



Développement de nouveaux traitements ignifuges, déperlants et antisalissures pour textiles à base de fibres de lin

Jamila Taibi

► To cite this version:

Jamila Taibi. Développement de nouveaux traitements ignifuges, déperlants et antisalissures pour textiles à base de fibres de lin. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2023. Français. <NNT : 2023EMAL0005>. <tel-04198361>

HAL Id: tel-04198361

<https://theses.hal.science/tel-04198361v1>

Submitted on 7 Sep 2023

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

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



HAL Authorization

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'INSTITUT MINES-TELECOM (IMT) –
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)**

En Chimie et Physico-Chimies des Matériaux

École doctorale SCB – Sciences Chimiques Balard

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

**Développement de nouveaux traitements ignifuges,
déperlants et antisalissures pour textiles à base de
fibres de lin**

Présentée par Jamila TAIBI

Le 13 juin 2023

Sous la direction de Belkacem OTAZAGHINE

et le co-encadrement de Rodolphe SONNIER et Bruno AMEDURI

Devant le jury composé de

Marc DUBOIS, Professeur, Université Clermont Auvergne

Aurélien CAYLA, Professeur, ENSAIT Roubaix

Christine BRESSY, Professeur, Université de Toulon

**Abdelghani LAACHACHI, Directeur de recherche, Luxembourg Institute of Science and
Technology**

Belkacem OTAZAGHINE, Maître assistant, IMT Mines Alès

Rodolphe SONNIER, Maître assistant, IMT Mines Alès

**Bruno AMEDURI, Directeur de recherche CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier**

Sophie ROUIF, Docteur R&D, IONISOS

Président du jury

Rapporteure

Rapporteure

Examinateur

Directeur de thèse

Co-Encadrant

Co-Encadrant

Membre Invité



Remerciements

C'est avec beaucoup de plaisir que je profite d'exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, je me permets de remercier l'ensemble de mon équipe d'encadrement, mon directeur de thèse Belkacem OTAZAGHINE, ainsi que mes co-encadrants Rodolphe SONNIER et Bruno AMEDURI. Votre expertise, votre patience et votre disponibilité ont été précieuses pour moi, et j'apprécie grandement tout ce que vous avez fait pour moi. Votre connaissance approfondie du sujet, ainsi que vos conseils judicieux, m'ont permis de mener à bien ce projet de manière efficace. Je suis reconnaissante pour toutes les opportunités que vous m'avez offertes, ainsi que pour votre encouragement constant tout au long de ce parcours.

Je tiens à remercier Sophie ROUIF de la société IONISOS pour l'irradiation des échantillons ainsi que les échanges scientifiques enrichissants lors de ma participation au congrès Polyray et lors de nos différents échanges.

Je remercie également tous les membres du jury de ma thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et plus particulièrement Madame Aurélie CAYLA, Professeure à l'ENSIAT de Roubaix, et Madame Christine BRESSY, Professeure à l'Université de Toulon, d'avoir évalué mon travail en tant que rapporteuses, ainsi que Monsieur Marc DUBOIS, Professeur à l'université de Clermont Auvergne et Monsieur Abdelghani LAACHACHI, Directeur de recherche au LIST, d'y avoir participé.

Je remercie tous les enseignants chercheurs et les personnels de C2MA, en particulier : Claire, Aurélie, Nicolas, Laurent F. Anne B., Sylvain, Romain R. Benjamin, Loïc, Kévin, Nans, Jean-Claude R. et Solange pour la bonne ambiance qu'ils ont amenée et pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter pendant ces années de thèse. Un grand merci également à tous les doctorants et les post-doctorants de l'IMT Mines Alès à savoir Abdelwahab, Thibaut, Khouloud, Mimoune, Antoine, Clément B, Diana, Fatma, Jihane, Raïssa et Elise pour avoir facilité mon intégration. Un grand merci à Anne-Catherine DENNI et Kattialyn GOSSIAUX pour les conseils administratifs.

Un grand merci aux personnels de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENCSM), le directeur de recherche Patrick LACROIX-DESMAZES et Abdelatif MANSERI de m'avoir accueillie au sein des locaux de l'équipe IAM/ICGM de Montpellier. Mes remerciements vont aussi

à Minh LOAN pour son accueil chaleureux et les moments qu'on a pu passer ensemble ainsi que son aide pour les analyses RMN.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes parents et mes merveilleuses sœurs Badiiaa, Maryam, Rajae et Safae, qui ont soutenu et encouragé mes efforts tout au long de ce voyage. Leur amour inconditionnel et leur soutien constant ont été essentiels pour moi, et je leur suis profondément reconnaissante pour tout ce qu'elles ont fait. Merci !

Je souhaite aussi remercier mes chères amies Kawthar, Zineb, Faiza, Gisèle, Kübra, Amel, Jihane pour leur soutien constant, leurs conseils et les bons moments qu'on a pu partager ensemble. J'ai un remerciement tout particulier à mon amie Nadia TIABI pour son support moral, l'aide qu'elle m'a apportée et sa patience face à mon stress au cours des derniers mois de ma thèse et je lui souhaite également beaucoup de courage pour son projet de thèse.

Ce manuscrit de thèse est le résultat non seulement de mes propres efforts et ceux de mes encadrants, mais également de l'aide et du soutien constants de mon père. Depuis ma naissance, il a été mon guide, ma source de motivation et mon protecteur, et il a fait de nombreux sacrifices pour moi et mes sœurs afin que nous puissions avancer dans nos projets professionnels et personnels. Merci papa !

وراء كل امرأة عظيمة، والدها...

Table de matières

LISTE DES FIGURES	1
LISTE DES TABLEAUX.....	8
INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I . ETAT DE L'ART	14
I. INTRODUCTION	14
II. FIBRES NATURELLES	16
1. <i>Généralités</i>	16
2. <i>Morphologie des fibres naturelles d'origine végétale</i>	17
3. <i>Composition chimique des fibres végétales</i>	18
3.1 Cellulose	18
3.2 Hémicellulose	20
3.3 Lignine	20
3.4 Pectines	21
3.5 Cires	23
III. FIBRES DE LIN.....	23
1. <i>Généralités</i>	23
2. <i>Présentation de la plante</i>	23
3. <i>Composition chimique des fibres de lin</i>	24
IV. MODIFICATION DES FIBRES NATURELLES	25
1. <i>Traitements physico-chimiques</i>	25
1.1 Traitement corona	25
1.2 Traitement plasma.....	28
1.3 Traitement UV	30
2. <i>Traitements chimiques</i>	30
2.1 Traitement alcalin	31
2.2 Acétylation.....	33
2.3 Traitement aux agents silanes	34
2.4 Couplage maléique.....	36
2.5 Réaction « Click chemistry »	38

3.	<i>Traitements enzymatiques</i>	40
4.	<i>Traitement aux rayonnements ionisants</i>	40
4.1	Généralités	40
4.2	Différents types de rayonnements ionisants	41
4.3	Mode d'action des rayonnements ionisants	45
4.4	Modifications de la structure des polymères induites par les rayonnements ionisants..	46
4.5	Effet d'irradiation sur la cristallinité et la composition des fibres naturelles	48
V.	MODIFICATION DES FIBRES NATURELLES PAR RADIO-GREFFAGE.....	49
1.	<i>Généralités</i>	49
2.	<i>Greffage simultané et pré-irradiation</i>	50
3.	<i>Influence de différents paramètres sur le taux de greffage</i>	53
3.1	Nature du rayonnement.....	53
3.2	Atmosphère d'irradiation	54
3.3	Dose d'irradiation et débit de dose	56
3.4	Nature du substrat traité	57
3.5	Effet du monomère	59
3.6	Solvant de réaction.....	60
3.7	Température de greffage	62
3.8	Temps de greffage.....	63
3.9	Utilisation d'additifs dans le greffage.....	64
VI.	IGNIFUGATION DES FIBRES NATURELLES	66
1.	<i>Combustion et principe de fonctionnement des retardateurs de flamme</i>	66
2.	<i>Mode de fonctionnement des retardateurs de flamme phosphorés</i>	69
3.	<i>Modification des fibres naturelles par des retardateurs de flamme phosphorés</i>	71
VII.	HYDRO-OLEOPHOBISATION DES FIBRES NATURELLES.....	76
1.	<i>Concept d'hydrophobie-oléophobie</i>	77
2.	<i>Traitement des fibres naturelles avec des composés fluorés par radiogreffage</i>	84
VIII.	CONCLUSION	86

CHAPITRE II : TISSUS DE LIN IGNIFUGES_GREFFAGE D'UN RETARDATEUR DE FLAMME PHOSPHORE MAPC1 88

RESUME	88
ABSTRACT.....	93
I. INTRODUCTION	94

II. EXPERIMENTAL PART	97
1. <i>Materials</i>	97
2. <i>Grafting procedure</i>	98
3. <i>Characterization</i>	98
3.1 Electron Paramagnetic Resonance (EPR).....	98
3.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	99
3.3 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).....	99
3.4 Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectrometer SEM-EDX.....	99
3.5 Thermogravimetric analysis (TGA).....	99
3.6 Pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC).....	100
3.7 Preliminary fire test on fabrics.....	100
3.8 Cone calorimetry.....	100
III. RESULTS AND DISCUSSION	101
1. <i>Irradiation of flax fabrics</i>	101
2. <i>Grafting of MAPC1 phosphorus monomer onto the flax fabrics</i>	103
3. <i>Phosphorus effect on flammability and thermal stability of fibers</i>	112
IV. CONCLUSION.....	120
V. ACKNOWLEDGEMENTS.....	121
BILAN DU CHAPITRE II.....	122

CHAPITRE III : TISSUS DE LIN HYDRO-OLEOPHOBES_GREFFAGE DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES FLUORES 123

RESUME	123
ABSTRACT.....	127
I. INTRODUCTION	128
II. EXPERIMENTAL PART	129
1. <i>Materials</i>	129
2. <i>Irradiation of flax fabrics</i>	130
3. <i>Grafting of fluorinated monomers onto irradiated flax fabrics</i>	130
4. <i>Instrumentation and characterization</i>	131
4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	131
4.2 Fluorine content measurement.....	132
4.3 Scanning electron microscopy (SEM)	132

4.4	Contact angle measurements.....	132
4.5	Sliding angle measurements	132
5.	<i>Synthesis of fluorinated polymers via radical polymerization</i>	132
6.	<i>Preparation of fluorinated homopolymer films</i>	133
III.	RESULTS AND DISCUSSION	133
1.	<i>Radiografting of fluorinated monomers</i>	133
1.1	FTIR analysis	134
1.2	Fluorine content measurements	135
2.	<i>Effect of reaction parameters on grafting efficiency</i>	136
2.1	Total absorbed dose	137
2.2	Kinetics of pre-irradiation grafting	140
3.	<i>Study of the localization of grafted fluoropolymers in treated fabrics by Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX)</i>	141
4.	<i>Hydro-oleophobic properties of modified flax fabrics</i>	144
5.	<i>Water repellency property of modified flax fabrics</i>	146
6.	<i>Hydro-oleophobicity of pure fluorinated polymers</i>	148
IV.	CONCLUSION.....	150
V.	ACKNOWLEDGEMENTS.....	150
	BILAN DU CHAPITRE III	151

CHAPITRE IV : TISSUS DE LIN MULTIFONCTIONNELS : IGNIFUGES ET HYDRO-OLEOPHOBES.....152

	RESUME	152
	ABSTRACT.....	155
I.	INTRODUCTION	156
II.	MATERIALS AND METHODS	158
1.	<i>Materials</i>	158
2.	<i>Grafting process</i>	159
3	<i>Measurements</i>	159
3.1	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	159
3.2	Scanning electron microscopy SEM.....	159
3.3	Measurement of phosphorus and fluorine contents	160
3.4	Pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC).....	165
3.5	Cone calorimetry.....	165

3.6	Contact angle measurements.....	165
3.7	Sliding angle measurements	166
III.	RESULTS AND DISCUSSION	166
1.	<i>Grafting of fluorinated and phosphorus polymers onto irradiated flax fabrics</i>	<i>166</i>
1.1	FTIR analysis	166
1.2	Reactivity of monomers used in radiation-induced grafting polymerization.	167
1.3	Localization of the fluorine and phosphorus elements in the modified flax fibers	172
2.	<i>Hydro-oleophobic properties and water repellency of treated flax fabrics.....</i>	<i>175</i>
3.	<i>Flame retardant properties of treated flax fabrics.....</i>	<i>179</i>
IV.	CONCLUSION.....	186
V.	ACKNOWLEDGEMENTS.....	187
	BILAN DU CHAPITRE IV	188
	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	189
	ANNEXES	193
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	205
	PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	228
	ABSTRACT.....	229

Liste des figures

Fig. I-1 : Propriétés pouvant être apportées aux textiles traités par radio-greffage. [3]	14
Fig. I-2 : Classification des fibres naturelles selon leur origine. [26].....	17
Fig. I-3 : Structure d'une fibre élémentaire de lin. [35].....	18
Fig. I-4 : Structure chimique de la cellulose. [39]	19
Fig. I-5: Les interactions inter et intramoléculaires de la cellulose. [42]	19
Fig. I-6: Structure chimique de composés de type hémicellulose. [45].....	20
Fig. I-7 : Structure des unités de construction de la lignine : (1) 4-hydroxyphenyl, (2) guaiacyl, and (3) syringyl. [47].....	21
Fig. I-8: Exemple de structure tridimensionnelle de la lignine. [5]	21
Fig. I-9 : Exemple de structure linéaire d'une pectine. [51]	22
Fig. I-10 : Représentation schématique des éléments structurels de la pectine. [49]	22
Fig. I-11: Champs de lin. [55].....	24
Fig. I-12 : Principe du système de décharge corona. [62]	25
Fig. I-13 : mécanismes de modification de la chimie de surface de matériaux traités par décharge corona. [64]	26
Fig. I-14: Effet du traitement corona sur la surface des fibres de miscanthus : brut (A), après 15 min (B), 30 min (C) et 45 min de traitement (D). [66]	27
Fig. I-15: Mécanisme du traitement de surface par plasma. [68]	28
Fig. I-16: Fibres naturelles avant et après traitement alcalin. [10]	31
Fig. I-17 : Schéma réactionnel du groupement hydroxyle de la fibre naturelle avec NaOH. [10].....	32
Fig. I-18: Acétylation des fibres naturelles avec et sans catalyseur acide. [9]	33
Fig. I-19 : Etapes du traitement au silane. [76].....	34
Fig. I-20: Oxydation de polysaccharides par le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). [77].....	36
Fig. I-21: Réaction chimique entre le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) et le groupe hydroxyle des fibres naturelles. [87].....	37
Fig. I-22: Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen. [77]	38
Fig. I-23 : Tissu de coton greffé de porphyrine par réaction « click chemistry ». [93]	39
Fig. I-24: Modification chimique des fibres de cellulose par thiol-ène «click chemistry». [91].....	39
Fig. I-25: Spectre électromagnétique. [98]	41
Fig. I-26: installation de traitement Gamma. [14]	42

Fig. I-27: Cornet de balayage d'un accélérateur d'électrons. [1]	43
Fig. I-28: Représentation schématique de la conversion d'un faisceau d'électrons en rayons X hautement pénétrants. [6].....	44
Fig. I-29: Effet des rayonnements ionisants sur les matériaux organiques. [6].....	46
Fig. I-30: Réaction de réticulation sous rayonnement ionisant. [6].....	47
Fig. I-31: Réaction de dégradation sous rayonnement ionisant. [6]	47
Fig. I-32: Représentation schématique du greffage sous rayonnement ionisant d'un monomère sur un squelette polymère. [6].....	48
Fig. I-33: Mécanisme de polymérisation par radio-greffage. [14].....	50
Fig. I-34: Schéma représentant les trois voies de polymérisation par radio-greffage : greffage simultané (a), pré-irradiation sous atmosphère inerte (b) et sous air (c). [114]	51
Fig. I-35: Evolution du rendement de greffage en fonction de la dose d'irradiation absorbée et de la nature de l'atmosphère d'irradiation. [119]	55
Fig. I-36 : Variation du degré de greffage avec la dose d'irradiation absorbée pour le greffage du monomère GMA sur des fibres de lin. [120]	57
Fig. I-37: Effet de la teneur en lignine sur le rendement de greffage de CMS sur des fibres de kénaf utilisant la méthode de pré-irradiation. [124]	59
Fig. I-38: Effet du solvant sur le degré de greffage de 5 % GMA sur des fibres de jacinthe d'eau irradiées à 30 kGy. [122]	62
Fig. I-39 : Effet de la température sur la polymérisation par greffage de NIPAM. [111]	63
Fig. I-40: Effet du sel de Mohr sur la polymérisation par greffage de NIPAM utilisant la méthode de pré-irradiation. [111].....	65
Fig. I-41 : Principaux radicaux nitroxy. [132]	66
Fig. I-42: Schéma du cycle de combustion d'un composite et approche stratégique pour améliorer son comportement au feu. [134].....	68
Fig. I-43: Schéma de décomposition par pyrolyse de la cellulose. [133]	68
Fig. I-44: Réactions de recombinaison en phase gazeuse des radicaux phosphorés avec les radicaux réactifs présents dans la flamme. [135].....	70
Fig. I-45: Réaction de déshydratation de la cellulose catalysée par des acides. [133]	71
Fig. I-46: Deux voies de pyrolyse de la cellulose, la déshydratation et la dépolymérisation. [138] ..	71
Fig. I-47: Taux de char obtenu à partir d'un test au feu en fonction de la teneur en phosphore. [99].	75
Fig. I-48: Goutte d'eau sur une surface lisse (modèle de Young). [152].....	78
Fig. I-49: Représentation schématique des différents états de mouillage d'une surface plane par une goutte d'eau. [152].....	78

Fig. I-50: modèle de Wenzel et Cassie-Baxter pour les surfaces rugueuses. [152].....	80
Fig. I-51: Gouttelettes d'eau sur des structures planes, nano, micro et hiérarchiques. [152].....	80
Fig. I-52: Schéma réactionnel de la préparation des particules de TiO ₂ fluorées et de la procédure de formation du revêtement sur les tissus de coton. [154]	81
Fig. I-53: Polymérisation du copolymère fluoré contenant du POSS réticulable. [155]	82
Fig. I-54 : Mécanisme de fluoration par plasma des tissus de lin. [156]	83
Fig. I-55: Structure chimique de monomères diacrylates PFPA utilisés par Miao et al. [160]	85
Fig. II-1 : Evolution du taux de phosphore en fonction du temps de polymérisation pour les tissus de lin irradiés à 100 kGy et traités avec 10 %m MAPC1 à 80 °C	90
Fig. II-2 : Influence du taux de phosphore sur le taux de résidu mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG).....	91
Fig. II-3 : Scheme of the general procedure used for pre-irradiation polymerization.	97
Fig. II-4 : Chemical structure of MAPC1.	97
Fig. II-5 : EPR spectra of unirradiated (black spectrum) and irradiated flax fibers at various doses (from 1 to 100kGy).	102
Fig. II-6 : Evolution of the EPR signal versus the radiation dose for irradiated flax fibers (from 1 to 100kGy).	102
Fig. II-7 : Evolution of the EPR signal of a flax sample pre-irradiated at 100 kGy and then heated to 80 °C during the analysis.	103
Fig. II-8 : Evolution of (a) the radiation dose versus the monomer concentration and (b) the radiation dose versus the reaction time for the pre-irradiation grafting of MAPC1 onto flax fabrics at 80°C.	106
Fig. II-9 : Phosphorus content (from ICP-AES) versus MAPC1 concentration in the reaction solution (1, 5 and 10 wt%) for different doses (10, 50 and 100 kGy).	108
Fig. II-10 : Effect of the reaction time on the phosphorus content (ICP-AES): dose 10, 50 and 100 kGy, 10 wt% MAPC1, T = 80°C (dotted lines are guidelines for eyes).....	108
Fig. II-11 : FTIR Spectra of untreated (black) and irradiated flax fibers treated with MAPC1 (100kGy_10 wt%_80°C_24h, red).	110
Fig. II-12 : SEM images of (a) unirradiated and (c), (e), (g) irradiated flax fabric at 10, 50 and 100kGy respectively and treated by a 10 wt% MAPC1 aqueous solution at 80°C. (b), (d), (f) and (h) are the corresponding EDX phosphorus mapping.	110
Fig. II-13 : SEM images of (a) unirradiated and (c), (e), (g), (i) irradiated flax fabrics at 10, 20, 50 and 100 kGy respectively and treated by a 10 wt% MAPC1 aqueous solution at room temperature. (b), (d), (f), (h) and (j) are the corresponding EDX phosphorus mapping.	111
Fig. II-14 : PCFC-HRR curves (anaerobic pyrolysis) of various pre-irradiated flax fibers (5, 10, 20, 50	

and 100 kGy) treated with a 10 wt% MAPC1 solution. (a) Polymerization at 80 °C for 5 min, (b) Polymerization at 80 °C for 24h, (c) Polymerization at room temperature for 24 h.	112
Fig. II-15 : Effect of phosphorus content in the modified flax fabrics on (a) pHRR, (b) temperature at pHRR, (c) THR and (d) Char content from PCFC analysis (dotted lines are guidelines for eyes). ..	115
Fig. II-16 : Thermogravimetric curves under N ₂ of flax fibers irradiated at different dose and treated with various MAPC1 concentrations at various reaction times. (a) Pre-irradiation at 100 kGy and (b) 10 kGy for various MAPC1 concentrations (1, 5 and 10 wt%) at 80°C for 24h, (c) TGA for different samples with similar P content but obtained with different reaction conditions.	116
Fig. II-17 : Influence of phosphorus content on pHRR using PCFC (dotted lines are guidelines for eyes) for flax fibers grafted with phosphorus FR (simultaneous or pre-irradiation grafting).	117
Fig. II-18 : Preliminary fire tests and residue yields for (a) unmodified fibers, treated fibers (b) at 10 kGy containing 2.24 wt% of phosphorus and (c) at 100 kGy containing 6.97 wt% of phosphorus..	117
Fig. II-19 : HRR curves at heat flux of 35 kW/m ² for untreated and irradiated flax fabrics at 100 kGy and for modified fabrics with a solution of 10 wt% of MAPC1 and irradiated at 10 kGy and 100 kGy.	118
Fig. II-20 : Residues after cone calorimeter tests of (a) untreated and treated-MAPC1 flax fabrics irradiated at (b) 10 kGy and (c) 100 kGy.	120
Fig. III-1 : Chemical structure of the fluorinated monomers used.	130
Fig. III-2 : General process used for the modification of flax fabrics through a pre-irradiation step followed by the polymerization of fluorinated (meth)acrylate monomers.	134
Fig. III-3 : FTIR spectra of pristine flax fabric, non-irradiated, and irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with M8/MeOH solution (10 wt%_65°C_24h) and P(M8) homopolymer.	135
Fig. III-4 : Evolution of the different monomer contents grafted onto irradiated flax fabrics at different doses.....	138
Fig. III-5 : Kinetics of grafting of M8 onto flax fabrics irradiated at 100 kGy.	141
Fig. III-6 : SEM images of (a) unirradiated flax fibers treated with M8 and (c), (e), (g), (i), (k) irradiated flax fibers at 100 kGy and treated with M2, M4, M6, AC6 and M8, respectively. (b), (d), (f), (h), (j) and (l) are the corresponding EDX fluorine mappings.	142
<i>Fig. III-7 : Representative SEM images of (a) unirradiated and treated flax with M8 and irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with (b) M4, (c) M6, (d) AC6 and (e)(f) M8 for 24 h in MeOH (×5000).</i>	<i>144</i>
Fig. III-8 : Evolutions of (a) water and (b) diiodomethane contact angles, and fluorine content of M8 treated fabrics (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose. Evolutions of (c) water and (d) diiodomethane contact angles versus the grafted fluorine content (dotted lines are guidelines for eyes).	

.....	146
<i>Fig. III-9 : (a) Effect of the grafted fluorine content on the sliding angle and (b) correlation between sliding and water contact angles (dotted lines are guidelines for eyes and the data correspond to the fluorine content).</i>	148
Fig. III-10 : Water and diiodomethane drop deposits on the surface of (a) (b) P(M4) film and on (c) (d) P(M4) grafted flax fabric irradiated at 5 kGy, respectively.	149
<i>Fig. IV-1 : Chemical structures of the fluorinated (M4, AC6 and M8) and phosphonated (MAPC1) monomers used in this study.</i>	159
Fig. IV-2 : Calibration curve of K α peak value of phosphorus measured by X-ray fluorescence versus the phosphorus content determined by ICP-AES.	162
Fig. IV-3 : Calibration curves of (a) phosphorus content determined by (ICP-AES) versus the intensity I _{C=O} / I _{OH} ratio for samples treated only with MAPC1, (b) fluorine content measured by calcination followed by ion chromatography versus the I _{C=O} / I _{OH} intensity ratio for samples treated with M8 only.	164
Fig. IV-4: FTIR spectra of pristine flax fabric, irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with MAPC1, M8 and with M8/MAPC1 (50:50) mixture (10 wt%_65 °C_24 h).	167
Fig. IV-5 : Concentration of grafted fluorinated (a) and phosphonated (b) monomer units and final F/P monomers molar ratio (c) versus initial F/P monomer molar ratio.	170
Fig. IV-6 : SEM images of (a) pristine flax fibers and irradiated flax fibers at 100 kGy and treated with (b) M4/MAPC1 (c) AC6/MAPC1 and (d) (e) M8/MAPC1 (50/50) mixtures. Magnification $\times 5000$ for (a)(b)(c)(d) and $\times 10000$ for (e). (e1) and (e2) are the corresponding EDX fluorine and phosphorus mappings, respectively, for fibers treated with M8/MAPC1 (50/50) mixture.....	173
<i>Fig. IV-7 : SEM images of irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with (a) MAPC1, (d) M8, (g) M8/MAPC1, (j) AC6/MAPC1, (m) M4/MAPC1 (50/50 wt% mixtures), (b), (e), (h), (k) and (n) are the corresponding EDX fluorine mapping, (c), (f), (i), (l) and (o) are the corresponding EDX phosphorus mapping.</i>	174
Fig. IV-8 : Evolutions of (a) water and (b) diiodomethane contact angles versus grafted fluorine content for various flax grafted by M4/ MAPC1 (●), AC6/ MAPC1 (▲)and M8/MAPC1 (■) (dotted lines are guidelines for eyes).....	178
Fig. IV-9 : Evolutions of the sliding angles according to the fluorine content for various flax treated with M4/MAPC1 (●), AC6/MAPC1 (▲)and M8/MAPC1 mixtures (■) (dotted lines are guidelines for eyes).	179
Fig. IV-10 : pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC)-HRR curves (anaerobic pyrolysis) of flax fabrics irradiated at (a) 20 kGy and at (b) 100 kGy and treated with M4/MAPC1 at various initial	

monomer ratios.	182
Fig. IV-11 : Effect of phosphorus content in the treated flax fabrics on (a) pHRR, (b) temperature at pHRR, (c) THR and (d) char content from PCFC analysis.	184
Fig. IV-12 : HRR curves at heat flux of 35 kW/m ² for pristine flax fabric (dotted line) and for irradiated flax at 100 kGy and modified with a M4/MAPC1 50:50 mixture (10 wt%_65 °C_ 24 h) (full line).	185
Fig. IV-13 : Pictures of residues after cone calorimeter tests of (a) pristine flax and (b) irradiated flax at 100 kGy and treated with M4/MAPC1 50/50 mixture for 24 h.	186
Fig. S1 : FTIR spectra of treated flax fabrics with M2, M4, M6 and AC6 monomers compared to pristine flax fabric.	193
Fig. S2 : FTIR spectra after grafting procedure of flax irradiated at 100 kGy and treated with 10 wt% of M8 in methanol for different reaction times: 30 min, 2 h, 6 h, 18 h and 24 h.	194
Fig. S3 : (a) Fluorine content measured by ion chromatography versus the I _{C=O} / I _{OH} ratio obtained by FTIR analysis for samples treated with M8 (F-100kGy-M8-MeOH_10 wt%_65 °C) for different reaction times, (b) I _{C=O} /I _{OH} ratios of non-dried and dried samples for grafted and non-grafted flax fibers.	195
Fig. S4 : SEM images of (e) irradiated flax at 100 kGy and treated with M8 in MeOH for 24 h and (e') the corresponding EDX fluorine mapping.	196
Fig. S5 : SEM images of flax samples irradiated at 100 kGy and treated with M8 for (a) 1 h (F = 0.37 wt%), (b) 4 h (F = 0.77 wt%), (c) 24 h (F = 8.05 wt%) and (c) irradiated at 5 kGy and treated with M8 for 24 h (F = 1.35 wt%) (×5000).	196
Fig. S6 : Evolution of fluorine content and water contact angle for flax samples treated with M2 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.	197
Fig. S7 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with M4 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.	198
Fig. S8 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with M6 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.	199
Fig. S9 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with AC6 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.	200
Fig. S10 : Water and diiodomethane drops deposited on the surface of (a)(c) pristine flax and (b)(d) flax fabric irradiated at 100kGy and treated with M8 (FC = 8.05 wt%), respectively.	201
Fig. S11 : Evolution of (a) water and (b) diiodomethane contact angles versus the grafted monomer	

units concentration (dotted lines are guidelines for eyes).....	202
Fig. S12 : HRR versus temperature curves in PCFC (anaerobic pyrolysis) of pre-irradiated flax fabrics at (a)(c) 20 kGy and at (b)(d) 100 kGy and treated with AC6/MAPC1 and M8/MAPC1 at various monomers ratio, respectively.	203
Fig. S13 : PHRR versus phosphorus content in this study (combination MAPC1 and fluorinated monomers) in comparison to previous works (only phosphonated monomers were grafted by pre-irradiation and simultaneous process) (dotted lines are guidelines for eyes).	204

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composition chimique et angle microfibrillaire de quelques fibres végétales. [10].....	18
Tableau I-2: Composition chimique de fibres de lin [56]–[59]	24
Tableau I-3 : Avantages et inconvénients d'utilisation des sources de rayons gamma et des accélérateurs d'électrons pour le traitement par rayonnement. [6], [14], [103], [107]–[109]	45
Tableau I-4 : Comparaison entre les rayons gamma et les accélérateurs d'électrons. [4], [103], [108], [109].....	54
Table II-1 : Phosphorus content determined by ICP-AES analyse for the different modified flax fabrics obtained by variation of the irradiation dose, reaction time, temperature and MAPC1 concentration.	104
Table II-2 : Main data from PCFC and TGA for for the different modified flax fabrics obtained by variation of the irradiation dose, reaction time, temperature and MAPC1 concentration.	113
Table II-3 : Main data from cone calorimeter tests for untreated and irradiated flax fabrics at 100 kGy and MAPC1-treated flax fabrics.	118
Table III-1 : Molar masses and fluorine contents of the monomers studied.	130
Table III-2 : Solubility of different fluorinated monomers and polymers in Methanol, THF, MEK and F113.	131
Table III-3 : Fluorine and monomer contents, water and diiodomethane contact angles and sliding angles for different modified flax fabrics obtained according to the nature of the fluorinated monomer, the irradiation dose and reaction time.....	139
Table III-4 : Water and diiodomethane contact angle values for fluorinated polymer films.	149
Table IV-1: Fluorine and phosphorus contents for all treated flax fabrics and molar F/P ratio (initial and final).	171
Table IV-2 : Water and diiodomethane contact angles and water sliding angles for the different flax fabrics modified with either the fluorinated or phosphonated monomers, or the combination of both.	177
Table IV-3: Main data from PCFC for the flax fabric sample modified by fluorinated and/or phosphonated monomers.	181
Table IV-4 : Main data from cone calorimeter test for pristine and modified flax fabrics (100 kGy - M4/MAPC1 50/50).	184

Table S1 : Molar masses, fluorine and phosphorus contents of the monomers used.	203
--	-----

Introduction générale

Au 20^{ème} siècle, du fait des progrès importants dans le domaine des polymères, les fibres synthétiques, telles que le nylon, les polyesters et les polyacryliques, sont devenues progressivement la source la plus importante pour les matériaux textiles. Aujourd'hui les enjeux climatiques qui amènent une attention particulière sur l'impact carbone de la production des fibres et sur les problématiques de fin de vie des matériaux changent les habitudes de consommation et entraînent un regard nouveau sur les textiles. En effet, les fibres naturelles ont plus que jamais leur place dans l'industrie textile en raison de leur caractère renouvelable et durable et de leurs performances. [1] Les fibres naturelles les plus couramment utilisées de nos jours comprennent le coton, le lin, la soie et la laine.

La recherche et le développement de textiles fonctionnels possédant des propriétés physiques et chimiques spécifiques prennent de plus en plus d'importance. En effet, la demande aujourd'hui est importante pour des textiles fonctionnels à forte valeur ajoutée tels que des propriétés anti-transpirantes, anti-UV, antibactériennes, imperméables, autonettoyantes, ignifuges, etc. [1]–[3]

La maîtrise des procédés de synthèse et de mise en œuvre pour l'obtention des fibres synthétiques permet assez aisément de contrôler les propriétés finales souhaitées. Dans les cas des fibres naturelles qui, elles, sont produites directement par la nature la chose devient beaucoup plus compliquée. En effet, pour apporter les mêmes propriétés d'intérêt aux fibres naturelles il est nécessaire de les modifier afin d'introduire en leur sein de nouveaux groupements fonctionnels. De nombreuses méthodes de fonctionnalisation de tissus naturels ont été développées et reposent généralement sur l'utilisation de molécules fonctionnelles réactives capables de venir se greffer sur la structure des fibres et de modifier leur composition. Du fait de la complexité, de la fragilité ou de l'évolutivité des fibres naturelles, les procédures chimiques pour leur modification peuvent être difficiles à mettre en œuvre. Malgré les nombreux travaux de la littérature qui ont concerné leur modification, il y a toujours aujourd'hui une demande pour tenter de développer des procédés nouveaux plus simples ou qui permettent d'atteindre de nouvelles fonctionnalités.

Le greffage par polymérisation induite par rayonnement ionisant ou radiogreffage, a été étudié comme méthode pour la modification de fibres naturelles permettant de d'introduire différents types de polymères afin de leur conférer des propriétés de surface spécifiques. Cette méthode est basée sur la formation de sites actifs de type radicalaires sur la structure de la fibre lors d'une étape d'irradiation (rayons γ , rayons X ou faisceau d'électrons), permettant d'amorcer une réaction de polymérisation d'un

monomère donné. Il existe pour cette stratégie trois possibilités différents : le greffage simultané (où l'irradiation a lieu en présence du monomère) et les greffages par pré-irradiation (où le substrat est irradié dans une pré-étape avant la mise en contact avec le monomère) sous atmosphère inerte et sous air. [4], [5]

Le radiogreffage a pour intérêt de simplifier fortement l'ensemble du processus de traitement pour le greffage covalent de (macro)molécules d'intérêt, en limitant également le nombre d'étapes. Le radiogreffage permet d'amorcer la réaction de polymérisation sans introduction d'amorceur radicalaire, dans une large gamme de températures (y compris à température ambiante) et dans divers milieux (en solution, en émulsion ou à l'état solide). De plus, il offre la possibilité de combiner plusieurs monomères, même s'ils sont incompatibles et peut donc conférer des propriétés nouvelles du fait des copolymères greffés obtenus. [4], [6]

L'intérêt de cette technique réside dans la possibilité de contrôler le degré de greffage par la sélection appropriée des différents paramètres de traitements tels que la nature du rayonnement et du substrat choisis, la dose et le débit d'irradiation, la concentration en monomère, le temps et la température de réaction ainsi que la nature du solvant dans le cas d'un greffage en solution. [5]

La plupart des textiles à base de fibres naturelles sont très inflammables avec une propagation des flammes souvent rapide. Ils sont la cause chaque année d'incendies mortels avec des dégâts matériels très importants et donc un coût très élevé. Par conséquent, une stratégie d'ignifugation de ces textiles en fonction des applications visées est nécessaire. Cette exigence de sécurité incendie est également dictée par la mise en place de nouvelles normes incendies qui obligent les industriels du domaine textile à modifier la composition de certains de leurs produits afin de mieux les ignifuger.

Les retardateurs de flamme (RF) les plus couramment utilisés sont de la famille des produits phosphorés, halogénés, azotés, à base de silicium et des minéraux. [7] D'un point de vue de la toxicité, les RF à base de phosphore sont considérés comme des retardateurs de flamme ayant une faible toxicité. Ils agissent en aidant à la formation d'une couche barrière protectrice lors de leur décomposition thermique qui permet de limiter la propagation des flammes. [7], [8]

Les fibres naturelles sont de nature lignocellulosique composées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine, de pectines et de substances cireuses. Leur structure chimique riche en groupements hydroxyles -OH est responsable du caractère hydrophile qui entraîne une forte capacité à absorber l'humidité. [9], [10] Les traitements déperlants et antisalissures utilisés jusqu'à présent (ou encore utilisés pour certaines applications) étaient souvent basés sur l'emploi de molécules fluorées généralement porteuses d'un groupement alkyle perfluoré $-C_nF_{2n+1}$ avec $n \geq 6$. Ces molécules sont

bioaccumulables, toxiques et persistantes et sont petits à petits interdites pour un grand nombre d'applications. Elles présentent des risques de toxicité importants pour l'homme et l'environnement et les législations qui limitent ou interdisent leur utilisation sont vouées à se multiplier. [11]–[13]

Pour cette raison, le projet développé dans cette thèse s'intéresse à la mise au point de traitements déperlants et ignifuges non toxiques ou avec une toxicité limitée. Ces traitements seront basés sur l'emploi de molécules ou de macromolécules combinant des groupements fluorés courts (C_nF_{2n+1} avec $n < 6$) et des groupements phosphorés, qui seront greffées via des liaisons covalentes non hydrolysables. Cette stratégie de fonctionnalisation des fibres naturelles vise à étendre les applications des textiles lignocellulosiques à de nouveaux marchés requérant des matériaux à hautes performances et durables.

Ce manuscrit récapitule les travaux visant à répondre à ces problématiques et se subdivise en quatre chapitres :

Le premier chapitre I est une synthèse bibliographique qui présente de façon assez générale des données sur les fibres naturelles, leur composition chimique, et les différentes méthodes décrites dans la littérature pour les modifier. Une étude plus approfondie de l'utilisation des méthodes basées sur le radiogreffage et des différents paramètres qui influencent l'efficacité de ces traitements est détaillée. Le caractère d'inflammabilité des fibres naturelles et le mode de fonctionnement des retardateurs de flamme phosphorés sont également présentés. Enfin, un point particulier sur les substances fluorées à courte chaîne fluoroalkyle qui sont souvent utilisées pour améliorer l'hydro-oléophobie des fibres lignocellulosiques, est effectué avec la présentation d'exemples de greffage de monomères fluorés sous rayonnement ionisant

Le chapitre II, présenté sous forme d'un article scientifique publié dans le journal « *Industrial Crops and Products* », aborde l'aspect inflammabilité des fibres de tissus de lin et le greffage par pré-irradiation sous air d'un retardateur de flamme phosphoré. Des paramètres tels que la dose d'irradiation, la concentration en monomère, le temps et la température de greffage sont étudiés dont le but de déterminer les conditions optimales de traitement. Des tissus de lin ininflammables et autoextinguibles seront préparés lors de ces essais par cette méthode de radiogreffage.

Le chapitre III, est consacré au greffage par pré-irradiation de différents monomères fluorés acryliques et méthacryliques sur des tissus de lin. La morphologie des fibres avant et après traitement, l'influence de la dose d'irradiation et du temps de réaction sur l'efficacité de greffage sont étudiées dans cette partie. La réactivité des monomères utilisés en fonction des différents paramètres de la réaction de

greffage, est également discutée. Des tissus hydrophobes sont obtenus dans le cas du traitement avec des groupements fluorés $-C_nF_{2n+1}$ avec $n = 4, 6$ ou 8 . Certains tissus modifiés avec le monomère à longue chaîne C8 sont superhydrophobes et présentent des caractéristiques déperlantes et donc des propriétés autonettoyantes. Ce chapitre est présenté également sous forme d'un article scientifique publié dans le journal « *Polymer* ».

Le chapitre IV étudie la combinaison des propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie par greffage en une seule étape de deux monomères porteurs de groupes fonctionnels, phosphorés et fluorés. Cette stratégie vise à préparer des tissus de lin multifonctionnels. La méthode de pré-irradiation utilisée permet la mise au point de tissus résistants au feu, hydro-oléophobes. La régiosélectivité des éléments fluor et phosphore sur la fibre traitée est également abordée, de même que l'impact de la présence de chacun des monomères sur l'efficacité de l'autre en ce qui concerne les propriétés finales. Ce dernier chapitre est un article scientifique publié dans le journal « *Polymers* ».

Finalement, les résultats obtenus dans ce manuscrit sont synthétisés pour élaborer des conclusions et suggérer des perspectives.

Le travail réalisé dans cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet « 3F » en collaboration avec la société Ionisos et financé par la région Occitanie.

Chapitre I .Etat de l'art

I. Introduction

Ces dernières années, une grande attention a été accordée à l'utilisation de différentes méthodes de modification de surface pour la production de textiles aux propriétés nouvelles. Le contrôle des propriétés de mouillabilité, de compatibilité à la teinture, d'imprimabilité, de solidité des couleurs, d'hydrophilie, de déperlance, de limitation de l'activité antimicrobienne, de réaction au feu, etc font partie des nouvelles améliorations remarquables obtenues (**Fig. I-1**). [1], [2]

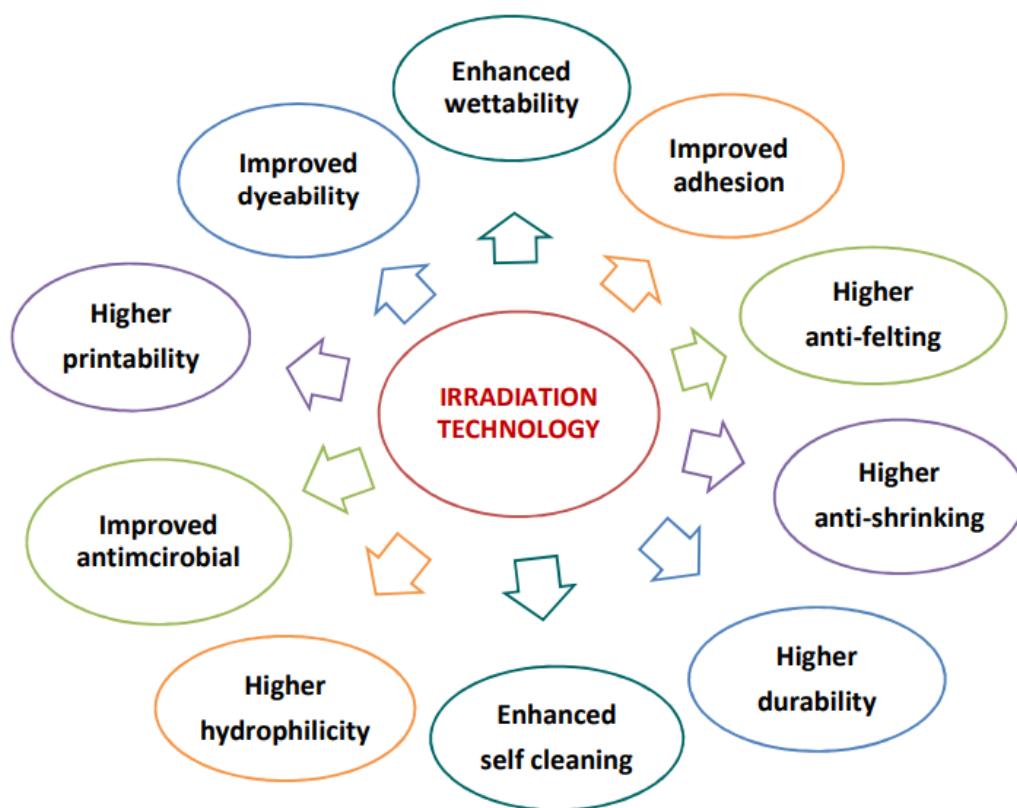


Fig. I-1 : Propriétés pouvant être apportées aux textiles traités par radio-greffage. [3]

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour apporter ces propriétés aux textiles. Pour des raisons écologiques et économiques, l'utilisation de méthodes d'irradiation à haute énergie est acceptée comme technique de modification des matériaux textiles. [3] La technique de radiogreffage repose sur l'irradiation de tissu sous un rayonnement ionisant tels que les rayons gamma ou les faisceaux d'électrons, qui provoquent la formation de sites actifs sur le matériau. Les radicaux formés réagissent ensuite avec la molécule insaturée pour former une liaison covalente entre le matériau et le polymère greffé. [1], [6], [14] Cette technique présente les avantages d'une manipulation facile, d'une vitesse de traitement élevée, d'un traitement homogène et d'une possibilité de traitement des matériaux de toutes

formes physiques, à une température convenable (souvent à température ambiante), sans nécessiter d'initiateurs ajoutés ni d'autres produits chimiques. [3], [6] La production à grande vitesse et la productivité élevée sont l'une des considérations importantes pour l'application industrielle des rayonnements ionisants, et en particulier pour l'utilisation d'accélérateurs d'électrons.

Les fibres synthétiques ainsi que les fibres naturelles, en particulier le coton, le lin, la laine et la soie sont les plus utilisées dans l'industrie textile actuelle pour un large éventail d'applications. Il est intéressant d'utiliser les fibres naturelles en raison de leur faible impact écologique et de leur caractère renouvelable. [15], [16] Un des inconvénients majeurs des fibres naturelles est leur hydrophilie en raison de la présence de groupement hydroxyles -OH dans leur structure chimique. Les traitements déperlants et antisalissures utilisés actuellement sont basés sur l'utilisation de molécules fluorées généralement porteuses d'un groupement alkyle perfluoré ($-C_nF_{2n+1}$). Lorsque celui-ci est trop long ($n \geq 6$), ces molécules sont bioaccumulables, toxiques et persistantes. [11], [12], [17] Elles peuvent donc présenter des risques sérieux pour l'homme et l'environnement. Depuis la prise de conscience des propriétés dangereuses des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) à longue chaîne, des mesures réglementaires ont été prises pour réduire les risques liés à l'utilisation des PFAS ($n \geq 6$) et pour les remplacer par des substances non-fluorées ou par des PFAS à courte chaîne ($n \leq 5$), [17]–[19] car ces dernières sont supposées avoir un potentiel de bioaccumulation inférieur et des propriétés environnementales améliorées par rapport aux PFAS à longue chaîne. [17], [18] En outre, les textiles naturels qui nous entourent sont inflammables avec un risque de propagation rapide des flammes. Ils peuvent donc causer des incendies très dangereux avec potentiellement des pertes humaines et matériels très importantes. Par conséquent, une stratégie de protection de ces matériaux inflammables contre le feu est nécessaire. Des exigences sont donc mises en place qui obligent les industries textiles à modifier la composition de leurs produits afin qu'ils soient ignifuges et difficiles à enflammer. [20], [21]

Pour ces raisons de toxicité et de sécurité, cette thèse s'intéresse au développement de solutions de traitements déperlants et/ou ignifuges non-toxiques et durables pour des tissus à base de fibres végétales. Elles seront basées sur le radiogreffage de molécules porteuses des groupements fluorés courts et de groupements phosphorés présentant une toxicité moindre par rapport aux traitements actuels. Ces stratégies doivent permettre de fixer ces molécules fonctionnelles au textile par greffage via des liaisons covalentes non hydrolysables ou par piégeage non réversible au cœur de la structure des fibres. Nous espérons que ces travaux seront à même d'étendre les applications des textiles lignocellulosiques à de nouveaux marchés requérant des matériaux fonctionnels à haute valeur ajoutée.

II. Fibres naturelles

1. Généralités

Les chercheurs et les industriels ont montré un intérêt accru pour la valorisation de fibres naturelles d'origine végétale et animale du fait de leur plus faible impact écologique et de leur caractère renouvelable. [15], [16], [22] Ces aspects positifs apportés par ces fibres sont suffisamment importants pour pousser à la recherche et au développement de nouveaux produits les intégrant, malgré des propriétés finales plus limitées en comparaison des fibres synthétiques et des contraintes plus importantes du fait de leur nature chimique et de leur structure tels que leur absorption d'eau, leur variabilité ou leur tenue thermique limitée au-delà de 200°C, qui vont limiter leur utilisation dans divers secteurs. [16], [23], [24] Ces fibres naturelles sont largement utilisées dans plusieurs domaines tels que l'industrie textile et papetière, mais se développent grandement dans le domaine des bio-composites ou dans celui des matériaux de construction.

