

Nouveaux matériaux Bio-hybrides Silicone/Cellulose

Co-encadrants Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) - INSA de Lyon : Etienne Fleury (Pr) - etienne.fleury@insa-lyon.fr

Co-encadrants Laboratoire de chimie-physique des matériaux (LCPM) - Université Libanaise : Michel Nakhl (Pr) - mnakhl@ul.edu.lb; Roland EL HAGE (Professeur associé) - roland_hage85@hotmail.com ou roland_hag@ul.edu.lb

1 Résumé du projet

Dans un contexte général de valorisation de la biomasse et du développement de procédés co-responsables, le projet vise en la mise au point de nouveaux matériaux Bio-hybrides à base de cellulose et de silicone. La cellulose est une ressource dont l'origine est diverse et qui est exploitée notamment comme matériaux (tissus, papier...) ou comme additifs de renfort (nanocristaux, microfibrilles, fibres). Les silicones quant à eux présentent des propriétés multiples dont le caractère hydrophobe et la très bonne tenue au feu.

Ce projet propose de développer des nouveaux tissus cellulosiques hydrophobes présentant en surface une couche de silicone éventuellement sous forme alvéolaire. Le procédé pour obtenir ces structures consistera en un procédé d'enduction/imprégnation suivi d'une étape de couplage covalent entre le silicone et la surface cellulosique via une chimie classique ou via une chimie par rayonnement e-beam (procédé sans solvant). Les matériaux seront finement caractérisés par spectroscopie infra-Rouge, microscopie confocale Raman, MEB-EDX, RMN solide, XPS, DRX. L'énergie de surface et la tenue au feu de ces nouveaux matériaux (collaboration avec les Mines d'Alès) seront évaluées en fonction de la nature des silicones.

2 Projet détaillée

2.1 Contexte :

La cellulose est indéniablement le biopolymère le plus commun et le plus abondant sur terre puisque la biosphère en produit quelques 1.5×10^{12} tonnes par an. Utilisée dès le début de la marche de l'humanité vers le progrès, la cellulose est un marqueur de ce développement.¹ Dans nos sociétés modernes, elle couvre un large panel d'applications, comme le domaine de l'ameublement extérieur et intérieur, l'industrie du papier et du carton, le domaine du textile... Son utilisation croissante répond en outre à une demande sociétale de plus en plus prononcée pour l'utilisation de matières bio-sourcées.

Dans le domaine textile, la cellulose est bien évidemment présente dans l'habillement où les textiles coton, viscose... sont couramment utilisés. Son utilisation est d'autant plus valorisée que la surface des textiles est souvent traitée pour apporter de nouvelles fonctionnalités/propriétés ou/et un renforcement des propriétés déjà existantes.²

¹ Klemm, D., et al., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44, 3358-3393

² Sun, Di; Wang, Wei; Yu, Dan Preparation of fluorine-free water repellent finishing via thiol-ene click reaction on cotton fabrics Materials Letters 2016, 185, 514-518 ; Massaroni C., Saccomandi P., Schena E. Medical smart textiles based on fiber optic technology: an overview Journal of Functional Biomaterials (2015), 6(2), 204-221

De façon générale, on peut distinguer deux catégories de modifications de surfaces :

- Les **modifications temporaires** qui consistent en l'adsorption non-covalente d'une molécule ou macromolécule d'intérêt en surface de l'objet souvent via des procédés d'enduction ou de piégeage. L'avantage majeur de ces techniques réside dans leur facilité de mise en œuvre. Cependant, le caractère non-permanent des modifications peut, dans certaines conditions, induire une perte d'activité (ou de fonctionnalité) de surface au cours du temps ce qui en limite l'intérêt.³
- Les **modifications permanentes** qui correspondent au greffage covalent d'une molécule ou macromolécule d'intérêt à la surface de l'objet. Elles impliquent des réactions chimiques en milieu hétérogène et nécessitent souvent l'emploi de solvants et de réactifs toxiques. Des méthodes d'activation comme le plasma peuvent être utilisées et l'emploi de milieux aqueux est de plus en plus privilégié.⁴

L'extension des champs applicatifs des matériaux cellulosiques, notamment celui des textiles, reste un domaine de recherche important, avec un double défi : proposer de nouvelles fonctionnalités et définir des procédés qui respectent le principe d'un développement durable et éco-responsable.

2.2 Objectif

Dans ce contexte, le projet proposé vise le développement de nouveaux textiles techniques cellulosiques constitués d'une âme en coton et d'un revêtement hydrophobe. Ce revêtement pourra également présenter une structure alvéolaire macroporeuse. Les applications visées pour de tels matériaux concernent les structures murales, temporaires ou non présentant des propriétés anti-salissures et des propriétés anti-bruit. Ces applications nécessitent en outre que la tenue au feu de ces nouveaux matériaux soient conformes aux exigences des normes de l'habitat.

