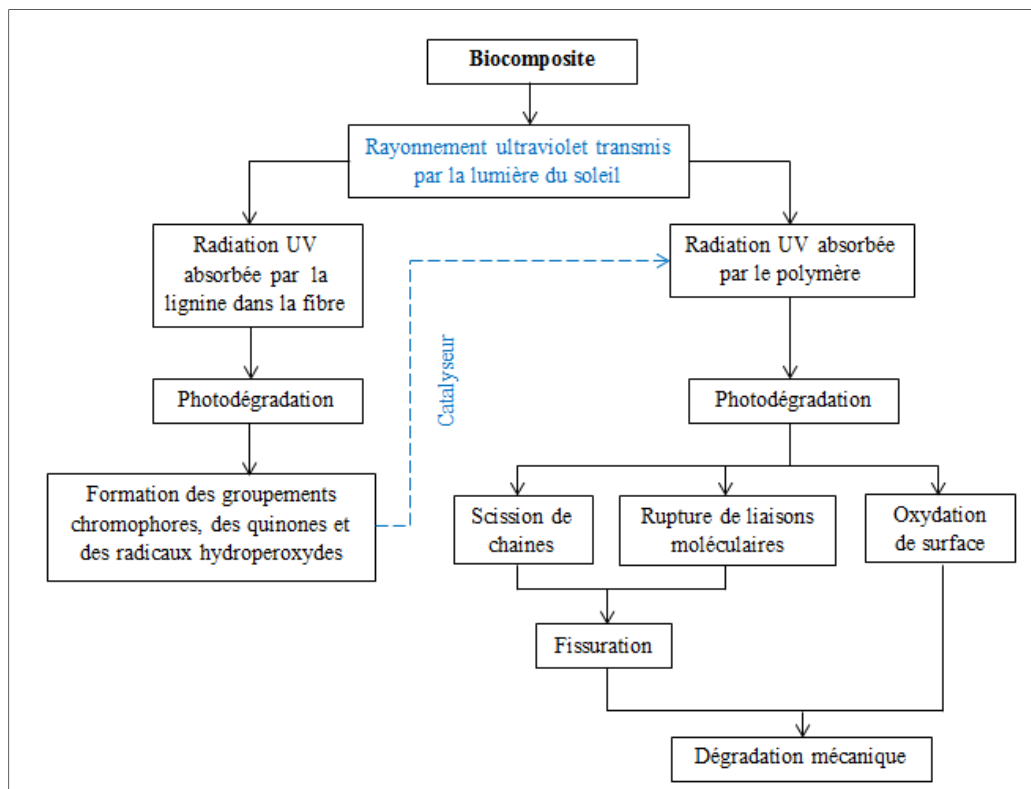


Figure 1.9 Processus de dégradation de biocomposite par radiation UV  
Tirée de (Azwa et al., 2013)

### 1.3 Vieillissement des matériaux à base des fibres naturelles

#### 1.3.1 Le vieillissement naturel

C'est un processus influencé par des éléments naturels ou par l'action de l'environnement dans lequel le matériau est soumis. Le comportement à long terme des matériaux exposés aux conditions environnementales est évalué par des observations en temps réel pour une durée de plusieurs années. Toutefois, les programmes de recherche d'une durée de 10 ans ou plus sont rares pour des raisons organisationnelles et économiques (Beg et Pickering, 2008)

Il existe quelques études qui ont porté sur ce genre de dégradation. Une étude réalisée aux États Unies par Dittenber et al. (Dittenber et GangaRao, 2012) sur des composites en fibres de jute et à matrice phénolique avec 2 ans d'exposition a montré que la résine a subi un

craquage et que des taches noires sont apparues sur la surface du composite avec une diminution de la résistance en traction de plus de 50%. Une autre étude menée en Inde par Joseph et al. (Joseph et al., 2002) d'une durée de 9 mois sur des composites en fibres de palmier et à matrice en polypropylène a montré que la résistance en traction du composite (à 20% de fibres) après 3 mois d'exposition aux rayons UV a été diminuée de 37% tandis que la résistance du polymère brut a été réduite de 92,57%.

### **1.3.2 Le vieillissement accéléré**

Le processus du vieillissement accéléré se produit dans des chambres de vieillissement qui simulent un environnement naturel et ses effets néfastes par exposition des échantillons d'une manière contrôlée à des tests de rayonnement UV, d'humidité et de la chaleur. Il s'agit d'une alternative plus commode pour l'évaluation du comportement du vieillissement à long terme. Cependant, certaines variables doivent être considérées telles que le temps d'exposition, et la plage d'exposition aux rayons ultraviolets.

Il existe plusieurs études menées dans ce contexte. Stark et al. (Stark et Matuana, 2004) ont montré que la résistance en traction du composite en fibre de bois et à matrice en polyéthylène haute densité HDPE a été réduite après exposition aux rayonnements UV et aux cycles réguliers d'humidité. Durant les étapes initiales du vieillissement accéléré, le HDPE a subi une réticulation des chaînes macromoléculaires tandis que les fibres de bois se sont opposés à cette altération (ils nuisent à la capacité du polymère à se réticuler) jusqu'à 900 heures. A ce stade, la scission des chaînes a commencé à affecter les molécules et a résulté en une nette diminution de la cristallinité.

Une étude menée par Beg et al (Beg et Pickering, 2008) a montré que la résistance en traction des fibres de bois a été diminuée avec l'augmentation du temps d'exposition aux rayons UV et à l'eau (1h aux UV puis 1 min de pulvérisation d'eau) alors que peu de changement est observé dans le polypropylène. La résistance en traction du composite a diminué en raison de la fragilisation de la matrice, de la dégradation des fibres et de l'altération de l'interface fibre-matrice.

### **1.3.3 Prédiction de la durée de vie des biocomposites**

Plusieurs techniques ont été proposées pour prévoir la résistance résiduelle et l'espérance de vie des polymères exposés à des environnements hostiles tels que la température, les charges mécaniques, les rayons UV et l'humidité.

#### **1.3.3.1 Vieillessement thermique**

L'exposition prolongée des matériaux composites à des températures élevées constitue la méthode la plus courante pour étudier leur dégradation (Celina, 2013). L'équation d'Arrhenius est l'un des modèles les plus connus pour évaluer la durée de vie des polymères et est couramment utilisée pour prédire les effets combinés de la température et du temps d'exposition. Il est particulièrement utile pour les essais de vieillissement accéléré des polymères car il permet d'évaluer leur exposition à long terme à des basses températures en se basant sur des tests menés à court terme à des températures élevées.

Ding et Wang (Ding et Wang, 2007) ont présenté une méthode permettant de prévoir la durée de vie du papier (pâte kraft) par extrapolation des données du vieillissement accélérées aux conditions normales. Le taux de polymérisation ( $DP/DP^0$ ) a été étudié à des températures élevées puis converti à la température ambiante en se basant sur le modèle d'Arrhenius et sur le principe de TTS. Les résultats montrent que le modèle utilisé a donné des valeurs adéquates avec les données du vieillissement naturel.

#### **1.3.3.2 Vieillessement par l'humidité**

Afin de prévoir l'ampleur de la dégradation des composites, la dynamique d'adsorption d'humidité et l'équilibre hygroscopique doivent être connues (Le Duigou, Davies et Baley, 2009). Ainsi, pour réduire une détérioration potentielle de ces matériaux, la prédiction précise de la teneur en eau à l'intérieur de la structure à un instant donné est nécessaire.

Plusieurs modèles ont été développés dans ce contexte, et à l'heure actuelle, la loi de diffusion de Fick représente le modèle le plus utilisé (Cheour et al., 2016). Cette relation a été largement utilisée pour modéliser le phénomène d'absorption d'eau par les composites dans des chambres climatiques. Ce modèle peut encore rester utile à des températures élevées mais le développement de dommages dus à des mécanismes physiques tel que le gonflement ou à des procédés chimiques tels que l'hydrolyse peuvent entraîner des variations de poids plus complexes.

## **1.4 Mouillabilité des fibres naturelles**

### **1.4.1 Généralités sur la mouillabilité**

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications comme les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  du liquide sur le solide qui dépend de plusieurs facteurs. Des travaux de recherche ont été entrepris pour étudier ce phénomène et il existe trois théories fondamentales du mouillage.

Le modèle de mouillage de départ est représenté par l'équation de Young et est adapté aux structures homogènes, lisses et inertes (Young, 1805) (Yan, Gao et Barthlott, 2011). Il démontre la coexistence de trois interfaces entre le substrat et la goutte d'eau déposée (figure 1.10). Une interface solide-liquide, une interface liquide-vapeur et une interface solide-vapeur. Chaque interface dessine la ligne de contact de façon à minimiser l'aire de surface correspondante en équilibrant les tensions de surface créées. Ce phénomène est décrit par la relation (1.1) qui lie l'angle de contact intrinsèque du matériau aux énergies de surfaces:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1.1)$$

Avec :

- $\gamma_{sl}$  : tension interfaciale solide-liquide (mN/m),
- $\gamma_{sv}$  : tension interfaciale solide-vapeur (mN/m),
- $\gamma_{lv}$  : tension interfaciale liquide-vapeur (mN/m).

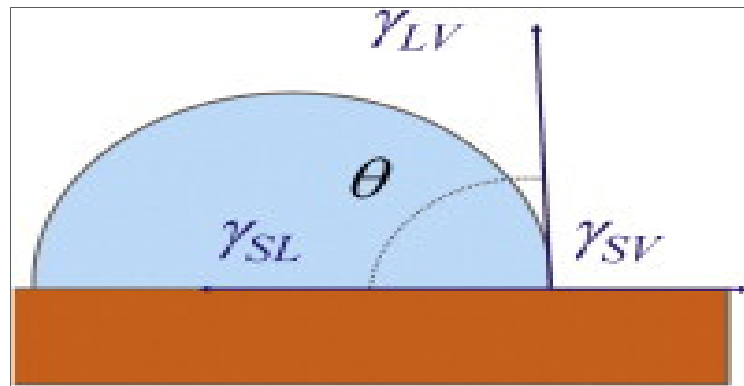


Figure 1.10 Phénomène de mouillage selon Young  
Tirée de (Shirtcliffe et al., 2010)

Étant donné que les surfaces réelles ne sont pas relativement lisses et varient selon la nature du matériau, la plupart des scénarios concernant  $\theta$  dans la pratique ne peuvent pas être expliqués par l'équation de Young. Wenzel a ensuite proposé une équation qui lie l'angle de contact apparent  $\theta_w$  à  $\theta$  par un facteur de rugosité  $r$  (Wenzel, 1949). Cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta \quad (1.2.)$$

L'équation de Wenzel suppose que l'eau pénètre dans les rainures provoquées par la rugosité de surface (figure 1.11-a). Elle indique aussi que la mouillabilité peut être améliorée par la rugosité de surface d'un matériau hydrophile. Elle est adaptée au régime de mouillage homogène.

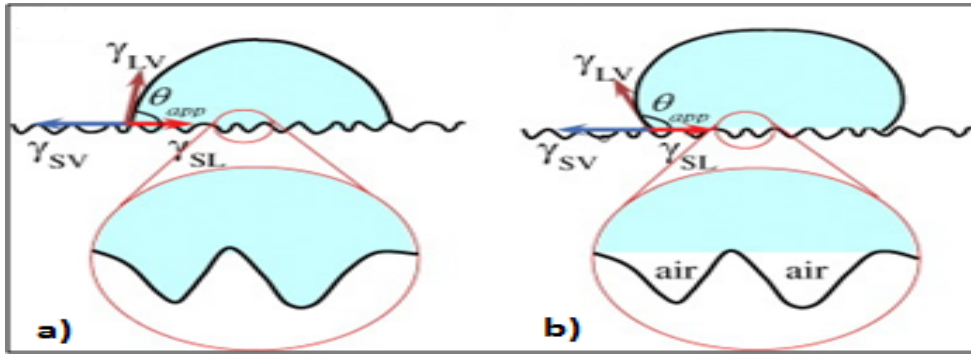


Figure 1.11 Phénomène de mouillage selon a) Wenzel et b) Cassie-Baxter  
Tirée de (Alghunaim, Kirdponpattara et Newby, 2016)

Contrairement au régime de mouillage homogène où la goutte d'eau remplit les rainures de rugosité de la surface, le régime de mouillage hétérogène se réfère au fait que des bulles d'air sont piégées entre les rainures de la rugosité en dessous du liquide (figure 1.11-b). Il est décrit par la relation de Cassie-Baxter qui lie l'angle de contact apparent  $\theta_{CB}$  à  $\theta$  par un facteur de rugosité  $r$  et un ratio surfacique solide-liquide  $\Phi_s$ . Cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\cos\theta_{CB} = r \cdot \Phi_s \cdot \cos\theta + \Phi_s - 1 \quad (1.3)$$

#### 1.4.2 Évaluation de la mouillabilité

La mouillabilité est généralement caractérisée à l'aide de la méthode de la goutte posée. La méthode consiste à déposer une goutte d'eau sur la surface du matériau et à mesurer l'angle de la tangente du profil de la goutte sur le substrat. Cet angle permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface et à la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. Selon la valeur de  $\theta$ , trois états se présentent :

- Un matériau est dit hydrophile si son  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ ;
- Un matériau est dit hydrophobe si son  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ ;
- Un matériau est dit superhydrophobe si  $\theta$  est supérieur à  $150^\circ$ .

Cette technique est souvent utilisée sur des matériaux ayant une structure compacte. Elle n'est toutefois pas adaptée aux structures poreuses hydrophiles, tels que les matériaux fibreux, car la goutte d'eau déposée sera absorbée par capillarité.

La mouillabilité des matériaux poreux hydrophiles est évaluée par tensiométrie à l'aide de l'équation de Wilhelmy (Ramé, 1997) :

$$F = \gamma_{lv} \cdot L \cdot \cos\theta \quad (1.4)$$

Avec :

- $F$  : force d'interaction entre le matériau et l'eau à une flottabilité nulle (mN),
- $L$  : périmètre du matériau (m),
- $\gamma_{lv}$  : tension superficielle de l'eau (mN/m).

Cette équation est adéquate pour les structures textiles dont le périmètre est mesurable telles que le tissu, le non-tissé et le tricot. Elle dépend de la dimension du textile et reste donc inefficace pour évaluer la mouillabilité des fibres naturelles à cause de la non-uniformité de leur diamètre.

Une nouvelle méthode de mesure de  $\theta$  sur les fibres a été développée par Schellbach et al. (Schellbach, Monteiro et Drelich, 2016) La technique consiste à paralléliser deux fibres et déposer entre elles une goutte d'eau. L'angle est ensuite calculé à partir des dimensions sphériques du ménisque formé (figure 1.12) et donné par la relation suivante :

$$\theta = 90 - 2 \cdot \tan^{-1} \left( \frac{2r}{e} \right) \quad (1.5)$$

Cette méthode ne requiert pas la connaissance préalable du diamètre de la fibre, elle est basée sur la mesure de l'écartement des fibres parallélisées ( $e$ ) et la hauteur du ménisque ( $r$ ) formé par la goutte d'eau

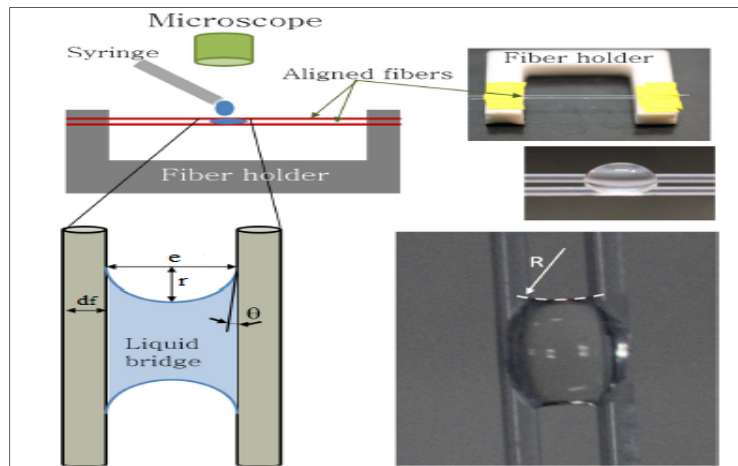


Figure 1.12 Principe de la mesure de WCA sur la fibre  
Tirée de (Schellbach, Monteiro et Drelich, 2016)

### 1.4.3 Traitements hydrophobes des fibres naturelles

#### 1.4.3.1 Principe

Les traitements hydrophobes ont été étudiés au cours des dernières années en raison de leur importance commerciale et industrielle. En particulier, le phénomène de mouillage joue un rôle important dans de nombreux processus naturels et technologiques et est régi par les propriétés chimiques de la surface du matériau et par sa morphologie (Richard et al., 2013). Les fibres naturelles, par exemple, sont extrêmement hydrophiles et polaires (groupes hydroxyles). Toutefois, le comportement hydrophobe des fibres est l'une des caractéristiques les plus importantes dans les applications de recherches théoriques et industrielles.

La superhydrophobicité est une propriété étroitement liée aux matériaux autonettoyants. Par imitation du comportement hydrophobe inhabituel de la surface de certaines plantes (feuille de lotus), il est possible de réaliser des matériaux artificiels superhydrophobes. La fabrication de substrats textiles avec des surfaces superhydrophobes peut les rendre autonettoyants, ce qui peut gérer une demande potentielle élevée de textiles dans des domaines spécifiques (médical, sport, composites...) (Zhang et al., 2013).



#### 1.4.3.2 Modes d'application

**Modification au silane :** C'est un agent de couplage utilisé pour améliorer l'adhésion entre le renfort naturel et la matrice et qui forme un pont entre eux par des liaisons covalentes. Le caractère hydrophobe des produits silanés est attribué aux groupements organiques liés à l'atome de silice qui sont apolaires (Xie et al., 2010). Il peut être appliqué par voie humide ou sèche. Ce traitement a l'avantage d'être de faible densité, soluble à l'eau et stable thermiquement.

Le silane peut être appliqué par voie sèche par plasma atmosphérique. C'est une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD). Le procédé consiste à appliquer un champ électrique très puissant et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes permettant d'activer la surface d'une fibre soit par oxydation ou t par un revêtement en utilisant un gaz comme précurseur. Un traitement plasma a été appliqué sur un substrat en coton en utilisant du tétraméthylsilane (TMS) comme précurseur (Marchand et al., 2013). Le résultat a montré que le textile est devenu superhydrophobe avec un WCA qui dépasse 170°. Une étude a aussi été menée par (Gaquere L, 2013) sur de l'étoffe de lin et des fibres de chanvre broyées. Le mélange a subi un traitement plasma via l'hexaméthylidisiloxane et est devenu hydrophobe avec un WCA de 133°.

Une technique humide permet aussi de synthétiser le silane par voie sol-gel. C'est un processus qui se réalise à température ambiante. En partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxydes via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels. (Li, Xing et Dai, 2008) ont développé une formulation à base de silicate de sodium et de HCl qui a été appliqué sur un tissu de coton. Le textile est devenu autonettoyant avec un WCA de 151°.

**Modification aux enzymes :** Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui permettent d'amener rapidement la réaction catalysée à sa position d'équilibre sans la modifier. Les enzymes de type oxydase, en particulier, sont utilisées dans la modification de surface des fibres en catalysant la vitesse de greffage des composés organiques (hydrophiles/hydrophobes). Cette technique est écologique mais relativement coûteuse. (Thakur et al., 2016) ont greffé de l'eugénol sur de la fibre de coco par un traitement enzymatique à base de laccase. La fibre est devenue antibactérienne et hydrophobe. La résistance en traction du composite à base de coco a été améliorée.

**Modification au fluor :** Les polymères fluorés conduisent à des matériaux présentant des propriétés hydrophobes leur permettant de trouver des applications dans divers domaines (peintures, traitement du textile...) (Cunha et al., 2007). Ces polymères sont apolaires et ont tendance à repousser les molécules d'eau et à abaisser l'énergie de surface des fibres traitées. Ils peuvent être appliqués par procédé chimique humide ou par plasma froid. Les composés fluorés sont efficaces et requièrent un temps relativement réduit pour donner l'effet désiré mais sont toxiques et nuisibles pour l'environnement.

Le traitement par plasma froid (PECVD) est une alternative au traitement par voie chimique. Il consiste à mettre des échantillons sous vide, à introduire un mélange gazeux et à activer les molécules de gaz par l'application d'un champ électrique créant ainsi un plasma (Sanlisoy et Carpinlioglu, 2017). Les molécules activées vont interagir avec la surface du substrat et former des liaisons chimiques créant ainsi une nouvelle surface avec des propriétés entièrement différentes. (Zhang et al., 2003) ont réussi à rendre un tissu de coton superhydrophobe en quelques secondes grâce à un traitement plasma par polymérisation au CF<sub>4</sub>. La résistance à l'abrasion a été aussi améliorée par rapport au coton brut.

**Modification au butadiène :** Le 1,3-butadiène est un monomère vinylique qui a été utilisé pour la génération et le dépôt de films en carbone amorphe hydrogéné (Samanta et al., 2012). Il a également un potentiel d'application dans le traitement hydrophobe des substrats textiles en utilisant le procédé plasma. Lorsque des monomères à base de vinyle sont utilisés, il est

possible qu'ils puissent subir une polymérisation radicalaire et former un dépôt sous la forme d'un film mince hydrophobe sur la surface du textile. (Samanta et al., 2012) ont réalisé un traitement plasma atmosphérique par un mélange d'hélium et 1,3-butadiène sur un tissu en viscose. Le textile est devenu hydrophobe avec un WCA de  $143^\circ$ , mais ses performances mécaniques se sont détériorées.

**Modification à l'oxyde de zinc :** La croissance de nanotiges de ZnO sur la surface des fibres génère une structure rugueuse nanométrique hiérarchique. La modification de cette structure par des composants apolaires permet de présenter un effet lotus et de conférer à la surface des capacités autonettoyantes pour repousser les gouttes d'eau. Cette technique est écologique et non coûteuse mais difficile à mettre en œuvre. Elle requiert également un temps de traitement relativement élevé.

La fixation des nanoparticules de ZnO sur la surface de la fibre constitue l'étape la plus critique du traitement. Elle peut être réalisée soit par immobilisation via un liant synthétique ou par greffage direct. (Richard et al., 2013) ont développé un textile hydrophobe à l'aide de nanoparticules de ZnO greffées sur sa surface par procédé sonochimique. Le WCA est passé de  $10^\circ$  à  $151^\circ$ . (Zhang et al., 2013) ont mené une étude portant sur la synthèse de nanoparticules de ZnO et leur immobilisation sur la surface du coton au moyen d'un liant à base de polystyrène. L'hydrophobicité a été améliorée et est stable aux cycles de lavage et aux liquides corrosifs.

**Modification au dioxyde de titane :** Le traitement est basé sur l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  comme bras espaceur pour augmenter l'affinité des agents hydrophobes envers les fibres naturelles. Il est généralement synthétisé par voie sol-gel. C'est une technique similaire à la polymérisation par condensation, qui part d'une macromolécule d'oxyde hydrolysée dans l'eau pour aboutir à un gel (Wang et al., 2014). Un acide peut être utilisé dans ce procédé pour contrôler la vitesse de réaction d'hydrolyse et la taille des particules synthétisées. Le  $\text{TiO}_2$  crée un revêtement autour de la fibre sans augmenter nécessairement sa rugosité. (Shi et al., 2012) ont développé un traitement hydrophobe à base de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$

synthétisé par voie sol-gel et modifié au ODT. Le tissu du coton est devenu superhydrophobe ayant un WCA qui dépasse 151°.

## 1.5 Ignifugation des fibres naturelles

### 1.5.1 Généralités sur la combustion

La combustion de polymères est un processus complexe qui dépend de plusieurs paramètres dont l'énergie de la source de chaleur, et de la surface du matériau; elle libère des produits volatils tels que des gaz inflammables (Kashiwagi, 1994). En présence de l'oxygène, ces composés réagissent en phase gaz et créent des réactions exothermiques conduisant à l'ignition du polymère. Une partie de la chaleur dégagée est rétrocedée à la phase condensée par des processus radiatifs ou convectifs au polymère (Lautenberger et Fernandez-Pello, 2009). Ce phénomène est auto entretenu jusqu'à consommation totale du combustible. La figure 1.13 schématise le cycle de combustion :

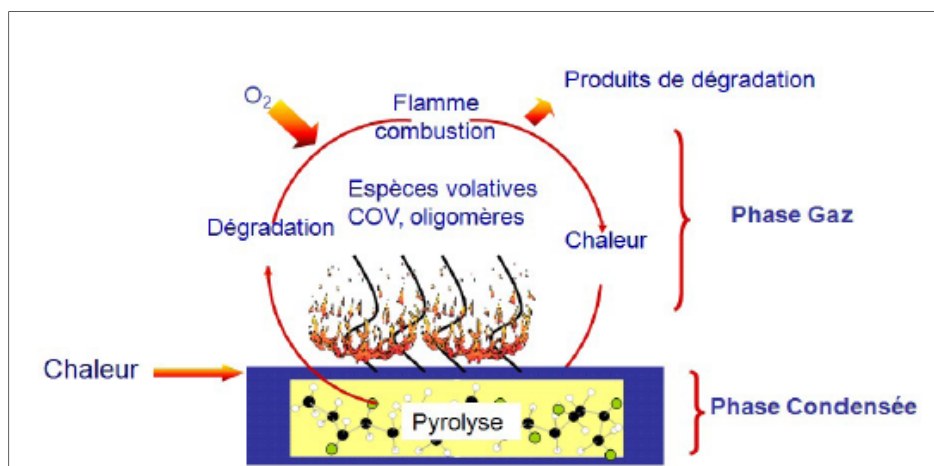


Figure 1.13 Cycle de combustion

Tirée de <http://www.agrobiobase.com/Alternatives-vegetales-Lutte>

Deux phases peuvent être distinguées lors de la combustion du matériau (Wichman, 2003) :

- La phase gaz où a lieu la formation des produits oxydés : oxydes de carbones, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et parfois formation des suies.
- La phase condensée où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de réticulation, de fusion, de carbonisation, d'encapsulation de gaz, de diffusion d'oxygène, d'hydrolyse, mais aussi les phénomènes de déplacement du matériau fondu ou d'accumulation de matériau superficiel.

La combustion des matériaux se fait par voie radicalaire impliquant des combinaisons simultanées de transfert de chaleur et de poids. Les réactions se produisent en quatre étapes principales :

- Initiation,
- Propagation,
- Réactions de branchement,
- Terminaison.

### **1.5.2 Stratégies d'ignifugation des matériaux**

Le but des systèmes de retard au feu est de réduire la quantité de chaleur fournie au matériau en dessous du niveau critique qui assure la stabilité de la flamme en arrêtant le cycle de feu à une ou plusieurs étapes du processus de combustion. Cela implique l'extinction de la flamme, la modification du processus de dégradation thermique et la réduction du transfert de chaleur entre la flamme et le matériau (Wichman, 2003).

Plusieurs démarches peuvent être suivies dans le choix d'un matériau retardateur au feu (Kashiwagi, 1994). L'utilisation des polymères tels que certaines résines thermodurcissables ou certains thermoplastiques offre une résistance à la chaleur; toutefois, ces systèmes sont coûteux. La technique de greffage de groupements retardateurs au feu sur la chaîne macromoléculaire permet aussi de réduire le taux de chaleur, mais elle est difficile à mettre en œuvre et coûteuse. De même, l'emploi d'un revêtement ignifugeant permet la concentration des propriétés retardatrices au feu à la surface du matériau.

Par ailleurs, l'ajout des additifs retardateurs au feu lors de la synthèse ou lors de la mise en forme du substrat, constitue la voie la plus utilisée dans l'industrie et permet d'obtenir des matériaux ininflammables (Dasari et al., 2013). Certains problèmes persistent dans chaque mécanisme d'ignifugation car il est impossible d'avoir une protection complète contre le feu, mais cela reste l'approche la plus commune pour améliorer les propriétés thermiques de matériaux.

### **1.5.3 Les retardateurs au feu**

#### **1.5.3.1 Les retardateurs au feu conventionnels**

##### **- Les composés halogénés :**

Les composés halogénés agissent principalement par interaction chimique avec le mécanisme radicalaire en chaîne dans la phase gazeuse pendant la combustion, c'est-à-dire que la quantité de matière combustible reste constante, mais la chaleur dégagée diminue. L'énergie plus élevée générée par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  formés lors de la combustion sera ensuite éliminée par les radicaux halogènes libérés par les retardateurs au feu. Ces composés sont généralement à base de chlore, d'iode ou de brome tel que le bromure de carbone qui est thermiquement instable. Cependant, les composés à base de fluor présentent une stabilité thermique à la libération de radicaux fluorés au voisinage de la température de dégradation du polymère (Laoutid et al., 2009).

##### **- Les composés phosphorés :**

Les composés phosphorés présentent la classe la plus largement commercialisée et qui présente une alternative aux produits halogénés comme étant de produits moins toxiques à base de phosphore (Lu et Hamerton, 2002). Il existe une variété de ce type de ces retardateurs tels que les phosphines, les oxydes de phosphine, les phosphites et les phosphates. Ces composés agissent essentiellement dans la phase condensée en modifiant la voie de pyrolyse du matériau et en réduisant la quantité de combustibles gazeux (la déshydratation et la formation du char sont les principaux modes d'action).

Au cours de la dégradation thermique, la plupart de ces retardateurs seront convertis en acide phosphorique qui se condense pour produire des structures en pyrophosphate et polyphosphate par élimination d'eau (Levchik et Weil, 2006). Ils peuvent ainsi catalyser la réaction de déshydratation des chaînes terminales du matériau et déclencher le processus de la formation du char. Dans certains cas, les agents à base de phosphore se volatilisent en phase gaz pour former des radicaux actifs ( $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{PO}^\bullet$ ,  $\text{HPO}^\bullet \dots$ ) qui réduisent les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ .

#### **- Les hydroxydes métalliques :**

Le tri-hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium sont des exemples courants dans cette gamme de retardateurs au feu (Hornsby, 1996). Ces charges se décomposent endothermiquement et libèrent de l'eau pour refroidir la zone de pyrolyse. Ils peuvent également montrer un effet de dilution en phase gaz et ils sont capables de former une couche protectrice sur la surface du matériau dès que le mode d'action par l'eau sera épuisé. Toutefois, le choix du matériau à ignifuger est tributaire de leurs températures de décomposition (Laoutid et al., 2009).

#### **- Les systèmes intumescents :**

Dans cette méthode, les agents ignifuges gonflent lorsqu'ils sont exposés à une source de chaleur pour former une masse poreuse en mousse, généralement carbonée, qui agit comme une barrière thermique contre les produits volatils tel que l'oxygène (Bourbigot et al., 2004) (Camino, 1998). Trois agents sont généralement nécessaires dans cette approche : un acide (source produisant des espèces acides à une température de 100 à 250°C), un agent de carbonisation (source de carbone) et un agent moussant. L'acide libéré estérifie la source de carbone, puis, l'ester se décompose par déshydratation pour obtenir un résidu carboné. Les gaz et les produits générés par la combustion transforment le résidu carboné en mousse.

#### **- Les composés à base de bore :**

Les borates de zinc hydratés sont les plus utilisés dans cette catégorie. Leur décomposition thermique est comprise entre 290 et 450°C et ils libèrent de l'eau, de l'acide borique et de

l'oxyde de bore ( $B_2O_3$ ). L'oxyde de bore se ramollit à 350°C et s'écoule à 500°C, conduisant à la formation d'une couche vitreuse protectrice (Shen, Kochesfahani et Jouffret, 2008). Il existe plusieurs variétés de ce genre de retardateur qui diffèrent par le rapport zinc/bore et par la teneur en eau. Ils offrent une synergie avec les agents halogénés en raison de l'interaction qui peut se produire entre les ions  $Zn^{2+}$  avec les radicaux halogénés. À titre d'exemple, le chlorure d'hydrogène généré par le PVC réagit avec le borate de zinc pour produire le chlorure de zinc non volatile ( $ZnCl_2$ ) et de l'oxychlorure, du trichlorure de bore volatile et de l'acide borique (Ning et Guo, 2000).

#### **- Les composés azotés :**

Malgré une efficacité inférieure aux retardateurs halogénés, ces composés sont relativement moins toxiques, libèrent de faibles quantités de fumée lors d'un incendie et sont respectueux à l'environnement (Laoutid et al., 2009). Par conséquent, les agents azotés comme la mélamine, et le triazine sont de plus en plus utilisés. Par ailleurs, l'utilisation de la mélamine (le phosphate de mélamine, pyrophosphate de mélamine, polyphosphate de mélamine...) est prédominante. C'est un produit cristallin, stable et qui contient 67% d'azote. Au cours de sa sublimation à 350°C, une importante quantité d'énergie est absorbée permettant la diminution de température. À des températures plus élevées, la mélamine se décompose avec élimination de l'ammoniac et réduction des gaz combustibles, ce qui conduit à la formation de produits de condensation stables thermiquement.

#### **1.5.3.2 Les retardateurs au feu non conventionnels**

Le choix d'utilisation de retardateurs au feu est réduit si on considère l'aspect écologique, les propriétés mécaniques et la difficulté de traitements. L'accent a été mis récemment sur l'emploi de nanoparticules comme agents ignifuges qui semblent avoir amélioré les caractéristiques thermiques de certains matériaux tout en respectant les exigences demandées (fumée, toxicité...) (Kashiwagi et al., 2005). Toutefois, seules des analyses qualitatives ont été employées pour décrire les phénomènes observés, avec peu d'attention portée sur la compréhension quantitative et physique.



#### - Les silicates laminaires :

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la réduction du taux de chaleur dégagée d'un polymère en présence d'argile (silicates lamellaires), y compris l'effet du piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  par le fer paramagnétique contenu dans l'argile et la capacité catalytique des argiles pour aromatiser les hydrocarbures pour induire la formation du char (Aravind et al., 2007). Dans le cas d'un polymère non carboné, la structure du nanocomposite s'effondre lors de la combustion et une multicouche en carbone/silicate se forme sur la surface du polymère pour l'isoler et agit comme une barrière thermique (Zhu et al., 2001)

#### - La sépiolite :

C'est un composé minéral qui se présente sous forme d'aiguille. S. Marosfoi et al. (Marosfoi et al., 2008) ont utilisé des sépiolites naturelles et organiquement modifiées par l'hydroxyde de magnésium pour ignifuger un polymère en polypropylène.

#### - Les nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone sont souvent utilisés comme des charges dans les polymères organiques (Hapuarachchi, Peijs et Bilotti, 2013). Cependant, au cours de la combustion du polypropylène, et malgré le fait que les nanotubes de carbone sont interconnectés et forment une couche protectrice, le polymère est complètement brûlé, laissant seulement la couche de nanotubes de carbone. En outre, et dans la plupart des cas, la masse des résidus est très proche de la masse initiale des nanotubes de carbone d'origine. Un comportement différent a été toutefois observé dans lequel le résidu, après la combustion, est un peu plus épais. Dans ce cas, les nanotubes ont réduit la valeur de taux de chaleur dégagée du polyamide 6 (Cai et al., 2010).

### 1.5.4 Impact écologique et limites d'utilisation de retardateurs au feu

Le choix du retardateur au feu engendre des préoccupations concernant le danger que constitue la fumée d'incendie. En effet, la majorité des décès humains lors d'incendies est

liée à l'inhalation des gaz libérés lors de la combustion qui entraînent la mort par hypoxie (Sain et al., 2004). Différents types de produits mettent en danger les vies humaines :

- Les suies dont l'opacité réduit le travail des retardateurs au feu;
- Les produits toxiques qui sont produits lors de la combustion.

L'ajout de dérivés halogénés présente l'inconvénient d'entraîner, durant la combustion, le dégagement des fumées opaques et corrosives et des composés toxiques. Les matériaux contenant ce genre de retardateur pose un problème; une grande quantité des agents halogénés ont été trouvés dans le sang d'utilisateurs quotidiens d'ordinateurs et de personnels d'usinage et de recyclage.

### **1.5.5 Ignifugation des fibres naturelles**

La méthode la plus largement utilisée pour rendre des matériaux à base de fibres végétales ignifuges est l'incorporation de produits retardateurs au feu. En fonction de la nature des additifs, ils peuvent agir chimiquement ou physiquement en phase solide, liquide ou gazeuse, mais la plupart sont sous forme des particule ou de poudres (Sain et al., 2004).

Pour améliorer le comportement au feu des biocomposites, les agents ignifuges peuvent être ajoutés au mélange des fibres et du polymère fondu lors de l'extrusion (Stark et al., 2010) Ils doivent, toutefois, résister à la chaleur afin d'éviter tout effet de dégradation au cours du traitement et ils ne doivent pas contenir des composés halogénés qui produisent des gaz toxiques (Hamid, Ab Ghani et Ahmad, 2012). García M et al. (García et al., 2009) ont montré que l'addition de 9% d'agent ignifuge a ralenti la vitesse de propagation de la flamme et que seule la surface extérieure des échantillons traités a été brûlée tandis que la zone interne est restée intacte. À plus forte charge de ce retardateur au feu, les propriétés mécaniques des composites ont tendance à diminuer.

Les études présentées précédemment s'intéressent essentiellement à l'amélioration des propriétés thermiques de matériaux composites. Certains traitements de surface peuvent également optimiser ces propriétés par incorporation directe ou par greffage des agents

ignifuges sur la surface de fibres naturelles. Ces techniques peuvent être appliquées sur des structures textiles et permettent l'obtention des produits ignifuges qui sont utilisables en tant que renforts pour les matériaux composites, matériaux d'isolation dans les bâtiments et vêtements de sécurité. Plusieurs études ont été élaborées dans ce contexte et diverses techniques de modification des surfaces ont été envisagées (tableau 1.5).

Tableau 1.4 Études portant sur les traitements ignifuges des fibres naturelles

Fibre	Principe du traitement	Observations et résultats
Coton	Traitement du coton par immersion et foulardage au cyclotriphosphazène.	Diminution du pic HRR et amélioration de la résistance au feu du textile. Le LOI est passé de 18,4 à 24,45.
	(Wang et al., 2016)	
Coton	Synthèse d'un agent ignifuge à base de phosphore et l'application sur le textile.	Le LOI est passé de 18,5 à 30. Diminution de la stabilité thermique. Réduction de LC (87%) et la FP est nulle après traitement.
	(Li et al., 2015)	
Coton	Utilisation de l'ADN extrait du sperme de hareng comme additif intumescent.	Augmentation du LOI (18 à 28%) et du pourcentage du poids résiduel. Réduction de 97% de la FP à 19% d'ADN.
	(Alongi et al., 2013)	
Jute	Traitement au phosphate de diammonium.	Diminution de la vitesse de combustion. Réduction significative des résistances en traction et en flexion.
	(Suardana, Ku et Lim, 2011)	

### 1.5.6 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la description des fibres naturelles et de leurs différentes propriétés. Les fibres naturelles sont des matériaux souples, issus de la biomasse et

totalelement biodégradables. En raison de leur faible hydrophobicité, ces fibres sont incompatibles avec les matrices organiques lors de la mise en œuvre de matériaux composites. Ce chapitre a révélé l'existence de plusieurs facteurs qui catalysent la dégradation des matériaux à base des fibres naturelles.

Ce chapitre a inclu une section qui définit la mouillabilité des matériaux et les différents phénomènes qui y sont associés. Il a aussi présenté les différentes techniques permettant d'évaluer la mouillabilité des structures textiles. Une brève description de l'hydrophobicité et de ses différents modes d'application sur le textile a aussi été donnée.

La dernière partie de ce chapitre a porté sur les traitements ignifuges des fibres naturelles. Il existe toute une panoplie de retardateurs au feu qui diffèrent essentiellement par leur mode d'intervention et la phase où ils agissent. Ce traitement pourrait être appliqué directement sur la fibre via la modification de sa surface, ou bien en incorporant des charges ignifuges dans le mélange fibres/matrice.

## **CHAPITRE 2**

### **MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

#### **2.1 Introduction**

Ce chapitre donne un aperçu des différents matériaux utilisés pour la fabrication des structures textiles. Il décrit les diverses techniques expérimentales employées pour caractériser les solutions de traitement ainsi que la fibre de jute avant et après traitement. La caractérisation inclut l'évaluation de la mouillabilité, de la morphologie, de la cristallinité et de la stabilité mécanique et thermique du jute. Il fournit aussi le protocole expérimental des vieillissements thermique et aux UV. Il porte aussi sur les méthodes de fabrication du non-tissé par aiguilletage et thermoliage et de caractérisation de ses performances. Finalement, il donne les caractéristiques initiales des fibres de jute.

#### **2.2 Matériaux**

Le jute recyclé et la fibre synthétique sont fournis par Leigh Textile Inc. Les fibres du jute ont été obtenues par un déchiquetage mécanique des sacs d'emballage de coton et de café. Les caractéristiques initiales (i.e avant traitement) des fibres de jute sont données dans la section 2.7, p.55. La fibre synthétique est un thermofusible de type cœur/gaine (figure 2.1). Elle est obtenue par un procédé de filage bicomposant. Selon les informations données par le fournisseur, le cœur est en PET et la gaine est un copolymère du PET (coPET).

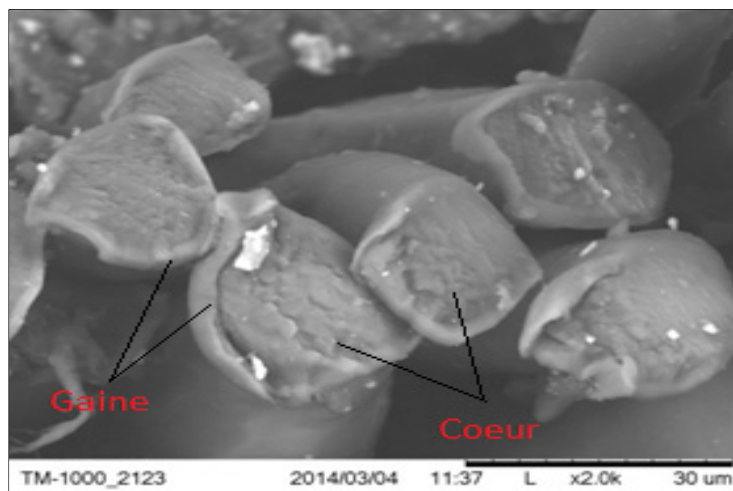


Figure 2.1 Photo MEB de la fibre bicomposante (cœur et gaine indiqués sur la photo)

## 2.3 Méthodes de caractérisation des solutions des traitements

### 2.3.1 Mesure du pH

La mesure du pH de différentes solutions a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode Orion ROSS de type Sure-Flow. Cette électrode est capable de mesurer le pH de solutions colloïdales non aqueuses. Avant chaque essai, l'électrode est nettoyée puis calibrée par trois solutions tampons afin d'assurer une mesure précise.

### 2.3.2 Taille des particules et potentiel électrocinétique

La taille de particules synthétisées a été mesurée à l'aide d'un ZETASIZER NANO (Malvern). La technique de mesure est basée sur le principe de la diffusion dynamique de la lumière par diffraction laser. Cette dernière détermine la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée à travers les particules et utilise la théorie de Mie pour calculer la distribution granulométrique de ces particules basée sur un modèle sphérique (Xu, 2008). Cette théorie requiert la connaissance des propriétés optiques du substrat étudié tels que l'indice de réfraction. Elle est adaptée aux particules dont la taille est inférieure à 60  $\mu\text{m}$ .

Le même appareil est utilisé pour déterminer le potentiel zêta ( $\xi$ ) des particules formées. Il utilise la technologie d'électrophorèse pour mesurer la mobilité électrophorétique des particules soumises à un champ électrique et qui se déplacent à une vitesse liée à leur potentiel électrocinétique (Clogston et Patri, 2011). La vitesse est ensuite mesurée par interférométrie laser, ce qui requiert la connaissance des paramètres de la solution tels que la viscosité du dispersant et sa constante diélectrique.

## **2.4 Méthodes de caractérisation des fibres**

### **2.4.1 Diamètre des fibres**

Les diamètres des fibres ont été déterminés par MEB. La méthode de préparation consiste à introduire un faisceau de fibres dans un bouchon puis à le découper en tranches fines. Ces tranches seront par la suite placées sur le porte-échantillon du MEB et analysées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image.

### **2.4.2 Longueur et masse linéique**

La détermination de la longueur des fibres est réalisée selon la norme (ASTM D5103-07, 2012) en mesurant la longueur de 50 fibres à l'aide d'une règle graduée. Les fibres mesurées sont ensuite pesées à l'aide d'une microbalance pour déterminer leur poids. Le titre en dtex est donné par la relation suivante :

$$T(dtex) = \frac{m(g)}{L(km)} \times 10 \quad (2.1)$$

Avec :

- $T(dtex)$  : titre (dtex),
- $m$  : masse de la fibre (g),
- $L$  : longueur de la fibre (km).

### 2.4.3 Angle de contact dynamique

L'évaluation de la mouillabilité des fibres est réalisée par la mesure de l'angle de contact dynamique à l'aide d'un tensiomètre DCAT-11 (DataPhysics) (figure 2.2). Les fibres sont initialement coupées à 15 mm de longueur puis immergées individuellement dans l'eau. La sensibilité de détection de la surface du liquide et celle de la profondeur d'immersion sont respectivement ajustées à 0,2 mg et à 4 mm.



Figure 2.2 Tensiomètre DCAT-11

L'angle de contact dynamique est l'angle formé entre la fibre et le ménisque créé autour d'elle (figure 2.3). Il est déterminé à partir du calcul de l'angle avancé obtenu lors d'immersion de la fibre et de l'angle reculé obtenu lors de son retrait (Ramé, 1997). Ces angles sont calculés à partir de l'équation suivante:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{f}{2\pi\rho\gamma_{lv}} \right) \quad (1.1)$$



Avec :

- $\theta$  : angle de contact ( $^{\circ}$ ),
- $\gamma_{lv}$  : tension superficielle du liquide (mN/m),
- $f$  : force d'interaction entre la fibre et liquide à une flottabilité nulle (mN),
- $\rho$  : diamètre moyen de la fibre (m).

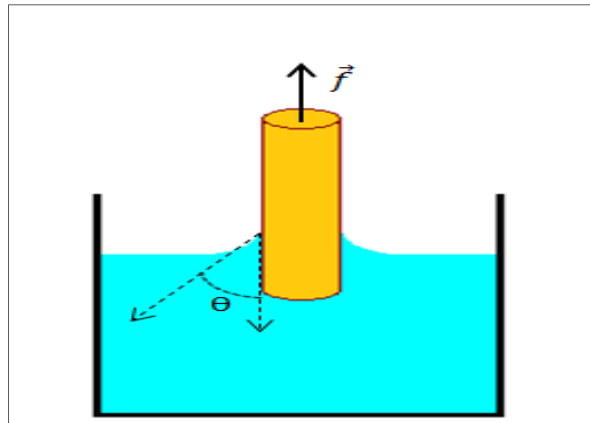


Figure 2.3 Formation de l'angle entre la fibre et son ménisque

#### 2.4.4 Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'analyse permettant de visualiser la topographie de la surface d'un matériau à l'échelle nanométrique. Le principe est basé sur l'interaction atomique entre la surface du matériau et une pointe fixée sur un micro-levier. Un faisceau laser est dirigé sur la pointe (cantilever), qui vibre et balaye la surface du matériau, puis est réfléchi et collecté par un photo-détecteur (figure 2.4). Les données reçues sont ensuite analysées par ordinateur pour reproduire le relief de l'échantillon.

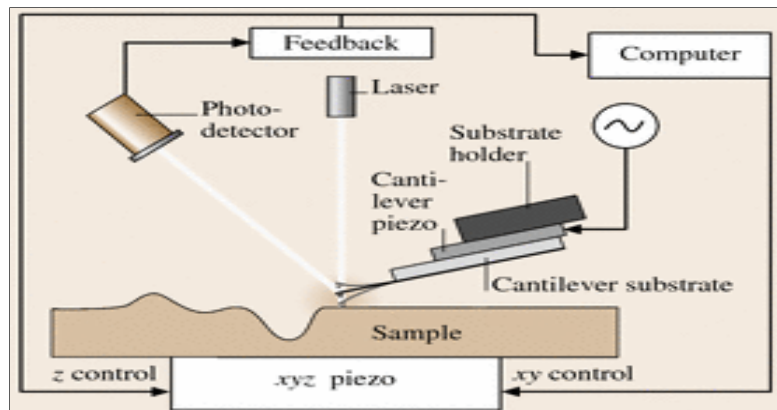


Figure 2.4 Principe du fonctionnement de l'AFM  
Tirée de (Bhushan et Marti, 2004)

Pour la présente étude, un microscope NanoScope IIIa a été utilisé. Les mesures ont été réalisées en mode tapping dans l'air en utilisant des pointes de type NCHV. La fréquence et l'échelle de balayage sont respectivement fixées à 1 Hz et 2,5  $\mu\text{m}$ . La hauteur de balayage a été réduite à 400 nm pour minimiser l'usure des pointes.

#### 2.4.5 Résistance en traction

Les propriétés mécaniques des fibres ont été déterminées selon la norme (ASTM D3822-07, 2014) à l'aide d'un dynamomètre Z050 (Zwick). L'appareil permet de mesurer la force de rupture et l'allongement à la rupture de structures fibreuses fragiles grâce à une cellule de 100 N. Les fibres, initialement conditionnées à  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $HR = 65 \pm 2\%$ , sont placées entre deux pinces, maintenues tendues puis soumises à des essais de traction (figure 2.5). Une série de 20 mesures est réalisée pour chaque type de fibre. Seuls les essais où la rupture se fait au milieu de la fibre sont pris en compte.

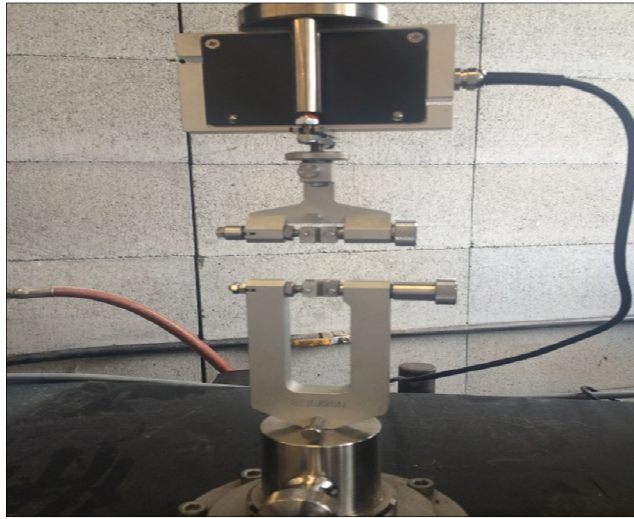


Figure 2.5 Essai de traction sur la fibre de jute

#### 2.4.6 Microscope confocal à balayage laser

Le microscope confocal à balayage laser (MCBL) est un microscope optique qui reproduit des images 3D en utilisant un laser comme source de lumière. Il est composé d'un collimateur qui parallélise les rayons laser émis, d'un système de déviation pour un balayage bidirectionnel et de lentilles pour converger et diverger le faisceau lumineux (figure 2.6). L'objet est balayé de manière séquentielle point par point par le faisceau lumineux. La reconstitution de l'image est faite par le faisceau réfléchi et capté par le détecteur (Houpt et Draaijer, 1989).

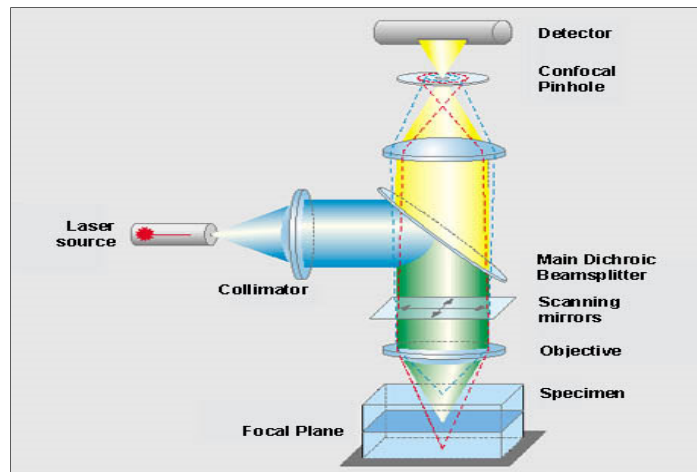


Figure 2.6 Principe du fonctionnement du MCBL  
Tirée de <http://www.lbb.ethz.ch/Equipment/CLSM>

Un microscope confocal à balayage laser 3D LEXT OLS4100 (Olympus) a été utilisé pour évaluer la rugosité de la fibre de jute après traitement. Il est équipé d'un objectif de  $\times 100$  et d'un filtre de compensation de phase (Xc) qui exclut la partie de la longueur d'onde supérieure à 0,8  $\mu\text{m}$ .

Les paramètres géométriques étudiés à l'aide de cet appareil sont :

- $R_z$  : rugosité maximale du profil (figure 2.7-a),
- $R_p$  : hauteur moyenne des éléments du profil (figure 2.7-b),
- $R_{Sm}$  : largeur moyenne des éléments du profil (figure 2.7-c),
- $R_{sk}$  : asymétrie du profil (figure 2.7-d).

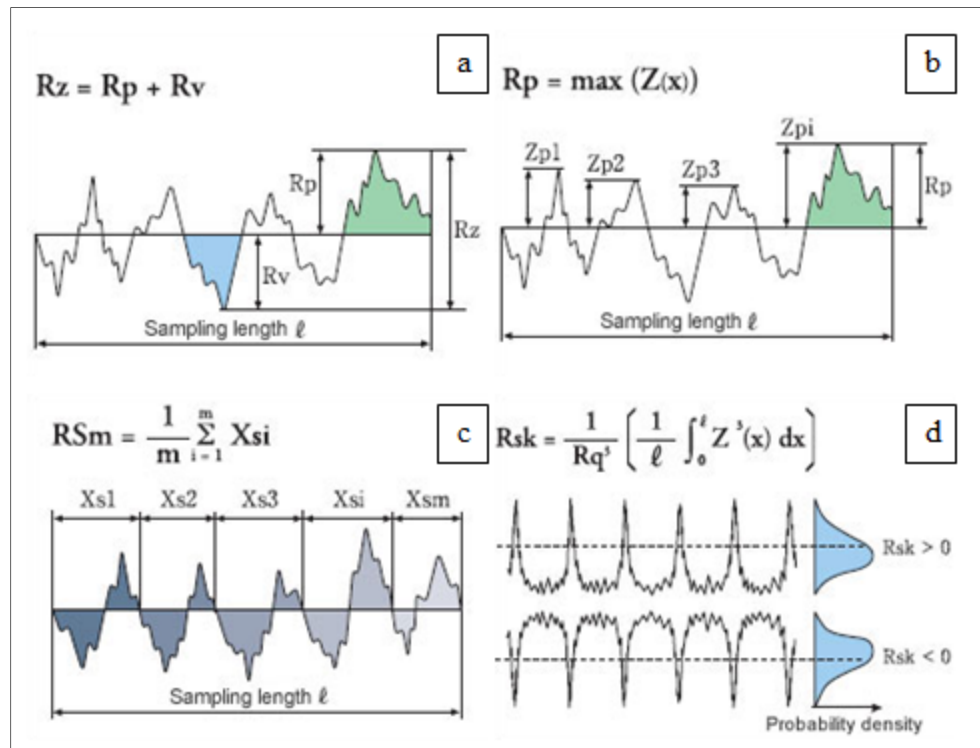


Figure 2.7 Paramètres 2D de la rugosité  
Tirée de <http://www.olympus-ims.com/fr/knowledge/metrology>

#### 2.4.7 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée pour examiner la morphologie des échantillons. Elle permet de produire des images à très haute résolution de la surface du matériau. La mesure se fait généralement sous vide et nécessite dans la plupart des cas un revêtement métallique pour les échantillons non conducteurs. Son principe est basé sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons ou un filament de tungstène, qui est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques sur l'échantillon (Rosen). Les électrons sont ensuite rétrodiffusés à partir de l'échantillon et recueillis à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (figure 2.8). Le détecteur amplifie et convertit ces électrons en signaux électriques permettant de reconstruire la topographie du matériau.

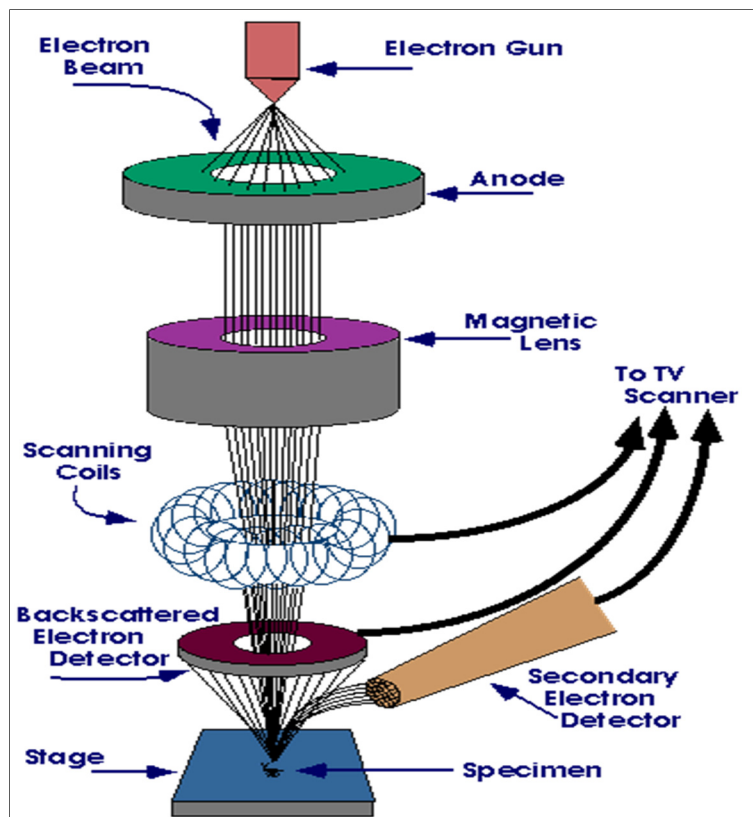


Figure 2.8 Principe du fonctionnement du MEB  
Tirée de <https://www.purdue.edu/epps/rem/rs/sem.htm>

Un MEB TM-100 (Hitachi) a été utilisé pour étudier la morphologie de la fibre de jute à faible grossissement. Aucun revêtement n'a été nécessaire sur les échantillons. Un deuxième MEB SU-70 (Hitachi) a été employé à 5 kV pour caractériser la fibre de jute à plus fort grossissement. Dans ce cas, chaque échantillon a été enduit d'une très mince couche d'or en utilisant un métalliseur K550X (Emitech), afin d'assurer une conductivité électrique suffisante.