Les fibres naturelles sont généralement classées en fonction de leur origine : fibres minérales, fibres végétales et fibres animales (**Fig. I-2**). [15] La différence majeure entre les deux dernières catégories qui comprennent des fibres organiques, est que la première est composée de polysaccharides comme constituant principal tandis que la seconde est constituée de protéines. [23]–[26].

Parmi les fibres d'origine minérale, on retrouve actuellement les fibres de basalte ou dans le passé l'amiante qui a été progressivement abandonnée du fait de sa toxicité pour l'appareil respiratoire de l'homme. [26] Les fibres d'origine animale proviennent de poils, telle que la toison animale, ou de sécrétions telle que la soie. Enfin, les fibres d'origine végétale comprennent des fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), des fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ortie) et des fibres extraites de feuilles (sisal) et d'enveloppes de fruits (noix de coco). [27]

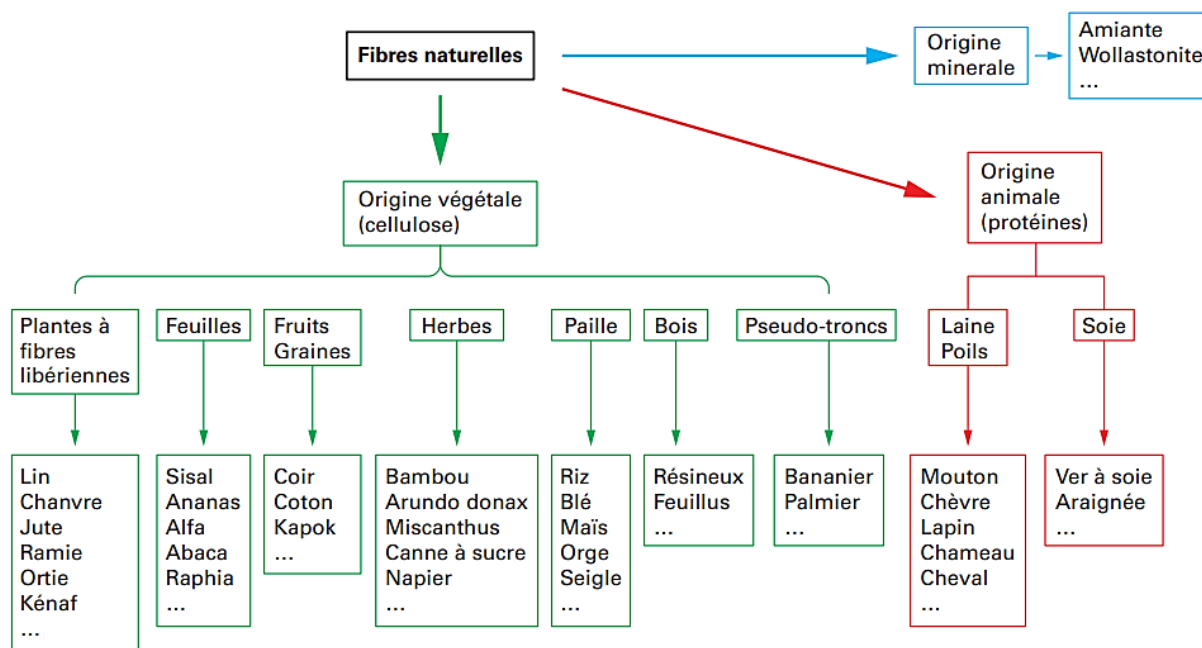


Fig. I-2 : Classification des fibres naturelles selon leur origine. [26]

Le travail décrit dans ce document de thèse est uniquement centré sur les fibres naturelles d'origine végétale, principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

2. Morphologie des fibres naturelles d'origine végétale

A l'échelle mésoscopique, les fibres végétales sont composées de faisceaux de fibres regroupant une à trois douzaines de fibres élémentaires liées entre elles par une interphase à base de polysaccharides amorphes : la pectine, qui joue le rôle de ciment entre les fibres, formant une structure appelée « lamelle moyenne » (**Fig. I-3B**). [15], [28], [29]

Au niveau microscopique, les fibres unitaires sont constituées au centre, d'une cavité, appelée le lumen, entourée d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire (**Fig. I-3C**). La paroi primaire contient une faible quantité de cellulose englobée dans une matrice de lignine et d'hémicellulose. Elle présente une élasticité importante pour la déformation des cellules lors de la phase d'élongation. La paroi secondaire est composée de trois couches S1 (0,5-2 μm d'épaisseur), S2 (5-10 μm) et S3 (0,5-1 μm). [30], [31] La couche S2 est la couche la plus épaisse avec un aspect gélatineux, se forme progressivement à partir de la conversion de la couche S3 initialement développée. L'épaisseur de la couche S2 augmente régulièrement, donnant une couche homogène et compactée avec de fortes performances mécaniques. [32], [22] La paroi secondaire renferme plus de cellulose que la paroi primaire. Les fibrilles de cellulose sont orientées parallèlement entre eux, formant un angle microfibrillaire par rapport à l'axe longitudinal de la fibre (texture spiralée) (**Fig. I-3D**). Cet angle a

une influence significative sur le comportement mécanique des fibres végétales. Plus celui-ci est faible et meilleures seront les propriétés mécaniques. [22], [25], [30], [32]–[35]

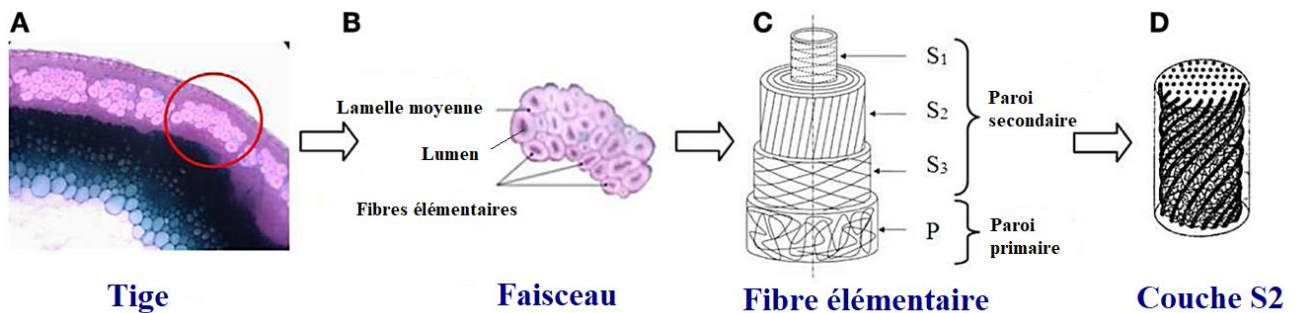


Fig. I-3 : Structure d'une fibre élémentaire de lin. [35]

3. Composition chimique des fibres végétales

Les principaux composés des fibres naturelles sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dont la composition chimique dépend de l'origine de la fibre, des conditions de croissance (nature du sol, apports d'eau et d'engrais, ...), des conditions climatiques, de l'âge de la plante et de la provenance de la fibre (feuilles, tige, fruit, ...). Le **Tableau I-1** regroupe la composition chimique de différentes fibres végétales. [15], [27]

Tableau I-1 : Composition chimique et angle microfibrillaire de quelques fibres végétales. [10]

Fibres naturelles	% Cellulose	% Hémicellulose	% Lignine	% Pectine	% Graisses	% Eau	Angle de microfibrille (°)
Chanvre	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	0.8	6.2-12	2-6.2
Lin	71	18.6-20.6	2.2	2.3	1.7	8-12	5-10
Jute	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	0.5	12.5-13.7	8
Coton	85-90	5.7	-	0-1	0.6	7.85-8.5	-
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	2	10-22	10-22
Ramie	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9	7.5-1.7	0.3	7.5
Kénaf	45-57	21.5	8-13	3-5	-	-	-

3.1 Cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur la Terre. C'est un homopolymère linéaire composé de plusieurs unités de glucose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β [1-4]. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose ($C_6H_{11}O_5$), composé de l'agencement de deux unités anhydroglucose en configuration β (**Fig. I-4**). [25], [35]–[38] C'est le composé structural qui donne une forte rigidité aux parois des cellules végétales. La cellulose représente l'élément majoritaire dans la composition du bois et des autres fibres naturelles.

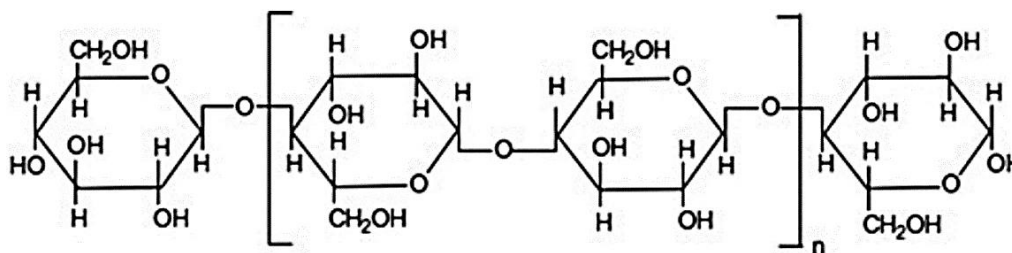


Fig. I-4 : Structure chimique de la cellulose. [39]

Chaque unité répétitive contient six groupements hydroxyles. Ces groupements hydroxyles interagissent entre eux pour former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires responsables de la rigidité des chaînes polymères et donc de celle de la paroi végétale (**Fig. I-5**). De plus, les liaisons intermoléculaires permettent de donner également à la cellulose une structure cristalline basée sur un agencement antiparallèle des chaînes. Par conséquent, la cellulose existe sous deux états structuraux dans les fibres : forme amorphe et forme cristalline. Les zones cristallines sont caractérisées par une forte densité en liaisons hydrogène contrairement aux zones amorphes ce qui rend ces dernières plus fragiles mécaniquement mais plus facilement accessibles.

La présence des groupements hydroxyles contribue largement au caractère hydrophile des fibres végétales. [16], [40] La cellulose est relativement hygroscopique, capable d'absorber de 8 à 14 % de sa masse en eau sous conditions normales de pression et de température (20 °C, 60 % d'humidité relative). Cependant, la présence des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires formées entre les différentes chaînes du polymère sont la cause de son insolubilité dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. [36], [41]

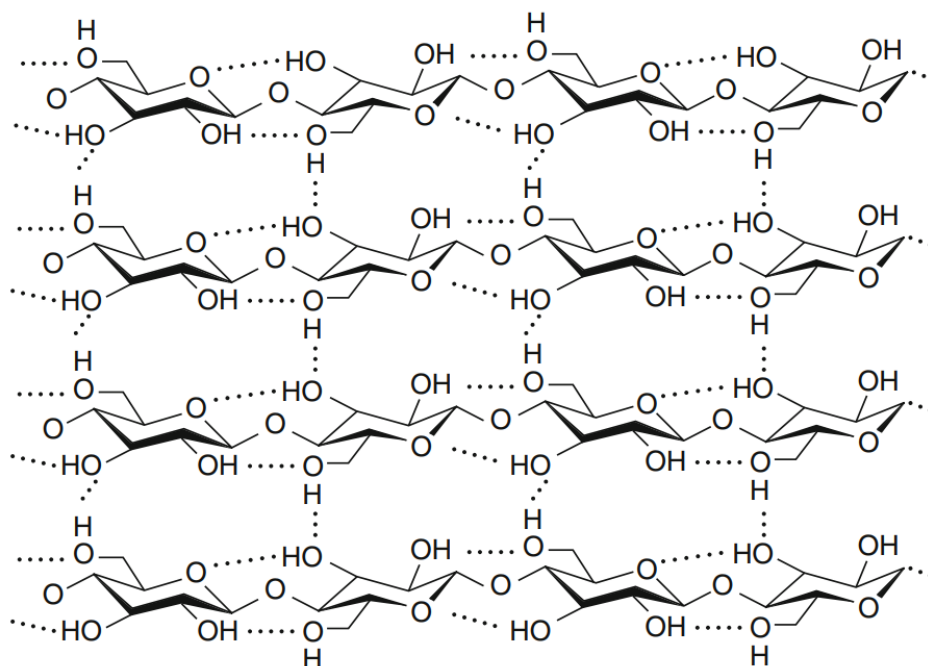


Fig. I-5: Les interactions inter et intramoléculaires de la cellulose. [42]

3.2 Hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide ramifié ayant un faible degré de polymérisation, inférieur à celui de la cellulose et d'environ 50 à 300. Ce polymère est très hydrophile, soluble dans les milieux alcalins et facilement hydrolysable en milieu acide. L'hémicellulose interagit avec la cellulose et la lignine par des liaisons hydrogène, pour renforcer la paroi cellulaire et assurer la souplesse de la plante.

Le terme hémicellulose regroupe différents composés chimiques de structures proches et complexes qui comprennent un mélange de sucres dont le D-xylopyranose, le D-glucopyranose, le D-galactopyranose, le L-arabinofuranose, le D-manopyranose et l'acide D-glucopyranosyluronique. Ils contiennent généralement un squelette composé d'unités de sucre liées par des liaisons β -(1-4), comportant des points de ramification (1-2), (1-3) et/ou (1-6) (**Fig. I-6**) [22], [36], [43]–[45]

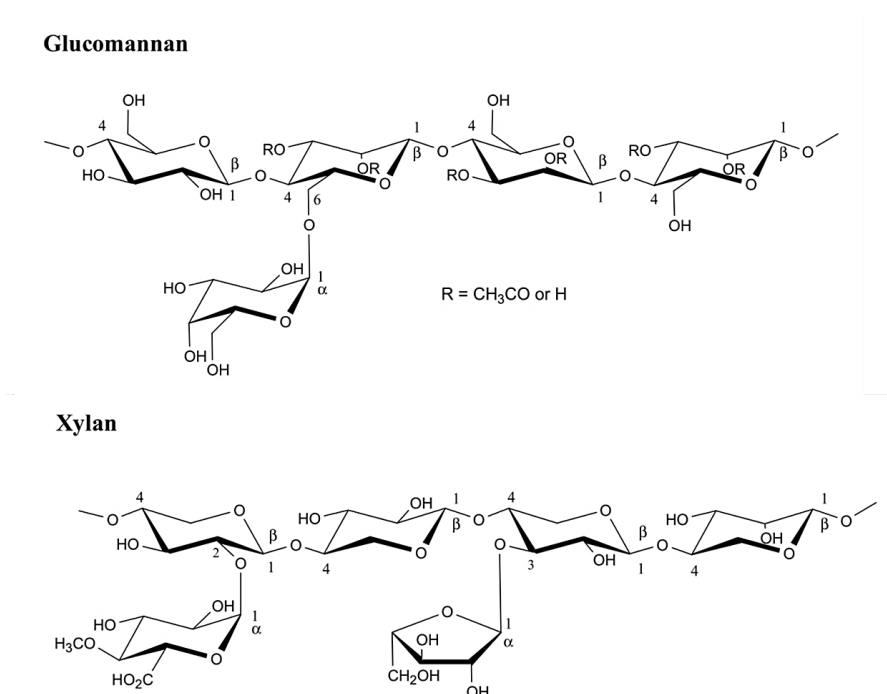


Fig. I-6: Structure chimique de composés de type hémicellulose. [45]

3.3 Lignine

La lignine est l'une des macromolécules les plus abondantes dans le règne végétal et le deuxième composant majeur de la biomasse. Ce composé participe à la rigidité et la résistance mécanique des plantes.[46]

La lignine est un polymère polyaromatique complexe tridimensionnel de très haute masse molaire. La lignine est totalement amorphe et hydrophobe constituée essentiellement de trois unités phénylepropanes qui diffèrent par le nombre et la nature des substituants. Ces unités de base sont le 4-hydroxyphényle (1), la guaïacyle (2) et la syringyle (3). La répartition et la combinaison de ces trois

alcools dans la structure de la lignine varient selon l'espèce végétale (**Fig. I-7**). [22], [36], [43], [44], [47]

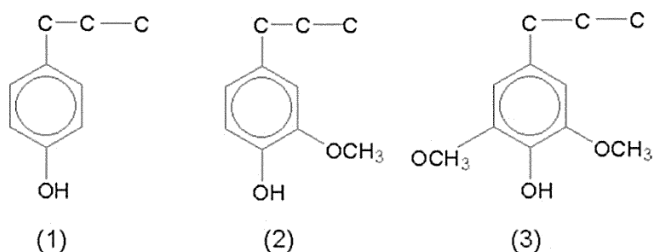


Fig. I-7 : Structure des unités de construction de la lignine : (1) 4-hydroxyphenyl, (2) guaiacyl, and (3) syringyl. [47]

Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons éther et carbone-carbone selon différentes combinaisons formant un polymère tridimensionnel comme illustré dans la **Fig. I-8**. [5], [36], [46]

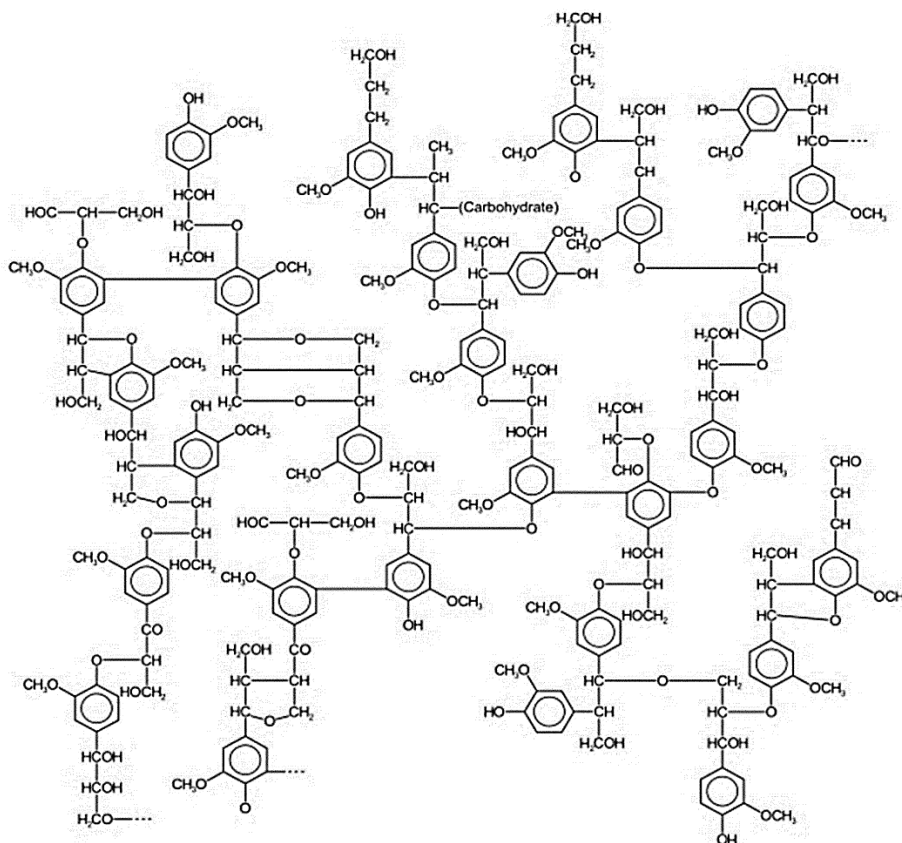


Fig. I-8: Exemple de structure tridimensionnelle de la lignine. [5]

3.4 Pectines

Les pectines sont présentes sous forme de polysaccharides structuraux dans la lamelle moyenne et contribuent à la cohésion de la paroi cellulaire des plantes. Les pectines sont les composés le plus hydrophiles dans les fibres végétales en raison de la présence de groupes acides carboxyliques dans

leur structure chimique. Elles font partie de notre alimentation en tant qu'additifs ou constituants de certains de nos produits alimentaires. [48], [49]

Les pectines comprennent des polysaccharides de structures complexes avec un squelette linéaire d'unités d'acides α -D-galacturoniques liées en 1-4 (homogalacturonane) dont certaines sont estérifiées méthyle en C6 ou acétylées en C2 et/ou en C3 (**Fig. I-9**). [43], [44], [49]–[51]

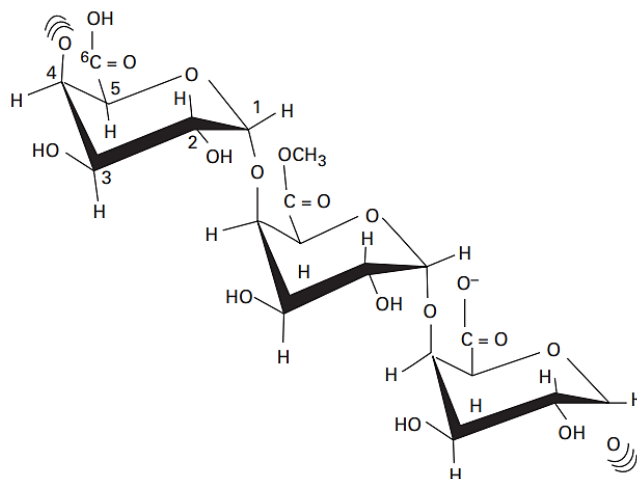


Fig. I-9 : Exemple de structure linéaire d'une pectine. [51]

Les régions ramifiées, principalement constituées par de courtes chaînes latérales de sucres neutres d'arabinose, de galactose et de xylose, créent des complexes d'hétéropolysaccharides de rhamnogalacturonane (**Fig. I-10**). [50],[51] Ces chaînes latérales sont liées de manière covalente aux fonctions hydroxyles secondaires (C2 ou C3). [51]

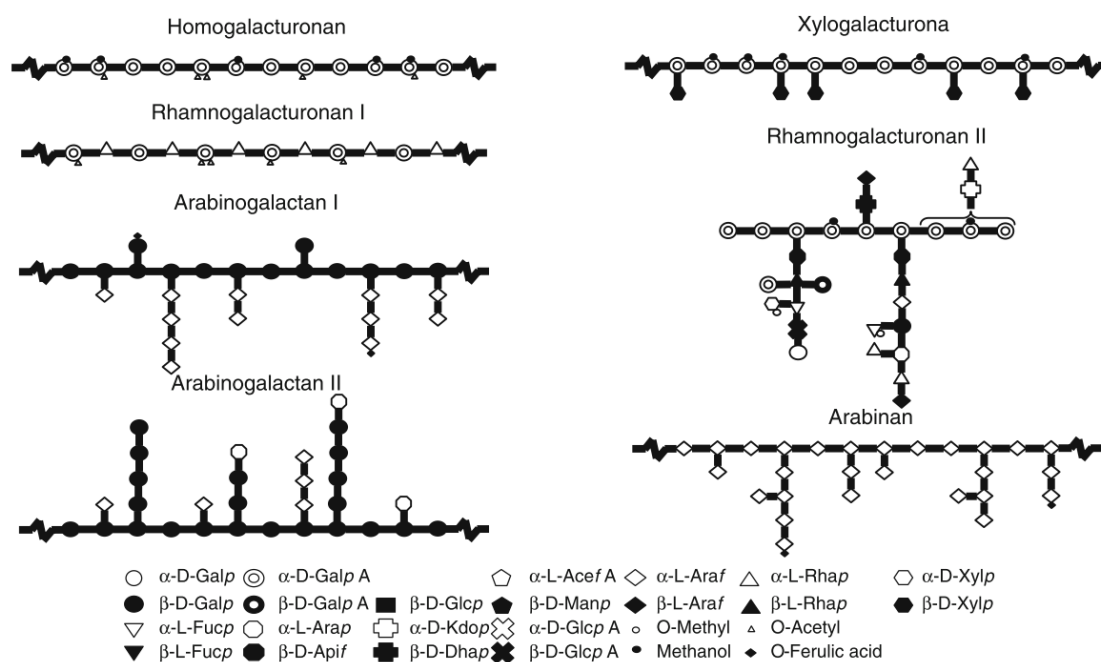


Fig. I-10 : Représentation schématique des éléments structurels de la pectine. [49]

3.5 Cires

La plupart des cires végétales sont des mélanges de longues chaînes substituées d'hydrocarbures aliphatiques. Ils constituent une partie des fibres qui peut être extraite avec des solutions organiques. Ces matières cireuses sont composées de différents alcools gras, qui sont insolubles dans l'eau, ainsi que de plusieurs acides gras (acide palmitique, acide stéarique...). [22], [43], [44]

III. Fibres de lin

1. Généralités

La production mondiale de fibres végétales pour le textile est de l'ordre de 55 millions de tonnes par an et a augmenté ces dernières années à un rythme d'environ 2,5 % par an sous l'effet de la croissance démographique et de l'augmentation de la consommation par habitant. Le coton représente environ 50 % de la production mondiale des fibres textiles mais sa production ne peut répondre indéfiniment à la demande. [52]

De ce fait, d'autres fibres végétales que le coton, telles que la fibre de ramie, de chanvre, de jute ou de lin ont été utilisées. La production de ces fibres végétales va nécessiter des conditions de culture et de traitement plus ou moins complexes en fonction de la nature de la fibre. Pour exemple la culture de la ramie nécessite un climat tempéré ou subtropical et est particulièrement épuisante pour les sols. Une des fibres susceptibles de correspondre au mieux aux attentes des industriels est la fibre de lin en raison de sa résistance, sa durabilité, son confort et son abondance sur Terre. [53]

Dans le monde, l'Europe représente 70 % de la production mondiale de lin et la Normandie contribue à 85 % de cette production européenne, faisant de la France le leader mondial de la production de fibres de lin. Les conditions agronomiques à la culture du lin dans le nord de la France sont en effet très favorables (climat humide et sols riches en nutriments). Ces conditions de culture favorables se combinent à la présence d'un réel savoir-faire dans ces territoires pour ce type de culture, pour la production de graines pour alimenter cette activité et pour l'extraction des fibres de lin après récolte. [54]

2. Présentation de la plante

Le lin, *Linum usitatissimum*, appartient aux fibres libériennes. Il est cultivé dans les régions tempérées et est l'une des plus anciennes plantes à fibres au monde. Le lin est le plus souvent utilisé sur les marchés du textile de plus forte valeur ajoutée. De nos jours, il est également largement utilisé dans le domaine des composites. [27], [55]

La plante de lin (**Fig. I-11**) atteint une hauteur d'environ 0,5 à 1,25 m et le diamètre de sa tige est compris entre 1,6 et 3,2 mm. Les graines de la plante sont enfermées dans de petites boules sphériques appelées gousses qui se trouvent au sommet des tiges. Les graines de lin peuvent être transformées en huile végétales appelées « huile de lin ». L'huile de lin est largement utilisée pour de nombreuses applications notamment en médecine, comme additif alimentaire, dans le domaine du cosmétique, dans les peintures, pour le domaine de l'impression, pour le tannage et également dans d'autres secteurs industriels. [55], [56]



Fig. I-11: Champs de lin. [55]

3. Composition chimique des fibres de lin

Le constituant principal d'une fibre de lin est la cellulose, qui représente entre 65 et 75% de la masse totale. Les cires et la lignine jouent le rôle d'agent de liaison et représentent environ 2% de la composition de la fibre. La composition biochimique d'une fibre de lin varie dans la littérature d'une étude à l'autre (**Tableau I-2**) selon : i) la qualité et la nature du sol où la plante a été cultivée, ii) les conditions climatiques durant sa croissance, iii) son niveau de maturité, iv) la qualité du rouissage et v) les conditions de mesure d'humidité et de la température. [34]

Tableau I-2: Composition chimique de fibres de lin [56]–[59]

% Cellulose	% Hémicellulose	% Lignine	% Pectine	Autres	Références
81	18.6	3.0	2.3	-	[56]
81	13	2.7	-	-	[57]
67	11	2.0	-	20	[58]
73.8	13.7	24.9	-	1.7	[59]

IV. Modification des fibres naturelles

Comme déjà mentionné précédemment, les fibres végétales sont largement utilisées dans l'industrie textile en raison de leurs caractéristiques telles que le toucher doux, le confort et la respirabilité. Cependant, les tissus d'origine végétale sont extrêmement inflammables et présentent un caractère très hydrophile. Ces aspects limitent grandement l'utilisation des fibres végétales pour un grand nombre d'applications industrielles. Par conséquent, la modification des fibres végétales par différents traitements est souvent une étape obligatoire afin de pallier ces faiblesses. Les différents traitements pouvant être appliqués à ces fibres sont généralement classés en trois catégories : physico-chimiques, chimiques et enzymatiques.

1. Traitements physico-chimiques

Les traitements physico-chimiques modifient les propriétés structurales et de surface de la fibre. On distingue les traitements par décharges diélectriques tels que le traitement corona, le plasma, l'exposition aux rayonnements ultra-violet et le traitement aux rayonnements ionisants. [5], [6], [15], [60], [61] Le traitement aux rayonnements ionisant ou le radiogreffage sera discuté ultérieurement.

1.1 Traitement corona

Le traitement corona est l'une des techniques les plus intéressantes pour l'oxydation de surface d'un matériau. Il consiste à appliquer un champ électrique très puissant (1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air (un bon isolant électrique) situé entre deux électrodes séparées par une faible distance (5,5 mm), créant des molécules excitées instables qui se décomposent spontanément en radicaux libres et en ions, ainsi que l'émission de photons lors de la désactivation de ces molécules instables (**Fig. I-12**). [62], [63]

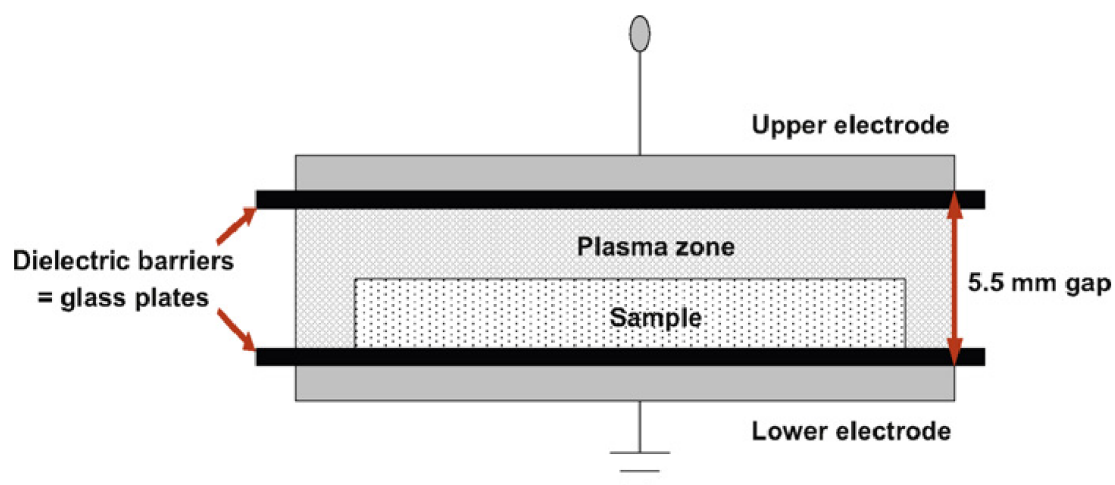


Fig. I-12 : Principe du système de décharge corona. [62]

L'échantillon à traiter est positionné entre les électrodes et les molécules présentes en surface sont ionisées par l'accélération des électrons présents naturellement dans l'espace entre les électrodes. Les espèces réactives créées à la surface du support sont des peroxydes qui se forment et se décomposent rapidement. Il y a aussi formation de groupes carbonyles, hydroxyles et carboxyles (**Fig. I-13**). La décharge corona se traduit par une augmentation de l'énergie de surface du matériau et une meilleure adhésion avec des matrices polymères pour des applications composites. [64]

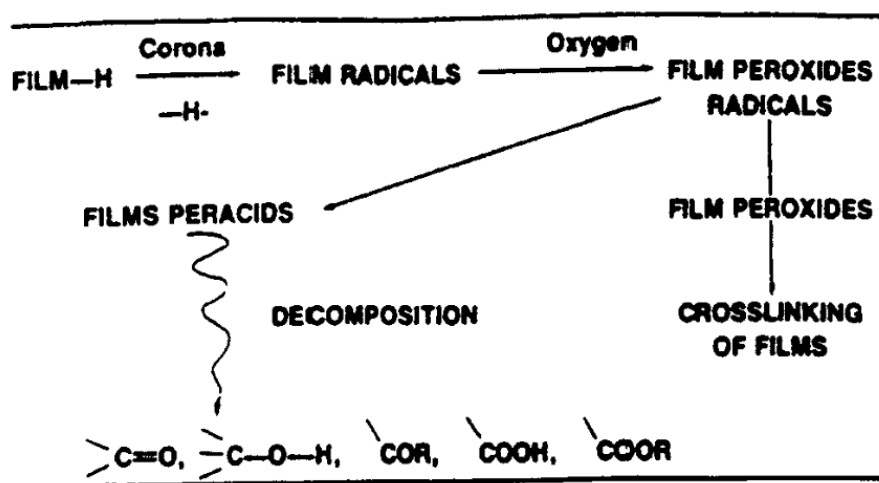


Fig. I-13 : mécanismes de modification de la chimie de surface de matériaux traités par décharge corona. [64]

Gassan et al. [65] ont utilisé le traitement corona pour fonctionnaliser des fibres de jute et les incorporer dans une matrice époxy. Ce traitement a augmenté la teneur en groupes carboxyles et hydroxyles à la surface des fibres traitées et donc leur polarité jusqu'à une énergie de 140 mJ/mm². Cela conduisait à une amélioration de la mouillabilité des fibres par une résine époxy polaire. L'oxydation excessive des matériaux traités par décharge corona entraîne une abrasion de leur surface et par conséquent une diminution de la ténacité des fils de jute.

Ragoubi et al. [66] ont étudié l'effet d'une décharge corona sur les propriétés mécaniques et thermiques de composites à base de fibres de miscanthus et de matrices acide polylactique (PLA) et polypropylène (PP). La rugosité des fibres traitées augmente avec le traitement par décharge corona, ce qui peut être expliqué par la formation de sites actifs à la surface des fibres qui pourraient réagir avec l'oxygène pour créer des défauts de surface (effet d'ablation). Cela peut se traduire par une augmentation de la rugosité de la surface grâce à la formation de micro-trous et de cavités (**Fig. I-14**). De plus, les auteurs ont montré que l'oxydation de la surface de miscanthus conduit à une amélioration de la compatibilité interfaciale entre la matrice et le renfort, donnant lieu à un matériau composite homogène.

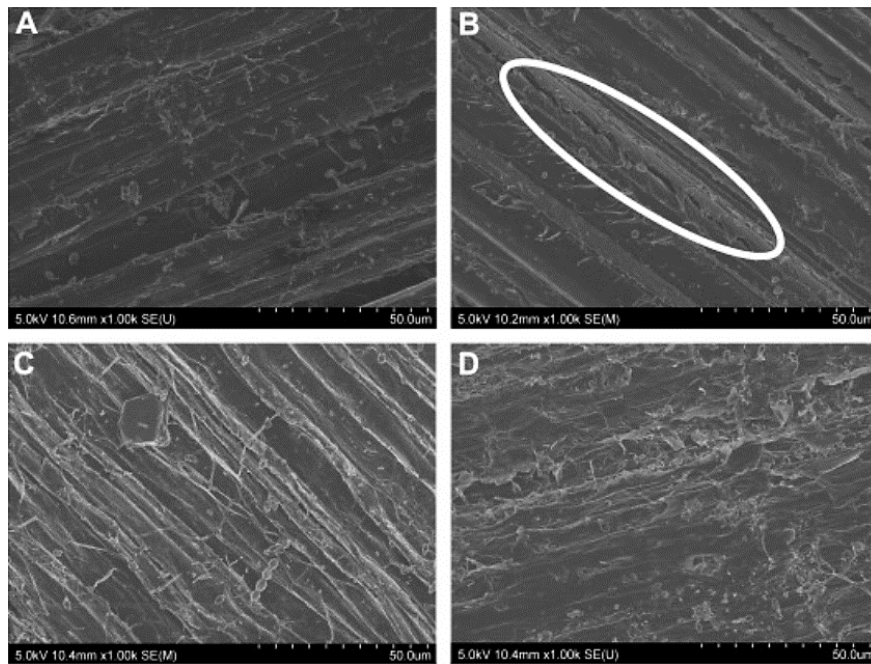


Fig. I-14: Effet du traitement corona sur la surface des fibres de miscanthus : brut (A), après 15 min (B), 30 min (C) et 45 min de traitement (D). [66]

Pour les deux composites étudiés PP/miscanthus et PLA/miscanthus, il a été prouvé que les propriétés mécaniques (module de Young, contrainte à la rupture) sont fortement améliorées lorsque les fibres de miscanthus sont traitées avec la décharge corona. D'après les auteurs, ces évolutions sont liées à une amélioration de la qualité de l'interface fibres/matrice du fait d'interactions physiques plus fortes.

Pour le système PP/miscanthus, le module d'élasticité atteint une valeur plus importante d'environ 1490 MPa pour 20 % de renfort traités en comparaison du composite chargé en fibres non-traitées (1270 MPa) et à la matrice PP (887 MPa). Dans le cas de la matrice PLA et pour 20 % de fibres, le module d'Young augmente de 30 % et de 13 % respectivement par rapport au PLA non chargé et chargé avec de fibres non traitées.

Dans la même optique, Ragoubi et al. [62] ont étudié l'impact du traitement par décharge corona sur les propriétés mécaniques de composites de fibres de chanvre/PP. Les auteurs ont montré que le traitement des fibres ou de la matrice conduit à une augmentation significative de la résistance à la traction. La modification des renforts cellulósiques plutôt que de la matrice PP permet une amélioration plus importante des propriétés des composites avec une augmentation de 30 % du module d'Young.

1.2 Traitement plasma

Le traitement au plasma est une méthode similaire au traitement corona. [27] Un plasma peut être défini comme un gaz quasi-neutre partiellement ionisé, constitué d'électrons libres, de radicaux, d'ions, d'atomes, de molécules et de différentes particules excitées en fonction du gaz utilisé. [63], [67], [68]

Les électrons libres existant dans l'atmosphère du plasma entrent en collision avec les molécules du gaz neutre en transférant de l'énergie lorsqu'ils sont exposés à un champ électrique. Cela conduit à la formation d'espèces réactives composées principalement d'ions. L'altération chimique et physique de la surface du matériau traité est établie par la connexion de ces ions avec la surface solide (**Fig. I-15**). Le matériau traité par plasma ne modifie pas les caractéristiques structurales mais seulement les propriétés de surface du matériau. [69]

Diverses modifications de surface peuvent être réalisées en fonction du type de plasma et de la nature des gaz utilisés, i) nettoyage de la surface, qui va favoriser l'adhésion et l'action des agents de couplage, ii) ablation ou gravure du matériau, ce qui peut donner une surface plus rugueuse, favorisant ainsi l'adhésion physique, et iii) la modification de la structure chimique de la surface et l'introduction de radicaux libres pour permettre un éventuel greffage. [63]

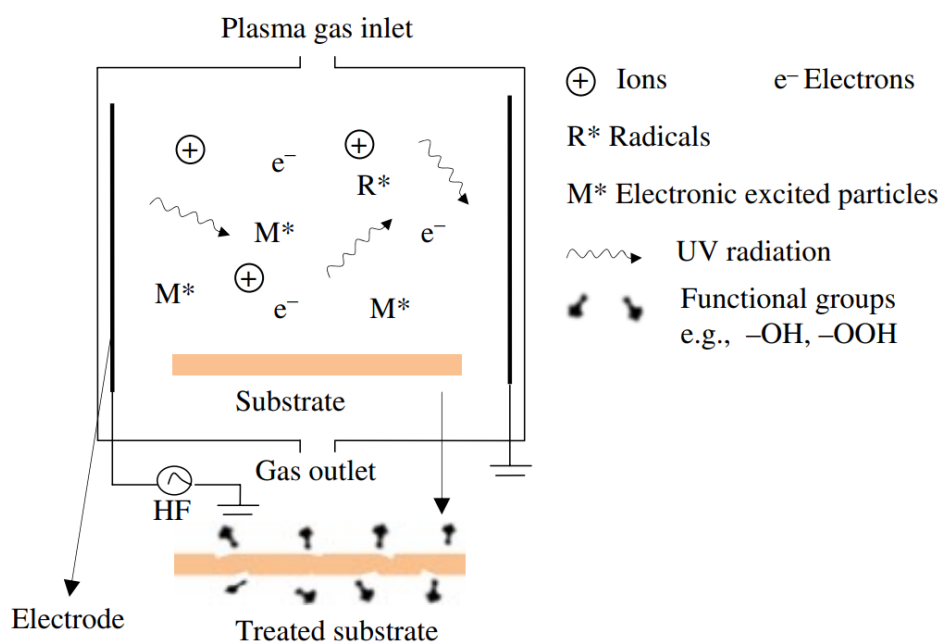


Fig. I-15: Mécanisme du traitement de surface par plasma. [68]

Sabharwal et al. [70] ont évalué la formation de radicaux libres par résonance paramagnétique électronique (RPE) et les modifications chimiques à la surface de brins de jute traités par plasma sous argon à une puissance de 100 W. Les influences de la puissance de décharge, du temps d'irradiation et de la pression du gaz pendant le traitement ont été évaluées.

Une plus grande concentration de radicaux libres est obtenue avec un temps de traitement plus long et une pression plus faible (0.3 mm Hg). Cependant, la saturation est atteinte après 5 min de traitement quelle que soit la pression du gaz appliquée. Cela indique que des temps de traitement de 2 à 3 minutes sont suffisants pour éviter des réactions de réticulation trop importantes. D'autre part, l'exposition des fibres traitées aux conditions atmosphériques réduit considérablement la quantité des radicaux libres avec la même valeur que des fibres non traitées atteinte en moins d'une minute. Ce phénomène est très probablement dû à la désactivation des radicaux en présence d'oxygène et de l'humidité de l'atmosphère. L'augmentation de la température diminue également la concentration en radicaux libres de manière significative. Une expérience comparative entre le jute délignifié et le jute non-délignifié montre que la formation des radicaux libres est inhibée dans le cas du jute non-délignifié, du fait de la présence de la lignine qui agit comme un « piègeur d'électrons » pendant le traitement au plasma.

L'influence du traitement au plasma froid (sans molécules spécifiques à greffer) sur la morphologie, la mouillabilité et la structure fine des fibres de jute et son impact sur l'adhésion interfaciale fibres de jute/polyester insaturé a été étudiée. [71] La microscopie électronique à balayage a montré une morphologie rugueuse de la surface des fibres après traitement due au mécanisme d'ablation provoqué par le plasma. De plus, l'oxydation sous argon de la surface de la fibre a entraîné une diminution des groupes phénoliques et hydroxyles et par conséquent, l'hydrophobie des fibres a été augmentée ainsi que leur polarité. Le traitement plasma a conduit à une meilleure adhésion entre la fibre traitée et la matrice. La résistance à la flexion des composites préparés avec des fibres traitées pendant 10 min par plasma a montré une résistance à la flexion améliorée d'environ 14 % par rapport aux composites à base de fibres brutes.

Marais et al. [72] ont fabriqué des composites à matrice polyester insaturé renforcée à 20 % par des fibres de lin ayant subi des traitements par plasma froid sous hélium ($t = 5$ min, $P = 50$ W) afin d'augmenter leur résistance à l'humidité et d'améliorer l'adhésion avec la matrice polymère. Le traitement par plasma froid de la fibre de lin réduit la perméabilité à l'eau dans les matériaux composites, en raison de la modification de la composition chimique de lin. Les essais mécaniques ont confirmé une bonne adhésion matrice/fibres et une augmentation de la rigidité du matériau composite. Cependant, les auteurs ont montré que les fibres de lin étaient fragilisées par le traitement plasma qui s'accompagne d'une diminution de la résistance à la rupture des composites mis au point.

D'après les auteurs, la forte adhésion renfort/matrice peut être expliquée d'une part par le mécanisme d'ablation de la surface qui augmente la rugosité et d'autre part par la présence de radicaux peroxydes à la surface de la fibre après traitement plasma. Ces espèces radicalaires réagissent avec les

insaturations des chaînes polyester lors de la réticulation de la matrice thermodurcissable. Tous ces effets contribuent à créer des interfaces fortes, à réduire les volumes de vides entre les fibres et la matrice polyester, et ainsi à améliorer l'adhésion fibre/matrice.

1.3 Traitement UV

Le traitement sous rayonnement Ultra-Violet (UV) est une technique physico-chimique utilisée dans les traitements de surface, qui utilise des longueurs d'onde inférieures à 200 nm pour irradier les substrats organiques. L'énergie des photons UV est suffisante pour rompre la plupart des liaisons chimiques, y compris C-C, C-H, C-O, C-Si et C-F et produire des radicaux dans le but d'initier le greffage des molécules ciblées ou l'oxydation de la surface d'un matériau. [73] De nombreuses études commencent à s'intéresser à ce type de traitement en vue de son application dans les matériaux composites. [63]

Ferrero et al. [74] ont modifié les tissus de coton par greffage par irradiation UV de bio-polymère à base de chitosane pour des applications antibactériennes. Dans un premier temps, le chitosane a été dissous dans une solution d'acide acétique à 2 %, sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, le photo-initiateur radicalaire a été ajouté en quantité appropriée à 2 % massique par rapport au chitosane. Les tissus de coton ont été ensuite placés dans cette solution pendant 12 h puis séchés pendant 10 min à 80–100 °C et enfin irradiés sous rayonnements UV à l'aide d'une lampe à mercure moyenne pression d'une densité lumineuse de 60mW/cm² pendant 30 à 60 s. l'analyse XPS a confirmé la présence de chitosane à la surface du coton par l'augmentation du signal de la liaison C-C, en raison de la réaction entre la cellulose et le chitosane. De plus, il a été remarqué une diminution du signal correspondant des groupes -OH de la cellulose après traitement. Un signal fort à 400 eV et un autre faible à 40,32 eV correspondent aux groupes amines non-protonés et ceux protonés par l'acide, respectivement. Les tissus de coton traités montrent une activité antimicrobienne élevée pour les fibres coton-chitosane contre *E. coli* et *S. aureus* avec une réduction des micro-organismes de 98.9 % et 99.9 %, respectivement. De plus, le traitement montre une bonne résistance au lavage, et maintient l'activité antibactérienne même après 30 cycles de lavage.

2. Traitements chimiques

L'énergie de surface des fibres végétales est étroitement liée à la nature hydrophile de la fibre due à la présence de groupements hydroxyles. Des modifications chimiques peuvent activer ces hydroxyles ou permettre d'introduire de nouveaux groupements qui peuvent induire une diminution de l'énergie de surface des fibres et augmenter la compatibilité avec des matrices polymères.