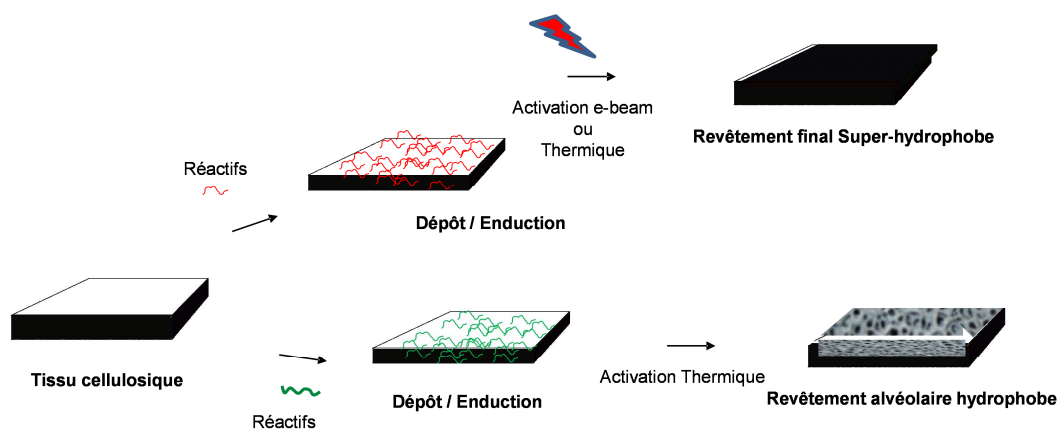


Figure n° 1 : Schéma simplifié d'obtention de tissus super hydrophobes, éventuellement alvéolaire.

2.3 Méthodologie

Pour atteindre cet objectif, deux approches seront testées.

³ Hatton F. L., Engström, J., Forsling J., Malmström E., Carlmark A. Biomimetic adsorption of zwitterionic-xyloglucan block copolymers to CNF: towards tailored superabsorbing cellulose materials RSC ADVANCES 2017, 7, 14947-14958

⁴ Chunxia W., Jingchun L., Yu R., Qingqing Z., Jiayi C., Tian Z., Zhenqian L., Dawei G., Zhipeng M., Limin J. Cotton fabric with plasma pretreatment and ZnO/Carboxymethyl chitosan composite finishing for durable UV resistance and antibacterial property Carbohydrate Polymers 2016, 138, 106-113

La première approche, qui servira de preuve de concept, utilisera un procédé classique d'enduction/imprégnation en milieu solvant par la technique de « dip coating ». Après évaporation du solvant, à basse température, les tissus seront soumis à un traitement thermique ou e-beam permettant l'amorçage des réactions chimiques.

Dans la seconde approche, on réalisera le dépôt/imprégnation par foulardage d'émulsions aqueuses constituées de silicones réactifs et de co-réactifs fluorés. Cette étape sera ensuite suivie par l'activation thermique et/ou par irradiation e-beam.

La méthodologie expérimentale qui constituera les différentes phases de la thèse sera la suivante :

- **Choix des réactifs silicones et fluorés.** Pour cette étape, nous possédons à l'IMP une expertise en propre et nous nous appuyerons sur une étude bibliographique complémentaire. De plus, nous avons des liens privilégiés avec les sociétés ABCR et Bluestar Silicones qui commercialisent de tels réactifs. Les paramètres qui seront étudiés sont la nature des réactifs (silicone polysiloxane et/ou acrylate fluorés et silicones fluorés, masse molaire, nature de la fonction et fonctionnalité : acrylate, vinyle, alkoxy-silanes...), la teneur en fonctions réactives, la présence ou non d'un solvant de dépôt, la température de traitement ou de prétraitement, le temps de contact avant activation, la méthode d'activation (niveau de température ou dose de radiation e-beam - en kGray).
- **Mise en œuvre des formulations.** Nous disposons à l'IMP d'outils d'enduction et d'imprégnation qui sont déjà utilisés dans plusieurs projets (par exemple le projet NoFormol en partenariat avec l'IFTH). Le LCPM possède également un système de dip coating qui sera adapté pour ce type de traitement. Pour la phase d'activation des réactions chimiques, des étuves à température contrôlée seront utilisées dans un premier temps. Une fois les conditions générales établies, l'intérêt d'une activation e-beam et/ou plasma sera testé. Le laboratoire IMP a des accès privilégiés aux installations e-beam de la société IONISOS (<http://www.ionisos.fr/fr/lasociete.html>).⁵ Pour l'irradiation, on utilisera également l'approche de pré-activation qui consiste à prétraiter les tissus avant dépôt pour générer des radicaux qui sont stabilisés en présence d'oxygène sous forme de fonctions hydrogène-peroxyde réactives par activation thermique.
- **Caractérisation des dépôts.** Les dépôts seront caractérisés par des méthodes spectrales adaptées. Nous disposons au laboratoire IMP@INSA d'un ATR Infra-Rouge avec lequel il est possible d'explorer la structure d'un dépôt sur une profondeur de 1 μm et également d'un microscope Raman confocale qui permet de faire des cartographies 3D des modifications de surface. Les analyses XPS seront effectuées par la société Sciences et surface (<http://www.science-et-surface.fr/>). Des observations microscopiques (MEB), des analyses EDX ainsi que la visualisation de la topographie de la surface des fibres par la microscopie à force atomique (AFM - Agilent) seront effectuées par le LCPM. L'ensemble des données recueillies permettra d'établir des relations structures chimiques / propriétés physico-chimiques.
- **Caractérisation des propriétés applicatives.** Dans cette partie, seront évaluées les propriétés de tension de surface (appareil d'analyse d'angle de contact Dataphysics), de tenue à l'abrasion (abrasimètre Taber) et de tenue au feu (indice limite d'oxygène, cône calorimètre et microcalorimètre de combustion FTT). Enfin, les propriétés acoustiques seront évaluées.