#### 2.4.8 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique permettant de mesurer la perte de masse d'un matériau lors d'une montée de température. Elle caractérise thermiquement le matériau en évaluant sa stabilité et sa décomposition.

La détermination des propriétés thermiques de la fibre de jute a été réalisée en utilisant un instrument TGA Q500 (TA Instruments). Le test a été effectué selon la norme ASTM E1131 (2014) sur des échantillons de 10 mg de fibres. L'échantillon est alors chauffé sous atmosphère d'azote jusqu'à 800°C à une vitesse de 10°C/min

#### 2.4.9 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive d'analyse qui permet d'identifier la forme cristalline d'un matériau. La technique consiste à soumettre le matériau étudié aux rayons X monochromatiques générés par un tube à rayons cathodiques (figure 2.9). Le spectre émis interagit avec les atomes du matériau, se disperse et subit une interférence constructive (Macherauch, 1979). Cette diffraction des rayons X est décrite par la loi de Bragg qui lie la longueur d'onde des rayons X à la distance inter-réticulaire et à l'angle de diffraction.

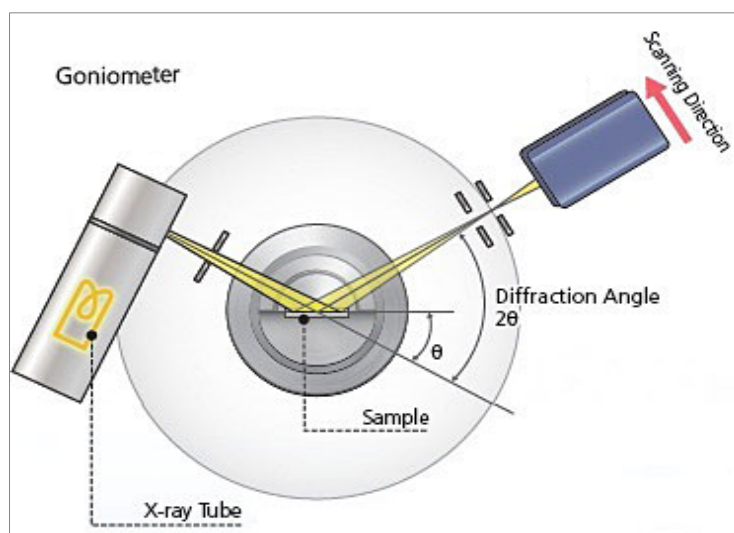


Figure 2.9 Principe de la diffraction des rayons X  
Tirée de <http://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd>

Un diffractomètre PANalytical (PANalytical) avec un rayonnement Cu-K $\alpha$  généré à 45 kV a été utilisé pour évaluer la cristallinité du jute après traitement. Les échantillons ont été analysés à une vitesse de 1,2°/min avec un pas de 0,033°.

#### **2.4.10 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse permettant d'identifier les liaisons chimiques dans une molécule en produisant un spectre d'absorption infrarouge. Ce spectre met en évidence la présence de certains groupements fonctionnels d'un matériau donné et confirme sa structure chimique. L'analyse s'effectue générale entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> avec une profondeur de pénétration ne dépassant pas 2  $\mu$ m.

L'identification des espèces chimiques sur la surface du jute traité et non traité a été réalisée par FTIR en utilisant un spectromètre Frontier (PerkinElmer). Chaque échantillon est placé sur un cristal en ZnSe puis analysé en mode réflexion totale atténuée (ATR) entre 4000 et 450 cm<sup>-1</sup> avec un pas de 2 cm<sup>-1</sup>.

### **2.5 Méthode de fabrication des non-tissés**

Le processus de fabrication du non-tissé est composé plusieurs étapes. Il inclut l'ouvrison, le cardage, le nappage, l'aiguilletage et le thermoliage. Pour se faire, une ligne pilote non-tissé à voie sèche a été utilisée.

#### **2.5.1 L'ouvrison**

L'ouvrison représente la première opération de la fabrication et consiste à ouvrir et séparer les blocs de fibres. Elle permet aussi de créer une première homogénéisation du mélange. La séparation des fibres est réalisée à l'aide d'une ouvreuse développée au Groupe CTT (figure 2.10). Elle est constituée d'un cylindre en plexiglas et d'un treillis métallique qui ferme le fond, et laisse passer seulement la poussière et les duvets des fibres. Le couvercle de l'ouvreuse dispose de trois buses de soufflage d'air comprimé. Le débit d'air est contrôlé par une valve et mesuré à l'aide d'un manomètre.



L'opération consiste à introduire 30g de fibres, composé de 85% du jute et 15% de la fibre bicomposante coPET-PET, dans le cylindre. L'air comprimé est appliqué à une pression de 50 psi pendant 5 min. L'ouvraison s'effectue par voie aérodynamique: les fibres se séparent et se mélangent pour former un mélange homogène.

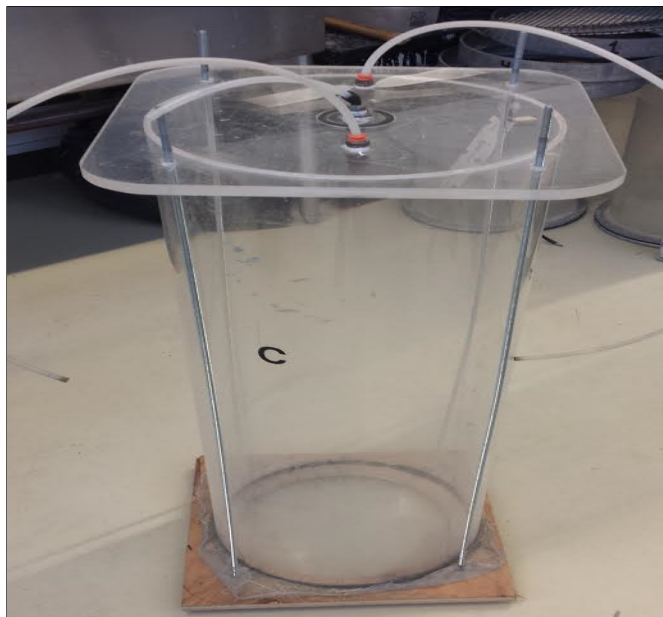


Figure 2.10 Cylindre d'ouvraison à air comprimé

### 2.5.2 Le cardage

Le cardage permet d'individualiser les fibres, de leur donner une certaine cohésion et de créer une bonne homogénéisation du mélange. Il est réalisé à l'aide d'une carte à coton qui est constituée de cylindres rotatifs garnis de dents métalliques. La carte forme à la sortie un voile de fibres qui est véhiculé vers l'étaleur-nappeur. La vitesse de la carte a été réglée à 7,7 m/min. La figure 2.11 donne un exemple d'une alimentation en fibres dans la carte.



Figure 2.11 Entrée de matière dans la carde

### 2.5.3 Le nappage

Le nappage consiste à superposer plusieurs couches de voiles sortis de la carde pour former une nappe de fibres. Il fixe la masse surfacique du produit fini et requiert l'utilisation d'un étaleur-nappeur. Dans la présente étude, le non-tissé fabriqué a été formé de 30 couches superposées les unes au-dessus des autres sans décalage.

### 2.5.4 L'aiguilletage

Cette technique permet de compacter la nappe fibreuse et de lui donner une certaine cohésion en enchevêtrant ses fibres par un mouvement oscillatoire d'aiguilles munies de crochets. Un premier passage à l'aiguilleteuse, appelé «pré-aiguilletage», est réalisé sur la nappe pour réduire son épaisseur. Un deuxième passage à l'aiguilleteuse s'avère nécessaire pour créer un non-tissé bien consolidé (figure 2.12).

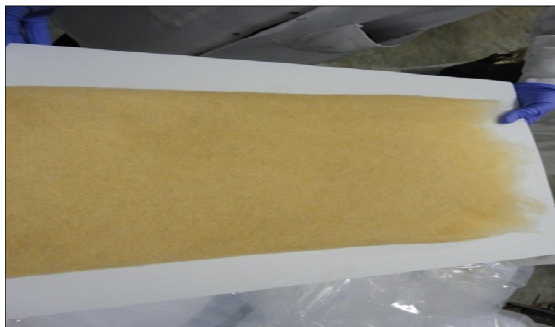


Figure 2.12 Non-tissé après deuxième passage à l'aiguilleteuse

### 2.5.5 Le thermoliage

Le thermoliage est la dernière étape du procédé de la mise en forme des fibres. Il consiste à faire fondre la gaine du coPET-PET dans le non-tissé pour augmenter la cohésion entre les fibres. Il permet aussi de réduire l'épaisseur du non-tissé et d'accroître sa rigidité (figure 2.13).

Un mode discontinu de thermoliage réalisé à l'aide d'une presse chauffante a initialement été utilisé. Des échantillons de dimensions 15×5 cm ont été découpés dans le non-tissé en sens machine, puis déposés dans un cadre métallique de 0,5 mm d'épaisseur. Le thermoliage a été réalisé à 205°C pendant 3 min, sous une pression de 0,1 tonne.



Figure 2.13 Non-tissé thermolié à la presse chauffante

Le laminoir à deux rouleaux (2-roll Mill) permet un thermoliage en mode continu (figure 2.14). Le non-tissé passe entre les cylindres chauffés à 230°C avec une vitesse 1,8 r/min. L'écartement des cylindres a été réglé au minimum pour produire un non-tissé thermolié avec une épaisseur la plus faible possible. La largeur du non tissé thermolié au laminoir (figure 2.15) correspond à celle de ses cylindres, soit 17 cm.

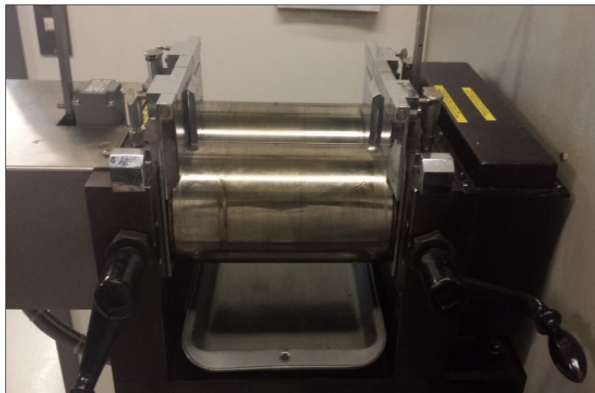


Figure 2.14 Laminoir à deux rouleaux

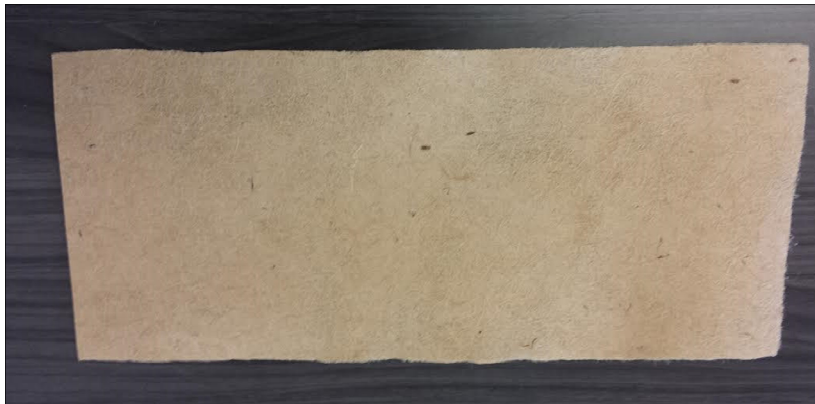


Figure 2.15 Non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux

Le non-tissé thermolié à la presse chauffante ou au laminoir à deux rouleaux a une masse surfacique comprise entre 160 et 240 g/m<sup>2</sup>. Des variations sont observées entre les non-tissés préparés dans les mêmes conditions ou à l'intérieur même du non-tissé. Ceci est attribué au caractère semi-manuel de la mise en forme, en particulier au niveau de l'alimentation de la carte et du nappage.

## **2.6 Méthodes de caractérisation des non-tissés**

### **2.6.1 Méthodes de caractérisation communes avec les fibres**

La morphologie à faible grossissement des non-tissés a été observée de même manière que pour les fibres du jute (section 2.4.7, p.43). Pour les observations à fort grossissement, un MEB de type SU-82 a été utilisé à 1 kV. Il est équipé d'un analyseur à rayons X par dispersion d'énergie (EDS) qui fournit une identification élémentaire de la composition chimique de l'échantillon étudié.

L'analyse FTIR a été également réalisée de manière similaire aux fibres (section 2.4.10, p.46). Les non-tissés de jute ont été analysés en mode ATR de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Les performances thermiques des non-tissés ont été déterminées par TGA (section 2.4.8, p.42) à différentes vitesses de chauffage (10, 30 et 50°C/min).

### **2.6.2 Angle de contact statique**

La mesure de l'angle de contact statique a été réalisée à l'aide d'un goniomètre VCA-OPTIMA (AST Products) (figure 2.16). Ce dispositif est équipé d'un support de seringue muni d'une molette permettant de contrôler le volume d'eau injecté sur la surface du substrat. Le changement de la zone de dépôt de la goutte de liquide sur la surface du textile est assuré par un porte-échantillon mobile à double positionnement. Une image de la forme de la goutte est prise 3 s après le dépôt puis analysée par un logiciel de traitement d'image. Le calcul est basé sur la mesure de l'angle de contact de 5 gouttes selon deux angles d'observation à 180°. Cette technique est surtout adaptée pour estimer la mouillabilité des structures non poreuses hydrophiles ou hydrophobes et des structures poreuses hydrophobes.

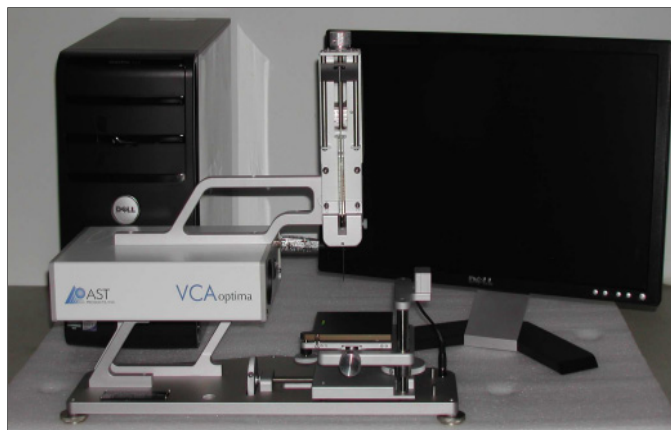


Figure 2.16 Goniomètre VCA-OPTIMA

### 2.6.3 Temps de rétention

Le temps de rétention est défini comme étant le temps à partir duquel une goutte d'eau déposée sur un substrat textile change de géométrie. Ce changement peut être un étalement ou une absorption (figure 2.17). Il dépend généralement du degré d'hydrophobicité du textile et de sa porosité. La technique de mesure consiste à réaliser un suivi temporel de l'évolution de la forme de cette goutte. Les essais sont effectués dans un environnement conditionné à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $65 \pm 5\%$  d'humidité relative. L'évaluation de l'état de la goutte est faite visuellement et le temps de rétention en minutes est mesuré avec un chronomètre.

Même si le temps de rétention ne semble pas avoir une signification physique, il permet néanmoins de fournir des informations sur la stabilité de l'hydrophobicité à long terme. Combiné avec l'angle de contact qui quantifie l'hydrophobicité à court terme, ils donneront une image pratique et complète de la performance et l'efficacité d'un traitement hydrophobe.

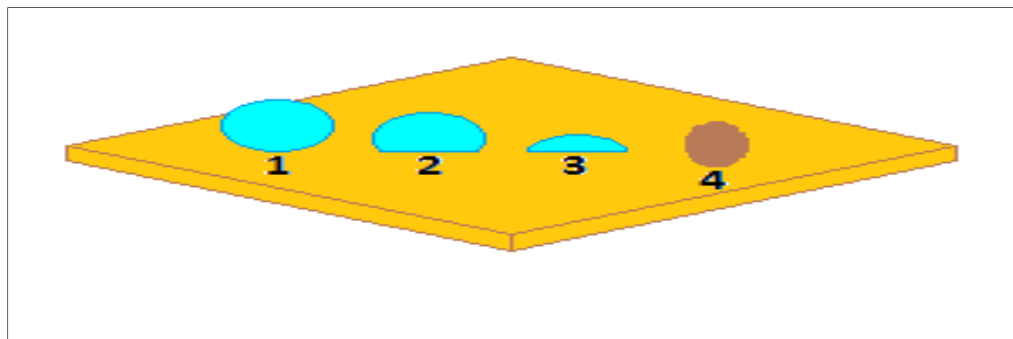


Figure 2.17 Changement de géométrie de la goutte d'eau au cours du temps:  
1) forme de la goutte au moment du dépôt, 2) étalement partiel de la goutte,  
3) étalement de la goutte et 4) absorption de la goutte

#### 2.6.4 Épaisseur du non-tissé

Les épaisseurs des produits fabriqués sont déterminées selon la norme ASTM D5199 (2012) en utilisant un épaisseur sous une pression de 2 kPa (figure 2.18). Trois mesures ont été faites sur chaque spécimen de dimension 5×15 cm: sur les deux extrémités et au milieu.



Figure 2.18 Épaisseur

### 2.6.5 Résistance en traction des non-tissés

La résistance en traction du non-tissé thermolié a été déterminée en termes de force de rupture et d'allongement à la rupture (figure 2.19). L'appareil utilisé est un Instron 4411 équipé d'une cellule de charge de 500 N. Cinq éprouvettes de 50×150 mm, initialement conditionnées à 22°C et à 65% d'humidité relative, ont été découpées en sens machine et testées selon la norme ASTM (D5035, 2015) à une vitesse de traverse de 300 mm/min.

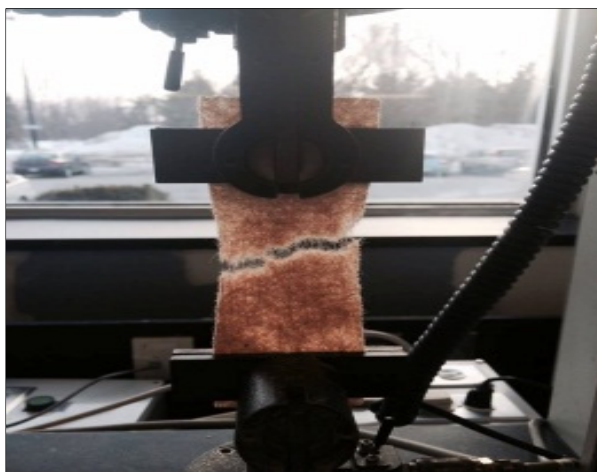


Figure 2.19 Essai de traction sur le non-tissé

### 2.6.6 Vieillissement thermique

Un programme de vieillissement thermique accéléré a été effectué sur les non-tissés de jute. Il implique l'exposition des échantillons à trois températures différentes (120, 140 et 160°C) pendant une semaine. Le test a été réalisé en suspendant verticalement les non-tissés dans une étuve et en retirant des spécimens à intervalle régulier. Les performances résiduelles ont été évaluées en termes de TR mesuré sur chaque spécimen vieilli.

### 2.6.7 Vieillissement UV

Un programme de vieillissement accéléré aux UV a été effectué sur les non-tissés de jute. Il implique l'exposition des échantillons à trois irradiances différentes (0,35, 0,68 et 1 W/m<sup>2</sup>), à



une température de 45°C, pendant une semaine. La longueur d'onde a été fixée à 340 nm. Le test a été réalisé en suspendant verticalement les non-tissés dans une enceinte d'essai avec arc au fluorescent QUV (Q-Lab) et en retirant des spécimens à intervalle régulier. Les performances résiduelles ont été évaluées en termes de TR mesuré sur la face de l'échantillon vieilli exposée aux UV.

## **2.6.8 Inflammabilité verticale UL94**

L'essai vertical d'inflammabilité a été réalisé selon la norme ASTM D6413 (2015). C'est une méthode quantitative permettant d'évaluer la résistance à la flamme d'un matériau donné. Un échantillon de dimension 12×3 pouces est suspendu verticalement puis exposé à une source de feu pendant 12s. Pour chaque type de non-tissé, 3 répliques ont été testées. Deux données sont extraites de ces tests :

- Flamme persistante (FP) : elle s'exprime en secondes et désigne la durée de combustion avec flamme.
- Longueur carbonisée (LC) : elle s'exprime en millimètres et désigne la longueur atteinte par la flamme.

## **2.7 Caractérisation initiale des fibres du jute**

### **2.7.1 Caractéristiques géométriques du jute**

Le tableau 2.1 regroupe les différentes propriétés géométriques de la fibre de jute. La fibre présente un diamètre moyen de 50 µm et une longueur moyenne de 52 mm, ce qui la rend apte au processus de la mise en forme en non-tissé par aiguilletage. La fibre de jute possède un titre relativement faible comparé aux fibres synthétiques (Wambua, Ivens et Verpoest, 2003). De manière générale, les fibres cellulosiques sont connues pour leur faible densité et leurs performances mécaniques spécifiques élevées.

Tableau 2.1 Caractéristiques géométriques de la fibre de jute

Fibre	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Longueur (mm)	Titre (dtex)
Jute	$50 \pm 4$	$52 \pm 2$	$43 \pm 9$

Une analyse morphologie au MEB a aussi été réalisée. Le résultat est donné dans la figure 2.20. Il indique que la fibre de jute contient une microporosité dans sa structure interne.

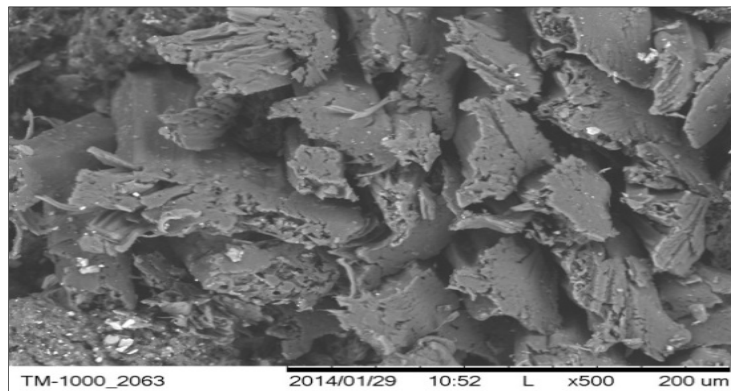


Figure 2.20 Coupe transversale des fibres du jute observées par MEB

### 2.7.2 Propriétés mécaniques de la fibre de jute

Le résultat des essais de traction réalisés sur la fibre de jute est présenté dans le tableau 2.2. Il montre que la fibre a un comportement fragile (figure 2.21) avec une force de rupture moyenne de 69 cN et un allongement moyen de 1,6%. En utilisant le diamètre moyen calculé de la fibre, la contrainte à la rupture est égale à 351 MPa. Selon la littérature, la fibre de jute vierge a généralement une contrainte comprise entre 400 et 800 MPa (Wambua, Ivens et Verpoest, 2003). La fibre recyclée aurait donc perdu une partie de sa résistance lors de son utilisation antérieure et durant le processus de recyclage.

Tableau 2.2 Données mécaniques de la fibre de jute

Fibre	Force de rupture (cN)	Allongement à la rupture (%)
Jute	$69 \pm 29$	$1,6 \pm 0,4$

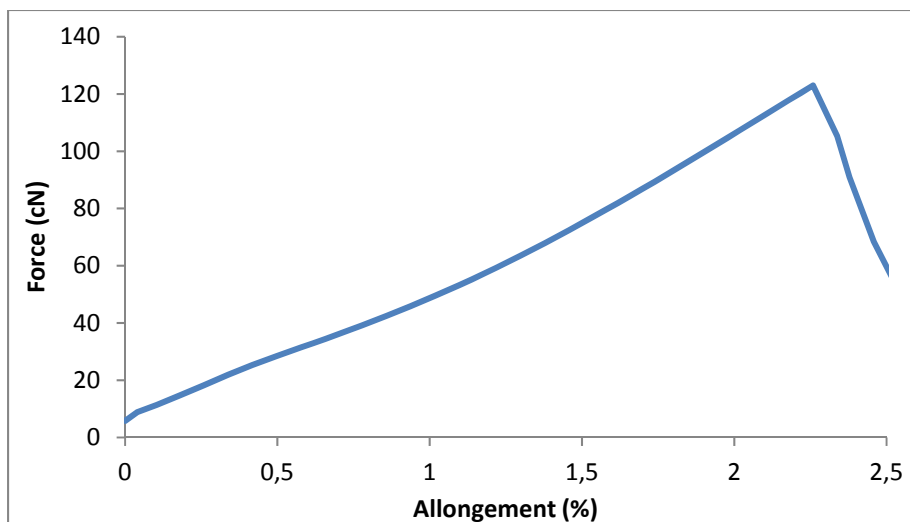


Figure 2.21 Comportement mécanique typique de la fibre de jute

### 2.7.3 Propriétés thermiques de la fibre de jute

Une analyse TG a été réalisée sur la fibre de jute recyclée. La figure 2.22 montre que la fibre de jute présente l'allure typique d'une fibre végétale. Trois zones de transition thermique sont observées. La première zone est comprise entre 100 et 280°C et correspond à la dégradation de l'hémicellulose (Yao et al., 2008). La deuxième zone est située aux alentours de 300°C: la chute de la masse correspond à la dégradation de la cellulose. La troisième zone est localisée entre 340 et 800°C et correspond à la dégradation de lignine.

Pour une fibre végétale, le taux résiduel du jute obtenu à 800°C paraît relativement élevé. En effet, la fibre de jute est riche en lignine qui a besoin d'une atmosphère contenant de l'oxygène pour effectuer sa combustion. Ce taux élevé pourrait aussi être lié à la présence de contaminant sur la surface de la fibre de jute.

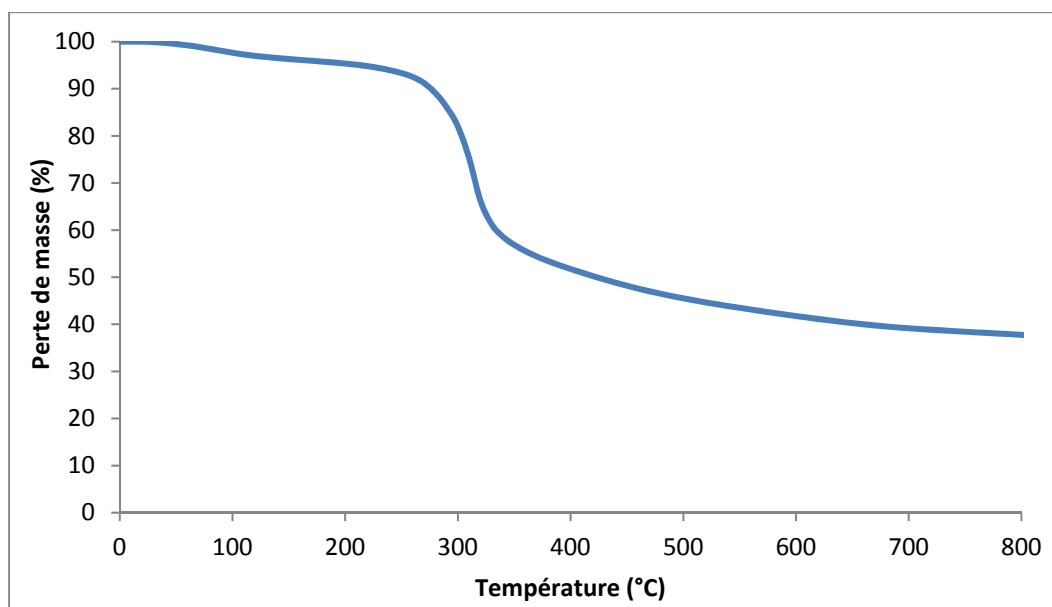


Figure 2.22 Analyse TG de la fibre de jute recyclée

## **CHAPITRE 3**

### **TRAITEMENT HYDROPHOBE DIRECT AUX ACIDES GRAS**

#### **3.1 Introduction**

Cette partie vise à étudier l'effet de l'application de l'agent hydrophobe directement sur le non-tissé à base du jute. Deux acides gras à différentes concentrations sont utilisés dans cette approche. Le temps du traitement est aussi varié. Des plans d'expériences sont réalisés pour chaque agent hydrophobe dans le but de déterminer les conditions optimales permettant de produire un matériau possédant un degré d'hydrophobicité le plus élevé.

#### **3.2 Traitement du non-tissé thermolié à la presse chauffante**

##### **3.2.1 Analyse préliminaire**

L'étude consiste à imprégner des échantillons du non-tissé thermolié à la presse chauffante dans une solution hydrophobe préparée dans l'éthanol pendant 60 min puis les sécher dans une étuve à 120°C pendant 60 min. Leur hydrophobicité a été caractérisée en termes de TR. Les résultats présentés à la figure 3.1 montrent que le meilleur degré d'hydrophobicité est obtenu par AP à 10 mM de concentration: une augmentation de 69% par rapport à l'échantillon non-traité (0 mM) est observée. Au-delà de cette concentration en acide gras, le non-tissé à base de jute garde un niveau d'hydrophobicité relativement constant. Ceci est peut-être lié d'une part à une mauvaise compatibilité entre l'agent hydrophobe et le jute, et d'autre part aux conditions expérimentales.

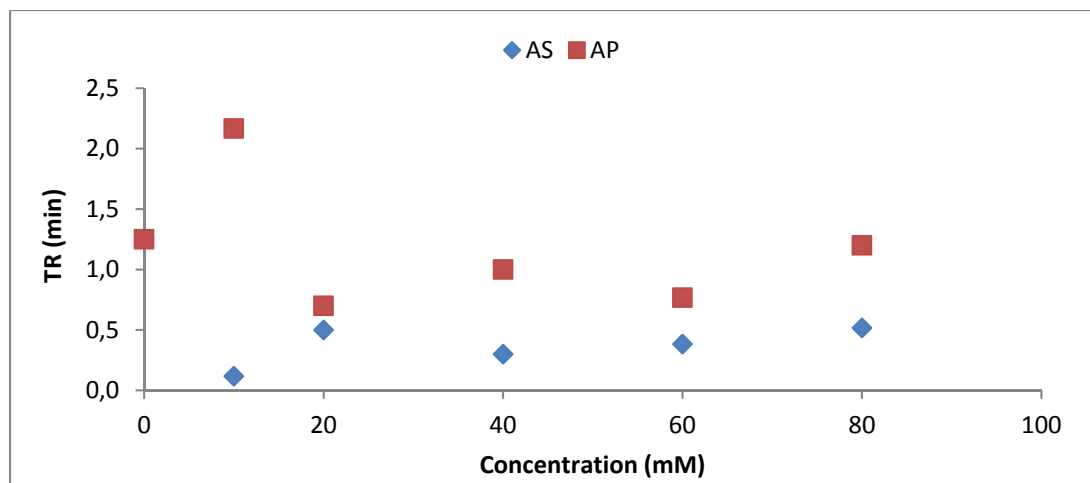


Figure 3.1 Effet de la variation de la concentration molaire sur l'hydrophobicité du jute

Une série d'investigations a été réalisée durant chaque étape du traitement dans le but d'élucider les facteurs probables affectant l'hydrophobicité du non-tissé :

- Préparation de la solution hydrophobe : Cette étape a pour objectif de dissoudre l'agent hydrophobe dans le solvant organique. Pour parvenir à une solubilité totale, la durée d'agitation a été augmentée de 30 à 120 min sous différentes températures (25, 40 et 60°C).
- Imprégnation dans la solution hydrophobe : La durée du traitement a été variée et quatre temps ont été étudiés; 60, 120, 180 et 240 min.
- Séchage dans l'étuve : La durée de séchage a été variée de 60 à 20 min et appliquée sous différentes températures (120, 110 et 100°C).

Cette étude a montré que la durée d'agitation et le temps du traitement n'ont pas amélioré l'hydrophobicité du non-tissé à base du jute. Seule la phase de séchage dans l'étuve a légèrement amélioré l'hydrophobicité du jute. En effet, la réduction de la température de séchage de 120 à 100°C a permis d'améliorer le degré d'hydrophobicité. Ceci peut être expliqué par le fait que la température de fusion des acides gras tels qu'AS et AP est aux alentours de 70°C. Une température plus élevée semble réduire leur efficacité et causer leur dégradation. De même, le temps de séchage influe sur la propriété de surface du non-tissé. La réduction du temps d'exposition de 60 à 20 min a augmenté l'hydrophobicité du matériau.

Par ailleurs, la vérification des propriétés chimiques de ces acides a révélé qu'ils ont une grande affinité pour les matériaux contenant des phtalates. Or, des pots doseurs en PET ont été utilisés pour diluer de la solution hydrophobe. Ceci pourrait être donc la cause principale du manque d'amélioration de l'hydrophobicité du non-tissé.

### 3.2.2 Optimisation du procédé

L'optimisation du temps et de la température de séchage dans l'étuve ne suffisent pas pour rendre un non-tissé hydrophobe. Il est donc nécessaire de prendre en considération les autres paramètres et mettre en évidence leur effet synergétique. La nature de l'agent hydrophobe et sa concentration molaire ainsi que le temps de traitement et le type de solvant peuvent avoir une influence sur l'hydrophobicité du matériau végétal. Il s'avère alors essentiel de déterminer leur efficacité et leurs conditions d'utilisation optimales. Pour y parvenir, des plans d'expérience ont été réalisés. La température et le temps de séchage ont été fixés respectivement à 100°C et à 20 min.

#### 3.2.2.1 Plan d'expérience N°1

Il s'agit d'une matrice factorielle complète à deux niveaux (-1 et +1) ayant 4 facteurs qui sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.1 Caractéristiques du plan d'expérience N°1

Facteurs	Niveau	
	-1	+1
X <sub>1</sub> : Concentration (mM)	15	30
X <sub>2</sub> : Temps d'imprégnation (min)	120	240
X <sub>3</sub> : Solvant	ÉthOH	IspOH
X <sub>4</sub> : Agent hydrophobe	AS	AP

Ce plan regroupe 16 expériences ( $2^4$ ) (tableau 3.2) (Jacques, 1997). La construction du plan se fait selon une disposition particulière : la colonne du facteur 1 est une suite alternée de huit signes – suivis de huit signes +, la colonne du facteur 2 est une suite alternée des signes – et + commençant par un signe –, la colonne du facteur 3 est une suite alternée de deux signes – suivis de deux signes +, et la colonne du facteur 4 est une suite alternée de quatre signes – suivis de quatre signes +.

Tableau 3.2 Résultat du plan d'expérience N°1

Expérience N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	TR (min)
1	-1	-1	-1	-1	0,9
2	-1	+1	-1	-1	3,4
3	-1	-1	+1	-1	5,1
4	-1	+1	+1	-1	6,3
5	-1	-1	-1	+1	0,4
6	-1	+1	-1	+1	0,8
7	-1	-1	+1	+1	0,5
8	-1	+1	+1	+1	0,5
9	+1	-1	-1	-1	6,1
10	+1	+1	-1	-1	5,7
11	+1	-1	+1	-1	3,1
12	+1	+1	+1	-1	5,3
13	+1	-1	-1	+1	1,9
14	+1	+1	-1	+1	3,9
15	+1	-1	+1	+1	2,2
16	+1	+1	+1	+1	3,2



Les résultats présentés dans le tableau 3.2 montrent que les meilleurs TR sont obtenus par AS avec une valeur de rétention supérieure à 6,28 min. La concentration molaire de l'agent hydrophobe influe sur l'hydrophobicité du matériau. En effet, le passage d'une concentration de 15 mM à 30 mM d'AP a permis de tripler le TR et une légère amélioration a été observée sur les échantillons traités à 15 mM d'AS par rapport à ceux traités à 30 mM. Au niveau du temps d'imprégnation, l'hydrophobicité des échantillons traités pendant 4 h a été améliorée par rapport à ceux traités pendant 120 min. Ceci peut être expliqué par le fait que le jute nécessite du temps pour réagir avec l'agent hydrophobe et créer des liaisons chimiques. Par ailleurs, le choix du solvant ne semble pas avoir un effet majeur sur l'hydrophobicité des échantillons traités, l'utilisation de l'éthanol ou de l'isopropanol donne presque le même résultat. Le choix de l'agent hydrophobe sera donc fixé au niveau -1 (AS) par la suite de cette étude.

### 3.2.2.2 Plan d'expérience N°2

Il s'agit d'une matrice factorielle complète à deux niveaux (-1 et +1) ayant 3 facteurs qui sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.3 Caractéristiques du plan d'expérience N°2

Facteurs	Niveau	
	-1	+1
X <sub>1</sub> : Concentration (mM)	15	30
X <sub>2</sub> : Temps d'imprégnation (min)	240	480
X <sub>3</sub> : Solvant	ÉthOH	IspOH

La température et le temps de séchage dans l'étuve sont fixés respectivement à 100°C et à 20 min. Ce plan regroupe 8 expériences (2<sup>3</sup>) (tableau 3.4). L'AS est choisi comme agent hydrophobe et la durée du traitement a été augmentée par rapport au plan précédent.

Tableau 3.4 Résultat du plan d'expérience N°2

Expérience N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	TR (min)
1	-1	-1	-1	2,9
2	-1	+1	-1	7,5
3	-1	-1	+1	5,6
4	-1	+1	+1	2,1
5	+1	-1	-1	30,6
6	+1	+1	-1	20,4
7	+1	-1	+1	4,8
8	+1	+1	+1	29,4

Les résultats montrent que la concentration de l'AS influe sur le caractère hydrophobe du non-tissé: le passage d'une concentration de 15 à 30 mM permet d'augmenter le temps d'absorption de 2,9 à 30,6 min. Au niveau du temps d'imprégnation, les échantillons traités pendant 8h sont devenus plus hydrophobes que ceux traités pendant 240 min. Ceci indique que le jute nécessite du temps pour réagir avec l'agent hydrophobe. Au niveau du choix du solvant, les résultats obtenus sont presque similaires pour les échantillons traités avec l'éthanol et ceux traités avec l'isopropanol. Pour des raisons de coût, le choix du solvant sera fixé au niveau -1 (ÉthOH). Il est à noter que ce plan a permis d'obtenir des non-tissés hydrophobes ayant un temps de rétention supérieur à 30 min. Toutefois, la détermination de la concentration optimale de l'AS ainsi que le temps idéal du traitement nécessite la réalisation d'un troisième plan d'expérience.

### 3.2.2.3 Plan d'expérience N°3

Il s'agit d'une matrice centrée composite à cinq niveaux ( $-\alpha$ , -1, 0, +1 et  $+\alpha$ ) ayant 2 facteurs qui sont présentés dans le tableau 3.5 (Jacques, 1997).

Tableau 3.5 Caractéristiques du plan d'expérience N°3

Facteurs	Niveau				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
$X_1$ : Concentration (mM)	12	15	22,5	30	34
$X_2$ : Temps d'imprégnation (min)	180	240	360	480	540

Ce plan est composé de :

- Une matrice factorielle complète (-1 et +1) à 4 expériences ( $N_f$ ),
- Une matrice en étoile ( $-\alpha$  et  $+\alpha$ ) à 4 expériences avec  $\alpha = \sqrt[4]{N_f} = 1,4$ , (3.1)
- Une matrice au centre (0) à 2 expériences.

Les valeurs de la concentration en agent hydrophobe et celles du temps d'imprégnation aux niveaux  $-\alpha$  et  $+\alpha$  sont déterminées par la formule de passage des variables codées aux variables naturelles (Jacques, 1997):

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\mu_i \cdot X_i \quad (3.2)$$

Avec :

- $\mu_i$  : variable naturelle,
- $\mu_i^0$  : variable naturelle au point centre,
- $\Delta\mu_i$  : pas de variation.

La température et le temps de séchage dans l'étuve sont fixés respectivement à 100°C et à 20 min. Ce plan regroupe 10 expériences, l'AS est choisi comme agent hydrophobe et l'éthanol a été sélectionné comme solvant (figure 3.6).

Tableau 3.6 Résultat du plan d'expérience N°3

Expérience N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	TR (min)
1	-1	-1	2,9
2	+1	-1	30,6
3	-1	+1	7,4
4	+1	+1	20,4
5	-α	0	6,3
6	+α	0	28,9
7	0	-α	20,3
8	0	+α	41,9
9	0	0	52,9
10	0	0	62

Le tableau 3.6 présente les résultats du plan d'expérience N°3. Afin de déterminer la valeur optimale pour chaque facteur étudié, il est nécessaire de résoudre le modèle mathématique suivant :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_2x_2 + b_{22}x_2^2 \quad (3.3)$$

Avec :

- y : réponse du système (TR en minute),
- b<sub>i</sub>, b<sub>ij</sub> : effets d'interaction avec i,j ∈ [0,2].

Ce modèle donne généralement un extremum qui correspondra au temps de rétention maximal ou minimal. Il se résout par le calcul suivant :

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 \quad (3.5)$$

La détermination des variables  $x_1$  et  $x_2$  nécessite la connaissance des valeurs des effets d'interaction qui sont données par le calcul matriciel suivant :

$$A = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (3.6)$$

Avec :

- A : vecteur à effets d'interaction

$$A = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

- X : matrice à variables codées

$$X = \begin{matrix} & \begin{matrix} x_1 & x_2 & x_1 x_2 & x_1^2 & x_2^2 & I \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 1 \\ +\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 1 \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 1 \\ 0 & +\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.8)$$

- Y : vecteur à réponses

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Après calcul fait, le modèle mathématique s'écrit sous la forme suivante :

$$y_{TR} = -79,6 + 9x_1 + 3,1x_2 - 3,8x_1x_2 + 45,6x_1^2 + 52,1x_2^2 \quad (3.10)$$

La valeur négative de la constante  $b_0$  montre que le modèle mathématique a donné un minimum: ce modèle n'est pas donc utilisable. Une observation des données permet cependant de déterminer que le point au centre semble donner le meilleur temps de rétention qui est supérieur à une heure. Ce résultat est également reproductible (expériences 9 et 10). Ces conditions peuvent donc être considérées comme le choix optimal.

### 3.2.3 Validation de l'optimisation des résultats

Les paramètres optimaux permettant de rendre un non-tissé de jute hydrophobe avec un temps de rétention maximal déterminé par cette étude sont :

- Solvant : ÉthOH,
- Agent hydrophobe : AS,
- Concentration de l'agent hydrophobe : 22,5 mM,
- Durée de traitement : 6 heures,
- Température de séchage : 100°C,
- Durée de séchage : 20 minutes.

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement réalisée avec ces paramètres, une comparaison été faite avec d'autres agents hydrophobes utilisés dans les mêmes conditions. Le résultat de cette comparaison est présenté à la figure 3.2. Un essai avec l'AS avec séchage à température ambiante ( $T_{amb}$ ) a également été inclus dans la comparaison.

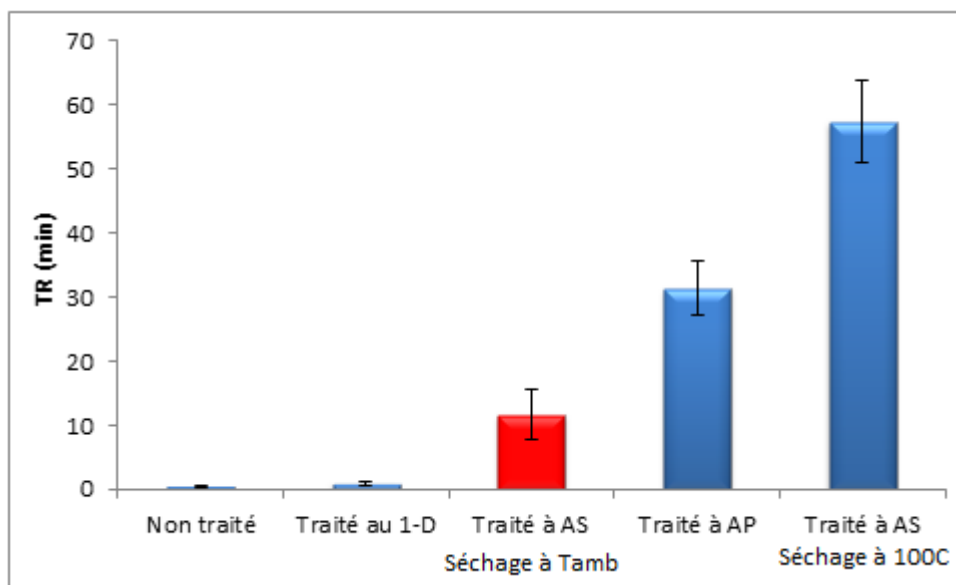


Figure 3.2 Comparaison entre les différents agents hydrophobes

Il est clair que l'AS aux conditions identifiées comme optimales procure une meilleure hydrophobicité au jute que les autres agents hydrophobes. Pour comparaison, l'AP permet de rendre le jute moyennement hydrophobe. 1-D ne semble pas changer la propriété de surface : il semble donc incompatible avec les fibres végétales.

L'effet de séchage dans l'étuve a été aussi étudié. L'échantillon séché à température ambiante présente un caractère moins hydrophobe que celui séché dans l'étuve. Ceci montre l'utilité du séchage dans l'étuve, qui permet de renforcer les interactions entre le jute et l'agent hydrophobe.

### 3.3 Traitement du non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux

#### 3.3.1 Analyse préliminaire

La présente partie a pour but l'étude de l'effet de la concentration de l'agent hydrophobe et de la durée du traitement sur l'hydrophobicité du non-tissé à base de jute pour les échantillons thermoliés au laminoir à deux rouleaux, qui reproduit bien le procédé de calandrage. La concentration molaire des acides gras (AS et AP) a été variée de 5 à 80 mM et la durée du traitement de 0,5 à 240 min. Les spécimens ont ensuite été séchés à 100°C pendant 10 min puis conservés dans un dessiccateur.

L'effet du temps de traitement et de la concentration molaire de l'agent hydrophobe sur l'angle de contact est présenté dans les figures 3.3 et 3.4. L'axe des abscisses est exprimé dans une échelle logarithmique à base 2. Le non-tissé thermolié par le laminoir à deux rouleaux et non traité présente initialement un comportement hydrophile avec un angle de contact de 77° et un temps de rétention aux alentours de 0,62 min. Les résultats montrent que le non-tissé à base de jute est devenu hydrophobe à faible concentration molaire d'acide gras et à courte durée du traitement. La modification par l'AS à 5 mM pendant 0,5 min a permis d'augmenter l'angle de contact de 48% environ par rapport à celui du non-tissé non traité. Il ne semble y avoir d'effet de la concentration en AS. L'angle de contact semble indépendant du temps du traitement jusqu'à 32 min. Aux plus longues durée d'imprégnation dans l'AS, une diminution dans les valeurs de WCA est observée. Un tel phénomène est peut-être dû à la sensibilité de jute au milieu acide.

Au niveau de l'AP (figure 3.4), la variance entre les valeurs de WCA est plus élevée par rapport à l'AS. De plus, sa concentration semble influencer sur l'hydrophobicité du jute. À 5 mM de concentration, le non-tissé a gardé son caractère hydrophile, même après 240 min de traitement. Au-delà de cette concentration, son hydrophobicité s'améliore progressivement jusqu'à atteindre 124° à 40 mM, ce qui correspond à la valeur maximale obtenue avec AP.



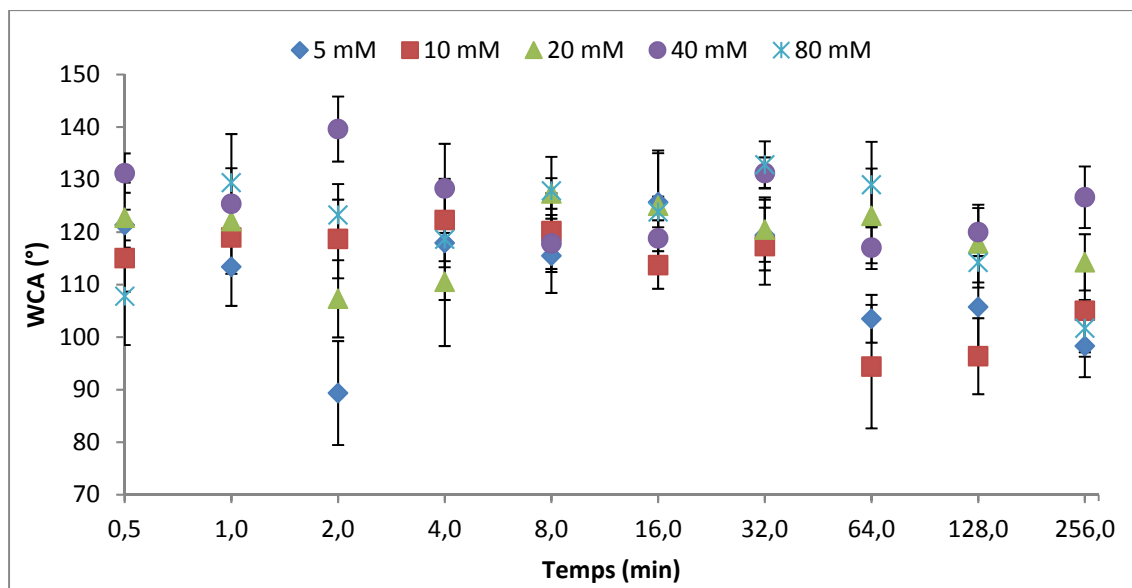


Figure 3.3 Effet de la concentration d'AS et du temps de traitement sur le WCA

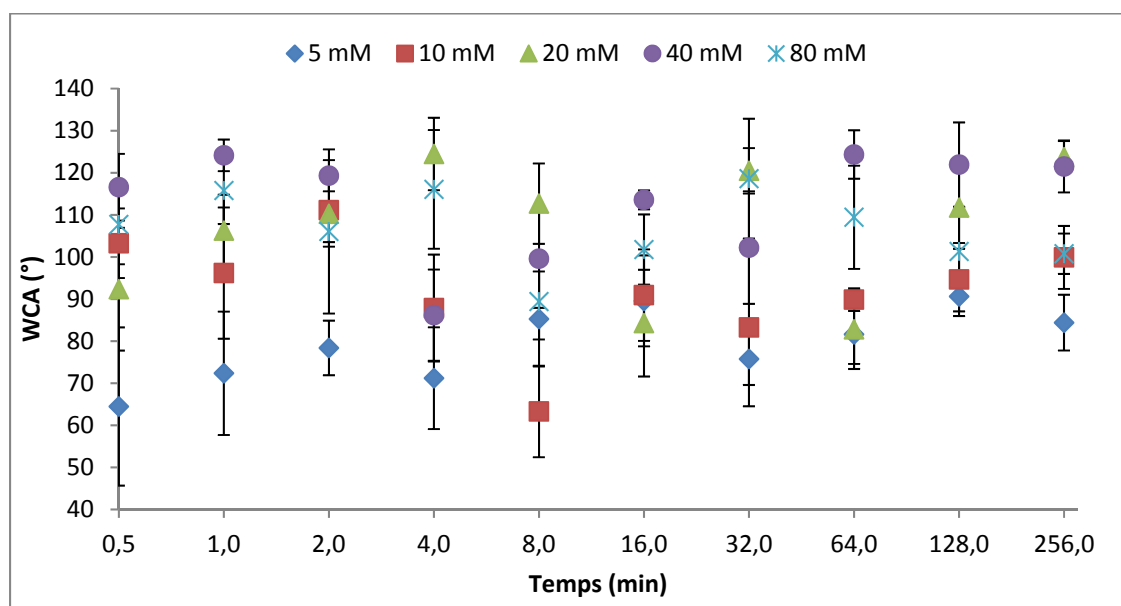


Figure 3.4 Effet de la concentration d'AP et du temps de traitement sur le WCA

L'hydrophobicité a aussi été évaluée en terme de temps de rétention tel que présenté dans les figures 3.5 et 3.6. Pour les échantillons traités à l'AS, les valeurs les plus élevées du TR sont obtenues à une concentration de 40 mM. Elles atteignent 62 min pour une durée de traitement de 8 min, une augmentation d'environ 100 fois par rapport aux échantillons non traités. A

cette concentration, le TR présente une allure non monotone; il augmente progressivement de 0,5 à 8 min du traitement puis il diminue totalement à 16 min et reprend ensuite sa croissance jusqu'à 240 min. Concernant le traitement à l'AP, les meilleurs résultats sont obtenus à des concentrations élevées comme pour le WCA. Aucun effet de la durée de traitement n'est observé.

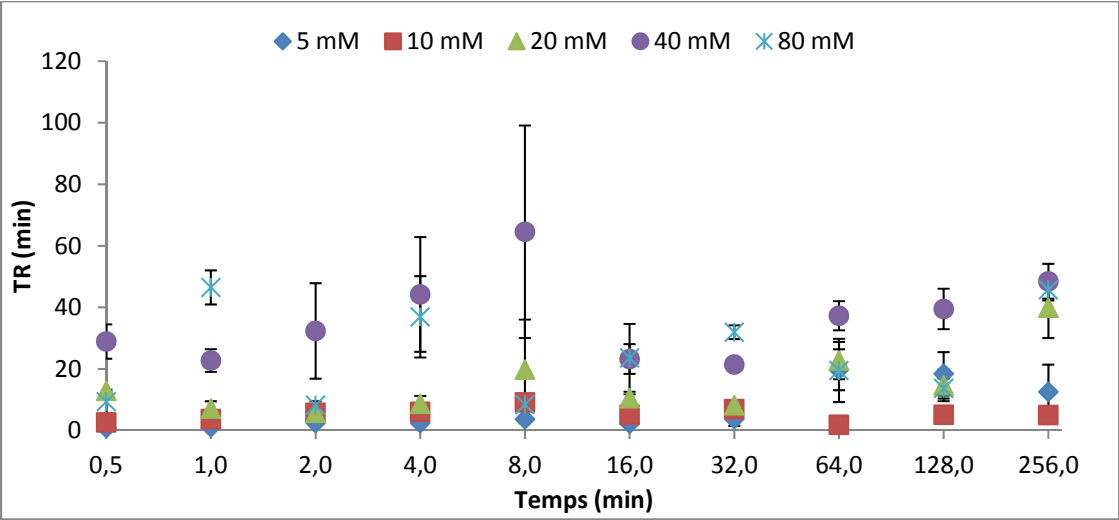


Figure 3.5 Effet de la concentration d'AS et du temps de traitement sur le TR

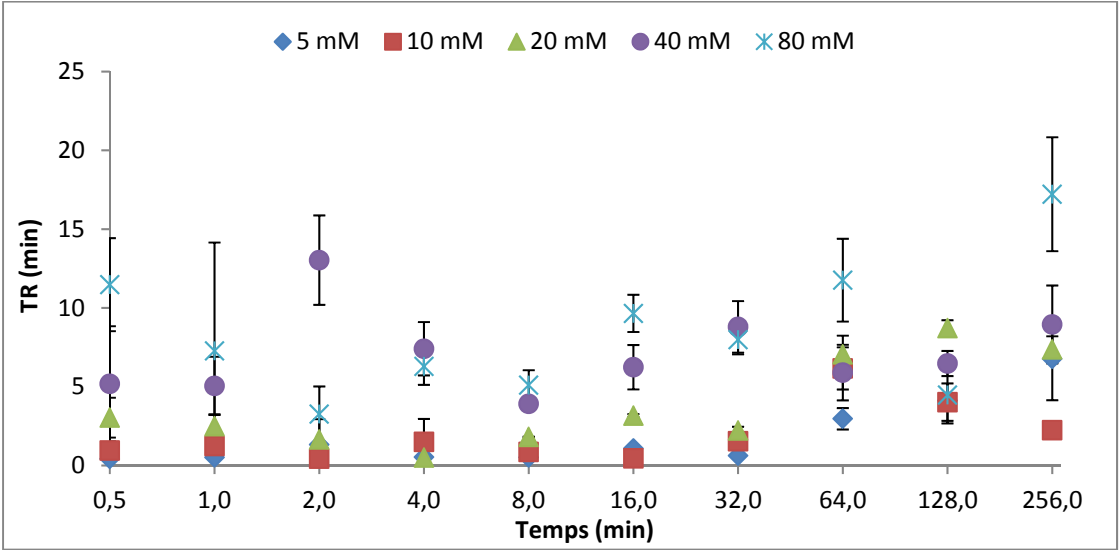


Figure 3.6 Effet de la concentration d'AP et du temps de traitement sur le TR

### 3.3.2 Optimisation du procédé

L'hydrophobicité paraît probablement indépendante de la durée du traitement. Un effet plus ou moins important de la concentration de l'agent hydrophobe est par contre observé. Au niveau de l'angle de contact, les valeurs sont comprises entre 113 et 140° pour l'AS et entre 71 et 124° pour l'AP. Elles sont indépendantes du temps et de la concentration pour l'AS et du temps pour l'AP. En revanche, un comportement différent est observé pour le temps de rétention par AS et aux hautes concentrations par AP indépendamment de la durée. Les valeurs les plus élevées sont obtenues à 40 mM de concentration et à de courtes durées d'imprégnation.