Parmi les différents traitements chimiques, certains sont effectués pour éliminer des constituants non cellulodiques des fibres végétales, comme par exemple la mercerisation dans le but d'éliminer les constituants empêchant l'interaction directe avec les éléments du composite. En outre, certains traitements chimiques sont utilisés pour produire des radicaux libres afin de faciliter une réaction ultérieure pour former des liaisons covalentes avec une matrice polymère pour apporter des propriétés nouvelles telles que l'hydrophobie, l'oléophobie et l'ignifugation qui sont les bases de cette thèse et ils seront détaillés dans une autre partie. Certains traitements permettent d'améliorer l'adhésion interfaciale entre la fibre lignocellulosique et la matrice polymère, comme par exemple la réaction d'acétylation, le traitement par agents silanes ou l'utilisation d'agents de couplage maléiques. [61], [75]

2.1 Traitement alcalin

Le traitement alcalin ou mercerisation est l'une des méthodes chimiques les plus utilisées pour les fibres végétales lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les polymères thermoplastiques et thermodurcissables. La mercerisation permet d'éliminer une certaine quantité de lignine, de cires et d'huiles recouvrant la surface externe de la paroi cellulaire des fibres végétales (**Fig. I-16**). [10], [15], [61], [75]–[77]

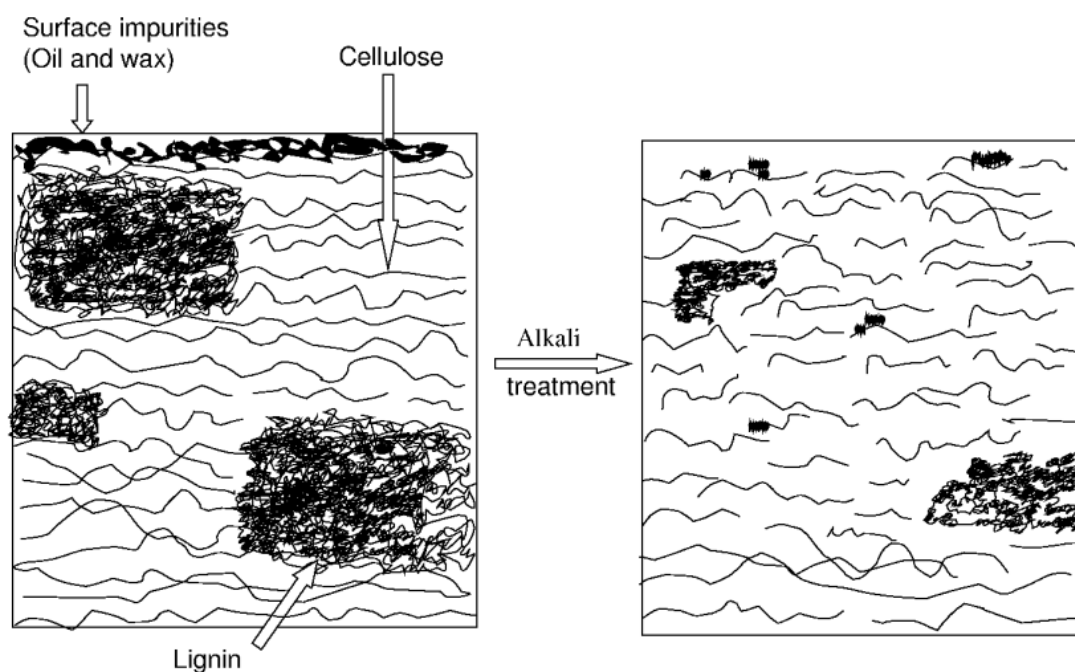


Fig. I-16: Fibres naturelles avant et après traitement alcalin. [10]

Les ions sodium (Na^+) ont un diamètre favorable capable d'élargir les petits pores entre les plans du réseau de la cellulose et d'y pénétrer. Par conséquent, ce traitement entraîne un gonflement plus

important, ce qui conduit à la formation d'un nouveau réseau Na-cellulose-I. Ce nouveau réseau est caractérisé par des espaces relativement importants entre les macromolécules de cellulose, et ces espaces sont occupés par des molécules d'eau. Dans cette nouvelle structure, les groupes hydroxyles de la cellulose sont convertis en groupes alcoolates de sodium ($\text{-O}^- \text{Na}^+$) (**Fig. I-17**). Un rinçage ultérieur à l'eau permet d'éliminer les ions Na^+ et permet de convertir la cellulose en une nouvelle structure cristalline, à savoir la cellulose-II, qui est thermodynamiquement plus stable que la cellulose-I. Le traitement à la soude peut provoquer une transformation complète de la structure cristalline cellulose-I à une structure cellulose-II. [9], [78]



Fig. I-17 : Schéma réactionnel du groupement hydroxyle de la fibre naturelle avec NaOH. [10]

Des modifications importantes sont obtenues par traitement alcalin avec l'élimination des groupements hydroxyles, une rupture des liaisons hydrogènes dans la structure du réseau cristallin et une augmentation de la rugosité de surface des fibres. [10]

Les fibres de jute ont été soumises à un traitement alcalin avec une solution contenant 5 % de NaOH pendant 0, 2, 4, 6 et 8 h à 30 °C. [79] Le module des fibres de jute est amélioré de 12 %, 68 % et 79 % après 4, 6 et 8 h de traitement, respectivement. La ténacité des fibres est améliorée de 46 % après 6 et 8 h de traitement et le pourcentage de déformation à la rupture est réduit de 23 % après 8 h de traitement. La résistance à la flexion des composites fibres traitées pendant 4 h/ matrice vinylester (35/65) a augmenté de 20 % en atteignant 238,9 MPa contre 199,1 MPa pour les composites avec des fibres non traitées. Le module de flexion est amélioré de 23 % de 11,89 à 14,69 GPa et la résistance au cisaillement laminaire a augmenté de 19 % de 0,238 à 0,283 MPa.

Mishra et al. [80] ont préparé des composites polyesters hybrides sisal/verre avec des pourcentages en poids de fibres de sisal et de fibres de verre dans les composites de 24,3 et 5,7 % respectivement. Les auteurs ont remarqué que le traitement des fibres de sisal avec 5 % de NaOH conduit à une meilleure résistance à la traction d'environ 28% par rapport aux composites à base de fibres traitées avec 10 % de soude. Le traitement des fibres avec une concentration plus élevée en NaOH provoque une diminution de la résistance à la traction en raison d'une délignification excessive de la fibre qui entraîne sa dégradation. De plus, une meilleure adhésion fibre traitée/matrice est observée par rapport à la fibre non traitée. Le traitement alcalin à des faibles concentrations en NaOH améliore les caractéristiques adhésives de la surface des fibres en éliminant les impuretés produisant ainsi une topographie de surface rugueuse.

2.2 Acétylation

L'acétylation est une autre méthode pour modifier la surface des fibres naturelles et les rendre plus hydrophobes. [27] L'idée principale de l'acétylation est de remplacer les groupements hydroxyles des fibres qui sont responsables de leur caractère hydrophile, par des groupes acétyle qui ont un caractère plus hydrophobe. La réaction d'acétylation peut être réalisée en utilisant différents réactifs tels que l'anhydride acétique, l'acide acétique et le chlorure d'acétyle. De plus, l'utilisation d'un catalyseur acide ou non est possible selon les réactions chimiques présentées dans la **Fig. I-18**. [9], [15], [75], [76]

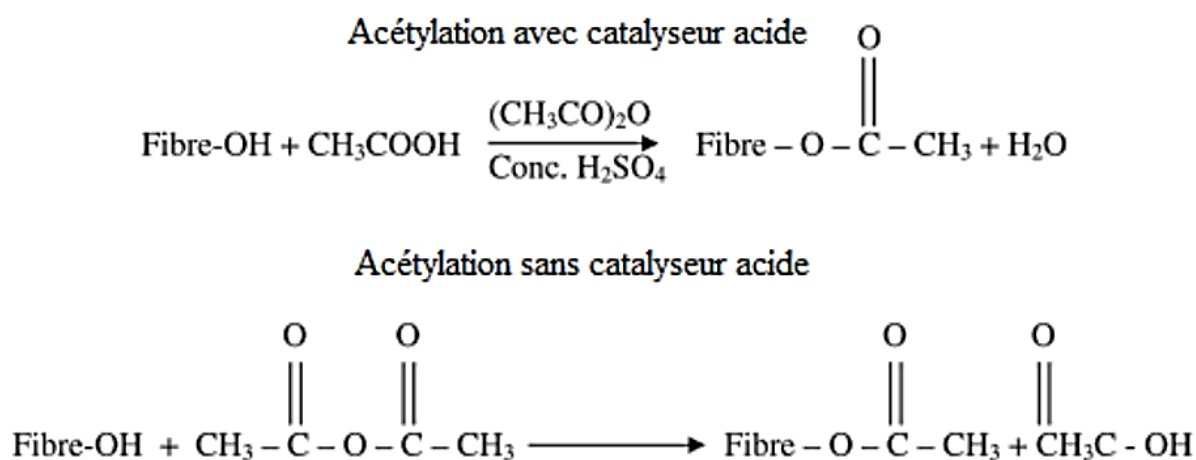


Fig. I-18: Acétylation des fibres naturelles avec et sans catalyseur acide. [9]

Bledzki et al. [81] ont étudié l'influence du degré d'acétylation des fibres de lin sur leur propriété d'absorption d'humidité, ainsi que sur les propriétés mécaniques du composite polypropylène renforcé par les fibres de lin (70/30). Le processus d'acétylation est effectué avec et sans catalyseur (acide perchlorique 60 %). Les résultats obtenus ont montré que le taux de réaction d'acétylation augmentait en présence de catalyseur et que le degré d'acétylation atteignait une valeur comprise entre 40 et 45 % en présence de 0.052 % d'acide perchlorique après 3 h de réaction. A 95 % d'humidité relative, les fibres de lin acétylées à 3,6, 12, 18 et 34 % présentent des propriétés d'absorption d'humidité inférieures d'environ 14, 18, 27 et 42 % respectivement à celles des fibres de lin non traitées. Les propriétés d'absorption d'humidité diminuent avec l'augmentation de la teneur en groupes acétyles, ce qui est dû à la réduction de l'hydrophilie de la fibre. De plus, la résistance à la traction et à la flexion des composites PP/fibres augmente avec le degré d'acétylation jusqu'à +18 %, puis diminue du fait de la dégradation de la cellulose et l'apparition de fissures dans la structure de la fibre.

Chung et al. [82] ont examiné l'effet de l'acétylation sur le comportement mécanique et l'absorption d'eau de composites à base d'acide polylactique (PLA) renforcés de fibres de kénaf acétylées (rapport

massique 70/30). Le composite PLA/kénafe non acétylé a montré des résistances à la traction et à la flexion de 58 MPa et 127 MPa, respectivement. Après 2 h de traitement des fibres de kénafe, les résistances à la traction et à la flexion ont augmenté à 78 MPa et à 135 MPa, respectivement. De plus, une meilleure adhésion interfaciale matrice/fibres au-delà de 2 h de traitement est observée, due à la diminution du nombre de groupements hydroxyles et à l'augmentation des groupes acétyles apolaires.

2.3 Traitement aux agents silanes

Le silane est une molécule multifonctionnelle utilisée comme agent de couplage pour modifier les surfaces des fibres. [41] Une liaison covalente est formée entre la surface de la fibre et la matrice à travers un pont siloxane (Si-O-Si). [9], [15], [27], [61], [75], [76] Le traitement au silane commence généralement par la mercerisation de la fibre naturelle qui nettoie la surface de différents types d'impuretés, lignine, hémicellulose, pectine, etc. Ensuite, le composé trialkoxysilane subit une hydrolyse en présence d'humidité atmosphérique formant les groupes silanols les plus réactifs (**Fig. I-19**). Lors de la condensation, les silanols formés lors de l'hydrolyse se condensent pour former une structure 3D Si-O-Si. Le silanol réagit ensuite avec les groupements hydroxyles des fibres ou se condense à la surface des fibres et/ou dans la paroi cellulaire formant un réseau macromoléculaire. En revanche, la liaison Si-O-C formée n'est pas stable vis-à-vis l'hydrolyse et donc la formation d'un réseau macromoléculaire permanent dans des conditions de chauffage facilite l'amélioration de l'adhérence interfaciale des fibres traitées et des matrices polymères. [83], [76] Un acide ou une base peuvent être utilisés pour catalyser la réaction d'hydrolyse et de condensation. [76], [77]

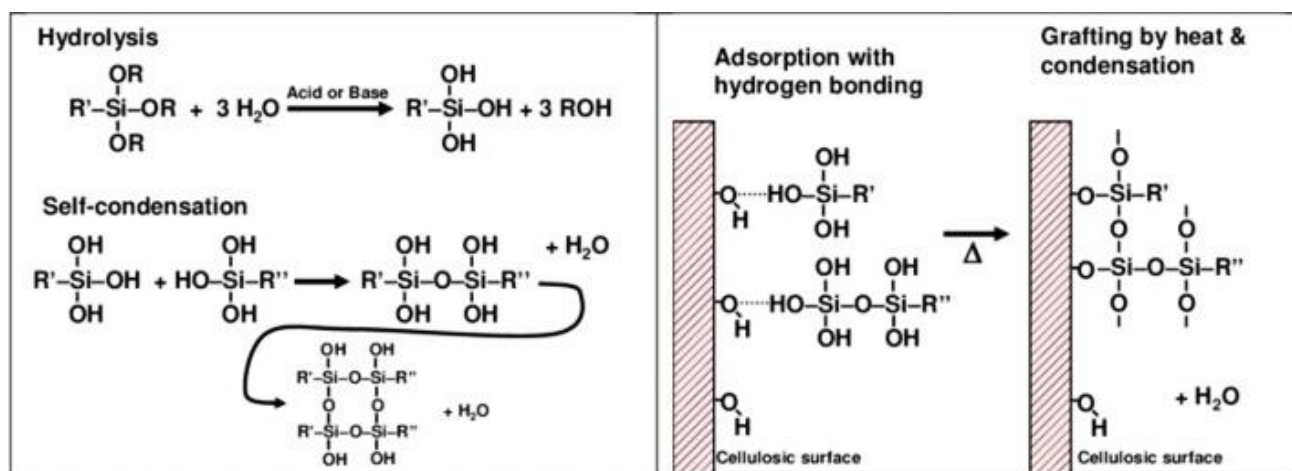


Fig. I-19 : Etapes du traitement au silane. [76]

Sever et al. [84] ont traité la surface des tissus de jute au silane pour des applications composite (jute/polyester). Dans un premier temps, un traitement alcalin (2 % NaOH) est effectué sur les tissus de jute afin d'éliminer les impuretés recouvrant la surface des fibres. Ensuite, un traitement au silane

utilisant le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (γ -MPS) à différentes concentrations (0.1 %, 0.3 % et 0.5 %) est appliqué sur les tissus alcalinisés. Enfin, les tissus sont séchés pendant 24 h à 60 °C pour éliminer les traces de méthanol provenant de l'hydrolyse du méthoxysilane. La résistance à la traction des composites avec un taux de fibres de 35 % augmente de 62.9 à 73.1 MPa avec l'augmentation de la concentration en γ -MPS de 0.1 % à 0.3 %.

En revanche, une diminution de la résistance à la traction est observée pour les composites traités avec 0.5 % γ -MPS (52.3 MPa) due à une mauvaise adhésion jute/polyester. Ce résultat peut être expliqué par l'effet lubrifiant du silane à des concentrations plus élevées.

Les composites renforcés par les tissus de jute traités avec 0.3 % γ -MPS ont montré une amélioration d'environ 40 %, 30 % et 55 % de la résistance à la traction, à la flexion et au cisaillement interlaminaire, respectivement. Cette amélioration peut être expliquée par la bifonctionnalité de γ -MPS contenant un groupe organique réactif méthacrylate et un groupe inorganique triméthoxysilyle. Les groupes méthoxyles sont hydrolysés en silanols en présence d'eau. Ensuite, les groupes silanols réagissent avec les groupes hydroxyles de la fibre de jute. Une liaison covalente peut se former entre le jute et le γ -MPS, et le groupe réactif méthacrylate interagit avec la matrice polyester. Par conséquent, une meilleure adhésion fibre de jute/polyester est obtenue.

Fathi et al. [85] ont modifié des fibres de lin par un traitement alcalin (5 % NaOH pendant 40 min). Le tissu traité a subi une oxydation assistée par le radical 2,2,6,6- tétraméthylpipéridine-1-oxy (TEMPO) pour transformer les groupes alcools primaires (OH) en groupes fonctionnels carboxylates de sodium. Ces derniers ont ensuite été convertis en groupes acides carboxyliques par protonation dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl) (**Fig. I-20**) suivie d'une application directe de 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) sans aucun traitement de pré-hydrolyse. Pour prouver le rôle de l'oxydation par le TEMPO dans le traitement au silane des fibres de lin, des tissus de lin traités seulement par NaOH ont également été immergés dans une solution d'amino-silane.

Une comparaison a révélé que les composites jute/ bio-époxy contenant de la fibre oxydée TEMPO présentaient une meilleure adhésion que la fibre traitée mais non oxydée en raison d'une forte interaction entre la fibre oxydée-silanisée et la résine époxy. De plus, l'absorption d'eau a été significativement réduite de 20 % et 15 % dans le composite renforcé par des fibres oxydées-silanisées et alcalinisées-silanisées par rapport au composite non traité, respectivement. Cette diminution est liée à une réduction des groupes hydroxyles accessibles sur la surface des fibres traitées au silane, ce qui a entraîné une plus faible hydrophilie des fibres.

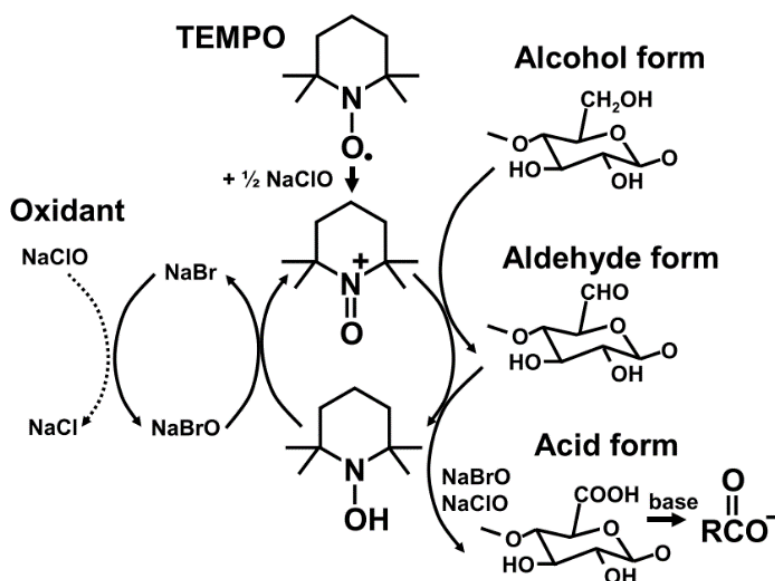


Fig. I-20: Oxydation de polysaccharides par le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). [77]

2.4 Couplage maléique

Le traitement aux agents de couplage maléiques est largement utilisé pour renforcer les composites à base de fibres naturelles. Ce traitement est utilisé pour modifier la matrice polymère et obtenir une meilleure liaison interfaciale entre la fibre et la matrice et des propriétés mécaniques améliorées dans les composites. [27], [75], [76]

La plupart du temps, l'anhydride maléique (MA) est greffé avec le polypropylène (PP) qui est utilisé comme une matrice dans les composites. Le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) agit comme un pont entre le polypropylène non polaire et les fibres de cellulose polaires formant des liaisons covalentes (réaction d'estérification) ou hydrogène avec les groupes OH présents dans la structure des fibres naturelles (**Fig. I-21**). [15], [75], [86]

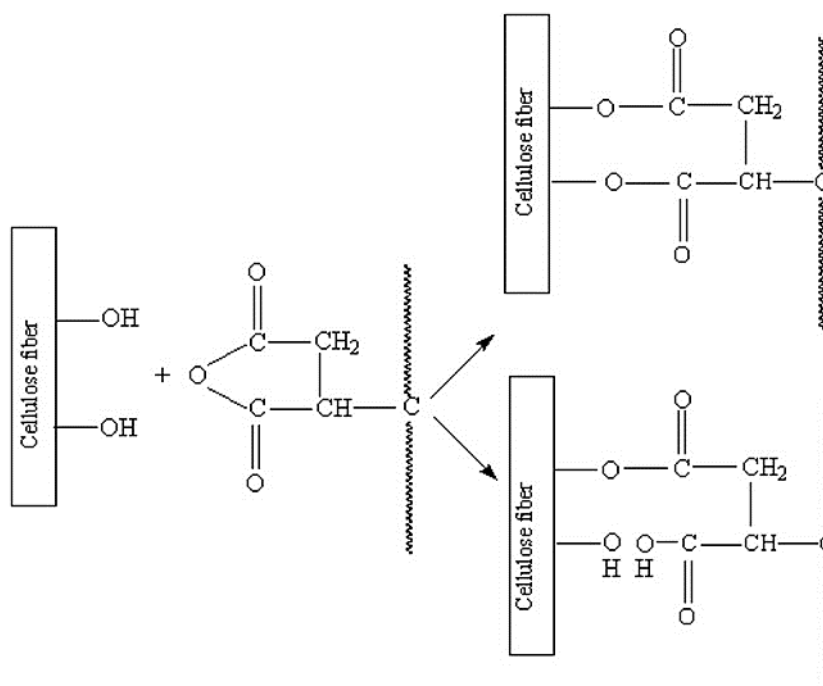


Fig. I-21: Réaction chimique entre le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) et le groupe hydroxyle des fibres naturelles. [87]

Mohanty et al. [88] ont utilisé le MAPP comme agent de couplage pour la modification de surface des fibres de jute. Pour ce faire, les fibres de jute sont immergées dans une solution de MAPP dans du toluène à 100 °C. Une étude comparative est réalisée avec la variation de la concentration de MAPP (0.3, 0.5 et 1 %) ainsi que de la durée d'imprégnation (3, 5 et 10 min) des fibres dans l'agent de couplage (AC). Pour une charge de fibres de 30 % avec des longueurs de fibres moyennes de 6 mm, une concentration de 0.5 % de MAPP et 5 min d'imprégnation donnaient les meilleures propriétés mécaniques par rapport aux composites fibres non traitées/polypropylène. De plus, la capacité d'absorption d'eau des échantillons traités avec l'AC a diminué d'environ 61 % par rapport aux échantillons non traités. Ceci est dû au fait que les groupes hydrophiles -OH présents dans les fibres de jute réagissent avec la fonction acide présente dans le MAPP pour former des liaisons ester. Cela réduit la capacité d'absorption de l'eau dans les composites jute-PP traités.

Des études similaires ont été réalisées par Mohanty et al. [89] portant sur le greffage du MAPP sur des fibres de sisal. Le composite préparé à 21 % en taux de fibres en utilisant une concentration de 1 % de MAPP a montré une résistance mécanique optimale. La résistance à la traction a augmenté de 49 %, tandis que les résistances à la flexion et aux chocs ont augmenté de 30 et 58 % par rapport à 30 % pour le composite non traité, respectivement. Cette augmentation de la résistance mécanique est due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, ce qui se traduit par un transfert efficace des contraintes de la matrice à la fibre.

2.5 Réaction « Click chemistry »

Le terme « *Click chemistry* » été inventé par K. Barry Sharpless pour désigner une approche de la synthèse chimique caractérisée par la rapidité et la fiabilité de la réaction. [77], [90] La réaction de « *Click chemistry* » est très proche des principes de la chimie verte (principalement l'économie d'atomes), mais elle ne relève pas d'une seule catégorie de réaction. Trois types de réactions chimiques appartenant à la « chimie click », à savoir les réactions thiol-ène, Diels Alder et la cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen, sont couramment utilisées pour le traitement d'un matériau. [77], [90], [91]

Parmi les réactions de *click chemistry* les plus connus figure la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal (**Fig. I-22**) catalysée par le cuivre (CuAAC) conduisant à la formation chimio- et régiosélective de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués. [91]–[93]

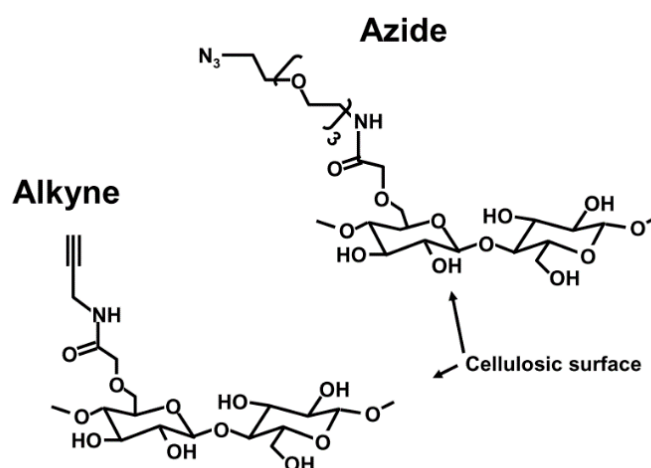


Fig. I-22: Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen. [77]

Ringot et al. [93] ont développé un nouveau matériau antibactérien en greffant de la mésoporphyrine sur un tissu de coton. Le greffage a été réalisé par réaction de « *click chemistry* » entre un tissu de coton azidé et la porphyrine acétylénique (**Fig. I-23**). Le coton azidé a été préparé en immergeant le tissu dans une solution contenant la triphénylphosphine (PPh₃) dans du diméthylformamide (DMF) pendant 3 h à température ambiante. Ensuite du tétrabromure de carbone (CBr₄) dans du DMF a été ajouté et la réaction a été chauffée à 60 °C pendant 24 h. Une solution d'azoture de sodium (NaN₃) dans du DMF a été introduite puis la réaction a été maintenue à 80 °C pendant 36 h. Après réaction, les tissus cellulosiques azidés ont été lavés avec du DMF chaud, de l'eau et de l'éthanol et séchés sous vide à 60 °C pendant 24 h. La deuxième étape de traitement est la réaction de « *click chemistry* » entre le coton azidé et la porphyrine acétylénique catalysée par l'acétate de cuivre II. Après 24 h de réaction à température ambiante et sous agitation, les textiles « cliqués » ont été lavés avec du chloroforme chaud (60 °C), du DMF chaud (120 °C), puis séchés sous vide à 60 °C

3. Traitements enzymatiques

L'utilisation de la technologie enzymatique devient de plus en plus importante pour le traitement des fibres naturelles. Les principales raisons d'adopter cette technologie sont le fait que l'utilisation d'enzymes est respectueuse de l'environnement, que ces réactions catalysées sont très spécifiques et qu'elles ont une performance ciblée. [27], [94]

Bledzki et al. [94] ont étudié les composites polypropylène (PP) renforcés par des fibres d'abaca traitées (70/30) avec un enzyme appelé « fungamix ». La teneur en humidité des composites a diminué de 45 % et les résistances à la traction et à la flexion ont augmenté de 45 % et d'environ 35 %, respectivement par rapport aux fibres non traitées en raison de l'élimination sélective d'extraits de composés de surface, des graisses, des protéines, de la lignine et de l'hémicellulose sans détruire la surface et la structure des fibres, ce qui entraîne une forte adhésion avec la matrice polymère.

Fillat et al. [95] ont greffé des phénols de faible poids moléculaire, l'acétosyringone (AS), le syringaldéhyde (SA) et l'acide p-coumarique (PCA) sur le lin en utilisant la laccase comme enzyme. Le greffage a été effectué dans des récipients fermés contenant la pulpe de lin à 5 % de consistance dans du tampon tartrate de sodium (pH 4), la laccase, de phénols naturels et un tensioactif (Tween 80). Les échantillons ont été incubés avec agitation à 50 °C pendant 4 h. Les pulpes greffées ont montré une activité antimicrobienne élevée contre les trois bactéries analysées : *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Klebsiella pneumoniae*.

4. Traitement aux rayonnements ionisants

4.1 Généralités

Le rayonnement électromagnétique (REM) est une série d'ondes énergétiques qui peuvent être divisées en fonction de leurs fréquences en deux catégories : ionisantes et non ionisantes (**Fig. I-25**). [96] Le rayonnement non ionisant est décrit comme n'ayant pas suffisamment d'énergie par quantum pour ioniser directement les atomes ou les molécules. Parmi les exemples, on peut citer les rayonnements UV proches, la lumière visible, le rayonnement infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio. [97], [98] Cependant, on appelle rayonnement ionisant (RI) tous les faisceaux de particules ou de photons dont l'énergie est suffisante pour éliminer un électron externe d'un atome, provoquant la charge ou l'ionisation de ce dernier. Les RI peuvent être classés en deux catégories : (1) les rayonnements électromagnétiques (photons) comme les rayons gamma et les rayons X, et (2) les rayonnements particuliers (particules chargées) comme les électrons (bombardement électronique), les protons, les particules alpha et les ions lourds. [14], [96], [98]–[100]

Les rayonnements ionisants sont largement utilisés pour le diagnostic et le traitement de diverses maladies, en particulier les cancers. [101] Ils ont démontré une efficacité de dégradation des polluants persistants dans la nature. [102], [103] Ils sont également utilisés dans le domaine de la stérilisation des produits médicaux et alimentaires [104]–[106] et dans le traitement de surface des matériaux par voie chimique. [5]

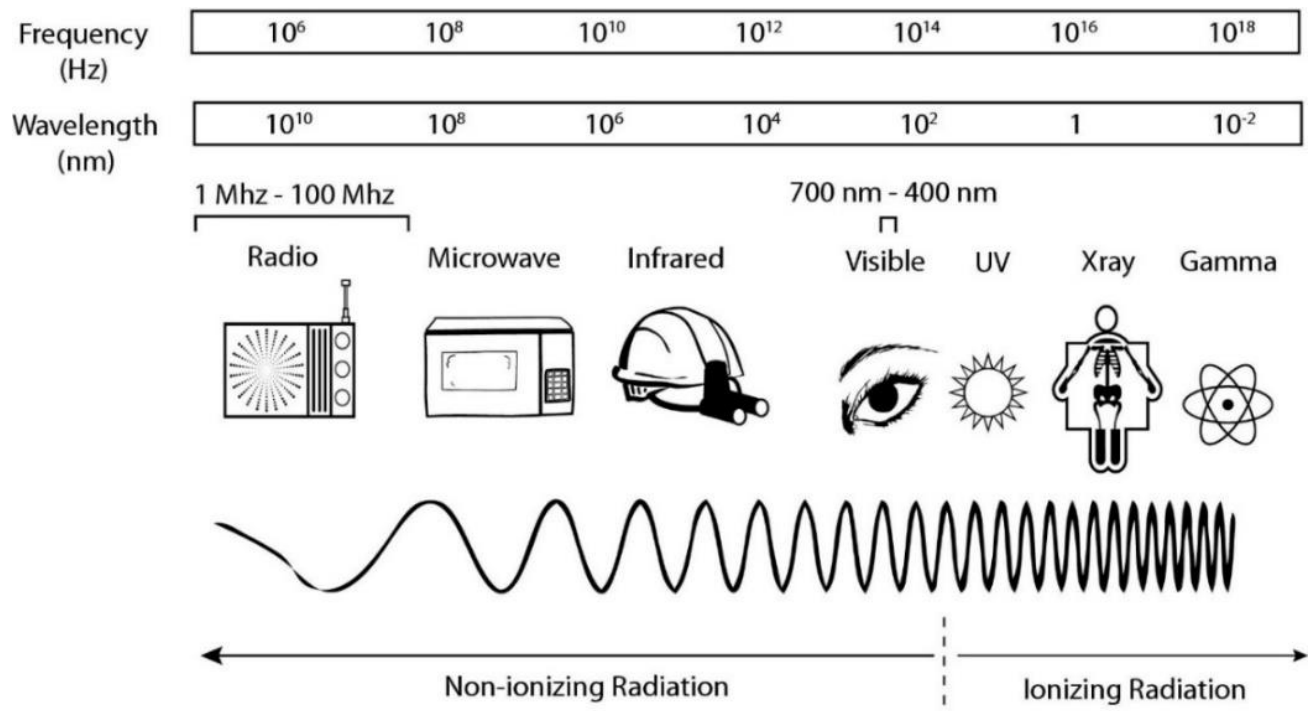


Fig. I-25: Spectre électromagnétique. [98]

4.2 Différents types de rayonnements ionisants

Le traitement par rayonnement est largement utilisé dans l'industrie depuis les années 1950. [6] Les principales sources de rayonnement utilisées sont les rayonnements gamma provenant de sources radioactives, et les faisceaux d'électrons générés par les accélérateurs d'électrons.

4.2.1 Rayons gamma

Les rayons gamma sont des ondes de nature électromagnétique de haute énergie émises par des noyaux radioactifs. Ces rayons sont produits par désintégration radioactive, la fusion, la fission et les interactions des particules atomiques. Les isotopes radioactifs tels que le cobalt-60 (^{60}Co) et le césium-137 (^{137}Cs), qui sont des produits de fission des centrales nucléaires, sont les principales sources de rayonnement gamma. Cependant, le ^{60}Co est plus avantageux et a été largement utilisé en raison de son émission d'énergie plus élevée (1,25 MeV contre 0,66 MeV pour le ^{137}Cs), de sa relative facilité de préparation et de son faible coût. [4]

Dans les installations gamma (**Fig. I-26**), l'unité Cobalt-60 est conservée dans un conteneur en béton avec des murs de 2 m d'épaisseur qui protège l'environnement extérieur des photons émis par la source. Le système est constitué de barreaux étanches en inox appelés crayons, contenant le cobalt-60 et disposés sur des modules, ces derniers sont associés pour former un panneau. Lorsque la source est en mode « repos », Les panneaux sont immergés et protégés par une casemate en béton (2 m d'épaisseur) dans une piscine de stockage de profondeur entre 7 à 8 m. [4], [14] La circulation des échantillons à traiter autour de la source Co-60, ainsi que le transfert des produits entre l'intérieur et l'extérieur de la casemate est assuré par un convoyeur aérien (constitué de balancelles). [14]

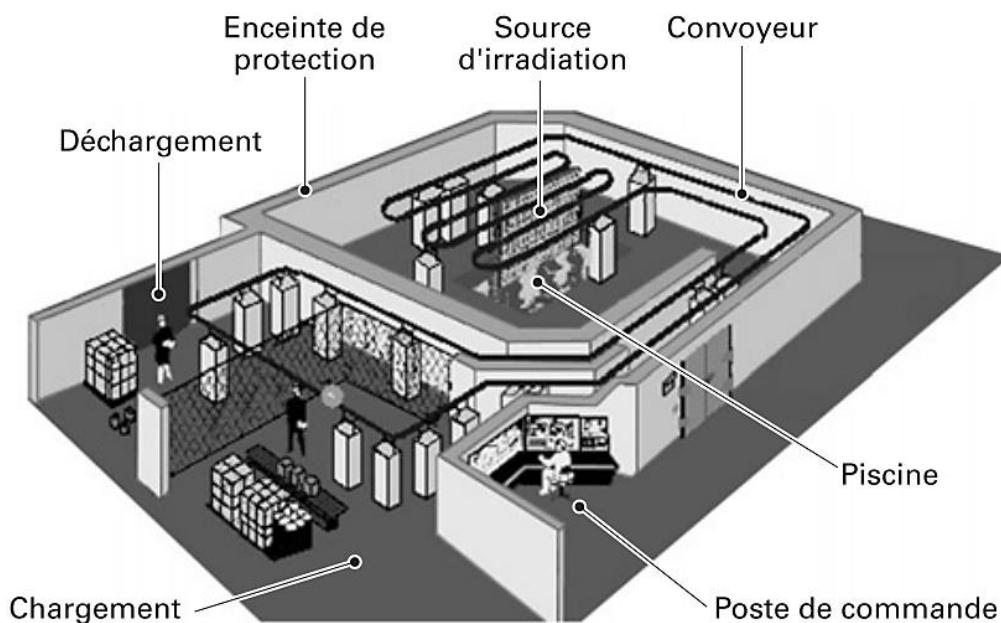


Fig. I-26: installation de traitement Gamma. [14]

4.2.2 Bombardement électronique (E-beam)

Les rayonnements particuliers de type bombardement électronique sont obtenus à partir d'accélérateurs à faisceaux d'électrons (**Fig. I-27**), qui sont disponibles dans le commerce avec différentes conceptions et énergies. Les accélérateurs d'électrons peuvent être classés en fonction de la gamme d'énergie, qui détermine la profondeur de pénétration et l'application, en trois catégories : les accélérateurs à basse énergie (0,1-0,5 MeV), les accélérateurs à moyenne énergie (0,5-5 MeV) et les accélérateurs à haute énergie (5-10 MeV). Les accélérateurs à faible énergie sont utilisés lorsqu'une faible pénétration est nécessaire, tandis que les accélérateurs à moyenne et haute énergie sont utilisés dans les applications nécessitant une plus grande pénétration. [4]

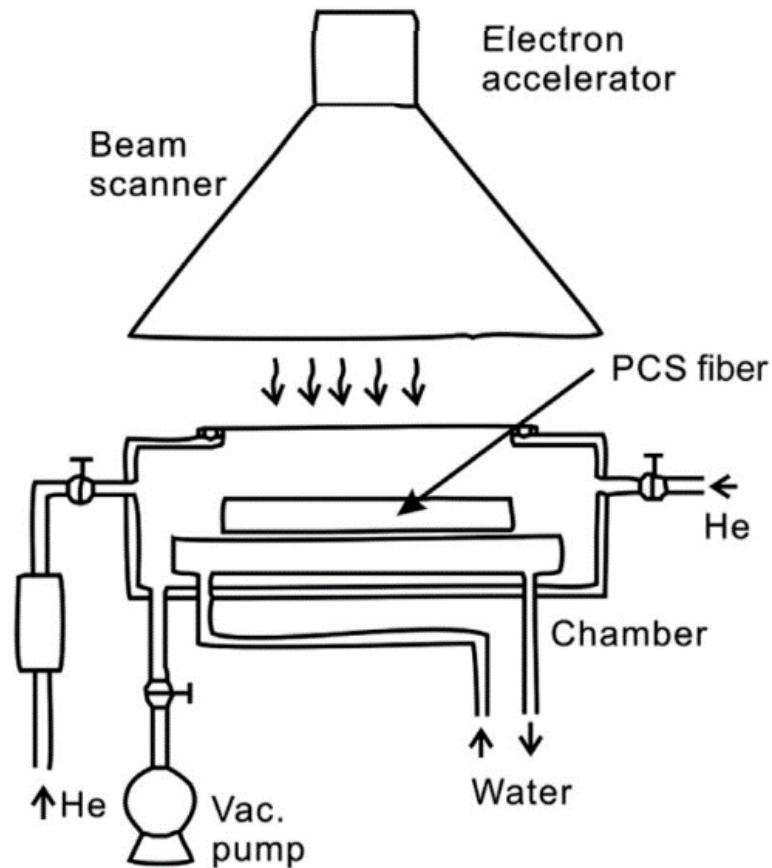


Fig. I-27: Cornet de balayage d'un accélérateur d'électrons. [1]

Une nouvelle technique un peu plus récente, exploite la possibilité de convertir des faisceaux d'électrons en rayons X. Sans intervention d'un isotope radioactif, la conversion produit un rayonnement électromagnétique de haute énergie, très pénétrant car constitué de photons, comparable en termes de nature physique et de pouvoir de pénétration aux rayons gamma. [6] Dans cette technique, un faisceau d'électrons vient frapper une cible qui émet alors des rayons X grâce au phénomène de *bremsstrahlung* (rayonnement de freinage) [107]., Ces rayons X sont ensuite à leur tour orientés vers le matériau à irradier. La méthode est considérée comme très intéressante parce qu'elle combine les avantages des accélérateurs d'électrons et des sources gamma tout en éliminant les principaux inconvénients des deux, à savoir la faible profondeur de pénétration du faisceau d'électrons (EB) et l'utilisation d'isotopes radioactifs pour l'irradiation gamma. (**Fig. I-28**). [6]

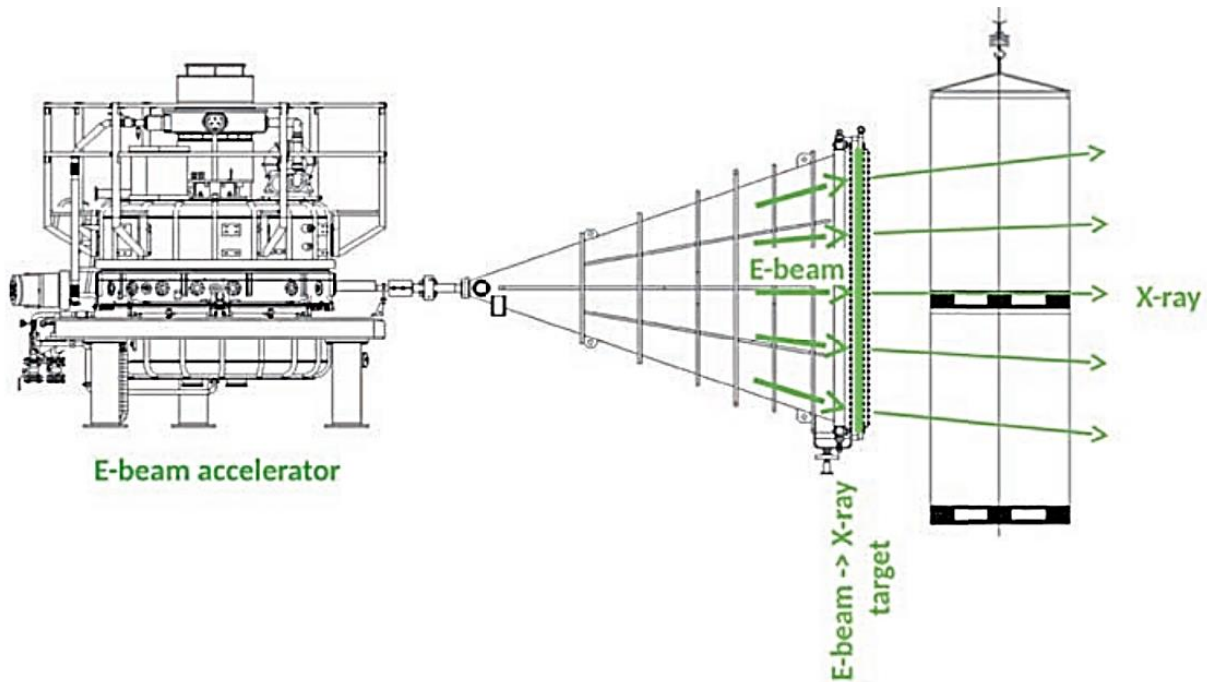


Fig. I-28: Représentation schématique de la conversion d'un faisceau d'électrons en rayons X hautement pénétrants. [6]

4.2.3 Unités de mesure

Lors de l'interaction du rayonnement avec la matière, une partie du rayonnement est absorbée et transformée en énergie. L'absorption de cette dernière est exprimée en dose (D). L'unité de dose en système internationale (SI) est le Gray (Gy) et correspond à un joule par kilogramme de matière absorbante ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J. kg}^{-1}$). Le débit de dose est la dose absorbée par unité de temps, et peut être exprimé en Gy. s^{-1} ou $\text{J. kg}^{-1}. \text{s}^{-1}$.

Le kilo-gray (kGy) est utilisé pour exprimer les doses de rayonnement élevées. Cependant, certaines sources utilisent l'ancienne unité Mega-rad (Mrad) ($1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy}$) comme unité de dose. [4]

Nous avons choisi d'exprimer la dose d'irradiation en kGy dans ce manuscrit.

4.2.4 Avantages et inconvénients d'utilisation des rayons gamma et des électrons accélérés

Le **Tableau I-3** résume les différents avantages et inconvénients d'utilisation des sources de rayons gamma et d'électrons accélérés pour des traitements par rayonnement. Les photons gamma n'ont ni masse, ni charge, leur pouvoir de pénétration est supérieur aux électrons. De plus, les rayons gamma sont issus d'une source radioactive (^{60}Co) qui ne peut pas être « éteinte » et exige des conditions de manipulation et d'utilisation sécurisées. L'irradiation par bombardement électronique (EB) est un procédé qui ne laisse pas de déchets radioactifs à traiter comme les rayons gamma. [6], [107] Les

rayonnements EB peuvent facilement passer du mode électronique au mode rayons X et vice versa pour une bonne pénétration. [107] Dans cette thèse, l'irradiation pas faisceaux d'électrons est utilisée comme source de rayonnement en raison de l'utilisation des tissus de lin fins et par conséquent, il n'est pas nécessaire d'atteindre une grande profondeur de pénétration dans le matériau utilisé.

Tableau I-3 : Avantages et inconvénients d'utilisation des sources de rayons gamma et des accélérateurs d'électrons pour le traitement par rayonnement. [6], [14], [103], [107]–[109]

	Avantages	Inconvénients
Rayons gamma	Bonne pénétration (dizaines de cm)	Faible débit de dose
	Possibilité d'irradier des objets de grande taille	Temps de traitement long
	Fiable	Isotrope
	Opération simple	Déchets nucléaires
	Coût d'exploitation relativement faible	La source ne peut pas être « éteinte »
Accélérateurs d'électrons	Bonne pénétration (Rayon X)	Pénétration limitée (électrons)
	Double mode : rayons X et électrons	Coût d'exploitation relativement élevé
	Fonction marche-arrêt	
	Haut débit	
	Puissance, énergie et géométrie bien contrôlée	
	Faisceaux bien dirigés	

4.3 Mode d'action des rayonnements ionisants

Lorsqu'une molécule organique A-B est exposée à un rayonnement ionisant de haute énergie, deux processus se produisent simultanément, à savoir : (1) l'ionisation de la molécule par expulsion d'un électron de faible énergie de l'orbitale de liaison, ce qui entraîne la formation d'ions AB^+ et e^- et (2) l'excitation de la molécule, qui porte la liaison A-B à un état de haute énergie AB^* . Ces espèces primaires subissent plusieurs processus secondaires tels que la recombinaison et la dissociation moléculaire. Dans le même temps, l'état excité A-B* peut soit se relaxer par émission d'énergie, soit subir une homolyse conduisant à la formation d'une paire de radicaux libres (**Fig. I-29**). La nature exacte de la réaction qui se produit dépend du type de liaison considérée et de son environnement

chimique, et des conditions d'irradiation, telles que le débit de dose, la température d'irradiation et la présence de gaz dissous ou d'autres impuretés. [6]

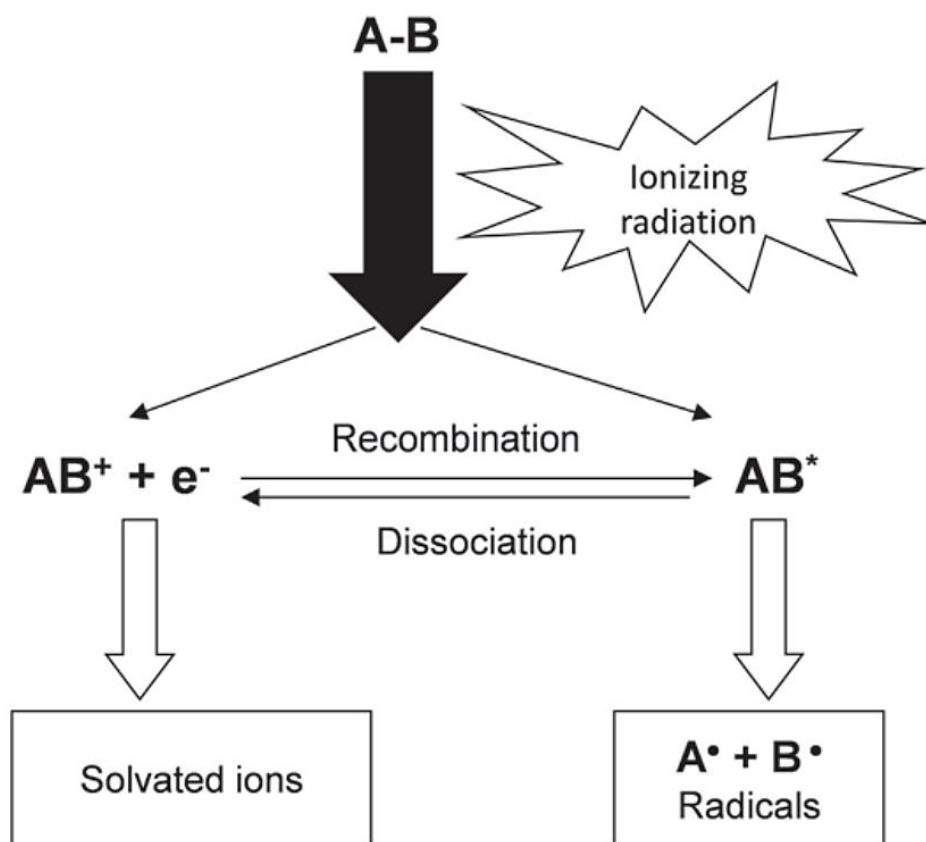


Fig. I-29: Effet des rayonnements ionisants sur les matériaux organiques. [6]

4.4 Modifications de la structure des polymères induites par les rayonnements ionisants

La capacité des photons ou des électrons à rompre directement les liaisons chimiques et à libérer des radicaux libres a donné lieu à d'importantes applications. Parmi les procédés radio-induits appliqués en chimie des polymères on peut citer : la réticulation, la scission de chaîne et le greffage. [107]

4.4.1 Réaction de réticulation

La réticulation se produit lorsque deux radicaux générés sur des chaînes polymères voisines se recombinent. Cette réaction lorsqu'elle se répète un certain nombre de fois, transforme une structure composée de macromolécules linéaires en une structure tridimensionnelle (**Fig. I-30**) avec une augmentation significative de la masse moléculaire. [107] Le traitement est effectué à grande vitesse sous le rayonnement ionisant sans nécessiter de chauffage à haute température et sans utilisation d'agents réticulants. [6]

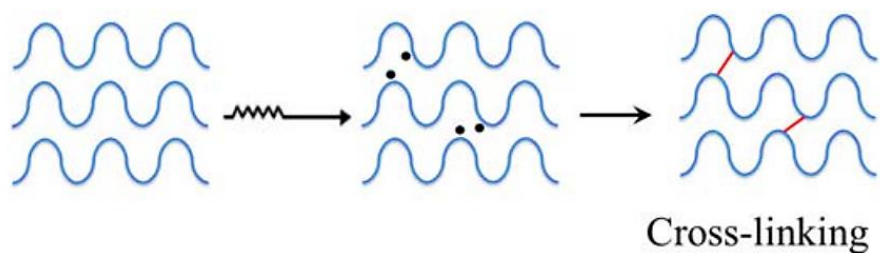


Fig. I-30: Réaction de réticulation sous rayonnement ionisant. [6]

4.4.2 Scission de chaîne

L'effet opposé à celui de la réaction de réticulation est la scission de chaîne qui par conséquent mène à une réduction de la masse molaire du polymère considéré (**Fig. I-31**). [107] Cette technique est utilisée dans le cas de la dépolymérisation de la pâte à bois dans l'industrie de la viscose conduisant à une pollution chimique réduite. Une autre application potentielle est la production de poudre de téflon pour lubrifiant à partir de déchets.