⁵ Fortin N., Albela B., Bonneviot L., Rouif S., Sanchez J. Y., Portinha D., Fleury E. How does γ -irradiation affect the properties of a microfiltration membrane constituted of two polymers with different radiolytic behavior?, Radiation Physics and Chemistry 2012, 81, 331-338

Là encore, ces propriétés d'usage pourront être reliées à la nature des revêtements mais également au mode de dépôt.

3 Positionnement et environnement scientifique

Le point fort de ce projet s'appuie sur l'expertise complémentaire que possèdent les différents partenaires. Etienne Fleury, professeur à l'IMP basé à l'INSA de LYON possède une forte expertise dans le domaine des silicones, de la chimie des polymères et du greffage des polysaccharides et particulièrement celui de la cellulose.⁶ La thématique silicones alvéolaires biohybrides a déjà fait l'objet d'études dans le laboratoire IMP avec des lignines⁷ et des essais préliminaires avec de la cellulose micro-cristalline ont été faits.

Roland EL HAGE, professeur associé au LCPM basé à l'Université Libanaise-Faculté des Sciences II, posséda une forte expertise et un savoir-faire dans la valorisation de la biomasse lignocellulosique, la modification chimique et physique des fibres naturelles et la tenue au feu des matériaux.^{8,9,10} Une collaboration supplémentaire est attendu pour les travaux sur l'ignifugation qui sera gérée par Claire Longuet (Dr) et Rodolphe Sonnier (HDR) du Centre des Matériaux des Mines Alès C2MA à l'Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières 30319 Alès cedex – France.^{11, 12} Enfin, des mesures de coefficient d'absorption et d'amortissement seront menées à l'INSA de Lyon, avec l'aide d'Etienne Parizet (Laboratoire LVA à l'INSA de Lyon), pour évaluer les performances acoustiques de ces nouveaux matériaux.

Notons que des travaux de recherche entre ces trois partenaires ont débuté en 2017 dans le cadre d'un 1^{er} stage collaboratif (M2) entre l'UL, l'INSA et le C2MA. Le stage est effectué par un stagiaire libanais « Mr Saad NADER » du master 2 (matériaux et applications - MTAP) de l'université Libanaise.

4 Projet en cotutelle internationale

Le candidat séjournera 18 mois en France (INSA-LYON) et 18 mois au Liban (LCPM-UL). Contacts : Etienne Fleury (etienne.fleury@insa-lyon.fr), Michel Nakh (mnakh@ul.edu.lb), Roland EL HAGE (roland_hage85@hotmail.com ou roland_hag@ul.edu.lb).

⁶ Deng S., Binauld S., Mangiante G., Frances J.M., Charlot A., Bernard J., Zhou X., Fleury E. Microcrystalline Cellulose as reinforcing agent in silicone elastomers, *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151, 899-906 ; Mangiante G., Alcouffe P., Burdin B., Gaborieau M., Zeno E., Petit-Conil M., Bernard J., Charlot A., Fleury E. Green Non-Degrading Approach to Alkyne-Functionalized Cellulose Fibers and Biohybrids Thereof: Synthesis and Mapping of the Derivatization, *Biomacromolecules* 2013, 14,254-263

⁷ Zhang J., Fleury E., Brook M. A. Foamed lignin-silicone bio-composites by extrusion then compression molding, *Green Chemistry*, 2015, 17, 4647-4656

⁸ El Hage R., Brosse N., Lyne Decharnais L., Chrusciel L. Effect of autohydrolysis of miscanthus x giganteus on organosolv delignification, *Bioresource technology*, 2010, 101, 9321–9329

⁹ Acera Fernández J., Le Moigne N., Caro-Bretelle A. S., El Hage R, Le Duc A., Lozachmeur M., Bono P., Bergeret A. Role of flax cell wall components on the microstructure and transverse mechanical behaviour of flax fabrics reinforced epoxy biocomposites, *Industrial Crops and Products*, 2016, 85, 93–108

¹⁰ El Hage R., Viretto A., Sonnier R., Ferry L, Lopez-Cuesta J.M. Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108, 56-67

¹¹ Sonnier R., Otazaghine B., Viretto A., Apolinario G., Ienny P., Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds, *European Polymer Journal* 68 (2015), 313-325

¹² Hamdani-Devarennnes S., Longuet C., Sonnier R., Ganachaud F., Lopez-Cuesta J., Calcium and aluminum-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. III. Investigations on fire reaction, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013), 2021-2032