Des plans d'expérience basés sur une matrice centrée composite ont été élaborés pour chaque agent hydrophobe. La concentration molaire de l'agent hydrophobe et la durée du traitement sont les deux facteurs à évaluer. Le point au centre de chaque facteur a été sélectionné aux alentours de la valeur maximale du TR obtenue pendant une courte durée de traitement; pour l'AS, c'est à 40 mM pour une durée de traitement de 8 min; pour l'AP, c'est à 40 mM pour une durée de traitement de 1 min. Le pas de variation du temps d'immersion est fixé à 3 min pour l'AS et à 1 min pour l'AP. La valeur de  $\alpha$  est déterminée de manière similaire à la section 3.2.2.3, p.65 et les niveaux  $-\alpha$  et  $+\alpha$  sont calculés à l'aide de l'équation (3.1).

Les résultats de cette étude en termes d'angle de contact et de temps de rétention sont donnés dans les tableaux ci-dessous pour l'AS et l'AP :

Tableau 3.7 Résultats du plan d'expériences pour l'AS

Expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	TR (min)	WCA (°)
1	+1	-1	8,4	114,2
2	+1	-1	24,6	97,3
3	-1	+1	14,2	124,1
4	+1	+1	24,4	104,6
5	- $\alpha$	0	24,7	124,1
6	+ $\alpha$	0	22,7	95,8
7	0	- $\alpha$	31,8	125,3
8	0	+ $\alpha$	24,4	125,9
9	0	0	33,3	121,1
10	0	0	36,2	118,3

Tableau 3.8 Résultats du plan d'expériences pour l'AP

Expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	TR (min)	WCA (°)
1	+1	-1	3,6	117,5
2	+1	-1	8,5	113,4
3	-1	+1	11,7	104,6
4	+1	+1	12,4	83,2
5	- $\alpha$	0	14,2	92,5
6	+ $\alpha$	0	16,9	103,4
7	0	- $\alpha$	12,1	112,2
8	0	+ $\alpha$	15,6	134,7
9	0	0	10,4	123,9
10	0	0	8,8	126,2

Les surfaces de réponse obtenues pour chaque agent hydrophobe en termes d'angle de contact et du temps de rétention sont présentées dans les figures 3.7 et 3.8. Il s'agit d'une représentation 3D des résultats trouvés en fonction des facteurs étudiés, le facteur 1 étant le temps du traitement et le facteur 2 la concentration molaire de l'acide gras. Les graphes de réponse forment des surfaces avec une conformation quadratique. Les figures 3.7-b et 3.8-a correspondant respectivement aux résultats obtenus en termes de WCA pour l'AP et en termes de TR pour l'AS présentent une configuration paraboloidale de révolution. Les 2 autres présentent une configuration paraboloidale hyperbolique.

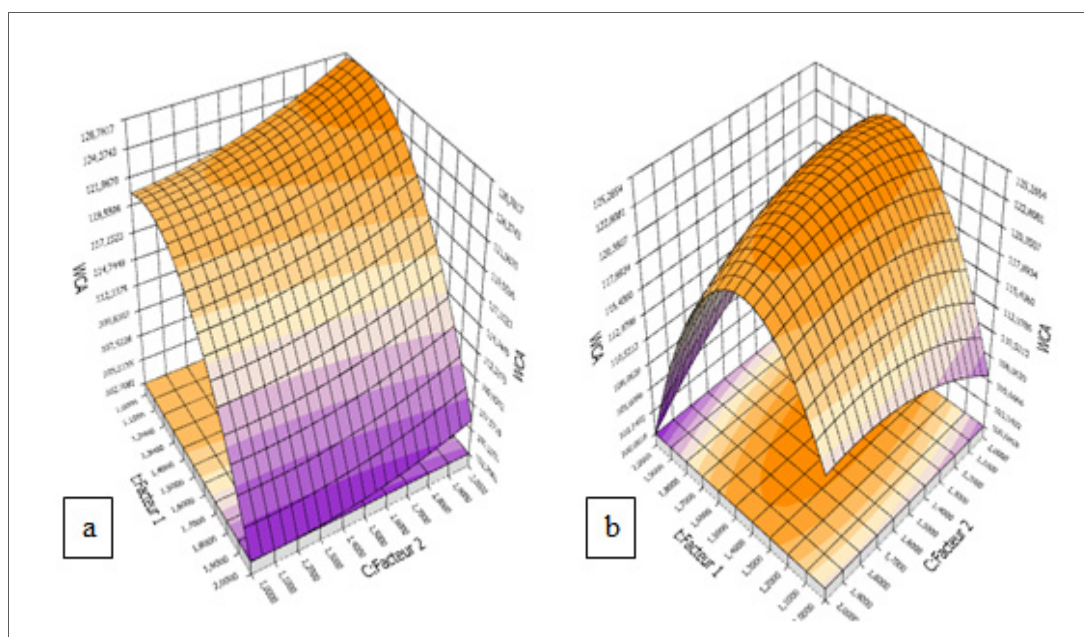


Figure 3.7 Surface de réponse élaborée pour les valeurs trouvées de WCA de a) l'AS, b) l'AP

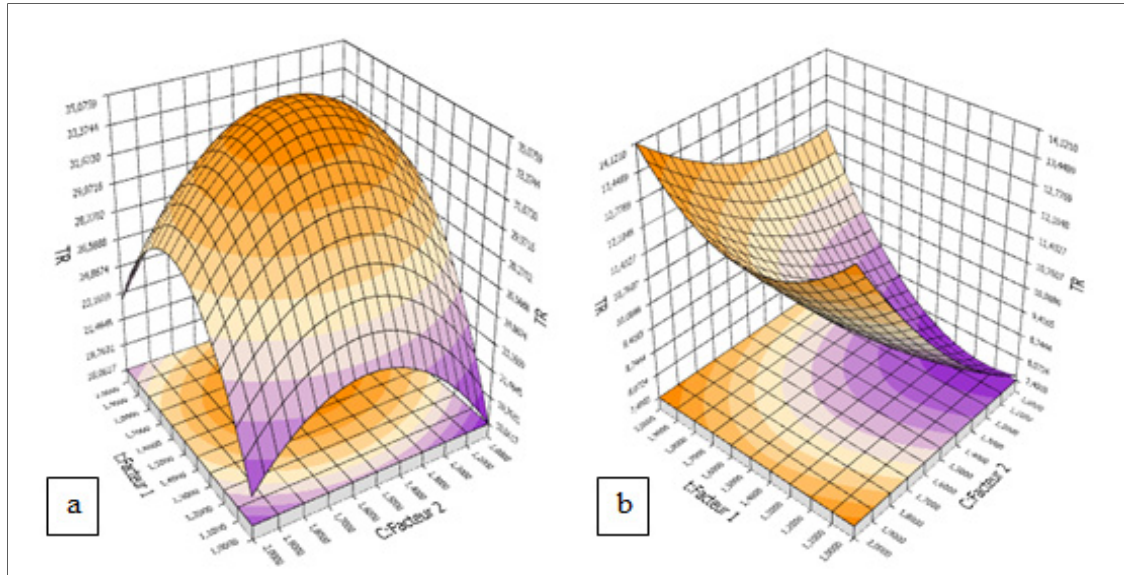


Figure 3.8 Surface de réponse élaborée pour les valeurs trouvées de TR  
de a) l'AS, b) l'AP

Chaque réponse évolue de manière différente et semble présenter un maximum qui correspondrait au résultat donnant le meilleur degré d'hydrophobicité. Les paramètres du modèle mathématique (les effets d'interaction) de chaque valeur optimale ont été déterminés par la résolution du système (3.6) appliqués à ces nouveaux résultats trouvés :

- Pour le non-tissé traité à l'AS :

$$y_{WCA} = 119,4 - 9,5x_1 + 2,2x_2 - 0,6x_1x_2 - 6,5x_1^2 + 1,1x_2^2 \quad (3.11)$$

$$y_{TR} = 29,4 + 2,4x_1 - 1,1x_2 - 0,6x_1x_2 - 4,5x_1^2 - 2,4x_2^2 \quad (3.12)$$

- Pour le non-tissé traité à l'AP :

$$y_{WCA} = 124,8 - 1,2x_1 - 1,3x_2 - 4,3x_1x_2 - 14,5x_1^2 - 2,2x_2^2 \quad (3.13)$$

$$y_{TR} = 9,7 - 0,7x_1 + 2x_2 - 0,1x_1x_2 + 3,2x_1^2 + 2,4x_2^2 \quad (3.14)$$

Les variables codées ( $x_1$  et  $x_2$ ) de chaque modèle mathématique sont calculées en utilisant l'équation (3.4) et la valeur optimale de chaque résultat ( $y$ ) est déterminée à l'aide de l'équation (3.2), tel que présenté dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 Paramètres et résultats interpolés du plan d'expérience pour l'AS et l'AP

Agent hydrophobe	Variable codée		Variable Réelle		Résultat	Valeur
	$x_1$	$x_2$	t (min)	C (mM)		
AS	0,2	0,1	11,6	51	$y_{TR}$	34,5 min
	-0,67	1,2	10	62	$y_{WCA}$	127,6°
AP	-1	1,9	1	69	$y_{TR}$	18,6 min
	0	0,3	2,6	53	$y_{WCA}$	124,2°

Selon ces résultats, le meilleur degré d'hydrophobicité en termes de temps de rétention pourrait être obtenu à 51 mM de concentration en AS pour une durée d'imprégnation de 11,6 min et à 69 mM en AP pour une durée d'immersion de 1 min. Le meilleur angle de contact est obtenu à 62 mM de concentration en AS pour un temps de traitement de 10 min et à 53 mM en AP pour une durée d'exposition de 2,6 min.

La validation expérimentale des résultats est présentée dans les figures 3.9 et 3.10. Au niveau de WCA, les valeurs expérimentales du non-tissé à base de jute traité à l'AS ou à l'AP sont très proches des valeurs interpolés. Un écart de 5.5% par rapport au résultat interpolés est trouvé pour l'AS et de 7% pour l'AP. Concernant le TR, les résultats expérimentaux sont différents de ceux trouvés par interpolation: les valeurs expérimentales sont moins élevées. Un écart de 29% par rapport au résultat théorique est trouvé pour l'AS et de 17.7% pour l'AP. Une telle différence peut indiquer une plus grande sensibilité du TR à la variabilité intrinsèque de jute au niveau de la nature chimique de la surface et la géométrie des fibres, à la répartition des fibres dans le non-tissé et même à la capillarité du non-tissé.

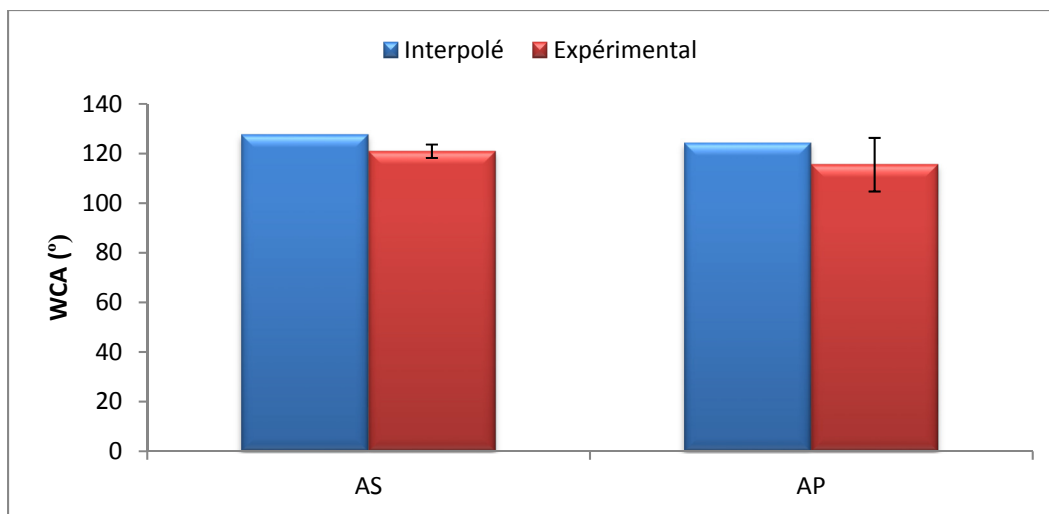


Figure 3.9 Comparaison entre les résultats interpolés et expérimentaux de WCA

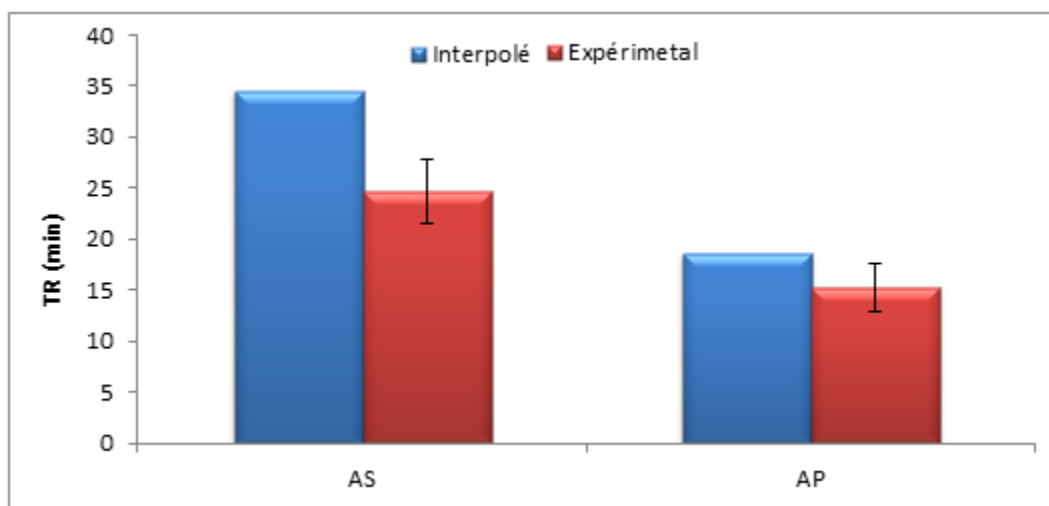


Figure 3.10 Comparaison entre les résultats interpolés et expérimentaux de TR

### 3.4 Bilan des traitements directs avec les acides gras

La figure 3.11 montre une comparaison des résultats optimaux avec échantillon thermolié à la presse chauffante et au laminoir à deux rouleaux. La valeur pour une membrane synthétique de référence est également fournie. Les résultats montrent qu'avec un TR qui dépasse 180 min, le non-tissé synthétique est plus hydrophobe que ceux à base de fibres



naturelles dont le TR ne dépassent pas 60 min que ce soit par thermoliage à la presse ou au laminoir à deux rouleaux et quel que soit l'acide gras utilisé

Une différence d'hydrophobicité liée au mode de thermoliage est aussi observée sur la figure 3.11. Elle est possiblement associée à la dégradation de la lignine qui occupe certaines régions en surface du jute. L'exposition de jute à une température de 205°C pendant 2 min dans la presse chauffante a causé une dégradation de lignine mise en évidence par un jaunissement de la fibre, ce qui aurait rendu la cellulose plus accessible à la surface de la fibre. La cellulose, le composant chimique principal de la fibre végétale, est l'élément réactif de jute et assure son lien avec les acides gras. En revanche, un thermoliage par calandrage ne semble pas affecter la ligne (la fibre a gardé sa couleur), ce qui a limité l'exposition de la cellulose sur la surface des fibres.

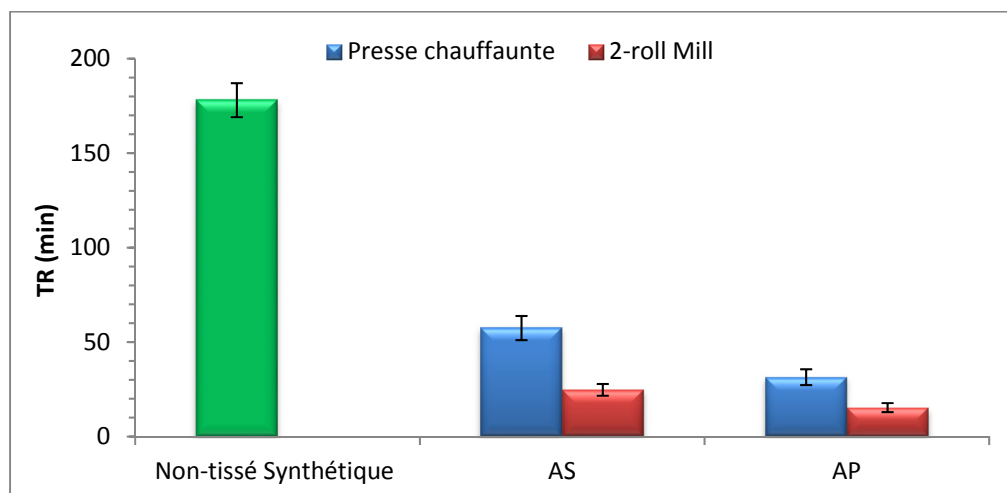


Figure 3.11 Comparaison entre l'hydrophobicité du non-tissé synthétique et celle des non-tissés à base du jute

Une analyse théorique a été réalisée à l'aide du logiciel DEO++ dans le but de prévoir les conditions opératoires permettant l'obtention d'un TR très proche de celui de la membrane synthétique tout en minimisant l'impact sur le WCA. La simulation a été effectuée sur le non-tissé thermolié par calandrage. La plage espérée du TR est fixée entre 25 et 180 min et l'intervalle de WCA est ajusté entre 120 et 130°. Les résultats de cette analyse sont illustrés

dans les figures 3.12 et 3.13. La ligne rouge en pointillé désigne la valeur du facteur tandis que la ligne bleue indique la valeur de réponse. Les résultats montrent qu'il est théoriquement impossible d'atteindre le TR mesuré sur la membrane synthétique sans réduire le WCA. Même à une grande concentration en agent hydrophobe et à une longue durée de traitement, un tel comportement ne peut pas être atteint. La région verte dans les graphes indique la zone de faisabilité du traitement. L'absence de cette couleur sur les graphes du TR signifie que le non faisabilité du traitement même à 180 min.

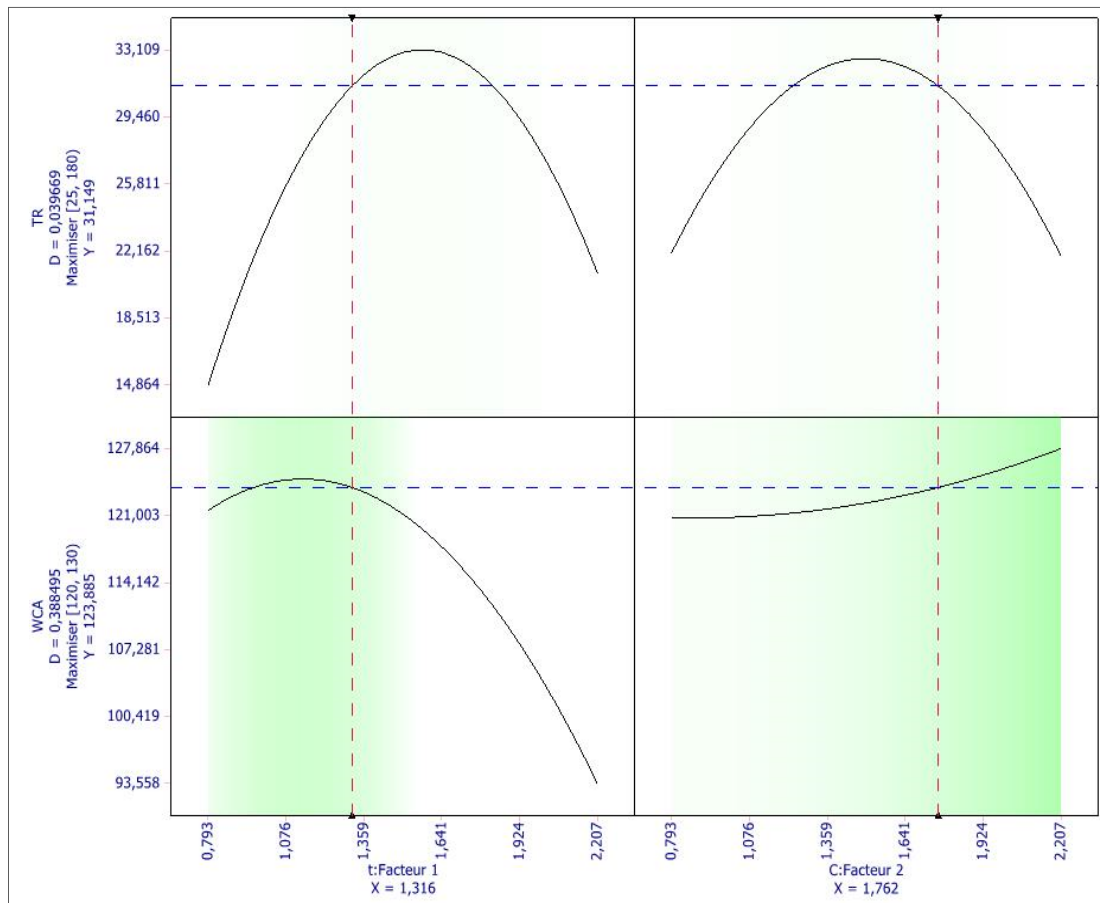


Figure 3.12 Simulation des réponses avec l'AS

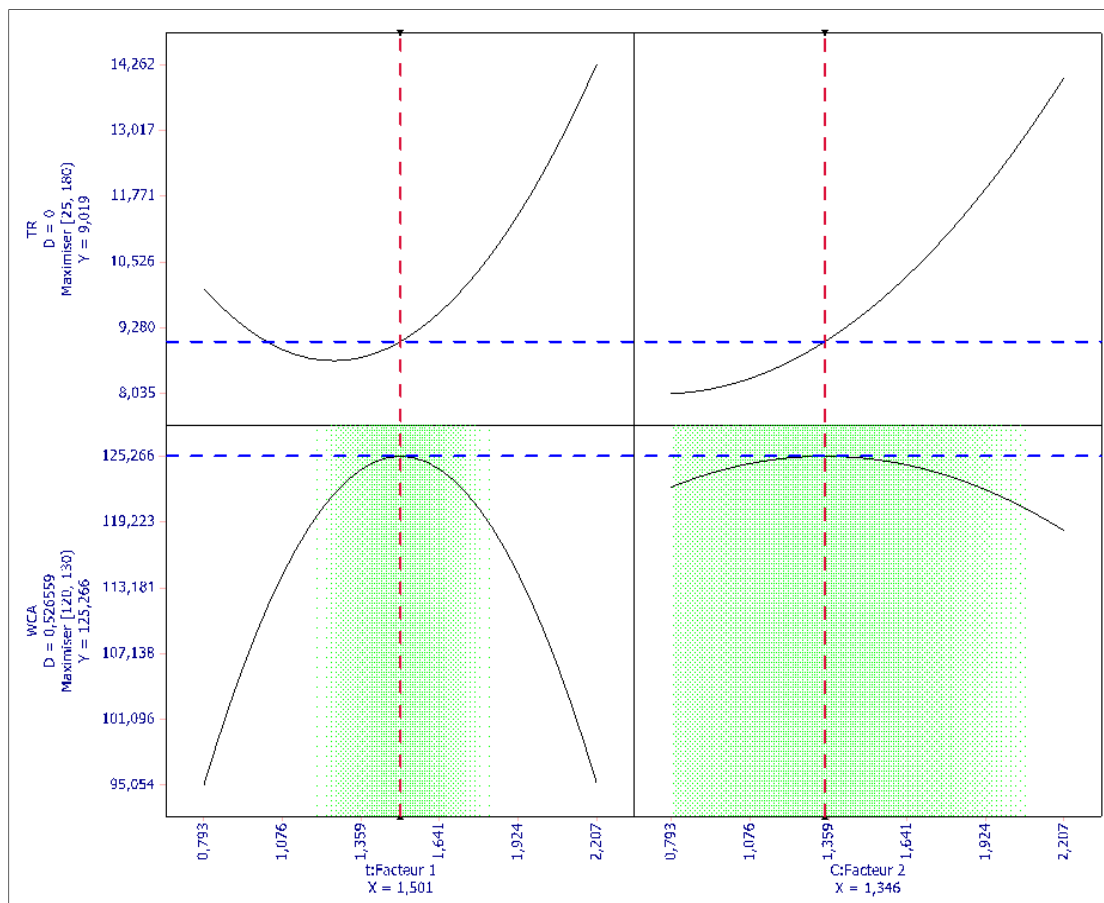


Figure 3.13 Simulation des réponses avec l'AP

### 3.5 Conclusion

Des essais de traitement hydrophobe direct ont été réalisés sur le non-tissé du jute en utilisant des acides gras (AS et AP). Des essais préliminaires ont permis de rendre le non-tissé plus hydrophobe que celui non traité. Cette hydrophobicité reste toutefois inférieure à celle de la membrane synthétique.

Une optimisation des paramètres expérimentaux tels que la durée du traitement et la concentration en acide gras a permis d'augmenter le degré d'hydrophobicité du non-tissé. En particulier, l'utilisation de l'AS comme agent hydrophobe est préférée car elle permet d'obtenir une meilleure stabilité de l'hydrophobicité, mise en évidence par un TR plus élevé.

Toutefois, l'application directe du traitement hydrophobe, même après optimisation des paramètres, n'a pas donné un degré d'hydrophobicité aussi élevé que celui du non-tissé de référence. De plus, en raison de l'hétérogénéité du non-tissé et de l'existence possible de contaminants sur la surface du jute, la robustesse et la reproductibilité du traitement ne peuvent pas non plus être assurées.

Il apparaît donc nécessaire de développer un traitement alternatif permettant d'atteindre le degré d'hydrophobicité du non-tissé de référence. L'augmentation de l'affinité due jute pour les acides gras par la création de pont chimique peut être une éventualité à explorer.

## CHAPITRE 4

### TRAITEMENT HYDROPHOBE PAR DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC

#### 4.1 Introduction

L'objectif de cette étude est de rendre la fibre de jute hydrophobe par la création d'une rugosité nanométrique sur sa surface à l'aide des nanoparticules de ZnO suivi d'un traitement à l'acide gras. Ceci pourrait le rendre superhydrophobe et créer ainsi un effet lotus. Les travaux ont été réalisés sur le non-tissé thermolié et sur les fibres elles-mêmes et divers procédés ont été évalués.

#### 4.2 Technique 1 - Synthèse et immobilisation

Ce travail visait à synthétiser des nano/micro particules de ZnO de différentes formes et de les immobiliser sur la surface du non-tissé via un liant synthétique. Le non-tissé sélectionné pour cette étude a été thermolié à la presse chauffante.

##### 4.2.1 Synthèse des particules de ZnO

La technique de synthèse de ZnO choisie est basée sur l'utilisation du NiZn comme précurseur (générateur des ions  $Zn^{+2}$ ) et de NaOH ou de HMT comme réducteur (générateur des ions  $OH^-$ ). Quatre types de structures ont été générés.

**Microplaques de ZnO :** Les microplaques (figure 4.1-a) ont été synthétisées à partir d'un mélange équimolaire de NiZn et de HMT (Farbod et Jafarpour, 2014). La solution a été maintenue sous agitation pendant 24 h à 90°C. Ces microparticules sont ensuite filtrées, rincées à l'EthOH puis conservées à l'état visqueux dans H<sub>2</sub>O.

**Microbatonnets de ZnO :** Les microbatonnets (figure 4.1-b) ont été synthétisées à partir d'un mélange équimolaire de NiZn et de NaOH. La solution a été maintenue sous agitation

pendant 24 h à 90°C. Ces microparticules sont ensuite filtrées, rincées à l'EthOH puis conservées à l'état visqueux dans H<sub>2</sub>O.

**Nanofleurs de ZnO :** Les nanofleurs (figure 4.1-c) ont été synthétisées à partir d'un mélange composé de 40 mM de NiZn et de 400 mM de NaOH. La solution a été maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Ces nanoparticules sont ensuite filtrées, rincées à l'EthOH puis conservées à l'état visqueux dans H<sub>2</sub>O.

**Microsphères de ZnO :** Les microsphères (figure 4.1-d) ont été synthétisées à partir d'un mélange composé de 40 mM de NiZn, de 400 mM de NaOH et de 10 mM de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Mao et al., 2014). La solution a été maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Ces microparticules sont ensuite filtrées, rincées à l'EthOH puis conservées en état visqueux dans H<sub>2</sub>O.

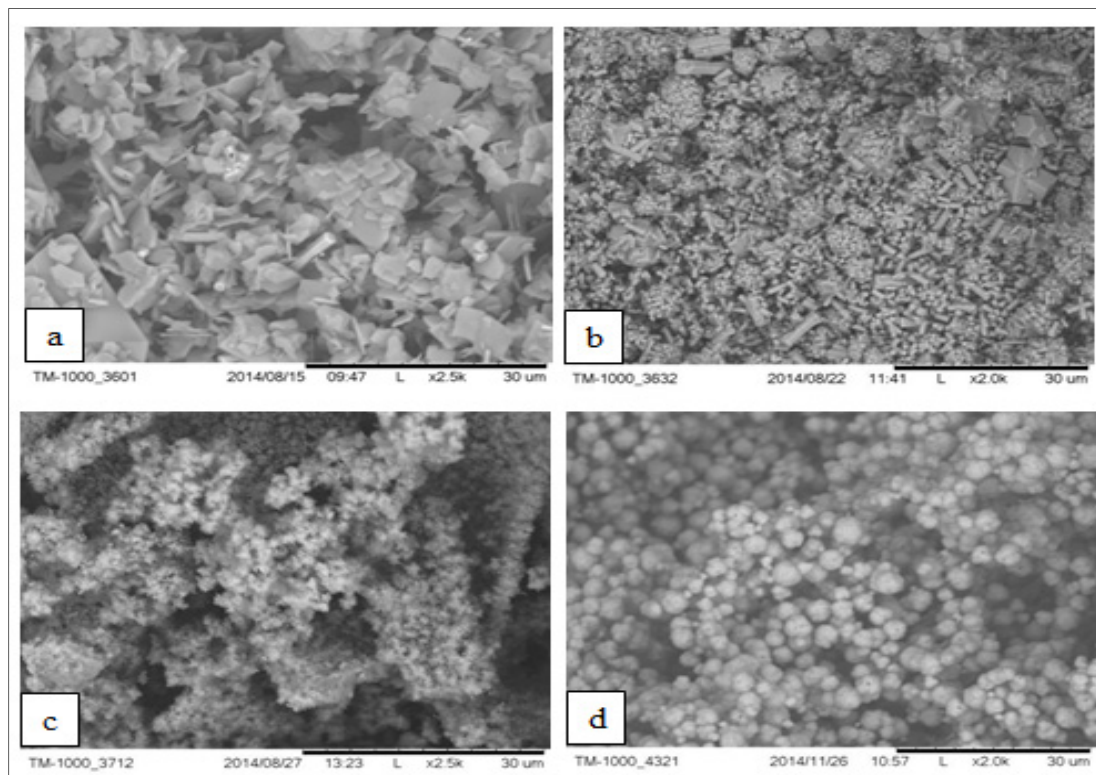


Figure 4.1 Forme des différentes particules synthétisées: a) microplaques de ZnO, b) microbatonnets de ZnO, c) nanofleurs de ZnO et d) microsphères de ZnO

La variation des conditions opératoires a aussi permis la synthèse de particules de tailles et formes différentes. En effet, l'utilisation d'une concentration équimolaire du réducteur et du précurseur induit généralement la création de particules non agglomérées, c'est-à-dire que les particules de ZnO synthétisées ne sont pas liées les unes avec les autres. Par contre, l'utilisation d'une concentration en excès de précurseur conduit à la formation des particules agglomérées, c'est-à-dire des nanofleurs. En effet, la surface des particules de ZnO est chargée négativement à cause de groupements hydroxyles associés aux ions  $O^{2-}$  (Khorsand Zak et al., 2013). Les ions  $Zn^{2+}$  sont attirés par ces groupements par des interactions électrostatiques. Ainsi, les particules poursuivent leur croissance et le nombre d'ions  $Zn^{2+}$  a tendance à se réduire dans la solution, ce qui provoque des difficultés à capter l'ion libre restant de  $Zn^{+2}$  qui sera attiré en même temps par d'autres particules (Usui, 2009). Ceux-ci conduisent au soudage de ces particules au niveau de leur surface libre et forment ensuite des particules agglomérées (nanofleurs, microsphères...). Leur forme est liée au pH et à la température de la solution. Un pH neutre conduit généralement à la formation des microbâtonnets tandis qu'un pH basique favorise la formation des microsphères de ZnO.

#### **4.2.2 Immobilisation des particules de ZnO**

Deux types de particules de ZnO, les microsphères et les nanofleurs, ont été sélectionnés pour les essais d'immobilisation. La technique d'immobilisation consiste à mélanger la solution contenant les particules de ZnO avec du latex, un liant synthétique, avec un dosage de 2 g/L. La solution résultante est maintenue sous agitation rigoureuse dans le but de répartir uniformément les particules dans le latex. Le non-tissé est ensuite immergé dans cette solution quelques secondes puis séché dans une étuve à 110° pendant 15 min. Après, il est rincé à l'ÉthOH pour relarguer les particules non fixées puis séché dans les mêmes conditions décrites précédemment.

Le résultat de cette étude est présenté dans la figure 4.2. Il montre que la répartition des particules fixées n'est pas homogène, surtout dans le cas des nanofleurs. Ceci est attribué à un excès en latex qui paraît former une épaisse couche autour du jute, ce qui a nuit à la

qualité de dépôt des nanofleurs de ZnO sur sa surface. Pour y remédier, la quantité du liant peut possiblement être ajustée.

Cependant, un autre problème est survenu suite au traitement: une augmentation de l'épaisseur du non-tissé. Un accroissement d'environ 200% par rapport à celui non-traité a été obtenu. De plus, le non-tissé a perdu sa rigidité. En effet, lors de la mise en forme du prototype textile, le thermoliage à la presse chauffante avait induit une compression du non-tissé. Étant donné que le jute est hydrophile, il gonfle lorsqu'il est exposé à un milieu aqueux suite au traitement d'immobilisation qui implique l'utilisation d'une solution aqueuse. Ce phénomène rend impossible l'utilisation du procédé pour l'application visée.

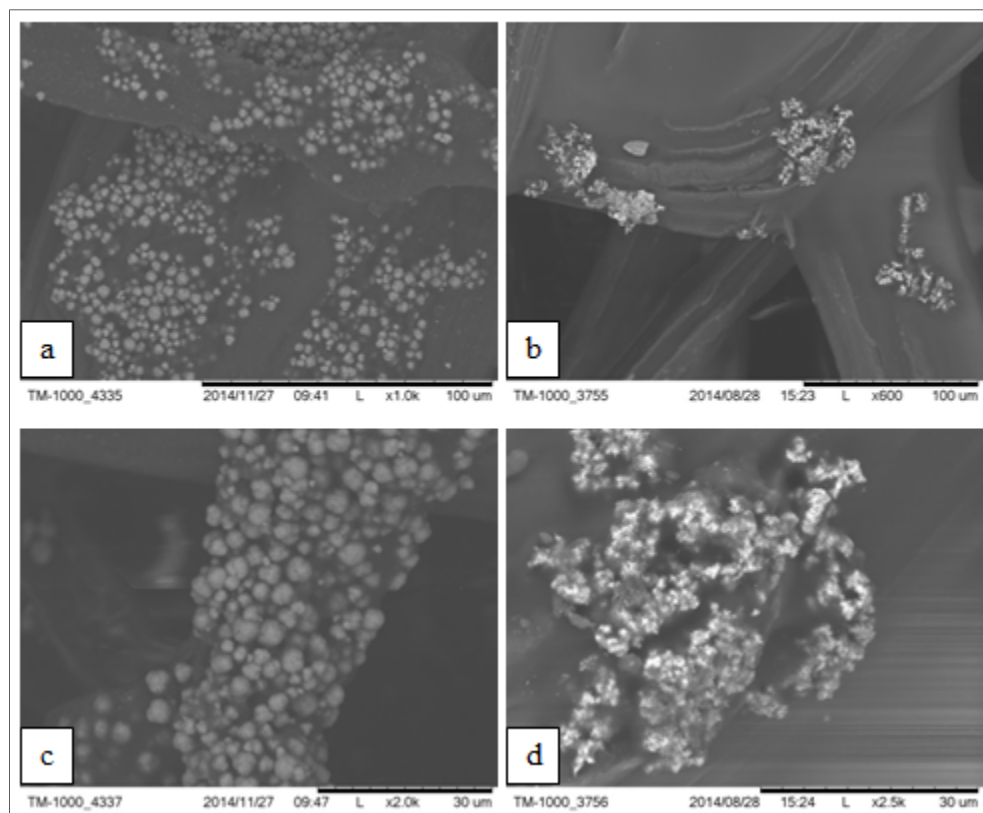


Figure 4.2 Immobilisation des nano/micro particules de ZnO sur la surface de jute : a-c) microsphères et b-d) nanofleurs



### 4.3 Technique 2 - Greffage de nanoparticules de ZnO

La technique de greffage consiste à faire croître des nanoparticules de ZnO sur la surface du jute. Leur fixation est assurée par des liens chimiques avec la cellulose de la fibre. Le traitement inclut généralement 3 étapes : une étape initiale de débouillissage permettant de nettoyer la fibre et d'activer sa surface, une étape de germination qui consiste à préparer une solution de germes de ZnO et à créer un revêtement autour de la fibre. La dernière étape porte sur la croissance des nanoparticules de ZnO.

#### 4.3.1 Greffage de nanoparticules de ZnO sur la surface du non-tissé

Le procédé a été initialement appliqué sur le non-tissé thermolié à la presse chauffante. Aucun traitement de nettoyage préliminaire n'a été appliqué sur le non-tissé afin de limiter le potentiel d'accroissement de l'épaisseur et la perte de cohésion.

##### 4.3.1.1 Greffage par procédé hydrothermal

Le procédé hydrothermal consiste à utiliser la température comme accélérateur du processus de greffage et de croissance des nanoparticules sur la surface du jute. Il inclut une étape critique de germination qui sert d'initiateur à cette croissance et dépend de la qualité du dépôt. Il existe diverses méthodes de germination qui ont été développées pour des fibres spécifiques. Deux d'entre elles, dédiées au coton, ont été évaluées.

**Méthode A :** La solution de germes est préparée en dissolvant 100 mM de AcZn dans l'IspOH puis en la maintenant sous agitation à 85°C pendant 15 min, 5 mM du triéthylamine est ensuite ajouté goutte à goutte à la solution (Athauda, Hari et Ozer, 2013). Le mélange résultant est ensuite agité pendant 10 min à 85°C puis refroidi à température ambiante. L'échantillon du non-tissé est imprégné dans la solution pendant 5 min, rincé à l'ÉthOH et séché à 120°C pendant 1 h.

**Méthode B :** Le mélange est réalisé en dissolvant séparément 4 mM d'AcZn et 4 mM de NaOH dans l'ÉthOH (Myint, Hornyak et Dutta, 2014). Les solutions sont ensuite maintenues sous agitation à 60°C puis celle à base de NaOH est ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant l'AcZn. L'ensemble est ensuite mis dans un bain marie à 60°C pendant 2 h. Le spécimen du non-tissé est immergé dans la solution résultante pendant 30 min puis séché à 120°C pendant 1 h.

Les échantillons ensemencés ont ensuite été immergés séparément dans des récipients contenant une solution équimolaire de NiZn et HMT préparé dans le H<sub>2</sub>O. Chaque récipient est placé dans une étuve puis maintenu à une température de 95°C pendant 4 h. Les échantillons traités sont finalement rincés à l'eau distillée et séchés à température ambiante.

Le résultat présenté à la figure 4.3 montre la présence de particules de ZnO réparties non uniformément sur les fibres du non-tissé. Elles paraissent faiblement liées sur la surface de jute et ont différentes formes.

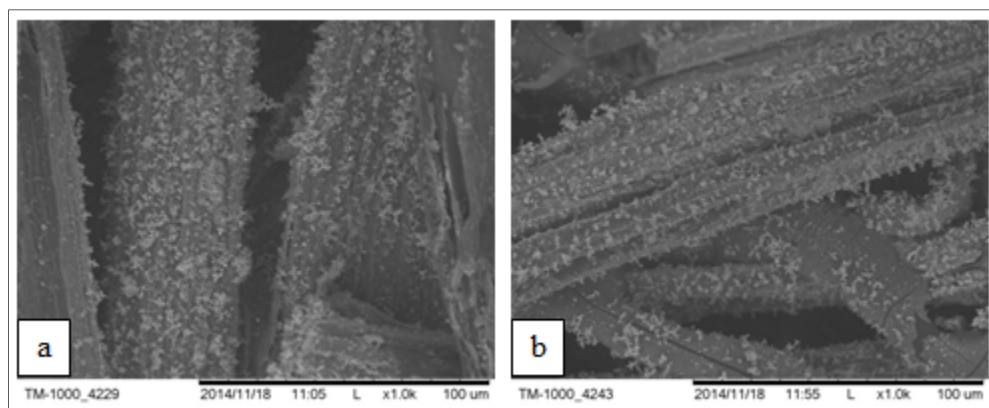


Figure 4.3 Dépôt de ZnO sur les non-tissés traités par germination/croissance selon a) la méthode A et b) la méthode B

La mauvaise répartition des particules de ZnO sur la surface des fibres est possiblement liée à la phase de germination qui ne semble pas donner l'effet escompté. Le revêtement de germes de ZnO créé autour de la fibre paraît instable et semble s'être dissocié dans la solution de croissance. Des essais ont été réalisés pour évaluer si cette mauvaise répartition des particules

de ZnO sur la surface des fibres peut être due à la présence d'impuretés. Mais aucune amélioration n'a été observée après l'application d'un prétraitement. Il est donc supposé que ce problème est plutôt lié à un effet de la température utilisée pour le thermoliage à la presse chauffante qui induit une dégradation de lignine et de cellulose et a réduit par conséquent le nombre de groupements réactifs sur la surface du jute. Ceci a influé sur la qualité de l'adhésion fibre/germes.

Un autre problème noté est une augmentation de l'épaisseur du non-tissé et la perte de sa cohésion suite au traitement. En effet, l'étape de croissance nécessite l'utilisation d'une solution aqueuse pour faire croître les nanoparticules sur la surface du jute. Même sans l'étape de débouillissage, le non-tissé a repris son épaisseur initiale (i.e. avant le thermoliage). La température de 95 °C utilisée pour la croissance a également pu contribuer à augmenter le gonflement du non-tissé. Cette technique de greffage par voie hydrothermale sur le non-tissé est donc abandonnée.

#### **4.3.1.2 Greffage par voie sonochimique**

Les ultrasons sont une technique de plus en plus utilisée dans la fabrication des nanoparticules de différentes tailles et formes. Ils agissent sur la cinétique chimique de la réaction en catalysant le processus de synthèse des nanoparticules. Le procédé sonochimique se réalise à température ambiante ce qui pourrait réduire l'augmentation de l'épaisseur du non-tissé. Il est à noter que cette technique n'a jamais été utilisée pour créer des rugosités en surface de matériaux.

Plusieurs modes opératoires ont été explorés pour la synthèse de ZnO par cette technique. Ils diffèrent essentiellement par le type de précurseur utilisé. Le procédé sélectionné pour les essais limite l'utilisation de H<sub>2</sub>O dans la solution et permet la synthèse des nanoparticules sous forme de nanofleurs (Khorsand Zak et al., 2013). L'utilisation d'un volume réduit en H<sub>2</sub>O est favorisée pour minimiser l'impact du traitement sur l'épaisseur et la cohésion du non-tissé.

La technique consiste à imprégner le non-tissé de jute dans une solution à 500 mM d'ammoniac, d'AcZn et de NaOH. Le mélange a ensuite été soumis pendant 60 min aux ondes ultrasonores à une puissance de 100 W générées par le bain aux ultrasons (figure 4.4) sans produire de résultats visibles. La durée d'exposition aux ultrasons a été progressivement augmentée à 4, 8, 24 et 48 h, jusqu'à ce que le non-tissé change de couleur et devienne blanc.



Figure 4.4 Principe du traitement au bain aux ultrasons

L'aspect des spécimens produits a été évalué au MEB à des grossissements de  $\times 200$  et  $\times 2.0k$ . Le résultat après 48 h de traitement est présenté dans la figure 4.5. Ce procédé a permis l'obtention de microfleurs de ZnO couvrant la totalité de surface des fibres du jute. Une augmentation d'environ 40% d'épaisseur a été produite.

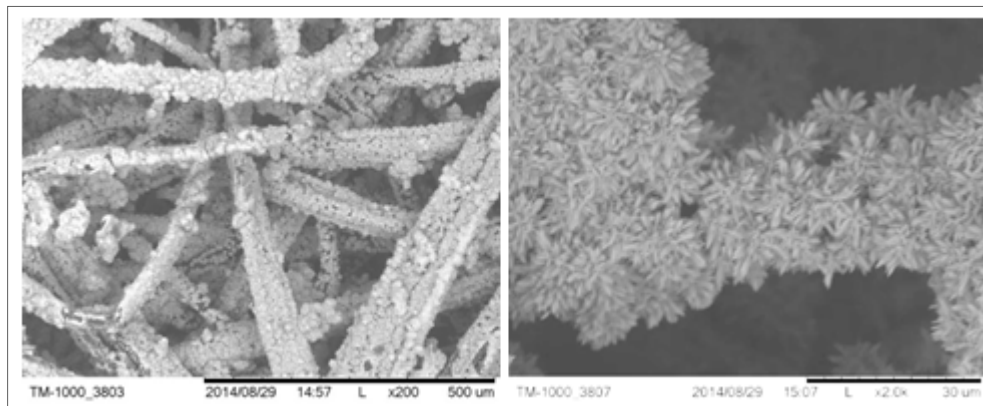


Figure 4.5 État du non-tissé après 48 h de sonification

La création de rugosités sur la surface des fibres du non-tissé par voie sonochimique est donc possible mais requiert un temps de traitement relativement élevé. Pour réduire ce temps, un sonificateur de plus haute puissance (750 W) a été utilisé dans le reste de cette étude. Il est équipé d'une sonde ayant une pointe de  $2.5 \text{ cm}^2$  de section et génère une intensité maximale de  $296 \text{ W/cm}^2$ . Le principe du traitement est similaire à celui au bain aux ultrasons: la sonde du sonificateur est immergée dans la solution de croissance contenant le non-tissé puis actionnée pour une durée de 45 min sous différentes intensités : 39,5, 79 et  $158 \text{ W/cm}^2$ .



Figure 4.6 Sonificateur à sonde cylindrique

Les résultats présentés dans la figure 4.7 montrent que l'intensité de sonification influe sur la quantité de ZnO déposée sur les fibres du non-tissé. A faible intensité, le dépôt n'est pas uniforme en raison d'un manque de puissance permettant d'assurer une fixation complète des nanoparticules sur la surface du jute. A partir de  $79 \text{ W/cm}^2$ , le dépôt paraît uniforme et homogène autour de la fibre. La rugosité est plus élevée sur le non-tissé soumis à  $158 \text{ W/cm}^2$  d'intensité, et adopte une structure hiérarchique autour de la fibre, différente de celle produite par le bain aux ultrasons (figure 4.5  $\times 2.0k$ ). Une augmentation de l'épaisseur des non-tissés est également observée: elle est d'ordre de 30% sur l'échantillon traité à  $39,5 \text{ W/cm}^2$ , de 50% sur celui traité à  $79 \text{ W/cm}^2$  et de 60% sur celui traité à  $158 \text{ W/cm}^2$ . Celle-ci est attribuée au fait que la réaction produite par la sonification est exothermique, ce qui contrebalance la diminution de la quantité d'eau utilisée dans la réaction. Ce procédé n'est donc pas retenu.

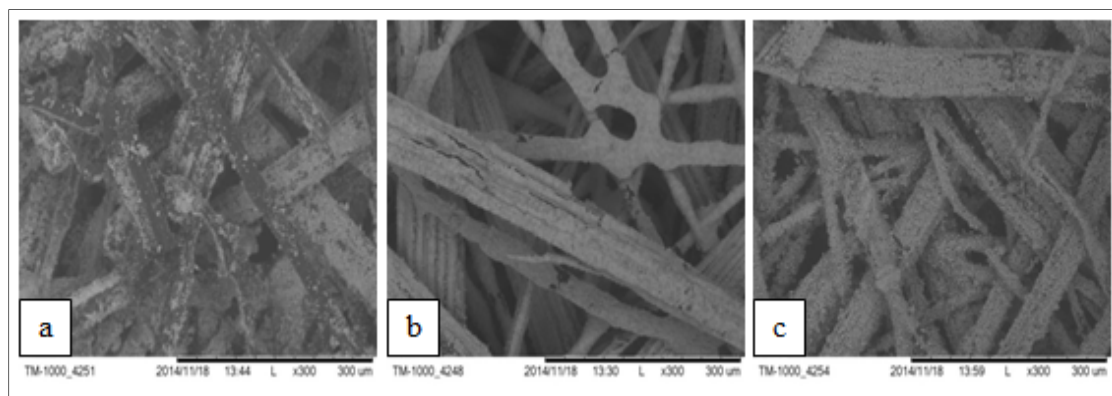


Figure 4.7 Qualité du dépôt de ZnO sur les non-tissés traités par sonification sous une intensité de a) 39,5 W/cm<sup>2</sup>, b) 79 W/cm<sup>2</sup> et c) 158 W/cm<sup>2</sup>

#### 4.3.2 Greffage des nanoparticules de ZnO sur la surface de la fibre

Une solution alternative pour éviter le problème d'augmentation de l'épaisseur du non-tissé a été envisagée. Elle consiste à traiter les fibres de jute directement, c'est-à-dire avant la mise en forme du non-tissé. Le thermoliage est ensuite réalisé directement sur les fibres devenues hydrophobes ce qui permet de contrôler l'épaisseur du non-tissé. Le principe retenu pour le traitement est le procédé hydrothermal étant donné qu'il est moins nuisible pour l'environnement car il utilise des solvants moins toxiques que celui aux ultrasons.

Le traitement hydrophobe mis en œuvre se répartit en quatre étapes (figure 4.8); une première étape de débouillissage permettant de nettoyer et d'activer la surface de la fibre, suivie par une étape de germination qui consiste à créer un revêtement par les germes de ZnO autour de la fibre. La troisième étape porte sur le greffage et la croissance des nanoparticules sous forme de tiges de ZnO sur la surface du jute. La quatrième étape implique l'imprégnation des fibres traitées au ZnO dans une solution d'acide gras afin de les rendre hydrophobes.

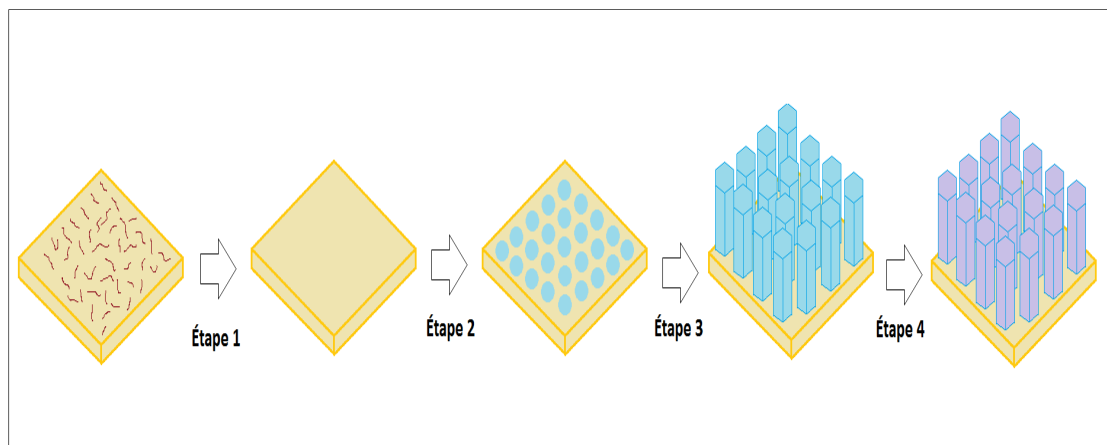


Figure 4.8 Différentes étapes de greffage des nanoparticules de ZnO sur la surface de jute : étape 1 : débouillissage, étape 2 : germination, étape 3 : croissance et étape 4 : hydrophobicité

#### 4.3.2.1 Étape 1 : Le traitement de débouillissage

Le nettoyage des fibres de jute a été effectué selon deux protocoles différents; le premier nécessite l'usage d'une solution alcaline aqueuse et le deuxième implique l'utilisation d'un solvant organique. Le but est d'en faire une comparaison pour évaluer l'efficacité du traitement et l'effet du liquide utilisé sur la morphologie de la fibre après traitement.

**Le traitement alcalin :** Les fibres de jute sont immergées dans une solution alcaline préparée par 8 g/L de NaOH et de 1,5 ml/L de Triton-X (agent mouillant non ionique). Le mélange est maintenu sous agitation à 95°C pendant 60 min. Les fibres sont ensuite rincées à l'eau distillée puis sont laissées sécher à température ambiante.

**Le traitement au Soxhlet :** Le nettoyage des fibres de jute a été réalisé à l'aide d'un solvant organique avec un extracteur Soxhlet. Ce test est effectué selon la norme (ASTM D2257, 2012) en utilisant 5 g des fibres de jute et 180 mL d'ÉthOH. Le principe du traitement consiste à faire chauffer le ballon contenant le solvant jusqu'à l'ébullition. La vapeur produite est condensée par le réfrigérant puis le solvant s'écoule dans le réservoir contenant le jute. Le réservoir se vidange une fois rempli, et les impuretés solubilisées sont ensuite

entraînées dans le ballon. Le cycle est répété cinq fois pour garantir une extraction complète du contaminant de la surface de la fibre.

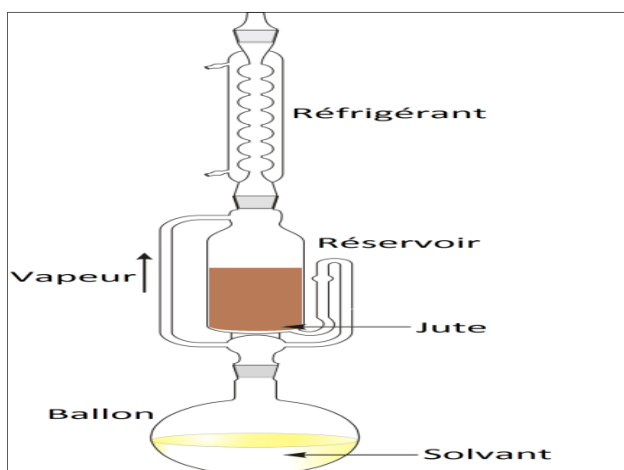


Figure 4.9 Principe du traitement au Soxhlet  
Tirée de <http://glossary.periodni.com/glossary>

L'effet des traitements de débouillissage sur les fibres de jute a été évalué au MEB (figure 4.10). Le traitement alcalin a permis d'éliminer presque la totalité des contaminants et des corps étrangers existant sur la surface de la fibre. Le milieu basique du traitement alcalin et la haute température offrent un effet synergétique, ce qui a permis de rendre ce traitement plus efficace. Par contre, l'extraction par Soxhlet n'a pas donné le résultat espéré: les contaminants persistent sur la surface du jute. Un tel résultat peut éventuellement être attribué à l'insolubilité du contaminant dans le solvant organique.

L'effet de ces traitements sur la structure de la fibre est également observable. En particulier, des fissures sont apparues dans la fibre (figure 4.10-b), qui n'étaient pas visibles sur le jute non traité (figure 4.10-a) : la fibre est divisée en faisceaux plus fins. Ces fissures sont plus nombreuses sur les échantillons traités avec la solution alcaline mais également présentes avec les solvants organiques. Ce phénomène est attribué à l'interaction des solvants utilisés avec les composants de la fibre de jute. La cellulose, qui est cristalline, constitue la cellule unitaire et joue le rôle du renfort (Ray et Sarkar, 2001). La lignine et l'hémicellulose entourent la cellulose et agissent en tant que matrice. Les cristaux de cellulose individuels



forment de longs filaments collés ensemble par la matrice. Le traitement de débouillissage réagit avec l'hémicellulose de la matrice et la dissout. Par conséquent, la fibre de jute est fractionnée en fines mèches.