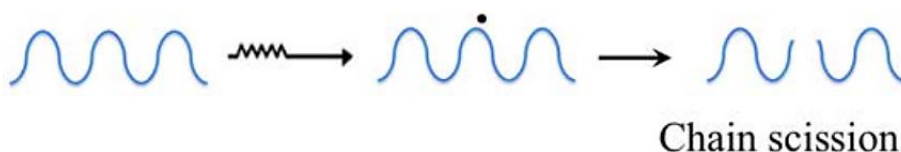


Fig. I-31: Réaction de dégradation sous rayonnement ionisant. [6]

4.4.3 Réaction de greffage

Le greffage de chaînes de polymères sur une structure donnée peut être obtenu lorsque certains des sites radicalaires qui sont formés durant l'irradiation au niveau du squelette polymère sont utilisés pour réagir avec un autre monomère. Dans ce processus, des chaînes latérales polymères sont formées (**Fig. I-32**). [6], [107] De nombreuses propriétés peuvent être apportées à un matériau en utilisant la méthode de greffage radio-induit tels que la biocompatibilité, l'adhérence, la perméabilité, la mouillabilité, la résistance chimique, le comportement au feu, la compatibilité chimique et les propriétés mécaniques. [4], [107], [110]

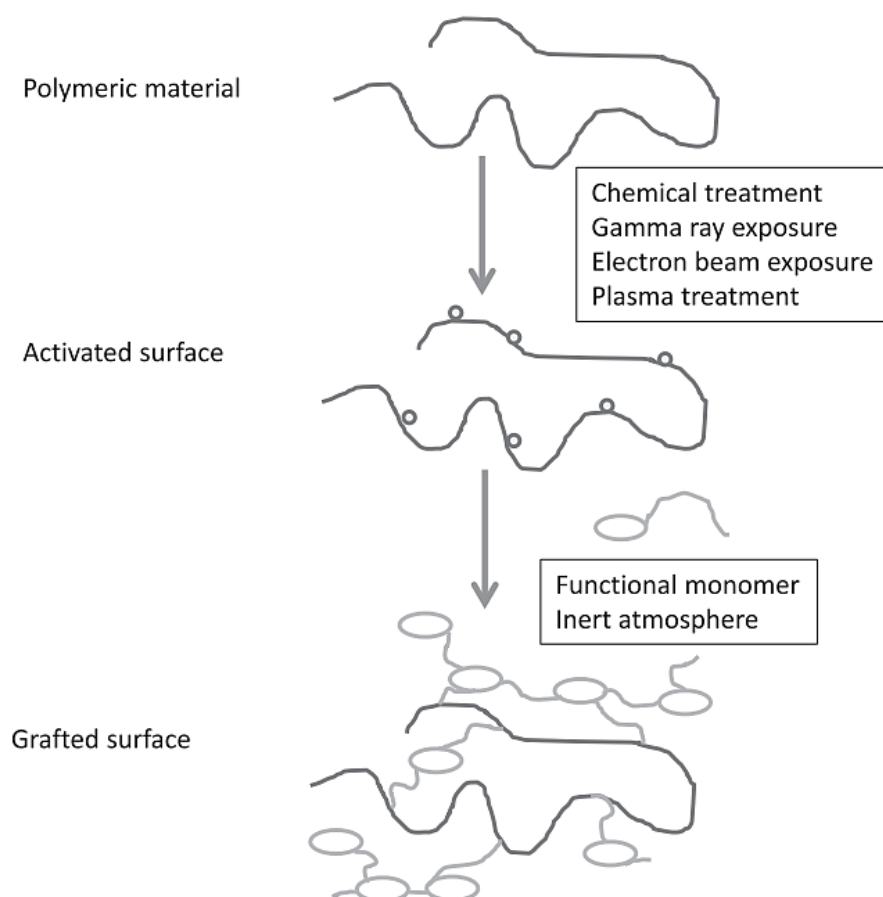


Fig. I-32: Représentation schématique du greffage sous rayonnement ionisant d'un monomère sur un squelette polymère. [6]

4.5 Effet d'irradiation sur la cristallinité et la composition des fibres naturelles

Plusieurs travaux ont étudié l'influence de l'irradiation par des rayonnements ionisants sur les fibres naturelles. Mohamad et al. [111] ont étudié l'effet d'irradiation par faisceau d'électrons à des doses allant de 0 à 100 kGy sur une poudre de cellulose microcristalline (MCC). Les résultats obtenus ne montrent aucun effet d'irradiation sur la MCC quel que soit la dose appliquée (maximum 100 kGy) avec un indice de cristallinité (IC) constant (d'environ 90 %). Après greffage de la N-isopropyl acrylamide (NIPAM) sur la MCC irradiée, les effets de la modification chimique de la MCC ainsi que la présence de greffons poly(NIPAM) amorphes ont été évalués à l'aide de trois échantillons ayant des quantités distinctes de polymère greffé 3,2, 14,5 et 26,2 %m et à une dose d'irradiation de 50 kGy. Une légère diminution de l'indice de cristallinité a été remarquée lorsque la quantité de poly(NIPAM) greffé augmente. Un IC de 92,1, 86,9 et 86,3 % a été obtenu pour un taux de greffage de 3,2, 14,5 et 26,2 %, respectivement. Les auteurs ont prouvé que le prétraitement radio-induit à des doses qui ne dépassent pas les 100 kGy et la modification de greffage ultérieure n'affectent pas de manière

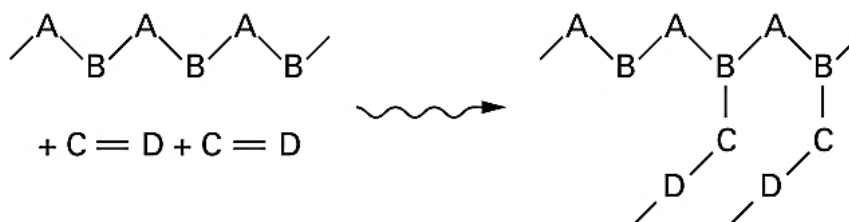
significative la cristallinité du substrat cellulosique. Une autre étude a été faite sur l'évolution de la cristallinité de la MCC sous irradiation par faisceau d'électrons à des doses de 10, 100 et 1000 kGy. [112]. La cristallinité relative de la cellulose microcristalline diminue de 87, 76, 65 à 45 %, lorsque la dose d'irradiation augmente de 0, 10, 100 et 1000 kGy dans l'air, respectivement. Ces résultats ne sont pas en accord avec les travaux de Mohamad et al. [111]. Cela peut être dû à la faible puissance d'irradiation appliquée de 33 kW comparée avec Driscoll et al. [112], où une puissance plus élevée a été utilisée (90 kW). De plus, l'irradiation par faisceau d'électrons entraîne une dégradation de la cellulose à des fortes doses. Il a été prouvé que le poids moléculaire (PM) de la MCC diminue avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Le PM de l'échantillon témoin (0 kGy) est de 82000 Da, mais il est réduit à 2187 Da pour la dose de 1000 kGy. [112] Ershov et al. [113] ont étudié l'effet d'irradiation gamma sur la cellulose. Ils ont montré que L'irradiation γ conduit à la dégradation de la cellulose, révélée par une diminution de son degré de polymérisation. Cette diminution implique une augmentation de la capacité de dissolution de la cellulose irradiée, ainsi que la formation de groupes chimiques actifs (carbonyles et carboxyles), qui facilitent la conversion des macromolécules à l'état dissous. Ainsi, lorsque la cellulose irradiée est mise en contact avec de l'eau, les produits qui passent préférentiellement dans la solution sont ceux qui contiennent des groupes acides et aldéhydiques, et l'extractibilité totale augmente avec l'augmentation de la dose absorbée. En revanche, La diffraction des rayons X montre que dans la gamme de doses étudiées, la structure des cristaux primaires et le degré global de cristallinité de la cellulose restent inchangés.

V. Modification des fibres naturelles par radio-greffage

1. Généralités

Le rayonnement ionisant est devenu un moyen très efficace de modifier les polymères naturels et synthétiques par processus de réticulation, de dégradation chimique et par radio-greffage. [6]

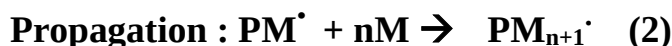
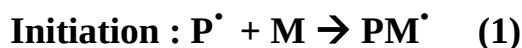
Le radio-greffage ou greffage sous rayonnements ionisants consiste en la création de sites actifs au sein d'un matériau donné par irradiation afin de permettre un greffage covalent de molécules porteuses de doubles liaisons réactives de type vinylique, allylique ou (métha)acrylique, c'est-à-dire des molécules comportant au moins une liaison insaturée. [14] Les sites actifs créés sur le squelette du polymère en utilisant un rayonnement à haute énergie comprise entre 10^2 - 10^7 eV [6] (rayons γ , rayons X et faisceau d'électrons) interagissent avec des unités monomères, qui se propagent ensuite pour former des greffons de chaîne latérale (**Fig. I-33**). [4]

Réaction de greffage :

Un proton libéré en provenance de B se recombine sur D une fois la double liaison $C = D$ ouverte et greffée sur B

Fig. I-33: Mécanisme de polymérisation par radio-greffage. [14]

La réaction globale de polymérisation par greffage radio-induit comprend trois étapes principales qui peuvent être présentées par les réactions chimiques suivantes : [4]



Où $P^{\bullet}$ est la radical primaire, M est l'unité monomère et $PM^{\bullet}$ est la chaîne initiale. PM_n et PM_m sont les chaînes de croissance du greffon.

Cette technique présente de nombreux avantages tels que la possibilité de traiter des matériaux sous n'importe quelle forme physique, à une température faible (souvent à température ambiante), typiquement sans avoir besoin d'initiateurs ajoutés ni d'autres produits chimiques. En outre, le traitement peut être homogène, il est facile à réaliser et très fiable, il ne génère aucun déchet et ne nécessite qu'un temps de traitement court. Une production à grande vitesse et une productivité élevée sont deux avantages importants pour l'application industrielle des rayonnements ionisants et, en particulier, l'utilisation d'accélérateurs d'électrons. [4], [6]

2. Greffage simultané et pré-irradiation

La polymérisation par radio-greffage peut être réalisée selon trois procédures différentes : le greffage simultané (a) et le greffage par pré-irradiation sous atmosphère inerte (b) et sous air (c) (**Fig. I-34**). [4], [6], [110], [111], [114]–[116] Dans **le greffage simultané**, le substrat à traiter est irradié en présence des molécules ou des macromolécules à greffer. Cette technique consiste donc à imprégner le matériau à modifier avec la (macro)molécule cible, puis à irradier l'ensemble. Des réactions

secondaires d'homopolymérisations qui pourraient intervenir par amorçage à partir d'espèce radicalaires non fixées à la structure du substrat traité peuvent être limitées en appliquant de faibles débits de dose d'irradiation et/ou en ajoutant des inhibiteurs aux solutions de greffage. Le procédé de **pré-irradiation**, consiste dans une première étape à irradier le substrat seul et ensuite dans une seconde étape à le mettre en contact avec les molécules ou les macromolécules à greffer. Le greffage peut alors se faire directement par réaction entre ces (macro)molécules et les radicaux libres formés sur la structure du substrat si celle-ci a été réalisée sous atmosphère inerte. Ces radicaux ont une durée de vie limitée et nécessitent une mise en contact rapide avec les molécules à greffer (voie b). Cependant, en présence d'oxygène (voie c) lors de l'irradiation, certains des radicaux formés sont transformés en radicaux peroxydes. Ces radicaux peuvent alors former des hydroperoxydes qui pourront être réactivés thermiquement dans une étape ultérieure et permettre de recréer des sites actifs pour le greffage. Ce processus s'accompagne de la formation d'homopolymères libres dans une proportion moins importante que pour la méthode de radiogreffage simultané. Une éventuelle dégradation oxydative du polymère pendant l'étape d'irradiation peut se produire dans les trois voies de greffage par irradiation. Le choix des méthodes de radio-greffage dépend principalement de l'accessibilité de la source de rayonnement, de la taille de la production envisagée, de la réactivité des monomères et de la sensibilité aux rayonnements du substrat visé.

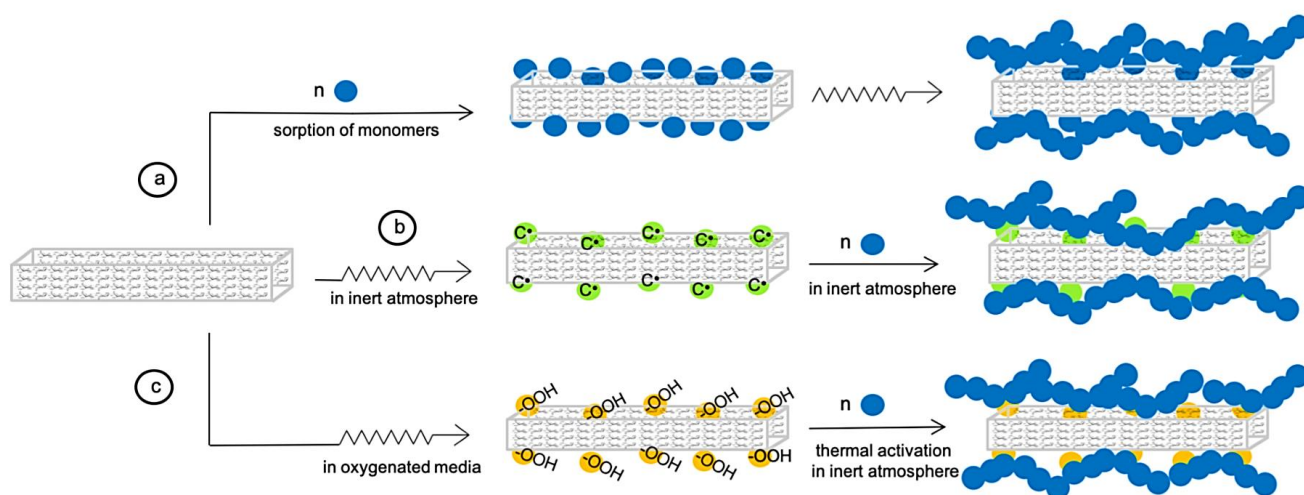


Fig. I-34: Schéma représentant les trois voies de polymérisation par radio-greffage : greffage simultané (a), pré-irradiation sous atmosphère inerte (b) et sous air (c). [114]

Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature utilisant la méthode de radio-greffage pour modifier des fibres naturelles.

Takács et al. [117] ont étudié l'efficacité des deux techniques de radio-greffage : le greffage simultané et la pré-irradiation sur des tissus de coton en utilisant le monomère N-vinylpyrrolidone (NVP). Pour le greffage simultané, les échantillons de coton ont été immergés dans la solution de monomère et irradiés à température ambiante par des rayons gamma (^{60}Co) jusqu'à des doses de 40 kGy et un débit de 15 kGy/h. Afin de limiter la réaction de polymérisation de chaînes libres, du sel de Mohr a été ajouté à la solution réactionnelle. Pour le greffage par pré-irradiation, les tissus de coton ont été irradiés par rayonnement gamma sous air et à température ambiante aux mêmes doses et débit de dose. Immédiatement après l'irradiation, les échantillons ont été immergés dans une solution aqueuse de monomère à 40 °C pendant une heure. Un bullage sous azote a été appliqué pour éliminer l'oxygène des solutions réactionnelles afin d'éviter la consommation d'une partie ou de l'ensemble des radicaux obtenus lors de l'irradiation. Après greffage, un lavage des échantillons traités a été effectué avec de l'eau déminéralisée à 40 °C pendant 6 heures afin d'éliminer le monomère n'ayant pas réagi.

Dans des conditions optimales, entre 0,4 et 5,7 % de rendement de greffage ont été obtenus dans le cas de la pré-irradiation tandis que dans le cas du greffage simultané, les rendements étaient d'un ordre de grandeur plus élevé entre 26 et 42 %.

Lors de l'irradiation, des radicaux sont produits non seulement sur la surface externe de la cellulose mais également à cœur. Dans la technique de pré-irradiation sous air, des groupes de peroxyde sont incorporés à la fois en surface et à cœur du support traité. Lors de l'étape de polymérisation effectuée à chaud, l'initiation des chaînes se produit à la fois en surface et à cœur des fibres traitées car le monomère peut diffuser également à l'intérieur de celles-ci. Cette diffusion à cœur est facilitée du fait du gonflement de ces fibres observées en milieu aqueux. Dans le cas d'un greffage simultané, il se forme à la fois des radicaux sur la structure du matériau cellulosique et également sur des unités monomères. Les radicaux portés par des chaînes polymères libres en croissance dans la solution peuvent réagir avec des radicaux présents à la surface des fibres de cellulose et former de longues chaînes greffées de façon covalente à cette surface. Cependant ces chaînes en croissance peuvent ne pas pénétrer dans les fibres. Ainsi, le greffage se fait principalement en surface, ce qui donne un film. En cas d'application de forte dose ou absence d'inhibiteur d'homopolymérisation, un film épais se produit, ce qu'on appelle un phénomène de surgreffage.

Solpan et al. [118] ont également étudié le greffage par irradiation du 2-chloroacrylonitrile (2-ClAN) sur la cellulose par greffage simultané et par pré-irradiation.

En raison du faible rendement de greffage dans les solvants organiques et de l'immiscibilité du monomère choisi avec l'eau, les expériences de greffage ont été réalisées en émulsion en présence de

tween-20 comme tensioactif et cela pour les deux méthodes de greffage. Pour le greffage par pré-irradiation, les échantillons de cellulose ont été irradiés en gamma (Co-60 gamma) sous atmosphère inerte puis placés dans les émulsions qui ont été saturées en azote à 40 °C. Pour le greffage simultané, la cellulose a été d'abord immergée dans l'émulsion et ensuite irradiée par rayonnement gamma. Une fois le greffage terminé, les échantillons de cellulose traités ont été lavés avec un solvant du polymère et séchés dans une étuve à vide à plusieurs reprises jusqu'à atteindre un poids constant.

Les résultats ont montré que le rendement de greffage dans le cas du greffage simultané est supérieur à celui de la méthode de greffage par pré-irradiation (environ 27 et 13% respectivement). Cela peut être dû à la faible température de greffage (40°C). De plus, les résultats des mesures d'angle de contact avec l'eau montrent que les propriétés de surface ont changé avec le pourcentage de greffage. Pour 27% de rendement de greffage, un angle de contact de 90° a été obtenu. Ceci montre le caractère hydrophobe conféré à la surface de cellulose greffée.

3. Influence de différents paramètres sur le taux de greffage

L'obtention de rendements de greffage homogènes et élevés nécessite des combinaisons optimales de paramètres de réaction. Ceux-ci se répartissent en deux catégories: [4]

- (1) Les paramètres directement liés aux conditions d'irradiation tels que le type de rayonnement ionisant appliqué, la dose d'irradiation et le débit de dose et l'atmosphère d'irradiation (sous air ou sous azote).
- (2) Les paramètres liés à la réaction de greffage tels que la nature du substrat traité et du monomère choisi, la nature du solvant de réaction, la concentration en monomère, le temps et la température de réaction.

3.1 Nature du rayonnement

La nature du rayonnement est un paramètre qui doit être pris en compte lors de l'utilisation d'un rayonnement à haute énergie pour former des radicaux en vue d'une polymérisation radio-induite. Rappelons que deux principales sources de rayonnement sont disponibles dans le commerce : le Co-60 comme source de rayons gamma et l'accélérateur de faisceaux d'électrons comme source d'électrons. [4], [6], [109]

Du point de vue du greffage, les rayons gamma, qui sont des rayonnements électromagnétiques (photons) sont plus avantageux en termes de pouvoir de pénétration par rapport aux électrons, qui sont par nature des rayonnements particuliers. [4] En revanche, le faisceau d'électrons est le plus efficace

du point de vue du débit de dose, et donc du temps de traitement qui va être beaucoup plus court et permettra donc de générer plus facilement des radicaux libres dans de nombreux polymères (**Tableau I-4**). [4], [103]

Il est bien établi que l'irradiation par faisceau d'électrons fonctionne plus efficacement pour la polymérisation par radiogreffage pour traiter des matériaux de faible épaisseur, et donc avec une durée de traitement court par rapport aux rayons gamma qui nécessitent une longue durée de traitement. Par conséquent, l'irradiation par faisceau d'électrons est fortement recommandée lorsque l'utilisation industrielle et la production à l'échelle pilote sont recherchées. [4], [107]

Tableau I-4 : Comparaison entre les rayons gamma et les accélérateurs d'électrons. [4], [103], [108], [109]

Fonctionnalités	Rayon gamma	Accélérateurs d'électrons
Profondeur de pénétration	Profond (dizaines de cm)	Peu profond (quelques cm)
Opération	Simple	Relativement complexe
Fonction marche/arrêt	Non	Oui
Puissance	Basse	Haute
Direction du rayonnement	Dispersé	Bien dirigé
Puissance, énergie et géométrie	Aucun contrôle	Bien contrôlé
Débit de dose	Faible (10^{-1} Gy/s)	Élevé (10^4 Gy/s)
Contrôle de la dose absorbée	Distance de la source (cm)	Courant de faisceau de l'accélérateur (mA)
Délai de traitement	Long	Court
Déchet nucléaires	Oui	Non
Coût	Bon marché	Relativement élevé

3.2 Atmosphère d'irradiation

Il existe deux voies de greffage induit par rayonnement ionisant : l'irradiation sous atmosphère inerte et en présence d'oxygène. Le choix de l'atmosphère d'irradiation joue un rôle important sur l'efficacité de greffage, plus précisément sur la quantité et la stabilité des radicaux générés qui vont initier dans une seconde étape la polymérisation du monomère choisi.

Khan [119] a étudié l'efficacité de greffage du méthacrylate de méthyle (MMA) sur des fibres de jute par pré-irradiation. Dans un premier temps, les fibres de jute ont été irradiées sous un rayonnement gamma (^{60}Co) en présence d'air ou d'azote. Après irradiation, elles ont été maintenues à basse température (-20°C) pour préserver les radicaux et les peroxydes formés. Dans une seconde étape, les fibres irradiées ont été ensuite immergées dans une émulsion MMA/eau/tensioactif. L'efficacité du greffage du MMA sur les fibres de jute a changé en fonction de l'atmosphère d'irradiation (air/azote). Les auteurs ont montré que les fibres irradiées dans l'air à 100 kGy présentaient un taux de greffage maximal de 73 % massique, nettement supérieur à celui obtenu sous N_2 d'environ 53 % massique lorsque la concentration de MMA était fixée à 10 % et la température de polymérisation à 80°C (**Fig. I-35**). Les auteurs expliquent cela par le fait que les radicaux à courte durée de vie sont susceptibles de se désactiver pendant la période entre l'irradiation et la réaction de greffage. En présence d'oxygène, ces radicaux sont convertis en espèces réactives tels que des peroxydes et des hydroperoxydes ayant une durée de vie plus longue et pouvant ainsi contribuer dans un second temps à la réaction de greffage. La formation de ces espèces plus stables nécessitant la présence d'oxygène n'étant pas possible sous atmosphère d'azote, cela expliquerait la différence de réactivité et de taux de greffage.

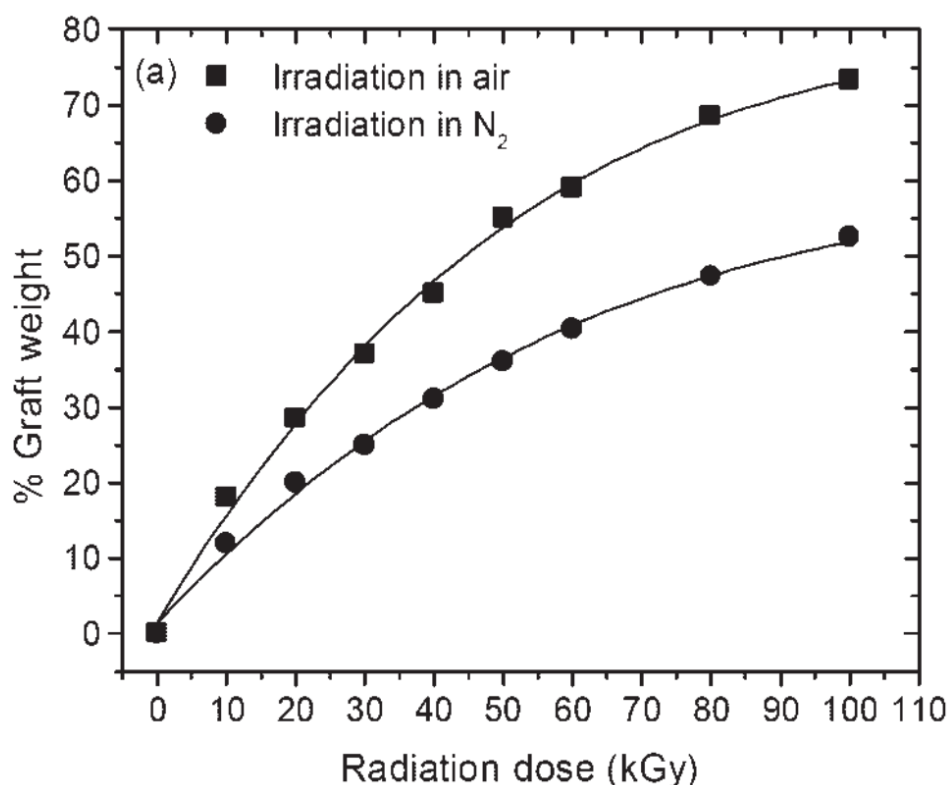


Fig. I-35: Evolution du rendement de greffage en fonction de la dose d'irradiation absorbée et de la nature de l'atmosphère d'irradiation. [119]

3.3 Dose d'irradiation et débit de dose

La dose d'irradiation et le débit de dose sont des paramètres très importants qui peuvent directement affecter le degré de greffage. La dose d'irradiation influence la quantité de radicaux générés sur le substrat de greffage, tandis que le débit de dose a un fort impact sur la durée de vie de ces radicaux et notamment du fait de l'ampleur des réactions de terminaison qui peuvent se produire pour les chaînes de polymère en croissance dans le cas du greffage simultané. Généralement, les doses d'irradiation les plus fortes conduisent aux degrés de greffage les plus élevés tout en respectant la sensibilité à la dégradation de polymère de base à irradier. [5] Cela est dû à une augmentation de la quantité de radicaux libres formés sur le substrat traité qui sont impliqués ensuite dans les réactions de greffage. En revanche, des débits de dose plus élevés entraînent généralement des degrés de greffage plus faibles du fait d'une plus grande probabilité pour des réactions de recombinaison des radicaux de se produire. [5] De ce fait, il est nécessaire d'appliquer des doses et des débits de dose relativement faibles pour l'irradiation simultanée afin d'obtenir des degrés de greffage élevés.

Moawia et al. [120] ont greffé le méthacrylate de glycidyle (GMA) en émulsion sur des fibres de lin irradiées sous rayonnement EB à des doses allant de 10 à 50 kGy, par méthode de pré-irradiation. Ils ont remarqué que le rendement de greffage augmentait linéairement en fonction de la dose d'irradiation absorbée. Pour les doses de 10 et 50 kGy, des taux de greffage d'environ 100 et 360 % massique ont été obtenus, respectivement (**Fig. I-36**). Cela est dû à l'augmentation du nombre de radicaux générés sur les fibres de lin avec la dose, qui participent à la réaction de polymérisation. Par conséquent, les auteurs ont obtenu des taux de greffage plus élevés avec l'augmentation de la dose. Des tendances similaires ont été observées pour le greffage de GMA sur des fibres de kéraf par pré-irradiation [121] et sur des fibres de jacinthe d'eau par greffage simultané. [122] Ceci indique que l'augmentation de la dose d'irradiation contribue à une augmentation du taux de greffage quelle que soit la méthode de radiogreffage utilisée. Une évolution différente du taux de greffage a été rapporté dans les travaux de Khan et il a montré que le taux de greffage augmente linéairement avec la dose d'irradiation jusqu'à 60 kGy, puis le DG tend à se stabiliser pour une gamme de doses allant de 60 à 100 kGy. [119]

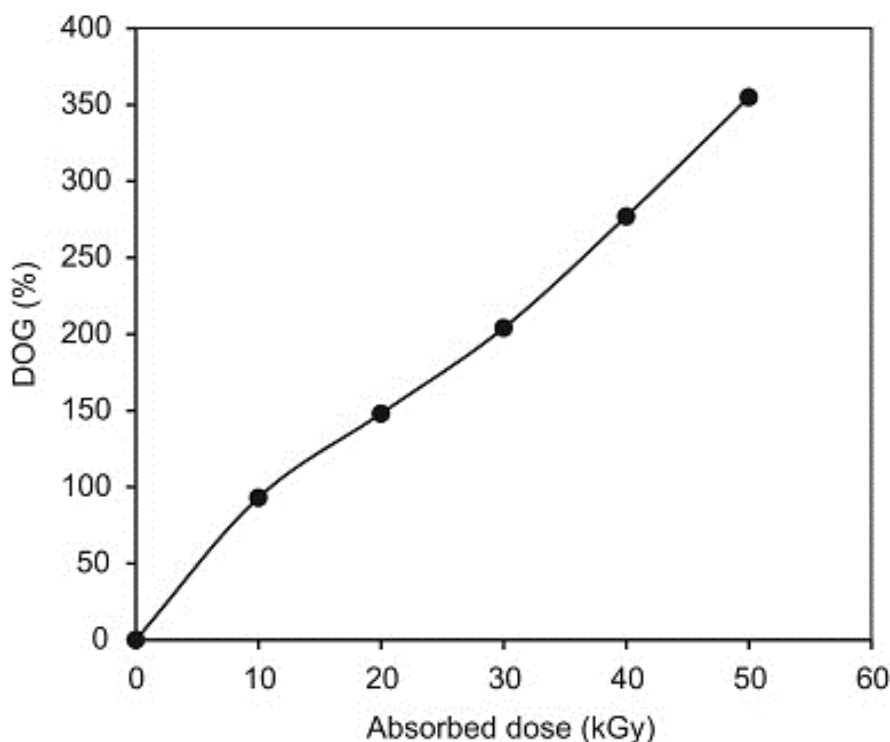


Fig. I-36 : Variation du degré de greffage avec la dose d'irradiation absorbée pour le greffage du monomère GMA sur des fibres de lin. [120]

3.4 Nature du substrat traité

L'état physique et la composition chimique du substrat choisi pour le radiogreffage sont des paramètres importants pour l'efficacité du processus. En particulier, la sensibilité du matériau à la dégradation radiolytique doit être considérée avant la sélection de la dose d'irradiation et du débit de dose. Il doit avoir la capacité de générer facilement des radicaux libres stables lors de l'exposition aux rayonnements ionisants tout en ayant une résistance élevée à la dégradation radiolytique.

L'effet de la cristallinité du poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sur la polymérisation par greffage du méthacrylate de méthyle (MMA) a été examiné par Sakurai et al. [123]. Ils ont montré que le rendement de greffage augmente lorsque la cristallinité de PTFE diminue. Les résultats suggèrent que pour les PTFE faiblement cristallins (62% et 67%), le MMA peut diffuser plus facilement dans les régions amorphes, mais pas dans les régions cristallines, afin de réagir avec les radicaux générés par les rayons gamma. Des taux de greffage de 5,4 et 5,8 %m sont obtenus dans le cas de PTFE cristallins à 67% et 62%, respectivement. Pour un PTFE hautement cristallin (97%), la polymérisation ne s'effectue qu'à la surface des cristallites avec un taux de greffage maximal de 3,6 %m. Cette étude a conclu que la polymérisation par greffage de PMMA se déroule efficacement dans la région amorphe

de PTFE. Pour le PTFE hautement cristallin, la polymérisation à la surface des cristallites devient relativement importante.

Dans le cas des fibres lignocellulosiques, la composition chimique et notamment la proportion en cellulose, hémicellulose et lignine, joue un rôle très important dans le rendement de greffage. Il a été rapporté par Sharif et al. [121] que la lignine a un effet inhibiteur sur le greffage du méthacrylate de glycidyle (GMA) sur des fibres de kénaf. Les fibres de kénaf ont été prétraitées avec une solution de chlorite de sodium (NaClO_2) pour réduire leur teneur en lignine. Ensuite, les fibres traitées ont été irradiées par un faisceau d'électrons, étape suivie d'une réaction de greffage dans une émulsion GMA/eau. Les auteurs ont montré que le taux de greffage augmentait avec la dose d'irradiation, le temps de réaction, la température de réaction et la concentration en monomères, mais aussi avec la diminution de la teneur en lignine. Le taux de greffage pour les fibres de kénaf non traitées avec une teneur en lignine de 14,3 % en masse était d'environ 29 % m tandis que pour les fibres partiellement délignifiées avec une teneur en lignine de 3,3 % en masse, ce taux était d'environ 172 % m.

Ce phénomène a également été observé par Mohamed et al. [124] concernant le greffage par la méthode de pré-irradiation du 4-chlorométhylstyrène (CMS) sur des fibres de kénaf. Avant irradiation, les fibres ont été délignifiées par une solution de NaClO_2 afin de réduire la teneur en lignine présente dans les fibres. Les fibres prétraitées ont été irradiées sous azote par un faisceau d'électrons de 2 MeV et 3 mA à une dose de 150 kGy. La réaction de greffage a été réalisée en ajoutant 3 % de CMS, 0,3 % d'émulsifiant (tween-20) et 96,7 % d'eau déionisée pendant 24 h à 30 °C. Après greffage, les fibres de kénaf traitées ont été lavées avec du méthanol pour éliminer le monomère n'ayant pas réagi et les chaînes de polymères libres. Après séchage complet des échantillons traités, le taux de greffage a été déterminé par gravimétrie. L'absence de greffage a été noté lorsque le kénaf utilisé n'a pas été délignifié, indiquant que la présence de la lignine inhibe la réaction de polymérisation. L'inhibition par la lignine est supposée être due au piégeage des radicaux polymères en croissance dans le réseau de la lignine ce qui limite donc la propagation de la polymérisation. Le CMS commence à se greffer sur le kénaf partiellement délignifié à partir d'une teneur en lignine inférieure à 4% (**Fig. I-37**). De ce fait, le degré de greffage dépend fortement de la quantité de lignine résiduelle dans la fibre de kénaf. A une teneur relativement faible en lignine d'environ 1.03 %, un taux de greffage maximal d'une valeur de 134 % a été obtenu.

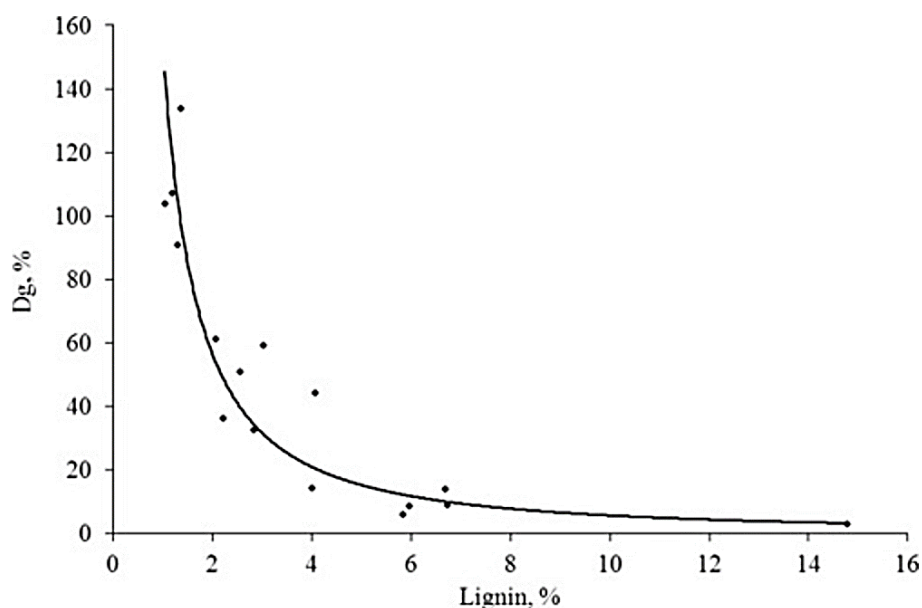


Fig. I-37: Effet de la teneur en lignine sur le rendement de greffage de CMS sur des fibres de kénaïf utilisant la méthode de pré-irradiation. [124]

3.5 Effet du monomère

La réactivité du monomère utilisé pour le greffage sur un substrat donné a un effet important sur l'efficacité et l'homogénéité de ce greffage. Elle dépend de deux facteurs : l'activation de la double liaison et la concentration des monomères en solution. Sur la base de la réactivité et de la sensibilité aux rayonnements, les monomères peuvent être classés en deux classes : les monomères fonctionnels (réactifs) tels que les acrylates et les méthacrylates et les monomères non fonctionnels tels que le styrène, la N-vinylpyridine et le chlorure de vinylbenzyle. [4], [116] Les monomères réactifs (sensibles aux rayonnements) présentent une forte tendance à se polymériser pendant le processus de radiogreffage (préférentiellement en pré-irradiation) en raison de leurs propriétés chimiques, contrairement aux monomères non fonctionnels, qui ont moins tendance à la polymérisation radio induite. [116] Dans cette thèse, la méthode de pré-irradiation est utilisée, et donc nous nous intéressons aux monomères réactifs de type acrylique et méthacrylique.

Dans les travaux de Hajj et al. [99] une comparaison de la réactivité des différents retardateurs de flamme à base de phosphore (acrylate, méthacrylate, vinyle et allyle) sous irradiation par faisceau d'électrons a été faite. Ils ont prouvé que l'acrylate et le méthacrylate sont les fonctions les plus réactives et l'allyle est la moins réactive même à des doses d'irradiation élevées. Selon les auteurs, un classement a été fait pour les différentes fonctions de la plus réactive à la moins réactive: acrylate > méthacrylate > vinyle > allyle. Les mêmes résultats ont été prouvés par Guyot et al. [125]. Les

monomères acryliques sont plus réactives que les méthacryliques en raison de l'encombrement stérique du groupement en α de la double liaison. De plus, la présence d'un groupement attracteur (atomes de fluor) combiné à l'action de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle créent une charge positive sur le carbone en α de l'insaturation. Dans le cas des monomères méthacryliques, cette charge est substituée par le caractère inductif donneur du groupement méthyl et par l'effet mésomère donneur du groupement acyloxy. Ces deux actions ont un effet stabilisant des radicaux et par conséquent la polymérisation est moins rapide.

De plus, l'efficacité de greffage dépend également de la concentration en monomère. Liu et al. [126] ont constaté que le rendement de greffage en émulsion de l'acrylonitrile sur des tissus de polyéthylène par pré-irradiation augmente rapidement avec la concentration en acrylonitrile jusqu'à atteindre le maximum à une concentration de 30 % (v/v) puis décroît. La raison de cette diminution est l'existence de la compétition entre la formation de chaînes polymères libres et de chaînes greffées. Lorsque la concentration en monomère est supérieure à une valeur critique, le nombre de chaînes libres devient important ce qui va limiter celui des chaînes greffées. Dans le cas de greffage simultané de méthacrylate de glycidyle (GMA) sur des fibres de jacinthe d'eau irradiées sous rayons gamma à une dose de 30 kGy, Madrid et al. [122] ont remarqué une augmentation continue du taux de greffage avec la concentration en GMA solubilisé dans le mélange eau/méthanol 1:3. Cependant, à une concentration en monomère supérieure à 7 %, une augmentation significative de la formation de polymère non greffé et présent à la surface des fibres de jacinthe d'eau a été observée. Afin d'éviter la formation de chaînes libres, les concentrations en méthacrylate de glycidyle ont été limitées à 3, 5 et 7 % (v/v). En revanche, le greffage par pré-irradiation du GMA sur des fibres de lin irradiées à l'aide d'un accélérateur d'électron à une dose de 20 kGy [120] a montré une évolution continue du taux de greffage en fonction de la concentration en GMA sans formation de polymère non-greffé.

3.6 Solvant de réaction

L'ajout de solvant à une combinaison monomère/substrat peut augmenter le rendement de radiogreffage. Il est essentiellement utilisé lors du greffage pour provoquer le gonflement du substrat et ainsi améliorer l'accessibilité du monomère aux sites réactifs. Le choix du solvant dépend de plusieurs paramètres, dont la solubilité du monomère, les propriétés de gonflement du substrat traité et de la miscibilité entre solvants si plusieurs sont utilisés. L'utilisation d'un solvant qui amène un faible gonflement du substrat est plus susceptible de conduire à un greffage uniquement de surface en raison de la réduction de la diffusibilité du monomère et donc finalement à de faibles degrés de greffage. Cependant, l'utilisation d'un solvant qui permet le gonflement du substrat conduit à un

greffage plus conséquent et plus homogène jusqu'à cœur. Le gonflement du substrat par le solvant permet la diffusion du monomère dans les couches internes et donc l'accessibilité aux radicaux formés à cœur du matériau traité conduisant à des degrés de greffage plus élevés. Cela a été prouvé dans les travaux de Hajj et. [99].

Cardon et al. [127] ont étudié le greffage du styrène sur le poly-(tétrafluoroéthylène-co-perfluoropropylvinyl éther) (PFA), en utilisant la méthode d'irradiation simultanée. Six solvants de greffage ont été utilisés : le dichlorométhane, le benzène, le méthanol, le 1,2-dichlorobenzène, le cyclohexane et le 1,1,1-trichloroéthane. Les échantillons ont été irradiés par rayons gamma provenant d'une source de ^{60}Co à des doses allant de 25 à 500 kGy. Les auteurs ont montré que le rendement de greffage pour le dichlorométhane, le benzène, le méthanol était beaucoup plus élevé que ceux obtenus avec le 1,2-dichlorobenzène, le cyclohexane et le 1,1,1-trichloroéthane et cela quelques soient les doses et les débits de dose étudiés.

Il a été établi que la viscosité de la solution de greffage (styrène/solvant) contrôle la diffusion de monomère styrénique vers les sites de greffage et que le solvant est essentiellement utilisé dans le processus de radio-greffage pour induire le gonflement du PFA. Le gonflement du PFA dans le mélange méthanol/styrène (40:60) était de 0,17 % m, tandis que dans les mélanges benzène/styrène et dichlorométhane/styrène, il était de 0,22 et 0,40 % m, respectivement. Les auteurs ont rapporté que pour les doses allant de 25 à 250 kGy, le degré de greffage est plus élevé avec le dichlorométhane qu'avec le benzène ou le méthanol en raison de la constante de transfert de chaîne plus faible du dichlorométhane (0,15) par rapport au benzène (0,2) et au méthanol (0,296).

Madrid et al. [122] ont comparé l'efficacité de greffage simultané de GMA sur des fibres de jacinthe d'eau en utilisant plusieurs solvants de réaction, le diméthylformamide, le méthanol et des mélanges méthanol/eau à différentes proportions. L'étude a montré que le rendement de greffage du GMA dépendait du type de solvant de réaction utilisé lors du radiogreffage. Les taux de greffage augmentent dans l'ordre $(\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{OH} \ 1/4) < \text{acétone} < \text{diméthylformamide} \approx (\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{OH} \ 1/2) < (\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{OH} \ 1/3) < \text{méthanol}$ (**Fig. I-38**). L'utilisation du méthanol comme solvant pour le GMA dans le processus de greffage a donné le degré de greffage le plus élevé (environ 95 %) bien que le méthanol ne soit pas un bon agent gonflant pour la fibre (de sorte que le GMA n'a pas pu pénétrer efficacement à l'intérieur de la fibre et que la majeure partie du processus de greffage s'est déroulée uniquement en surface). Selon les auteurs, le DG obtenu dans le cas de greffage dans le méthanol correspond à des homopolymères qui n'ont pas été éliminés après une extraction Soxhlet prolongée et qui peuvent conduire à un degré de greffage imprécis. D'autre part, l'eau a pour effet de gonfler les

fibres, ce qui pourrait augmenter les sites disponibles pour initier les réactions de polymérisation dans la partie cellulosique de la fibre. Le rapport optimal entre les différents mélanges eau/méthanol est de 1:3 v/v.

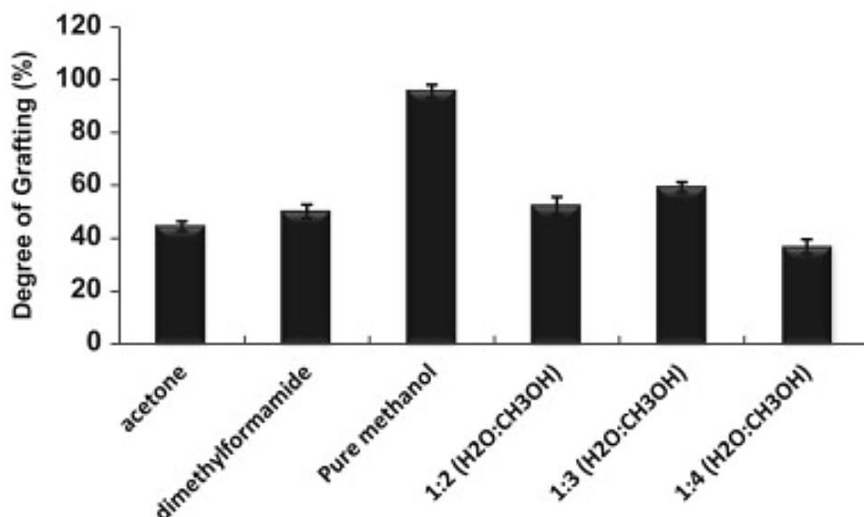


Fig. I-38: Effet du solvant sur le degré de greffage de 5 % GMA sur des fibres de jacinthe d'eau irradiées à 30 kGy. [122]

3.7 Température de greffage

La température à laquelle s'effectue le greffage est l'un des facteurs importants qui contrôle la cinétique de la polymérisation. En général, l'augmentation de la température améliore le rendement de greffage car elle augmente la cinétique de la réaction de polymérisation. Cette amélioration est également due dans le cas de la pré-irradiation sous air à une décomposition facilitée des peroxydes formés lors de l'étape d'irradiation du substrat, augmentant le nombre des radicaux disponibles pour le greffage. [110]

Plusieurs travaux ont rapporté que l'efficacité de greffage augmente avec l'augmentation de la température de réaction. Maowia et al. [120] ont observé que le degré de greffage de GMA sur des fibres de lin irradiées à 50 kGy est passé de 105 % à 110, 140 et 180 % lorsque la température augmente de 25 °C à 30, 40 et 60°C, respectivement. Une évolution semblable a été observée dans le cas du greffage en émulsion de l'acrylonitrile sur un tissu de polyéthylène (PE) irradié à 100 kGy sous rayons gamma (^{60}Co) dans l'air et à température ambiante. [126] Les auteurs ont constaté que le degré de greffage (DG) augmentait rapidement avec la température de réaction jusqu'à 77 °C, car la vitesse de décomposition des peroxydes augmente avec la température. Cependant lorsque la température dépasse 77 °C, le degré de greffage diminue du fait de la vaporisation de l'acrylonitrile qui a un point

d'ébullition de 77 °C, ce qui conduit par conséquent à une diminution de la concentration en monomère. Pour conclure, le choix de la température peut donc être limité par les températures d'ébullition du solvant et du monomère utilisé pour la réaction de greffage par pré-irradiation. En revanche, Mohamad et al. [111] ont remarqué une baisse en quantité de poly(N-isopropylacrylamide) greffé sur la cellulose microcristalline (MCC) irradié à 50 kGy avec l'augmentation de la température de réaction à des temps de greffage plus longs de 2 h, 3 h et 4 h (**Fig. I-39**). Cela peut s'expliquer par la rupture des chaînes de poly(NIPAM) greffées sur le substrat cellulosique à des températures plus élevées, entraînant la formation d'agrégats de poly(NIPAM) dans le milieu aqueux. Ces agrégats forment une barrière isolant la solution aqueuse des monomères et des peroxydes présents dans le MCC. Pour éviter une telle diminution de l'efficacité de greffage, des temps de réactions plus courts sont recommandés. A 1 h de réaction, la teneur en poly(NIPAM) est presque identique quel que soit la température de réaction utilisée.

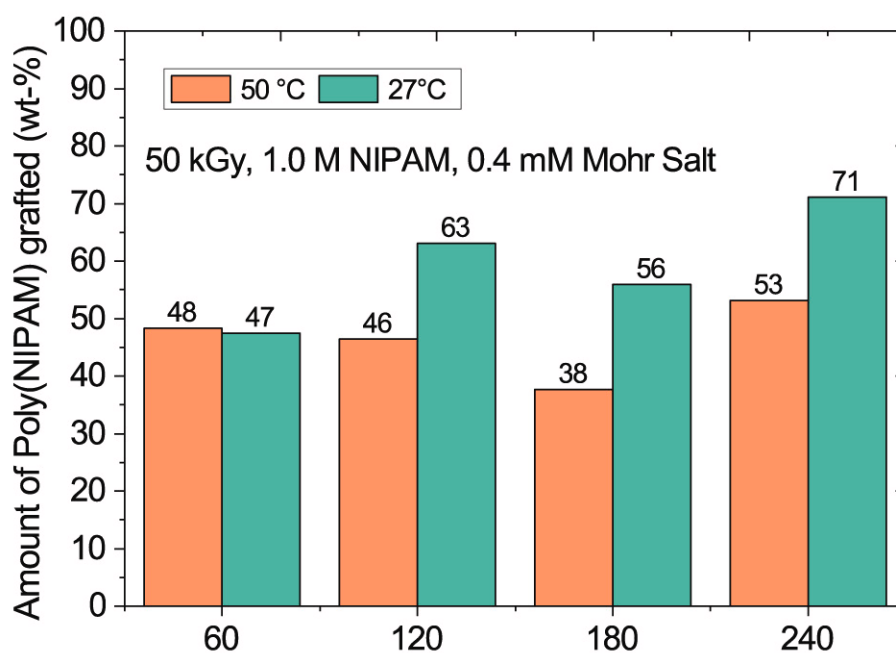


Fig. I-39 : Effet de la température sur la polymérisation par greffage de NIPAM. [111]

3.8 Temps de greffage

Moawia et al. [120] ont prouvé que le temps de la réaction de polymérisation radio-induite est l'un des paramètres les plus importants pour améliorer le rendement de greffage par pré-irradiation de méthacrylate de glycidyle (GMA) sur des fibres de lin. Ils ont remarqué que le degré de greffage augmente rapidement dans la première heure atteignant une valeur de 148 % au-delà de laquelle la réaction ralentit et le greffage se stabilise pour atteindre la saturation après 4 h de réaction avec un DG final de 187 %. L'augmentation du temps a permis plus de contact entre les molécules de monomères

et les radicaux dans les sites de greffage avant que les radicaux ou les monomères diffusés ne soient consommés. Une évolution similaire a été observée dans le cas du greffage de GMA sur des fibres de kénaf délignifiées utilisant la méthode de pré-irradiation. [121] les résultats obtenus montrent que le DG a augmenté jusqu'à 154 % avec l'augmentation du temps de réaction (jusqu'à 3 h de réaction).

Mohamad et al. [111] ont greffé le N-isopropyl acrylamide (NIPAM) sur la cellulose microcristalline (MCC) par deux méthodes de greffage, la pré-irradiation et le procédé simultané. Dans le cas du greffage par pré-irradiation, des temps de réactions plus longs de 2 à 4 h ont induit à une augmentation légère de la teneur en poly(NIPAM). Pour une dose de 50 kGy et à une température de réaction de 27 °C, 63 %m et 71 %m en teneur en poly(NIPAM) ont été obtenus pour un temps de réaction de 2 h et 4 h, respectivement. À 1 h de réaction, 47 %m de poly(NIPAM) a été greffé sur le substrat MCC irradié. Les auteurs ont remarqué que le greffage a lieu essentiellement au début de la réaction dû à un épuisement rapide des peroxydes en surface ou à la saturation de la surface rendant le processus de greffage moins efficace après une valeur critique.

3.9 Utilisation d'additifs dans le greffage

L'utilisation d'additifs tels que des ions métalliques, des acides et des sels inorganiques peut également augmenter le rendement de greffage et permettre d'utiliser une dose de rayonnement plus faible. Ceci est particulièrement intéressant dans les cas où le substrat traité est affecté de manière préjudiciable par le rayonnement.

La présence de sels métalliques tels que le sulfate ferreux d'ammonium (sel de Mohr), le chlorure ferrique et le chlorure de cuivre réduisent préférentiellement la formation de chaînes de polymères libres et améliorent ainsi l'efficacité du greffage. La concentration de l'additif utilisé affecte le rendement de greffage et une concentration optimale doit donc être trouvée. Si la concentration en sel métallique est trop faible, l'amorçage de chaînes libres ne sera pas complètement inhibé, et si elle est trop élevée, la réaction de greffage sera totalement bloquée. [115], [110]

Khan [119] a utilisé un sel de sodium $C_4H_7SO_3Na$ (MPSA) comme inhibiteur de polymérisation des chaînes libres de PMMA. Les résultats obtenus montrent que le MPSA a amélioré la formation de chaînes de PMMA greffé sur des fibres de jute par pré-irradiation, particulièrement à des concentrations faibles entre 1 et 2 g /L. Pour des concentrations de MPSA supérieures à 2 g /L, la quantité du greffon diminue. Ceci indique que le MPSA pénètre dans la couche du substrat et bloque la réaction de polymérisation des chaînes greffées. L'effet du MPSA dans le milieu de greffage s'explique par le fait qu'il contient un groupe fonctionnel inhibiteur de type allylique qui agit comme

un agent de transfert des radicaux libres. L'inhibition se fait par oxydation ou réduction du radical sur la chaîne polymère. D'autres travaux ont utilisé le sel de Mohr $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(6\text{H}_2\text{O})]$ comme inhibiteur de polymérisation de chaînes libres dans le cas de greffage simultané de la N-vinylpyrrolidone (NVP) sur des tissus de coton. [117] Les tissus de coton ont été immergés dans la solution contenant le monomère NVP et le sel de Mohr, puis irradiés sous atmosphère inerte et à température ambiante par rayonnement gamma (^{60}Co). Le rendement de greffage en fonction de la concentration en sel de Mohr présente un maximum entre 0,01 et 0,02 mol. L^{-1} quelle que soit la dose d'irradiation appliquée. Le rendement est faible à des concentrations en sel inférieures à 0,01 mol. L^{-1} car le monomère est consommé dans la polymérisation de chaînes libres. Avec l'augmentation de la concentration en sel, la formation de ces chaînes libres est supprimée et le rendement de greffage augmente. Cependant au-dessus de 0,02 mol. L^{-1} , le rendement de greffage recommence à diminuer du fait de l'inhibition des radicaux formés sur les tissus de coton lors de l'étape d'irradiation. Dans cette étude, les auteurs ont fixé la valeur de 0,0125 mol. L^{-1} comme une concentration optimale de sel de Mohr. D'autres travaux ont prouvé qu'une concentration de 0,4 mM en ions ferreux initie efficacement la polymérisation par greffage du N-isopropylacrylamide (NIPAM) sur la cellulose microcristalline (MCC) peroxydée et inhibe la formation d'homopolymères NIPAM par décomposition redox des peroxydes comme la montre la **Fig. I-40**. [111]

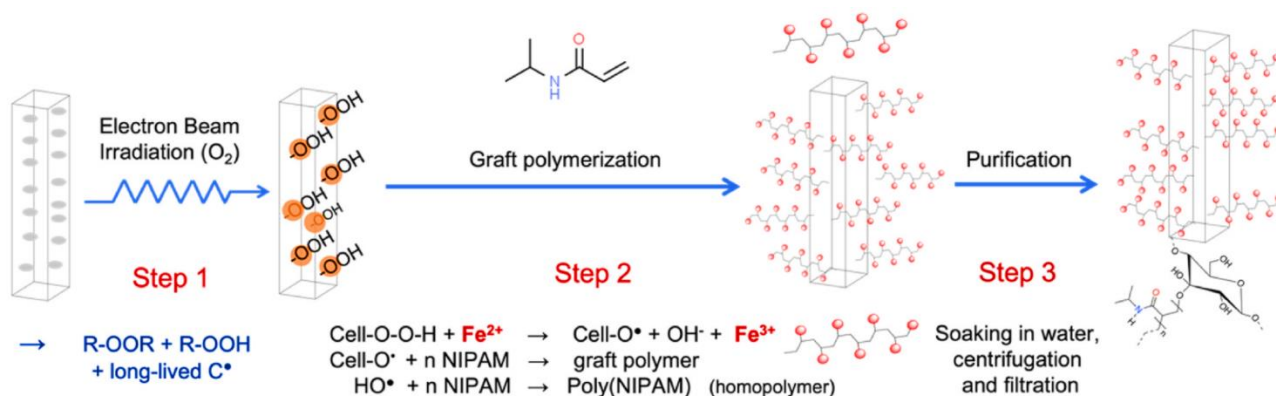


Fig. I-40: Effet du sel de Mohr sur la polymérisation par greffage de NIPAM utilisant la méthode de pré-irradiation. [111]

Le rôle des additifs acides est également important dans certains procédés lorsqu'il est nécessaire de travailler à faible dose tout en ayant une bonne efficacité de greffage. Garnett et al. [128] ont étudié l'amélioration des rendements de greffage de styrène sur la cellulose en présence d'acide chlorhydrique, nitrique et sulfurique par la méthode simultanée. Pour ce faire, des échantillons de cellulose ont été immergés dans la solution de styrène/méthanol/acide dans des tubes hermétiques (150 x 25 mm). Après irradiation aux rayons gamma (^{60}Co) à une dose de 5 kGy, les échantillons de

cellulose ont ensuite été extraits pendant 72 h à 25 °C dans un appareil soxhlet avec du chloroforme pour éliminer l'homopolymère styrénique. Les échantillons ont été séchés à température ambiante puis à 40 °C afin d'obtenir un poids constant.

Parmi les acides minéraux, seul l'acide sulfurique est efficace. L'utilisation de l'acide nitrique est limitée, par la tendance à dégrader la cellulose lors de l'irradiation. L'acide chlorhydrique a montré également un effet négatif sur l'efficacité du greffage, car il y a transfert de chlore à la structure du substrat traité.

Dans le cas du greffage en présence de nitroxyde, l'agent de contrôle est ajouté au monomère pour bloquer durant la polymérisation de façon réversible les radicaux des chaînes en croissance. Ce contrôle de la polymérisation facilite la construction d'architectures macromoléculaires bien définies d'homopolymères et de copolymères séquencés. [129], [130] Les agents nitroxydes tels que le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl- *N*-oxy (TEMPO), le *N*-*tert*-butyl-*N*-(1-diéthylphosphono-2 nitroxyde de ,2-diméthyl)propyle (DEPN), et nitroxyde de triméthyl-3-(1phényléthoxy)-4-phényl-3-azahexane (TIPNO) ont été utilisés pour contrôler la réaction de radiogreffage (**Fig. I-41**). Le TEMPO est le plus fréquemment utilisé parmi eux. [131]

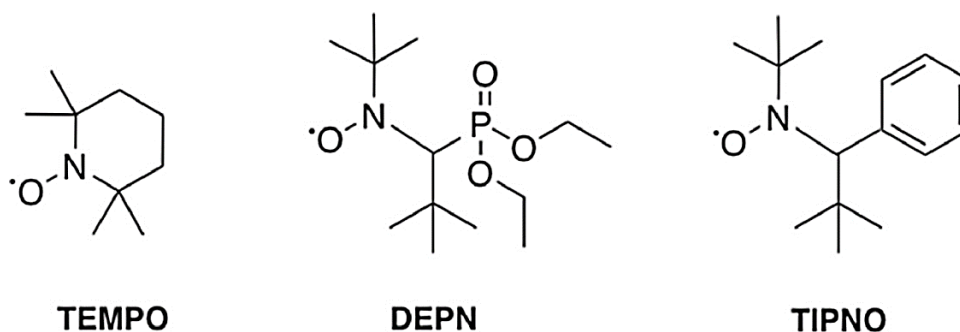


Fig. I-41 : Principaux radicaux nitroxyl. [132]

VI. Ignifugation des fibres naturelles

1. Combustion et principe de fonctionnement des retardateurs de flamme

Comme vu précédemment, les fibres naturelles sont constituées majoritairement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. L'inflammabilité des fibres naturelles dépend de ces fractions dans la fibre. Plus la teneur en cellulose de ces fibres est élevée, plus l'inflammabilité sera grande, alors que plus la concentration en lignine est élevée, plus la formation de char lors de leur combustion sera importante. Ces trois composants ont une stabilité thermique différente. L'hémicellulose est la moins stable thermiquement et commence à se décomposer à partir de 200 °C, la cellulose se décompose

autour de 350 °C et la lignine se décompose lentement sur une large gamme de températures allant de 200 à 600 °C. [7]

La **Fig. I-42** montre le schéma du cycle de combustion d'un matériau et la procédure d'ignifugation qui peut être utilisée. La combustion nécessite trois composants : de la chaleur, de l'oxygène et un combustible. Lorsque la chaleur est appliquée à un substrat, la température de ce dernier augmente et atteint progressivement sa température de décomposition (pyrolyse ou thermolyse). À cette température, le matériau produit du char, des condensats liquides et des gaz inflammables (tels que des composés alcools, aldéhydes, méthane, etc.) et ininflammables (tels que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, etc.). [133], [134]

L'ignifugation d'un matériau peut être obtenue en inhibant ou en perturbant le cycle de combustion ce qui peut être obtenu de trois manières différentes. Premièrement, en incorporant des produits chimiques qui se décomposent de manière endothermique lorsqu'ils sont exposés à la chaleur et qui ralentissent donc l'échauffement et la vitesse de pyrolyse. Deuxièmement, en incorporant des produits chimiques qui produisent plus de sous-produits ininflammables et plus de char pendant la réaction de pyrolyse. Cette couche de char agit ensuite comme une barrière physique qui entrave le transfert de chaleur et de matière entre la phase gazeuse et la phase condensée. Ce mécanisme est connu sous le nom de mécanisme de charbonnement en phase condensée et d'effet barrière. La troisième méthode est connue sous le nom de mécanisme d'inhibition de flamme en phase gazeuse. Dans ce cas, pendant la combustion, le retardateur de flamme génère après décomposition thermique des radicaux libres qui réagissent avec les radicaux $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$ hautement réactifs dans la flamme par recombinaison pour mettre fin aux réactions exothermiques du cycle de combustion. [134], [135]

Deux réactions compétitives ont lieu lors de la pyrolyse de la cellulose, l'une créant du char par réaction de déshydratation et l'autre générant un "combustible" liquide non volatil, le lévoglucosan, par réaction de dépolymérisation. Le lévoglucosan se décompose en donnant principalement des espèces de très faible masse molaire et hautement inflammables, avec la formation également de char, comme le schématise la **Fig. I-43**.

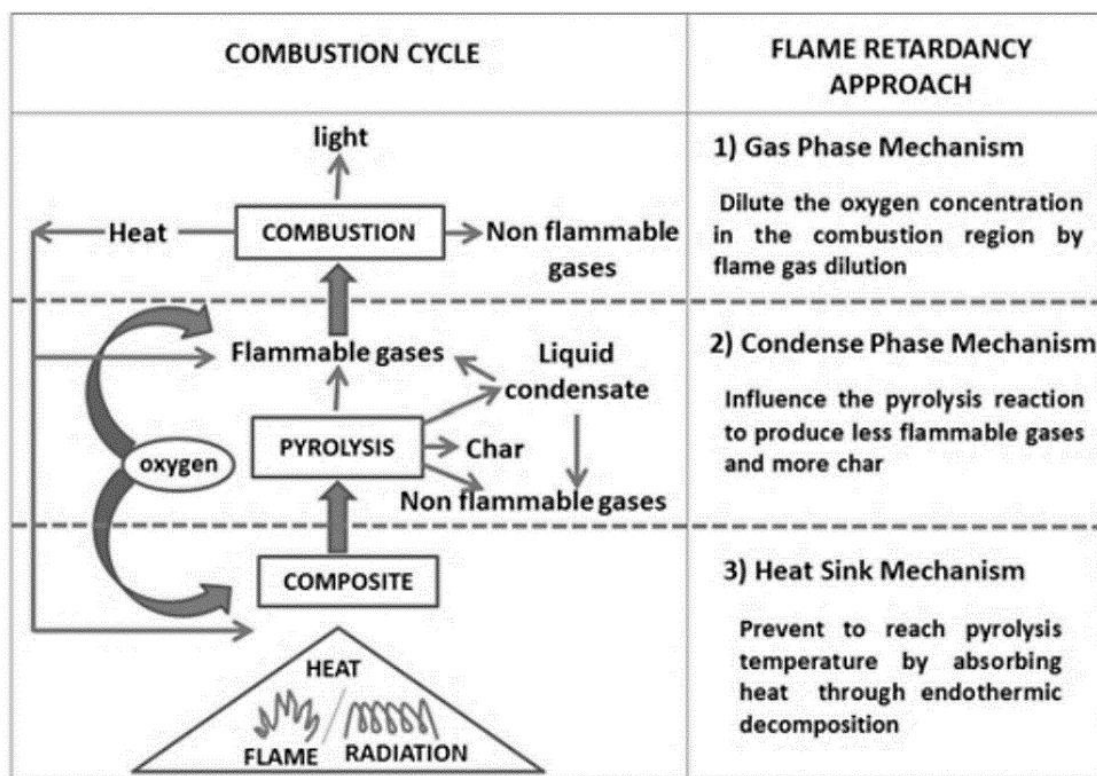


Fig. I-42: Schéma du cycle de combustion d'un composite et approche stratégique pour améliorer son comportement au feu. [134]

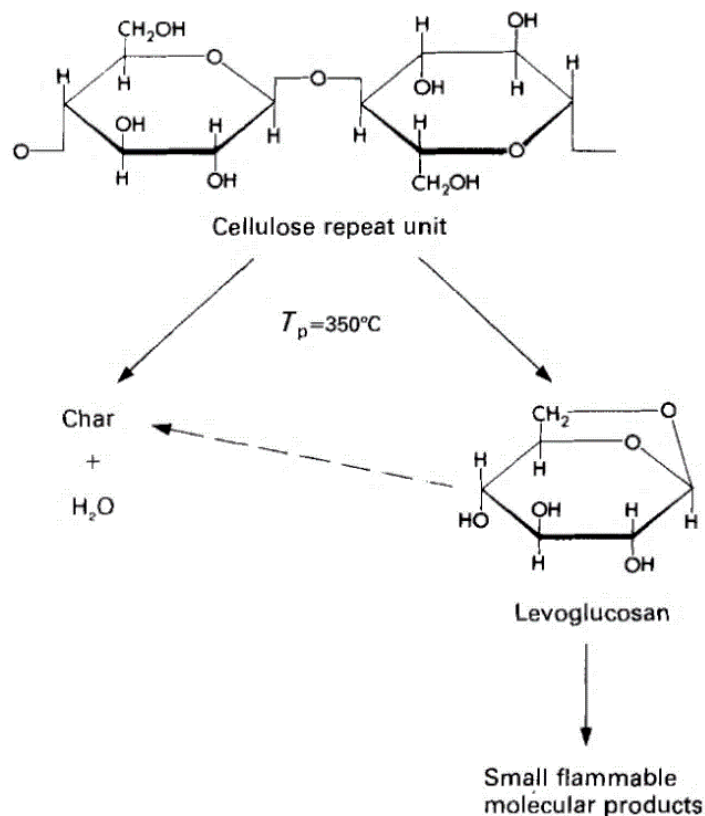


Fig. I-43: Schéma de décomposition par pyrolyse de la cellulose. [133]

L'inflammabilité des fibres naturelles est l'un des inconvénients majeurs des fibres et pose un problème dans différents secteurs, en particulier l'industrie textile. Afin de surmonter ce désavantage, différents types de retardateurs de flamme (RF) sont utilisés, classés selon leur nature chimique : RF halogénés, RF azotés, RF à base de silicium, RF minéraux et RF phosphorés. [134], [136] Leur but est de réduire l'inflammabilité des fibres naturelles et donc les risques d'incendie. [41]

Certains RF actuellement utilisés dans l'industrie textile peuvent poser des problèmes environnementaux et sanitaires. Parmi eux se trouvent les RF halogénés, qui sont considérés comme toxiques, cancérogènes et bioaccumulables pour une partie d'entre eux et dont l'utilisation est progressivement interdite ou limitée par la mise en place de différentes législations. [20], [136] Aujourd'hui les composés phosphorés attirent plus d'attention en raison de leur efficacité et de leur impact considéré comme plus réduit sur la santé et sur l'environnement.

2. Mode de fonctionnement des retardateurs de flamme phosphorés

Le phosphore est considéré comme l'élément le plus important pour la construction de systèmes retardateurs de flamme respectueux de l'environnement en raison de son efficacité même sans combinaison avec un autre élément supplémentaire. [20] Le RF phosphoré peut agir en phase gazeuse en formant après décomposition thermique des radicaux phosphorés tels que $\text{PO}^{\bullet}$, $\text{PO}_2^{\bullet}$ et $\text{HPO}_2^{\bullet}$ qui piègent les radicaux très réactifs $\text{H}^{\bullet}$ et $\text{OH}^{\bullet}$ de la flamme par recombinaison. Les réactions d'oxydation ayant lieu en phase gazeuse sont ralenties, voire interrompues (mécanisme d'inhibition de flamme) (**Fig. I-44**). D'autre part, en phase condensée, le phosphore peut favoriser la formation de char. [20], [135] Le mode d'action du RF phosphoré dépendra donc de sa structure. Braun et al. [137] ont étudié l'influence de l'état d'oxydation du phosphore sur la décomposition et le comportement au feu de composites époxy/fibres de carbone ignifugés. Ils ont montré que des hauts degrés d'oxydation du phosphore de type phosphate et phosphonate correspondent plutôt à une action en phase condensée (promotion de char). A l'inverse, les RF de type phosphine et phosphinate agissent préférentiellement en phase gazeuse.

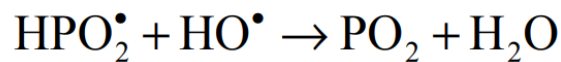
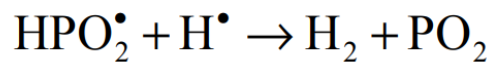
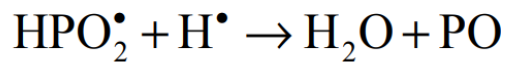
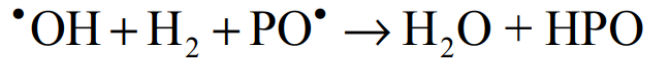
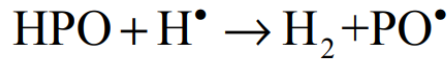
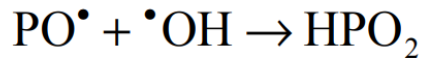


Fig. I-44: Réactions de recombinaison en phase gazeuse des radicaux phosphorés avec les radicaux réactifs présents dans la flamme. [135]

Les additifs phosphorés de type phosphate et phosphonate agissent principalement en phase condensée en présence de groupements de type hydroxyles, c'est pour cette raison qu'ils sont efficaces avec les matériaux lignocellulosiques. L'action des RF phosphorés se traduit par la formation d'acides phosphoriques et polyphosphoriques au cours du processus de combustion. Ces acides ne se volatilisent pas à la température de pyrolyse des fibres de cellulose (autour de 350 °C) et peuvent agir comme catalyseurs de déshydratation. Cette réaction de déshydratation se produit par un mécanisme faisant intervenir un ion carbonium, impliquant généralement une catalyse acide (**Fig. I-45**). La pyrolyse implique également une transglycosylation intramoléculaire avec rupture de la liaison glycosidique. La réaction est probablement hétérolytique et conduit principalement à la formation de lévoglucosan et de char (**Fig. I-46**). [133], [138]

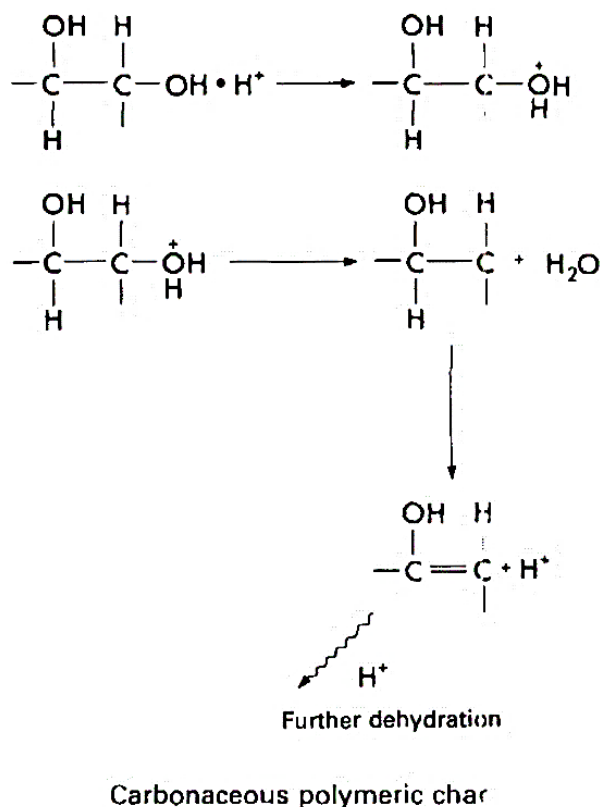


Fig. I-45: Réaction de déshydratation de la cellulose catalysée par des acides. [133]

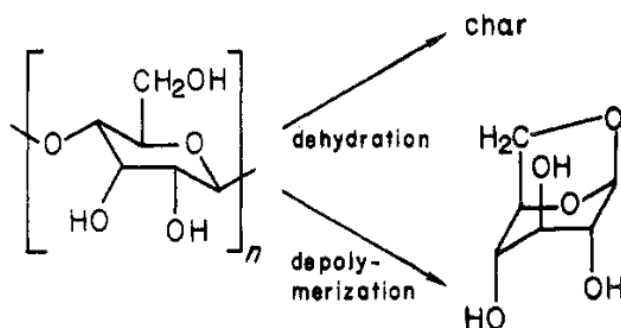


Fig. I-46: Deux voies de pyrolyse de la cellulose, la déshydratation et la dépolymérisation. [138]

3. Modification des fibres naturelles par des retardateurs de flamme phosphorés

Horrocks et Zhang [139] ont greffé le spirocyclicpentaerythritoldi(phosphonyl chloride) (SPDPC) sur le coton par modification chimique. Le SPDPC a été dissous dans le diméthylformamide (DMF), la pyridine et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été ajoutés par la suite à la solution de SPDPC. Des échantillons de coton prétraités avec 10% NaOH ont été imprégnés dans la solution préparée et le mélange réactionnel a été chauffé à 90, 120 et 160 °C. Le traitement de coton pendant 2 h, à 60 °C et à un rapport massique SPDPC/coton de 4/1a permet d'obtenir un taux de phosphore de 2,39 %m. Après

4 h de réaction, 2,47 %m de phosphore a été greffé sur le coton blanchi. Selon les auteurs, ces conditions de greffage ont été fixées comme optimums et permettent d'atteindre des taux de phosphore élevés qui favorisent le charbonnement du coton phosphorylé.

Dorez et al. [140] ont modifié la surface des fibres de lin par voie chimique en utilisant l'acide octadecylphosphonique (ODPA). Les fibres de lin ont subi avant greffage, un prétraitement à l'éthanol afin d'éliminer les cires et les pectines qui assurent la cohésion des faisceaux de lin. La cellulose, le xylane (modèle pour l'hémicellulose) et la lignine ont été traités avec l'ODPA suivant le même protocole que les fibres de lin. Après modification chimique, les fibres ont été soumises à une extraction soxhlet avec de l'éthanol afin d'éliminer la totalité de l'agent de traitement n'ayant pas réagi. Les résultats obtenus ont montré la formation d'une liaison covalente -POC- par une réaction de phosphorylation entre les fonctions acides phosphoniques de la molécule d'ODPA et les groupes hydroxyles de la fibre de lin. Cette hypothèse a été validée en utilisant le DMODP comme agent de greffage et les résultats prouvent l'absence de phosphore sur les fibres traitées donc il a été conclu que la forme acide est nécessaire pour réaliser le greffage par réaction de phosphorylation. Le traitement des fibres de lin avec l'acide phosphonique a montré que 5,61 %m d'ODPA ont été greffés sur des fibres de lin correspondant à seulement 0,52 %m de teneur en phosphore. L'analyse en microcalorimétrie de combustion (PCFC) a montré une faible diminution du pHRR de 132 W/g à 122 W/g sans changement de la température de dégradation ($T_g = 370^\circ\text{C}$) après traitement. La réactivité de l'ODPA avec les principaux composants de la fibre a été évaluée et les résultats ont montré que la fonction acide phosphonique réagit fortement avec les fonctions hydroxyles aromatiques provenant de la lignine et du xylane (composant principal des hémicelluloses) alors qu'aucune réaction avec la cellulose n'a été mise en évidence parce que celle-ci ne contient que des groupement hydroxyles aliphatiques. Ces résultats expliquent la légère diminution du pHRR des fibres de lin traitées dont la teneur en lignine est faible.

Dans des travaux antérieurs, l'ignifugation des fibres naturelles a été réalisée avec succès par greffage simultané de divers retardateurs de flamme à base de phosphore. Ces travaux sont la base de cette thèse utilisant une autre voie de greffage : la pré-irradiation.

Sonnier et al. [57] ont rapporté la réactivité par radiogreffage de deux retardateurs de flamme, le phosphonate de diméthylvinyle (MVP) et le phosphonate de diméthyl(méthacryloxy)méthyle (MAPC1) sur des fibres de lin. Les tissus de lin ont été immergés dans des solutions contenant les monomères dissous dans du tétrahydrofurane (THF) à différentes concentrations (0.1, 1, ou 10 %m). Après séchage, les tissus ont été irradiés par bombardement électronique à une dose comprise entre 10

et 100 kGy. Après irradiation, les tissus ont été lavés au THF et à l'éthanol pour éliminer les monomères et les chaînes de polymères non greffées sur le tissu. Des cartographies du phosphore sous microscopie électronique à balayage ont montré que le greffage du MVP avait eu lieu au cœur des fibres élémentaires, alors que pour le MAPC1, seule la surface des fibres avait été modifiée. Il a été prouvé que la teneur en phosphore greffée dépendait de différents paramètres tels que la dose d'irradiation appliquée et la concentration du monomère retardateur de flamme dans la solution d'imprégnation. Pour une concentration en monomère de 10 % en masse et une dose d'irradiation de 100 kGy, un taux de 4 % en masse de phosphore a été obtenu dans le cas de greffage du MVP tandis que le taux est moins important dans le cas du MAPC1 (environ 0,34 % en masse). L'inflammabilité des tissus traités est principalement contrôlée par la teneur en phosphore greffé en favorisant la formation d'un char thermiquement stable. Des analyses au microcalorimétrie de combustion ont montré que les fibres de lin non modifiées avec une teneur en phosphore négligeable se dégradent en une seule étape apparente avec un pic de taux de dégagement de chaleur (pHRR) à 350 °C d'une valeur d'environ 160 W/g et un dégagement de chaleur total (THR) d'environ 8 kJ/g. Le greffage de MAPC1 a entraîné une légère diminution du pHRR (130 W/g) et de la température au pHRR (340 °C), cependant le THR reste constant. Le traitement au MVP a conduit à des changements plus importants, le pHRR (20 W/g), la température au pHRR (240 °C) et le THR (1 kJ/g) ont diminué fortement par rapport aux fibres non modifiées. Des tissus modifiés avec le MVP ont montré également un comportement d'auto-extinguibilité (lors d'un test non normalisé) par l'introduction de 1,5 % en masse de phosphore dans le tissu de lin.

Teixeira et al. [100] ont étudié le greffage par rayonnement de trois retardateurs de flamme, l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (RF-P), le pentabromophényl acrylate (RF-Br) et le N,N-diallyl-S-(benzo[d]thiazol-2-yl)thiohydroxylamine (RF-S) sur des fibres de lin. Après lavage, le greffage était négligeable pour le RF-Br et RF-S, dû à la faible réactivité de ses molécules lors de l'irradiation. Seul le monomère phosphoré a été greffé de manière significative avec une répartition hétérogène de la fonctionalisation sur le lin confirmé par microscopie électronique à balayage couplé à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (MEB-EDS). L'inflammabilité des tissus traités avec les différents RFs et non traités a été évaluée par PCFC. Le pHRR (220 W/g), la température à pHRR (267 °C) et le THR (environ 8 à 10 kJ/g) des fibres de lin traitées avec RF-Br et RF-S se rapprochent des valeurs des tissus non modifiés. Au contraire, la présence de RF-P a entraîné une forte diminution du pHRR (environ 50 W/g) et de la température au pHRR (260 °C). Les auteurs ont prouvé que des tissus autoextinguibles ont été obtenus à partir de 0,5 % en masse de phosphore.

Hajj et al. [99] ont étudié la réactivité et l'efficacité de greffage de différents monomères phosphorés acryliques, méthacryliques, vinyliques et allyliques dans l'eau (acide (acryloyloxy)méthyl phosphonique (hPAAPC1), acide (méthacryloyloxy)méthyl phosphonique (hPMAPC1), diméthyl(méthacryloyloxy)méthyl phosphonate (MAPC1), acide allyl phosphonique (APA), acide vinyl phosphonique (VPA) et du phosphonate de diméthylvinyle (MVP)) sous irradiation par faisceau d'électrons à des doses de 10, 20 et 50 kGy sur des fibres de lin. Différents paramètres tels que la dose d'irradiation, la concentration en monomères et la nature du solvant de lavage ont été étudiés afin de déterminer leur influence sur le taux de greffage final. Il a été observé que l'augmentation de la dose absorbée et de la concentration en monomère dans la solution d'imprégnation entraîne une plus grande teneur en phosphore greffé sur les fibres de lin. De plus, les monomères méthacryliques (hPMAPC1 et MAPC1) ont montré une forte réactivité de greffage par rapport aux autres monomères étudiés avec une teneur en monomère de 6,7 et 7,1 % en masse respectivement pour une concentration en RF de 10 % en masse et une dose d'irradiation de 50 kGy. Cependant, une nette différence a été observée entre le VPA et son analogue phosphonate MVP. A 10 % en masse de RF en solution aqueuse, 4,8 % en masse de VPA et 3,6 % en masse de MVP ont été greffés sur des tissus de lin. Cette différence est liée à l'évaporation partielle du MVP et donc au fait qu'une plus grande quantité incorporée durant l'étape d'imprégnation est éliminée lors de l'évaporation du solvant et ne reste pas piégée dans le lin jusqu'à l'étape d'irradiation. De plus, une comparaison entre l'eau et le THF comme solvant de lavage a été effectuée. Les résultats montrent que l'eau est plus efficace que le THF pour extraire les macromolécules phosphorées non greffées. Cela peut être expliqué par un gonflement des fibres seulement en présence d'eau qui augmente l'accessibilité au cœur de la fibre. Cela donne la possibilité à l'eau d'extraire plus facilement les chaînes polymères formées durant l'étape d'irradiation mais non greffées à la structure des fibres. La localisation des RF a été évaluée à l'aide de MEB-EDS et les résultats montrent que le phosphore est présent au cœur des fibres élémentaires quel que soit le RF utilisé. Sonnier et al. [57] ont localisé le MAPC1 à la surface des fibres de lin dans le cas du greffage dans le THF. Ces résultats prouvent que le choix du solvant peut permettre de greffer l'agent de greffage également à cœur des fibres et non seulement à leur surface. Le pHRR des fibres de lin non traitées était d'environ 208 W/g et sa température de 364 °C. Ces valeurs diminuent à 39 W/g et 255 °C lorsque la teneur en phosphore atteint 1,94 % en masse. Un comportement d'auto-extinction a été observé lorsque les concentrations de phosphore dépassaient 0,5 % en masse, pour les tissus modifiés avec VPA, hPAAPC1 ou hPMAPC1 (5% en masse de monomère dans la solution d'imprégnation et pour les doses de 10, 20 et 50 kGy) ainsi que les tissus modifiés avec MVP et MAPC1 (10% en masse de monomère dans la solution d'imprégnation et pour une dose de 50 kGy) avec un lavage à l'eau. De

plus, un comportement ininflammable a été obtenu dans deux cas avec $P > 1,2$ %m. Le premier concerne les tissus modifiés avec VPA, hPAAPC1 et hPMAPC1 à une concentration de 10 % en masse en solution aqueuse et une dose d'irradiation de 50 kGy suivie d'un lavage à l'eau. Le deuxième cas correspond à des tissus modifiés avec VPA, hPAAPC1, hPAAPC1 et APA à une concentration inférieure de 5 % en masse et la même dose d'irradiation de 50 kGy mais lavés avec du THF (dans ce cas, le tissu contient probablement une fraction d'oligomères ou polymères non greffés) (**Fig. I-47**).

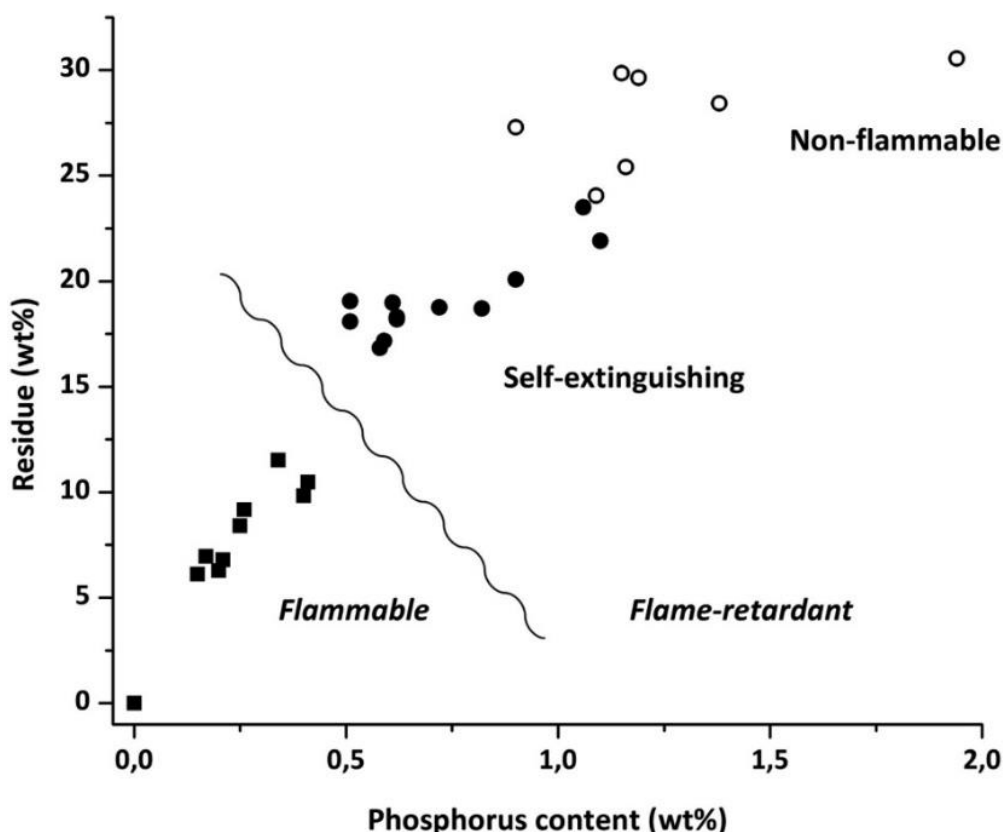


Fig. I-47: Taux de char obtenu à partir d'un test au feu en fonction de la teneur en phosphore. [99]

Dans une autre étude, Hajj et al. [141] ont étudié le greffage de l'acide vinylphosphonique (VPA) sur des fibres de lin en utilisant le greffage par voie chimique et par irradiation. La modification chimique dans des conditions sévères (DMF à 160 °C) était beaucoup plus efficace avec une teneur en phosphore allant jusqu'à 2,3 % en masse. Cependant, la modification chimique dans des conditions moins sévères (éthanol/eau ou DMF à 100 °C) n'était pas efficace. Les rendements en phosphore après le greffage dans ces conditions douces étaient très faibles ($P < 0,22$ % en masse). En effet, le greffage se fait uniquement via la condensation des fonctions acides phosphoniques avec les groupes phénols présents dans la fraction lignine. Comme la teneur en lignine du lin est très faible (environ 2,7 % en masse), la possibilité de greffage par réaction avec des fonctions phosphoniques est donc limitée. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Dorez et al. [140] qui se base sur le même type de réaction de

condensation. Le traitement chimique dans des conditions douces ne permet pas d'obtenir des tissus autoextinguibles en raison de la faible teneur en phosphore greffé sur les tissus de lin. Cependant, le greffage simultané du VPA a donné de meilleurs résultats. Les fibres traitées avec une solution aqueuse de 10 % en masse de VPA et irradiées à 50 kGy ont atteint une teneur en phosphore de 1,4 % massique. Des propriétés d'autoextinguibilité ont été observées pour les tissus traités au VPA par radiogreffage ou modification chimique dans du DMF à 160 °C, lorsque la teneur en phosphore greffé est suffisamment élevée ($> 0,5$ à 1 %m). Pour 1,38 et 2,31 % en masse de phosphore, les tissus de lin présentent un comportement ininflammable. Le greffage par rayonnement a donc été considéré comme plus efficace que le greffage chimique pour les fibres naturelles contenant une faible teneur en lignine. Cette meilleure efficacité est due au fait que le radiogreffage permet de fixer dans les fibres une quantité très supérieure de phosphore par le biais d'une réaction de polymérisation. Cette réaction permet pour chaque site de greffage d'introduire une chaîne polymère qui porte un grand nombre d'unités monomères phosphorées. De plus la dose d'irradiation va jouer directement sur la quantité de radicaux formés et va donc permettre d'augmenter la quantité de polymère et donc de phosphore greffé. Dans le cas de la réaction de condensation, chaque site de greffage ne permet d'introduire qu'une seule unité phosphorée et de plus le nombre de ces sites est limité par la quantité de lignine.

VII. Hydro-oléophobisation des fibres naturelles

Au cours des dernières années, les surfaces non mouillables ont fait l'objet d'un grand intérêt au niveau mondial. Cela est principalement dû à leurs applications potentielles dans la conception et la préparation de matériaux autonettoyants, antiadhésifs, antisalissures, etc. [3], [142]

La mouillabilité d'une surface est contrôlée à la fois par une faible énergie libre et une rugosité hiérarchique composée de micro et nano texture. Ces caractéristiques permettent d'obtenir des surfaces super-hydrophobes avec un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° , telles que dans la nature les feuilles de lotus. L'hydrophobicité d'une feuille de lotus est principalement causée par une combinaison de la rugosité hiérarchique et par la présence de cristaux de cire épicuticulaire sécrétée par la feuille elle-même et qui recouvrent la surface. [143], [144] Le phénomène de déperlance des gouttes d'eau observé pour la feuille de lotus, même pour des angles d'inclinaison faibles ($\leq 10^\circ$), qui permet la collecte et l'élimination des contaminants de la surface, est connu sous le nom d'"effet lotus". [143]–[145]

Les fibres naturelles contiennent principalement des groupes hydroxyles $-OH$ qui sont responsables de leur caractère hydrophile. [16], [40] De ce fait, deux stratégies ont été rapportées pour créer des

surfaces hydrophobes ou super-hydrophobes. [146] La première consiste à créer des textures nanométriques et micrométriques à la surface des fibres et ensuite à modifier la chimie de surface de ces matériaux avec des réactifs qui leur confèrent des propriétés hydrophobes. La deuxième stratégie consiste à modifier directement les tissus avec des macromolécules à faible énergie libre de surface sans introduire initialement de structures hiérarchiques. Généralement, les textiles sont composés de microfibrilles qui offrent une rugosité de surface intrinsèque à l'échelle microscopique. Par conséquent, il est « relativement facile » de rendre des textiles superhydrophobes en les modifiant avec un réactif hydrophobe approprié. [146]–[148]

Les composés fluorés sont connus comme des matériaux à faible énergie de surface et leurs propriétés hydrophobes et oléophobes permettent de les utiliser dans diverses applications. [12], [13], [149], [150] Cependant, les composés per- et polyfluoroalkyles (PFAS) dont le groupement perfluoré comporte six carbones (C_6F_{13}) ou plus, présentent des effets néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine. Actuellement, des études toxicologiques indiquent que les PFAS sont une classe de polluants organique persistants (POP) en raison de la stabilité de la liaison C-F (536 kJ/mol). [12], [18], [19] En raison de la persistance des PFAS, de leur bioaccumulation et de leur toxicité, il est important de trouver des alternatives fluorées ou non, afin d'éviter les risques liés à l'utilisation de ces substances. [11]–[13], [18], [150] Il a été prouvé que les risques toxicologiques augmentent avec la longueur de la chaîne fluoroalkyle. Certains PFAS à courte chaîne, de préférence $\leq C_4$, sont supposés avoir un potentiel de bioaccumulation plus faible et sont aujourd'hui envisagés, faute d'autres alternatives, pour remplacer les PFAS à longue chaîne. [18], [19]

1. Concept d'hydrophobie-oléophobie

La mouillabilité d'une surface homogène et parfaitement lisse, exprimée par l'angle de contact (AC) θ d'une goutte de liquide, est donnée par l'équation classique de Young: [143], [151], [152]

$$\cos\theta = \frac{\gamma^{SV} - \gamma^{SL}}{\gamma^{LV}}$$

Où γ^{SV} , γ^{SL} et γ^{LV} font référence aux tensions superficielles interfaciales avec S, L et V comme solide, liquide et vapeur, respectivement (**Fig. I-48**).