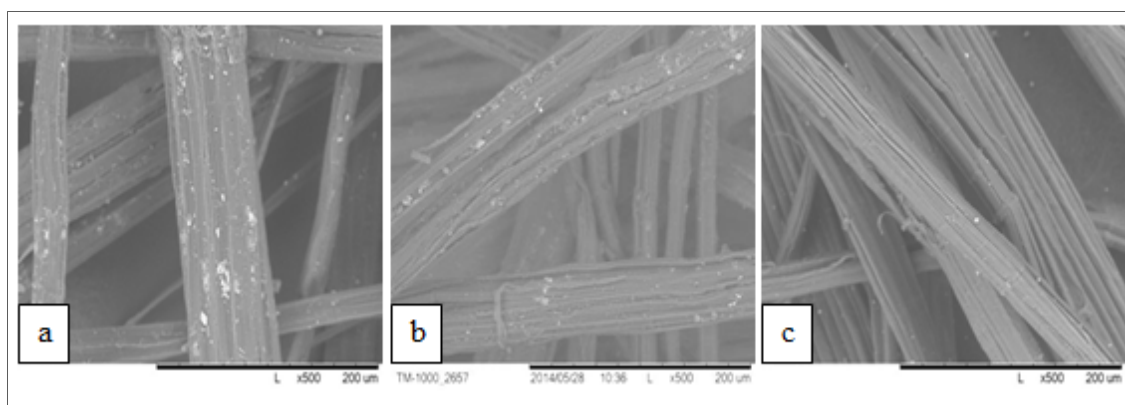


Figure 4.10 Effet du débouillissage sur la morphologie de jute : a) non traité, b) débouilli au Soxhlet et c) débouilli par le traitement alcalin

L'effet du traitement alcalin sur la structure chimique de jute a été caractérisé par ATR-FTIR. L'analyse a été réalisée sur le jute nettoyé par le traitement alcalin et est comparée par rapport au jute tel que reçu (figure 4.11). Le résultat montre la disparition du spectre de l'échantillon de jute débouilli (J-D) de la bande située à  $1756\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirement de la liaison des groupements C=O de l'hémicellulose ou de l'acide carboxylique. Ces composants sont très sensibles et peuvent être hydrolysés en milieu alcalin (Ray et Sarkar, 2001). Le traitement alcalin a donc permis d'augmenter le nombre de groupes hydroxyles libres de la cellulose et de rendre la surface de jute plus réactive.

Cette étude a révélé que le traitement par Soxhlet était inefficace. De plus, le protocole de nettoyage semble difficilement applicable à l'échelle industrielle. Ce traitement n'a été donc pas été sélectionné et la suite de l'étude a utilisé le traitement alcalin pour l'étape de débouillissage.

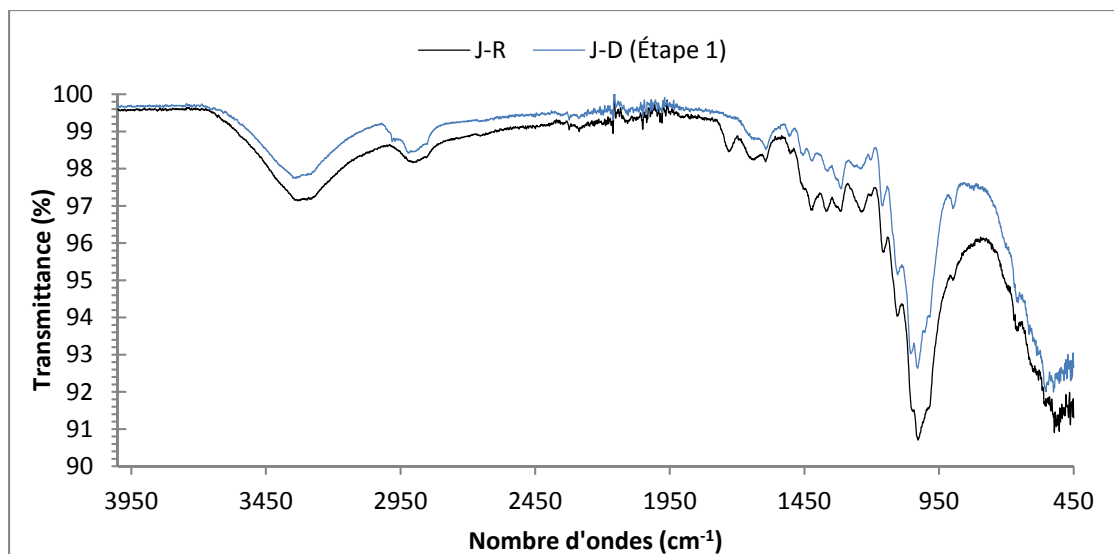


Figure 4.11 Résultat de l'analyse FTIR-ATR des fibres de jute débouillies par le traitement alcalin. J-R : jute tel que reçu, J-D : jute débouilli

#### 4.3.2.2 Étape 2 : La germination

La germination constitue la deuxième phase du procédé de greffage des nanoparticules et est considérée comme l'étape clé du traitement. Plusieurs méthodes de germination ont été étudiées incluant celles déjà décrites dans la partie (4.3.1.1) (méthodes A et B) et divers modes d'application ont été expérimentés. L'efficacité du traitement est évaluée par le biais de la qualité du dépôt des nanoparticules de ZnO obtenu après la troisième étape du procédé.

**Méthode C :** La solution de germes a été préparée en dissolvant séparément 1 mM d'AcZn et 20 mM de NaOH dans l'IspOH (Wang et al., 2011). Les solutions sont ensuite maintenues sous agitation à 60°C puis celle à base de NaOH est ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant l'AcZn. Un prétraitement d'hydrolyse à la soude a été appliqué sur le jute pendant 2 min à 100°C suivi par séchage dans un four à 120°C pendant 30 min. Les fibres de jute sont ensuite imprégnées dans la solution de germes pendant 20 min suivi par un séchage à 120°C pendant 20 min. Ce processus est répété 3 fois pour assurer la fixation des germes sur la surface du jute.

**Méthode D :** Il s'agit d'une variante de la méthode A (voir section 4.3.1.1, p.89) : elle a été réalisée en dissolvant séparément 50 mM d'AcZn et 150 mM de NaOH dans l'Isopropanol. Les solutions sont ensuite maintenues sous agitation à 60°C puis celle à base de NaOH est ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant l'AcZn. Les fibres de jute sont ensuite imprégnées dans la solution de germes pendant 20 min suivi par un séchage à 120°C pendant 20 min. Ce processus est répété 3 fois pour assurer la fixation des germes sur la surface du jute.

**Méthode E :** Cette méthode est inspirée des techniques de germination précédentes pour prendre en compte les caractéristiques du jute. Le mélange a été réalisé en dissolvant séparément 25 mM d'AcZn et 25 mM de NaOH dans l'Éthanol. Les solutions sont ensuite maintenues sous agitation à 60°C puis celle à base de NaOH est ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant l'AcZn. L'ensemble est ensuite mis dans un bain marie à 60°C pendant 3 h. Un spécimen du non-tissé est immergé dans la solution résultante pendant 15 min puis séché à 120°C pendant 15 min. Afin de bien fixer les germes sur la fibre, ce processus est répété 4 fois.

#### 4.3.2.3 Étape 3 : Le traitement de croissance

Les fibres de jute traitées avec les germes de ZnO sont immergées dans une solution de croissance préparée à partir d'un mélange équimolaire (50 mM) de NiZn et de HMT. Cette solution est maintenue sous une température de 95°C pendant 5 h pour favoriser la formation des nanoparticules sur la surface du jute. Les fibres traitées sont ensuite rincées à l'eau distillée et séchées à température ambiante.

L'effet de chaque technique de germination a été évalué au MEB et les résultats sont présentés dans la figure 4.12. Le traitement par la méthode A apparaît inefficace. En effet, le dépôt paraît instable sur la surface de la fibre malgré son uniformité. La technique de germination B a permis d'obtenir un faible dépôt de ZnO sur la surface du jute. Ceci est peut-être causé par la faible concentration de germes dans la solution préparée avec 4 mM d'AcZn

et NaOH. Les meilleurs résultats rapportés pour le coton peuvent être attribuées au fait qu'il est riche en cellulose et réagit aisément avec les germes.

Quant à la méthode C, elle a produit un dépôt de ZnO sur la surface des fibres qui paraît uniforme. Les particules de ZnO semblent présenter une forme de tiges. La faible concentration molaire d'AcZn utilisée lors de la préparation de la solution des germes n'a pas nuit à la qualité du dépôt. Ceci peut possiblement être lié à l'étape d'hydrolyse qui a rendu les fibres de jute plus réactives. Ce traitement pourrait toutefois réduire les performances mécaniques du jute.

La méthode D a aussi donné un dépôt uniforme de ZnO autour de la fibre. Une grande concentration de germes favorise leur interaction avec les particules synthétisées dans la solution de croissance, ce qui conduit à une homogénéité dans le revêtement au ZnO.

La méthode E regroupe tous les avantages des anciennes techniques testées. Selon le résultat présenté dans la figure (4.12-e), elle semble être la méthode la plus adéquate pour le jute étant donné que le dépôt aux nanotiges de ZnO paraît uniforme, même dans la zone fissurée de la fibre. A plus faible agrandissement, le revêtement de ZnO paraît aussi très homogène autour des fibres (figure 4.12-f).

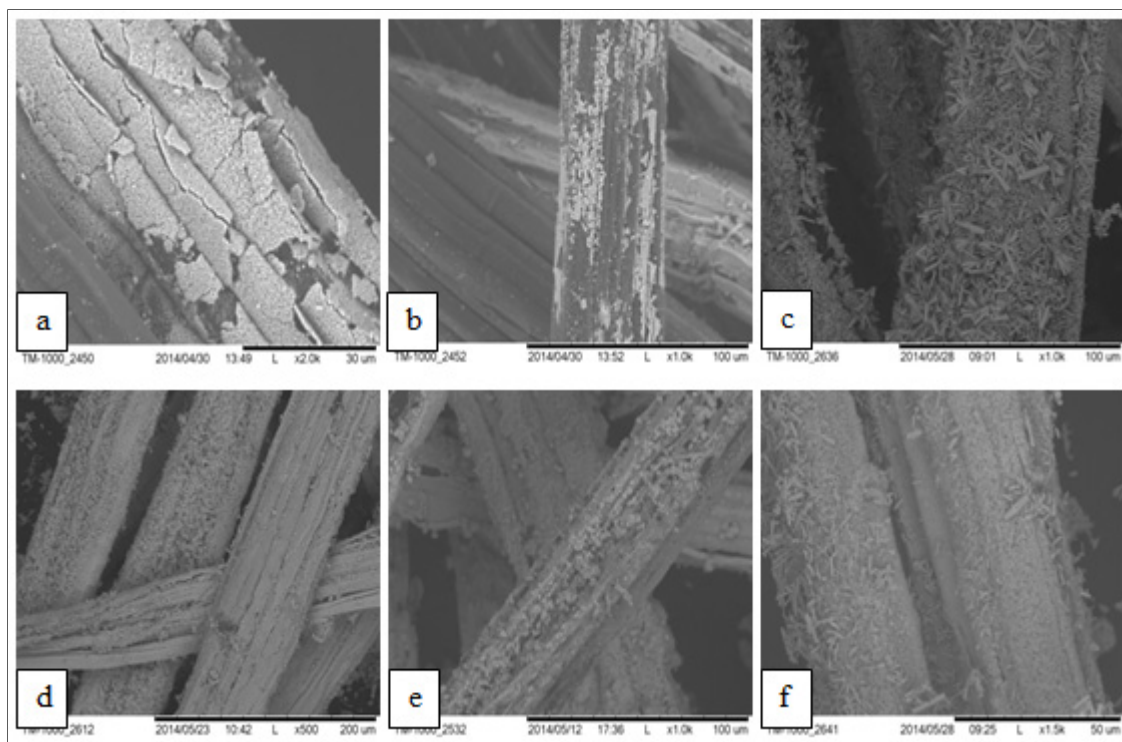


Figure 4.12 Qualité du dépôt de ZnO sur les non-tissés traités aux germes selon la a) méthode A, b) méthode B, c) méthode C, d) méthode D et e-f) méthode E

La méthode E a donc été sélectionnée pour la réalisation de l'étape 2, soit la germination, dans la suite de l'étude.

Les spécimens obtenus à l'issue des étapes 1, 2 et 3 du procédé ont été analysés au MEB à haute résolution. Les résultats sont présentés dans la figure 4.13. Celle-ci illustre l'effet de chaque étape du traitement sur la morphologie de la fibre de jute. La surface de la fibre reste relativement lisse pendant les deux premières étapes du traitement. La figure 4.13-e correspondant à une fibre traitée aux germes de ZnO montre la présence de très petites particules sur sa surface. Ceci peut indiquer que le dépôt de germes de ZnO a créé une très mince couche autour de la fibre.

A l'issue de la troisième étape du traitement, la surface de jute est devenue très rugueuse en raison de la croissance de nanotiges de ZnO (figure 4.13-h). En dépit des corrugations sur la surface de jute et de l'utilisation de fibres recyclées, la croissance des nanotiges semble être

homogène. Ceci indique que le traitement de débouillissage appliqué initialement était efficace pour nettoyer les fibres et pour activer les sites de réactifs sur leur surface.

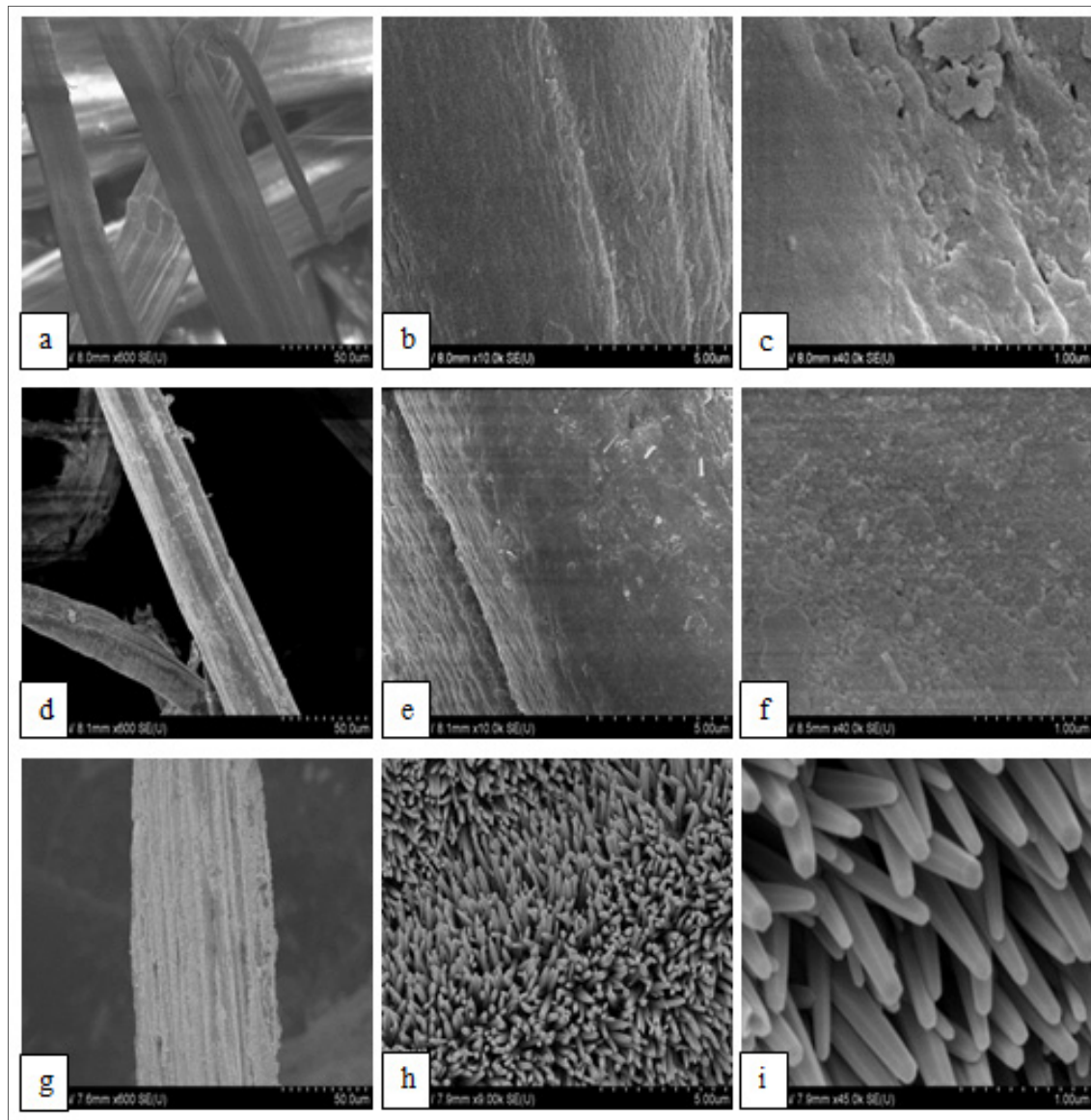


Figure 4.13 Morphologie des fibres de jute à la suite de a,b et c) l'étape 1, d, e et f) l'étape 2 et g, h et i) l'étape 3

La figure 4.13-i montre que les nanotiges de ZnO ont une forme hexagonale avec un diamètre moyen de  $140 \pm 44$  nm au niveau de la pointe. Il a été rapporté que la longueur de nanotiges et leur diamètre peuvent être contrôlés au cours du traitement (Athauda, Hari et

Ozer, 2013). En particulier, le diamètre des nanotiges de ZnO est lié à la concentration d'AcZn dans la solution de germes [G] et celle de solution de croissance [C]. En effet, l'élévation de  $[G]/[C]$  conduit à la formation de nanoaiguilles au lieu de nanotiges. Ceci a conduit à une diminution du caractère hydrophobe du tissu en coton traité avec ces solutions.

L'effet de chaque étape du traitement sur la structure chimique de jute a aussi été évalué par FTIR-ATR. Les résultats sont présentés dans la figure 4.14. L'analyse des spectres infrarouges montre la présence de principaux pics situés à 3365, 2917, 1043 et 538  $\text{cm}^{-1}$ . Ils correspondent respectivement à l'étirement des groupements OH et C-H, à la vibration d'étirement des groupements C-H/C-C et à la vibration de torsion des groupes pyranose (Tahan Latibari et al., 2015). Ces pics semblent être réduits au cours de l'étape de germination (étape 2) et disparaissent complètement pour la fibre greffée avec des nanotiges de ZnO (étape 3). Aucun pic caractéristique de ZnO n'est observé après la deuxième étape du traitement. Ceci peut être attribué au fait que la couche aux germes de ZnO autour de la fibre est trop mince pour être détecté par FTIR. Le spectre relatif à l'étape 3 du traitement montre la présence d'une modification entre 620-450  $\text{cm}^{-1}$  qui est liée au mode de vibration de ZnO (Jayaraman et al., 2015).

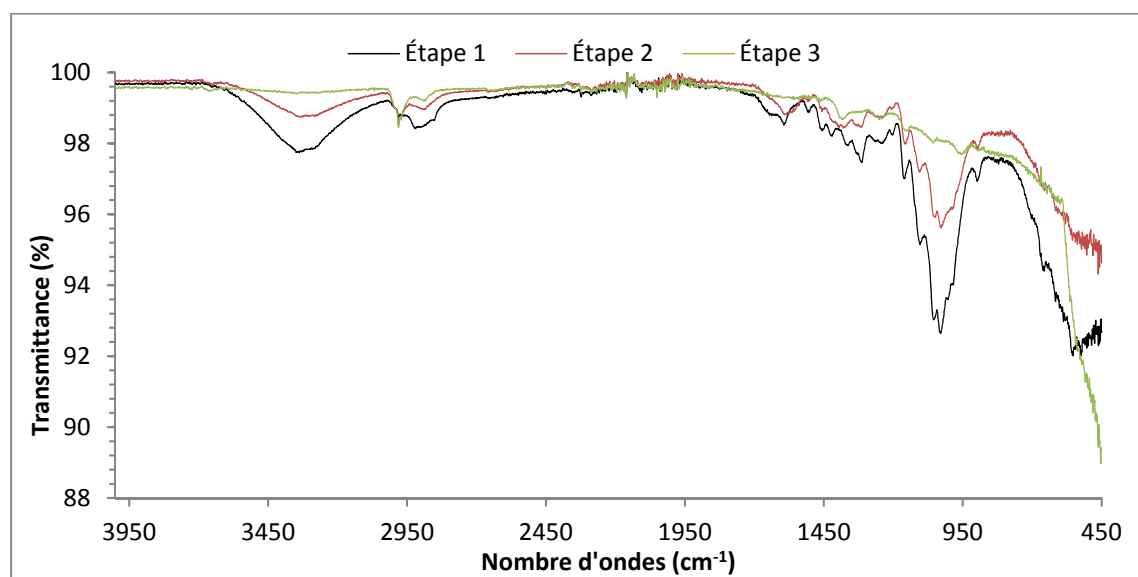


Figure 4.14 Analyse FTIR-ATR de la structure de jute au cours des étapes 1, 2 et 3

#### 4.3.2.4 Étape 4 : Le traitement hydrophobe

Le traitement hydrophobe représente la dernière étape du procédé qui consiste à réduire l'énergie de surface de jute traité au ZnO. Il est réalisé en immergeant les fibres de jute dans une solution de 25 mM d'AS préparée à l'ÉthOH pendant 3 h. Ces fibres sont ensuite séchées à 100°C pendant 15 min puis sont conservées dans un dessiccateur.

L'effet de la modification chimique par l'AS a été analysé par ATR-FTIR et est comparé au spectre obtenu à l'issue de l'étape 3 du procédé (figure 4.15). Un changement significatif est observé entre les deux spectres. Des bandes sont apparues à 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de la fibre traitée par l'AS. Elles sont attribuées respectivement à la vibration d'étirement symétrique des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  (Tahan Latibari et al., 2015). L'analyse du spectre indique aussi la formation de stéarate identifié par les pics situés à 1540 et 1466  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont liés respectivement aux modes d'étirement asymétriques et symétriques des groupements C-O et  $\text{COO}^-$ . Ceci indique la création de liaisons entre l'acide gras et les nanotiges de ZnO (Ma et al., 2016). D'autres bandes sont également observées à 1400 et 725  $\text{cm}^{-1}$ . Elles correspondent à la vibration de déformation du groupe fonctionnel OH dans l'AS. Ceci est attribué à un excès en AS non réagi avec le ZnO (Liu et Yang, 2014).



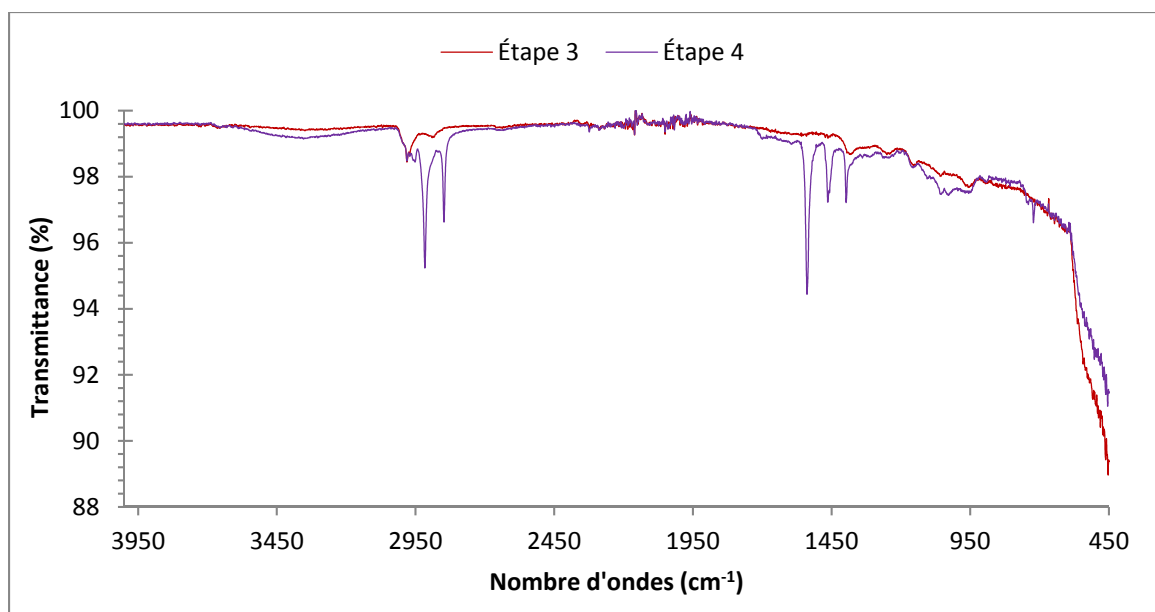


Figure 4.15 Spectre FTIR de la fibre de jute à l'issue de l'étape 3 (croissance des nanotiges de ZnO) et de l'étape 4 (traitement subséquent par l'AS)

Le caractère hydrophile/hydrophobe a été évalué à différentes étapes du traitement par mesure de l'angle de contact dynamique (WCA). Le résultat présenté dans la figure 4.16 montre que le jute débouilli (étape 1) présente un comportement hydrophile avec un WCA de 33°. Cela est dû à la présence de groupes hydroxyles dans sa structure. Il devient plus hydrophobe lorsqu'il est couvert par les nanotiges polaires de ZnO (étape 3), mais il reste encore dans la marge hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ). Après l'exposition subséquente à l'AS (étape 4), il devient superhydrophobe avec un WCA de 148°. A titre de comparaison, le traitement à l'AS a été appliqué directement sur les fibres débouillies (étape 1 + AS) a conduit à un WCA de 115°. Cela démontre l'avantage de la présence d'une rugosité nanométrique sur la surface sous le revêtement de l'acide gras pour conférer au jute des propriétés répulsives à l'eau.

La superhydrophobicité est un phénomène qui dépend de deux facteurs: la rugosité et l'énergie de surface. L'ajout d'une rugosité nanométrique sur la surface de jute par le greffage des nanotiges de ZnO a permis d'augmenter son WCA de 76% par rapport au jute nettoyé. Un effet similaire a également été rapporté par Bico et al (Bico, Marzolin et Quéré, 1999). Par ailleurs, l'application directe de l'AS a diminué l'énergie de surface de jute et a

augmenté son WCA d'environ 248%. Sa mouillabilité de la fibre reste néanmoins dans la marge hydrophobe (115°). Ce résultat est en concordance avec les valeurs trouvées dans la littérature (Song et al., 2006) (Chao-Hua et al., 2008) (Genzer et Efimenko, 2000) et qui affirment le WCA sur une surface lisse modifiée chimiquement ne peut pas dépasser 120°. La création de rugosité et la réduction de l'énergie de surface s'avèrent nécessaires pour rendre le jute superhydrophobe tel que observé à la suite de l'étape 4.

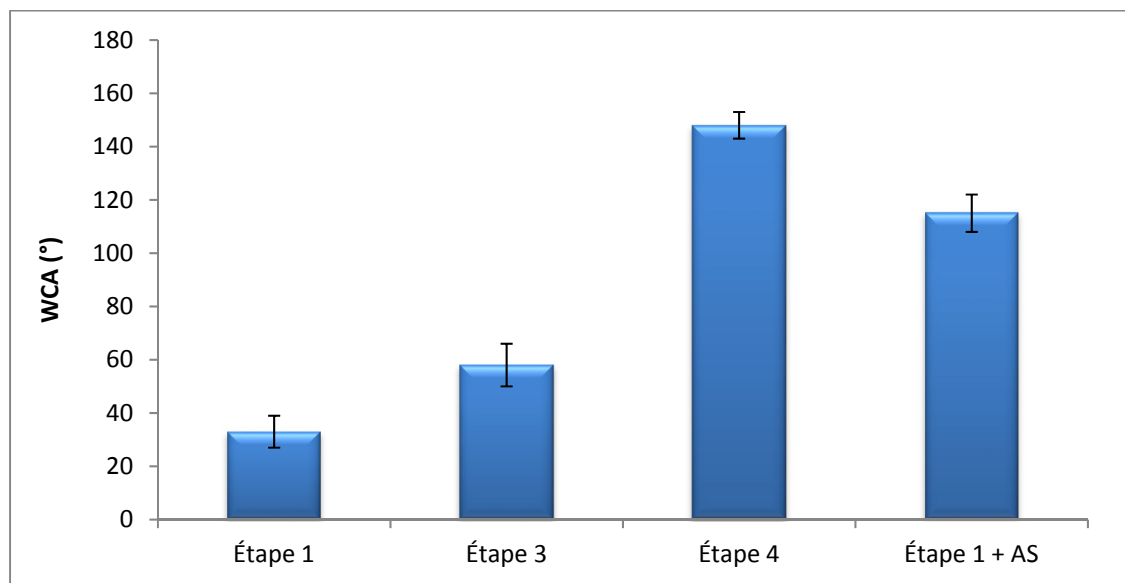


Figure 4.16 Effet de chaque étape du traitement sur la mouillabilité de la fibre de jute

La mouillabilité d'une surface homogène et plate peut être décrite en utilisant la théorie de Young (Young, 1805) (Yan, Gao et Barthlott, 2011). Elle relie l'angle de contact intrinsèque  $\theta_0$  du matériau aux énergies de surface. En particulier,  $\theta_0$  dépend de la tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{sv}$  qui correspond à la tension de surface du matériau. Dans cette étude, la réduction de  $\gamma_{sv}$  par le traitement à l'AS a conduit à une augmentation de  $\theta_0$ . Le modèle de Wenzel est le model le mieux adapté pour le jute recouvert par les nanotiges de ZnO (étape 3) car il correspond à un régime homogène de mouillage (Yan, Gao et Barthlott, 2011) (Wenzel, 1936). Il prévoit que l'eau pénètre dans les espaces entre les nanotiges par effet capillaire et les remplit. Ceci explique pourquoi l'hydrophobicité n'a pas été atteinte à la suite de l'étape 3. Par ailleurs, la théorie de Cassie-Baxter (Cassie et Baxter, 1944) fournit un

modèle pour le régime de mouillage hétérogène qui correspond au traitement complet appliqué sur les fibres de jute dans cette étude, à savoir la combinaison d'une rugosité nanométrique et d'une réduction de l'énergie de surface. Selon ce modèle, l'eau se maintient au-dessus des aspérités formées par les nanotiges de ZnO, seul l'air est piégé entre leurs rainures.

#### 4.3.2.5 Impact du traitement au ZnO sur la cristallinité de jute

La cristallinité de la fibre de jute a été analysée par DRX. Les résultats présentés dans la figure 4.17 montrent la présence de deux pics communs situés à 14,6 et 22,3°. Ils sont attribués respectivement à la lignine et la cellulose I (Hassan, 2015).

Les fibres de jute enrobées par les nanotiges ZnO présentent trois pics supplémentaires situés à 31,8°, 34,4° et 36,3°. Ils sont liés respectivement aux directions (100), (002) et (101) du plan cristallin de ZnO (Sui et al., 2006). Ils indiquent que le ZnO croît le long de l'axe c sur la surface du jute. Les pics situés à 47,5°, 56,6° et 62,8° correspondent respectivement aux orientations du plan cristallin (102), (110) et (103) et confirment la formation d'une structure hexagonale de type wurtzite pour les nanotiges de ZnO (Jayaraman et al., 2015).

Or, la direction de croissance des nanotiges de ZnO au cours du traitement hydrothermal est contrôlée par la concentration en HMTA. En effet, le HMTA produit des ions  $\text{OH}^-$  qui réagissent avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  générés par le NiZn. Le HMTA agit également comme un agent chélateur apolaire (Sunandan et Joydeep, 2009): il se lie aux surfaces latérales des nanotiges dans les directions a et b, et coupant ainsi l'accès aux ions  $\text{Zn}^{2+}$ , ne laissant que la croissance épitaxiale de ZnO selon l'axe c. Il est à noter qu'un rapport équimolaire de HMTA et ZnNi est nécessaire pour obtenir des nanotiges ayant une forme hexagonale (Sunandan et Joydeep, 2009). Une concentration plus élevée en HMTA conduit à la formation des nanotiges coniques. Par ailleurs, la structure cristalline de la fibre et la taille des germes de ZnO synthétisées peuvent également modifier la direction de croissance des nanotiges de ZnO (Cha et al., 2008).

D'autre part, l'utilisation d'un agent complexant peut aussi changer la forme de nanoparticules de ZnO greffées sur la surface de la fibre. Par exemple, Jin et al (Jin et al., 2014) ont rapporté que l'addition de dodécylsulfate de sodium dans la solution de croissance a permis la formation de ZnO sous forme de nanofleurs sur la surface du bambou. La forme des nanoparticules de ZnO est aussi contrôlée par le pH et la température de la solution de croissance (Wang et al., 2013). Un pH neutre conduit généralement à la formation des nanoaiguilles de ZnO tandis qu'un pH basique génère des nanoparticules de ZnO sous forme de sphères.

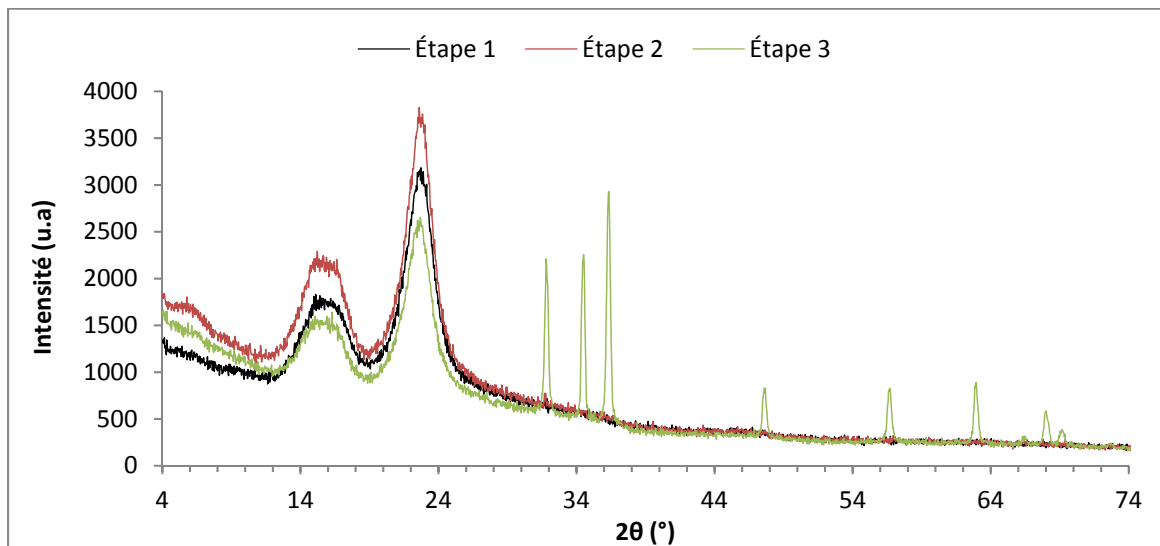


Figure 4.17 Analyse par DRX de la cristallinité de jute durant chaque étape du traitement

#### 4.3.2.6 Effet du traitement au ZnO sur la rugosité de la fibre

Une caractérisation qualitative 3D a été réalisée pour évaluer la rugosité de la surface de la fibre de jute en utilisant le MCBL. Le résultat illustré à la figure 4.18 montre que les fibres débouillies et traitées aux germes de ZnO présentent une surface non parfaitement lisse avec de petites irrégularités dues à la nature hétérogène de la structure de jute (figure 4.18-a et -b). La couche formée par les germes de ZnO autour de jute semble donc être suffisamment mince pour que la fibre garde son apparence initiale. Après la réalisation de la troisième

étape du traitement, la surface de jute devient très rugueuse en raison de la croissance des nanotiges de ZnO sur sa surface (figure 14.8-c).

L'analyse quantitative de la rugosité de la surface de jute été réalisée en 2D sur le plan médian longitudinal de la fibre en utilisant le MCBL. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Ils montrent que  $R_z$  est autour 20 nm pour les fibres débouillies (étape1) et pour les fibres couvertes des germes (étape 2) et de 139 nm pour les fibres enrobées par les nanotiges de ZnO. Toutefois, la valeur mesurée sur la fibre après la troisième étape ne correspond pas à la longueur réelle des nanotiges de ZnO, qui est d'au moins 1000 nm comme la montre la figure 4.13-i. En effet, cette technique est inadéquate pour la caractérisation des surfaces trop rugueuses.

Pour  $R_c$ , de très faibles valeurs sont enregistrées durant les étapes 1 et 2, confirmant que la phase de germination au ZnO ne modifie pas la rugosité de la fibre de jute qui reste lisse. Au niveau de  $R_{Sm}$ , la valeur mesurée sur les fibres enrobées par les nanotiges de ZnO est de 285 nm. Ceci est cohérent avec la valeur du diamètre de 142.5 nm pour la pointe des tiges déterminée au MEB. Pour le paramètre  $R_{sk}$ , la valeur négative obtenue suite à la troisième étape est liée à la grande densité des nanotiges qui couvrent la surface entière de la fibre.

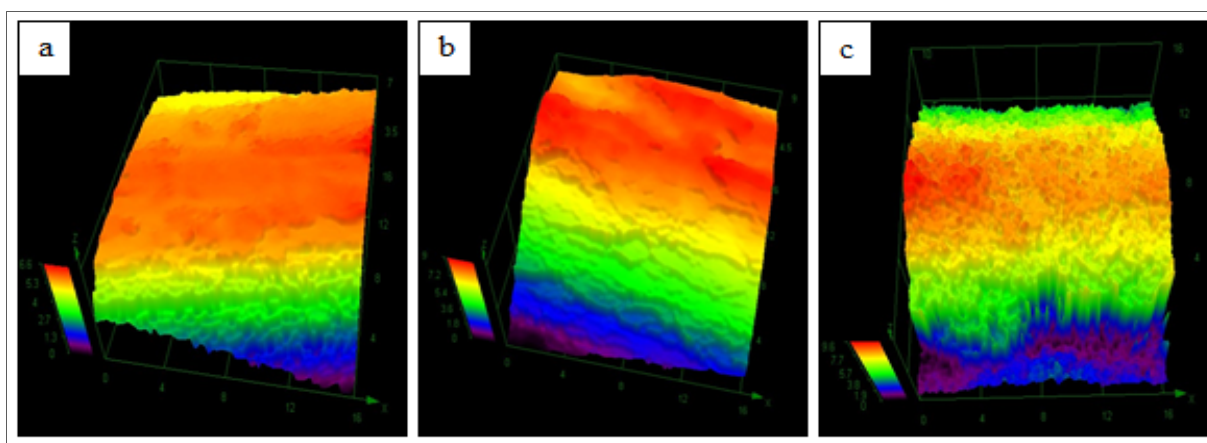


Figure 4.18 Analyse 3D à grande échelle de la rugosité de la a) la fibre débouillie, b) la fibre traitée aux germes et c) la fibre enrobée par les nanotiges de ZnO (Échelle : sens longitudinal & transversal: 16  $\mu\text{m}$  / sens vertical: 9  $\mu\text{m}$ )

Tableau 4.1 Paramètres 2D de la rugosité de la surface des fibres analysée au MCBL

Paramètres 2D de la rugosité	Étape 1	Étape 2	Étape 3
Rz ( $\mu\text{m}$ )	0,019	0,022	0,139
Rc ( $\mu\text{m}$ )	0,008	0,007	0,064
RSm ( $\mu\text{m}$ )	0,119	0,124	0,285
RSk	0	0	-0,231

La caractérisation à échelle réduite de la rugosité du jute traité au ZnO a été réalisée par AFM. Le résultat est présenté dans la figure 4.19. Une morphologie de type « egg carton » est observée sur l'échantillon enrobé par les nanotiges de ZnO. Ceci indique que sa rugosité a été largement augmentée par rapport à celle du jute débouilli qui présente une surface relativement lisse.

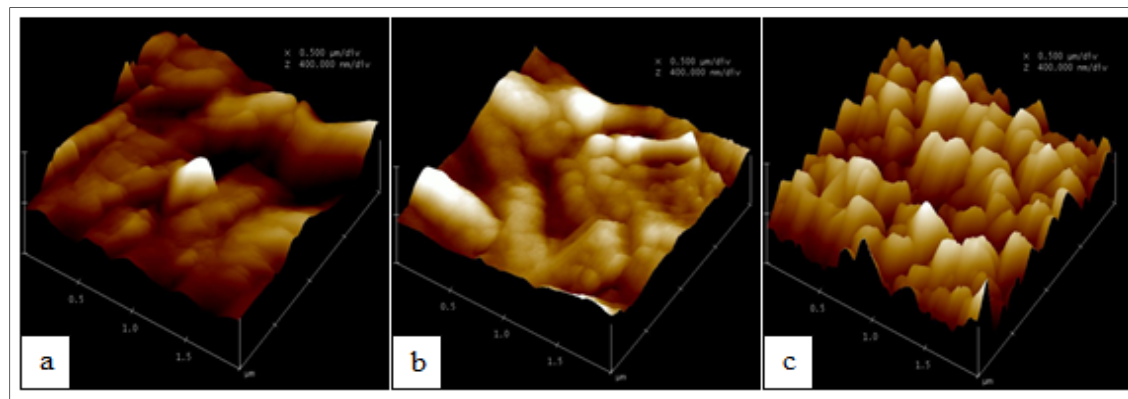


Figure 4.19 Évaluation à petite échelle de l'effet du traitement au ZnO sur la rugosité de la a) fibre débouillie, b) fibre traitée aux germes et c) fibre enrobée par les nanotiges de ZnO (Échelle : sens longitudinal & transversal:  $2\mu\text{m}$  / sens vertical: 800 nm)

#### 4.3.2.7 Évaluation des performances mécaniques de la fibre de jute traité au ZnO

L'évaluation des performances mécaniques du jute traité au ZnO et de celui non traité a été réalisée par des essais de traction. La figure 4.20 donne les valeurs de la force de rupture

mesurée après chaque étape du processus hydrothermal. Elle donne aussi celle du jute tel que reçu. Des écart-types très élevés sont notés et attribués au caractère intrinsèquement variable des fibre de jute. Afin de limiter ce problème, un nombre plus élevé de fibres, 20, ont été testées. Une réduction de 16% de la force de rupture de la fibre est observée après le traitement de débouillissage. Après l'étape de germination par le ZnO, les performances mécaniques de la fibre de jute ont encore diminué de 9%. Cela peut être attribué à la sensibilité de la fibre de jute au pH basique de la solution de nettoyage et de celle des germes, qui conduit à une éventuelle hydrolyse partielle de la cellulose.

Cette réduction a été compensée en grande partie après l'étape de croissance des nanotiges de ZnO. Une telle augmentation de la résistance avec le revêtement de nanoparticules a été déjà rapportée avec d'autres fibres naturelles (Becheri et al., 2008) (Aladpoosh et Montazer, 2015). Elle est attribuée à un effet de raidissement par le revêtement de nanotiges sur la surface de la fibre. En outre, selon Aladpoosh et al (Aladpoosh et Montazer, 2015), les nanoparticules de ZnO peuvent pénétrer entre les chaînes cellulosiques de la fibre et agir en tant que charges, améliorant ainsi la résistance en traction du jute.

Finalement, les performances mécaniques de la fibre de jute ont été à nouveau réduites après le traitement à l'acide gras à la suite de l'étape 4, avec une perte de 32% de la force de rupture par rapport à la fibre telle que reçue. Cela peut être attribué à la sensibilité des fibres de jute aux acides.

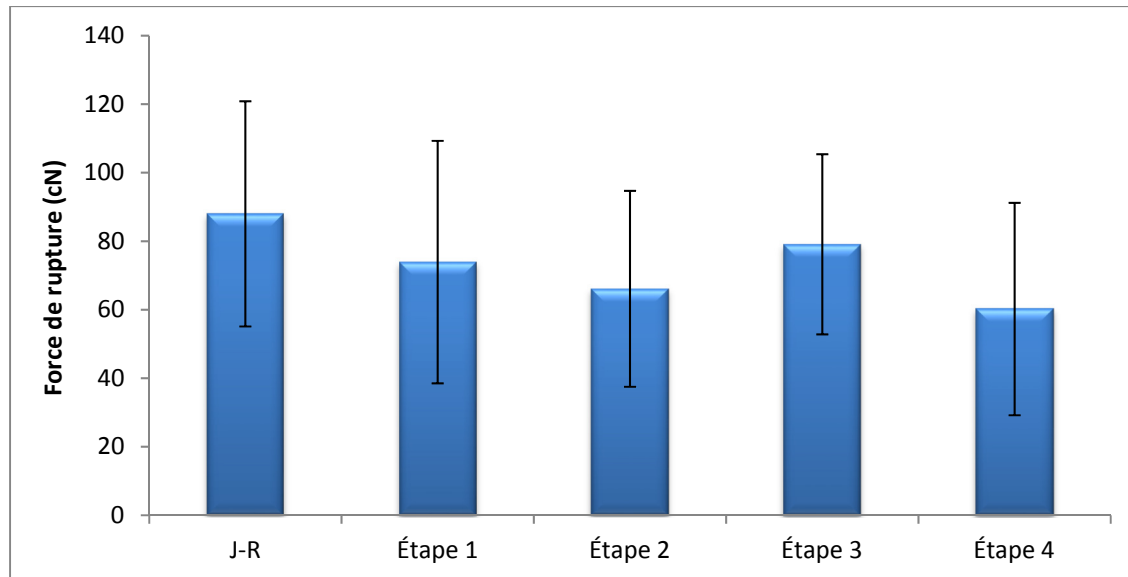


Figure 4.20 Performances mécaniques en traction des fibres de jute à chaque étape du traitement : J-R (jute tel que reçu), étape 1 (jute débouilli), étape 2 (jute traité par les germes de ZnO), étape 3 (jute couvert par les nanotiges de ZnO) et étape 4 (jute traité à l'AS)

#### 4.3.2.8 Analyse de la stabilité thermique du jute traité avec le ZnO

La stabilité thermique des fibres de jute traitées avec le ZnO a été évaluée par TGA. Le résultat présenté dans la figure 4.17 donne la variation du poids des échantillons obtenus à la suite des étapes 1, 2, 3 et 4 en fonction de la température. Une perte initiale de poids est observée avant 100°C et peut être attribuée à l'évaporation de l'humidité contenue dans les fibres de jute. Une différence de pourcentage est observée entre les échantillons issus des étapes 1 et 2 et ceux de l'étape 3 et 4 : la perte de masse est d'environ 7,2% pour le jute débouilli et les fibresensemencées au ZnO et de 4,5% entre les fibres couvertes par les nanotiges de ZnO et celles traitées à l'acide gras. Cette différence de teneur en humidité peut être associée au caractère hydrophile / hydrophobe de la fibre : les fibres de jute hydrophobes et superhydrophobes contiennent moins d'humidité que celles hydrophiles.

Une légère diminution de la température de dégradation principale est observée après l'étape de germination au ZnO par rapport à la fibre nettoyée. Cela peut être attribué à la sensibilité



du jute au pH basique de la solution de germes, qui pourrait mener à une dégradation prématurée de la fibre.

D'autre part, les nanotiges de ZnO greffées sur la surface des fibres de jute ont une résistance thermique légèrement plus élevée : la température de dégradation principale est passée de  $276 \pm 5^\circ\text{C}$  à la suite de l'étape 2 à  $315 \pm 7^\circ\text{C}$  à la fin de l'étape 3. Ceci est attribué à la protection thermique conférée par la couche des nanotiges de ZnO qui entoure la fibre (Lam, Kan et Yuen, 2011). Aucun autre changement n'est noté entre les étapes 3 et 4, ce qui indique que le revêtement à l'acide gras n'a pas altéré l'effet de protection fournie par les nanotiges de ZnO.

Les mesures de TGA ont également fourni une évaluation quantitative de la quantité de ZnO déposée sur la surface des fibres du jute. Les résultats indiquent que l'étape de germination a ajouté environ 3% de ZnO à la fibre, tandis que le pourcentage atteint 26% avec les nanotiges de ZnO cultivées sur la surface de la fibre. Un poids résiduel plus élevé obtenu à la fin de l'étape 4 est attribué aux résidus carbonés produits par la décomposition de l'AS.

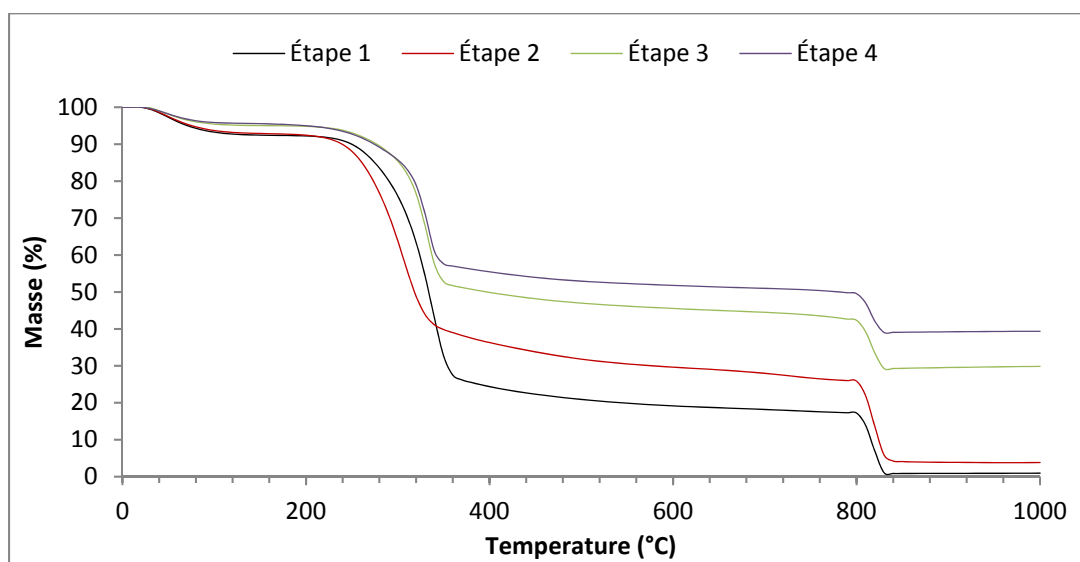


Figure 4.21 Analyse de la dégradation thermique des fibres de jute durant chaque étape du traitement

#### 4.3.2.9 Estimation de la longueur des nanotiges de ZnO

Étant donné que le MEB, l'AFM et le MCBL n'ont pas pu directement fournir des informations sur les caractéristiques géométriques des particules de ZnO déposées à la surface du jute, un modèle analytique basé sur les données fournies par le MEB et la TGA a été développé pour évaluer l'épaisseur des germes de ZnO entourant la fibre et la longueur moyenne des nanotiges de ZnO cultivés sur la surface du jute.

Les hypothèses suivantes sont considérées:

- La croissance des nanotiges de ZnO autour de la fibre de jute est uniforme;
- Les fibres de jute ont une forme cylindrique.

La TGA a permis d'évaluer la quantité de nano germes/tiges de ZnO déposés sur la surface de la fibre. Le ratio massique  $x$  qui relie la quantité de ZnO au poids de la fibre est donné par la formule suivante:

$$m_{ZnO} = x \cdot m_f \quad (4.1)$$

Avec :

- $m_{ZnO}$  : masse de ZnO déposé,
- $m_f$  : masse de la fibre.

Or,

$$\rho_{ZnO} L \cdot S_{ZnO} = x \rho_f L \cdot S_f \quad (4.2)$$

Avec :

- $\rho_{ZnO}$  : densité de ZnO (g/cm<sup>3</sup>),
- $\rho_f$  : densité de la fibre (g/cm<sup>3</sup>),
- $S_{ZnO}$  : section de la couche de ZnO (cm<sup>2</sup>),
- $S_f$  : section de la fibre (cm<sup>2</sup>),
- $L$  : longueur de la fibre (cm).

L'équation (4.2) peut être simplifiée pour donner la surface correspondant au revêtement par les nano germes/tiges de ZnO (figure 4.22):

$$S_{ZnO} = \frac{x\rho_f S_f}{\rho_{ZnO}} \quad (4.3)$$

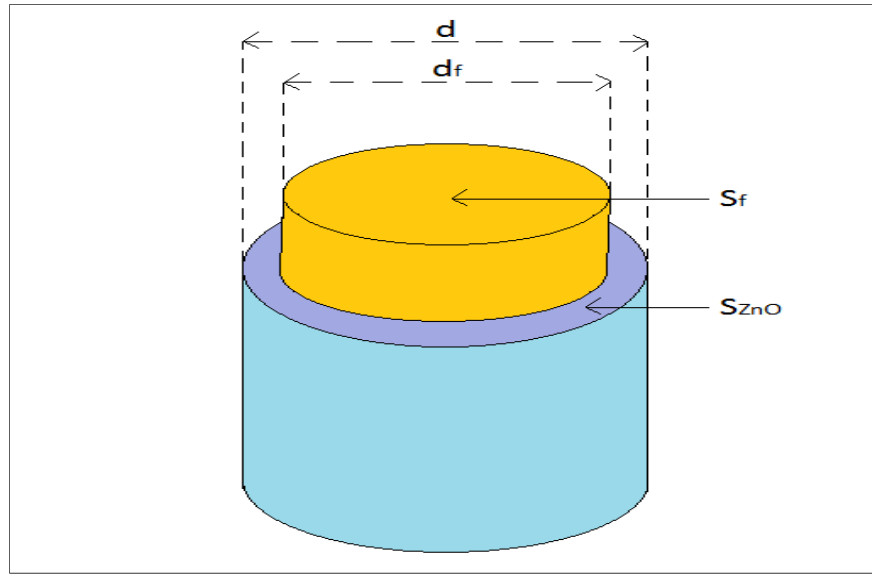


Figure 4.22 Vue sectionnelle de la fibre après revêtement au ZnO

Elle peut également être exprimée par :

$$S_{ZnO} = \frac{\pi}{4} (d^2 - d_f^2) \quad (4.4)$$

Avec :

- $d_f$  : diamètre de la fibre (cm),
- $d$  : diamètre de la fibre après le revêtement par le ZnO (cm).

La combinaison des équations (4.3) et (4.4) conduit à :

$$d = d_f \sqrt{1 + \frac{x\rho_f}{\rho_{ZnO}}} \quad (4.5)$$

L'épaisseur du revêtement de nanogermes de ZnO est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{d - d_f}{2} \quad (4.6)$$

Avec :

- $\varepsilon$  : épaisseur du revêtement par le ZnO ( $\mu\text{m}$ ).

En utilisant l'équation (4.5),  $\varepsilon$  peut être exprimée différemment :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} d_f \left( \sqrt{1 + x_{ns} \frac{\rho_f}{\rho_{ZnO}}} - 1 \right) \quad (4.7)$$

Avec :

- $x_{ns}$  : ratio massique de nanogermes de ZnO par rapport au jute.

La détermination de la longueur moyenne des nanotiges de ZnO est réalisée à l'aide de l'équation (4.7) en tenant compte du volume de vide entre eux. L'analyse par MEB à haute résolution (figure 4.13-i) a démontré que la section transversale hexagonale des nanotiges varie entre la base et le sommet. En effet, les nanotiges de ZnO présentent une forme de pyramide hexagonale tronquée (figure 4.23). Les paramètres de la fibre de jute sont modifiés pour inclure le revêtement de nanogermes. En supposant que les nanotiges couvrent la totalité de la surface de la fibre, la longueur moyenne  $h$  des nanotiges est donnée par l'équation ci-dessous :

$$h = \frac{1}{2} d \left( \sqrt{1 + x_{nr} \frac{\rho_{fs}}{\rho_{ZnO}}} - 1 \right) \quad (4.8)$$

Avec :

- $\rho_{fs}$  : densité de la fibre après le revêtement par les nanogermes de ZnO (g/cm<sup>3</sup>),
- $\beta$  : fraction volumique des nanotiges de ZnO.

$$\rho_{fs} = \frac{d_f^2}{d^2} \rho_f + \frac{d^2 - d_f^2}{d^2} \rho_{ZnO} \quad (4.9)$$

$$\beta = \frac{V_{nanorods}}{V} \quad (4.10)$$

- $V$  : volume de l'enveloppe cylindrique d'épaisseur  $h$  (cm<sup>3</sup>),
- $V_{nanorods}$  : volume occupé par les nanotiges de ZnO (cm<sup>3</sup>).

$$V = \pi h(h + d)L \quad (4.11)$$

$$V_{nanorods} = \frac{\pi dL}{B} \frac{h}{3} (A + \sqrt{AB} + B) \quad (4.12)$$

Avec :

- $A$  : aire moyenne de la section transversale de la nanotige de ZnO (cm<sup>2</sup>),
- $B$  : aire moyenne de la section transversale à la base de la nanotige de ZnO (cm<sup>2</sup>).

D'où,

$$\beta = \frac{d(A + \sqrt{AB} + B)}{3B(h + d)} \quad (4.13)$$

La fraction volumique  $\beta$  peut être exprimée autrement à partir de l'équation (4.8) :

$$\beta = \frac{d^2}{4h(h + d)} \frac{\rho_{fs}}{\rho_{ZnO}} x_{nr} \quad (4.14)$$

En combinant sur les équations (4.13) et (4.14), la longueur moyenne des nanotiges tronqués est donnée par la relation suivante :

$$h = \frac{3}{4} \frac{B}{(A + \sqrt{AB} + B)} \left( \frac{\rho_{fs}}{\rho_{ZnO}} x_{nr} \right) d \quad (4.15)$$

La longueur moyenne h peut être exprimée aussi par :

$$h = \frac{3}{4} \frac{b^2}{(a^2 + ab + b^2)} \left( \frac{\rho_{fs}}{\rho_{ZnO}} x_{nr} \right) d \quad (4.16)$$

Avec :

- a : largeur moyenne de côté de la nanotige de ZnO (cm),
- b : largeur moyenne de côté à la base de la nanotige de ZnO (cm).