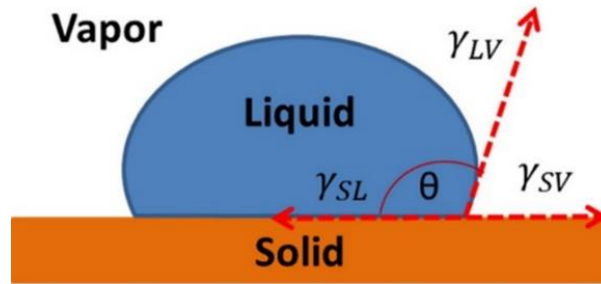


Fig. I-48: Goutte d'eau sur une surface lisse (modèle de Young). [152]

L'angle de contact est le résultat de l'équilibre thermodynamique entre les 3 phases solide-liquide-vapeur. Selon la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface solide, celle-ci est qualifiée comme hydrophile ($\theta < 90^\circ$), hydrophobe ($90^\circ \leq \theta < 150^\circ$) ou super-hydrophobe ($\theta \geq 150^\circ$) lorsque l'eau interagit avec (**Fig. I-49**). De même, la surface peut être considérée comme oléophile, oléophobe ou super-oléophobe selon la façon dont la goutte d'huile ou certains solvants organiques tel que le diiodométhane interagit avec une surface solide. La surface est oléophile lorsque l'angle de contact avec l'huile est inférieur à 90° , oléophobe lorsque l'angle de contact avec l'huile est supérieur à 90° et super-oléophobe lorsque l'angle de contact avec l'huile est supérieur à 150° . [152], [151] En pratique, deux types de valeurs AC sont utilisés, les AC statiques et dynamiques. Pour une surface plane, l'angle de contact statique est proche de l'angle de Young obtenu par une mesure de dépôt de goutte. La valeur de l'angle est alors mesurée à l'aide d'un goniomètre. Les angles de contact dynamiques sont des AC hors équilibre mesurés pendant la croissance (AC en progression, θ_a) et le retrait (AC en recul, θ_r) d'une goutte d'eau. La différence entre θ_a et θ_r est définie comme l'hystérésis de l'angle de contact ($\Delta\theta$). [151]

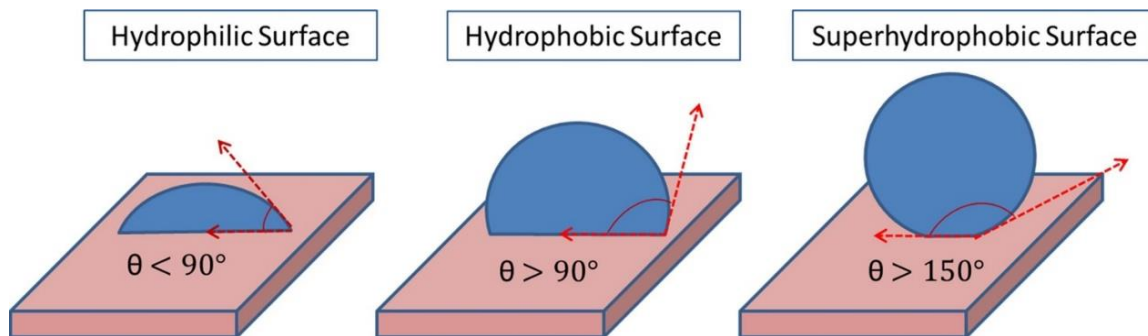


Fig. I-49: Représentation schématique des différents états de mouillage d'une surface plane par une goutte d'eau. [152]

En 1936, Wenzel a proposé un nouveau modèle pour les surfaces rugueuses. Selon ce modèle, le liquide est en contact avec la totalité de la surface solide et pénètre complètement dans les cavités (**Fig. I-50a**) ce qui modifie le calcul d'angle de contact selon l'équation suivante :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta$$

où θ^* est l'AC de la goutte de liquide sur la surface rugueuse, θ est l'AC d'équilibre sur la surface lisse du même matériau qui peut être décrit par l'équation de Young, et r est la rugosité de surface définie par la surface réelle divisée par la surface projetée (donc pour une surface rugueuse $r > 1$). [143], [152], [153]

En revanche, un autre modèle, celui de Cassie-Baxter (1944), considère que la goutte de liquide ne peut pas pénétrer dans les cavités de la surface rugueuse et que l'air est piégé dans ces cavités, conduisant à une interface composite hétérogène qui se compose des piques de la surface rugueuse et des poches d'air piégé entre elles (**Fig. I-50b**). [143], [151]–[153] Par conséquent, pour une surface composée de deux fractions 1 et 2, une avec l'aire fractionnaire f_1 et l'angle de contact θ_1 et l'autre avec f_2 et θ_2 , respectivement (avec $f_1 + f_2 = 1$), l'angle de contact pour l'interface hétérogène est donné par l'équation de Cassie-Baxter :

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + (1 - f_1) \cos\theta_2$$

$$\cos\theta^* = f_1 (\cos\theta_1 + 1) - 1$$

où θ^* est l'angle de contact apparent observé sur une surface rugueuse, et θ_1 est l'angle de contact d'équilibre obtenu sur une surface lisse. Le f_1 est la fraction de surface de la goutte de liquide en contact avec la surface solide.

Les propriétés de mouillage des structures poreuses telles que les textiles ou les membranes dépendent en grande partie de la rugosité de la surface, de la taille des pores et de l'espacement entre les pores. Lorsqu'un liquide entre en contact avec la surface entièrement texturée de la fibre, il peut remplir les aspérités de surface conduisant à un état de Wenzel entièrement mouillé ou former une interface composite liquide-air-solide typique de l'état de Cassie-Baxter.

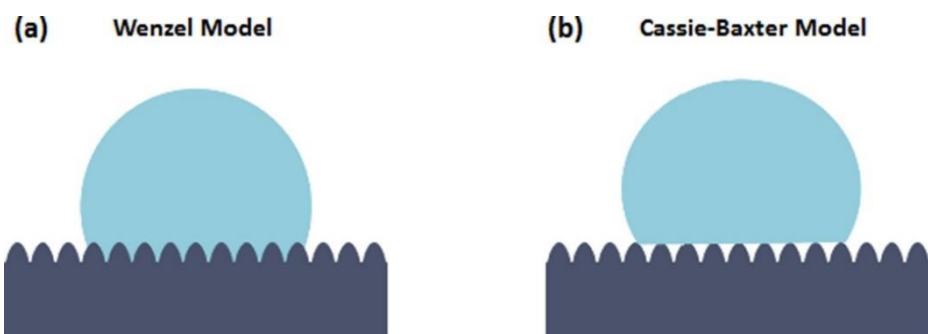


Fig. I-50: modèle de Wenzel et Cassie-Baxter pour les surfaces rugueuses. [152]

Le type de rugosité de la surface joue également un rôle essentiel pour l'hydrophobicité en réduisant le contact entre la goutte du solvant utilisé et la surface. Cette rugosité peut être divisée en deux types, la rugosité unitaire qui peut être la micro ou la nano-rugosité et la rugosité hiérarchique qui est la micro-rugosité recouverte par la nano-rugosité comme illustré dans la **Fig. I-51**.

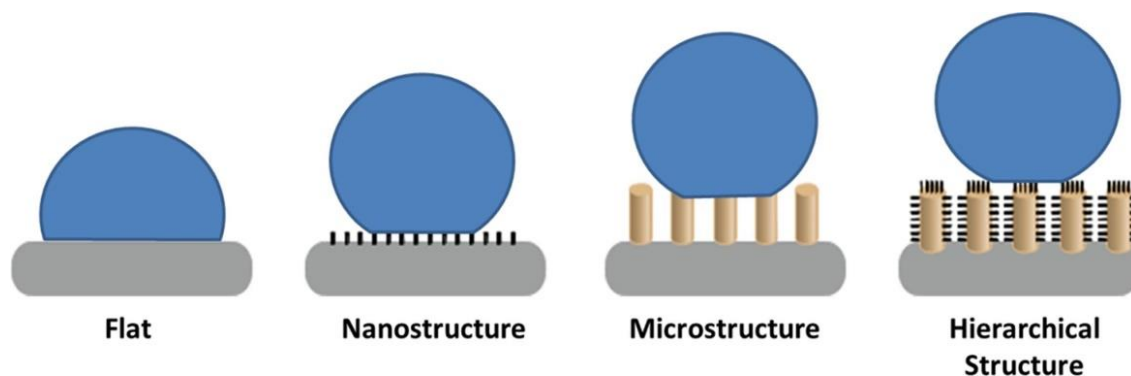


Fig. I-51: Gouttelettes d'eau sur des structures planes, nano, micro et hiérarchiques. [152]

De nombreuses méthodes ont été rapportées utilisant des composés fluorés pour produire des textiles hydrophobes à partir de tissus de fibres naturelles tels que le plasma ou le traitement sol-gel. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la méthode de radio-greffage de molécules fluorées ainsi que les surfaces super-hydrophobes obtenues par la combinaison du greffage des substances fluorées et de la rugosité des tissus naturels qui sera détaillée dans la partie suivante.

Yang et al. [154] ont proposé une approche facile basée sur la technique sol-gel pour la préparation de textiles de coton super-hydrophobes. Le revêtement a été préparé avec des particules d'oxyde de titane (TiO_2) greffées par des chaînes de poly(méthacrylate d'hexafluorobutyle) (PHFBMA) synthétisé par polymérisation radicalaire utilisant le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTS) comme agent de transfert. Les tissus de coton ont été immergés dans une solution contenant les particules de TiO_2 fluorées et un traitement par ultrasons a été appliqué pendant 30 min. Ensuite, les tissus traités ont été lavés avec de l'éthanol anhydre pour éliminer l'excès de particules de TiO_2 fluoré (**Fig. I-52**).

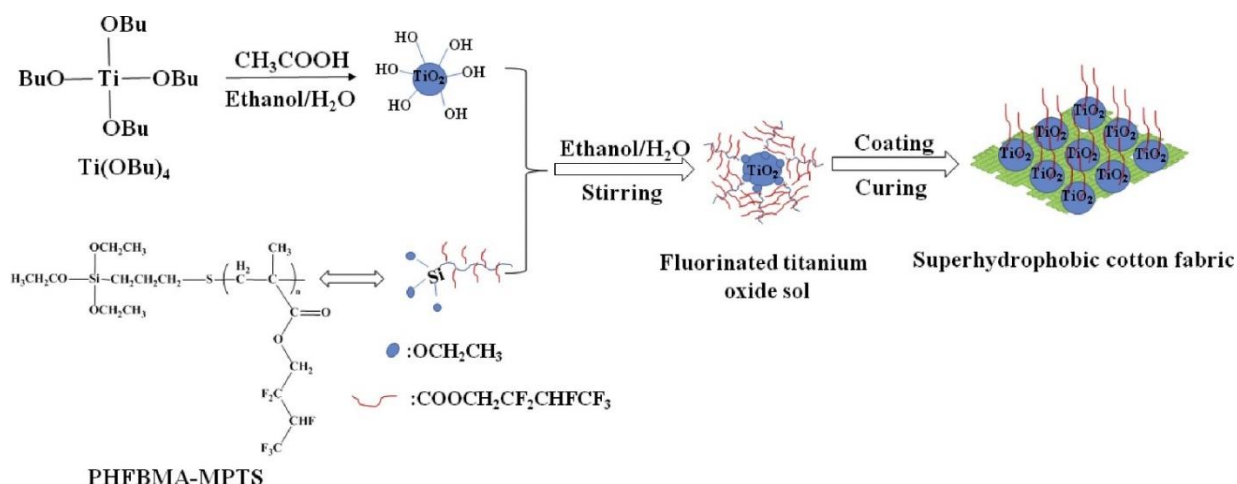


Fig. I-52: Schéma réactionnel de la préparation des particules de TiO_2 fluorées et de la procédure de formation du revêtement sur les tissus de coton. [154]

Il a été prouvé que pour les tissus de coton modifiés seulement avec du TiO_2 pur, un angle de contact avec l'eau de 0° (mouillage total) a été obtenu, correspondant à un caractère hydrophile. Avec l'augmentation de la concentration en agent de greffage PHFBMA-MPTS lors de la fonctionnalisation des particules de TiO_2 de 1 à 8 %, l'AC avec l'eau a été fortement amélioré de $138,9^\circ$ à $152,5^\circ$, permettant d'atteindre une excellente superhydrophobicité et une propriété autonettoyante remarquable. Cela a été attribué à la combinaison d'une teneur élevée en fluor et d'une rugosité à plusieurs échelles sur la surface du tissu. Pour des concentrations plus élevées en PHFBMA-MPTS lors de l'étape de greffage du TiO_2 (12 et 16 %), l'angle de contact a été réduit à $145,9^\circ$ causé par la destruction de la rugosité multi-échelles. La durabilité du revêtement superhydrophobe a été testée dans une série de solvants organiques et il a été observé après traitement que les AC ne diminuaient que très légèrement (150°). Ces résultats prouvent que les nanoparticules de TiO_2 fluorées sont liées très fortement à la surface du tissu de coton. De plus, la résistance du traitement superhydrophobe aux solutions acides et alcalines a permis une bonne durabilité pour des valeurs de pH allant de 1 à 11. Cependant, l'angle de contact a diminué et atteint une valeur inférieure à 140° pour le tissu de coton modifié et traité par une solution alcaline forte (pH = 13), en raison d'une hydrolyse partielle des groupes ester du polymère fluoré greffé.

Pi et al. [155] ont fabriqué un tissu de coton superhydrophobe et superoléophile par une méthode de dépôt par imprégnation et réticulation d'un copolymère fluoré, le poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate de butyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle-co-méthacrylate de perfluoroalkyléthyle-co-méthacrylate de stéaryle-co-méthacrylisobutyl silsesquioxane oligomère polyédrique) (P(MMA-BA-

HEMA-FMA-SMA-MAPOSS)). Le copolymère a été synthétisé via une polymérisation radicalaire (Fig. I-53).

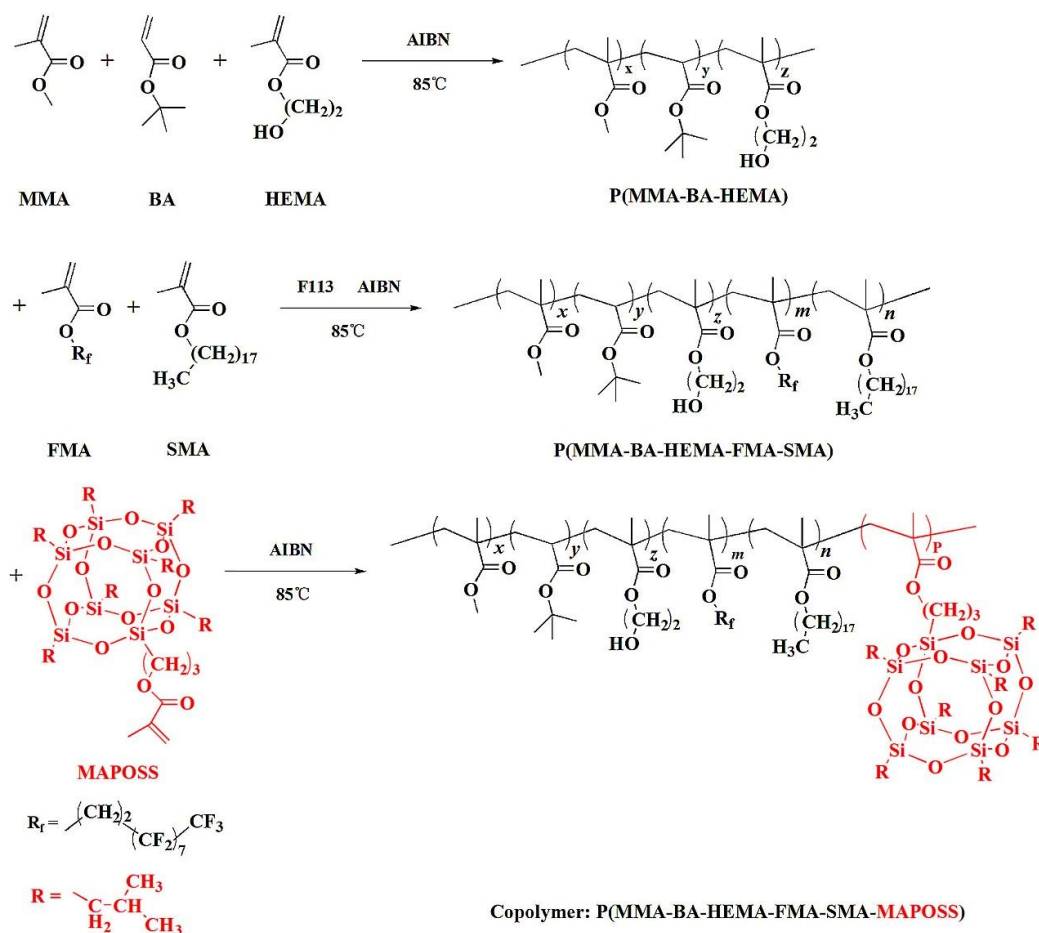


Fig. I-53: Polymérisation du copolymère fluoré contenant du POSS réticulable. [155]

Les tissus de coton ont été immergés pendant 2 h et à température ambiante dans une solution contenant le copolymère fluoré dissous dans du THF en présence d'un agent de réticulation (polyisocyanate Desmodur® L75). Les échantillons de tissu ont été prélevés et séchés à 80°C pendant 1 h pour éliminer le solvant et faciliter la réticulation par réaction des groupes -OH du copolymère fluoré et des groupes -NCO de l'agent polyisocyanate. Les tissus de coton enduits de 0,1 % en masse de copolymère fluoré présentent un angle de contact avec l'eau de 152,3°, mais les gouttes d'eau déposées à leur surface pénètrent progressivement sur une durée de 30 secondes (caractère superhydrophobe instable). Lorsque la concentration de la solution de revêtement est augmentée à 0,5 % en masse, l'AC avec l'eau atteint 157,7° et reste stable dans le temps. Pour des concentrations supérieures à 0,5 % en masse, l'angle de contact avec l'eau diminue en dessous de 150° et les tissus de coton résultants ont perdu leur flexibilité et sont devenus plus rigides. Cela démontre que le revêtement obtenu avec une solution de polymère trop concentrée peut être trop épais et entraîner une diminution de la rugosité et une chute de la valeur de l'angle de contact. De plus, il a été constaté qu'une gouttelette de n-hexane déposée à

la surface du coton traité a été rapidement absorbée (angle de contact de 0°), démontrant des propriétés superoléophiles.

Le tissu de coton superhydrophobe/superoléophile obtenu a été utilisé pour la séparation de mélanges de type huile-eau. Différents mélanges avec l'eau ont été testés, y compris le n-hexane, l'isooctane, le chloroforme, le kérosène et l'huile de cuisson et les résultats obtenus ont montré de bonnes performances de séparation pour le tissu de coton modifié.

Téraube et al. [156] ont utilisé deux gaz fluorés, le tétrafluorométhane (CF_4) et le pentafluoroéthane ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$) comme précurseurs de plasma pour greffer des atomes de fluor sur la surface des fibres de lin (**Fig. I-54**). Des mélanges CF_4/Ar et $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$ avec un débit de 5/5 sccm (centimètres cubes standard par minute) ont été utilisés avec une puissance de 150 W et une durée de traitement entre 5 et 60 min. selon les auteurs, l'argon a deux fonctions primordiales. D'une part, il est supposé jouer un rôle de nettoyage de la surface de lin et de créer des radicaux libres à la surface des fibres qui pourraient ensuite réagir avec les radicaux plasma. D'autre part, la présence d'argon dilue les espèces fluorées dans le plasma, réduisant ainsi leur probabilité de recombinaison et augmentant le nombre de molécules qui peuvent interagir avec le substrat. Autrement dit, la réactivité des espèces fluorées vis-à-vis des fibres est augmentée.

Les résultats obtenus ont montré que l'introduction du fluor réduit la polarité de la surface des fibres de lin quel que soit le gaz utilisé. Cependant, l'énergie de surface a diminué significativement de $19,1 \pm 9,0$ mN/m pour les fibres non traitées à $1,8 \pm 2,4$ mN/m et $2,8 \pm 3,4$ mN/m après traitement avec les mélanges CF_4/Ar -10 min et $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$ -40 min, respectivement.

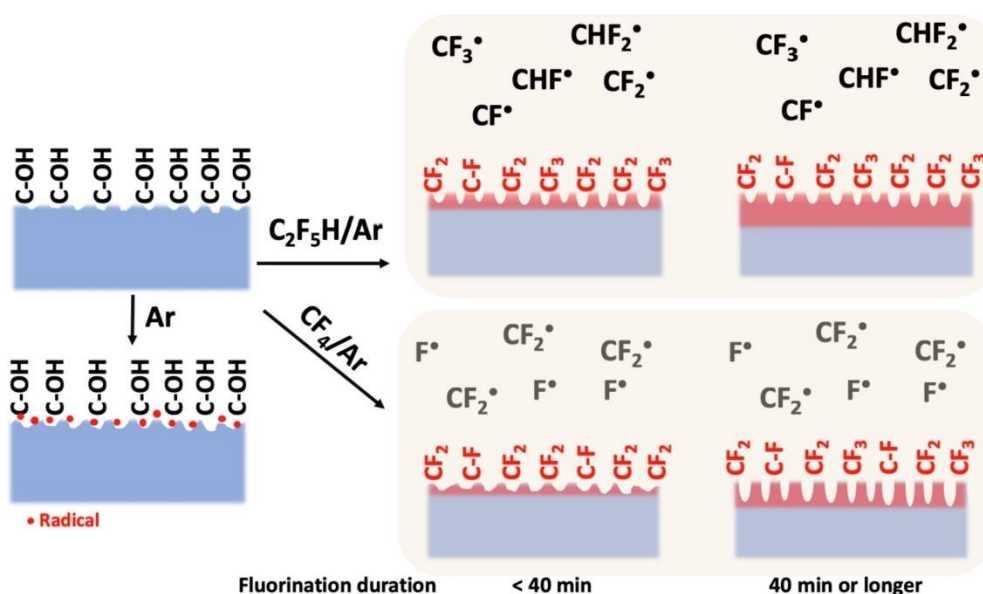


Fig. I-54 : Mécanisme de fluoration par plasma des tissus de lin. [156]

2. Traitement des fibres naturelles avec des composés fluorés par radiogreffage

La polymérisation par greffage de composés fluorés induite par rayonnement pour la modification de tissus de coton a été rapportée dans les travaux de Deng et al. [157]. L'acrylate de 1H,1H,2H,2H-nonafluorohexyle (noté F4) solubilisé dans le méthanol a été greffé par procédure d'irradiation simultanée utilisant les rayons gamma (^{60}Co) à température ambiante pendant 6 h avec à une dose totale de 5,3 kGy. Après la polymérisation par greffage, le tissu de coton modifié a été lavé avec de la méthyléthylcétone à chaud, puis il a subi une extraction Soxhlet pendant 72 h avec de la méthyléthylcétone pour éliminer toute trace de monomère ou de chaîne de polymère libre. Enfin, le tissu de coton greffé a d'abord été séché à l'air puis maintenu sous vide jusqu'à atteindre un poids constant.

Il a été prouvé dans cette étude que l'hydrophobie des tissus traités dépendait principalement du degré de greffage (DG). Des angles de contact (AC) avec l'eau stables et supérieurs à 150° (coton superhydrophobe) ont été obtenus lorsque le DG excédait 10 % en masse. En revanche, lorsque le DG est inférieur à 10 %, l'hydrophobie des cotons traités est instable et les gouttes d'eau s'étalent à leur surface assez rapidement en 1 minute (AC entre 100 et 140°). De plus, le rapport atomique F/C a été calculé à partir de la spectrométrie photoélectronique X (XPS). Il a été rapporté que le rapport atomique F/C augmente pour des DG faibles, puis atteint une saturation lorsque le DG dépasse 10 % en masse. Un rapport F/C de 1,08 a été obtenu pour les tissus super-hydrophobes nettement inférieur au rapport F/C théorique du groupe perfluorobutyle dans la structure du monomère F4. Ce résultat indique que les groupes perfluorés ne sont pas bien localisés et alignés à la surface et que le tissu de coton n'est donc pas entièrement protégé par ces groupes fluorés. Le coton superhydrophobe a également montré un caractère oléophile particulier, avec pour les liquides organiques ayant une tension superficielle inférieure à 30 mN/cm^{-1} un étalement rapide. En revanche, l'AC des liquides organiques ayant une tension superficielle supérieure à 30 mN/cm^{-1} était assez élevé. D'après les auteurs, ces tissus de coton modifiés pourraient être utilisés pour séparer les solvants organiques à faible tension superficielle de l'eau.

Un test de durabilité au lavage des tissus super-hydrophobes avec un DG de 27,3 % en masse a été réalisé selon la méthode AATCC 61-2006 (American Association of Textile Chemists and Colorists) [158] et il a été remarqué qu'un comportement super-hydrophobe est conservé après 50 cycles de lavage en raison des groupes fluorés liés de manière covalente au tissu de coton.

Dans la continuité des travaux de Deng et al., Cai et al. [159] ont étudié l'influence de la concentration en monomère F4 et de la dose d'irradiation sur le degré de greffage utilisant la méthode simultanée.

Une évolution quasi linéaire du DG a été observée pour les concentrations en F4 inférieures à 20 % en masse. Dans une plage de concentration en monomère plus élevée, le DG tend vers une valeur de saturation maximum de 90 %. L'étude de l'influence de la dose d'irradiation a montré une augmentation du DG jusqu'à atteindre un maximum d'environ 45 % à une dose de 50 kGy, puis une diminution pour une dose supérieure à 50 kGy en raison d'une compétition du greffage avec de la scission de chaînes de polymères greffés induite par le rayonnement.

Une combinaison de deux propriétés, également étudiées dans cette thèse, l'ignifugation et l'hydrophobisation a été décrite dans les travaux de Miao et al. [160] Des diacrylates de phosphate de perfluoroalkyle (PFPA) (**Fig. I-55**) porteurs de groupes perfluorés de 6, 8 et 10 atomes de carbone ont été greffés sur un tissu de coton par la méthode d'irradiation simultanée. Dans cette procédure les tissus de coton prétraités à la soude ont été imprégnés, pendant 30 min sous azote, dans une solution contenant le PFPA dissous dans de la méthyléthylcétone, suivi d'une exposition aux rayons gamma (^{60}Co) avec un débit de dose de 118 Gy/h à différentes doses. Après irradiation, les tissus ont été lavés à l'acétone, puis traité avec du tétrahydrofurane pendant 48 heures pour éliminer les chaînes polymères libres. Il a été prouvé que le taux de greffage des monomères diacrylates augmente avec la dose d'irradiation et que les pourcentages de greffage sont plus élevés pour les monomères ayant les fonctions acrylates les plus rapprochées dans leur structure.

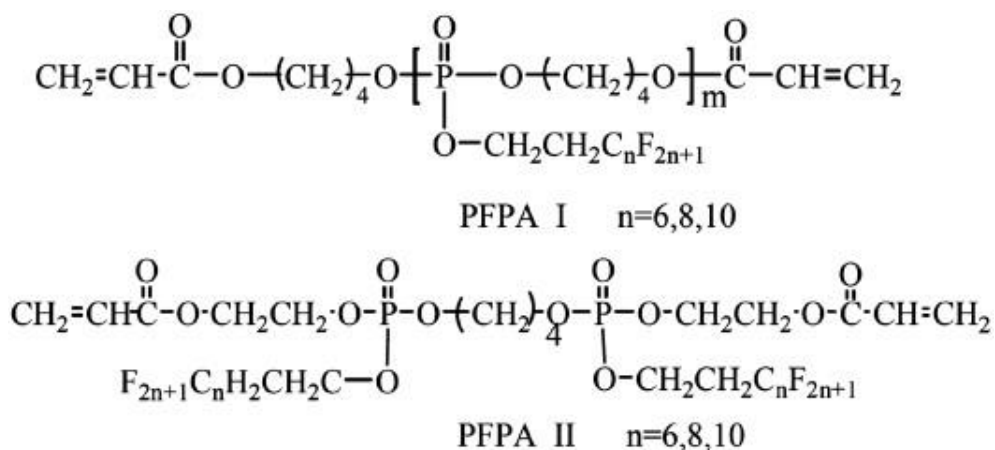


Fig. I-55: Structure chimique de monomères diacrylates PFPA utilisés par Miao et al. [160]

Les mesures des angles de contact (AC) ont révélé que les tissus de coton traités par les monomères PFPA même à des faibles taux de greffage sont hydrophobes et oléophobes avec des angles de contact supérieur à 150° et à 140°, respectivement. La bonne imperméabilité des échantillons de coton traités est due à la combinaison de la rugosité de la surface du tissu (confirmé par microscopie électronique à balayage) et à la présence d'espèces fluorées en surface.

L'ignifugation du tissu de coton greffé a été mesurée par le test de l'indice limite d'oxygène (LOI), une méthode qualitative pour déterminer l'inflammabilité d'un matériau. Il a été remarqué que la valeur LOI du tissu de coton augmente avec l'augmentation du taux de greffage. Les tissus non traités s'enflamment facilement et brûlent rapidement sous air avec une valeur de LOI de 18, tandis que pour un taux de greffage de 13 % en masse, un LOI de 24 a été obtenu, prouvant que l'ignifugation des tissus de coton est améliorée après greffage de PFPA.

Les travaux de Dorez et al. [140], Sonnier et al. [57], Teixeira et al. [100], Hajj et al. [99], [141], Deng et al. [157], Cai et al. [159] et Miao et al. [160] ont tous utilisé la méthode de greffage par irradiation simultanée afin de greffer des retardateurs de flamme phosphorés et/ou des acrylates fluorés afin de rendre les tissus de fibres naturelles résistants au feu et/ou hydro-oléophobes. Dans cette thèse, nous utiliserons la méthode de radiogreffage par pré-irradiation en présence d'air pour fixer de façon covalente différents monomères phosphorés et/ou fluorés pour apporter les propriétés d'ignifugation ou d'hydro-oléophobie à des tissus de lin. L'étude des paramètres impactant l'efficacité de greffage tels que la dose d'irradiation, la concentration et la réactivité du ou des monomères, la nature du solvant de réaction et de lavage, le temps et la température de la réaction seront développés. Une combinaison des propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie est aussi envisagée dans cette thèse par greffage par pré-irradiation en une seule étape de deux types de monomères portant soit des groupements fluorés, soit des groupements phosphorés.

VIII. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de lister et de décrire les différentes méthodes de modification des fibres naturelles présentes dans la littérature dont la technique de radiogreffage, afin de leur apporter de nouvelles propriétés telles que l'ignifugation et/ou l'hydro-oléophobie.

Dans un premier temps, nous avons présenté les principaux constituants chimiques des différentes fibres naturelles ainsi que leurs avantages et inconvénients liés à leurs utilisations dans l'industrie textile et les composites. Pour pallier les inconvénients d'utilisation des fibres naturelles, différentes méthodes ont été utilisées et elles sont divisées en plusieurs sections, physico-chimique, chimique et enzymatique. Ces méthodes ont été étudiées en détail et appuyées par des exemples dans la seconde partie de ce chapitre.

Ensuite, est présentée l'utilisation de la méthode de polymérisation induite par rayonnement ionisant basée sur la création de sites actifs sur le substrat utilisant des rayonnements ionisants tels les rayons gamma et les faisceaux d'électrons. Les réactions de polymérisation se propagent, créant des liaisons

covalentes entre les monomères utilisés pour former des chaînes de polymères. Trois types de processus de radiogreffage ont été décrits dans cette thèse, le greffage simultané, le greffage par pré-irradiation sous air et dans des conditions inertes.

Une étude approfondie des trois voies de radiogreffage a été détaillée dans ce chapitre. L'étude de l'impact des différents paramètres tels que la nature du substrat, le type de rayonnements ionisants, la dose et le débit d'irradiation, la nature du solvant de réaction, la concentration et le type de monomère utilisé, le temps et la température de réaction, ainsi que l'ajout à la réaction de radiogreffage des additifs sur l'efficacité de greffage est essentiel pour optimiser la méthode de radiogreffage. Les différents paramètres doivent être soigneusement évalués et ajustés pour atteindre une efficacité de greffage optimale.

Le mode de fonctionnement des retardateurs de flamme (RF) phosphorés et le mécanisme d'inhibition de flamme ont été développés. Des exemples de greffage de RF induit par rayonnements ionisants (simultané ou pré-irradiation) ont été présentés dans cette étude bibliographique. En parallèle une étude sur les composés per- et polyfluoroalkyles (PFAS) à longue chaîne a été faite et pour des raisons de toxicité et de bioaccumulation, l'utilisation des substances fluorées à courte chaîne $\leq C4$ est recommandée.

Finalement, le greffage des RF phosphorés et des substances fluorées à court chaîne fluoroalkyle à l'aide de la méthode de radiogreffage est une technique prometteuse pour apporter les propriétés d'ignifugation et/ ou d'hydro-oléophobie aux fibres naturelles, respectivement.

Dans cette thèse, la méthode de pré-irradiation est utilisée afin de greffer les différents monomères réactifs de type acryliques et méthacryliques sur des tissus de lin irradiés par un faisceau d'électrons qui ne nécessite pas une grande pénétration en raison de la faible épaisseur des tissus utilisés.

Chapitre II : Tissus de lin ignifuges_Greffage d'un retardateur de flamme phosphoré MAPC1

Résumé

La deuxième partie de ce travail de thèse concerne le radiogreffage d'un retardateur de flamme (RF) phosphoré, le diméthyl(méthacryloxy)méthyl phosphonate (MAPC1), sur des tissus de lin par procédure de pré-irradiation. L'irradiation des tissus de lin a été réalisée en collaboration avec la société Ionisos SA (Chaumesnil, France), par utilisation d'un accélérateur de faisceau d'électrons (avec une énergie de 9,8 MeV et une puissance de 34 kW). Les doses délivrées variaient entre 5 et 100 kGy. Des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont prouvé la présence d'espèces radicalaires sur le lin après irradiation quelle que soit la dose appliquée, ainsi qu'une évolution linéaire de l'intensité du signal obtenu par résonance paramagnétique électronique (RPE) avec l'augmentation de la dose. De plus, nous avons étudié la stabilité dans le temps des espèces radicalaires créées sur les fibres irradiées à 100 kGy, lors d'une chauffe à 80 °C. Les fibres de lin irradiées ont pour cela été placées dans un tube d'analyse et celui-ci a été chauffé directement dans l'appareillage de mesure. Nous avons observé que l'intensité du signal RPE diminuait rapidement après les premières secondes et se stabilisait pour atteindre un plateau après 2 heures de chauffe. Nous avons également remarqué qu'après 8 heures de chauffe, l'intensité du signal lié directement à la quantité de radicaux présents dans la fibre, restait beaucoup plus élevé que pour des fibres non irradiées pour lesquelles le signal RPE était presque négligeable. Ce résultat a permis de montrer la réactivité de la très grande part des radicaux formés dans le lin lors de l'irradiation lorsque les fibres sont chauffées à 80 °C. Cette valeur de température a été choisie car elle correspond à celle utilisée majoritairement lors des réactions de radiogreffage. Du fait de cette réactivité, les tissus de lin ont été conservés après irradiation à basse température (-20 °C) pour minimiser les réactions de ces radicaux jusqu'à leur mise en contact avec le monomère MAPC1. Le processus de traitement des tissus de lin irradiés par le monomère retardateur de flamme phosphoré comportait deux étapes. La première consistait à imprégner le lin irradié dans une solution aqueuse contenant 1, 5 ou 10 % en masse de MAPC1 sous atmosphère inerte (bullage de la solution et maintien de l'atmosphère du montage réactionnel sous argon). La réaction de greffage a été réalisée à 80°C mais également à température ambiante pour des temps de réaction variables de

5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1 h 30, 2 h et 24 h. Après greffage, les tissus traités ont été lavés à l'eau désionisée à température ambiante afin d'éliminer le monomère non-réagi et les chaînes de polymères libres non-liées de manière covalente à la structure du lin. Nous avons pu montrer que le taux de greffage dépendait de différents paramètres : la dose d'irradiation, la concentration en MAPC1 dans la solution réactionnelle, le temps et la température de réaction.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé le greffage de chaînes de poly(MAPC1) sur les fibres de lin irradiées à différentes doses et traitées avec différentes concentrations en monomère, à 80 °C ou à température ambiante. De plus, des cartographies de l'élément phosphore réalisées par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX), ont montré la présence du greffage réparti de manière homogène sur la surface et à cœur des fibres élémentaires pour les tissus irradiés et traités avec 10 %m de MAPC1 à 80°C. Les mêmes résultats ont été observés pour le greffage à température ambiante. En revanche, dans le cas des tissus non irradiés (0 kGy) mais traités avec le MAPC1 dans les mêmes conditions de réaction (10 %m de monomère, 80 °C, 24 h), l'analyse MEB-EDX n'a montré aucune trace de phosphore après lavage en fin de traitement. En comparaison avec les travaux de Sonnier et al. [57] utilisant la méthode de radiogreffage par procédure simultanée où le MAPC1 était solubilisé dans le THF, et où le phosphore était uniquement localisé à la surface des fibres élémentaires, nous montrons donc que l'utilisation de l'eau comme solvant vert permet de modifier la localisation du greffage. En effet, l'eau entraîne le gonflement des fibres de lin, une meilleure accessibilité aux radicaux présents au cœur de celles-ci pour initier la polymérisation du monomère RF et par conséquent une distribution homogène du poly(MAPC1) greffé.

Le taux de phosphore final fixé sur les tissus après lavage en fin de traitement a été déterminé par spectrométrie d'émission atomique-plasma à couplage inductif (ICP-AES) et a été corrélé aux différents paramètres de greffage. Pour les tissus irradiés à une faible dose de 5 kGy et traités avec 10 %m de MAPC1 à 80 °C pendant 24 h, 0,22 %m de phosphore a été greffé. Dans les mêmes conditions mais à plus forte dose (100 kGy), un taux de 6,97 %m en phosphore a été obtenu. Le greffage à température ambiante est possible mais conduit à un taux de phosphore significativement plus faible ($P = 0,23$ %m) par rapport à un traitement à 80 °C ($P = 2,24$ %m) pour les tissus irradiés à 10 kGy (10 %m de MAPC1, 24 h). Ces résultats confirment l'importance de la température pour l'activation des radicaux peroxydes et hydroperoxydes qui sont responsables de l'amorçage de la réaction de polymérisation du monomère phosphoré. En outre, la cinétique de greffage du MAPC1 a été étudiée dans ce chapitre. Dans un premier temps, du fait de la méthode choisie qui consistait à préparer une solution réactionnelle pour chaque temps de la cinétique, nous avons observé une augmentation

discontinue de la teneur en phosphore en fonction du temps allant de 5 min à 24 heures. Pour les doses de 10 et 50 kGy, la teneur en phosphore augmente lentement dans les 30 premières minutes du greffage pour atteindre 2,05 %m et 2,82 %m, respectivement. Dans le même intervalle de temps, une augmentation rapide de la teneur en phosphore pour les fibres irradiées à 100 kGy a été observée pour atteindre une valeur de 6,68 %m. Cependant, pour des temps de réaction intermédiaires de 90 à 120 min, une baisse a été constatée pour les trois doses. Pour le temps de réaction maximal de 24 heures et quelle que soit la dose d'irradiation appliquée, la teneur en phosphore a tendance à ré-augmenter pour atteindre des valeurs significatives de 2,24 %m, 2,88 %m et 6,97 %m pour des doses de 10, 50 et 100 kGy, respectivement. Cependant, le changement de la méthode de suivi de la cinétique de greffage de MAPC1 sur des tissus de lin irradiés à 100 kGy qui a consisté à mettre dans la même solution réactionnelle tous les échantillons de prélèvement pour les différents temps, a montré une évolution différente. En effet, une évolution continue du taux de phosphore greffé en fonction du temps est observé (**Fig. II-1**). Dans un premier temps, La teneur en phosphore a augmenté rapidement de 0,04 %m à 1,85 %m quand le temps augmente de 0 à 90 min. Ensuite, un plateau est observé pour des temps de 120 min et 24 h pour atteindre un taux maximal de 2,33%_m qui est inférieur à ceux obtenus dans la première méthode. Cette différence est due au rapport pondérale tissu/solvant qui n'est pas le même dans les deux cas.

La méthode de suivi de la cinétique que nous allons utiliser dans le 3^{ème} chapitre semble être la deuxième méthode appropriée.

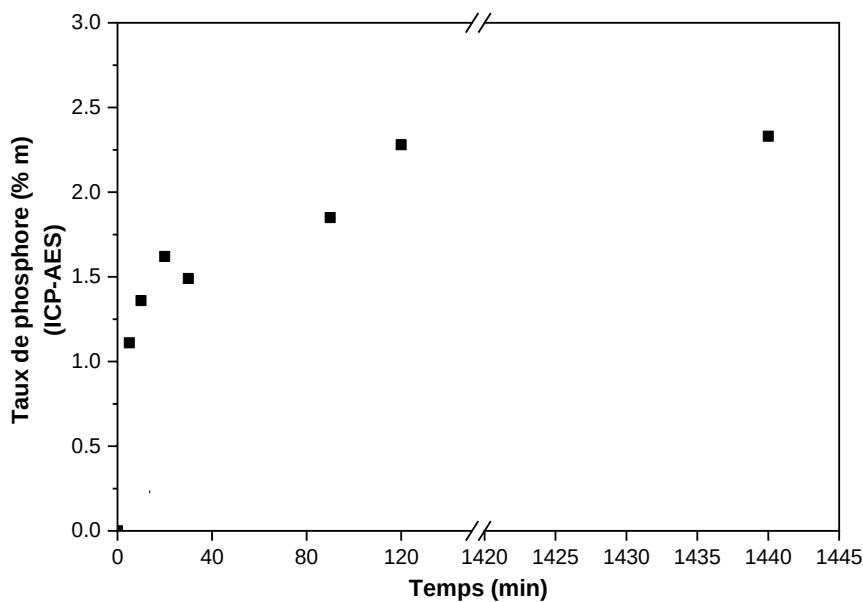


Fig. II-1 : Evolution du taux de phosphore en fonction du temps de polymérisation pour les tissus de lin irradiés à 100 kGy et traités avec 10 %m MAPC1 à 80 °C

L'objectif de cette étude a été finalement d'examiner l'effet du taux de phosphore sur la stabilité thermique et l'inflammabilité à petite et à grande échelle pour les tissus de lin traités. Ces deux propriétés ont été évaluées par analyse thermogravimétrique (ATG), par microcalorimétrie de combustion (PCFC) et par cône calorimètre.

Les analyses thermogravimétriques ont montré que la température diminuait de 365 °C à 250 °C avec une augmentation du taux de résidu à 1000 °C de 2,2 %m à 24,5 %m lorsque nous comparions les fibres non traitées et celles greffées avec 6,97 %m de phosphore (100kGy/MAPC1-10 %m/80°C/24 h). La **Fig. II-2** montre que la teneur en phosphore augmente avec l'augmentation du taux de résidu. Nous avons remarqué également que pour une même teneur en phosphore d'environ 0,20 %m, une température de dégradation d'environ 300 °C et un taux de résidu faible de 7,9 %m et 9,2 %m ont été obtenus pour les échantillons irradiés à 5 kGy et 10 kGy, respectivement. Ceci met en évidence que le facteur principal contrôlant la dégradation des fibres traitées est la teneur en phosphore greffé.

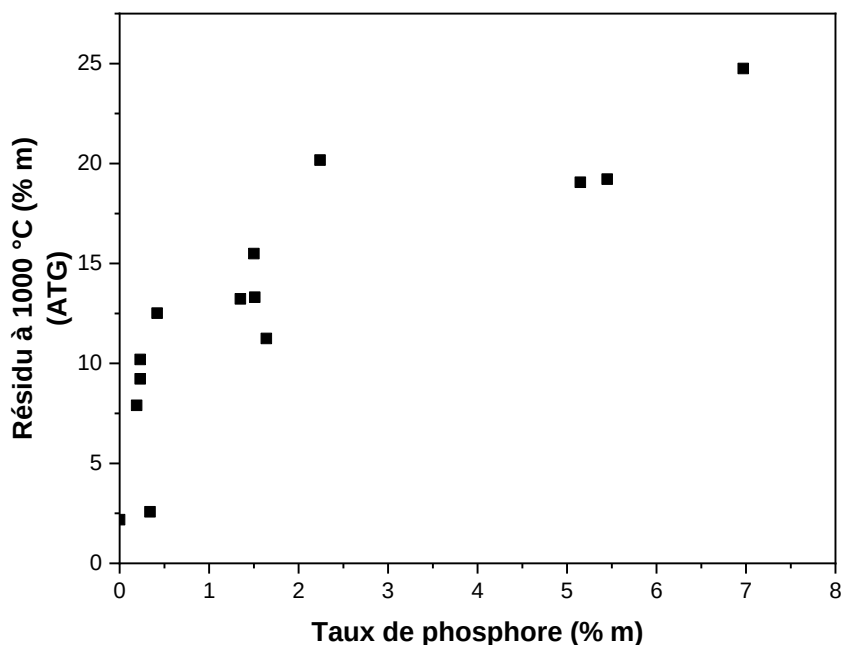


Fig. II-2 : Influence du taux de phosphore sur le taux de résidu mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse par microcalorimétrie de combustion a donné des résultats cohérents avec les travaux de Hajj et al. [99]. Pour les fibres de lin non irradiées et non traitées, le pic du débit calorifique (pHRR) se produit à environ 370 °C avec une valeur d'environ 230 W/g et une chaleur totale libérée (THR) proche de 9 kJ/g. Après traitement, le pHRR, sa température et le THR diminuent tandis que le taux de résidu augmente avec le taux de phosphore. Ces tendances sont usuelles pour les retardateurs de flamme

phosphorés. Avec l'augmentation de la température, le RF phosphoré se décompose, entraînant la formation d'acide phosphorique, qui peut induire une phosphorylation du groupe hydroxyle primaire de la cellulose pour former un ester phosphoré. Ces esters catalysent la déshydratation de la cellulose à basse température, favorisant la formation de char. [161] Ainsi, le charbonnement est promu par la présence de phosphore, ce qui conduit à un taux de résidu plus élevé et à une baisse du THR par rapport aux fibres de lin non traitées.

Des essais au feu préliminaires ont été effectués sur des tissus non traités et traités afin d'évaluer l'effet de la modification par pré-irradiation sur l'ignifugation à petite échelle. Les fibres de lin non traitées (P = 0 %m) produisent un léger résidu après combustion qui est totalement dégradé en quelques secondes par thermo-oxydation (pyrolyse aérobie après extinction de la flamme). Le rendement final de résidu dans ce cas est négligeable. Les tissus greffés avec 2,24 %m (10 kGy/MAPC1-10 %m/80 °C/24 h) et 6,97 %m (100 kGy/MAPC1-10 %m/80 °C/24 h) de phosphore ont révélé un caractère auto-extinguible avec un taux de char significatif de 34,6 %m et 53,1 %m, respectivement.

L'inflammabilité à grande échelle des tissus traités a été évaluée par cône calorimètre à une irradiance de 35 kW/m². Un temps d'ignition (TTI = 27-28 s), un pHRR (91-92 kW/m²), un THR (11-13 kJ/g) et un taux de résidu (0 %m) identiques ont été obtenus pour les fibres non irradiées et irradiées à 100 kGy sans traitement avec le MAPC1 (P = 0 %m). Ces résultats ont permis de prouver que l'irradiation par bombardement électronique n'avait aucun effet sur le comportement au feu des fibres de lin lors de ce type d'essai. Pour les tissus modifiés avec 10 %m de MAPC1 durant 30 minutes, pour des irradiations à 10 kGy (P = 1,4 %m) et 100 kGy (P = 2,4 %m), le TTI diminue de 27 s à 14 et 16 s, respectivement. Le pHRR diminue également de 91 kW/m² à 72 kW/m² et 78 kW/m². En outre, la quantité de chaleur totale dégagée diminue, passant de 11,3 kJ/g à 8,9 et 7,9 kJ/g pour les fibres irradiées à 10 et 100 kGy et modifiées avec le MAPC1. Pour les fibres contenant des chaînes de P(MAPC1), une teneur significative en résidus d'environ 19,1 et 25,2 %m pour 1,4 et 2,4 %m de phosphore a été obtenue, respectivement.

Ce chapitre constitue un premier article intitulé « Flame retardancy of flax fibers by pre-irradiation grafting of a phosphonate monomer » publié dans le journal « Industrial Crops and Products » en 2022. [162]

Flame retardancy of flax fibers by pre-irradiation grafting of a phosphonate monomer

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Jean-Louis Clément, Bruno Ameduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine

Abstract

The functionalization of natural fibers by phosphorus-containing monomer to improve their flame retardancy is presented. Flax fabrics were modified using a pre-irradiation grafting method requiring electron beam radiation treatment. A phosphorus-based dimethyl(methacryloxy)methyl phosphonate (MAPC1) was used as a flame retardant (FR) grafting agent. The grafting process consists of three main steps. First, flax fibers were irradiated at a dose ranging between 5 and 100 kGy and stored cold to preserve the radicals created over the long period before being immersed into an aqueous solution containing MAPC1 monomer. Finally, a washing step of the treated fibers was carried out to remove the unreacted monomer units as well as the free oligomers and polymers chains which were not covalently bonded to the flax structure. The presence of radicals on the flax fibers after irradiation was confirmed using electron paramagnetic resonance (EPR). Grafting efficiency was evidenced by infrared spectroscopy (FTIR) and quantified using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The location of the grafted phosphorus polymer chains in the fibers structure was assessed using scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). The impact of grafting MAPC1 onto flax fibers on the thermal properties and fire behavior was evaluated. thermogravimetric analysis (TGA), pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) and a preliminary fire test were used for this assessment. Different parameters such as radiation dose, monomer concentration, temperature and reaction duration which might impact grafting efficiency were monitored. In particular, it was observed that MAPC1 was grafted in a homogeneous way into the bulk of the elementary flax fibers leading to high phosphorus content of around 2 wt% for a dose of 10 kGy and up to 7 wt% for a dose of 100 kGy.

Keywords: E-beam; Flax fibers; Flame retardancy; Grafting; Phosphonate monomer; Pre-irradiation

I. Introduction

Due to environment and sustainability issues, the textile industry has seen a significant revival of interest in the use and valorization of plant fibers (cotton, flax, jute, kenaf...) due to their excellent properties such as biodegradability and renewability as well as ready availability, cost competitive and low density, and good mechanical properties [163], [164]. However, these plant fibers have also several disadvantages such as poor flammability properties [165]–[167]. Flax, which is classified among bast fibers, is one of the most widely used natural fibers in the textile market with a high added value [54].

Most common textile materials are flammable and burn with a rapid spread of flames, and thus may induce hazardous fires resulting in enormous loss of materials and high fatalities. Therefore, protection of flammable materials against fire is necessary. Legal requirements have forced the textile industry to modify the composition of some products so that they are flame retardant and difficult to ignite [8]. The most commonly used flame retardants (FRs) are phosphorus, halogen, nitrogen, silicon-based, and mineral products [166]. From a toxicity point of view, phosphorus-based retardants are considered a more sustainable solution than halogenated ones. They generally promote charring, leading to a protective layer that helps preventing from flame spread.

Different methods have been described for the modification of natural fibers [27] to reduce flammability. Techniques such as UV irradiation [168], plasma treatment [169], sol-gel treatment [170]–[172], gamma or e-beam irradiation [57], [99], [100], [141] have been used in order to create a covalent bond between FR molecules and the structure of fibers.

Radiation-induced graft polymerization has been described in the literature to modify natural fibers with polymer chains. Three ways for grafting under ionizing conditions can be used: (i) simultaneous grafting [122], [173], [174], (ii) grafting by pre-irradiation in an inert atmosphere [121], [175], [176] or (iii) in air [119], [174]. Simultaneous grafting is based on irradiation of the fibers when they are in contact with molecules or polymers chosen for the grafting. On the other hand, the pre-irradiation method consists in a first step of irradiation of the natural fibers followed by a second step where the molecules or polymers for the grafting are put in contact with the treated fibers. Grafting is due to the reaction between these molecules or macromolecules and the radicals formed in the fiber structure during the irradiation step. These radicals have a limited lifetime and require immediate contact with the molecules used for the grafting or should undergo a cold storage. However, in presence of oxygen, some of the radicals formed can be converted into peroxide and hydroperoxide species. These

hydro(peroxide) groups can then be reactivated in a subsequent step and make it possible to re-create active sites to induce grafting [114].

In previous work, flame retardancy of natural fibers was successfully achieved out by simultaneous radiation grafting of various phosphorus-based flame retardant monomers [57], [99], [100]. However, impregnation of fibers with a grafting agent before irradiation is required for simultaneous radiation. The pre-irradiation procedure provides a more flexible industrial process. Indeed, the pre-irradiation grafting step, the impregnation of the fibers with the treatment agent, the grafting reaction and the washing step may be carried out in sequence. So, the procedure is therefore simpler than that for simultaneous grafting and requires less transfer of material which may be more convenient for some industries.

The present report focusses on pre-irradiation grafting. Several studies of the pre-irradiation process grafting polymer chains by initiating polymerization of monomers from natural fibers structure have been described. Khan [119] reported the grafting efficiency of methyl methacrylate (MMA) on jute fibers using an emulsion solution. In their study, the jute fibers were irradiated with gamma radiation (^{60}Co) in the presence of air or nitrogen. After irradiation, the fibers were stored at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to preserve the radicals and peroxides formed. Then, the irradiated fibers were immersed in an MMA/emulsifier/water emulsion. Fibers irradiated in air at 100 kGy displayed a maximum grafting rate of 73 wt%, significantly higher than that achieved in N_2 (53 wt%), when the MMA concentration was fixed at 10 wt% and the polymerization temperature was $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Using the same grafting method, Sharif et al. [121] grafted glycidyl methacrylate (GMA) on delignified kenaf fibers (GMA-*g*-Kenaf). The kenaf fibers were pretreated with a sodium chlorite solution to reduce the content of lignin which inhibits grafting. Then, the treated fibers were irradiated using an electron beam followed by a grafting reaction in a GMA/emulsifier/water emulsion. The grafting rate increased with increasing radiation dose, reaction time, reaction temperature and monomer concentration as well as with a decrease in lignin content. Another study by Mohamed et al. [176] concerned the grafting by a pre-irradiation procedure of 4-chloromethylstyrene (CMS) on kenaf fibers. Delignified kenaf fibers were pre-irradiated and then were immersed into a CMS emulsion at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. The influence of three parameters on grafting degree (Dg) was studied: micelle size, CMS concentration and reaction time. The authors observed that grafting efficiency increased with the reaction time and the monomer concentration and was relatively higher for the largest micelles (at 350 nm and 500 nm)

A previous work was carried out using simultaneous grafting method. Sonnier et al. [57] reported the grafting reactivity of two flame retardants, namely dimethylvinyl phosphonate (MVP) and

dimethyl(methacryloxy)methyl phosphonate (MAPC1) on flax fibers by electron beam irradiation. For MVP, the grafting took place into the bulk of the elemental fibers, whereas for MAPC1 only the surface of the fibers was modified. Fabrics with self-extinguishing behavior were prepared by the introduction of 1.5 wt% of phosphorus. Teixeira et al. [100] studied the radiation grafting of three FR monomers bearing phosphorus, bromine and sulfonamide groups. Grafting was negligible for both the brominated FR and sulfonamide FR and only the phosphonated monomer was significantly grafted onto flax. Self-extinguishment was obtained for fabrics containing 0.5 wt% of phosphorus. Hajj et al. [141] studied the grafting of vinyl phosphonic acid (VPA) onto flax fibers using two different chemical procedures and radiation grafting. Chemical modification under severe conditions (DMF at 160 °C) was much more promising with a phosphorus content of up to 2.3 wt%. However, chemical modification under less severe conditions (ethanol/water or DMF at 100 °C) was not effective. The phosphorus yields after grafting under less severe conditions were very low (< 0.25 wt%), due to the condensation of phosphonic acid on the phenol groups present in the lignin fraction. As the lignin content of flax is very low (generally about 2.7 wt%), the possibility of grafting phosphonic functions can therefore be limited. Radiation-grafting of VPA has been more successful. The fibers treated with an aqueous VPA solution (10 wt%) and irradiated at 50 kGy reached a phosphorus content of 1.4wt%. Self-extinguishing properties were observed in this case. Indeed, radiation grafting was considered to be more efficient than chemical grafting for natural fibers containing a low lignin content. In another study, Hajj et al. [99] studied the reactivity and grafting efficiency of different phosphorus monomers (acrylic, methacrylic, vinylic and allylic monomers) under electron beam irradiation on flax fibers. Different parameters such as the radiation dose, the monomer concentration and the nature of the solvent (for impregnation and washing) were studied to determine their influence on the grafting content. It was observed that the increase of the absorbed dose and the monomer concentration in impregnation solution results in a higher phosphorus content grafted onto flax fibers. In addition, the methacrylic monomers showed a strong grafting reactivity compared to the other studied monomers.

In the present study, flax fibers irradiated under E-beam at different doses (5, 10, 20, 50 et 100 kGy) were treated with MAPC1/water solutions at different monomer concentrations (1, 5 et 10 wt%). MAPC1 was chosen as FR to improve the flame retardancy of flax by covalent grafting (**Fig. II-3**). The effects of radiation dose, monomer concentration, reaction time and temperature on the FR grafting rate were investigated. The influence of the pre-irradiation grafting of MAPC1 on the flame retardancy of flax fibers was studied and the results were compared with previous works obtained for simultaneous radiation grafting process.

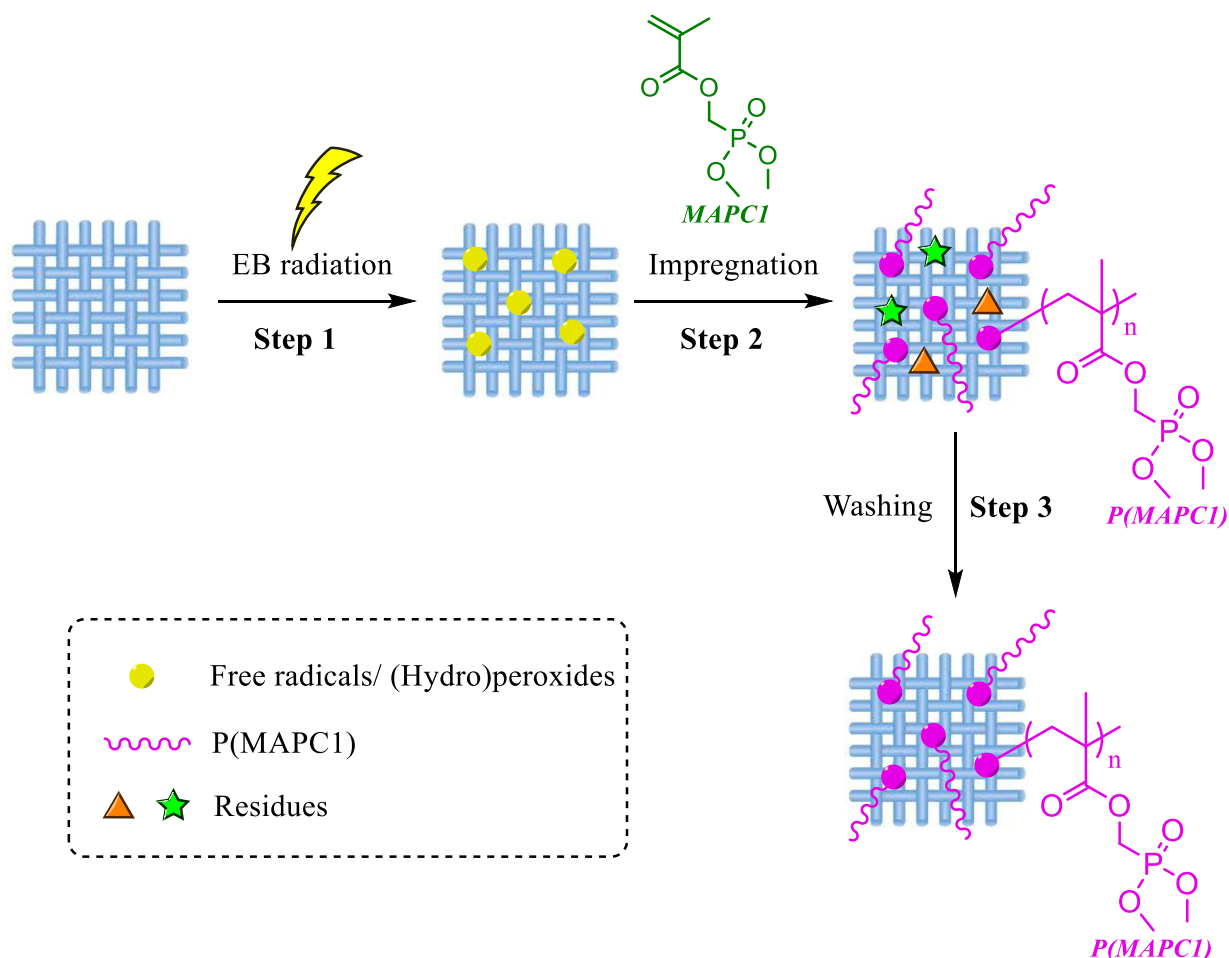


Fig. II-3 : Scheme of the general procedure used for pre-irradiation polymerization.

II. Experimental part

1. Materials

Flax fabrics (200 g/m²) were provided by Hexcel (France). Their chemical composition was determined by solvent extraction as 81 wt% of cellulose, 13 wt% of hemicelluloses and 2.7 wt% of lignin. Dimethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate (MAPC1) (**Fig. II-4**) was purchased from Specific Polymers (Castries, France) and used as received without any purification.

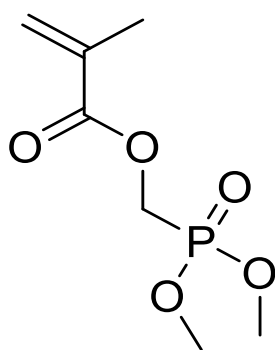


Fig. II-4 : Chemical structure of MAPC1.

2. Grafting procedure

Pre-irradiation grafting process was carried out in three main steps: irradiation, impregnation and washing step of flax fabrics.

In the first step, samples were irradiated in air and at room temperature with doses of 1, 5, 10, 20, 50 and 100 kGy. For this irradiation step an electron beam accelerator (energy 9.8 MeV, power 34 kW) was used by Ionisos SA (Chaumesnil, France). After irradiation, samples were immediately cold stored to preserve the radicals hence formed.

In the second step, an impregnation solution was prepared containing 10 wt% of MAPC1 and 90 wt% of deionized water. In order to study the influence of monomer concentration on the grafting, other MAPC1 concentrations were tested: 1 wt% and 5 wt%. The mixture was placed under bubbling argon for 15 min in order to remove oxygen from the reaction medium. Then, samples of irradiated flax fabrics (3×3 cm²) were immersed in the impregnation solutions (fabric/solution weight ratio = 0.01) without stirring at 80 °C or at room temperature for variable times: 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h 30 min, 2 h, and 24 h. Finally, the treated fibers were washed three times with deionized water (30 ml per wash) at room temperature to remove unreacted monomer and free polymer chains which were not covalently bonded to the flax structure. After washing, fabrics were dried under a fume hood.

In order to validate the efficiency of the pre-irradiation procedure, a reference sample of unirradiated flax, which has undergone the same operating conditions, was prepared. Different parameters have been monitored such as the radiation dose, the monomer concentration in the impregnation solution, the grafting temperature. In this article, the different samples are named according to the following code: F-100kGy-MAPC1 (10 wt%/80°C/24 h) for flax fibers irradiated at 100 kGy and treated with 10 wt% MAPC1 at 80 °C for 24 hours.

3. Characterization

3.1 Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

EPR experiments were performed on a Bruker Eleksys E500 spectrometer equipped with a Bruker SHQ EPR cavity. Glass NMR (Nuclear Magnetic Resonance) tubes were filled with known quantities (typically 30-40 mg) of irradiated flax fibers (1 to 100 kGy) and then inserted into the EPR cavity prior to record the spectra (Records settings: Sweep Time 61s, Sweep Width 200 G, Gain 60 db (Attenuation), Mod. Amp. 1.0 G, Conv. Time 6 ms, Mod. Freq. 100 kHz). Signal intensities are obtained by double integration (arbitrary unit). For monitoring at 80 °C, the EPR signal of flax fibers irradiated at 100 kGy as a function of time for a period of 9 hours, 30 mg of fibers were introduced in a glass NMR tube and inserted into the EPR cavity fitted with a Dewar allowing a temperature control

(Records Settings: Sweep Time 10s, delay between records $\cong$ 30 s, Sweep Width 200 G, Gain 60 db (Attenuation), Mod. Amp. 1.0 G, Conv. Time 9.7 ms, Mod. Freq. 100 kHz). Signal intensities over time are obtained by double integration (arbitrary unit).

3.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectra were obtained using a Bruker VERTEX 70 spectrometer used in attenuated total reflectance mode, by performing 32 scans between 400 and 4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} .

3.3 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is a destructive technique used to determine the elemental composition of a material. The samples undergo a preliminary mineralization step before analysis. For this, 50 mg of flax fiber were mixed with 1 mL of nitric acid (63 %) and 2 mL of sulfuric acid (98 %) in a Teflon® container. The mixture was heated by microwaves with powers ranging between 400 and 700 W following an appropriate cycle. After cooling, the mineralized solutions were then diluted with demineralized water to 50 ml before being analyzed by ICP-AES. During this step, the vaporized solution passed into the plasma chamber at 6000 °C and the excited atoms emit spectra specific to each element. The intensity of the peak of the phosphorus element was converted to a mass percentage using a calibration curve. Each sample was analyzed twice according to the reproducibility of measurements.

3.4 Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectrometer SEM-EDX

The fiber section of flax fibers was analysed using a scanning electron microscope (FEI Quanta 200). After being cut with a single edge blade, the samples were placed on a vertical sample holder under high vacuum at a voltage of 12.5 kV and a working distance of 10 mm. To locate the presence of the phosphorus element in the fiber section, SEM analysis was coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX, (Oxford INCA Energy system).

3.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

A thermogravimetric analyzer instrument (Setaram Setsys) was used for TGA. In alumina ceramic crucibles, each sample (10 mg $\pm$ 1mg) was heated from 30 to 1000 °C (heating rate of 10 °C/min) under inert atmosphere (nitrogen 40 ml/min). During the analysis an isotherm at 100 °C for 15 min was done in order to remove adsorbed water and facilitate the comparison between samples. Several

values were determined as residual weight at 1000 °C (Res_{1000}), maximum degradation temperature (T_{deg}) (i.e. temperature of the mass loss rate peak) and maximum peak of mass loss rate (pMLR).

3.6 Pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC)

To evaluate the fire behavior of samples at microscale, a pyrolysis combustion flow calorimeter (Fire Testing Technology Ltd., UK) was used. Samples (2-4 mg) were pyrolysed at a heating rate of 1 °C/s under nitrogen (100 ml/min) from 80 to 750 °C (anaerobic pyrolysis – method A according to the standard ASTM D7309). After the pyrolysis, gases were fully oxidized in presence of a N_2/O_2 (80/20) mixture. Heat Rate Release (HRR) was calculated according to Huggett's relation (1 kg of consumed oxygen corresponds to 13.1 MJ of released energy). Each test was performed twice to ensure the reproducibility of the analysis. The peak of heat rate release (pHRR), the temperature at pHRR (T_{max}), the total heat release (THR) and the char content were determined.

3.7 Preliminary fire test on fabrics

An unstandardized fire test was carried out to assess the flammability of some fabrics. Briefly, small pieces of fabrics (around 0.5 g) were pinched between two glass plates and maintained vertically. A lighter was used to ignite the top of fabrics. This device allowed assessing if the fabric is self-extinguishing. The residue was also weighed after complete burning (for self-extinguishing fabric, complete burning was reached by multiple flame applications).

3.8 Cone calorimetry

The cone calorimeter is a technique to assess the fire behavior of materials at bench scale. These experiments were performed to evaluate the impact of phosphorus content at a heat flux of 35 kW/m². The distance between the radiant cone and the sample is 25 mm. The 10×10 cm² fabrics are placed horizontally on a sample holder and are enveloped in aluminum foil. The bottom surface is insulated with rock wool. A metal grid is placed on the upper surface of the fabric to prevent deformation of the fabric during the test. Air flow is fixed at 24 L/s. The samples decompose and release combustible gases, which ignite in the presence of a spark. The heat release rate (HRR) is calculated according to Huggett's relation [177]. The peak heat release rate (pHRR), time to ignition (TTI), total heat released (THR), effective heat of combustion (EHC) and final residue content are determined.

III. Results and discussion

1. Irradiation of flax fabrics

EPR analysis was used to determine the presence of radicals on air-irradiated flax fibers before MAPC1 grafting. Radicals must be mainly formed during electron beam irradiation either by abstraction of hydrogen from a glucose moiety, or by cleavage of a glycosidic bond, followed by other degradation processes [178]. On the other hand, the radicals formed by these decomposition reactions of the components of the natural fibers could be transformed into hydroperoxide or peroxide species in presence of oxygen. Moreover, it has been observed that the thermal decomposition of these peroxides makes it possible to initiate grafting reactions. Cotton fabrics irradiated in air at room temperature by gamma rays ^{60}Co showed EPR signals which have been mainly attributed to the presence of peroxy radicals, with low contribution from other radical species [179].

According to Iller et al. [180], three types of radical sites have been identified in Kraft softwood pulp structure: (1) reactive sites located on the surface, (2) sites with limited reactivity placed in less rigid domains (amorphous zone) and (3) sites stable for days at room temperature trapped in the crystalline regions of the cellulose.

For our samples, the EPR analysis (**Fig. II-5**) evidences the presence of radical species on the irradiated fabrics for doses ranging from 1 kGy to 100 kGy. For non-irradiated flax fibers, a weak EPR signal appears (designated as background noise (BGN)). The origin of this signal may be assigned to stable radicals pre-existing in the fibers or created by chemical treatments during the manufacture of the fabrics [181].

It is observed that the intensity of the EPR signals increases with the increase of the absorbed dose, meaning that high dose irradiation creates more radicals on the flax fibers. [179]

Fig. II-6 represents the evolution of the EPR signal intensity as a function of the radiation dose. The relationship between signal intensity and radiation dose varies linearly over a region extending from a low dose of 1 kGy to a high dose of 100 kGy, considering the following equation: $S = kD + S_0$

where S and S_0 stand for the signals corresponding to the dose D and from the background noise (BGN), respectively. [181]

These results show that the irradiation allows to easily control the quantity of radicals created onto flax fibers by choosing the desired dose. The work of Iller et al. [180] proved that the concentration of radicals present in the cellulosic structure increases linearly up to 25 kGy and then more slowly at

higher doses due to radiolytic saturation effects, indicating that a maximum concentration of radicals has been reached. This effect is not observed in our case.

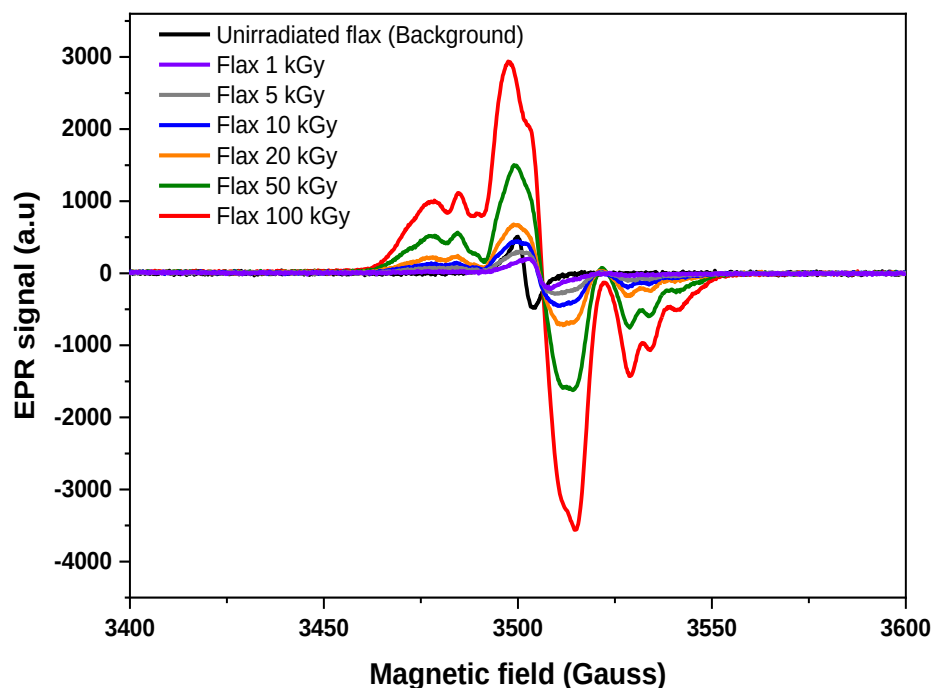


Fig. II-5 : EPR spectra of unirradiated (black spectrum) and irradiated flax fibers at various doses (from 1 to 100kGy).

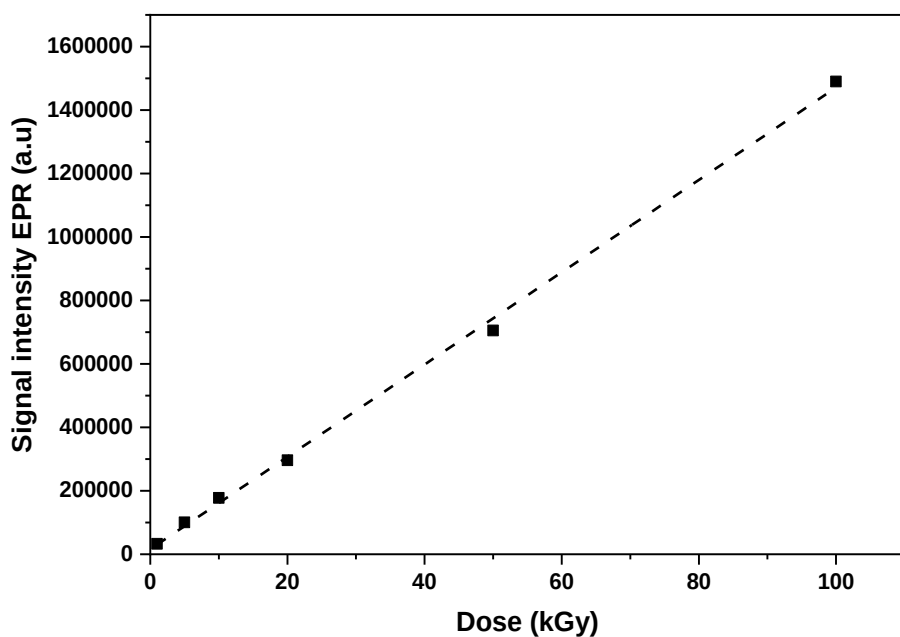


Fig. II-6 : Evolution of the EPR signal versus the radiation dose for irradiated flax fibers (from 1 to 100kGy).

Fig. II-7 shows the measurements carried out on a flax sample irradiated at 100 kGy and then heated to 80 °C during the EPR analysis in order to determine the stability of the radical species created in the fibers after irradiation. The intensity of the EPR signal decreases rapidly after the first few seconds and stabilizes after 2 hours of heating at 80 °C. We also noted that, after 8 hours, the number of radicals present in the fiber remains much higher than that in the unirradiated fibers (for which the EPR signal intensity is almost negligible). This result proves the elimination of radicals present in the irradiated flax when the fibers are heated. Such results confirm the works from Alberti et al. [178] and Iller et al. [180] with an exponential decrease at room temperature over time in the intensity of the EPR signal for flax fibers. This decrease was initially rapid and slowed down after the first 12-24 hours, with the intensity reaching a stationary level after 10 days. For this reason, we kept the flax fabrics at low temperature -20 °C after irradiation up to the grafting reaction with MAPC1.

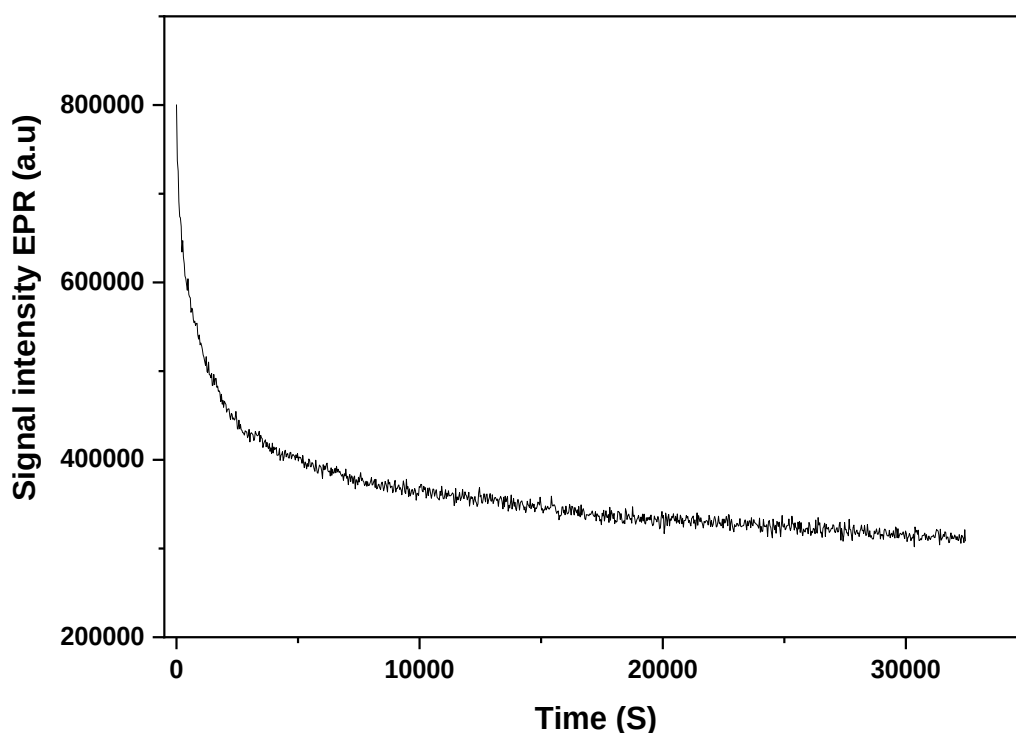


Fig. II-7 : Evolution of the EPR signal of a flax sample pre-irradiated at 100 kGy and then heated to 80 °C during the analysis.

2. Grafting of MAPC1 phosphorus monomer onto the flax fabrics

After the chemical treatment of flax fabrics with the phosphorus flame retardant MAPC1, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis was used to determine the amount of phosphorus grafted on the flax fibers. **Table II-1** summarizes the Phosphorus content determined by ICP-AES of the different prepared samples, specifying the grafting conditions.

Table II-1 : Phosphorus content determined by ICP-AES analyse for the different modified flax fabrics obtained by variation of the irradiation dose, reaction time, temperature and MAPC1 concentration.

Dose (kGy)	Time (min)	Temperature (°C)	[MAPC1] (wt%)	P content (wt%)
0	5	80	10	0.04
	1440	80	10	0.04
5	5	80	10	0.19
	1440	80	10	0.22
10	5	rT	10	0.02
	1440	rT	10	0.23
10	5	80	10	1.35
	10	80	10	2.12
	20	80	10	1.75
	30	80	10	2.05
	90	80	10	1.87
	120	80	10	1.64
	1440	80	10	2.24
	1440	80	5	0.42
	1440	80	1	0.23
	1440	80	1	0.23
50	5	80	10	1.64
	10	80	10	2.16
	20	80	10	1.66
	30	80	10	2.82
	90	80	10	2.02
	120	80	10	2.74
	1440	80	10	2.88
	1440	80	5	1.51
	1440	80	1	0.34
	1440	80	1	0.34
100	5	80	10	2.59
	10	80	10	5.54
	20	80	10	5.34
	30	80	10	6.88
	90	80	10	6.02
	120	80	10	4.50
	1440	80	10	6.97
	1440	80	5	5.15
	1440	80	1	1.50
	1440	80	1	1.50

It should be noted that a hydrolysis reaction of the ester of the MAPC1 monomer or of the polymerized units could take place under these reaction conditions (reaction in water at 80 ° C). The hydrolysis of acrylate and methacrylate monomers is well reported in the literature [182], [183]. A possible partial

hydrolysis should lead to an underestimation of the grafting rate. Indeed, the evaluation of the grafting efficiency is based on the level of phosphorus present in the fiber after treatment.

Different parameters of the grafting reaction were studied in this work to evaluate their influence on the grafting rate, and the amount of phosphorus in the modified fabrics, namely the radiation dose (**Fig. II-8**), the FR monomer concentration in the reaction solution (**Fig. II-9**), the reaction time (**Fig. II-10**) and temperature (**Table II-1**). These parameters make it possible to control the yield of phosphorus monomer grafted onto the flax fibers.

Fig. II-8 represents the evolution of the phosphorus content *versus* the radiation dose. For a grafting at 80 °C with a FR monomer concentration of 10 wt%, the phosphorus content increases from 2.24 wt% for a low dose of 10 kGy to 6.97 wt% for a 100 kGy-dose for 24 hour-reaction. The same results were observed for MAPC1 concentrations of 1 wt% and 5 wt% from 0.23 wt% to 1.5 wt% and from 0.42 wt% to 5.15 wt%, respectively (**Fig. II-8a**). Moreover, a very slow tendency leading to a pseudo plateau was noted for low doses ranging between 10 kGy and 50 kGy and especially for a highest FR concentration of 10 wt% regardless the reaction time (**Fig. II-8b**). For a high dose in the range of 50 and 100 kGy, the phosphorus content increases rapidly to reach 1.50 wt%, 5.15 wt% and 6.97 wt% for MAPC1 concentrations of 1, 5 and 10 wt%, respectively. These results confirm that higher absorbed doses lead to formation of a greater number of radicals in the fabrics. Consequently, more radicals are available to initiate the polymerization reaction of MAPC1 in the flax fibers. This trend was contrarily to the work of Sekine et al. [175] who noted that the GMA degree of grafting onto non-woven cellulose fibers monotonously increased with increasing absorbed doses and reached 280% at 50 kGy. The same tendency was observed by Madrid et al. [122] who reported that the GMA degree of grafting onto water hyacinth increased with absorbed dose in the range 5 kGy-20 kGy and stabilized above 20 kGy.

In addition, polymerization at room temperature resulted in insignificant levels of phosphorus as shown in **Table II-1**. For a 10 kGy-dose and a monomer concentration of 10 wt%, a phosphorus amount of 0.02 wt% is reached after 5 minutes, while after 24 hour-reaction, a phosphorus content of 0.23 wt% was obtained. These results prove that a thermal activation (i.e. grafting at 80 °C) was required to increase the degree of grafting.

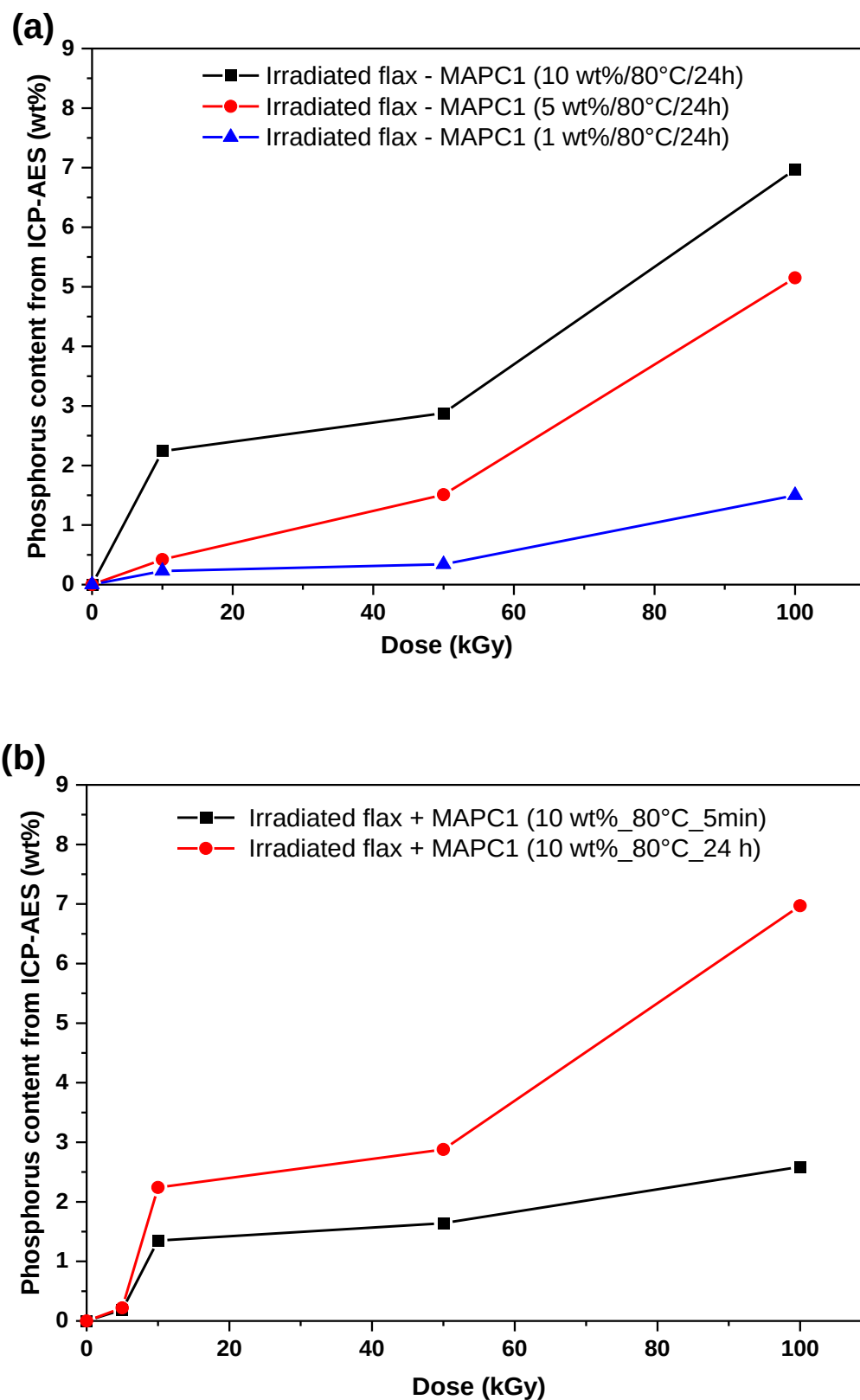


Fig. II-8 : Evolution of (a) the radiation dose versus the monomer concentration and (b) the radiation dose versus the reaction time for the pre-irradiation grafting of MAPC1 onto flax fabrics at 80°C.

Furthermore, the influence of the MAPC1 concentration in the reaction solution on grafting efficiency is shown in **Fig. II-9**.

A linear correlation is observed between the grafted phosphorus levels and the FR concentration in solution especially at 50 and 100 kGy. Such a tendency was also observed in previous work [99], [100]. For irradiated fabrics at 100 kGy, the phosphorus content evolves from 1.50 to 6.97 wt% when the monomer concentration increased from 1 to 10 wt%. On the other hand, for fibers irradiated at 50 and 10 kGy, the phosphorus contents increased from 0.34 wt% to 2.88 wt% and from 0.23 wt% to 2.24 wt% when the monomer concentrations increased from 1 wt% to 10 wt%, respectively. These results prove that controlling the monomer concentration is an easy way to tune the final phosphorus content in fibers (keep in mind that the flame retardancy is primarily dependent on the phosphorus content) and a dose of 10 kGy seems to be sufficient to achieve high levels and to avoid any degradation of fabrics typically noted at high doses. In addition, **Fig. II-10** represents the evolution of the phosphorus content versus the grafting time ranging from 5 min to 24 hours, where the phosphorus content was not increased continuously during the grafting reaction. For the 10 and 50 kGy doses, the Phosphorus level slowly increases in the first 30 min of grafting to reach 2.05 wt% and 2.82 wt%, respectively. In the same time interval (0 to 30 min), a fast increase of phosphorus content in fibers irradiated at higher doses (100 kGy) was observed to achieve a level of 6.68 wt%. However, for intermediate reaction times of 90 to 120 min, a drop was noted for all three doses. We assume that the evolution of the phosphorus content with reaction time is probably due to a limited loss of the phosphorus polymer grafted onto extractables of the flax fibers. These components could be eliminated progressively in the first part of the polymerization due to the heating at 80°C in water. For the maximum reaction time of 24 hours and whatever the irradiation dose applied, the phosphorus content tends to re-increase to significant values of 2.24 wt%, 2.88 wt% and 6.97 wt% for doses of 10, 50 and 100 kGy, respectively. After removing extractives, the structure of flax becomes stable and the polymerization of the phosphorus monomer again increases the phosphorus content. A different tendency was noted by Moawia et al. [120] with a rapid increase in the grafting rate in the first hour, after which the reaction slowed down and the grafting stabilized to reach saturation after 4 hours. In addition, Sharif et al. [121] reported the same evolution of the grafting rate versus time, with a rapid increase after 3 hours followed by a stabilization. ICP-AES analysis were also performed on unirradiated flax fibers and treated with phosphorus monomer under the same conditions, an almost negligible phosphorus content was obtained with a value of 0.04 wt%.

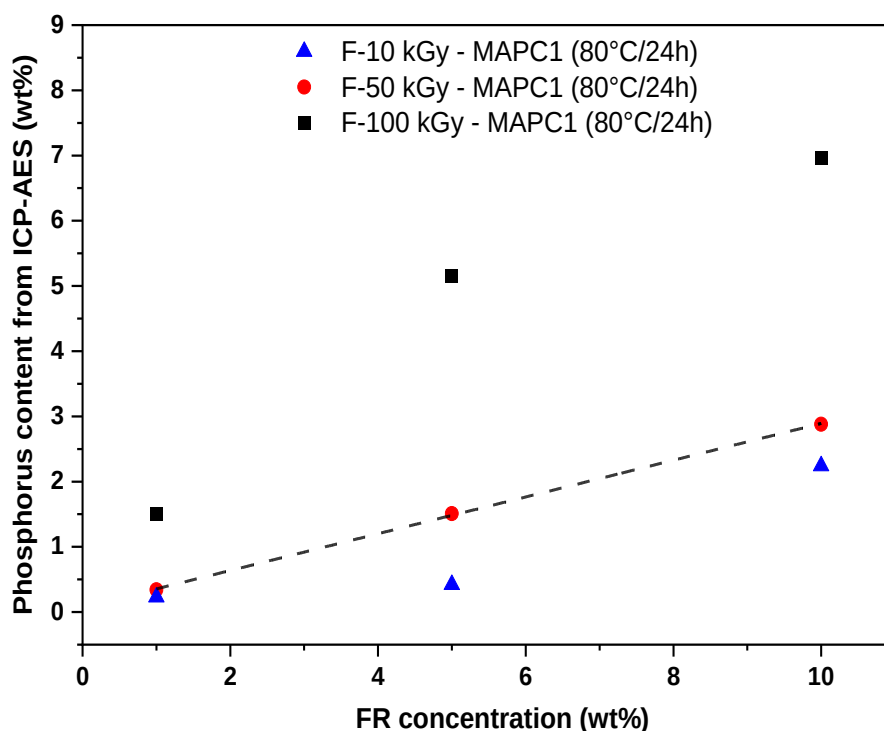


Fig. II-9 : Phosphorus content (from ICP-AES) versus MAPC1 concentration in the reaction solution (1, 5 and 10 wt%) for different doses (10, 50 and 100 kGy).

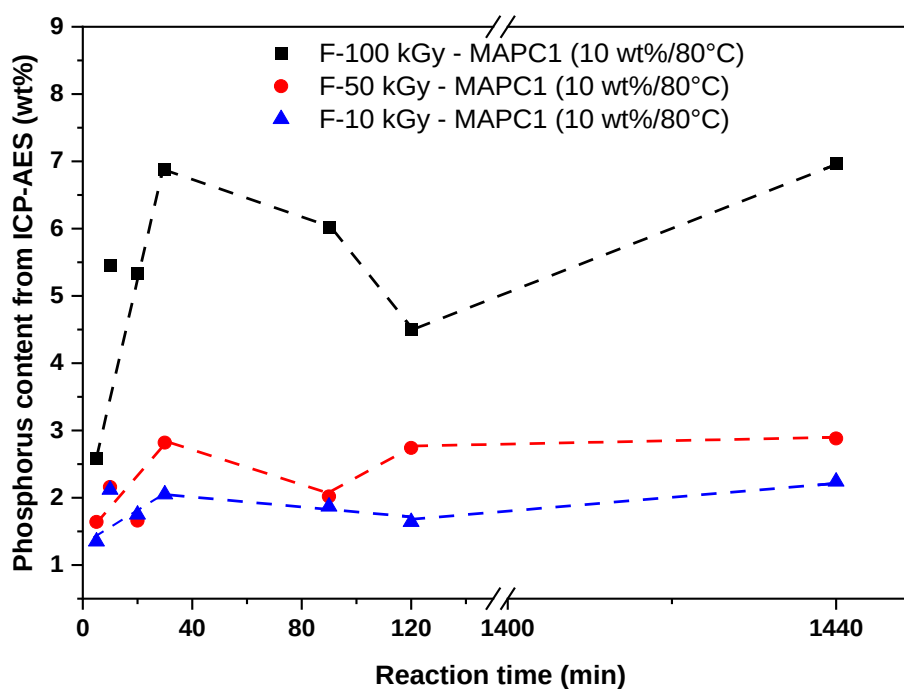


Fig. II-10 : Effect of the reaction time on the phosphorus content (ICP-AES): dose 10, 50 and 100 kGy, 10 wt% MAPC1, $T = 80^{\circ}\text{C}$ (dotted lines are guidelines for eyes).

In conclusion, in order to achieve maximum levels of phosphorus grafted onto the fibers, the radiation dose, the reaction time and temperature, and the FR monomer concentration may be increased while maintaining suitable conditions to avoid the flax degradation. These results are in good agreement with those obtained by Hajj et al. [99] for the grafting of different phosphonated monomers on flax fibers using simultaneous grafting method. In the case of MAPC1, 1.06 wt% was grafted onto flax fibers when the monomer concentration in aqueous solution was set at 10 wt% for an irradiation dose of 50 kGy. The authors observed that the degree of grafting of phosphonated monomers onto flax fibers increased with the absorbed dose and the monomer concentration.

The grafting of the MAPC1 monomer onto flax was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX).

The FTIR spectra were recorded on irradiated flax fibers at 100 kGy treated with phosphorus monomer and on unirradiated flax fibers for comparison purpose. The spectrum obtained for irradiated fibers treated with MAPC1 (**Fig. II-11**) reveals the presence of three new bands attributed to the phosphorus monomer: i) an intense band at 1740 cm^{-1} assigned to $\text{C}=\text{O}$ in the ester group, ii) a band at 1250 cm^{-1} corresponding to the elongation of the $\text{P}=\text{O}$ function and iii) a characteristic deformation band of the $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ bonds at 790 cm^{-1} [184], [185]. The presence of these signals for various tested doses confirms the efficiency of the grafting of MAPC1 onto flax fibers, even for low irradiation doses.

SEM-EDX analyses were performed to evaluate the chemical composition of modified flax fabrics and to define the distribution of chemical elements in the section of elementary fibers.

Phosphorus mapping for the flax fibers irradiated and treated with MAPC1 (10 wt% in water) at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ shows that the phosphorus is homogeneously dispersed from the surface to the bulk of the elementary flax fibers whatever the dose and the reaction time (**Fig. II-12**). Same results are observed for irradiation dose of 10, 20, 50 and 100 kGy when fibers were treated with 10 wt% MAPC1 solution at room temperature (**Fig. II-13**). On the other hand, in the case of the unirradiated fabric (0 kGy) having undergone the MAPC1 treatment (**Fig. II-12b** and **Fig. II-13b**), the SEM-EDX analysis does not display any significant presence of phosphorus, with an almost negligible rate of about 0.2 wt%. This very low rate is attributed to residual traces of MAPC1 monomer remaining after the various washes or to the possible phosphorus naturally present in natural fibers.

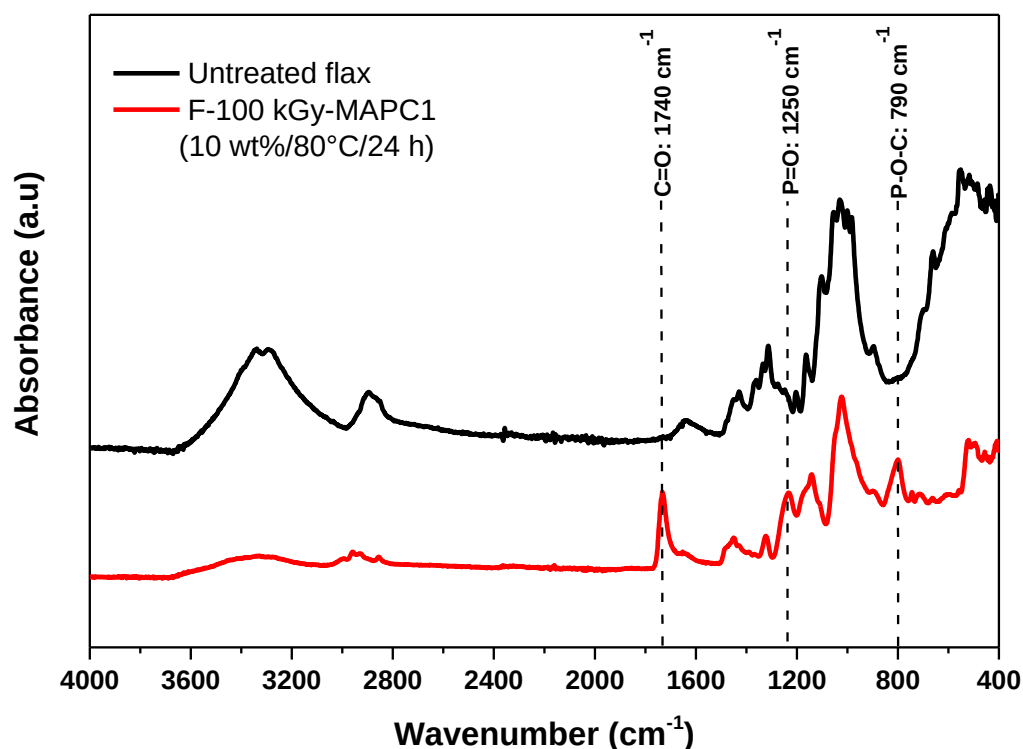


Fig. II-11 : FTIR Spectra of untreated (black) and irradiated flax fibers treated with MAPC1 (100kGy_10 wt%_80°C_24h, red).