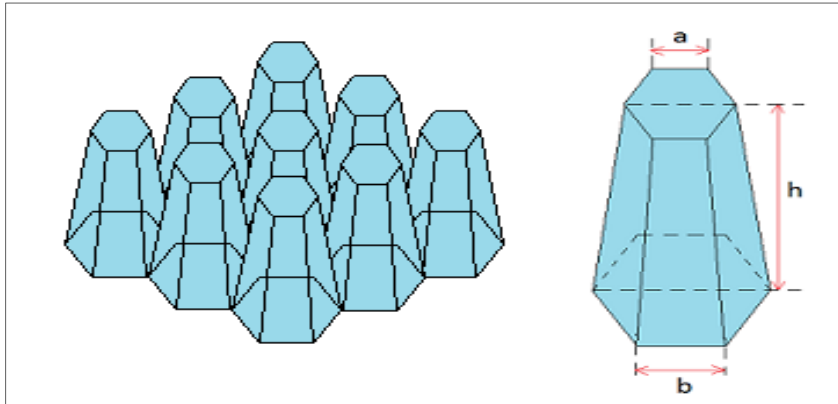


Figure 4.23 Schéma des nanotiges avec une forme de pyramide hexagonale tronquée

Pour cette étude, les ratios massiques  $x_{ns}$  et  $x_{nr}$  sont extraits des courbes de la TGA à 950°C. Le diamètre  $d_f$  de la fibre de jute a été calculé à partir des images prises par MEB à faible résolution en utilisant le logiciel de traitement d'image GIMP2. La valeur du côté de la section hexagonale au sommet a et le nombre de nanotiges par unité de surface sont déterminés à partir des images prise par MEB à haute résolution en utilisant le logiciel de traitement d'image GIMP2 et le logiciel de comptage automatique ImageJ, tel que représenté

dans la figure 4.24. La densité du jute ainsi que celle du ZnO sont obtenues de la littérature (Vázquez, Domínguez et Kenny, 1999) (Caenn, Darley et Gray, 2011). Ces données sont présentées dans le tableau 4.2.

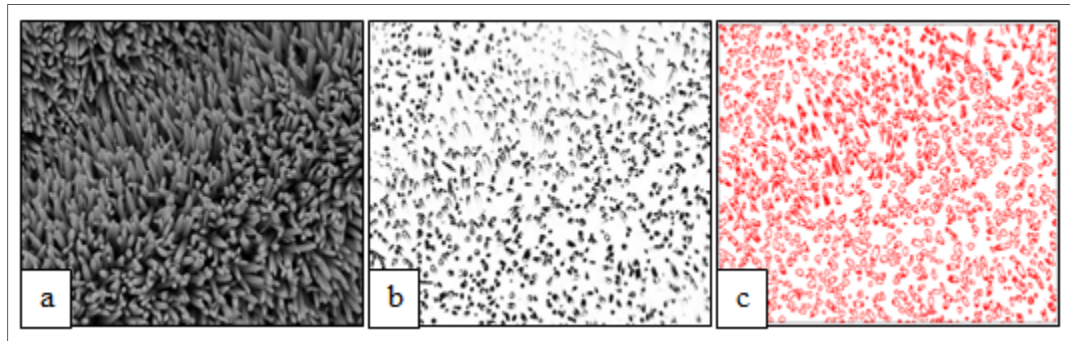


Figure 4.24 Démarche utilisée pour déterminer la densité des nanotiges: a) image brute obtenue au MEB, b) identification des sommets des nanotiges par le logiciel GIMP2 et c) comptage des nanotiges par le logiciel ImageJ

Tableau 4.2 Données expérimentales et tabulées pour le calcul des caractéristiques géométriques des nanogermes et des nanotiges de ZnO.

Donnée	$X_{ns}$	$X_{nr}$	$d_f$ ( $\mu m$ )	$\rho_f$ ( $g.cm^{-3}$ )	$\rho_{ZnO}$ ( $g.cm^{-3}$ )	$a$ (nm)	Densité ( $\mu m^{-2}$ )
Valeur	0,031	0,324	$50 \pm 4$	1,45	5,6	$70 \pm 22$	6,5

Le tableau 4.3 résume les valeurs des différentes caractéristiques géométriques du jute traité au ZnO. L'épaisseur du revêtement de nanogermes de ZnO autour de la fibre est de 398 nm. Il conduit à une augmentation de 4% de la densité du jute. La longueur moyenne des nanotiges de ZnO de forme pyramidale hexagonale tronquée est de 12  $\mu m$ . Le côté de la section transversale à la base est d'environ 250 nm.

Tableau 4.3 Valeurs théoriques calculées partir des données expérimentales

Résultat	$\varepsilon$ (nm)	d ( $\mu\text{m}$ )	$\beta$	$\rho_{fs}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	B ( $\mu\text{m}^2$ )	b (nm)	h ( $\mu\text{m}$ )
Valeur	100	50,20	0,434	1,58	0,154	243	2,51

#### 4.3.2.10 Bilan du traitement au ZnO

La création de rugosités de ZnO sur la surface de jute a été réalisée par voie hydrothermale en 3 étapes: ébouillissage, germination et croissance. Une quatrième étape est ajoutée dans le but de réduire la polarité de la fibre via un traitement à l'AS. Ce procédé a conduit à la formation d'un revêtement uniforme par des nanotiges de ZnO ayant une longueur moyenne de 2,5  $\mu\text{m}$  et une densité de 6,5  $\mu\text{m}^{-2}$ . Une grande amélioration de l'hydrophobicité a été observée suite à l'étape 4 du traitement : la fibre de jute est devenue superhydrophobe sans aucun effet négatif sur sa stabilité thermique. Néanmoins, une réduction de la force de rupture de 32% a été observée sur la fibre hydrophobe par rapport à celle non traitée.

Ce procédé n'est pas nuisible à l'environnement et ne nécessite pas l'utilisation de produits toxiques ou d'équipements onéreux. Il est toutefois difficile à mettre en œuvre et est limité à l'échelle laboratoire, sachant que la quantité de jute traité tout le long de cette étude n'a pas dépassé pas 10 g.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'amélioration des traitements superhydrophes aux acides gras pour des fibres et des non-tissés de jute en ajoutant une rugosité nano/micrométrique à base de particules de ZnO sur la surface de la fibre du jute. Différentes techniques de fixation de particules ont été explorées : immobilisation par du latex, greffage sonochimique et greffage hydrothermal.



Un problème d'augmentation de l'épaisseur des non-tissés a été observé avec les trois techniques utilisées. Il a été attribué à l'utilisation de solutions aqueuses. De plus, il n'a pas été possible de produire une augmentation significative de l'hydrophobicité.

L'application directe du procédé hydrothermal sur les fibres de jute les a rendues superhydrophobes. Cependant, le temps de traitement relativement long et la faible quantité de matériel traité rend ce procédé inadéquat pour une application industrielle où une grande quantité de fibres doit être traitée. Par ailleurs, des doutes existent sur la capacité des nanotiges formées sur la surface de jute à résister aux différentes sollicitations mécaniques subies lors de la mise en forme du non-tissé.



## CHAPITRE 5

### TRAITEMENT HYDROPHOBE À BASE DE PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE

#### 5.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques mises en œuvre pour rendre hydrophobe le non-tissé à base de jute sans modifier son épaisseur. Le traitement est basé sur l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  comme bras espaceur tout en augmentant l'affinité des agents hydrophobes envers le jute. Il est synthétisé par voie sol-gel. C'est une technique similaire à la polymérisation par condensation, qui part d'une macromolécule d'oxyde hydrolysée dans l'eau pour aboutir à un gel (Wang et al., 2014). Un acide peut être utilisé dans ce procédé pour contrôler la vitesse de réaction d'hydrolyse et la taille des particules synthétisées.

La synthèse du gel de  $\text{TiO}_2$  nécessite l'utilisation du TBT ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), d'eau pure ( $\text{H}_2\text{O}$ ), d'AcAc ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et d'ÉthOH ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ). Elle inclut les étapes suivantes :

- Hydrolyse :  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 4.\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4.(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{H}$ ,
- Condensation :  $\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2.\text{H}_2\text{O}$ ,
- Oxolation :  $\text{Ti-OH} + \text{Ti-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{Ti-O-Ti} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

Dans le présent travail, deux protocoles de synthèse de particules de  $\text{TiO}_2$  ont été évalués. Pour le premier, il s'agit de la méthode sol-gel en une seule étape, c'est-à-dire sans l'utilisation d'acide. Quant au deuxième protocole, il se réalise par voie sol-gel en deux étapes, incluant l'utilisation de l'AcAc pour contrôler la taille et les propriétés des particules formées.

## **5.2 Traitement au TiO<sub>2</sub> synthétisé par voie sol-gel en une seule étape**

### **5.2.1 Mode opératoire**

La préparation de la solution de TiO<sub>2</sub> est réalisée selon une méthode décrite par (Shi et al., 2012) avec certaines modifications, qui incluent la réduction du temps de traitement et de la quantité d'eau utilisée. La technique consiste à ajouter 17 mL du TBT dans 78 mL d'ÉthOH. La solution résultante est ensuite agitée pendant 30 min suivi par l'ajout goutte à goutte de 0,5 mL de H<sub>2</sub>O. Dès que la solution devient transparente, 1g de PEG est ajouté sous agitation jusqu'à ce qu'il soit totalement dissout dans la solution. Le PEG ne constitue pas un élément essentiel pour la synthèse des particules de TiO<sub>2</sub>. Il est utilisé seulement pour augmenter la viscosité de la solution, qui servira éventuellement à immobiliser des charges retardatrices à la flamme pour aboutir à un traitement combiné (à la fois hydrophobe et ignifuge).

Des échantillons du non-tissé à base de jute thermolié sont immergés dans la solution de TiO<sub>2</sub> pendant 5 minutes puis séchés à l'étuve à 100°C pendant 10 min. Ils sont ensuite rincés à l'ÉthOH puis séchés encore une fois à l'étuve à 100°C pendant 10 min. La ré-imprégnation du non tissé déjà traité dans la solution de TiO<sub>2</sub> donne un revêtement de deux couches. Ces échantillons sont ensuite imprégnés pendant 60 min par une solution de 22,5 mM d'acide gras préparé avec de l'ÉthOH. L'acide gras utilisé dans ce traitement est l'AS ou l'AP. Les échantillons sont séchés à 100°C pendant 10 min. Il est à noter que les conditions opératoires du traitement hydrophobe correspondent à ce qui a déjà été développé pour le traitement direct appliqué sur le non-tissé thermolié à la presse chauffante.

### **5.2.2 Traitement du non-tissé thermolié à la presse chauffante**

#### **5.2.2.1 Effet du traitement au TiO<sub>2</sub> sur l'épaisseur du non-tissé**

Le résultat présenté dans la figure 5.1 montre que le traitement par une seule couche de TiO<sub>2</sub> n'a pas affecté l'épaisseur du non-tissé en jute. Ceci peut être attribué au faible pourcentage d'eau utilisée durant la synthèse du gel de TiO<sub>2</sub>. L'eau a généralement tendance à gonfler les

fibres du non-tissé, ce qui se traduit par une augmentation importante de son épaisseur. Une légère augmentation d'épaisseur est observée sur les échantillons traités par deux couches de  $\text{TiO}_2$ . Cette variation ne dépasse pas 6%.

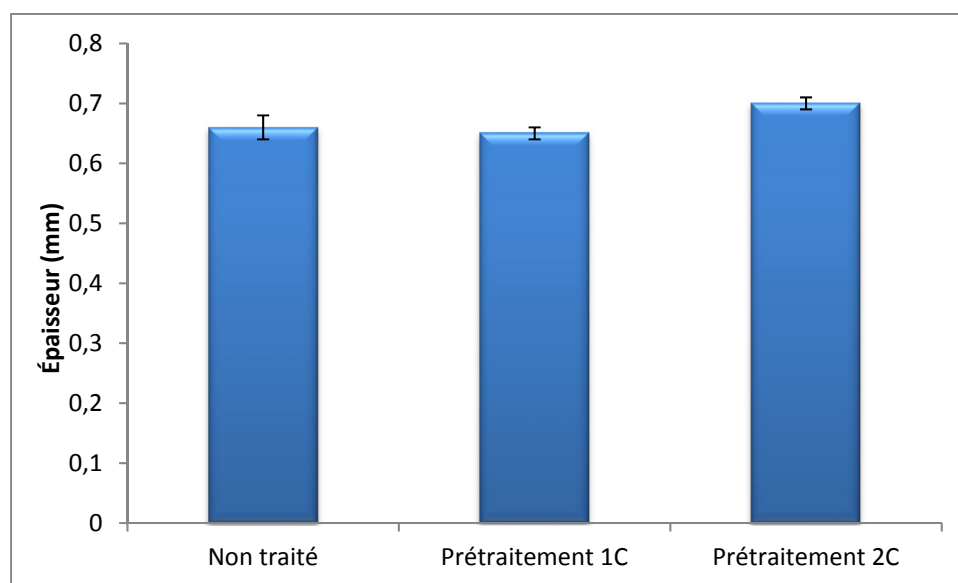


Figure 5.1 Variation de l'épaisseur des non-tissés après prétraitement au  $\text{TiO}_2$ , 1C : 1 couche, 2C : 2 couches

### 5.2.2.2 Effet du nombre de couches sur l'hydrophobicité du non-tissé

La figure 5.2 montre que le TR des non-tissés traités est largement amélioré par rapport au non-tissé non traité. Il est généralement plus élevé que ce qui est obtenu par le non-tissé synthétique qui sert de référence. Le nombre de couches influe sur le TR : le passage d'une couche à deux couches a permis de l'augmenter de 26 min pour l'échantillon traité à l'AS et de 50 min pour celui traité à l'AP. Par contre, selon le résultat présenté dans la figure 5.3, le nombre de couches ne semble pas influencer sur les valeurs de WCA. Il est toujours égal ou supérieur à celui du non-tissé synthétique et supérieur à  $130^\circ$ . Ceci indique qu'un revêtement par une seule couche de  $\text{TiO}_2$  est suffisant pour couvrir la totalité des surfaces des fibres de jute. L'ajout d'une deuxième couche a augmenté le TR mais cette amélioration en hydrophobicité pourrait se traduire par une détérioration des performances mécaniques du non-tissé. Même avec une seule couche, le degré d'hydrophobicité atteint est similaire à celui

de la membrane synthétique. Par ailleurs, pour une application industrielle, le temps du traitement et la quantité de matière requise sont des paramètres critiques : le traitement par une seule couche semble être plus judicieux pour améliorer sa rentabilité.

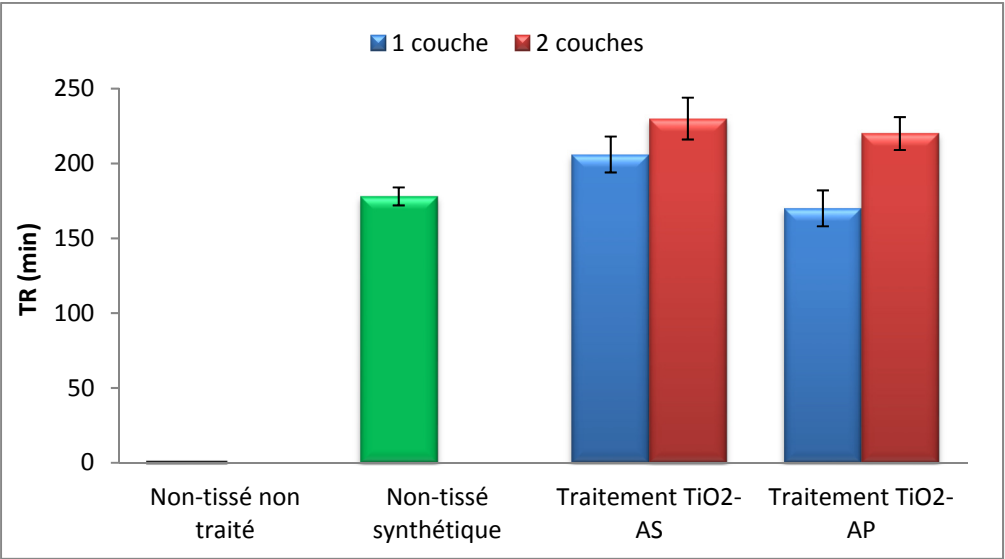


Figure 5.2 Mesure du TR pour les non-tissés traités aux TiO<sub>2</sub>-AS/AP

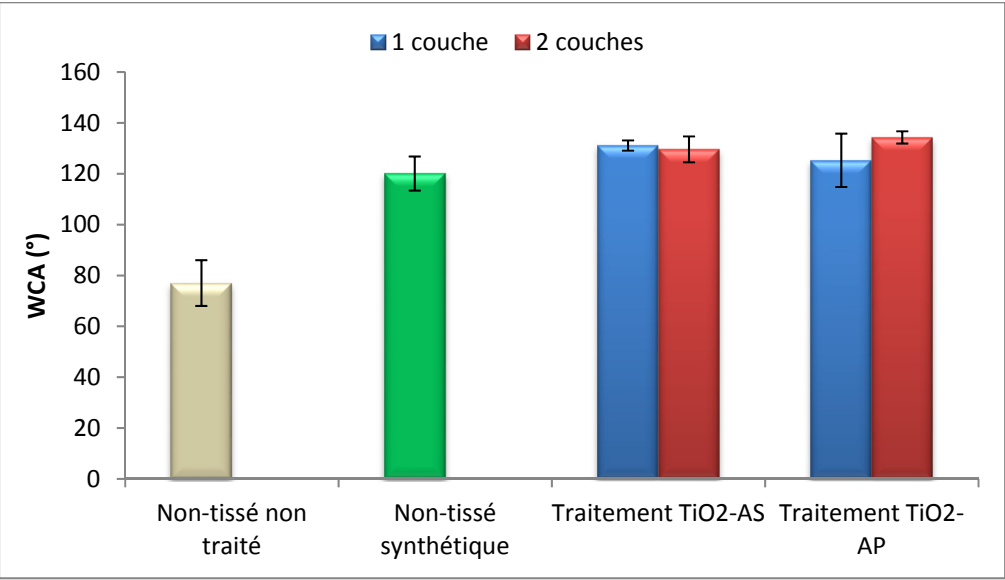


Figure 5.3 Mesure de WCA pour les non-tissés traités aux TiO<sub>2</sub>-AS/AP

### **5.2.2.3 Bilan sur le traitement au TiO<sub>2</sub> du non-tissé de jute thermolié**

Ces résultats montrent qu'un traitement au TiO<sub>2</sub> permet de conférer au non-tissé de jute une hydrophobicité similaire à celle de la membrane synthétique de référence tout en gardant son épaisseur initiale après traitement. Le thermoliage à la presse chauffante est considéré comme un mode discontinu (batch) qui exige des dimensions précises du non-tissé, il n'est donc pas applicable industriellement. La section suivante utilise des échantillons thermoliés selon un procédé continu à l'aide d'un laminoir à deux rouleaux.

## **5.2.3 Traitement du non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux**

### **5.2.3.1 Analyse préliminaire**

Le même protocole expérimental a été appliqué sur le non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux. Les résultats présentés dans les figures 6.4 et 6.5 montrent que le non-tissé est devenu hydrophobe indépendamment de l'acide gras utilisé. Il présente un degré d'hydrophobicité plus élevé que le non-tissé synthétique. La qualité du revêtement par le TiO<sub>2</sub> sur la surface des fibres du non-tissé semble être indépendante de la technique de thermoliage. En effet, les non-tissés thermoliés par la presse chauffante et le laminoir à deux rouleaux de manière différente ont donné des degrés hydrophobicité similaires. Par comparaison, des résultats différents avaient été obtenus par le traitement direct aux acides gras (figure 5.4). Ceci montre que les particules de TiO<sub>2</sub> utilisés sont capables de réagir avec le jute sans être affecté par son état après un thermoliage réalisé à différentes températures et durées.

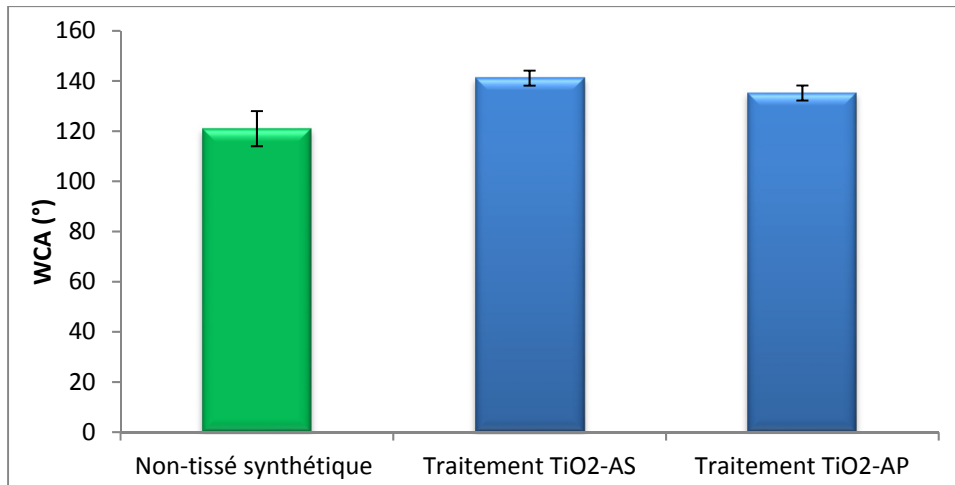


Figure 5.4 Effet de l'agent hydrophobe sur le WCA

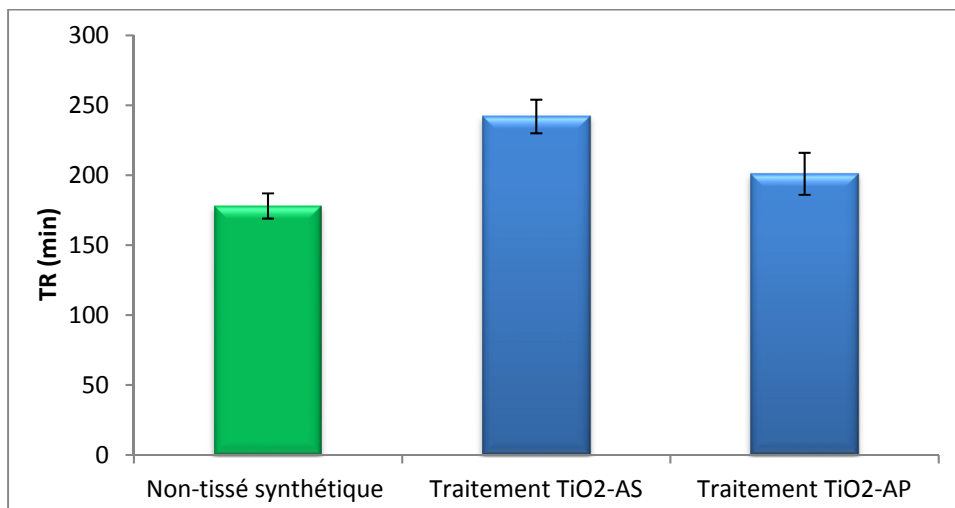


Figure 5.5 Effet de l'agent hydrophobe sur le TR

Au niveau de l'épaisseur du non-tissé après traitement, une augmentation de 22% a été observée. Celle-ci est probablement due au relâchement des fibres de jute après le traitement. En effet, étant donné le faible pourcentage d'eau utilisée durant la préparation du gel de  $\text{TiO}_2$ , le gonflement de fibres ne peut être l'origine de cette augmentation. Par conséquent, la possibilité de réduire le temps du traitement aux acides gras a été étudiée. Les résultats présentés dans les figures 5.6 et 5.7 indiquent que la réduction du temps d'imprégnation par l'AS ou l'AP n'influe pas sur l'hydrophobicité du non-tissé, même avec 5 min d'exposition.



Les valeurs de WCA sont stables à des durées de traitements réduites et elles sont toujours supérieures à celle du non-tissé synthétique. Au niveau de TR, la durée du traitement n'affecte pas les valeurs, même à un temps de traitement de 5 min. Ceci indique qu'il est éventuellement possible de réduire le temps de traitement par les acides gras à 5 min sans affecter l'hydrophobicité produite. Ceci peut être attribué à l'efficacité du prétraitement au  $\text{TiO}_2$  effectué avant d'appliquer le traitement hydrophobe.

Le prétraitement au  $\text{TiO}_2$  effectué avant d'appliquer le traitement hydrophobe. Ce prétraitement a permis d'augmenter l'affinité du jute et accélérer sa réaction avec les acides gras. Cependant même avec un traitement au  $\text{TiO}_2$  aussi court que 5min, le problème d'augmentation d'épaisseur persiste.

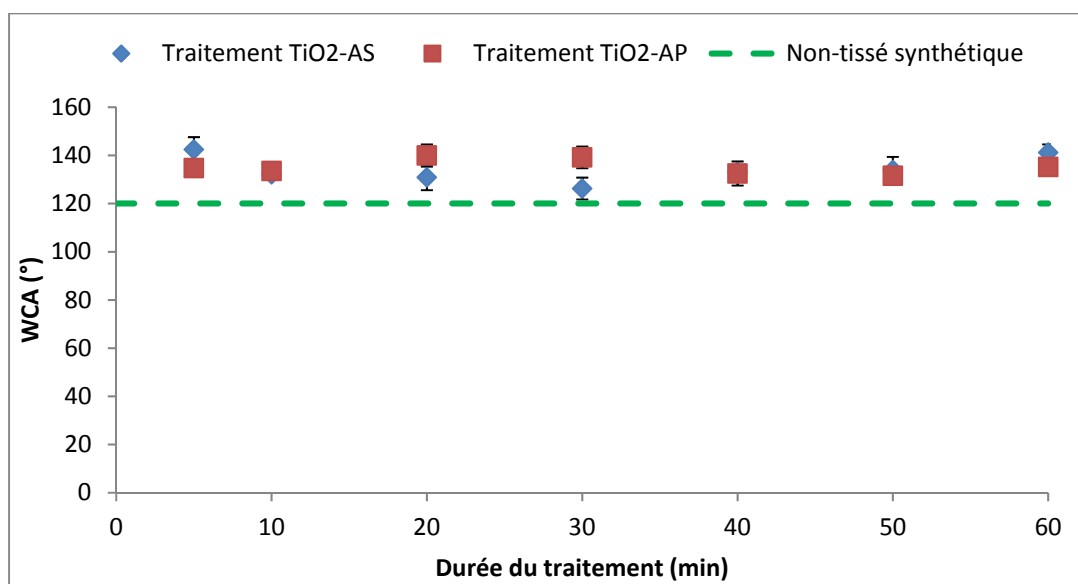


Figure 5.6 Effet de la durée du traitement aux agents hydrophobes sur le WCA

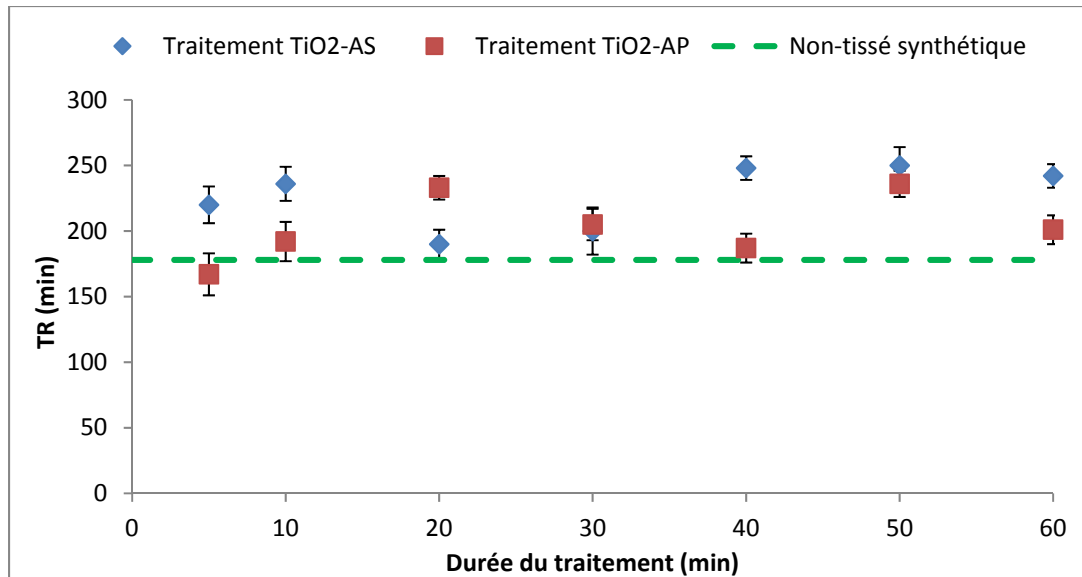


Figure 5.7 Effet de la durée du traitement aux agents hydrophobes sur le TR

### 5.2.3.2 Optimisation du procédé du traitement

Pour tenter de résoudre le problème d'augmentation d'épaisseur du non-tissé à l'issue du traitement, un foulard est utilisé. C'est un appareil qui permet l'imprégnation d'un textile dans un liquide, le textile passe ensuite avec une pression choisie entre deux rouleaux. Cet appareil réduit entre autres la quantité de liquide emporté par le textile.



Figure 5.8 Foulard textile

Le foulard disponible au Groupe CTT permet un traitement instantané qui dure généralement quelques secondes. Étant donné que la durée de traitement par le  $\text{TiO}_2$  et par l'agent hydrophobe est fixée à 5 min, le foulard a seulement été utilisé pour exprimer les échantillons humides après traitement. Les paramètres du foulard sont réglés comme suit :

- Vitesse des rouleaux : 0,5 r/min,
- Écartement entre les rouleaux : 0 mm.

Un suivi des masses et des épaisseurs du non-tissé à base de jute a été réalisé avant et après le processus des traitements illustré dans le schéma ci-dessous :

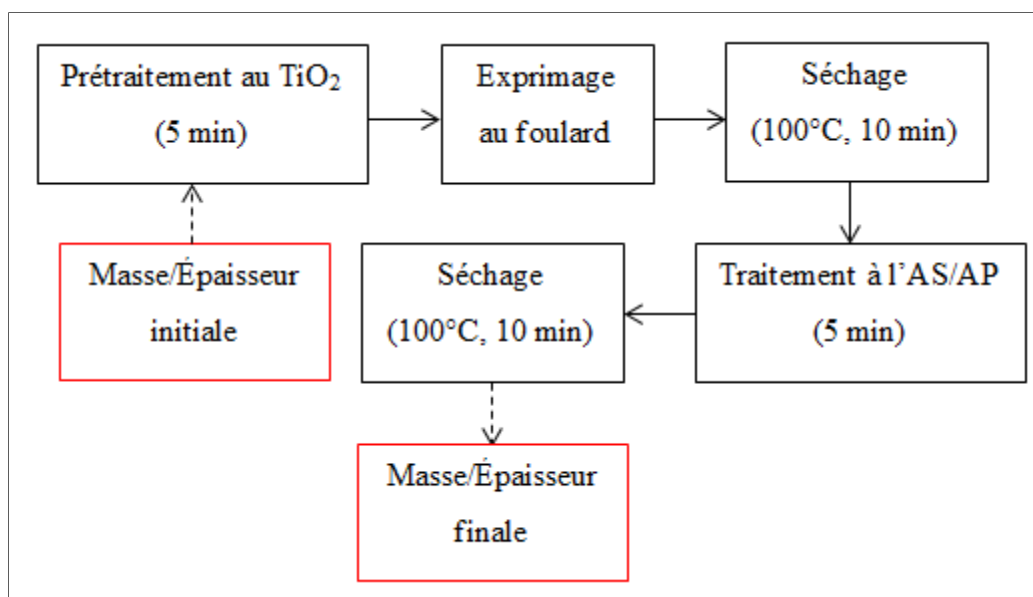


Figure 5.9 Différentes étapes du traitement hydrophobe

Le résultat du suivi des masses et épaisseurs montre que la masse du non-tissé a augmenté entre 1,7 et 6,5% selon le spécimen. Cette variation est peut être due à l'hétérogénéité du non-tissé et à des différences de porosité entre les spécimens. Au niveau de l'épaisseur, elle a diminué d'environ 0,4% par rapport au non-tissé à l'état initial. Cette diminution peut atteindre 10,8% dans certains cas. Il est clair que le foulard permet de stabiliser et même de réduire l'épaisseur du non-tissé après traitement. En effet, lorsque le non-tissé est imprégné

dans la solution de  $\text{TiO}_2$ , la force de compression générée par le laminoir à deux rouleaux et exercée sur le non tissé lors de thermoliage se relâche. Le non-tissé a donc tendance à revenir à son état initial, ce qui se traduit par une augmentation de son épaisseur. La pression générée par les rouleaux de foulard réduit de nouveau l'épaisseur du non-tissé.

La prochaine étape de cette étude consiste à réduire la durée des traitements au  $\text{TiO}_2$  et aux agents hydrophobes en les appliquant directement par foulardage (figure 5.10).

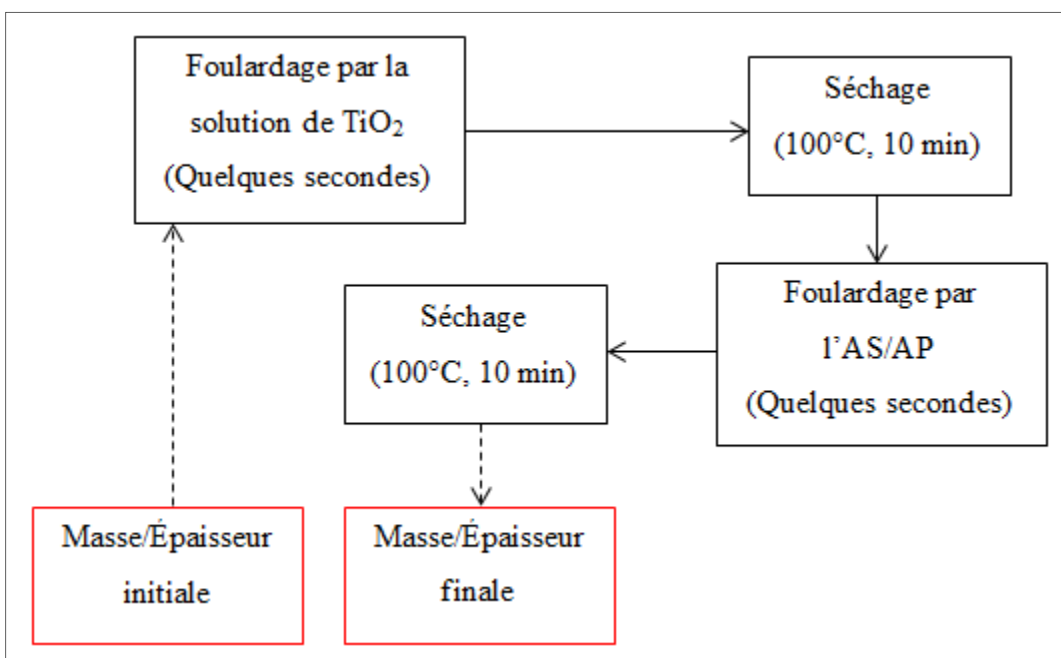


Figure 5.10 Procédé optimisé du traitement hydrophobe

### 5.2.3.3 Résultats avec la version optimisée du procédé

La figure 5.10 présente une nouvelle version du procédé où le foulard est utilisé pour appliquer le traitement au  $\text{TiO}_2$  et à l'acide gras. Plus précisément, la solution est ajoutée entre les deux rouleaux du foulard, le non-tissé passe ensuite entre eux et s'exprime. La durée

totale du traitement est tributaire de la vitesse des rouleaux, mais est généralement de quelques secondes.

Les résultats des traitements appliqués par foulardage sont présentés dans les figures 5.11 et 5.12. Ils indiquent que le non-tissé traité présente un degré d'hydrophobicité comparable à ceux du non-tissé synthétique et du non-tissé traité 5 min avec  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ . La diminution du temps du traitement n'affecte donc pas la mouillabilité du jute. Une légère diminution en TR est observée sur l'échantillon traité à l'AP. À ce niveau, la nature chimique de l'acide gras semble influencer sur l'hydrophobicité du jute. Celle-ci semble être dépendante de la longueur de la chaîne aliphatique de l'acide gras. L'AS contient 18 atomes de carbone dans sa structure moléculaire alors que l'AP en contient 16. Les longues chaînes carbonées sont capables de maintenir une goutte d'eau au sommet de leur aspérité et de conférer à un matériau donné une hydrophobicité élevée. Selon une étude menée par Zhu et al (Zhu et al., 2011) sur un tissu de coton et polyester, une chaîne d'alkyle plus longue sans un organosilane génère une hydrophobicité plus élevée.

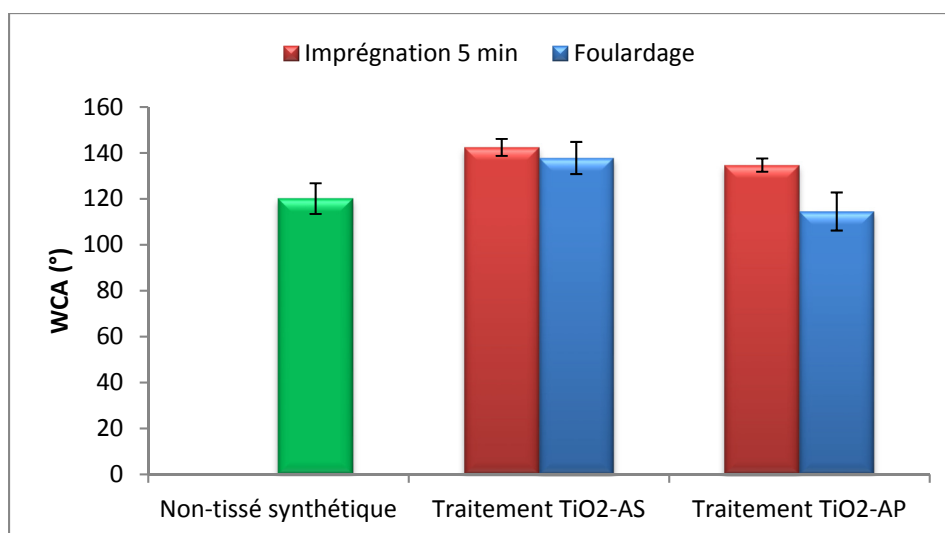


Figure 5.11 Comparaison entre les traitements en termes de WCA

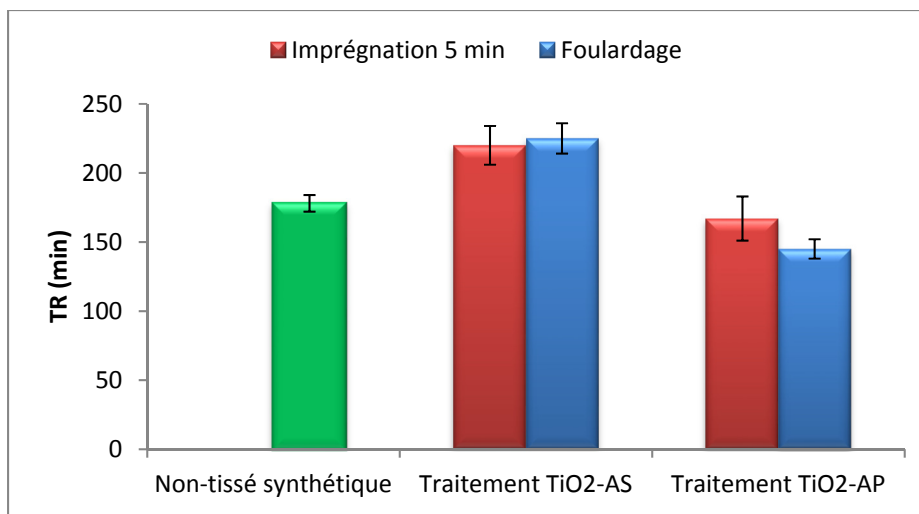


Figure 5.12 Comparaison entre les traitements en termes de TR

L'effet du traitement hydrophobe sur la stabilité thermique du non-tissé a été aussi évalué. L'analyse TG présentée dans la figure 5.13 montre qu'il y a deux zones de transition thermique: la première zone à 280°C correspond à la dégradation de la cellulose, le composé essentiel du jute, et la deuxième à partir de 340°C correspond à la dégradation du PET de la fibre bicomposante. La figure 5.13 montre que le traitement au TiO<sub>2</sub> ne semble pas affecter les propriétés thermiques du non-tissé. Entre 80 et 200°C, toutes les courbes ont la même allure à part celle du non-tissé non traité qui présente une perte de masse importante à basse température, ce qui est dû à son hydrophilicité, qui fait qu'il absorbe plus d'humidité. La présence des agents hydrophobes ne semble donc pas nuire à la stabilité thermique du non-tissé.

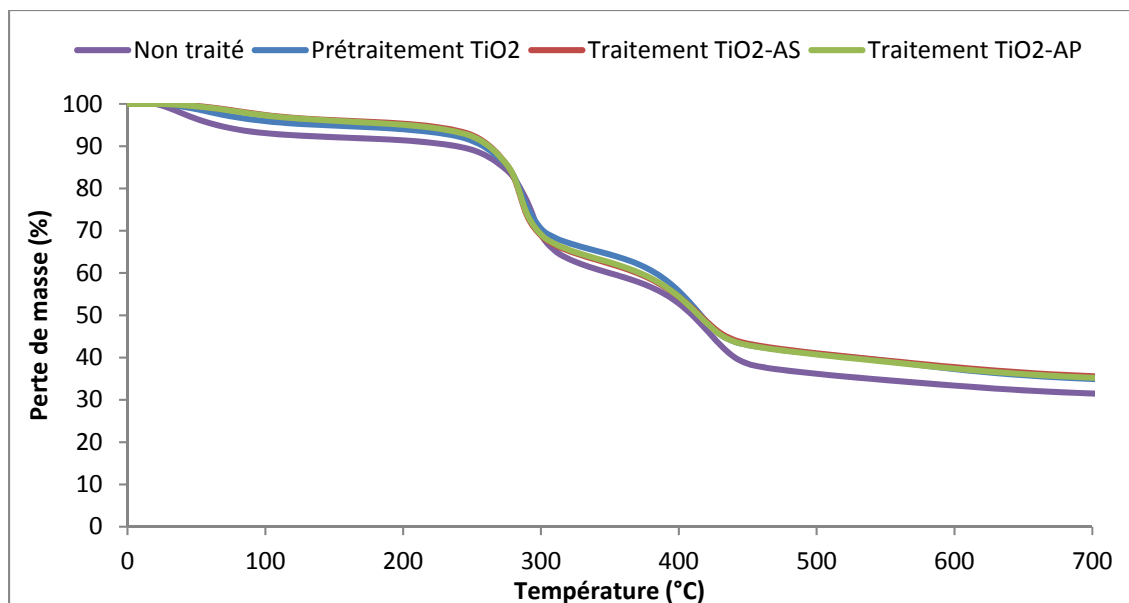


Figure 5.13 Analyse TG des non-tissés vierges et traités au TiO<sub>2</sub>

Le traitement au foulard a donc permis de rendre le non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux hydrophobe en quelques secondes sans modifier son épaisseur et la stabilité thermique du jute traité a été conservée. L'usage de l'AS permet d'obtenir de meilleures valeurs de WCA et TR que l'AP et est donc sélectionné comme l'agent hydrophobe pour le reste de l'étude présentée dans ce chapitre.

#### 5.2.3.4 Effet du traitement au TiO<sub>2</sub>/AS sur les propriétés du non-tissé

##### - Effet sur la morphologie du non-tissé de jute

Des images de grande résolution (figures 5.14 c et d) ont été prises pour jauger de la qualité du dépôt réalisé sur la surface du jute. Elles montrent que le traitement par le TiO<sub>2</sub>/AS forme un revêtement presque uniforme autour de la fibre. Ce revêtement est de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur. La présence de contaminant sur la surface du jute non-traité ne semble donc pas nuire à la qualité du dépôt. Des images ont été également prises par MEB à basse résolution et sont présentées dans les figures 5.14 a et b. Elles montrent que le traitement au TiO<sub>2</sub>/AS ne semble pas affecter la porosité du non-tissé de jute. Cette

observation pourra éventuellement être confirmée par une analyse quantitative en effectuant un test de perméabilité à l'air.

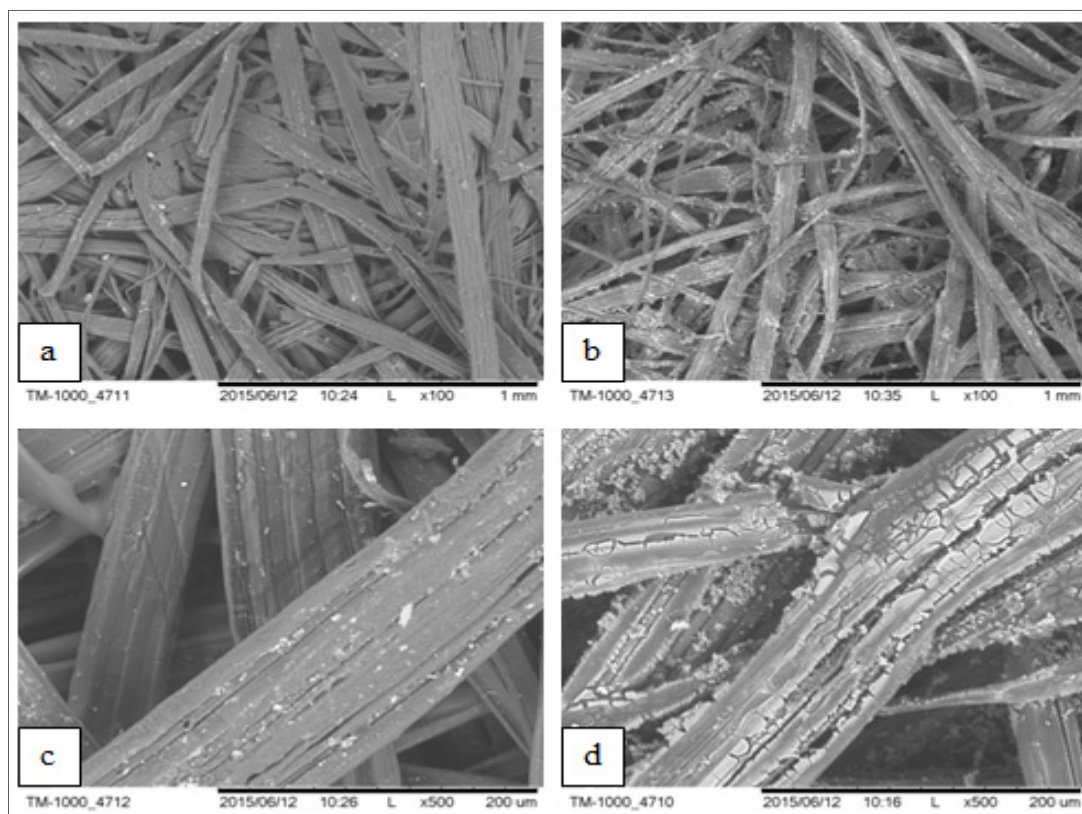


Figure 5.14 Évaluation de la porosité et de la qualité du revêtement après le traitement hydrophobe: a,c) non-tissé non traité et b,d) non-tissé traité au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$

#### - Résistance aux exigences du procédé de production :

La résistance du non-tissé traité hydrophobe au mode de fabrication des composites à matrice polymérique a été étudiée en réalisant une simulation de son comportement lors d'une exposition à une température de  $200^\circ\text{C}$ . Des échantillons traités au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  ont été introduits dans une étuve chauffée à  $200^\circ\text{C}$  puis un suivi temporel a été réalisé pour évaluer l'effet de la durée d'exposition sur le degré d'hydrophobicité du jute. Les résultats présentés dans les figures 5.16 et 5.16 montrent que le non-tissé traité conserve relativement bien son hydrophobicité à  $200^\circ\text{C}$ . Une légère diminution de WCA est observée à partir de 16 min



d'exposition, mais il reste toutefois supérieur à celui du non-tissé de référence. Au niveau du TR, il forme un plateau jusqu'à 4 min d'exposition puis il commence à diminuer sous l'effet de la température. Il atteint une hydrophobicité comparable à celle du non-tissé synthétique à 16 min puis continue sa descente pour atteindre une valeur de 148 min à 64 min. Un tel phénomène est attribué à la dégradation du polymère (PEG) dont la température de fusion ne dépasse pas 70°C. Étant donné que l'exposition du non-tissé à des températures aussi élevées que 200°C n'est possiblement que très brève quand elle se produit, le non-tissé traité au TiO<sub>2</sub>/AS répond donc potentiellement aux exigences liées à la fabrication du produit composite.

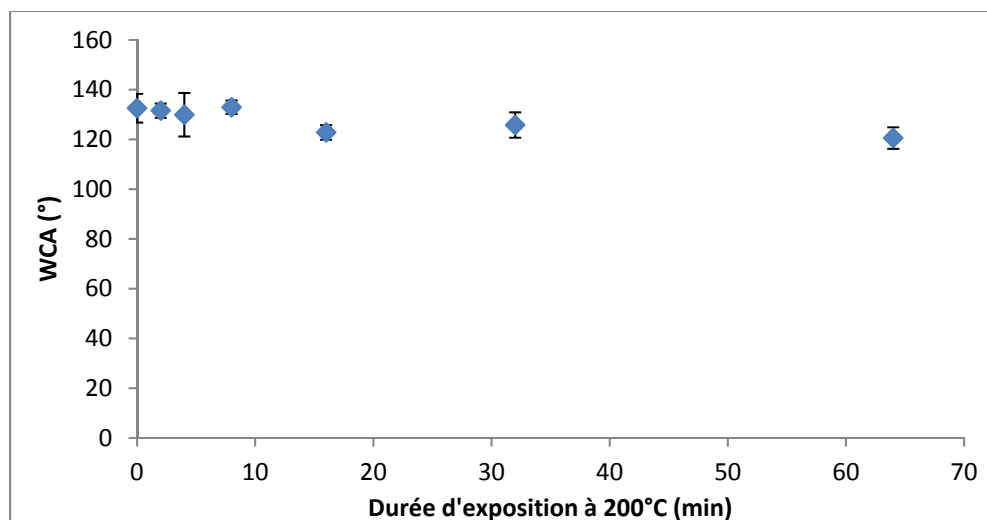


Figure 5.15 Effet de la durée d'exposition du non-tissé traité au TiO<sub>2</sub>/AS à 200°C sur le WCA

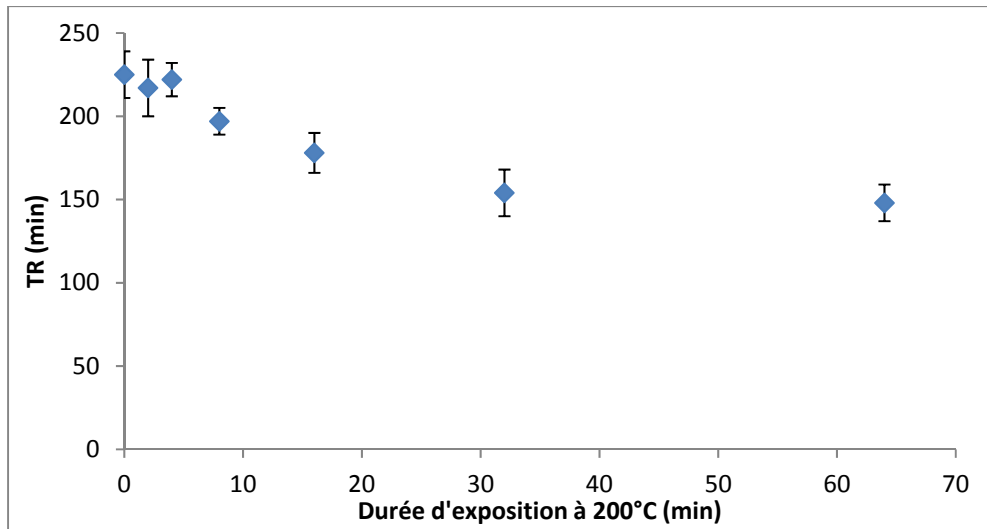


Figure 5.16 Effet de la durée d'exposition du non-tissé traité au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  à  $200^\circ\text{C}$  sur le TR

#### - Durabilité du traitement hydrophobe :

La durabilité du traitement au mode de stockage a été évaluée en réalisant un suivi temporel sur le non-tissé hydrophobe conservé dans des conditions contrôlées. Le but est de prévoir le temps maximal à partir duquel le traitement perdra son efficacité afin de déterminer la durée maximale de stockage avant son utilisation pour la fabrication de la pièce composite. Le principe de ce travail consiste à :

- Appliquer le traitement  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  sur le non-tissé de jute,
- Conserver les échantillons traités dans un dessiccateur,
- Prélever des spécimens à des intervalles réglés et évaluer leur hydrophobicité.

Le critère de stabilité est défini comme suit: le non-tissé est dit stable si ses TR et WCA sont supérieurs respectivement à 178 min et  $120^\circ$ , ce qui correspondent aux valeurs du non-tissé synthétique de référence. Les résultats présentés dans le tableau 5.1 montrent que le traitement a gardé sa stabilité même 20 jours après son application. Concernant le WCA, il a été mesuré seulement au 22<sup>ème</sup> jour après le traitement et a donné une valeur de  $126^\circ$ . Malgré une diminution d'environ 9% par rapport à la condition immédiate après traitement, il est toujours supérieur à celui du non-tissé synthétique.

Tableau 5.1 Hydrophobicité du non-tissé en fonction du nombre de jours après traitement

Nombre de jours	TR	État
1	$226 \pm 11$	Stable
2	$218 \pm 14$	
5	$198 \pm 9$	
8	$231 \pm 17$	
13	$214 \pm 12$	
20	$205 \pm 14$	

**- Impact du traitement sur les propriétés mécaniques :**

Dans le but d'évaluer l'impact du traitement hydrophobe sur les performances mécaniques de la structure textile, des essais de traction sont réalisés sur le non-tissé traité et comparés aux résultats obtenus par celui non traité. Afin de tenir compte de la variabilité de la masse surfacique au sein même du spécimen, les données sont exprimées en termes de force de rupture spécifique qui est définie par la valeur de la force de rupture divisée par la masse volumique du spécimen testé. Selon les résultats des essais de traction présentés dans la figure 5.17, montrent que le non-tissé traité  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  semble avoir perdu 16% de sa force de rupture par rapport au non-tissé non-traité. Il est évident que ce traitement influe sur les propriétés mécaniques du non-tissé du jute.

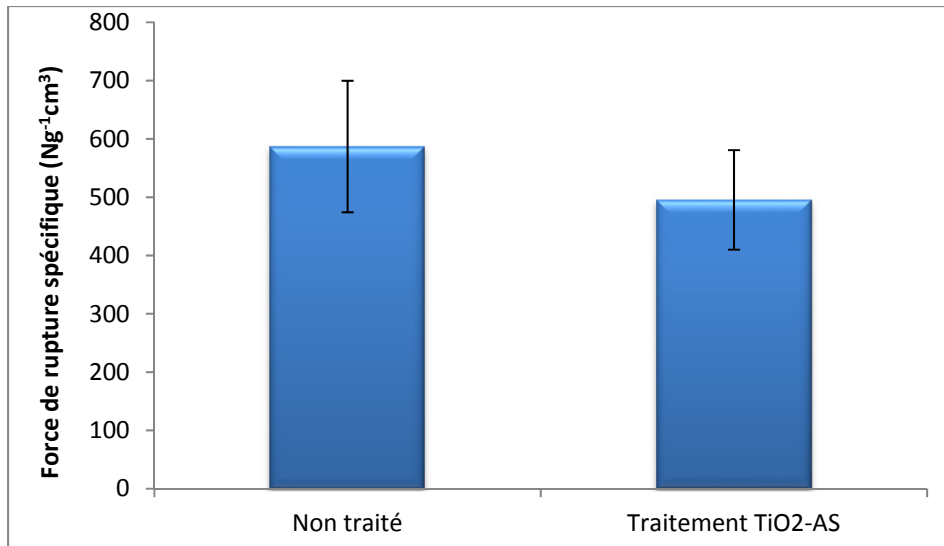


Figure 5.17 Effet du traitement au TiO<sub>2</sub>/AS sur les performances mécaniques du non-tissé

Étant donné que la durée du traitement a été réduite à son minimum, des efforts d'amélioration du traitement portant sur le pH des solutions utilisées, auquel la fibre de jute est sensible.

#### Analyse de l'influence de la concentration de l'agent hydrophobe :

Le pH de la solution d'AS à 22,5 mM de concentration est de 5,4. Il est donc éventuellement possible de l'augmenter pour aboutir à un milieu neutre en réduisant la concentration molaire de l'agent hydrophobe. L'impact de la variation de la concentration molaire d'AS sur le degré d'hydrophobicité a été évalué en termes de l'effet sur le TR et le WCA. Les résultats présentés dans les figures 5.18 et 5.19 montrent que le WCA forme un plateau à partir de 8 mM d'AS qui correspond à une saturation en agent hydrophobe. De son côté, le TR présenté dans la figure 5.19 augmente continuellement avec la concentration d'AS. Le passage de 22,5 à 16 mM en AS conduit à une réduction de 22% du TR, qui devient inférieur à celui du non-tissé synthétique (178 min). La concentration molaire d'AS est donc gardée à 22,5 mM.

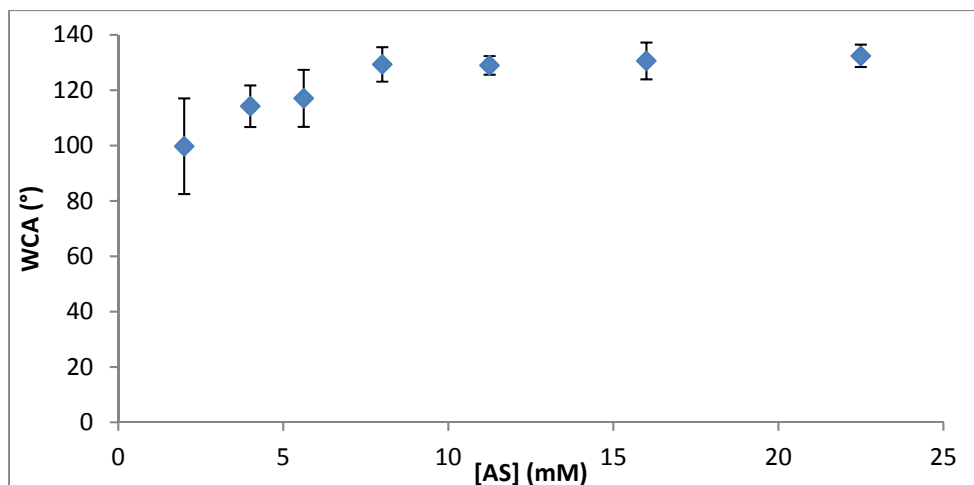


Figure 5.18 Effet de la variation de la concentration d'AS sur le WCA

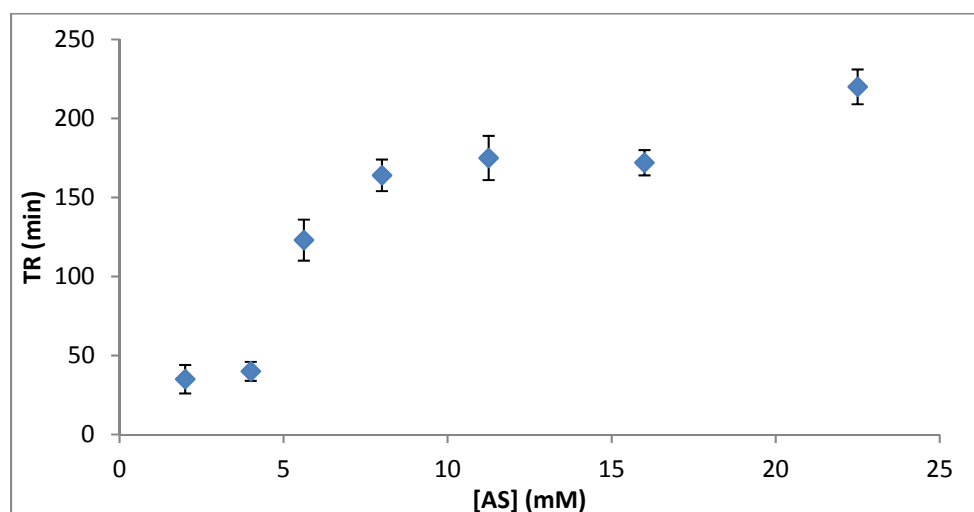


Figure 5.19 Effet de la variation de la concentration d'AS sur le TR

#### Effet de la neutralisation de la solution de $\text{TiO}_2$ :

La deuxième partie de cette étude consiste à réduire le pH de la solution basique de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH} = 10,34$ ). La neutralisation est réalisée après la préparation de la solution et le pH est ajusté à 7,01 à l'aide de l'AcAc. Selon les résultats présentés dans les figures 5.20 et 5.21, la neutralisation n'affecte pas l'hydrophobicité du non-tissé. Le degré d'hydrophobicité du jute traité avec la solution neutralisée semble même être très légèrement amélioré comparé à celui traité par la solution standard. Ceci pourrait être expliqué par un changement des propriétés

des particules synthétisées, qui ont engendré une augmentation des sites réactifs du revêtement par le  $\text{TiO}_2$ .

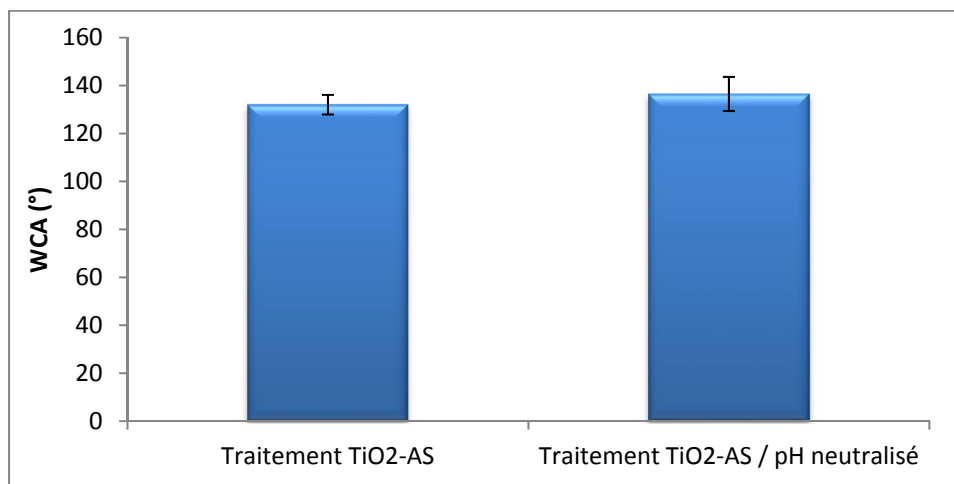


Figure 5.20 Effet de la neutralisation de la solution de  $\text{TiO}_2$  sur le WCA

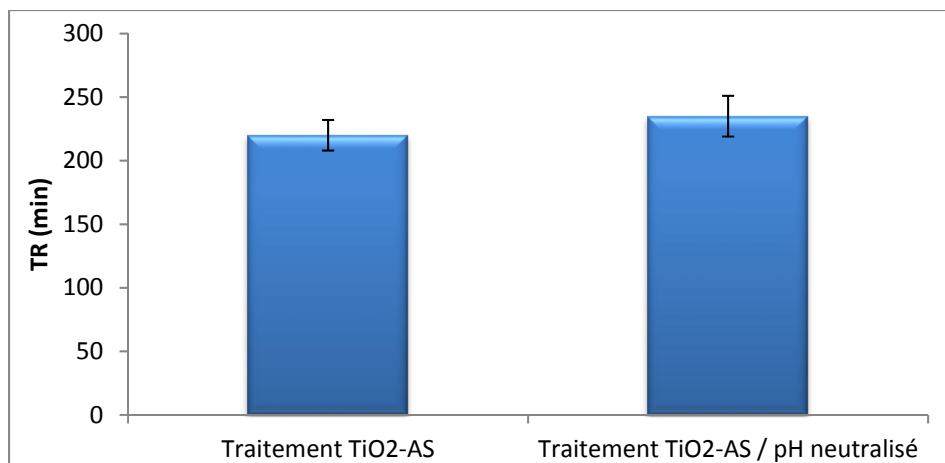


Figure 5.21 Effet de la neutralisation de la solution de  $\text{TiO}_2$  sur le TR

L'effet de la neutralisation de la solution de  $\text{TiO}_2$  sur le non-tissé de jute a été aussi évalué en termes de performances mécaniques (figure 5.22). Une réduction de 30% de la force de rupture spécifique est observée sur les spécimens traités à la solution neutralisée. La variabilité est relativement élevée et est attribuée au caractère semi-manuel du procédé de fabrication du non-tissé. Elle n'est cependant pas suffisante pour expliquer la différence entre

les résultats obtenus avec une solution basique et une solution neutralisée. La neutralisation de la solution de  $\text{TiO}_2$  ne permet donc pas de réduire l'impact du traitement sur les performances mécaniques du non-tissé.

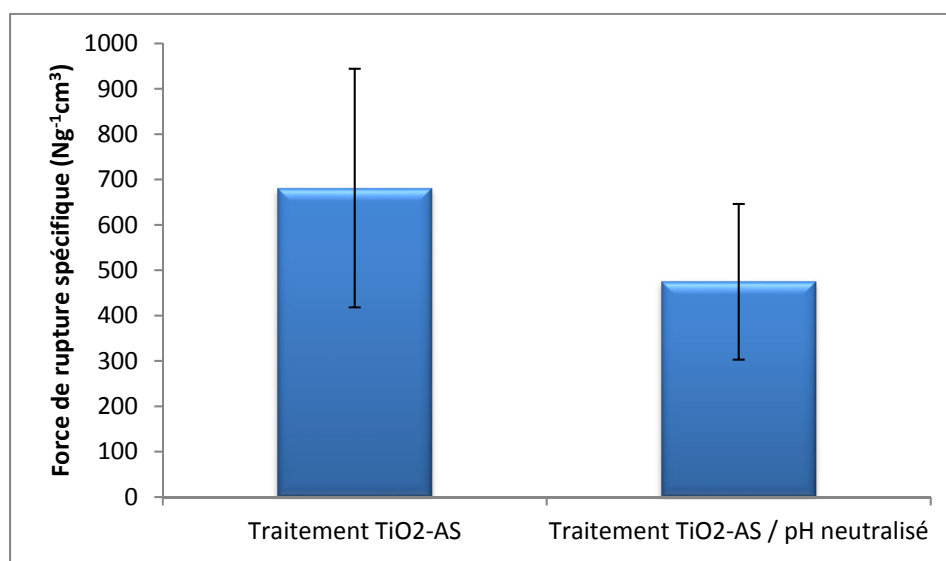


Figure 5.22 Effet de la neutralisation de la solution de  $\text{TiO}_2$  sur la force de rupture du non-tissé

#### 5.2.3.5 Étude du comportement ignifuge du non-tissé traité

L'évaluation des propriétés retardatrices à la flamme du non-tissé traité au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  a été réalisée par un test d'inflammabilité verticale. Le résultat présenté dans le tableau 5.2 montre que le caractère ignifuge du non-tissé hydrophobe n'a pas été amélioré. La FP du non-tissé hydrophobe est légèrement réduite par rapport à celle du non-tissé non traité tandis que la LC est identique sur les deux échantillons. Il est à noter que le spécimen soumis au test du feu a conservé sa structure après l'essai: un tel résultat peut être attribué au fait que le jute est un matériau végétal riche en lignine. Cette dernière est connue par sa stabilité thermique et sa bonne tenue au feu. Le non-tissé aura donc tendance à former du char au lieu de se décomposer.

Tableau 5.2 Résultats du test d'inflammabilité vertical

Échantillon	Non-traité	Traité au TiO <sub>2</sub> /AS
FP (s)	19,2 ± 3,4	16,3 ± 2,9
LC (mm)	305	305

Pour tenter de rendre le non-tissé traité ignifuge, des charges de Al(OH)<sub>3</sub> à différents taux ont été incorporées dans la solution de TiO<sub>2</sub>. Le rôle du PEG inclus dans la solution est d'enrober ces charges pour les fixer sur la surface du jute. Le non-tissé est ensuite traité selon le procédé présenté dans la figure 5.10. L'effet de l'ajout des charges ignifuges sur l'hydrophobicité du non-tissé a été évalué par la mesure du TR et de WCA. Un test d'inflammabilité verticale a ensuite été effectué sur le non-tissé traité pour évaluer sa résistance au feu.

Selon les résultats présentés dans les figures 5.23 et 5.24, le non-tissé traité avec le Al(OH)<sub>3</sub> a gardé des valeurs similaires de WCA et de TR. Ceci indique l'existence d'une certaine compatibilité entre l'agent ignifuge, le TiO<sub>2</sub> et l'AS. Les charges de Al(OH)<sub>3</sub> sont insolubles dans les solvants organiques et il a donc fallu les immobiliser par le PEG contenu dans la solution du prétraitement. L'addition des charges retardatrices à la flamme à la solution de TiO<sub>2</sub> ne semble pas affecter l'hydrophobicité du non-tissé après traitement à l'AS.



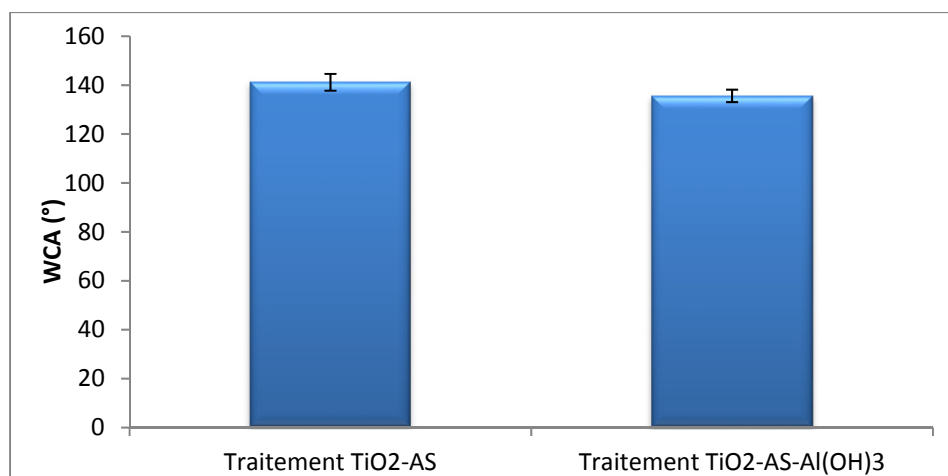


Figure 5.23 Effet de l'ajout des charges ignifuges sur le WCA

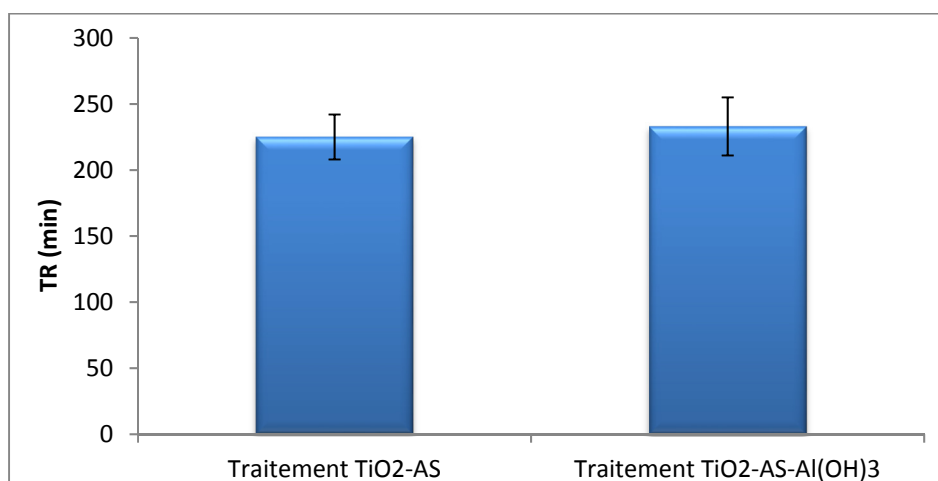


Figure 5.24 Effet de l'ajout des charges ignifuges sur le TR

Cependant, Les résultats présentés dans le tableau 5.3 indiquent que le non-tissé traité avec des charges ignifuges est devenu plus inflammable avec un FP qui dépasse 22 s. Le  $\text{Al(OH)}_3$  agit durant la phase condensée de combustion et produit des molécules d'eau permettant de ralentir la propagation du feu (Camino, Costa et Luda di Cortemiglia, 1991). Or dans la présente étude, cet agent n'a pas amélioré la résistance au feu du non-tissé, au contraire. Ceci peut être dû au faible taux de charges employés. En effet, elles doivent être utilisées en grande quantité pour donner l'effet escompté. Le non-tissé traité à 20 g/L de  $\text{Al(OH)}_3$  a donné une meilleure performance en termes de FP que celui traité à 10 g/L. Ceci pourrait

confirmer l'hypothèse sur l'effet du taux de charges. La mauvaise tenue au feu peut aussi être liée à la qualité du liant utilisé. Le PEG pourrait éventuellement ne pas avoir fixé les charges ignifuges sur la surface du non-tissé et elles pourraient par conséquent avoir été relarguées/détachées avant ou après le traitement à l'AS.

Tableau 5.3 Résultats du test d'inflammabilité verticale du non-tissé traité au  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Échantillon	Traité au $\text{TiO}_2/\text{AS}$	Traité au $\text{TiO}_2/\text{AS}$ et à 10 g/L de $\text{Al}(\text{OH})_3$	Traité au $\text{TiO}_2/\text{AS}$ et à 20 g/L de $\text{Al}(\text{OH})_3$
<b>FP (s)</b>	16,3	25	22
<b>LC (mm)</b>	305	305	305

Étant donné que les charges ignifuges n'ont pas donné l'effet escompté, l'utilisation du PEG dans la formulation de la solution de  $\text{TiO}_2$  s'avère donc non nécessaire. Le mode opératoire a alors été modifié afin de prendre en considération le retrait du PEG de la solution de prétraitement. L'impact de ce changement sur l'hydrophobicité du non-tissé a été ensuite étudié et son effet sur les performances mécaniques a été exploré.

#### 5.2.3.6 Efficacité du traitement au $\text{TiO}_2/\text{AS}$ sans PEG

Dans cette partie, la solution de  $\text{TiO}_2$  a été préparée sans ajout du PEG (voir section 5.2.1, p.129) et appliquée sur un non-tissé composé de 80% de jute. Le traitement hydrophobe a été ensuite appliqué selon le procédé optimisé en utilisant le foulard. Les tests d'hydrophobicité de l'échantillon traité ont donné un WCA de  $127,6 \pm 2,9^\circ$  et un TR de  $273 \pm 18$  min. Les valeurs mesurées sont supérieures à celles du non-tissé synthétique et même à celles du non-tissé de jute hydrophobe traité au PEG. La mouillabilité du jute semble donc être affectée par le PEG. Il nuit possiblement à l'interaction entre le jute et l'agent hydrophobe et réduit le nombre de groupements réactifs après revêtement par le  $\text{TiO}_2$ . Il s'agit d'un polymère hydrophile inerte chimiquement qui s'attache à la fibre par simple adhésion. Par ailleurs, le non-tissé traité sans PEG a conservé son hydrophobicité jusqu'à 123 jours du stockage aux conditions ambiantes (selon le protocole expérimental décrit dans la section 5.2.3.4, p138).

Le comportement du non-tissé hydrophobe lors d'une exposition à 200°C auquel il serait soumis lors du procédé de fabrication de la pièce composite a également été analysé selon le protocole décrit à la section 5.2.3.4, p.136. Les résultats présentés dans les figures 5.25 et 5.26 indiquent que le WCA a été conservé indépendamment du temps du prélèvement. Par contre, l'échantillon prélevé après 2 min d'exposition avait perdu environ 19% de son TR, qui atteignait ensuite un plateau. Cette perte peut éventuellement être expliquée par un excès de molécules d'AS liées à la surface de la fibre par des faibles interactions électrostatiques et qui sont décomposées après 2 min d'exposition à haute température.

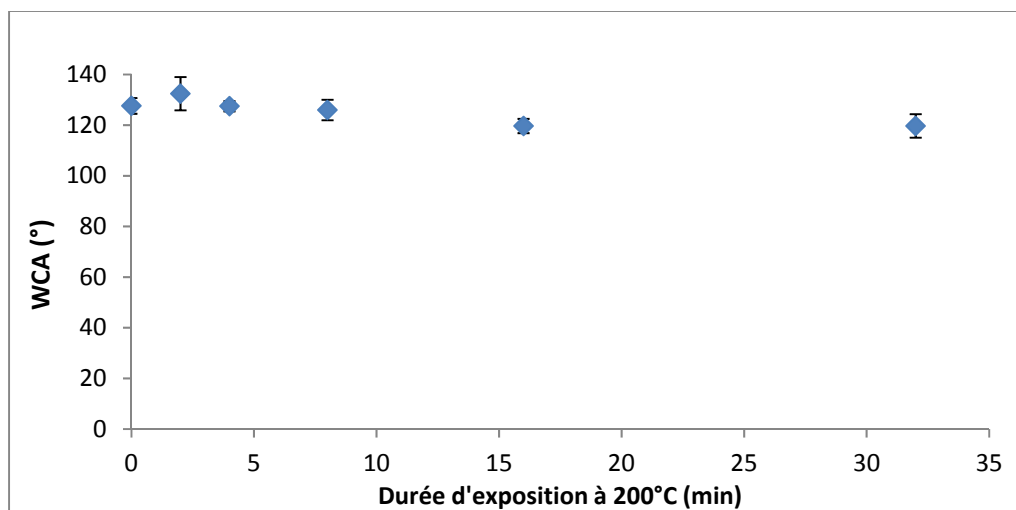


Figure 5.25 Effet d'exposition du non-tissé hydrophobe à 200°C sur le WCA

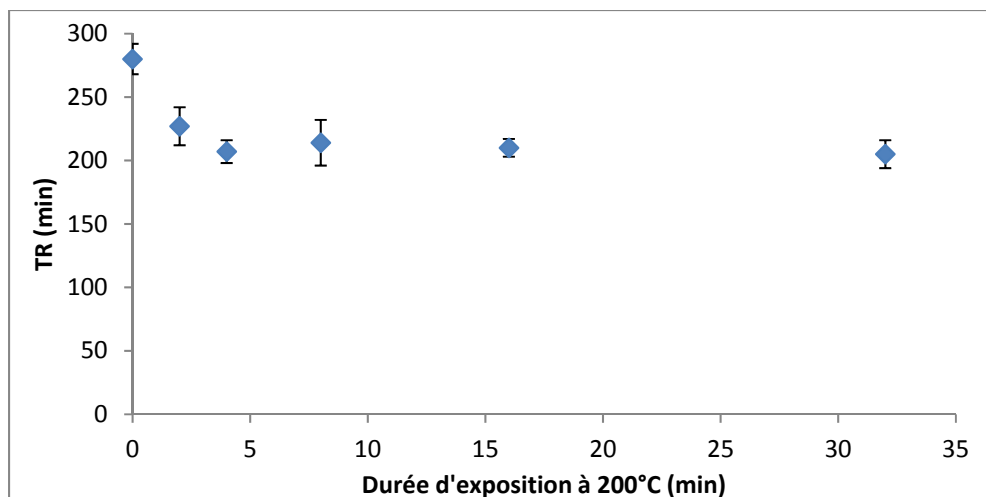


Figure 5.26 Effet d'exposition du non-tissé hydrophobe à 200°C sur le TR

Au niveau des performances mécaniques, le résultat des essais de traction présenté dans la figure 5.27 montre que la force de rupture spécifique a été conservée après traitement sans PEG. Ce dernier semble aussi avoir un impact sur la résistance mécanique du non-tissé étant donné que le non-tissé traité hydrophobe avec le PEG avait perdu environ 16% de sa force de rupture. Ceci peut être dû au fait que le PEG agit comme un lubrifiant et réduit la résistance au glissement entre les fibres, d'où la réduction des propriétés mécaniques.

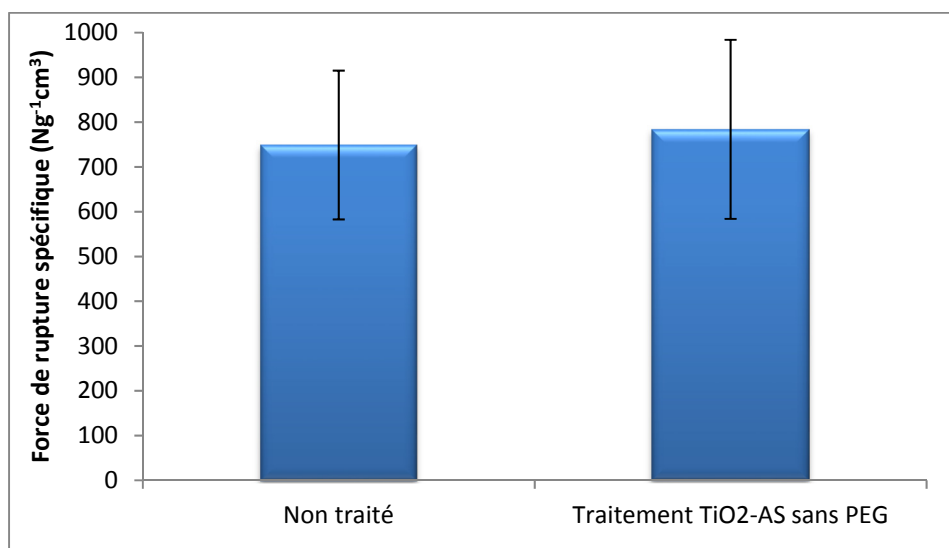


Figure 5.27 Effet du traitement hydrophobe sans PEG sur la résistance du non-tissé

L'industrialisation du traitement hydrophobe nécessite la connaissance des paramètres du procédé d'application. Ces paramètres incluent la variation de l'épaisseur, la variation du poids et le taux d'emport TE. Ce dernier peut être défini comme étant la masse du liquide emporté par le textile et est donné par la formule suivante :

$$TE = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100 \quad (5.1)$$

Avec :

- $M_h$  : masse humide (g),
- $M_s$  : masse sèche (g).

Chaque paramètre est calculé par rapport au non-tissé vierge. Les résultats sont présentés dans la figure 5.28. Le non-tissé a perdu environ 8% de son épaisseur après traitement à l'AS et a pris 2,5% du poids. Les valeurs des paramètres diminuent après le traitement à l'AS, ce qui est attribué au relargage des particules de  $TiO_2$  non fixées sur la surface du non-tissé. Elles sont estimées à 20 % par rapport à la quantité totale de  $TiO_2$  fixée après le premier traitement. Le taux d'emport contrôlé par l'écartement des rouleaux exprimeurs du foulard. Il donne des informations sur la consommation des différents liquides par le non-tissé. Ce paramètre s'avère crucial en industrie où le facteur coût joue un élément essentiel pour définir la rentabilité du traitement. Dans le cas présent, le non-tissé emporte 50,5% de son poids en  $TiO_2$  puis 40% en AS.

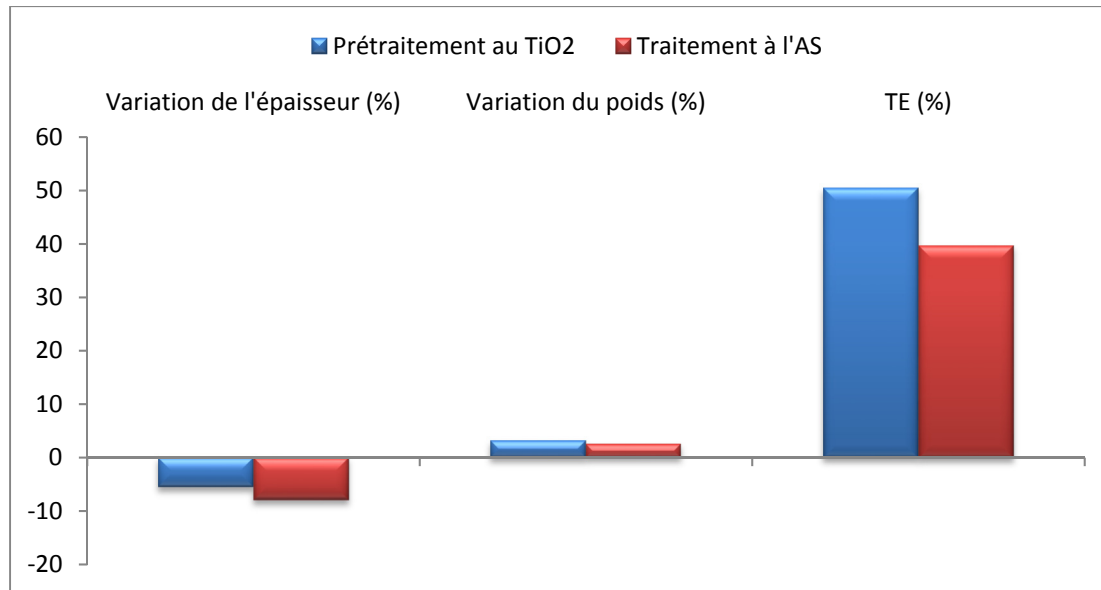


Figure 5.28 Paramètres expérimentaux du traitement hydrophobe

#### 5.2.4 Conclusion sur le traitement sol-gel à une étape

Le traitement sol-gel à une étape a permis de rendre hydrophobe le non-tissé à base du jute sans altérer ses propriétés mécaniques et thermiques. Il a créé un revêtement non homogène autour de la fibre. Ce traitement est robuste, reproductible et adéquat pour une application industrielle où la durée et le coût du traitement sont considérés comme paramètres cruciaux.

### 5.3 Traitement au TiO<sub>2</sub> synthétisé par voie sol-gel à deux étapes

Dans cette partie, le gel de TiO<sub>2</sub> a été synthétisé par voie sol-gel en deux étapes. En effet, la synthèse du TiO<sub>2</sub> selon un procédé sol-gel en une seule étape par addition directe de H<sub>2</sub>O dans le précurseur conduisait à la formation de grosses particules ayant une forme irrégulière. Un procédé d'hydrolyse plus contrôlée pourrait être obtenu par voie sol-gel en deux étapes effectuées en milieu acide (Chao-Hua et al., 2008) (Wang et al., 2014).

La cinétique de la réaction est contrôlée par l'acide et la taille des particules produites dépend du volume du solvant utilisé. Cette étude ne vise pas à développer un traitement pour une

application industrielle mais plutôt un traitement dont les paramètres de la préparation sont bien contrôlés. Des études de dégradation et de vieillissement thermique et aux UV ont également été effectuées.

### 5.3.1 Mode opératoire

La solution de  $\text{TiO}_2$  a été synthétisée par procédé sol-gel selon une version modifiée des méthodes décrites dans (Chao-Hua et al., 2008) (Wang et al., 2014). Les modifications incluent la concentration des différents produits, la durée et la technique de préparation de la solution de  $\text{TiO}_2$ .

Le TBT et l’EthOH anhydre sont respectivement utilisés comme précurseur et comme solvant. L’AcA et le  $\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés pour contrôler la cinétique d’hydrolyse du TBT. Une première solution est préparée en ajoutant progressivement le TBT dans l’EthOH et est ensuite maintenue sous agitation à température ambiante. Une deuxième solution est obtenue par l’addition d’AcA et  $\text{H}_2\text{O}$  dans l’EthOH et est ensuite maintenue sous agitation à température ambiante. La première solution est ajoutée lentement à la deuxième et le mélange résultant est agité vigoureusement à température ambiante pendant au moins 6 h. Trois différents mélanges de  $\text{TiO}_2$  ont été préparés en faisant varier le rapport molaire [TBT]: [EthOH] comme indiqué dans le tableau ci-dessous:

Tableau 5.4 Rapport molaire des différentes solutions préparées

Solution	[TBT]	[EthOH]	[AcA]	[ $\text{H}_2\text{O}$ ]
A	1	13,75	3,4	3,5
B	1	27,5	3,4	3,5
C	1	55	3,4	3,5

Des échantillons du non-tissé à base de jute ont été prétraités par les différentes solutions de  $\text{TiO}_2$  en utilisant le procédé de foulardage. Le taux d'emport de la solution de  $\text{TiO}_2$  par le non-tissé est d'environ 70% et le séchage a été effectué à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. Ces échantillons ont ensuite été rincés à l'EthOH pour éliminer les particules de  $\text{TiO}_2$  non fixées puis séchés de nouveau aux mêmes conditions.

Le traitement hydrophobe a été effectué en utilisant différentes concentrations de solutions d'AS préparées dans l'EthOH. Les échantillons prétraités au  $\text{TiO}_2$  ont été immergés dans les solutions d'acide gras pendant quelques secondes puis sont ensuite séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. Ces échantillons ont été conservés dans une l'obscurité afin de limiter leur dégradation par la lumière.

### **5.3.2 Analyse du prétraitement aux solutions de $\text{TiO}_2$**

#### **5.3.2.1 Effet de la variation du rapport molaire sur la taille des nanoparticules**

Le pH de la solution et la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées sont présentés dans le tableau 5.5. Un rapport plus élevé en ÉthOH favorise la formation de nanoparticules de grande taille. Ceci peut être attribué au fait que la variation du rapport  $[\text{TBT}]:[\text{ÉthOH}]$  affecte la cinétique d'hydrolyse du TBT qui est aussi liée à la concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  (Wang et al., 2014). En effet, le procédé sol-gel inclut une phase d'hydrolyse du TBT conduisant à la formation du  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  suivie d'une phase de condensation menant à la création de liens entre le  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  et un atome de titane généré par le TBT (Djaoued, Balaji et Beaudoin, 2013).

La réaction d'hydrolyse est considérée comme étape critique, car elle influe sur la forme, la taille et les propriétés des nanoparticules (Tan et al., 2013). Étant donné que le rapport molaire en  $\text{H}_2\text{O}$  a été maintenu constant, le rôle d'EthOH et d'AcA était de ralentir la réaction d'hydrolyse du TBT.



Tableau 5.5 Taille et pH des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les différentes solutions

Solution	Taille des nanoparticules (nm)	Largeur (nm)	pH
A	13	6	3,84
B	183	51	4,65
C	837	279	5,13

### 5.3.2.2 Morphologie du revêtement au TiO<sub>2</sub>

La qualité du revêtement au TiO<sub>2</sub> a été évaluée par MEB à haute résolution tel qu'illustré dans la figure 5.29. À l'état initial, la fibre de jute présente une surface relativement lisse (figure 5.29-a) avec des renflements de 500 nm de large parallèles à son axe (figure 5.29-b). Pour le non-tissé prétraité au TiO<sub>2</sub>, le revêtement sur la surface de jute est uniforme (figure 5.29-c, e et g). Toutefois, un nombre croissant de fissures est observé avec les solutions A, B et C: la largeur de l'ouverture des fissures augmente avec la concentration molaire d'ÉthOH, elle est entre 100 et 250 nm pour le jute prétraitée à la solution A, entre 200 et 600 nm pour le jute prétraité à la solution B, et entre 0,5 et 7 µm pour le jute prétraité à la solution C. Ces fissures pourraient représenter une faiblesse pour la fibre de jute et pourraient la rendre vulnérable aux agressions extérieures (humidité, moisissures...). Ceci affecterait aussi éventuellement son hydrophobie après le traitement à l'acide gras.

Un tel phénomène a été également rapporté par Tan et al (Tan et al., 2013) qui ont traité des fibres de coton avec des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de 10 nm de diamètre. Par contre, la surface de la fibre du coton était restée lisse et homogène lorsque les particules de 3,5 nm de diamètre avaient été utilisées. Ils ont conclu qu'une grande taille des nanoparticules pouvait conduire à un revêtement plus épais, qui est plus sujet à la formation des fissures. Ils mentionnaient également que ces fissures pouvaient éventuellement provoquer une délamination du revêtement de TiO<sub>2</sub> à la surface des fibres.

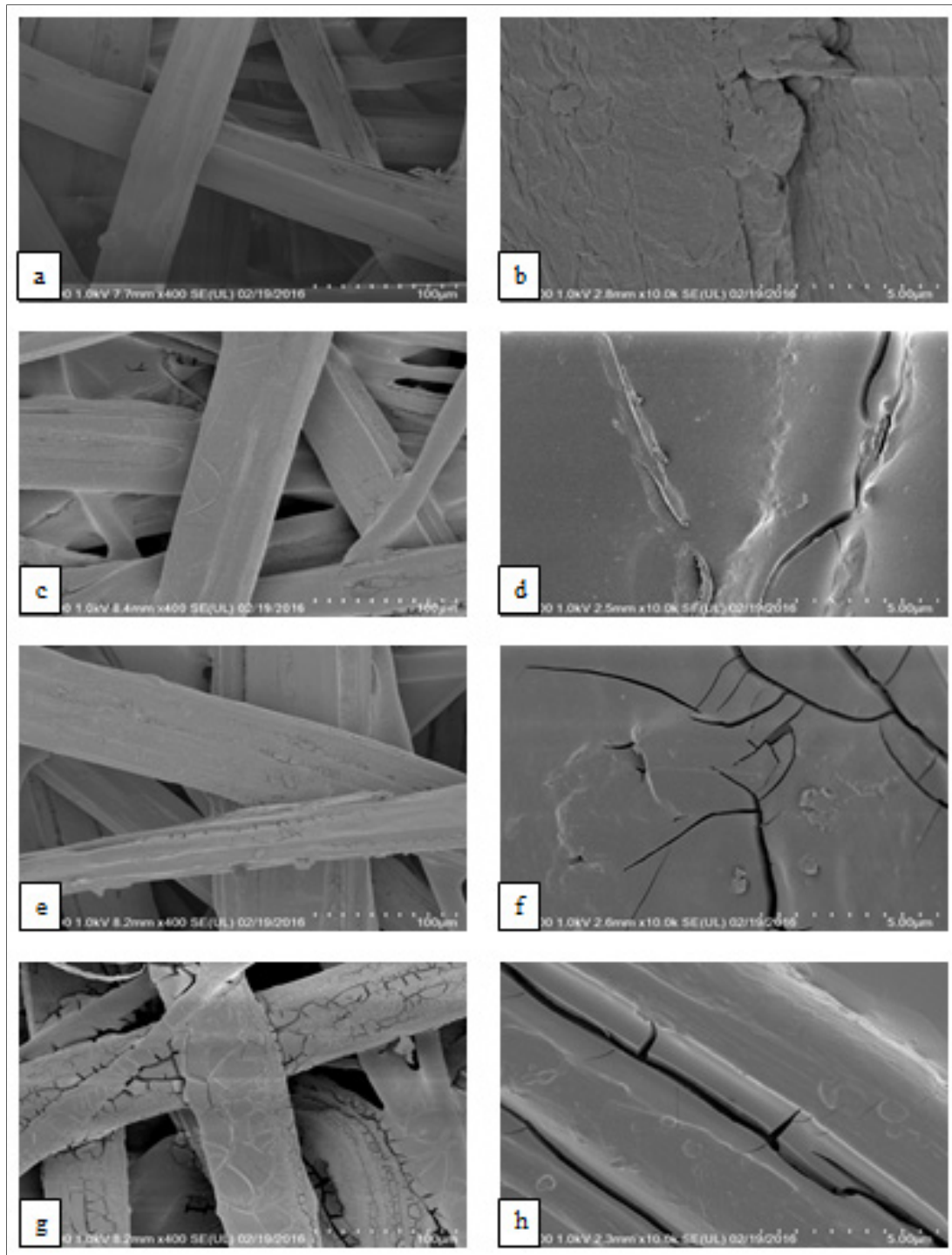


Figure 5.29 Effet de différents prétraitements sur la morphologie du jute : a et b) non-tissé non traité, c et d) non-tissé traité par la solution A, d et f) non-tissé traité par la solution B et g et h) non-tissé traité par la solution C

### 5.3.2.3 Analyse chimique de l'effet du prétraitement au TiO<sub>2</sub>

L'effet du prétraitement au TiO<sub>2</sub> sur le non-tissé de jute a été initialement évalué par EDS. Le résultat donné dans la figure 5.30 montre la présence d'un pic situé à 4.5 keV sur les échantillons traités au TiO<sub>2</sub>. Il est attribué à l'atome de titane (Ti). Cela confirme qu'un revêtement à base de Ti a été déposé sur la surface des fibres du jute. Par ailleurs, une variation de l'intensité du pic de Ti est observée sur le jute prétraité par les différentes solutions de TiO<sub>2</sub>. La même variation est observée entre des répliques avec le même prétraitement. Cela peut être attribué à la nature qualitative de cette technique d'analyse.

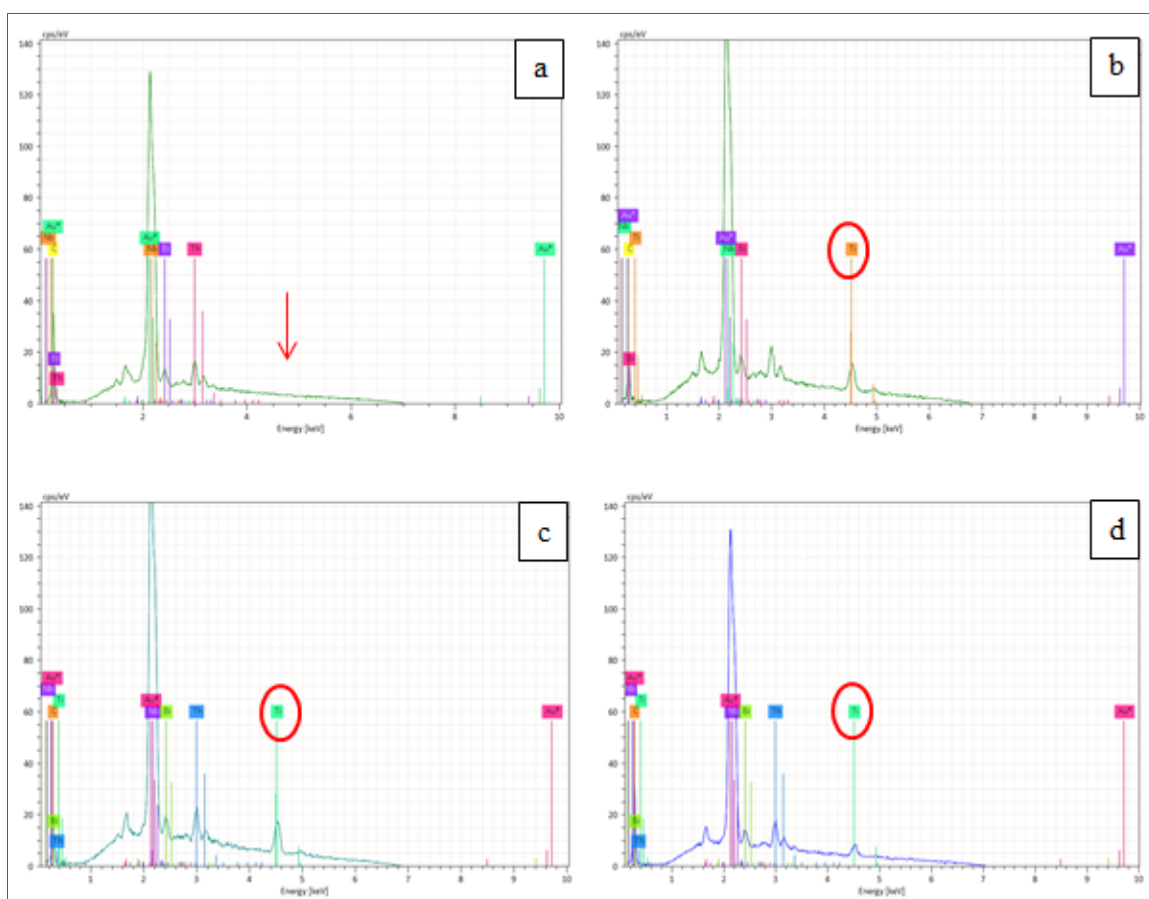


Figure 5.30 Analyse EDS des échantillons prétraités par les différentes solutions de TiO<sub>2</sub>

Une analyse chimique complémentaire a été réalisée par FTIR-ATR sur les non-tissés de jute prétraités au  $\text{TiO}_2$ . Le spectre balayé a été réduit de 4000 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  (figure 5.31) dans le but de mettre en évidence l'effet du prétraitement au  $\text{TiO}_2$ . Le jute a généralement trois bandes principales entre 4000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont situées à 3300, 2880 et 1730  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent respectivement à la vibration d'étirement des groupements OH de la cellulose, à la vibration d'étirement des groupements CH de la cellulose et de l'hémicellulose et à l'étirage des groupements carboxyliques ou d'ester (Liu et al., 2015). Les bandes observées à 1410, à 1382 et à 1344  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la déformation des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , des groupements C-H et OH (Ray et Sarkar, 2001). Les pics situés à 1246 et 1020  $\text{cm}^{-1}$  sont affectés respectivement à l'étirement des groupements CO de la lignine et à la déformation des groupements aromatiques CH (Sinha et Rout, 2008). Finalement, la bande de transmission localisée à 873  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la vibration de balancement des groupements CH de la cellulose la vibration de basculement C-H de la cellulose (Thomas et al., 2015).

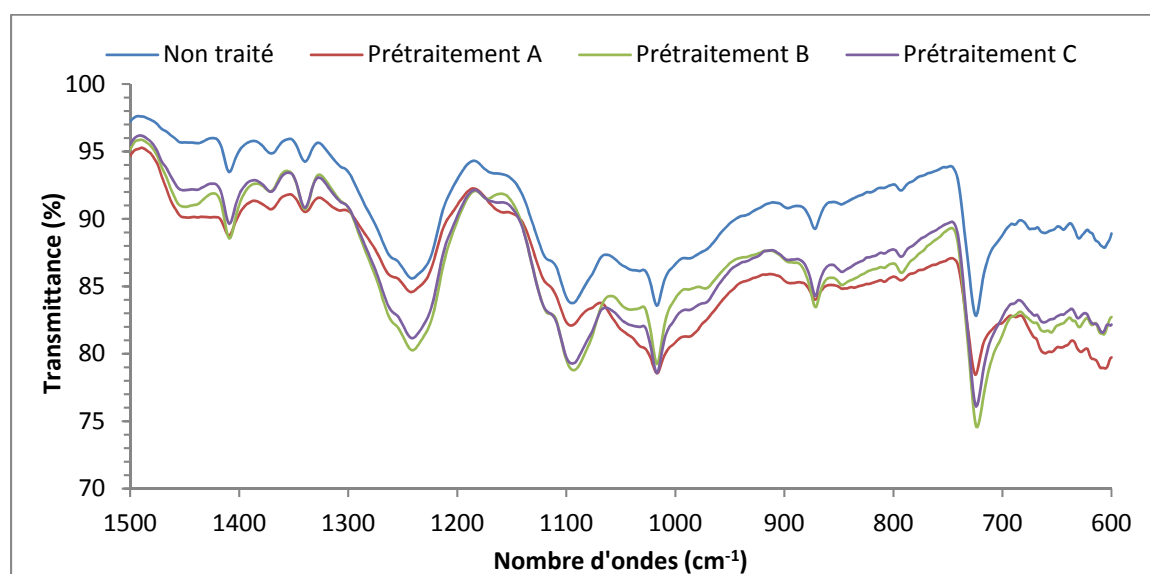


Figure 5.31 Analyse FTIR-ATR des non-tissés de jute prétraités au  $\text{TiO}_2$

Les résultats obtenus pour l'échantillon non traité et les échantillons traités avec les solutions A, B et C sont représentés dans la figure 5.31. L'apparition d'un pic à 668  $\text{cm}^{-1}$  observé sur les échantillons prétraités est attribuée à l'étirement de vibration des groupes Ti-O-Ti

(Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos et al., 2011). Selon Velasco et al. (Velasco et al., 1999), l'hydrolyse du TBT en milieu acide favorise une réaction d'oxolation conduisant à la formation du groupement Ti-O-Ti au lieu de la réaction de condensation conventionnelle. Le mécanisme de la réaction possible entre le sol de  $\text{TiO}_2$  et la fibre de jute est illustré dans la figure 5.32.

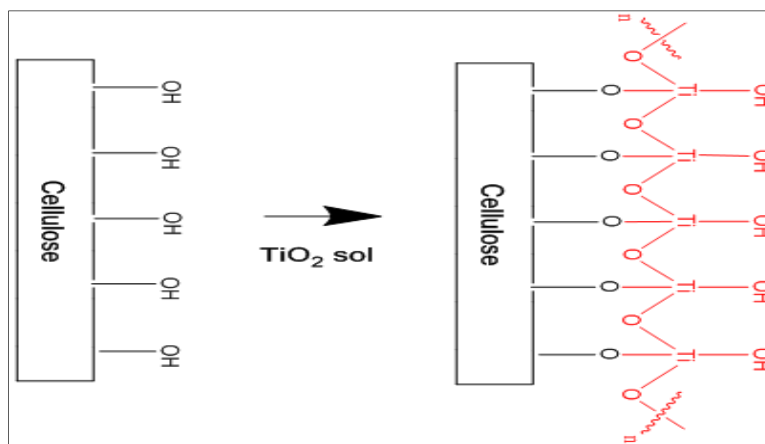


Figure 5.32 Mécanisme de réaction proposé entre le  $\text{TiO}_2$  et la fibre de jute

#### 5.3.2.4 Effet du prétraitement au $\text{TiO}_2$ sur la cristallinité de jute

La cristallinité du jute prétraité au  $\text{TiO}_2$  a été évaluée par DRX et les résultats sont présentés dans la figure 5.33. Aucune différence significative ne peut être observée entre les différents spectres. Ils présentent tous un pic principal à  $22,2^\circ$  qui reflète la forte cristallinité de la lignine du jute (Hassan, 2015). Un pic d'intensité moins élevée est observé à  $15,6^\circ$  et est attribué à la cellulose I (Cao et al., 2012). Cette absence de signe relatif du  $\text{TiO}_2$  peut éventuellement être attribué au fait que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées sont amorphes. En effet, Shi et al (Shi et al., 2012) ont rapporté que les particules de  $\text{TiO}_2$  préparées pour enduire un tissu de coton ont une structure non cristalline. Doakhan et al (Doakhan et al., 2013) ont également produit un revêtement à base de nanoparticules  $\text{TiO}_2$ , synthétisées par voie sol-gel sur le coton. Ils aussi mentionné que les nanoparticules produites sont amorphes et pourraient avoir une forme d'anatase. Par ailleurs, Lai et al (Lai et

al., 2015) ont indiqué que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  formées par le procédé sol-gel sont trop petites pour être détectées par DRX.

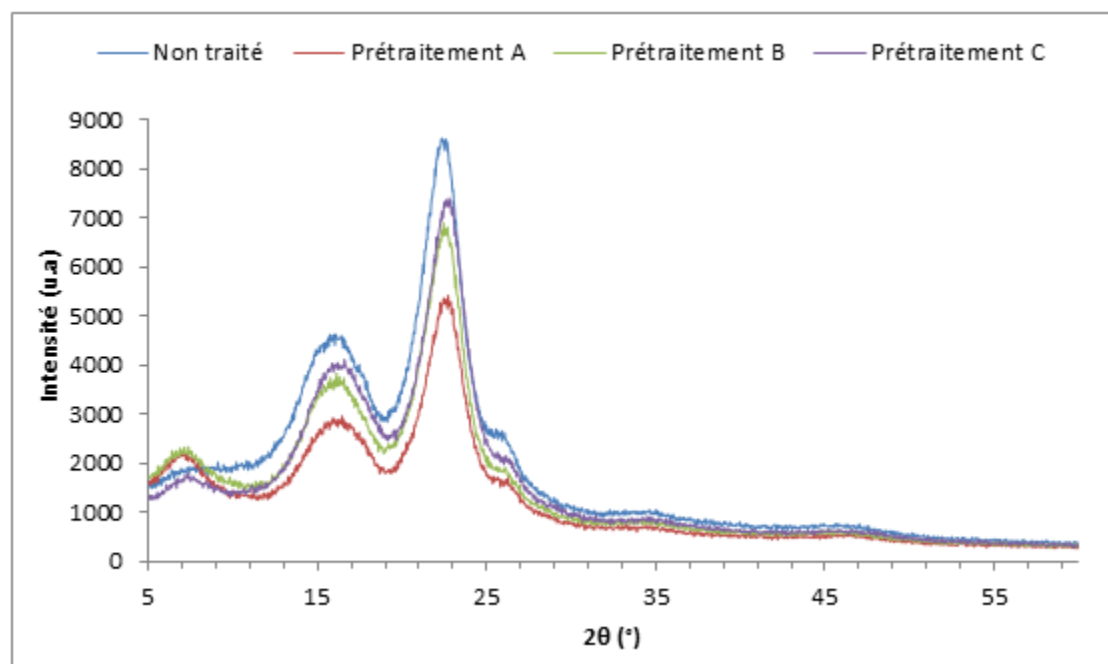


Figure 5.33 Analyse DRX des non-tissés prétraités au  $\text{TiO}_2$

### 5.3.2.5 Effet du prétraitement au $\text{TiO}_2$ sur l'hydrophobicité du non-tissé

L'effet du prétraitement au  $\text{TiO}_2$  sur la mouillabilité du non-tissé de jute est illustré dans le tableau 5.6. Le spécimen non traité présente un comportement hydrophile avec un WCA de  $77^\circ$  et un TR de 37 s. Il devient superhydrophile après prétraitement par les différentes solutions de  $\text{TiO}_2$ . Ceci est peut-être attribué à la grande polarité du groupement Ti-O-Ti.

Tableau 5.6 Mouillabilité des non-tissés prétraités au TiO<sub>2</sub>

Échantillon	WCA (°)	TR (min)
Non traité	77 ± 9	~ 0,6
Prétraité à la solution A	~ 0	~ 0
Prétraité à la solution B	~ 0	~ 0
Prétraité à la solution C	~ 0	~ 0

### 5.3.3 Analyse du traitement à l'AS après prétraitement du non-tissé au TiO<sub>2</sub>

#### 5.3.3.1 Effet du prétraitement au TiO<sub>2</sub> sur l'hydrophobicité

La figure 5.34 donne l'effet d'immersion du non-tissé prétraité au TiO<sub>2</sub> dans différentes solutions d'AS sur le WCA. Le comportement du non-tissé a changé drastiquement après traitement à l'AS; il est passé de superhydrophile à hydrophobe: le WCA est passé de 77° à 122° et plus. Le WCA atteint une valeur de 135° à une concentration molaire relativement faible (4 mM) et ne semble pas significativement influencé par l'augmentation de la concentration en AS ou par le type de traitement (A, B ou C), c'est-à-dire la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> utilisées.

Le WCA se stabilise et forme un plateau à partir de 10-20 mM, selon la méthode (A, B ou C) indique possiblement une saturation en AS. Une tendance semblable pour la variation du WCA avec la concentration en acides gras, à savoir une augmentation initiale suivie par un plateau, avait été déjà rapportée dans une étude sur du coton prétraité à l'alumine et traité au stéarate de sodium (Pan et al., 2012). Cette tendance peut être attribuée au fait que, à de faibles concentrations en acide gras, les molécules d'AS occupent les sites hydroxyles réactifs disponibles du revêtement. Étant donné qu'il existe un nombre limité de ces sites, aucune augmentation additionnelle du WCA ne peut être obtenue après la saturation en AS.

En ce qui concerne l'effet de la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur l'hydrophobicité, c'est-à-dire le choix des solutions A, B ou C. Un impact est observé au niveau de la concentration en AS à l'atteinte du plateau, avec une valeur de 10 mM par la solution A et 20 mM les solutions B et C. Par contre, la même valeur de WCA ultime est obtenue. Le coton prétraité à différents pourcentages massiques de  $\text{TiO}_2$  (0,2 et 3,2%) et traité à la même concentration en agent hydrophobe a donné une valeur de WCA constante (Chao-Hua et al., 2008). D'autres études ont indiqué que le nombre de groupes hydroxyles formés sur un film d'oxyde métallique ne dépend que de la nature chimique du film (Chao-Hua et al., 2008) (Tsyganenko et Mardilovich, 1996).

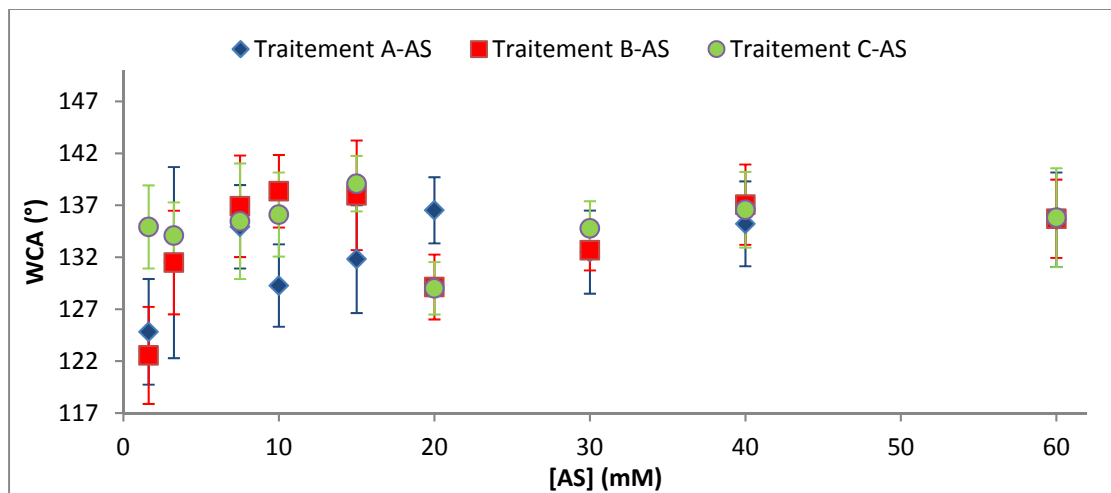


Figure 5.34 Effet de la variation de la concentration molaire d'AS sur le WCA

La variation du TR en fonction de la concentration en AS pour des non-tissés initialement prétraités aux solutions A, B et C est présenté dans la figure 5.35. Les échantillons traités atteignent une hydrophobicité stable à environ 8 mM en AS et le TR ultime est d'environ 135 min. Cette valeur est similaire à ce qui a été rapporté pour un coton prétraité aussi avec des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (Farouk, Sharaf et Abd El-Hady, 2013). Aucun effet significatif de la solution de prétraitement, à savoir la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , est observée. Les petites variations dans les valeurs mesurées peuvent être attribuées à l'hétérogénéité du non-tissé et à sa porosité.



La sélection de la concentration molaire optimale en AS est réalisée sur une base des anciens résultats. Elle correspond à des conditions assurant un degré d'hydrophobicité élevé, tout en minimisant la quantité d'AS utilisée pour des considérations liées à la sensibilité du jute au milieu acide et au coût. La concentration en AS est fixée à 30 mM.

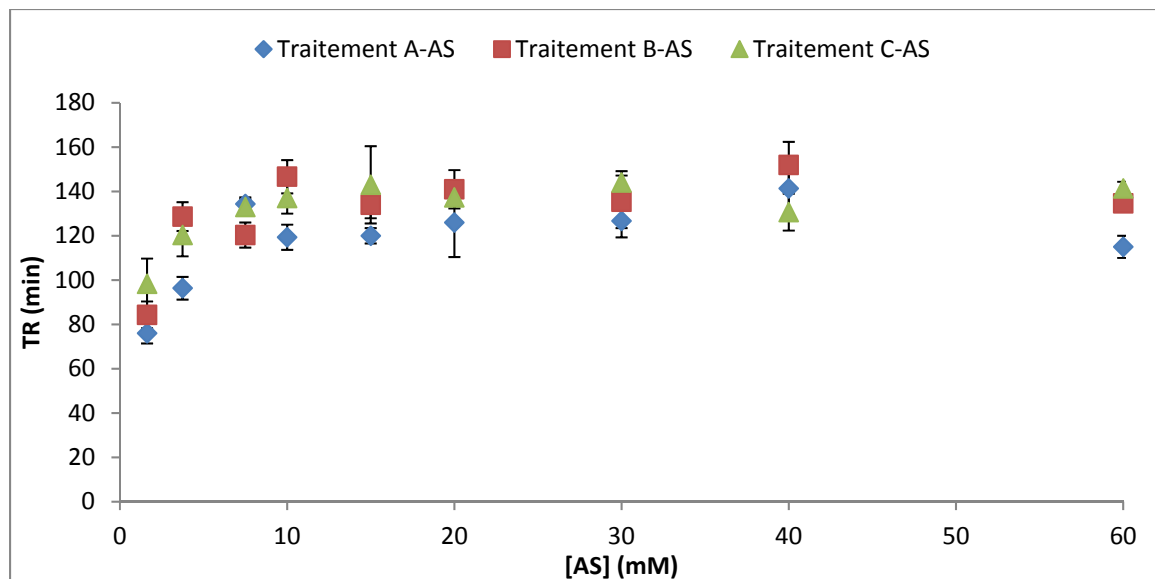


Figure 5.35 Effet de la variation de la concentration molaire d'AS sur le TR

Le tableau 5.7 regroupe les valeurs d'hydrophobicité mesurées sur le non-tissé non traité, sur les non-tissés prétraités au TiO<sub>2</sub> et traités à 30 mM d'AS et sur le non-tissé directement traité à 30 mM d'AS. Les résultats indiquent que le traitement direct à l'AS a produit un échantillon hydrophobe ayant un WCA similaire à celui obtenu par les échantillons prétraités au TiO<sub>2</sub>. Son hydrophobicité n'est toutefois pas durable avec un TR de 21 min. La seule façon d'obtenir une hydrophobicité durable implique donc la réalisation d'un prétraitement au TiO<sub>2</sub> avant d'appliquer le traitement à l'AS. En effet, le revêtement par le TiO<sub>2</sub> a augmenté de 5 fois le TR par rapport à celui mesurée sur le non-tissé directement traité à l'AS. Cette différence peut être attribuée à une mauvaise stabilité de la liaison créée entre les molécules d'AS et les groupes hydroxyles de la cellulose. Cette stabilité a été largement améliorée par le biais du TiO<sub>2</sub>. Par comparaison avec le non-tissé de référence, la valeur

maximale de WCA obtenue par le traitement à deux étapes est plus élevée mais le TR est plus faible.

Tableau 5.7 Valeurs d'hydrophobicité des non-tissés traités à 30 mM d'AS

<b>Échantillon</b>	<b>WCA (°)</b>	<b>TR (min)</b>
Non traité	$77 \pm 9$	$\sim 0,6$
Traitement AS direct	$127 \pm 5$	$21 \pm 3$
Traitement A-AS	$132 \pm 4$	$128 \pm 8$
Traitement B-AS	$133 \pm 2$	$136 \pm 11$
Traitement C-AS	$135 \pm 3$	$145 \pm 5$

### 5.3.3.2 Effet sur la structure chimique du jute

Une analyse chimique a été réalisée par ATR-FTIR sur les échantillons prétraités au TiO<sub>2</sub> et traités à l'AS. La figure 5.36 donne une comparaison entre le spectre obtenu suite au prétraitement à la solution A et celui prétraité à la solution A et traité à l'AS. Les résultats indiquent l'apparition de deux pics situés à 2931 et à 2860 cm<sup>-1</sup>, qui sont attribués respectivement aux vibrations de l'élongation symétrique des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> (Qian et al., 2012). Deux pics supplémentaires sont apparus à 1461 et à 1345 cm<sup>-1</sup> et correspondent respectivement aux modes d'étirement asymétriques et symétriques des groupements CO et COO. Ceux-ci révèlent la présence de stéarate qui confirme la formation de liaisons entre l'AS et le revêtement au TiO<sub>2</sub>. L'intensification des pics localisés à 1414, 1261 et 876 cm<sup>-1</sup> est associée à la vibration de flexion des groupements OH de l'AS (Liu et Yang, 2014). La présence d'un tel groupe sur la surface de jute traitée peut être attribuée à un excès en AS non réagi avec le TiO<sub>2</sub>. Un mécanisme de réaction entre la fibre de jute prétraitée au TiO<sub>2</sub> et l'AS est proposé dans la figure 5.37.

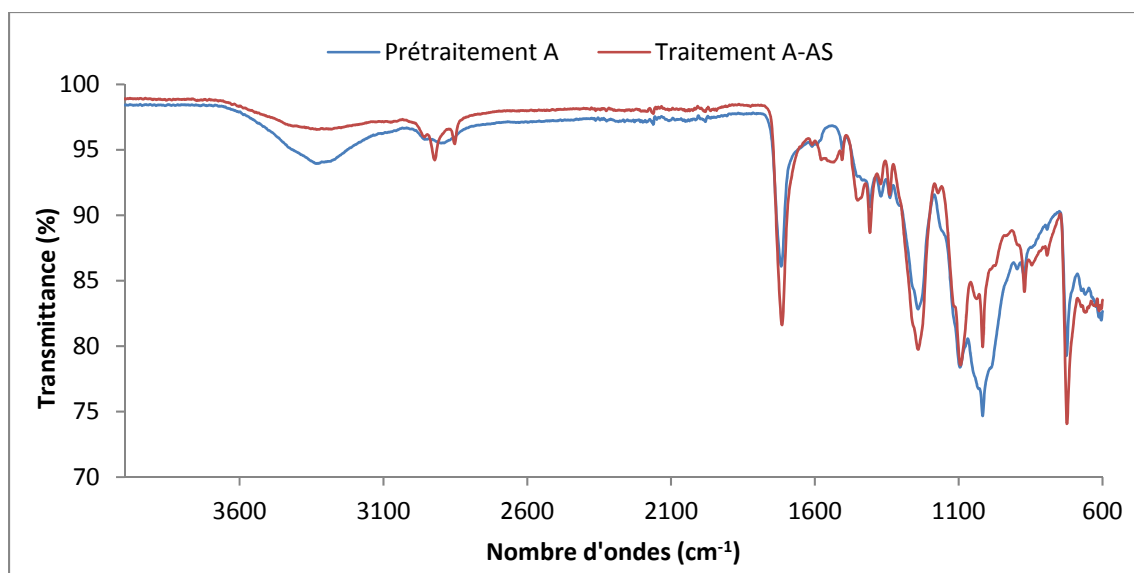


Figure 5.36 Analyse FTIR-ATR du non-tissé prétraité au TiO<sub>2</sub> et traité à l'AS

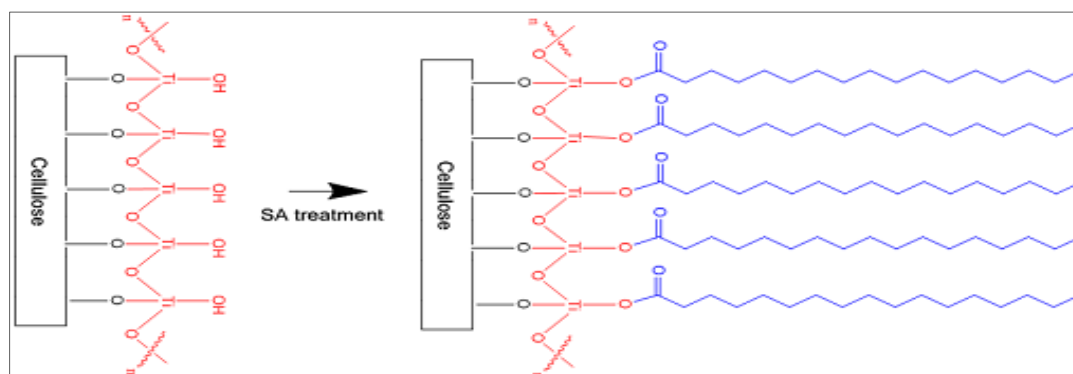


Figure 5.37 Mécanisme de réaction proposé entre le jute prétraité au TiO<sub>2</sub> et l'AS

### 5.3.3.3 Impact sur les performances mécaniques du non-tissé

L'effet du traitement hydrophobe sur les performances mécaniques du non-tissé à base de jute traité au TiO<sub>2</sub>/AS a été évalué par la mesure de la résistance en traction. Les essais sont réalisés sur des échantillons prétraités par les différentes solutions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et traités à 30 mM d'AS. Les résultats présentés dans la figure 5.38 montrent que la force de rupture spécifique n'est affecté par la combinaison du prétraitement TiO<sub>2</sub> avec le traitement à l'AS. Ceci est en concordance avec l'étude réalisée par Hebeish et al. sur un tissu de coton

prétraité avec des nanoparticules et des nanoaiguilles de  $\text{TiO}_2$  (Hebeish, Abdelhady et Youssef, 2013). Ils ont uniquement observé une diminution de 6,25% de la résistance à la déchirure pour le coton traité. Par ailleurs, l'absence d'effet du traitement hydrophobe sur la résistance en traction du non-tissé de jute peut être liée à la faible concentration d'eau utilisée dans la préparation des solutions de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Le gonflement des fibres de jute est ainsi limité et la texture du non-tissé est restée intacte. De plus, l'utilisation d'une concentration minimale en AS et la courte durée du traitement ont limité la dégradation des fibres de jute dans le milieu acide.

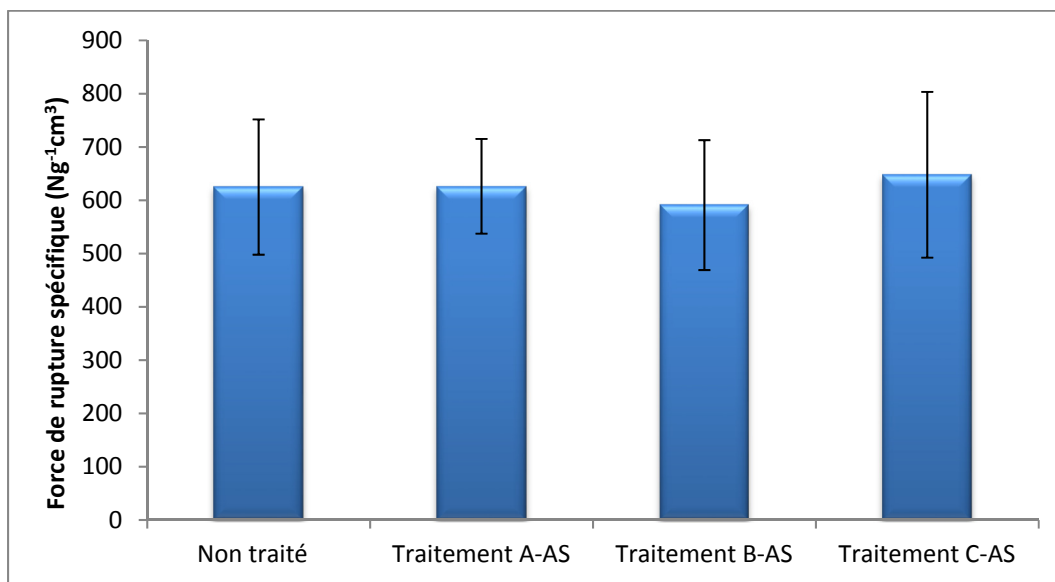


Figure 5.38 Effet du prétraitement au  $\text{TiO}_2$  sur les performances mécaniques du non-tissé hydrophobe

#### 5.3.3.4 Effet du traitement hydrophobe sur la stabilité thermique

La stabilité thermique du non-tissé hydrophobe initialement prétraité par les différentes solutions de  $\text{TiO}_2$  caractérisé par TG a été analysée par l'équation de Kissinger (Kissinger, 1957). Elle est considérée comme une méthode appropriée pour obtenir les paramètres cinétiques sans connaissance préalable des mécanismes de réaction de la dégradation thermique de matériau. L'équation est donnée par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \left\{ \ln\frac{AR}{E} + \ln[n(1 - \alpha_{max})^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_{max}} \quad (2.5)$$

Avec :

- E : énergie d'activation (J/mol),
- A : facteur pré-exponentiel (min<sup>-1</sup>),
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K),
- n : ordre apparent de réaction,
- $\alpha_{max}$  : degré de conversion,
- $\beta$  : vitesse de chauffe (K/min),
- T<sub>max</sub> : température absolue (K).

La température absolue correspond à la température à laquelle le taux de perte de poids du jute est la plus élevée, c'est généralement la plus haute de l'essai. Elle est extraite des données de l'analyse TG des non-tissés de jute prétraités par les différentes solutions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et traités à 30 mM d'AS. Les données sont présentées dans le tableau 5.8 pour trois vitesses de chauffe (10, 30, et 50 °C/min).

Tableau 5.8 Température de dégradation principale des non-tissés traités

Vitesse (°C/min)	Température absolue (°C)			
	Non traité	Traitement A-AS	Traitement B-AS	Traitement C-AS
10	285	284	281	285
30	305	304	304	306
50	316	311	312	316

À haute vitesse de chauffe, l'expression  $n(1 - \alpha_{max})^{n-1}$  est supposée être constante et l'énergie d'activation E est donc fournie par la pente de la courbe  $\ln(T_{max}^2/\beta)$  en fonction de  $(1/T_{max})$  (figure 5.39). Les valeurs de l'énergie d'activation calculées sont données dans le tableau 5.9.

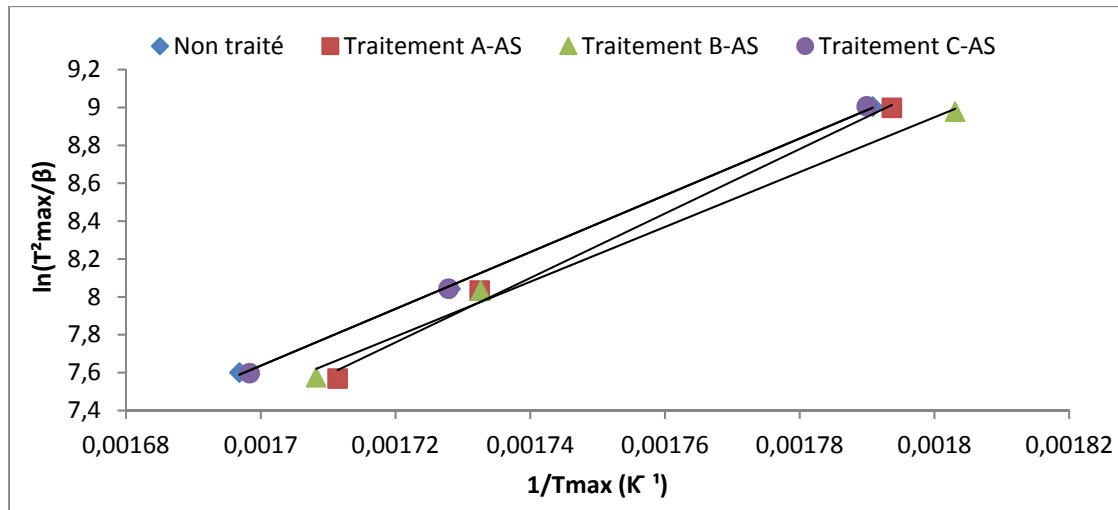


Figure 5.39 Résultat de l'analyse des données de TR par la méthode de Kissinger des non-tissés hydrophobes

Aucune différence significative entre les échantillons traités et non traité est n'est observée. Le revêtement hydrophobe au TiO<sub>2</sub>/SA couvrant les fibres de jute ne semble pas affecter leur comportement thermique indépendamment de la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> utilisées. Les composés d'oxydes métalliques tels que le TiO<sub>2</sub> agissent comme des agents ignifuges et sont connus pour influencer la dégradation thermo-oxydative de la cellulose. Ils agissent comme des catalyseurs de la décomposition de la cellulose et conduisent à la création d'une grande quantité du char (Tian et al., 2003) (Alongi, Ciobanu et Malucelli, 2012). Cependant, la présence des fissures dans le revêtement de TiO<sub>2</sub> (figure 5.29) a pu empêcher le jute de bénéficier de cette protection thermique. Par ailleurs, la stabilité thermique du jute recyclé utilisé dans cette étude semble être réduite par rapport à celle du jute brut, qui a une énergie d'activation de 165,6 kJ/mol (Yao et al., 2008). Ceci peut être lié à une dégradation antérieure du jute causée lors de sa première utilisation avant d'être recyclé.

Tableau 5.9 Valeurs de l'énergie d'activation des non-tissés traités

Échantillon	E (kJ/mol)
Non-traité	125
Traitement A-AS	141
Traitement B-AS	120
Traitement C-AS	128

### 5.3.3.5 Effet du vieillissement thermique sur l'hydrophobicité

Un programme de vieillissement thermique accéléré a été effectué sur les non-tissés de jute prétraités par les trois solutions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et traités à 30 mM d'AS. Des prélèvements ont été réalisés au cours du test et le paramètre étudié est le TR. Les résultats sont présentés respectivement dans la figure 5.40-a, c et e pour les échantillons prétraités par les solutions A, B et C.

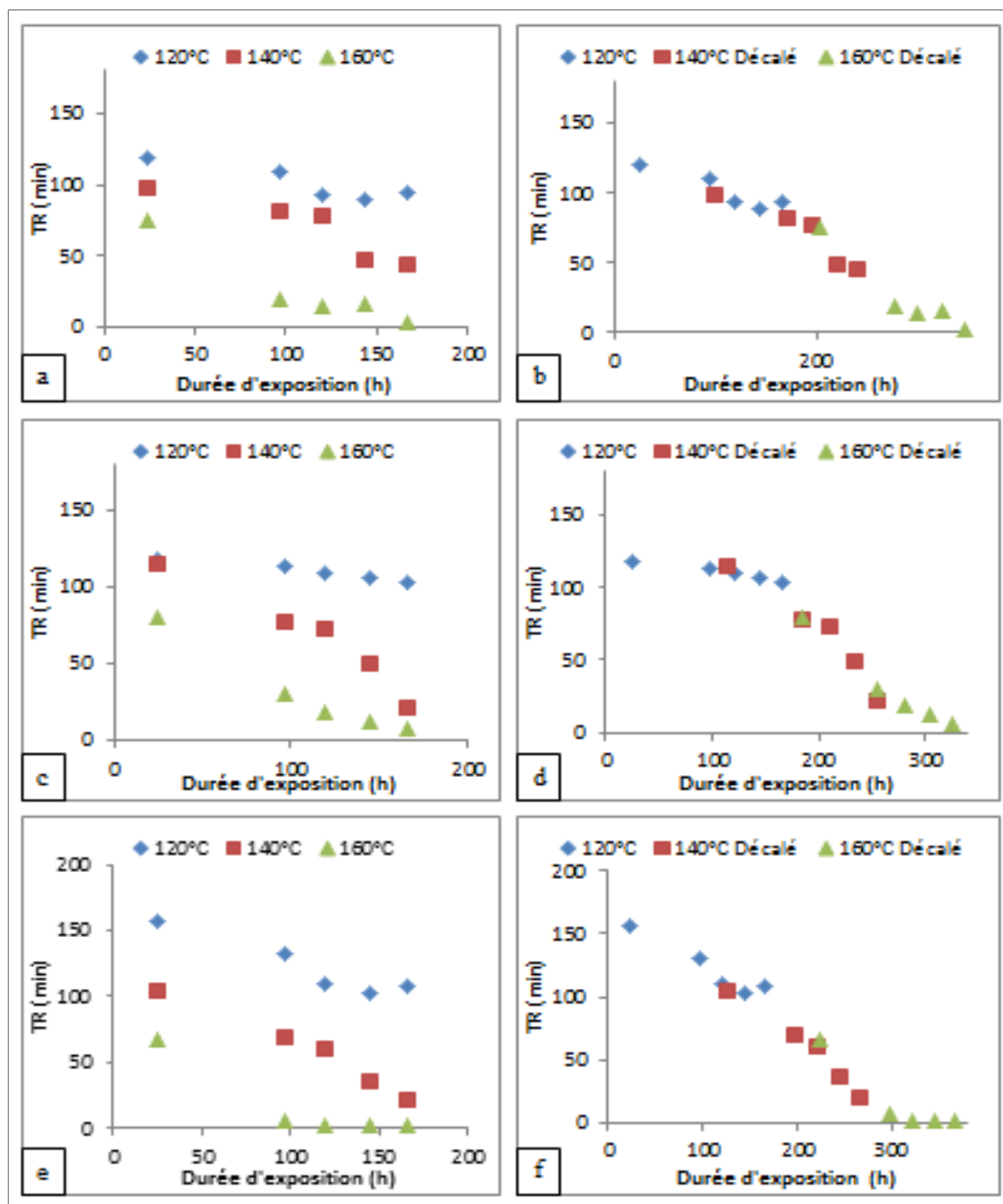


Figure 5.40 Effet du vieillissement thermique sur le TR des non-tissés hydrophobes : a) données brutes du traitement A-AS, b) données décalées du traitement A-AS, c) données brutes du traitement B-AS, d) données décalées du traitement b-AS e) données brutes du traitement C-AS, f) données décalées du traitement C-AS



Après 166 heures d'exposition, les non-tissés traités ont perdu respectivement 25% et 75% de leur hydrophobicité à 120°C et 140°C. Ils deviennent complètement hydrophiles après un vieillissement à 160°C. Afin d'identifier l'origine de cette perte, des échantillons vieillis ont été analysés par ATR-FTIR. Un premier échantillon prétraité à la solution A, traité à 30 mM d'AS et vieilli pendant 166 h à 140°C a été étudié. Le spectre a été ensuite comparé à celui d'un échantillon non vieilli et soumis au même prétraitement et traitement (figure 5.41). Le résultat montre la disparition des pics situés à 2931 et 2860  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  (Liu et Yang, 2014). Ceci indique un clivage de la longue chaîne aliphatique de l'AS. En outre, l'absence de la bande comprise entre 1586 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon vieilli, correspondant à l'étirage symétrique des groupements  $\text{C}=\text{C}$  (Sinha et Rout, 2008), est attribuée à la dégradation de la lignine du jute. Le pic situé à 668  $\text{cm}^{-1}$  des groupements  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  est conservé dans le spectre du non-tissé vieilli (Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos et al., 2011). Ceci indique que le revêtement par les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  n'a pas été affecté par le vieillissement thermique, jusqu'à une température d'exposition de 160°C d'exposition.

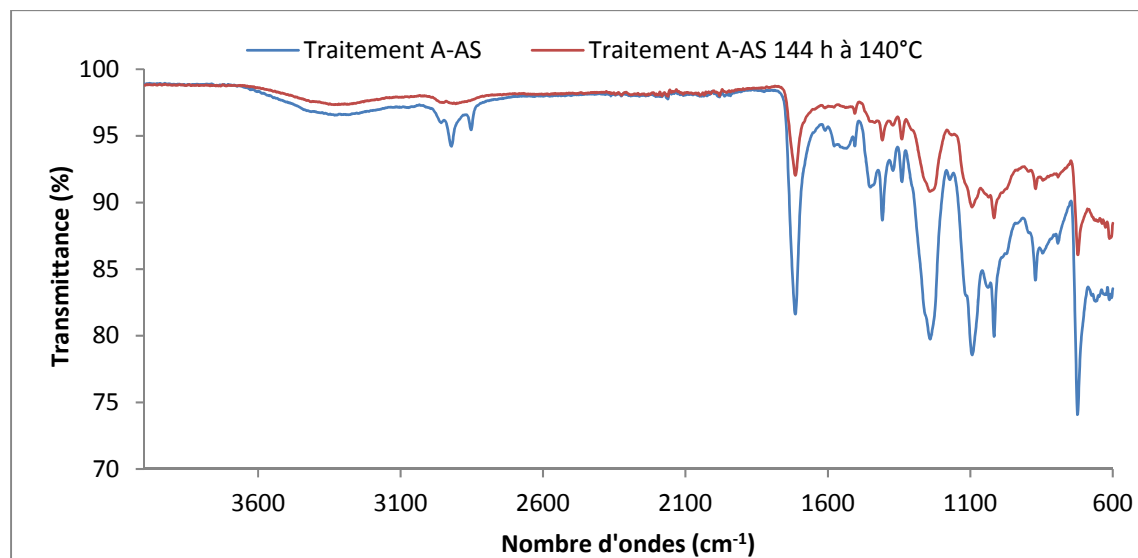


Figure 5.41 Analyse FTIR-ATR du non-tissé hydrophobe soumis au test du vieillissement thermique

Une prédiction de la durée de vie des échantillons hydrophobes a été effectuée en utilisant le modèle d'Arrhenius combiné au principe de superposition temps-température (TTS) (Gillen, Bernstein et Derzon, 2005) (Le Saux et al., 2014). Cette approche consiste à calculer une relation empirique entre le facteur de glissement ( $a_T$ ) et la température d'exposition. Elle est donnée par la formule suivante:

$$a_T = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.10)$$

Avec :

- E : énergie d'activation (J/mol),
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K),
- $a_T$  : facteur de glissement,
- $T_{ref}$  : température de référence (K),
- T : température absolue (K).

La valeur de  $a_T$  a été déterminée pour chaque température en utilisant la courbe de 120°C comme pivot et en décalant les valeurs de  $T_R$  des autres courbes par la multiplication par un facteur de glissement jusqu'à l'obtention d'une courbe d'allure sigmoïdale (figure 5.41-b, d et f). Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 Facteurs de glissement calculés sur les échantillons hydrophobes

Échantillon	Facteur de glissement ( $a_T$ )		
	120°C	140°C	160°C
Traitement A-AS	1	75	180
Traitement B-AS	1	90	160
Traitement C-AS	1	100	200

L'énergie d'activation  $E$  a été calculée à partir de la pente de la courbe  $\text{Log}(a_T)$  tracée en fonction de  $(1000/T)$  tel que présenté dans la figure 5.42. Selon le résultat trouvé, les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ne semblent pas avoir d'effet sur  $E$  correspondante au TR. L'énergie d'activation a une valeur moyenne de 80,5 kJ/ mol.

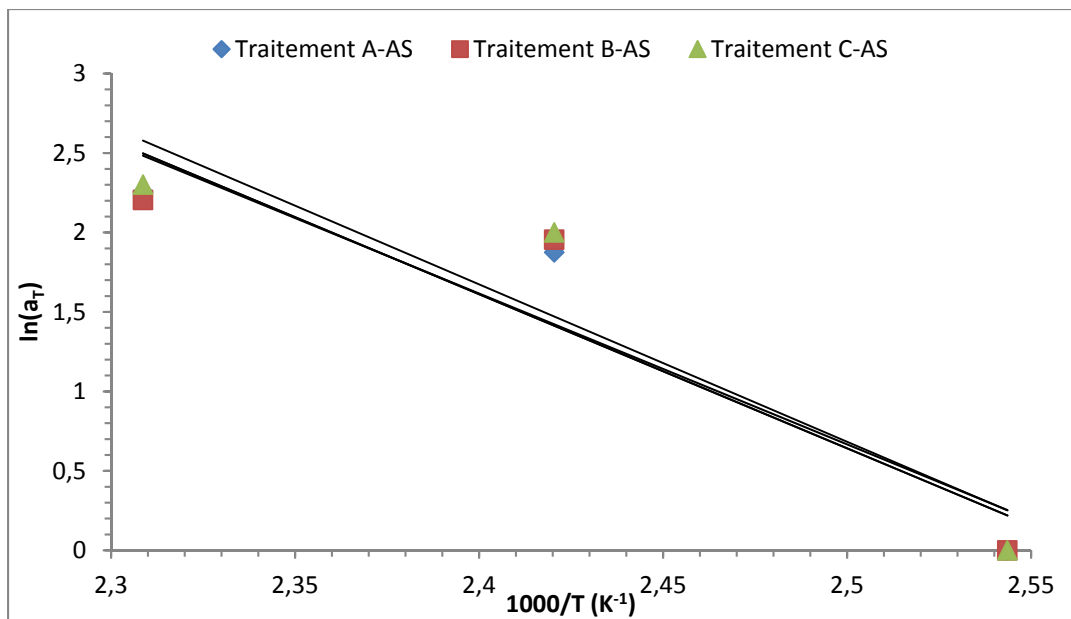


Figure 5.42 Méthode d'Arrhenius appliquée aux non-tissés de jute hydrophobes et vieillis thermiquement

### 5.3.3.6 Effet du vieillissement UV sur l'hydrophobicité du non-tissé

Les non-tissés hydrophobes initialement prétraités aux différentes solutions de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été soumis à des tests de vieillissement UV à différentes intensités (0,35, 0,68 et 1  $\text{W/m}^2$ ). La température a été gardée à son minimum, soit 45°C, pour limiter son impact sur le test. Les résultats présentés dans la figure 5.43 montrent que les rayons UV influent considérablement sur le TR du non-tissé. Le jute perd progressivement son hydrophobicité et devient complètement hydrophile après 164 h d'exposition, pour toutes les intensités au-dessus de 0,35  $\text{W/m}^2$ . L'intensité d'exposition influe sur la cinétique de dégradation du non-tissé. À 72 h d'exposition, le jute perd en moyenne 43% de TR à 0,35  $\text{W/m}^2$ , 53% de TR à

0,68 W/m<sup>2</sup> et 77% de TR à 1 W/m<sup>2</sup>. Une haute intensité catalyse la dissociation de la longue chaîne aliphatique de l'AS qui se traduit par une diminution graduelle du TR, et le non-tissé n'arrive plus à maintenir la goutte sur sa surface. Au niveau de la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, elle ne semble pas avoir un effet important, les non-tissés perdent leur hydrophobicité de la même manière.

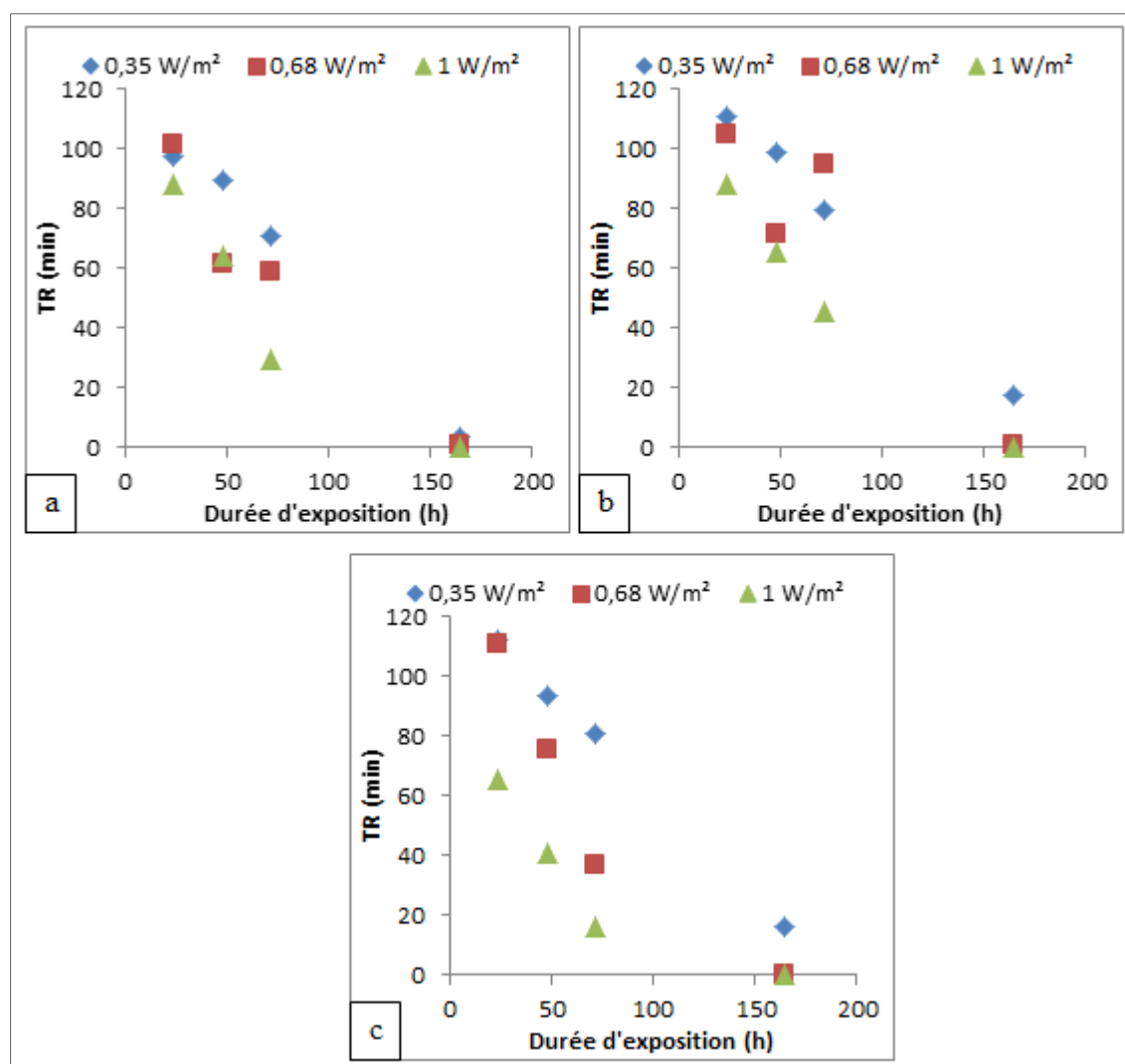


Figure 5.43 Effet du vieillissement UV sur le TR des non-tissés: a) données du traitement A-AS, b) données du traitement B-AS, c) données du traitement C-AS

Une analyse chimique par FTIR-ATR de la structure de la fibre de jute a été réalisée sur le non-tissé vieilli à 144h sous une intensité de 0.68 W/m<sup>2</sup>. Le résultat présenté dans la figure

5.44 donne une comparaison entre le spectre du non-tissé hydrophobe non vieilli et celui vieilli. Il montre la disparition de deux pics situés à 2929 et 2880  $\text{cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques de la chaîne carbonée de l'AS. L'échantillon vieilli a donc repris son état initial, c'est-à-dire celui avant l'application du traitement hydrophobe. Le pic localisé à 668  $\text{cm}^{-1}$  persiste encore confirmant ainsi la présence du revêtement au  $\text{TiO}_2$ . Ce dernier est connu par sa propriété photocatalytique et réagit aisément avec les rayons UV (Leong et al., 2014). La réduction de l'hydrophobicité du jute n'est pas donc possiblement causée par la dégradation de l'AS mais plutôt par sa séparation, à partir de son groupement carboxylique, de la surface du jute enduit de  $\text{TiO}_2$ . Le nombre de molécules d'AS à la surface de la fibre se réduit au fur et à mesure de l'irradiation UV.

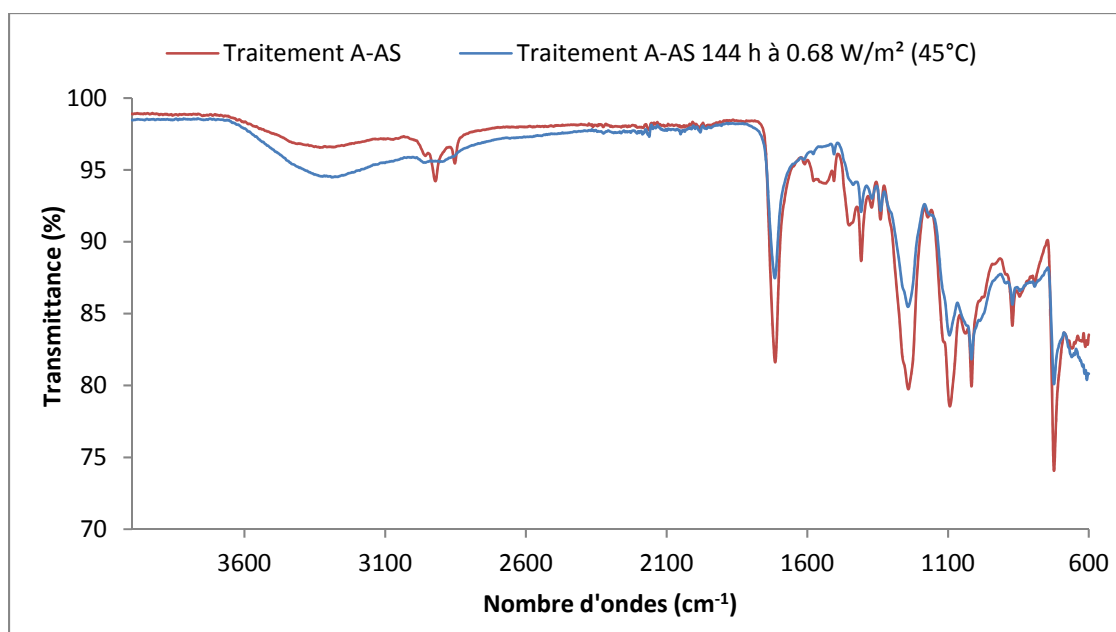


Figure 5.44 Analyse FTIR-ATR du non-tissé soumis au test du vieillissement UV

#### 5.3.4 Conclusion sur le traitement sol-gel à deux étapes

Le traitement sol-gel à deux étapes a permis de contrôler la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées. Il crée un revêtement homogène autour de la fibre de jute avec la présence de quelques microfissures. Suite aux traitements aux acides gras à 30 mM de concentration, le

non-tissé est devenu hydrophobe et a gardé ses performances mécaniques et thermiques. Des cycles du vieillissement thermique et UV accéléré induisant une altération dans l'hydrophobicité du non-tissé de jute en termes de TR.

#### **5.4 Conclusion**

Cette étude a exploré différentes techniques de synthèse de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans le but d'augmenter l'affinité du jute pour les acides gras. L'objectif est de créer un non-tissé avec une hydrophobicité durable et similaire à celle d'une membrane synthétique de référence.

Une technique de synthèse par voie sol-gel en une seule étape a permis de rendre le non-tissé de jute plus hydrophobe que la membrane synthétique tout en préservant ses propriétés thermiques et mécaniques. La taille des particules synthétisées par cette technique est de l'ordre de quelques micromètres. Elles produisent un revêtement non uniforme et hétérogène sur la surface des fibres. Des essais ont montré que le non-tissé traité est résistant au mode de fabrication du produit final et durable jusqu'à 123 jours de stockage dans des conditions ambiantes standard.

Une technique sol-gel en deux étapes a également été explorée. Elle requiert une durée de préparation relativement élevée par rapport à celle en une étape mais permet de mieux contrôler la taille des particules formées. Trois tailles de particules de  $\text{TiO}_2$  ont été synthétisées en variant la concentration molaire en éthanol dans la solution : elles ont produit un revêtement homogène et très uniforme sur la surface des fibres malgré la présence de fissures dont la largeur dépend de la taille des particules. Au niveau de la mouillabilité, le traitement en deux étapes a rendu le non-tissé hydrophobe mais n'a pas permis d'atteindre la stabilité de l'hydrophobicité de la membrane synthétique de référence.

Finalement, si le traitement au  $\text{TiO}_2$  a pu rendre le non-tissé de jute hydrophobe, il n'a pas pu améliorer sa tenue au feu. Celui-ci est même devenu plus inflammable que le non-tissé brut malgré l'ajout de charges ignifuges. Il est donc nécessaire de développer un traitement

ignifuge séparé pour la résistance du jute à la flamme soit améliorée. Ceci doit se faire sans altérer son hydrophobicité.





## **CHAPITRE 6**

### **TRAITEMENT COMBINÉ**

#### **6.1 Introduction**

Cette étude vise à rendre le non-tissé de jute multifonctionnel, c'est-à-dire à la fois hydrophobe et ignifuge. À cet effet, un traitement ignifuge sera initialement appliqué suivi par le traitement hydrophobe. Le retardateur au feu doit être soluble dans les solvants organiques et compatible avec le  $\text{TiO}_2$ . Étant donné que la plupart des agents ignifuges sont solubles dans l'eau, un choix très limité se présente pour la réalisation du traitement combiné. La première partie de cette étude consiste en le développement d'un traitement ignifuge élaboré par un procédé couche par couche (LbL) suivi par le traitement hydrophobe conventionnel. La deuxième étude portera sur l'analyse de l'efficacité d'un produit ignifuge commercial qui est partiellement soluble à l'eau. Leur compatibilité avec le  $\text{TiO}_2$  sera aussi évaluée.

#### **6.2 Traitement combiné couche par couche**

##### **6.2.1 Principe**

Le procédé couche par couche est basé sur l'interaction électrostatique entre deux éléments dont l'électronégativité est différente (Soled, Wachter et Wo, 2010). Il consiste à réaliser une série d'immersion du textile dans des solutions cationique et anionique. L'immersion doit se faire en alternance pour éviter la séparation des couches enduites sur le textile. Un cycle d'immersion dans les deux solutions constitue une couche du revêtement. Le choix de la solution à utiliser initialement dépend du potentiel électrocinétique du textile. S'il est chargé négativement, le traitement débutera avec la solution cationique et vice versa.

Dans le cas actuel, ce procédé s'appliquera sur le non-tissé de jute pour le rendre ignifuge avant qu'il ne subisse le traitement hydrophobe développé par  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  (section 5.2.1, p.124)

L'évaluation des caractères hydrophobe et ignifuge du non-tissé multifonctionnel se réalisera à la suite du traitement combiné.

### 6.2.2 Mode opératoire

Le choix est fixé sur le chitosane pour produire la solution cationique (Chang et al., 2015). C'est une substance biosourcée extraite des crustacés aquatiques et riche en azote. La préparation de la solution est réalisée en milieu acide pour favoriser la dissolution du chitosane. Elle est composée de 2 g de chitosane, 2,5 ml d'AcAc et 97,5 mL de H<sub>2</sub>O. La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Un volume de 2,5 mL de cette solution est prélevé et ajouté à 97,5 mL d'ÉthOH. Au niveau de la solution anionique, elle est composée de 30 mL de TPT et 70 mL d'ÉthOH.

Une analyse a été réalisée sur chaque solution préparée. Elle inclut la mesure du pH, de la taille des particules et du potentiel zêta. Les résultats présentés dans le tableau 6.1 indiquent que la solution à base de chitosane a donné un  $\xi$  de +23.1 mV tandis que celle du TPT a donné une valeur de -12.8 mV. Ceux-ci confirment la création des solutions anionique et cationique permettant l'obtention d'un revêtement multicouche.

Tableau 6.1 Résultats de l'analyse des différentes solutions

Produit	$\xi$ (mV)	Taille de particules	pH
Chitosane	+23,1	4,4 $\mu$ m	6.4
TPT	-12,8	113 nm	6.6
TiO <sub>2</sub>	-7,4	2,8 - 9,7 $\mu$ m	10.3

Les fibres cellulosiques ont généralement un  $\xi$  négatif en raison de la réactivité du groupement hydroxyle. Ainsi, et pour que le traitement LbL soit efficace, le non-tissé de jute doit être d'abord immergé dans la solution cationique qui correspond à la solution du chitosane. De plus, la dernière couche du traitement LbL doit correspondre à celle du chitosane en raison du potentiel négatif de la solution de TiO<sub>2</sub>. Quant à la solution

hydrophobe, elle a été produite avec 22,5 mM d'AS. Les traitements sont appliqués par foulardage. Les différentes étapes du procédé sont présentées dans la figure 6.1.

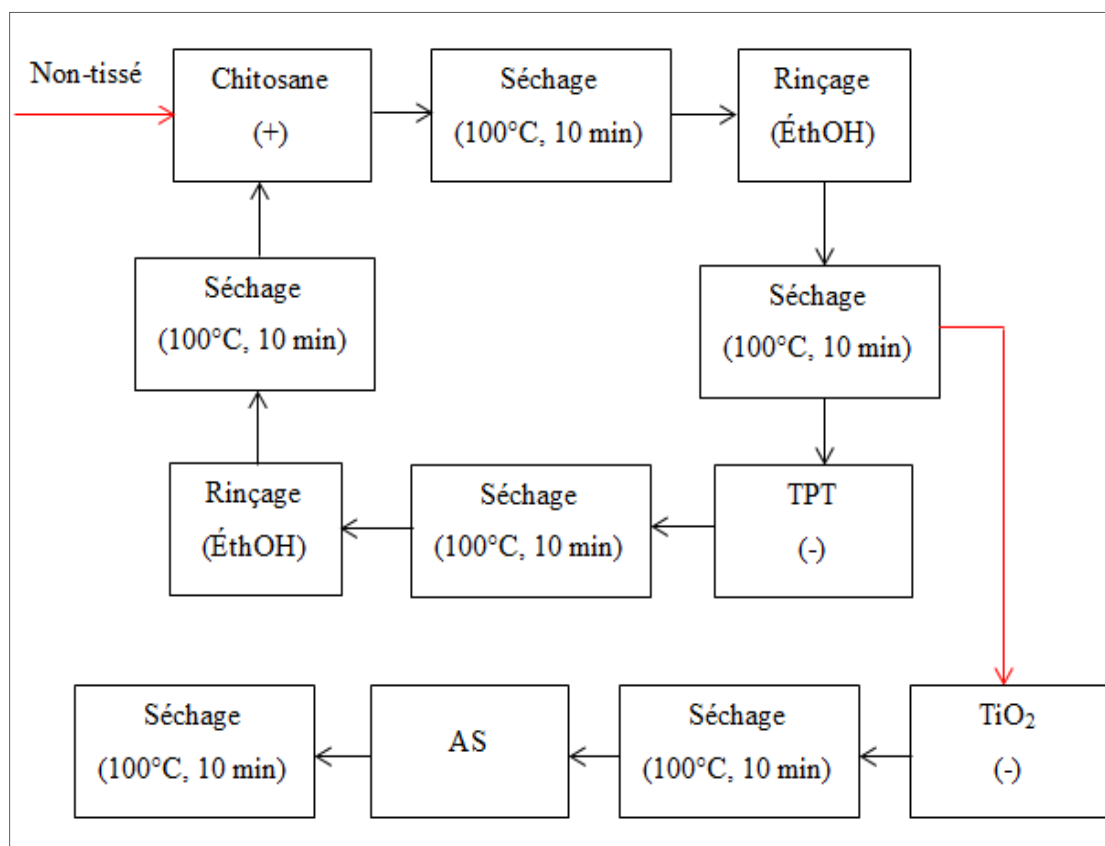


Figure 6.1 Procédé d'application du traitement combiné

### 6.2.3 Résultats et discussion

Le non-tissé de jute a subi, dans un premier temps, un traitement combiné bicouche tel que présenté dans la figure 6.2 afin d'évaluer l'applicabilité du système. Un test de mouillabilité a été réalisé sur le spécimen traité et a montré qu'il était devenu temporairement hydrophobe avec un TR de  $13 \pm 4$  min et un WCA de  $123,6 \pm 7,1^\circ$ . Cette hydrophobicité est largement inférieure à celle obtenue directement au moyen du traitement avec  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ . Une telle dégradation peut être liée à une mauvaise adhésion entre les différentes sous-couches cationiques et anioniques qui a pu induire leur délaminage et causer ainsi une incompatibilité

entre la dernière couche à la surface de la fibre et l'AS. La différence de potentiel électrocinétique entre les solutions pourrait être l'origine de cette anomalie. En effet, Laufer et al. (Laufer et al., 2012) ont rapporté un phénomène de répulsion entre les sous-couches d'un traitement ignifuge LbL causé par une différence de  $\xi$ . La répulsion peut aussi éventuellement être liée à la différence de taille des particules de chitosane, de TPT et de  $\text{TiO}_2$  synthétisées (tableau 6.1).

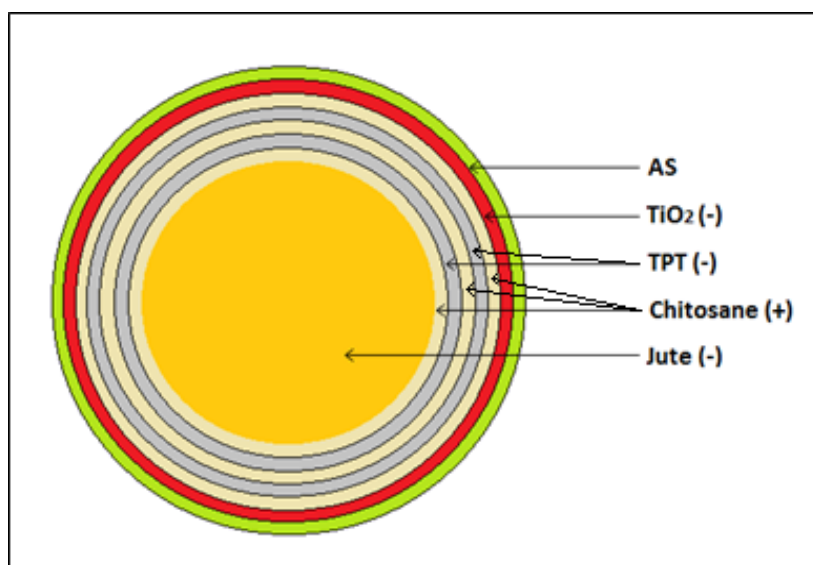


Figure 6.2 Vue schématique transversale virtuelle de la fibre de jute après un traitement combiné bicouche

Le procédé LbL nécessite une optimisation et un équilibrage du  $\xi$ , qui est directement lié au pH. Son réajustement permettra d'obtenir des solutions avec le même potentiel. La solution de  $\text{TiO}_2$  peut être considérée comme le composant avec la charge la moins élevée avec un  $\xi$  proche de 0 mV. Étant donné que son pH est très basique pour une fibre naturelle, il ne peut pas être augmenté. Et sachant que sa neutralisation a induit une détérioration de la force de rupture du non-tissé, il ne peut non plus être diminué. Il faudrait donc ajuster les potentiels du chitosane et du TPT à celui de  $\text{TiO}_2$ .

Cependant, ce procédé possède d'autres désavantages qui le rendent non applicable industriellement même si l'épaisseur du non-tissé est restée invariable après traitement. Ceci dû à sa complexité, au temps élevé pour solubiliser le chitosane et à la durée du traitement (efficacité seulement à partir de 15 couches). Il n'est donc pas exploré de façon plus approfondie.

### 6.3 Traitement combiné conventionnel

#### 6.3.1 Principe

Dans cette partie, un retardateur au feu commercial l'AFLAMMIT® KWB a été évalué pour une utilisation combinée avec le traitement hydrophobe au  $\text{TiO}_2$ . C'est une substance visqueuse à base d'azote et de phosphore et partiellement soluble à l'ÉthOH. Après une recherche dans la littérature, sa formule chimique a pu être identifiée (Yasin et al., 2016); il s'agit du méthylol propionamide diméthyl-phosphonic (MDPA) dont la formule développée est présentée dans la figure 6.3.

Le MDPA est un agent ignifuge qui agit en phase condensée de la combustion et favorise la formation du char (Xialing Wu et Yang, 2008). La synergie offerte par le phosphore et l'azote conduit à l'augmentation de la vitesse de formation de résidu carboné. Il intervient à des températures élevées et génère des substances volatiles aromatiques, tels que les benzènes et les phénols (Horrocks, 1996).

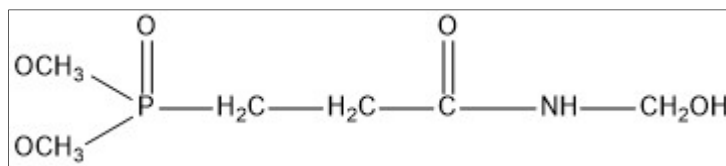


Figure 6.3 Formule chimique du MDPA

### 6.3.2 Mode opératoire

La mise en œuvre du traitement combiné a été réalisée selon 3 procédés; le procédé A, présenté dans la figure 6.4, inclut une étape d'immersion dans une solution à 25% de volume (25% V) de MDPA préparée à l'ÉthOH avant le traitement hydrophobe au TiO<sub>2</sub> sans ajout de PEG. Dans le procédé B (figure 6.5), les traitements ignifuge et hydrophobe sont réalisés en une seule étape, le MDPA (25% V) est ajouté directement à la solution de TiO<sub>2</sub>, tel que indiqué dans la figure 7.4. Le troisième procédé est une variante du procédé A (figure 6.6): la seule différence se réside dans la préparation de la solution de MDPA. Cette dernière contient du TiO<sub>2</sub>.

La solution de TiO<sub>2</sub> a été préparée par voie sol-gel en une seule étape sans ajout de PEG. Le traitement hydrophobe proprement dit a été réalisé à 22,5 mM en AS. La concentration de MDPA a été choisie selon les données fournies par le fournisseur. Tous les traitements ont été appliqués par foulardage et la température de séchage a été fixée à 120°C après un traitement au MDPA et 100°C dans les autres cas.

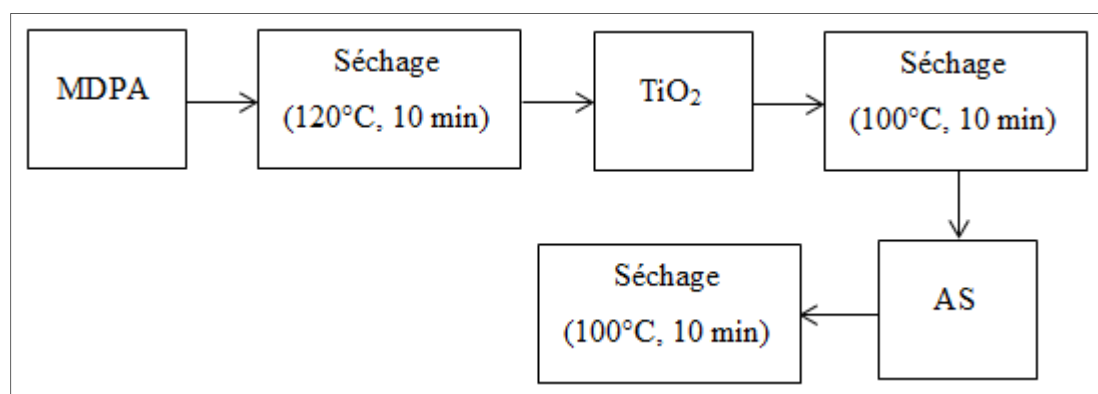


Figure 6.4 Procédé A

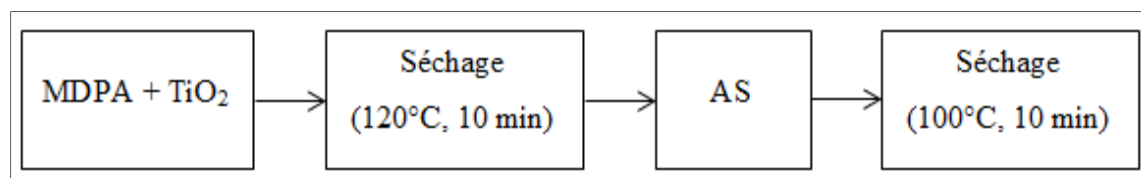


Figure 6.5 Procédé B

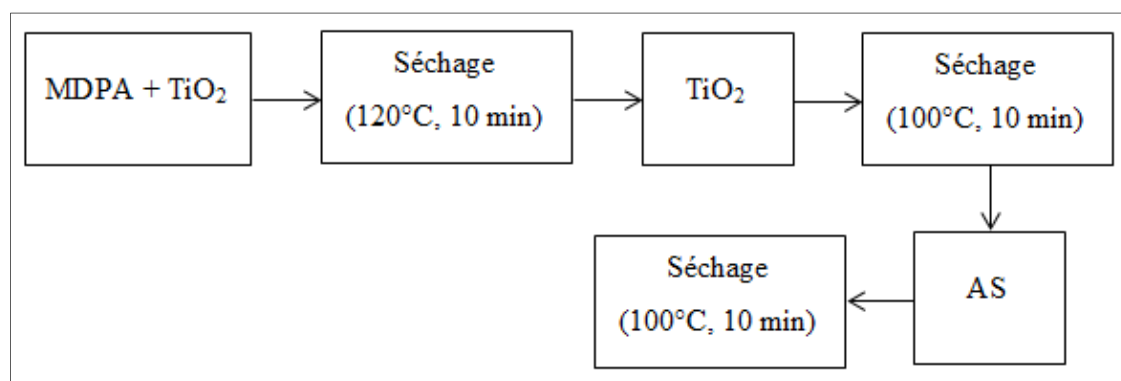


Figure 6.6 Procédé C

### 6.3.3 Résultats

Après le traitement par le procédé A, le non-tissé a gardé son hydrophilicité. Ceci a été causé par une incompatibilité entre l'agent ignifuge et le  $\text{TiO}_2$ . En effet, le MDPA est une molécule mono-réactive qui ne peut pas réagir avec deux composants à la fois.

Dans le cas du procédé B, un problème de compatibilité est survenu dans la solution mixte  $\text{TiO}_2$ /MDPA qui est devenue très coagulante et visqueuse. Étant donné que la concentration du MDPA était à son minimum, il s'avérait nécessaire de réduire la concentration de  $\text{TiO}_2$  dans la solution, qui est initialement fixée à 16%. Le tableau 6.2 donne l'état de la solution  $\text{TiO}_2$ /MDPA à différents volumes de  $\text{TiO}_2$ . Il indique que la solution maintient sa fluidité jusqu'à 12% du  $\text{TiO}_2$ . Au-delà de cette concentration, la solution devient visqueuse.

Tableau 6.2 État de la solution TiO<sub>2</sub>/MDPA à différentes concentrations en TiO<sub>2</sub>

Concentration de TiO <sub>2</sub> (%)	État de la solution de TiO <sub>2</sub> /MDPA
16	Visqueuse
14	Visqueuse
12	Partiellement visqueuse
10	Fluide
8	
6	
4	
2	
1	

Le traitement selon le procédé B avec une concentration de 10% de TiO<sub>2</sub> dans la solution de TiO<sub>2</sub>/MDPA a rendu le non-tissé de jute légèrement hydrophobe avec un TR ne dépassant pas 7 min. Le même résultat a été obtenu par des concentrations plus faibles de TiO<sub>2</sub> dans le TiO<sub>2</sub>/MDPA. Ce problème est probablement lié à la faible affinité du TiO<sub>2</sub>/MDPA pour l'AS. La stratégie du procédé B a été abandonnée. Le procédé C a été mis en œuvre en doublant la concentration en AS (45 mM).

L'effet de la concentration en TiO<sub>2</sub> sur l'épaisseur a été étudié. Les résultats sont présentés dans la figure 6.7. Ils montrent que seul l'échantillon traité avec la solution de 1% du TiO<sub>2</sub> a subi une augmentation d'épaisseur. Pour une concentration de 2 et 4 %, le traitement au TiO<sub>2</sub>/MDPA augmente l'épaisseur du non-tissé, mais celle-ci est réduite lors du foulardage avec la solution hydrophobe. Pour les concentrations en TiO<sub>2</sub> de 6% et plus, l'épaisseur diminue à toutes les étapes. Ceci peut être attribué à la réduction de la quantité d'eau initialement contenu dans le MDPA.



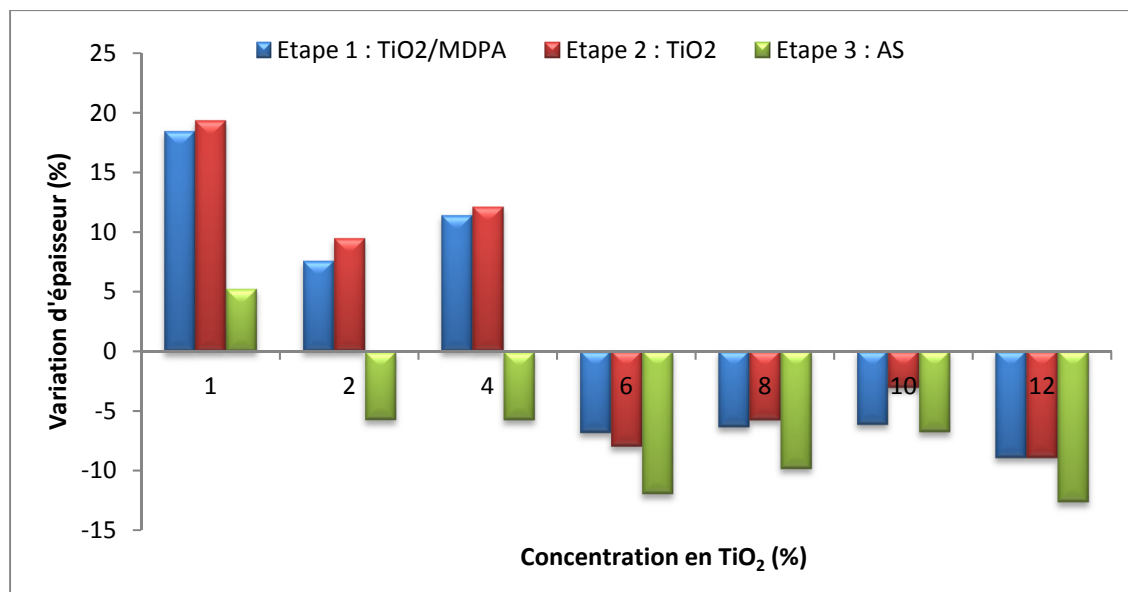


Figure 6.7 Effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  contenu dans la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  sur l'épaisseur du non-tissé suite au traitement selon le procédé C

La mouillabilité du non-tissé après le traitement a été évaluée. Les résultats présentés dans les figures 6.8 et 6.9 montrent que la variation de la concentration en  $\text{TiO}_2$  de la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  influe surtout sur le TR. Une concentration de 1% en  $\text{TiO}_2$  a donné le WCA le moins élevé à  $120^\circ$ ; il augmente ensuite à  $130^\circ$  et puis forme ensuite un plateau. Quant au TR, il présente une allure croissante jusqu'à 6% en  $\text{TiO}_2$  où il atteint une valeur de 81 min, puis il chute pour atteindre 54 min à 10% de  $\text{TiO}_2$ . Ce traitement a rendu le non-tissé moyennement hydrophobe par comparaison au traitement  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ ; le TR a été réduit d'environ 71% tandis que le WCA a gardé le même niveau. Le choix de la concentration en  $\text{TiO}_2$  pour la suite de l'étude est donc fixé à 4 et à 6%, les valeurs qui ont donné le meilleur TR.

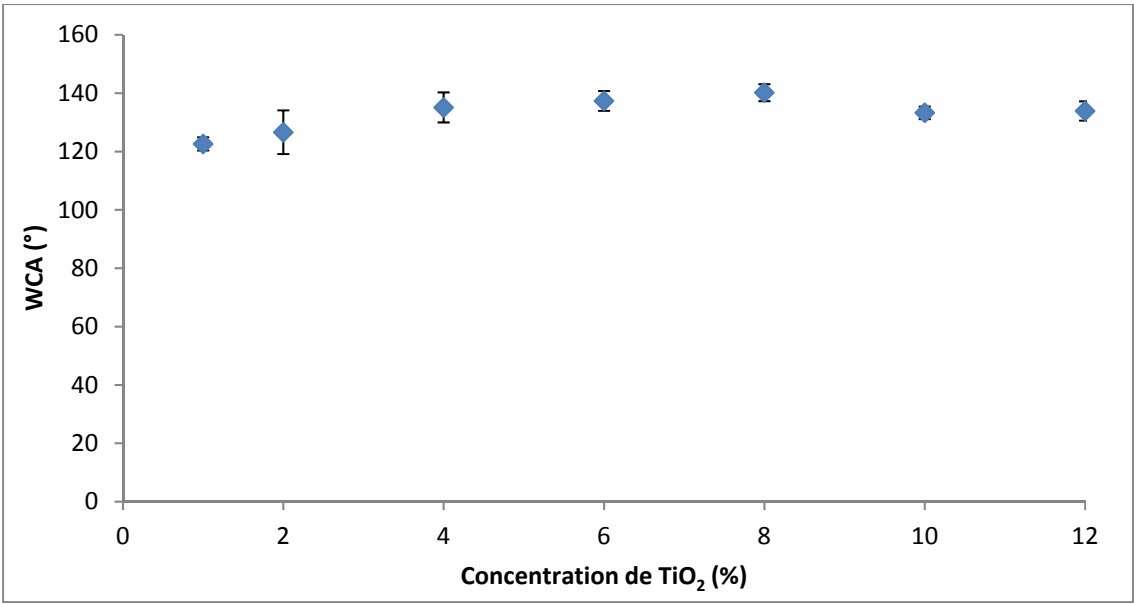


Figure 6.8 Effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  contenu dans la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  sur le WCA du non-tissé suite au traitement selon le procédé C

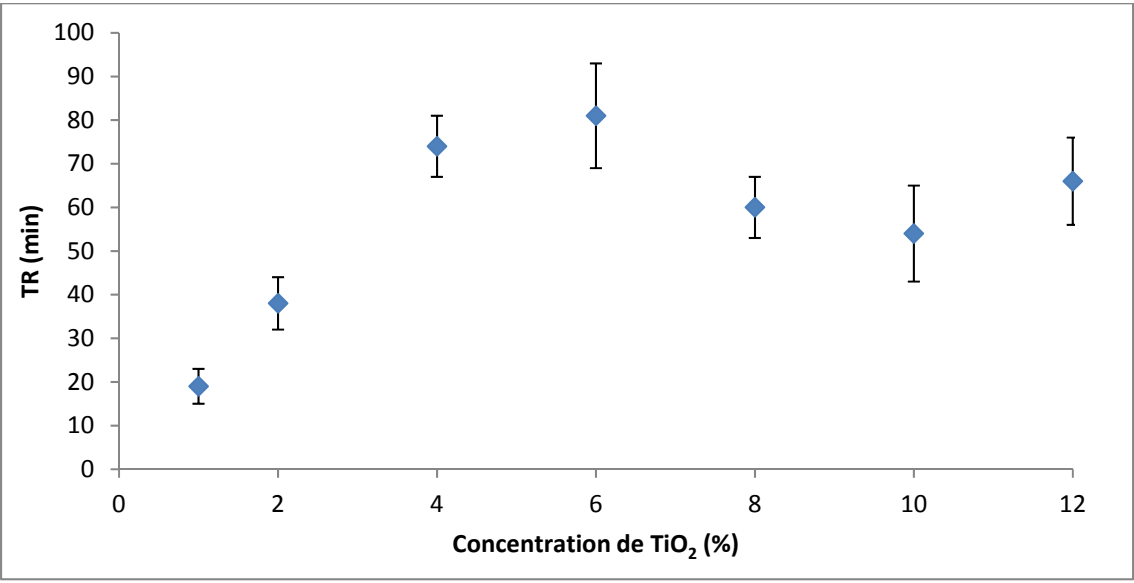


Figure 6.9 Effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  contenu dans la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  sur le TR du non-tissé suite au traitement selon le procédé C

Les échantillons traités à 4 et 6 % de  $\text{TiO}_2$  dans la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  ont ensuite été soumis au test d'flammabilité verticale. Le résultat donné dans le tableau 6.3. indique la propriété retardatrice au feu des échantillons traités a été améliorée par comparaison au non-

tissé vierge. La LC a passé de 305 à 128 mm pour le spécimen traité à 4%, avec un FP quasiment nul. Au niveau du non-tissé traité à 6% du  $\text{TiO}_2$ , les performances ont été améliorées par rapport au non-tissé vierge mais les résultats ne sont pas aussi bons qu'à 4%. Il est à noter que les deux spécimens soumis au test au feu n'ont pas réagi de manière similaire; l'un d'eux était totalement carbonisé par la flamme tandis que l'autre s'était dégradé jusqu'à 123 mm de sa longueur (figure 6.10-c). Ceci peut éventuellement être dû à une variabilité dans le traitement ignifuge appliqué.

Tableau 6.3 Résultats du test au feu pour les non-tissés traités à 4 et 6% de  $\text{TiO}_2$

Échantillon	LC (mm)	FP (s)
Non traité	305	19,2
Traité (4% de $\text{TiO}_2$ )	128	0
Traité (6% de $\text{TiO}_2$ )	214	10,2

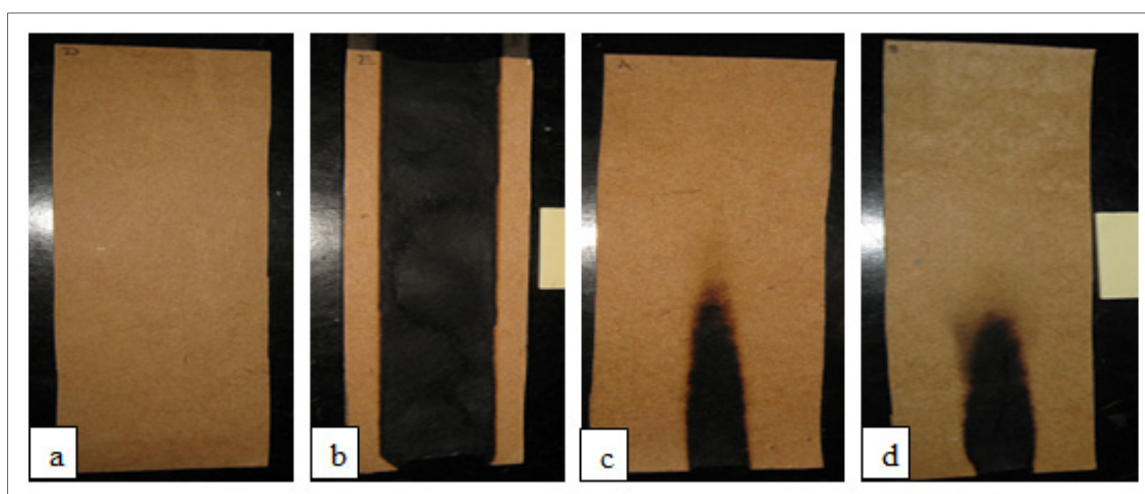


Figure 6.10 Résultats du test d'inflammabilité verticale : a) spécimen avant le test, b et c) spécimen traité à 6% de  $\text{TiO}_2$  après le test et d) spécimen traité à 4% de  $\text{TiO}_2$  après le test

Étant donné que le traitement à 6% de  $\text{TiO}_2$  n'était pas reproductible et que son efficacité a été mise en cause, celui à 4% a été sélectionné pour la suite des travaux.

L'impact du traitement combiné avec 4% de  $\text{TiO}_2$  dans la solution de  $\text{TiO}_2/\text{MDPA}$  sur les performances mécaniques du non-tissé a été évalué par un essai de traction. Les résultats présentés dans la figure 6.11 donnent les valeurs de la force de rupture spécifique mesurées sur des spécimens traités et non traités. Il indique le traitement combiné a dégradé mécaniquement le jute et a causé une perte d'environ 53% de sa résistance. Ce résultat paraît contradictoire avec ce qui a été rapporté par Yasin et al (Yasin et al., 2016). Du tissu de coton avait conservé sa force de rupture après traitement au MDPA et triméthylol mélamine, que ce soit en sens chaîne ou trame. Une telle différence est attribuée à la solubilité de l'agent ignifuge. Ce dernier est supposé être dilué en solution aqueuse et non organique. Des propriétés ont probablement changé lorsqu'il a été mélangé avec l'ÉthOH et le  $\text{TiO}_2$ .

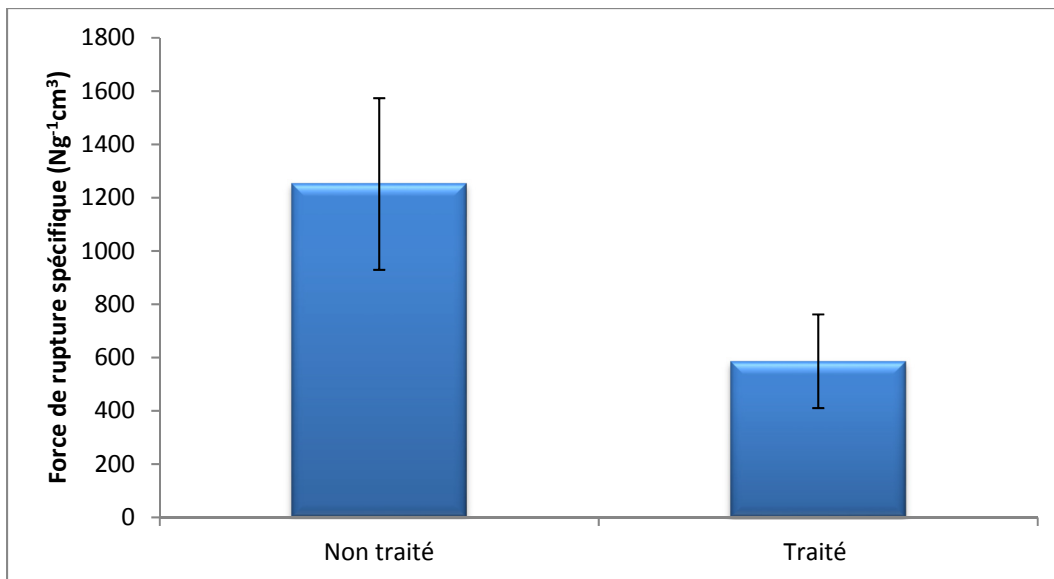


Figure 6.11 Effet du traitement combiné sur la résistance en traction du non-tissé

La morphologie du non-tissé après le traitement combiné a été aussi évaluée par MEB et est comparée à celle du non-tissé non-traité. Le résultat présenté dans la figure 6.12 indique la formation d'un dépôt hétérogène et d'épaisseur variable autour de la fibre traitée. Il montre aussi l'existence des fissures dans les zones épaisses du revêtement et des particules réparties non uniformément sur la surface de la fibre. Il serait donc nécessaire d'inclure une étape de

rinçage à l'ÉthOH suite au traitement à l'AS du procédé C, pour enlever les particules non fixées.

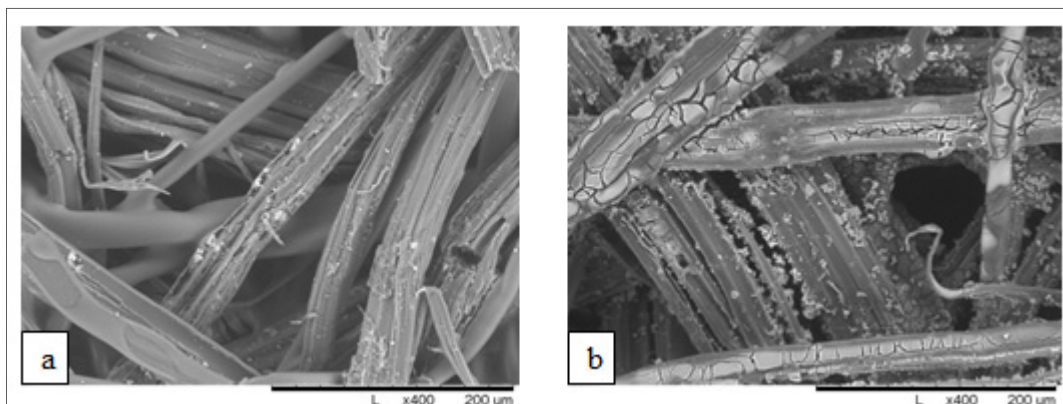


Figure 6.12 Morphologie du non-tissé : a) avant traitement et b) après traitement

L'ajout du 4% en concentration en  $\text{TiO}_2$  dans la solution ignifuge a amélioré sa compatibilité avec la couche du  $\text{TiO}_2$ , qui s'est traduit par une augmentation de l'hydrophobicité suite au traitement à l'AS. Le  $\text{TiO}_2$  est composé des particules bi-réactives qui sont capables de réagir avec deux composants à la fois. En les incorporant dans la solution du MDPA, une nouvelle entité chimique se forme et qui pourrait avoir la structure suivante (figure 6.13).

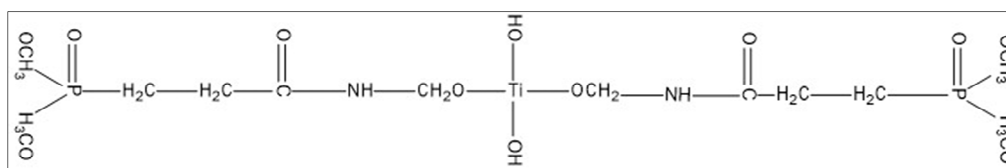


Figure 6.13 Structure possible du nouveau composant synthétisé en mélangeant de  $\text{TiO}_2$  avec le MDPA

Selon un mécanisme proposé, le complexe formé à partir de la solution  $\text{TiO}_2$ /MDPA se lie chimiquement à la surface du jute, par l'intermédiaire de la cellulose, via le groupement réactif fourni par le  $\text{TiO}_2$  (figure 6.14). Il réagit ensuite avec les particules de  $\text{TiO}_2$  au moyen de son deuxième groupement hydroxyle. La fixation de l'acide gras sur le revêtement au  $\text{TiO}_2$  s'effectue au moyen de son groupement carboxylique.



## CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif de développer des traitements de surface permettant d'améliorer la compatibilité des fibres de jute recyclé avec les matrices polymériques pour application dans le bâtiment. À cause de son origine végétale, le matériau est hydrophile et non ignifuge, ce qui limitait son utilisation comme renfort avec des matrices polymériques. Différents traitements de surface ont été donc développés pour améliorer sa durabilité et sa compatibilité avec la matrice.

La fibre de jute recyclée a été utilisée pour la fabrication de structures textiles à l'aide une ligne pilote de non-tissés par voie sèche. La mise en forme des non-tissés formés de 85% de jute et 15% de fibre coPET-PET a inclus l'utilisation de deux modes de thermoliage. Un thermoliage discontinu a été réalisé à l'aide d'une presse chauffante. Un mode continu a été appliqué en utilisant un laminoir à deux rouleaux. Le non-tissé thermolié avait donné une masse surfacique comprise entre 160 et 240 g/m<sup>2</sup> et une épaisseur moyenne de 0,65 mm.

L'efficacité de traitements hydrophobes aux acides gras, appliqués directement au non-tissé de jute, a été évaluée en termes du TR (temps à partir duquel une goutte d'eau change de forme) et de WCA (angle de contact formé par une goutte d'eau déposé sur le textile). Des plans d'expériences ont été développés pour identifier les paramètres permettant d'obtenir un degré d'hydrophobicité le plus élevé. La nature du solvant et la durée du traitement ne semblent pas influencer la sur mouillabilité du non-tissé après traitement. Pour le non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux, l'AS à 40 mM de concentration a donné le meilleur degré d'hydrophobicité comparé à l'AP, avec un TR de 25 min et un WCA de 128°. L'hydrophobicité a été améliorée d'environ 80 fois par rapport au non-tissé vierge mais elle est restée inférieure à celle du non-tissé synthétique de la référence. En ce qui concerne le non-tissé thermolié à la presse chauffante, il est devenu plus hydrophobe que le non-tissé thermolié au laminoir à deux rouleaux, mais reste aussi au-dessous de la référence. Par ailleurs, la simulation du comportement du non-tissé avec les acides gras a montré qu'il était

impossible d'atteindre le niveau d'hydrophobicité du non-tissé synthétique en termes de TR, quelle que soit la concentration de l'acide gras et la durée de son application.

La création d'une rugosité sur la surface des fibres du non-tissé, par l'immobilisation de particules de ZnO via un liant synthétique, a généré un problème de gonflement du jute. La répartition des particules fixées était non uniforme autour de la fibre de jute. L'application d'un traitement hydrothermal au ZnO a seulement augmenté l'épaisseur du non-tissé sans que la surface de la fibre ne devienne rugueuse. L'utilisation d'une solution aqueuse a aussi changé la contexture du non-tissé. Le procédé sonochimique appliqué au moyen d'un bain aux ultrasons qui a créé un revêtement homogène de nanofleurs de ZnO. L'épaisseur du non-tissé n'a que légèrement augmenté grâce à la réduction du volume d'eau de la solution de croissance. Ce traitement reste néanmoins lent à mettre en œuvre. La substitution du bain aux ultrasons par un sonificateur de haute intensité a permis de réduire la durée du traitement, mais il a induit une augmentation importante de l'épaisseur du non-tissé.

L'application de ZnO par traitement hydrothermal directement sur les fibres du jute a permis de créer un revêtement uniforme de ZnO. Selon les résultats obtenus par MEB et DRX, le ZnO se présente sous forme de nanotiges hexagonales ayant une structure pyramidale tronquée. Suite au traitement à l'AS, la fibre de jute est devenue superhydrophobe avec un WCA moyen de  $148^\circ$ . La stabilité thermique de la fibre traitée au ZnO a été améliorée tandis que ses performances mécaniques se sont dégradées d'environ 32% par rapport à la fibre non traitée. Les paramètres géométriques des nanotiges de ZnO greffées sur la surface du jute ont été déterminés à l'aide d'un modèle basé sur les données fournies par le MEB, le MCBL et la TGA. Selon ce modèle, les nanotiges de ZnO ont une longueur approximative de  $2,5\ \mu\text{m}$ , une largeur de côté au sommet de 77 nm et une largeur de côté à la base de 249 nm. La densité du revêtement de nanotiges de ZnO greffées sur la surface de la fibre de jute est estimée à  $6,5\ \text{nanotiges}/\mu\text{m}^2$ .

Le revêtement du non-tissé par les particules de  $\text{TiO}_2$ , synthétisées par voie sol-gel à une étape a augmenté son affinité pour les acides gras. Son hydrophobicité est devenue comparable à celle du non-tissé synthétique de référence, surtout avec l'utilisation de l'AS



comme agent hydrophobe. Le non-tissé de jute traité au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  a conservé sa stabilité thermique et a offert une bonne résistance aux conditions thermiques de fabrication du composite à matrice polymérique et en gardant des performances hydrophobes jusqu'à 20 jours après traitement. En revanche, la tenue au feu du non-tissé hydrophobe n'a pas été améliorée, même avec l'ajout des charges ignifuges de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Les travaux ont montré que la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées par voie sol-gel à deux étapes influe sur la qualité du revêtement. En effet, les non-tissés enduits de nanoparticules de 183 et 837 nm de diamètre ont présenté des microfissures dont la largeur de l'ouverture augmente avec la taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . L'analyse DRX a montré que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées sont amorphes et ont une structure d'anatase. Le non-tissé est devenu superhydrophile suite au prétraitement au  $\text{TiO}_2$  puis il a changé de comportement après l'imprégnation par l'acide gras: il est devenu hydrophobe même à faible concentration d'AS et d'AP. Un traitement à 30 mM en acide gras a donné un TR moyen de 140 min et n'a pas affecté les performances mécaniques du non-tissé traité.

Le traitement hydrophobe n'a pas altéré les propriétés thermiques des non-tissés traités au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$  par voie sol-gel à 2 étapes. Par ailleurs, l'étude du vieillissement thermique a révélé que le traitement hydrophobe perd approximativement 75% de son efficacité après 166 h d'exposition à  $140^\circ\text{C}$ . Le mécanisme de dégradation s'effectue par clivage successif de la longue chaîne aliphatique de l'acide gras. En ce qui concerne le vieillissement aux UV, le non-tissé perd progressivement son hydrophobicité et devient complètement hydrophile après 144 h d'irradiation sous une intensité de 0,68 ou 1  $\text{W}/\text{m}^2$ .

La dernière partie du travail a été consacrée au développement d'un traitement combiné permettant de rendre le non-tissé du jute à la fois hydrophobe et ignifuge. Une formulation ignifuge à base de chitosane et de TPT a été développée et appliquée par procédé LbL, suivi par le traitement hydrophobe au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ . Le non-tissé traité est resté hydrophile avec un TR de quelques minutes. Cette défaillance a été attribuée à une mauvaise compatibilité entre les sous-couches causée par une différence du potentiel zêta et de la taille des particules entre les

différents composants. Par ailleurs l'utilisation d'un agent retardateur au feu commercial a permis de rendre le non-tissé ignifuge et moyennement hydrophobe. Cette étude aussi a montré que l'incorporation de 4% de  $\text{TiO}_2$  dans la solution ignifuge permet d'améliorer sa compatibilité avec le traitement hydrophobe. Néanmoins, ce traitement a réduit de moitié la force de rupture spécifique du non-tissé traité comparé à celui non-traité.

Ce travail a permis le développement de plusieurs traitements permettant de rendre la fibre de jute hydrophobe et/ou ignifuge dans le but de permettre son application comme renfort dans de composite à matrice polymérique. En particulier, le traitement au  $\text{TiO}_2/\text{AS}$ , appliqué directement par foulardage, semble réalisable industriellement. C'est un traitement rapide à mettre en œuvre, peu coûteux et efficace. En plus, il ne requiert pas l'utilisation de produits toxiques ou nuisibles pour l'environnement. Ceci permet de conserver l'aspect vert du produit fabriqué.

Selon les exigences des applications, les autres traitements développés peuvent également être utilisés, par exemple s'il n'y a pas d'exigences pour la préservation de l'épaisseur de la structure textile à l'issue du traitement.

Des travaux futurs pourront être menés afin de vérifier la compatibilité des non-tissés de jute traités avec les matrices polymériques. Un protocole d'imprégnation de l'armature naturelle devra également être développé. Finalement, la caractérisation du composite produit avec les renforts non-tissés permettra d'évaluer l'effet du traitement de surface sur les performances du produit final.

## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aladpoosh, R., et M. Montazer. 2015. « The role of cellulosic chains of cotton in biosynthesis of ZnO nanorods producing multifunctional properties: Mechanism, characterizations and features ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 126, p. 122-129.
- Alghunaim, Abdullah, Suchata Kirdponpattara et Bi-min Zhang Newby. 2016. « Techniques for determining contact angle and wettability of powders ». *Powder Technology*, vol. 287, p. 201-215.
- Alongi, Jenny, Riccardo Andrea Carletto, Alessandro Di Blasio, Fabio Cuttica, Federico Carosio, Francesca Bosco et Giulio Malucelli. 2013. « Intrinsic intumescent-like flame retardant properties of DNA-treated cotton fabrics ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 96, n° 1, p. 296-304.
- Alongi, Jenny, Mihaela Ciobanu et Giulio Malucelli. 2012. « Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, n° 3, p. 2093-2099.
- Alvarez, V. A., et A. Vázquez. 2004. « Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 84, n° 1, p. 13-21.
- Aravind, Dasari, Yu Zhong-Zhen, Mai Yiu-Wing et Liu Songlin. 2007. « Flame retardancy of highly filled polyamide 6/clay nanocomposites ». *Nanotechnology*, vol. 18, n° 44, p. 445602.
- Assarar, M., D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne et R. Ayad. 2011. « Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres ». *Materials & Design*, vol. 32, n° 2, p. 788-795.
- Athauda, Thushara J., Parameswar Hari et Ruya R. Ozer. 2013. « Tuning Physical and Optical Properties of ZnO Nanowire Arrays Grown on Cotton Fibers ». *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n° 13, p. 6237-6246.
- Azwa, Z. N., B. F. Yousif, A. C. Manalo et W. Karunasena. 2013. « A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres ». *Materials & Design*, vol. 47, p. 424-442.
- Becheri, Alessio, Maximilian Dürr, Pierandrea Lo Nostro et Piero Baglioni. 2008. « Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers ». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, n° 4, p. 679-689.

- Beg, M. D. H., et K. L. Pickering. 2008. « Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 10, p. 1939-1946.
- Beg, Mohammad Dalour Hossen. 2007. « The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites ». Doctoral. Hamilton, New Zealand, University of Waikato. < <http://hdl.handle.net/10289/2553> >.
- Bhushan, Bharat, et Othmar Marti (573-614). 2004. *Nanotribology and Nanomechanics*.
- Bico, J., C. Marzolin et D. Quéré. 1999. « Pearl drops ». *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 47, n° 6, p. 743.
- Bledzki, A. K., et J. Gassan. 1999. « Composites reinforced with cellulose based fibres ». *Progress in Polymer Science*, vol. 24, n° 2, p. 221-274.
- Bourbigot, Serge, Michel Le Bras, Sophie Duquesne et Maryline Rochery. 2004. « Recent Advances for Intumescent Polymers ». *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, n° 6, p. 499-511.
- Caenn, Ryen, H. C. H. Darley et George R. Gray. 2011. « Chapter 10 - Completion, Reservoir Drilling, Workover, and Packer Fluids\* ». In *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids (Sixth Edition)*. p. 477-533. Boston: Gulf Professional Publishing. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012383858200010X> >.
- Cai, Guipeng, Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Xusheng Du, Shaocong Dai, Yiu-Wing Mai et Jiyang Wang. 2010. « Fire response of polyamide 6 with layered and fibrillar nanofillers ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, n° 5, p. 845-851.
- Camino, G., L. Costa et M. P. Luda di Cortemiglia. 1991. « Overview of fire retardant mechanisms ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 33, n° 2, p. 131-154.
- Camino, Giovanni. 1998. « Flame retardants: intumescent systems ». In *Plastics Additives: An A-Z reference*, sous la dir. de Pritchard, Geoffrey. Camino1998. p. 297-306. Dordrecht: Springer Netherlands. < [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6\\_33](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_33) >.
- Cao, Xinwang, Bin Ding, Jianyong Yu et Salem S. Al-Deyab. 2012. « Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, n° 2, p. 1075-1080.
- Cassie, A. B. D., et S. Baxter. 1944. « Wettability of porous surfaces ». *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, n° 0, p. 546-551.

- Celina, Mathew C. 2013. « Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n° 12, p. 2419-2429.
- Cha, S. N., B. G. Song, J. E. Jang, J. E. Jung, I. T. Han, J. H. Ha, J. P. Hong, D. J. Kang et J. M. Kim. 2008. « Controlled growth of vertically aligned ZnO nanowires with different crystal orientation of the ZnO seed layer ». *Nanotechnology*, vol. 19, n° 23, p. 235601.
- Chang, Shun-Hsien, Hong-Ting Victor Lin, Guan-James Wu et Guo Jane Tsai. 2015. « pH Effects on solubility, zeta potential, and correlation between antibacterial activity and molecular weight of chitosan ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, p. 74-81.
- Chao-Hua, Xue, Jia Shun-Tian, Chen Hong-Zheng et Wang Mang. 2008. « Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO<sub>2</sub> and surface hydrophobization ». *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, n° 3, p. 035001.
- Chen, Hongyan, Menghe Miao et Xin Ding. 2009. « Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n° 12, p. 2013-2019.
- Cheour, Khoulood, Mustapha Assarar, Daniel Scida, Rezak Ayad et Xiao-Lu Gong. 2016. « Effect of water ageing on the mechanical and damping properties of flax-fibre reinforced composite materials ». *Composite Structures*, vol. 152, p. 259-266.
- Clogston, Jeffrey D., et Anil K. Patri. 2011. « Zeta Potential Measurement ». In *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, sous la dir. de McNeil, E. Scott. Clogston2011. p. 63-70. Totowa, NJ: Humana Press. < [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1\\_6](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6) >.
- Cunha, Ana G., Carmen S. R. Freire, Armando J. D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto, Alessandro Gandini, Elina Orblin et Pedro Fardim. 2007. « Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 316, n° 2, p. 360-366.
- Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos, Vilma Conceição Costa Eduardo Henrique Martins Nunes, Antônio Claret Soares Sabioni, Massimo Gasparon et Wander Luiz Vasconcelos. 2011. « Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel ». *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, n° 10.
- Dasari, Aravind, Zhong-Zhen Yu, Gui-Peng Cai et Yiu-Wing Mai. 2013. « Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials ». *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 9, p. 1357-1387.

- Dhakal, H. N., Z. Y. Zhang et M. O. W. Richardson. 2007. « Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites ». *Composites Science and Technology*, vol. 67, n° 7–8, p. 1674-1683.
- Ding, H.-Z., et Z. D. Wang. 2007. « Time–temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions ». *Cellulose*, vol. 14, n° 3, p. 171-181.
- Dittenber, David B., et Hota V. S. GangaRao. 2012. « Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, n° 8, p. 1419-1429.
- Djaoued, Yahia, Subramanian Balaji et Normand Beaudoin. 2013. « Sol–gel synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> composite thin films for photochromic devices ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 65, n° 3, p. 374-383.
- Doakhan, S., M. Montazer, A. Rashidi, R. Moniri et M. B. Moghadam. 2013. « Influence of sericin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite on cotton fabric: Part 1. Enhanced antibacterial effect ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, n° 2, p. 737-748.
- Farbod, Mansoor, et Esmat Jafarpour. 2014. « Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties ». *Ceramics International*, vol. 40, n° 5, p. 6605-6610.
- Farouk, A., S. Sharaf et M. M. Abd El-Hady. 2013. « Preparation of multifunctional cationized cotton fabric based on TiO<sub>2</sub> nanomaterials ». *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 61, p. 230-237.
- Gaquere L, Lazko J, Landercy N, David R, Dangreau L, Khelifi S, Poutch F. 2013. « Amélioration des propriétés hydrophobes et ignifuges des isolants naturels à base de fibres de lin et de chanvre par traitement au plasma atmosphérique ». *Ecobat sciences & techniques*.
- García, M., J. Hidalgo, I. Garmendia et J. García-Jaca. 2009. « Wood–plastics composites with better fire retardancy and durability performance ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n° 11, p. 1772-1776.
- Genzer, Jan, et Kirill Efimenko. 2000. « Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers ». *Science*, vol. 290, n° 5499, p. 2130-2133.
- Gillen, Kenneth T., Robert Bernstein et Dora K. Derzon. 2005. « Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, n° 1, p. 57-67.

- Hamid, Mohd Rashid Yusof, Mohd Hafizuddin Ab Ghani et Sahrim Ahmad. 2012. « Effect of antioxidants and fire retardants as mineral fillers on the physical and mechanical properties of high loading hybrid biocomposites reinforced with rice husks and sawdust ». *Industrial Crops and Products*, vol. 40, p. 96-102.
- Hapuarachchi, Tharindu Dhanushka, Ton Peijs et Emiliano Bilotti. 2013. « Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems ». *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 24, n° 3, p. 331-338.
- Hassan, Mahmoud S. 2015. « Removal of reactive dyes from textile wastewater by immobilized chitosan upon grafted Jute fibers with acrylic acid by gamma irradiation ». *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 115, p. 55-61.
- Hebeish, A. A., M. M. Abdelhady et A. M. Youssef. 2013. « TiO<sub>2</sub> nanowire and TiO<sub>2</sub> nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, n° 2, p. 549-559.
- Hornsby, Peter R. 1996. « The application of hydrated mineral fillers as fire retardant and smoke suppressing additives for polymers ». *Macromolecular Symposia*, vol. 108, n° 1, p. 203-219.
- Horrocks, A. Richard. 1996. « Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 54, n° 2, p. 143-154.
- Veillez sélectionner un type de document autre que « Generic » afin de faire afficher la référence bibliographique.
- Jacques, Goupy. 1997. « Plans d'expériences ». *Techniques de l'ingénieur Qualité au laboratoire*, vol. base documentaire : TIB497DUO, n° ref. article : p230.
- Jayaraman, Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, D. Mangalaraj, Rajarathnam Dharmarajan, Seeram Ramakrishna et M. P Srinivasan. 2015. « Gold nanoparticle immobilization on ZnO nanorods via bi-functional monolayers: A facile method to tune interface properties ». *Surface Science*, vol. 641, p. 23-29.
- Jin, Chunde, Jingpeng Li, Shenjie Han, Jin Wang et Qingfeng Sun. 2014. « A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface ». *Applied Surface Science*, vol. 320, p. 322-327.
- Joseph, P. V., Marcelo S. Rabello, L. H. C. Mattoso, Kuruvilla Joseph et Sabu Thomas. 2002. « Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced

- polypropylene composites ». *Composites Science and Technology*, vol. 62, n° 10–11, p. 1357-1372.
- Kabir, M. M., H. Wang, K. T. Lau et F. Cardona. 2012. « Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview ». *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n° 7, p. 2883-2892.
- Kashiwagi, Takashi. 1994. « Polymer combustion and flammability—Role of the condensed phase ». *Symposium (International) on Combustion*, vol. 25, n° 1, p. 1423-1437.
- Kashiwagi, Takashi, Fangming Du, Jack F. Douglas, Karen I. Winey, Richard H. Harris et John R. Shields. 2005. « Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites ». *Nat Mater*, vol. 4, n° 12, p. 928-933.
- Khorsand Zak, A., W. H. abd Majid, H. Z. Wang, Ramin Yousefi, A. Moradi Golsheikh et Z. F. Ren. 2013. « Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures ». *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, n° 1, p. 395-400.
- Kissinger, H. E. 1957. « Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis ». *Analytical Chemistry*, vol. 29, n° 11, p. 1702-1706.
- Lai, Cheng-Ling, Hsing-Lu Huang, Jung-Hsiung Shen, Kuang-Kuo Wang et Dershin Gan. 2015. « The formation of anatase TiO<sub>2</sub> from TiO nanocrystals in sol–gel process ». *Ceramics International*, vol. 41, n° 3, Part B, p. 5041-5048.
- Lam, Y. L., C. W. Kan et C. W. M. Yuen. 2011. « Effect of zinc oxide on flame retardant finishing of plasma pre-treated cotton fabric ». *Cellulose*, vol. 18, n° 1, p. 151-165.
- Laoutid, F., L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta et Ph Dubois. 2009. « New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites ». *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, n° 3, p. 100-125.
- Laufer, Galina, Christopher Kirkland, Alexander B. Morgan et Jaime C. Grunlan. 2012. « Intumescent Multilayer Nanocoating, Made with Renewable Polyelectrolytes, for Flame-Retardant Cotton ». *Biomacromolecules*, vol. 13, n° 9, p. 2843-2848.
- Lautenberger, Chris, et Carlos Fernandez-Pello. 2009. « Generalized pyrolysis model for combustible solids ». *Fire Safety Journal*, vol. 44, n° 6, p. 819-839.
- Le Duigou, A., P. Davies et C. Baley. 2009. « Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, n° 7, p. 1151-1162.



- Le Saux, V., P. Y. Le Gac, Y. Marco et S. Calloch. 2014. « Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 99, p. 254-261.
- Leong, Sookwan, Amir Razmjou, Kun Wang, Karen Hapgood, Xiwang Zhang et Huanting Wang. 2014. « TiO<sub>2</sub> based photocatalytic membranes: A review ». *Journal of Membrane Science*, vol. 472, p. 167-184.
- Levchik, Sergei V., et Edward D. Weil. 2006. « A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants ». *Journal of Fire Sciences*, vol. 24, n° 5, p. 345-364.
- Li, Xinhang, Huiyu Chen, Wentao Wang, Yaqing Liu et Peihua Zhao. 2015. « Synthesis of a formaldehyde-free phosphorus–nitrogen flame retardant with multiple reactive groups and its application in cotton fabrics ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, p. 193-202.
- Li, Zhengxiong, Yanjun Xing et Jinjin Dai. 2008. « Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates ». *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 7, p. 2131-2135.
- Lincoln&York. 2016. « Recycling jute: what happens to our coffee sacks ? ». < <http://lincolnandyork.com/coffee-news/the-coffee-sack-journey-recycling-our-jute/> >.
- Liu, Ruirui, Aixue Dong, Xuerong Fan, Qiang Wang, Yuanyuan Yu et Artur Cavaco-Paulo. 2015. « HRP-mediated polyacrylamide graft modification of raw jute fabric ». *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 116, p. 29-38.
- Liu, Songyang, et Huaming Yang. 2014. « Stearic acid hybridizing coal–series kaolin composite phase change material for thermal energy storage ». *Applied Clay Science*, vol. 101, p. 277-281.
- Lu, Shui-Yu, et Ian Hamerton. 2002. « Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers ». *Progress in Polymer Science*, vol. 27, n° 8, p. 1661-1712.
- Ma, Fengcang, Sai Chen, Ping Liu, Fang Geng, Wei Li, Xinkuan Liu, Daihua He et Deng Pan. 2016. « Improvement of  $\beta$ -TCP/PLLA biodegradable material by surface modification with stearic acid ». *Materials Science and Engineering: C*, vol. 62, p. 407-413.
- Macherauch, E. 1979. « Review of European Advances in Nondestructive XRD-Testing ». In *Nondestructive Evaluation of Materials*, sous la dir. de Burke, John J., et Volker Weiss. Macherauch 1979. p. 195-220. Boston, MA: Springer US. < [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-2952-7\\_9](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-2952-7_9) >.

- Manfredi, Liliana B., Exequiel S. Rodríguez, Maria Wladyka-Przybylak et Analía Vázquez. 2006. « Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n° 2, p. 255-261.
- Mao, Y. Z., S. Y. Ma, W. Q. Li, X. L. Xu, D. J. Gengzang, J. Luo et L. Cheng. 2014. « Synthesis of porous spherical ZnO nanoparticles and measurement of their gas-sensing property ». *Materials Letters*, vol. 134, p. 80-83.
- Marchand, David J., Zachary R. Dilworth, Robert J. Stauffer, Erik Hsiao, Jeong-Hoon Kim, Jung-Gu Kang et Seong H. Kim. 2013. « Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor ». *Surface and Coatings Technology*, vol. 234, p. 14-20.
- Marosfoi, B. B., S. Garas, B. Bodzay, F. Zubonyai et G. Marosi. 2008. « Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix ». *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° 6, p. 693-700.
- Matuana, Laurent M., Shan Jin et Nicole M. Stark. 2011. « Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 1, p. 97-106.
- Methacanon, P., U. Weerawatsophon, N. Sumransin, C. Prahsarn et D. T. Bergado. 2010. « Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, n° 4, p. 1090-1096.
- Myint, Myo Tay Zar, Gabor L. Hornyak et Joydeep Dutta. 2014. « One pot synthesis of opposing 'rose petal' and 'lotus leaf' superhydrophobic materials with zinc oxide nanorods ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 415, p. 32-38.
- Nayak, R. K., R. Padhye et S. Fergusson. 2012. « 11 - Identification of natural textile fibres A2 - Kozłowski, Ryszard M ». In *Handbook of Natural Fibres*. Vol. 1, p. 314-344. Woodhead Publishing. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696979500114> >.
- Ning, Yong, et Shaoyun Guo. 2000. « Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n° 14, p. 3119-3127.
- Nitze, William A. 2015. « Perspectives - Energy Policies in the United States and Europe: Divergence or Convergence ? ». < <http://www.europeaninstitute.org/index.php/167-european-affairs/ea-january-2013/1670-perspectives-energy-policies-in-the-united-states-and-europe-divergence-or-convergence> >.

- Pan, Chengyu, Li Shen, Songmin Shang et Yanjun Xing. 2012. « Preparation of superhydrophobic and UV blocking cotton fabric via sol-gel method and self-assembly ». *Applied Surface Science*, vol. 259, p. 110-117.
- Qian, Jianhua, Xiangyu Yin, Ning Wang, Lin Liu et Jinjuan Xing. 2012. « Preparation and tribological properties of stearic acid-modified hierarchical anatase TiO<sub>2</sub> microcrystals ». *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 7, p. 2778-2782.
- Ramé, E. 1997. « The Interpretation of Dynamic Contact Angles Measured by the Wilhelmy Plate Method ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 185, n° 1, p. 245-251.
- Ray, Dipa, et B. K. Sarkar. 2001. « Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, n° 7, p. 1013-1020.
- Richard, Edna, R. V. Lakshmi, S. T. Aruna et Bharathibai J. Basu. 2013. « A simple cost-effective and eco-friendly wet chemical process for the fabrication of superhydrophobic cotton fabrics ». *Applied Surface Science*, vol. 277, p. 302-309.
- Rosen, Meyer R. « 11.2.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM) ». In *Harry's Cosmeticology, Volume 3 (9th Edition)*. Chemical Publishing Company Inc. < <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X57A6/harrys-cosmeticology/scanning-electron-microscopy> >.
- Rowell, R. M. 2008. « 1 - Natural fibres: types and properties A2 - Pickering, Kim L ». In *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*. p. 3-66. Woodhead Publishing. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845692674500016> >.
- Sain, M., S. H. Park, F. Suhara et S. Law. 2004. « Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, n° 2, p. 363-367.
- Samanta, Kartick Kumar, Amish G. Joshi, Manjeet Jassal et Ashwini K. Agrawal. 2012. « Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure ». *Surface and Coatings Technology*, vol. 213, p. 65-76.
- Sanlisoy, A., et M. O. Carpinlioglu. 2017. « A review on plasma gasification for solid waste disposal ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 2, p. 1361-1365.
- Schellbach, Sara L., Sergio N. Monteiro et Jaroslaw W. Drelich. 2016. « A novel method for contact angle measurements on natural fibers ». *Materials Letters*, vol. 164, p. 599-604.

- Shen, Kelvin K., Saied Kochesfahani et Frédéric Jouffret. 2008. « Zinc borates as multifunctional polymer additives ». *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° 6, p. 469-474.
- Shi, Yanlong, Yongsheng Wang, Xiaojuan Feng, Guoren Yue et Wu Yang. 2012. « Fabrication of superhydrophobicity on cotton fabric by sol-gel ». *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 20, p. 8134-8138.
- Shirtcliffe, Neil J., Glen McHale, Shaun Atherton et Michael I. Newton. 2010. « An introduction to superhydrophobicity ». *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 161, n° 1-2, p. 124-138.
- Shubhra, Quazi T. H., A. K. M. M. Alam, Mubarak A. Khan, M. Saha, Dipti Saha et M. A. Gafur. 2010. « Study on the mechanical properties, environmental effect, degradation characteristics and ionizing radiation effect on silk reinforced polypropylene/natural rubber composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n° 11, p. 1587-1596.
- Sinha, E., et S. K. Rout. 2008. « Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute ». *Journal of Materials Science*, vol. 43, n° 8, p. 2590-2601.
- Soled, Stuart, William Wachter et Hyung Wo. 2010. « Use of zeta potential measurements in catalyst preparation ». In *Studies in Surface Science and Catalysis*, sous la dir. de E.M. Gaigneaux, M. Devillers S. Hermans P. A. Jacobs J. A. Martens, et P. Ruiz. Vol. Volume 175, p. 101-107. Elsevier. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299110750138> >.
- Song, Xiaoyan, Jin Zhai, Yilin Wang et Lei Jiang. 2006. « Self-assembly of amino-functionalized monolayers on silicon surfaces and preparation of superhydrophobic surfaces based on alkanolic acid dual layers and surface roughening ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, n° 1, p. 267-273.
- Stark, Nicole M., et Laurent M. Matuana. 2004. « Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, n° 1, p. 1-9.
- Stark, Nicole M., Robert H. White, Scott A. Mueller et Tim A. Osswald. 2010. « Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, n° 9, p. 1903-1910.
- Statista. 2016. « Global chemical fiber production from 2000 to 2015 ». < <https://www.statista.com/statistics/271651/global-production-of-the-chemical-fiber-industry/> >.

- Suardana, Ngakan Putu Gede, Min Seuck Ku et Jae Kyoo Lim. 2011. « Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites ». *Materials & Design*, vol. 32, n° 4, p. 1990-1999.
- Sudár, András, María J. López, Gergely Keledi, M. Carmen Vargas-García, Francisca Suárez-Estrella, Joaquín Moreno, Christoph Burgstaller et Béla Pukánszky. 2013. « Ecotoxicity and fungal deterioration of recycled polypropylene/wood composites: Effect of wood content and coupling ». *Chemosphere*, vol. 93, n° 2, p. 408-414.
- Sui, Xiaomeng, Yichun Liu, Changlu Shao, Yuxue Liu et Changshan Xu. 2006. « Structural and photoluminescent properties of ZnO hexagonal nanoprisms synthesized by microemulsion with polyvinyl pyrrolidone served as surfactant and passivant ». *Chemical Physics Letters*, vol. 424, n° 4-6, p. 340-344.
- Sunandan, Baruah, et Dutta Joydeep. 2009. « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures ». *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, n° 1, p. 013001.
- Tahan Latibari, Sara, Mohammad Mehrali, Mehdi Mehrali, Amalina Binti Muhammad Afifi, Teuku Meurah Indra Mahlia, Amir Reza Akhiani et Hendrik Simon Cornelis Metselaar. 2015. « Facile synthesis and thermal performances of stearic acid/titania core/shell nanocapsules by sol-gel method ». *Energy*, vol. 85, p. 635-644.
- Tan, Beihui, Bei Gao, Jiaxing Guo, Xiaoyan Guo et Mingce Long. 2013. « A comparison of TiO<sub>2</sub> coated self-cleaning cotton by the sols from peptizing and hydrothermal routes ». *Surface and Coatings Technology*, vol. 232, p. 26-32.
- Thakur, Kamini, Susheel Kalia, B. S. Kaith, Deepak Pathania, Amit Kumar, Pankaj Thakur, Chelsea E. Knittel, Caroline L. Schauer et Grazia Totaro. 2016. « The development of antibacterial and hydrophobic functionalities in natural fibers for fiber-reinforced composite materials ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 2, p. 1743-1752.
- Thomas, Martin George, Eldho Abraham, P. Jyotishkumar, Hanna J. Maria, Laly A. Pothan et Sabu Thomas. 2015. « Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization ». *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 81, p. 768-777.
- Tian, C. M., J. X. Xie, H. Z. Guo et J. Z. Xu. 2003. « The effect of metal ions on thermal oxidative degradation of cotton cellulose ammonium phosphate ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 73, n° 3, p. 827-834.
- Tsyganenko, Alexey A., et Peter P. Mardilovich. 1996. « Structure of alumina surfaces ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, n° 23, p. 4843-4852.

- Usui, Hiroyuki. 2009. « Surfactant concentration dependence of structure and photocatalytic properties of zinc oxide rods prepared using chemical synthesis in aqueous solutions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, n° 2, p. 667-674.
- Vázquez, A., V. A. Domínguez et J. M. Kenny. 1999. « Bagasse Fiber-Polypropylene Based Composites ». *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 12, n° 6, p. 477-497.
- Velasco, M. J., F. Rubio, J. Rubio et J. L. Oteo. 1999. « Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide. Study by FT-IR Spectroscopy ». *Spectroscopy Letters*, vol. 32, n° 2, p. 289-304.
- Walentowska, J., et R. M. Kozłowski. 2012. « 16 - Prevention of fungal growth in natural fibres ». In *Handbook of Natural Fibres*. Vol. 1, p. 532-549. Woodhead Publishing. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696979500163> >.
- Wambua, Paul, Jan Ivens et Ignaas Verpoest. 2003. « Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? ». *Composites Science and Technology*, vol. 63, n° 9, p. 1259-1264.
- Wang, Lingling, Xintong Zhang, Bing Li, Panpan Sun, Jikai Yang, Haiyang Xu et Yichun Liu. 2011. « Superhydrophobic and Ultraviolet-Blocking Cotton Textiles ». *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, n° 4, p. 1277-1281.
- Wang, Mingsong, Yiping Zhang, Yajun Zhou, Fengwu Yang, Eui Jung Kim, Sung Hong Hahn et Seung Gie Seong. 2013. « Rapid room-temperature synthesis of nanosheet-assembled ZnO mesocrystals with excellent photocatalytic activity ». *CrystEngComm*, vol. 15, n° 4, p. 754-763.
- Wang, Shuo, Xiaofeng Sui, Yingzhan Li, Jiawei Li, Hong Xu, Yi Zhong, Linping Zhang et Zhiping Mao. 2016. « Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with organosilicon functionalized cyclotriphosphazene ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, p. 22-28.
- Wang, W., M. Sain et P. A. Cooper. 2005. « Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, n° 3, p. 540-545.
- Wang, W., M. Sain et P. A. Cooper. 2006. « Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites ». *Composites Science and Technology*, vol. 66, n° 3-4, p. 379-386.
- Wang, Yan, Yiming He, Qinghua Lai et Maohong Fan. 2014. « Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material ». *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, n° 11, p. 2139-2177.

- Wenzel, R. N. 1949. « Surface roughness and contact angle ». *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 53, p. 1466.
- Wenzel, Robert N. 1936. « RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER ». *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, n° 8, p. 988-994.
- Wichman, Indrek S. 2003. « Material flammability, combustion, toxicity and fire hazard in transportation ». *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, n° 3, p. 247-299.
- Xialing Wu, et Charles Q. Yang. 2008. « Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part III — The Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite ». *Journal of Fire Sciences*, vol. 26, n° 4, p. 351-368.
- Xie, Yanjun, Callum A. S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz et Carsten Mai. 2010. « Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n° 7, p. 806-819.
- Xu, Renliang. 2008. « Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement ». *Particuology*, vol. 6, n° 2, p. 112-115.
- Yan, Y. Y., N. Gao et W. Barthlott. 2011. « Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces ». *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 169, n° 2, p. 80-105.
- Yao, Fei, Qinglin Wu, Yong Lei, Weihong Guo et Yanjun Xu. 2008. « Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 1, p. 90-98.
- Yasin, Sohail, Nemeshwaree Behary, Stephane Giraud et Anne Perwuelz. 2016. « In situ degradation of organophosphorus flame retardant on cellulosic fabric using advanced oxidation process: A study on degradation and characterization ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 126, p. 1-8.
- Young, Thomas. 1805. « An Essay on the Cohesion of Fluids ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, p. 65-87.
- Yousif, B. F., et H. Ku. 2012. « Suitability of using coir fiber/polymeric composite for the design of liquid storage tanks ». *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 36, p. 847-853.

- Zhang, Jing, Paul France, Arseni Radomyselskiy, Saswati Datta, Jiangang Zhao et William van Ooij. 2003. « Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, n° 6, p. 1473-1481.
- Zhang, Ming, Chengyu Wang, Shuliang Wang et Jian Li. 2013. « Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water–oil separation based on drop-coating route ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 97, n° 1, p. 59-64.
- Zhu, Jin, Fawn M. Uhl, Alexander B. Morgan et Charles A. Wilkie. 2001. « Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability ». *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 12, p. 4649-4654.
- Zhu, Quan, Qinwen Gao, Yuliang Guo, Charles Q. Yang et Li Shen. 2011. « Modified Silica Sol Coatings for Highly Hydrophobic Cotton and Polyester Fabrics Using a One-Step Procedure ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 10, p. 5881-5888.
- Zimniewska, Malgorzata, Maria Wladyka-Przybylak et Jerzy Mankowski. 2011. « Cellulosic Bast Fibers, Their Structure and Properties Suitable for Composite Applications ». In *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology*, sous la dir. de Kalia, Susheel, S. B. Kaith et Inderjeet Kaur. Zimniewska2011. p. 97-119. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. < [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7\\_4](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_4) >.