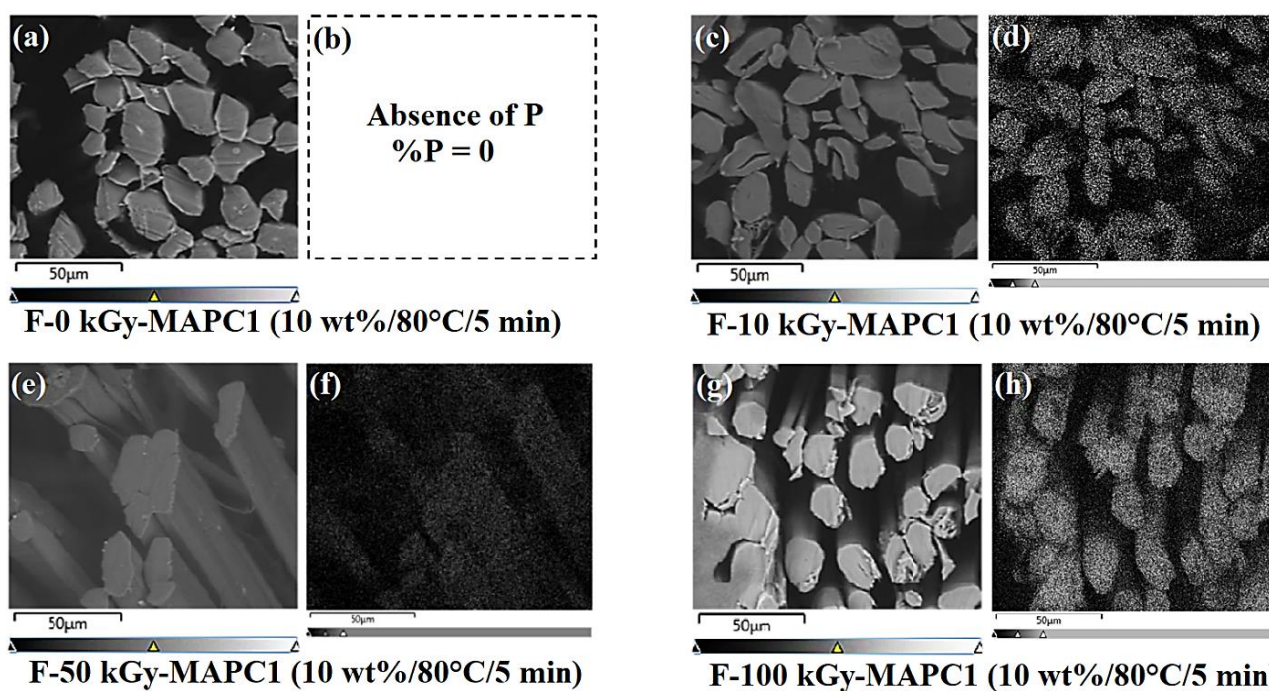


Fig. II-12 : SEM images of (a) unirradiated and (c), (e), (g) irradiated flax fabric at 10, 50 and 100kGy respectively and treated by a 10 wt% MAPC1 aqueous solution at 80°C. (b), (d), (f) and (h) are the corresponding EDX phosphorus mapping.

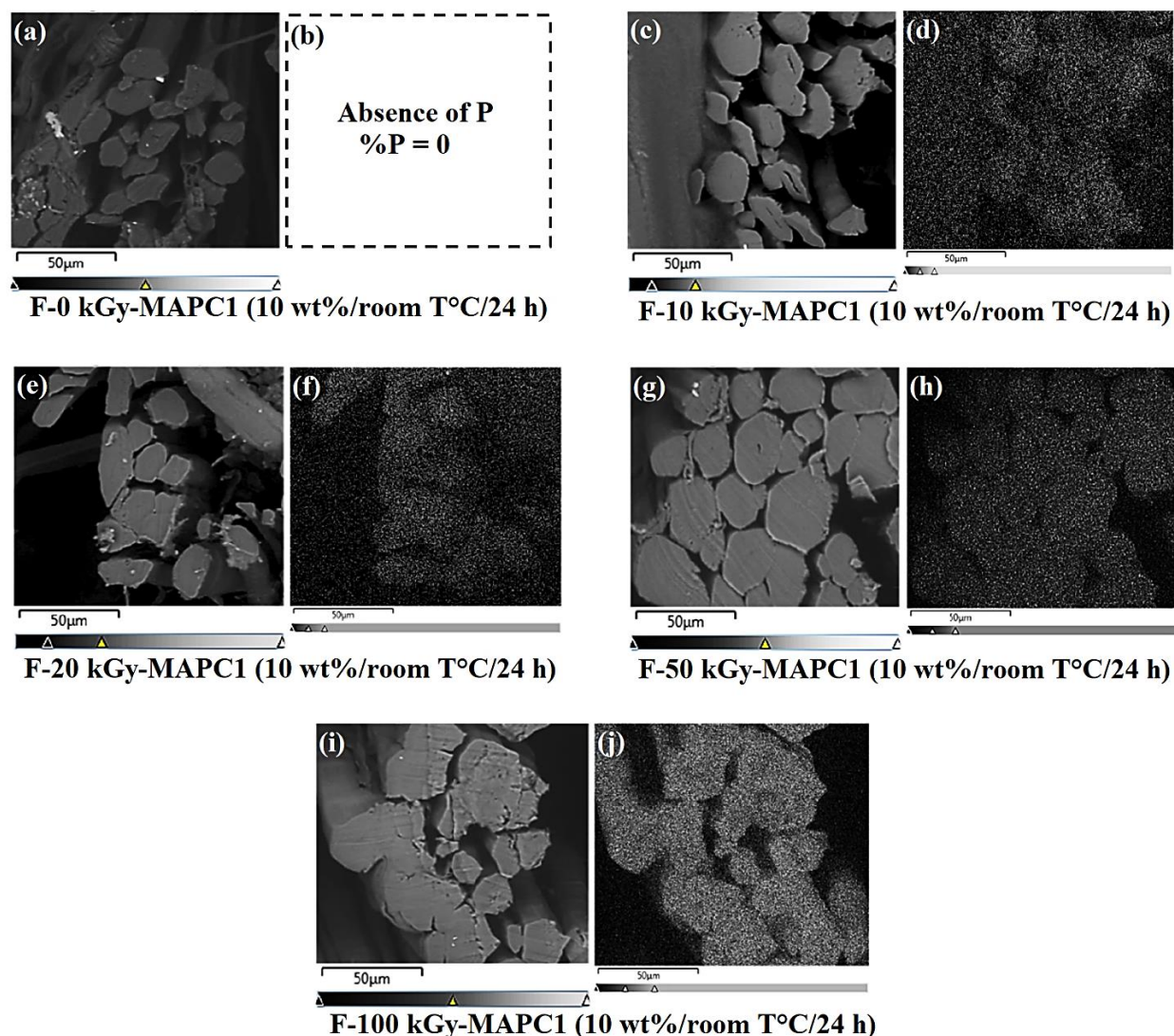


Fig. II-13 : SEM images of (a) unirradiated and (c), (e), (g), (i) irradiated flax fabrics at 10, 20, 50 and 100 kGy respectively and treated by a 10 wt% MAPC1 aqueous solution at room temperature. (b), (d), (f), (h) and (j) are the corresponding EDX phosphorus mapping.

In a previous work, Sonnier et al. [57] reported for simultaneous grafting method that when a 10 wt% MAPC1/THF solution was used for the impregnation step, phosphorus is only located on the surface of elementary flax fibers. The authors noted there was no significant grafting of MAPC1 into the bulk of elementary flax fibers, which resulted in a low phosphorus rate of 0.34 wt%, while for dimethyl vinylphosphonate (MVP) monomer, they evidenced that phosphorus element was also present in the bulk with a high content (~ 4 wt%). On the other hand, Hajj et al. (2019) proved that the simultaneous grafting of MAPC1 (10 wt% FR/Water) onto flax fibers, irradiated at 50 kGy, results in a significant phosphorus content of 1.06 wt%.

The results of our study indicate that the pre-irradiation method leads to higher phosphorus content even at low radiation dose compared to the simultaneous grafting. Moreover, the irradiation at low

dose (10 kGy) and a short reaction time (5 min), which prevents degradation of flax fibers, are sufficient to achieve a high level of grafting and a homogeneous distribution of phosphorus within the fiber section.

3. Phosphorus effect on flammability and thermal stability of fibers

Flame retardancy and thermal degradation of the modified flax fibers were assessed by pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) and thermogravimetric analysis (TGA). The heat release rate (HRR) curves for the different samples, untreated and treated with MAPC1, are gathered in **Fig. II-14** and main data are listed in **Table II-2**.

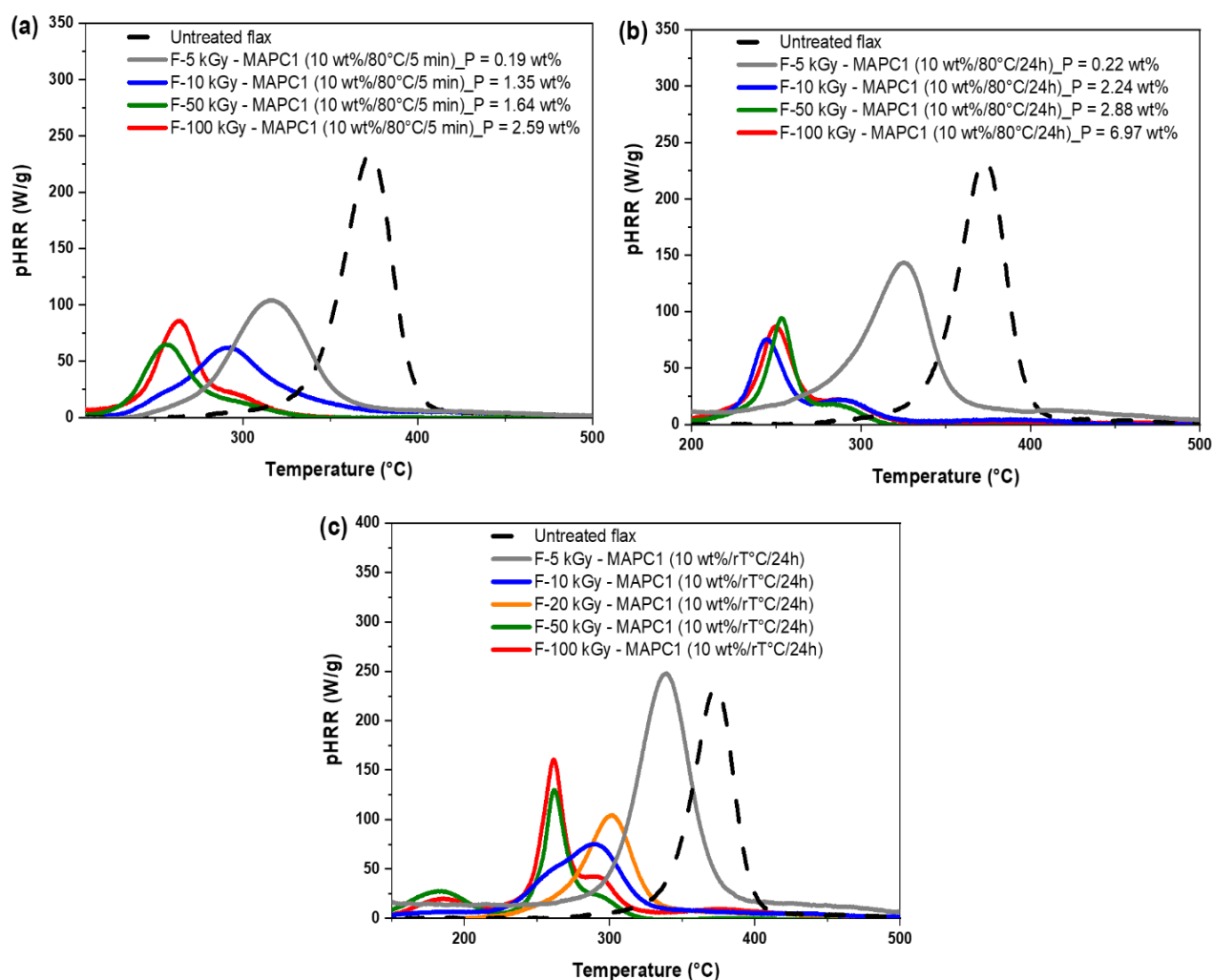


Fig. II-14 : PCFC-HRR curves (anaerobic pyrolysis) of various pre-irradiated flax fibers (5, 10, 20, 50 and 100 kGy) treated with a 10 wt% MAPC1 solution. (a) Polymerization at 80 °C for 5 min, (b) Polymerization at 80 °C for 24h, (c) Polymerization at room temperature for 24 h.

Table II-2 : Main data from PCFC and TGA for for the different modified flax fabrics obtained by variation of the irradiation dose, reaction time, temperature and MAPC1 concentration.

	[MAPC1] (wt%)	Temperature (°C)	Time (min)	PCFC					TGA
				P content (wt%)	pHRR (W/g)	Temperature pHRR (°C)	THR (kJ/g)	Residue (wt%)	Residue at 1000 °C (wt%)
Untreated flax fibers	-	-	-	0	230	370	9.0	11	2.18
F-5kGy- MAPC1	10	80	5	0.19	104	315	6.5	22	7.61
	10	80	1440	0.22	133	324	6.8	24	-
F-10kGy- MAPC1	10	80	5	1.35	75	300	4.8	30	13.23
	10	80	10	2.12	69	254	3.5	34	-
	10	80	20	1.75	71	273	3.9	27	-
	10	80	30	2.05	78	299	4.4	26	-
	10	80	90	1.87	63	286	3.8	28	-
	10	80	120	1.64	65	256	3.5	37	-
	10	80	1440	2.24	75	252	3.5	33	20.17
	5	80	1440	0.42	107	316	5.8	23	12.51
	1	80	1440	0.23	175	324	8.1	16	9.23
F-10kGy- MAPC1	10	rT	5	0.02	172	314	7.5	19	-
	10	rT	1440	0.23	86	285	4.4	29	10.20
F-50kGy- MAPC1	10	80	5	1.64	65	255	2.8	32	11.25
	10	80	10	2.16	60	246	3.1	33	-
	10	80	20	1.66	85	258	3.6	36	-
	10	80	30	2.82	83	242	3.7	35	-
	10	80	90	2.02	64	245	3.6	35	-
	10	80	120	2.74	61	241	3.3	34	-
	10	80	1440	2.88	63	249	2.6	43	-
	5	80	1440	1.51	90	303	4.8	25	13.31
	1	80	1440	0.34	276	328	10.8	9	2.58
F-100kGy- MAPC1	10	80	5	2.59	58	260	3.7	35	19.22
	10	80	10	5.45	72	259	3.8	38	-
	10	80	20	5.34	74	255	3.8	38	-
	10	80	30	6.88	62	258	4.3	34	-
	10	80	90	6.02	65	253	4.6	36	-
	10	80	120	4.50	104	244	3.4	33	-
	10	80	1440	6.97	73	243	2.9	40	24.75
	5	80	1440	5.15	56	246	2.8	41	19.06
	1	80	1440	1.50	52	278	3.4	33	15.49

For unirradiated and untreated flax fibers, the peak of heat release rate (pHRR) occurs at about 370 °C with a value of about 230 W/g. Total heat release (THR) is close to 9 kJ/g in good agreement with previous works [99], [141].

Grafting MAPC1 onto irradiated flax fibers at 100 kGy with polymerization at 80 °C for 5 min (**Fig. II-14a**) led to sharp decreases in both pHRR (from 230 W/g to 58 W/g) and pHRR temperature (from 370 °C to 260 °C). The THR value is also reduced to 3.7 kJ/g and the char residue is increased to 35 wt% (whereas the residue for the untreated fibers is 11 wt%). In addition, polymerization at 80 °C for 24 hours (**Fig. II-14b**) yields to similar results with a pHRR of 73 W/g, a pHRR temperature of 244 °C, a THR of ca. 2.9 kJ/g and a high char content of 40 wt%. Flame retardancy properties are also observed for the samples irradiated and treated with 10 wt% of phosphorus monomer at room temperature despite a lower phosphorus content (**Fig. II-14c**). For a 10 kGy-dose, the pHRR decreases from 230 W/g to 86 W/g, THR also decreases to 4.4 kJ/g while char residue increased to 29 wt%. The main PCFC data are plotted versus phosphorus content in **Fig. II-15**. The intensity of pHRR decreased systematically from 230 W/g to 61 W/g (**Fig. II-15a**) when phosphorus content increased. The pHRR temperature decreases from 370 °C to 240 °C due to an early decomposition of the cellulose (**Fig. II-15b**). Concomitantly, THR decreases (from 9.0 kJ/g to 2.5 kJ/g) because carbon was partially trapped into the condensed phase (**Fig. II-15c**). Additionally, the THR value tends to slightly increase at higher phosphorus levels (between 5 and 7 wt%) due to the excess of MAPC1 present in the treated fibers. Indeed, the own contribution of MAPC1 to heat release rate is not negligible (11.4 kJ/g) [185]. Moreover, the char content increases from 10 wt% to around 40 wt% (**Fig. II-15d**). These results can be explained by the fact that with increasing temperature, the phosphorus flame retardant decomposes, leading to the formation of phosphoric acid, which may induce a phosphorylation of the primary hydroxyl group of cellulose to form a phosphorus ester [161], [166]. These esters catalyze the dehydration of cellulose at low temperature, promoting the formation of char [161]. Thus, charring is assisted by the presence of phosphorus, leading to higher residue yield and lower THR and decreased thermal stability compared to untreated flax fibers. A rapid evolution of the main data for phosphorus levels between 1 and 2 wt% has also been observed while at higher phosphorus content, ranging from 2 to 7 wt%, a very slow progression was identified. All these results are in agreement with those obtained by Hajj et al. [99], [141] for simultaneous grafting.

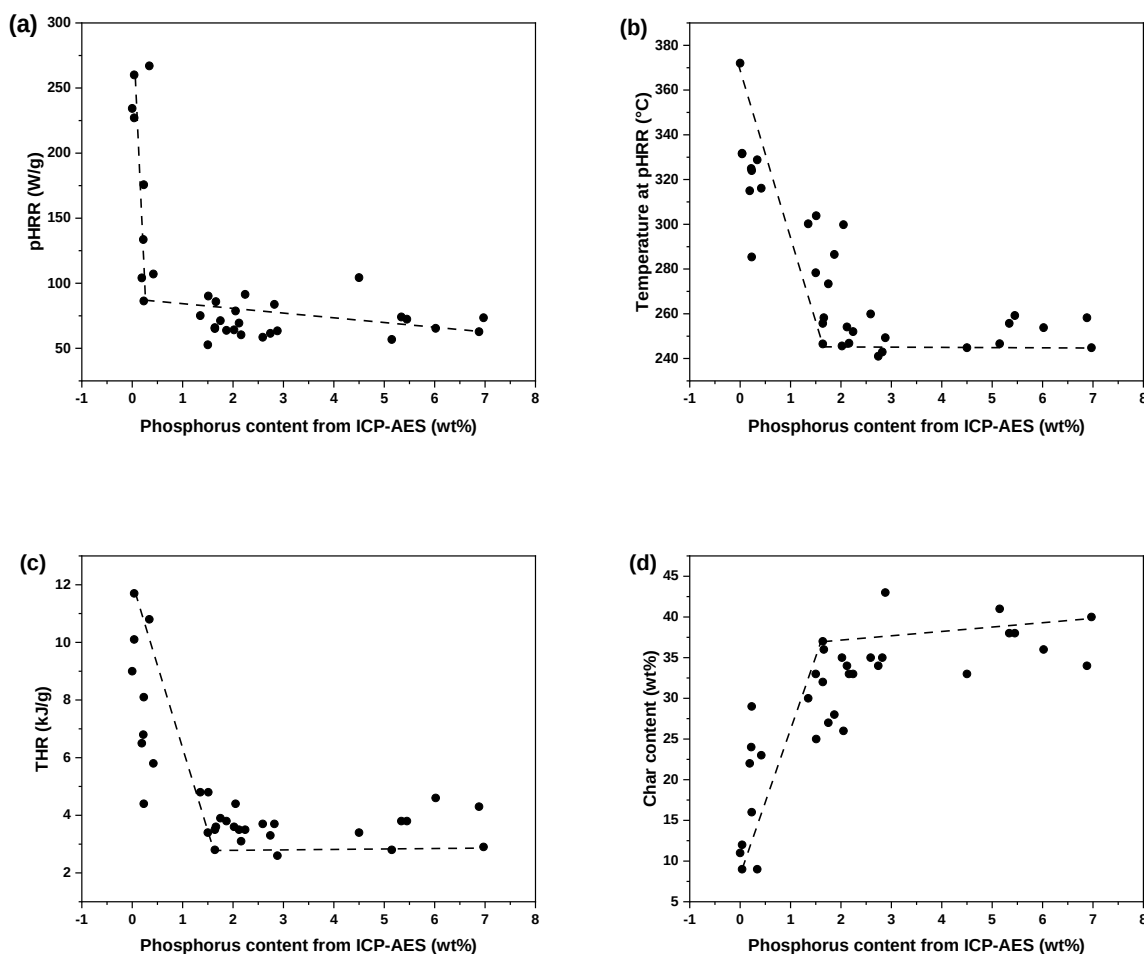


Fig. II-15 : Effect of phosphorus content in the modified flax fabrics on (a) pHRR, (b) temperature at pHRR, (c) THR and (d) Char content from PCFC analysis (dotted lines are guidelines for eyes).

The thermal stability of such materials was also studied by thermogravimetric analysis. As seen above, a high radiation dose and a high monomer concentration in the impregnation solution lead to higher phosphorus content on the modified fibers. According to **Fig. II-16**, it can be seen that at high phosphorus levels, fabric degradation starts at lower temperatures while the residue level at 1000 °C increases. The temperature decreases from 365 °C to 250 °C with a residue increase from 2.2 wt% to 24.8 wt% for untreated and treated fibers (F-100kGy-MAPC1(10 wt%/80°C/24h) _ P = 6.97 wt%), respectively (**Fig. II-16a**). The same evolution was observed for modified flax irradiated at low doses (F-10kGy-MAPC1 (10 wt%/80°C/24h) _ P = 2.24 wt%) (**Fig. II-16b**) with a degradation temperature of about 280 °C and a high residue yield of 20.2 wt%. For different radiation doses and the same phosphorus content (0.20 wt%, **Fig. II-16c**), the residue level at 1000 °C is almost identical, e.g. for samples irradiated at 5 kGy and 10 kGy, the degradation temperature is about 300 °C with an almost similar residue yield of 7.9 wt% and 9.2 wt%, respectively. This highlights that the major factor controlling the degradation of treated fibers is the content of grafted phosphorus FR.

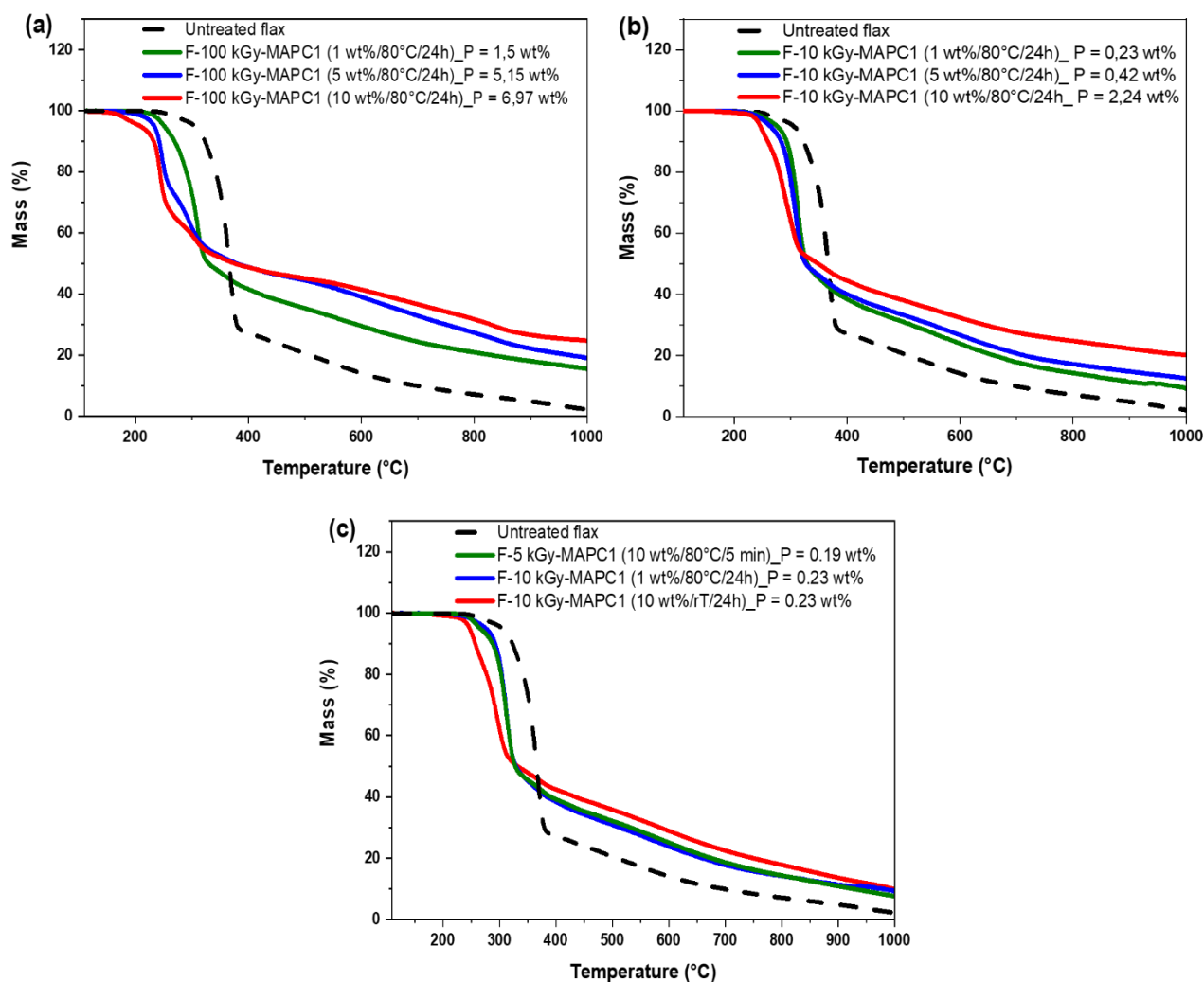


Fig. II-16 : Thermogravimetric curves under N_2 of flax fibers irradiated at different dose and treated with various MAPC1 concentrations at various reaction times. (a) Pre-irradiation at 100 kGy and (b) 10 kGy for various MAPC1 concentrations (1, 5 and 10 wt%) at 80°C for 24h, (c) TGA for different samples with similar P content but obtained with different reaction conditions.

Overall, the flammability at the micro-scale is mainly impacted by the phosphorus content (**Fig. II-17**). The results indicate the same tendency as that reported in Hajj et al. [99] study for the simultaneous grafting.

Preliminary fire tests were carried out on untreated and treated flax fibers to evaluate the effect of the pre-irradiation modification on flame retardancy at a small scale (**Fig. II-18**). Untreated flax fibers (with a negligible phosphorus content) produces a small residue after ignition which is totally degraded in a few seconds due to thermo-oxidation (aerobic pyrolysis after extinction of the flame) (**Fig. II-18a**). The final char yield in this case is negligible. The modified fabrics irradiated at 10 kGy (F-10kGy-

MAPC1(10 wt%/80°C/24h) – phosphorus content = 2.24 wt%) (**Fig. II-18b**) and at 100 kGy (F-100kGy-MAPC1(10 wt%/80°C/24h) - phosphorus content = 6.97 wt%) (**Fig. II-18c**) revealed a self-extinguishing character with a significant charring content of 34.6 wt% and 53.1 wt%, respectively. These results evidence that the phosphorus FR promotes both the charring and its thermo-oxidative stability.

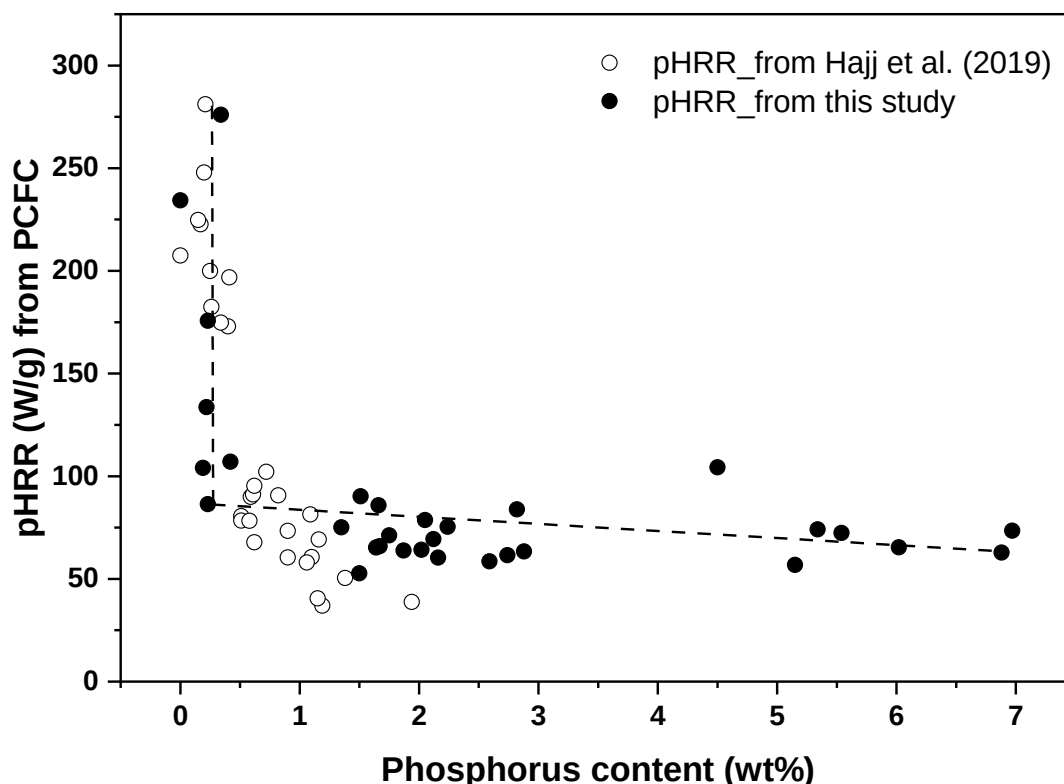


Fig. II-17 : Influence of phosphorus content on pHRR using PCFC (dotted lines are guidelines for eyes) for flax fibers grafted with phosphorus FR (simultaneous or pre-irradiation grafting).

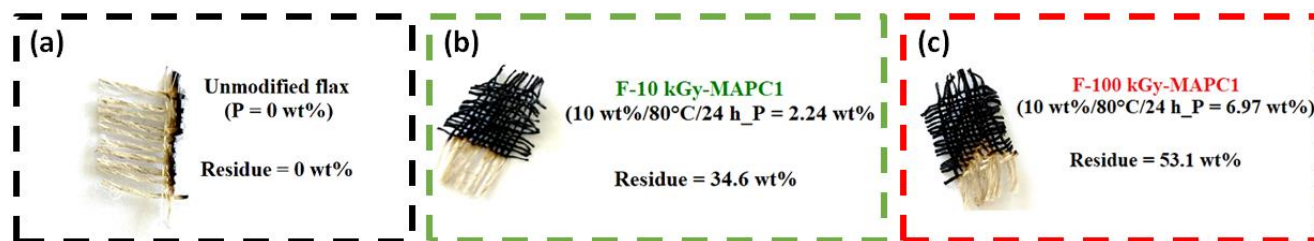


Fig. II-18 : Preliminary fire tests and residue yields for (a) unmodified fibers, treated fibers (b) at 10 kGy containing 2.24 wt% of phosphorus and (c) at 100 kGy containing 6.97 wt% of phosphorus.

The effect of phosphorus content on the flax fabrics was also studied by cone calorimeter. **Fig. II-19** shows the evolution of the HRR curves at an irradiance of 35 kW/m² of the untreated and irradiated

flax fabrics at 100 kGy and for irradiated fibers at 10 and 100 kGy and then modified with 10 wt% of MAPC1 at 80 °C for 30 min-reaction (with 1.4 and 2.4 wt% of phosphorus, respectively). Main flammability data are listed in **Table II-3**.

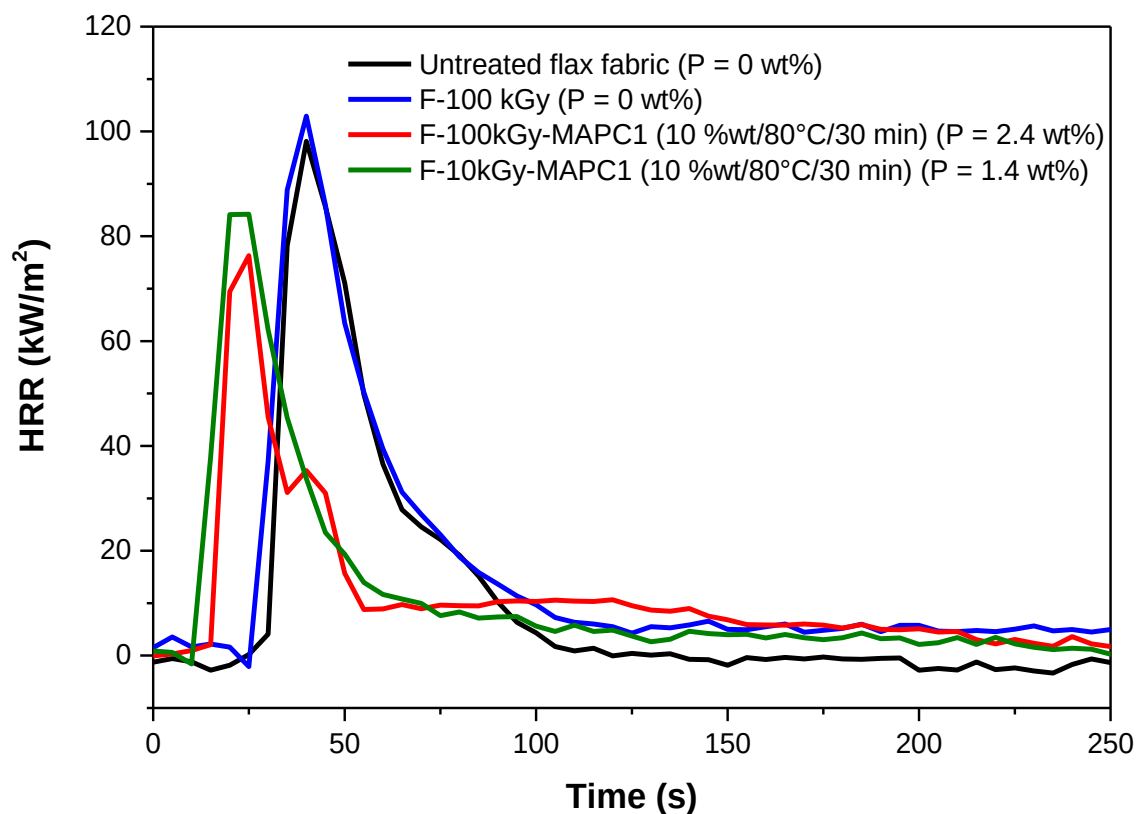


Fig. II-19 : HRR curves at heat flux of 35 kW/m² for untreated and irradiated flax fabrics at 100 kGy and for modified fabrics with a solution of 10 wt% of MAPC1 and irradiated at 10 kGy and 100 kGy.

Table II-3 : Main data from cone calorimeter tests for untreated and irradiated flax fabrics at 100 kGy and MAPC1-treated flax fabrics.

	P content (wt%)	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR* (kJ/g)	EHC* (kJ/g)	Residue* (wt%)
Untreated flax fiber	0	27 (24-30)	91 (83-98)	11.3 (11-11.6)	11.5 (11.5-11.6)	0
Irradiated flax at 100 kGy	0	28 (28-29)	92 (82-102)	12.6 (11.2-14.1)	12.6 (11.2-14.1)	0
F-10 kGy-MAPC1 (10 wt%/80°C/30 min)	1.4	14 (13-16)	72 (60-84)	8.9 (8.7-9.1)	10.9 (10.6-11.2)	19.1 (18.4-19.8)
F-100 kGy-MAPC1 (10 wt%/80°C/30 min)	2.4	16	78 (76-79)	7.9 (8.1-7.6)	10.5 (10.4-10.5)	25.2 (23.5-27)

* measured 150s after the beginning of the test

Identical values were obtained for untreated and irradiated flax fibers at 100 kGy (P content = 0 wt%): an ignition time of about 28 s with a pHRR of 92 kW/m², a negligible residue rate and a THR of 11.3 and 12.6 kJ/g, respectively. It can be assumed that the irradiation has no effect on the thermal behaviour of flax fibers. The grafted phosphorus content is the only factor impacting the flammability of the treated fabrics. The same results were achieved in the work of Hajj et al. [99] (TTI = 27 s, pHRR = 100 KW/m² and THR = 10.9 kJ/g for the same unmodified flax fabric).

For the fabrics modified with 10 wt% of MAPC1 at 10 kGy (P = 1.4 wt%) and 100 kGy (P = 2.4 wt%), the ignition time decreased from 27 s to 14 and 16 s, respectively. Peak of heat release rate decreases from 91 kW/m² for untreated flax fabrics to 72 kW/m² and 78 kW/m². These values are also in good agreement with those calculated (80-90 kW/m²) from an empirical modelling recently proposed to predict the pHRR of thermally-thin materials considering only the sample weight, the effective heat of combustion and the heat flux [186]. In addition, the total heat release also decreases after treatment of flax fabrics with the phosphorus flame retardant MAPC1 from 11.3 kJ/g to 8.9 and 7.9 kJ/g for fibers irradiated at 10 and 100 kGy and modified with MAPC1, respectively.

The final residue resulting from this test is displayed in **Fig. II-20**. For untreated fibers, a negligible residue was achieved. However, for the fibers containing MAPC1, a significant residue content was observed of about 19.1 and 25.2 wt% for 1.4 and 2.4 wt% of phosphorus, respectively. While the residue contained a high amount of carbon, the effective heat of combustion decreased accordingly. Hajj et al. obtained similar results. For a phosphorus content of 1.1 wt% and a heat flux of 35 kW/m², TTI decreased from 27 s to 12 s, the pHRR decreased from 100 to 80 kW/m² and the residue increased from 7 to 31.5 wt% after treatment of the fibers with vinyl phosphonic acid (VPA) [99]. They found a slightly higher char content associated to lower THR and EHC. These limited differences may be due to the period considered for the calculations. In the present study, THR, EHC and residue content were measured at time $t = 150$ s, about 50 s after that HRR goes back below 10 kW/m² (a partial thermo-oxidation of char occurred during this period of 50 s).

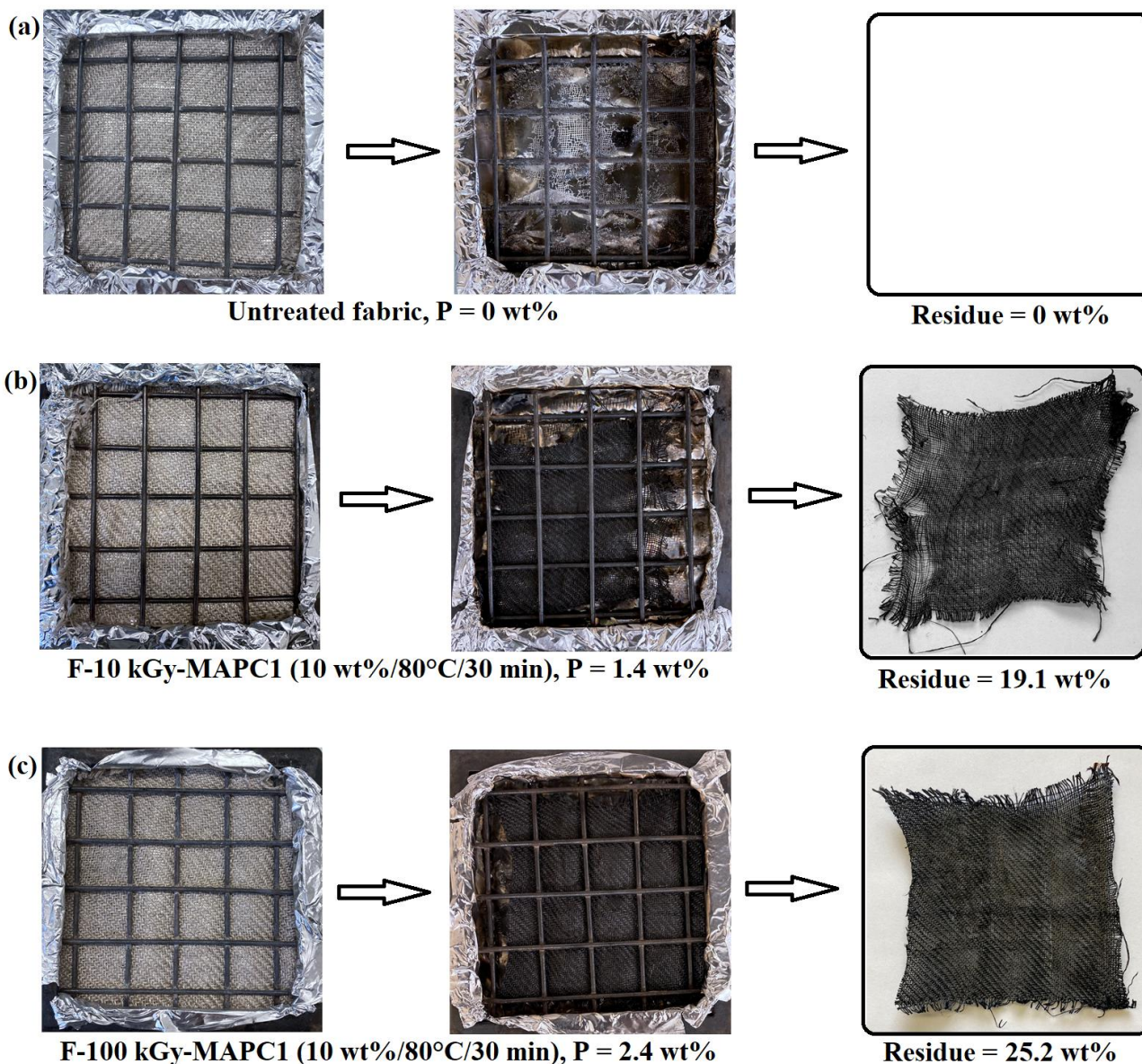


Fig. II-20 : Residues after cone calorimeter tests of (a) untreated and treated-MAPC1 flax fabrics irradiated at (b) 10 kGy and (c) 100 kGy.

IV. Conclusion

This study allowed the evaluation of the efficiency of MAPC1 grafting onto flax fibers using a pre-irradiation procedure, for the control of their fire behavior. The concentration of radicals in the irradiated fibers increased with the absorbed radiation dose and controlled the grafting reaction. In addition, the grafting parameters such as the absorbed dose, the FR concentration during polymerization reaction, the reaction time and temperature were found to induce a direct influence on the final content of grafted phosphorus FR. The effectiveness of the pre-irradiation grafting was

confirmed by SEM pictures showing the presence of phosphorus with a homogeneously localization in the bulk of the fibers whatever the absorbed dose.

Pre-irradiation grafting of MAPC1 onto flax fibers at low doses of 10 kGy and at room temperature resulted in a low degree of grafting with a value of 0.23 wt% after 24 h. The highest phosphorus content up to 7 wt% was obtained for a 100 kGy-dose and a FR concentration of 10 wt% at 80 °C for 24 h. However, a low dose of 10 kGy under the same operating conditions allowed us to reach a significant phosphorus content of 2 wt%. This low dose radiation conditions are less degrading for flax fibers and appear to be more attractive for future applications.

This work also confirms that both the thermal stability and flammability of treated flax fibers were mainly controlled by the phosphorus content. Char residue, thermal stability and self-extinguishing depend upon the phosphorus content. The mechanical properties of such treated fibers will be studied in further investigations.

V. Acknowledgements

This research was supported by the Occitanie Region (France). The authors thank the technicians of the C2MA laboratory, Romain Ravel, Loïc Dumazert and Jean-Claude Roux, who took part in this work and Ionisos company for the irradiation of the fibers.

Bilan du chapitre II

Le greffage du retardateur de flamme phosphoré MAPC1 sur les tissus de lin en utilisant le procédé de pré-irradiation s'est avéré être une méthode efficace afin d'améliorer le comportement au feu de tissus de lin. L'ensemble des résultats dans ce chapitre ont permis de confirmer le greffage du MAPC1 et ont permis de prouver que le taux de phosphore final greffé sur les fibres de lin était contrôlé par différents paramètres réactionnels tels que la dose d'irradiation appliquée, la concentration en RF, le temps et la température de réaction. Le traitement développé a pour avantage de ne pas utiliser de produits chimiques toxiques. Cela en fait une méthode attractive pour les industries du textile et des composites qui cherchent à réduire leur impact environnemental par l'utilisation de fibres d'origine végétales mais pour lesquels le comportement au feu est un paramètre essentiel.

Des taux de phosphores importants ont été obtenus même à des doses d'irradiation faibles choisies afin d'éviter une dégradation du lin lors de l'étape d'irradiation. Il a été montré, comme déjà décrit dans la littérature, que la stabilité thermique et le comportement au feu des tissus traités étaient contrôlés uniquement par la teneur en phosphore greffé. En outre, des tissus auto-extinguibles avec un taux de phosphore de 2,24 %m, ont été préparés à partir de lin irradié à une dose de 10 kGy et traités avec 10 %m de MAPC1 pendant 24 h. Nous avons également montré que la méthode de pré-irradiation permettait d'obtenir des taux de phosphore plus importants que ceux d'un greffage par procédure simultanée étudié dans des travaux précédents réalisée dans notre laboratoire.

Dans le chapitre qui suit, nous avons utilisé la même méthode pour greffer des monomères fluorés pour apporter aux tissus de lin des propriétés d'hydro- et d'oléophobie. L'influence des paramètres de greffage ont également été étudiés pour optimiser l'efficacité de traitement et d'obtenir des tissus de hautes performances qui puissent répondre aux besoins des industriels.

Chapitre III : Tissus de lin hydro-oléophobes_Greffage de monomères (méth)acryliques fluorés

Résumé

La troisième partie de cette thèse a pour objectif d'étudier le greffage par pré-irradiation de différents monomères fluorés sur des tissus de lin afin de leur conférer un caractère à la fois hydrophobe et oléophobe. En outre, cette partie vise également à évaluer les performances des monomères à chaîne fluoroalkyl courte, pour des raisons de toxicité et réglementaire. Cinq monomères (méth)acryliques fluorés ont été utilisés, le 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl méthacrylate (M2), le 2-(perfluorobutyl)éthyl méthacrylate (M4), le 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl méthacrylate (M6), le 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (AC6) et le 1H,1H,2H, 2H-perfluorodécyl méthacrylate (M8).

Le protocole global de greffage des cinq monomères fluorés (M2, M4, M6, AC6 et M8) est sensiblement le même que celui utilisé pour le greffage du MAPC1 décrit précédemment, basé sur trois grandes étapes. La première étape consistait à irradier des tissus de lin à des doses allant de 5 à 100 kGy par bombardement électronique (avec une énergie de 9,8 MeV et une puissance de 34 kW) chez Ionisos (Chaumesnil, France). Les fibres irradiées ont été ensuite stockées à froid dans le but de conserver les espèces radicalaires formées lors de l'irradiation. Ensuite dans une seconde étape, ces tissus ont subi une réaction de greffage par polymérisation pour laquelle une solution réactionnelle à 10 %m de monomère fluoré dans du méthanol a été utilisée. Cette solution réactionnelle a été d'abord placée sous bullage d'argon pendant 15 min avant que les échantillons de tissus de lin irradiés (5×5 cm²) y soient immergés sans agitation, à 65 °C pendant un temps variable de 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h et 24 h. Enfin, dans une dernière étape les fibres traitées ont été lavées trois fois avec de la méthyléthylcétone (MEK) à température ambiante ou à 60 °C selon le monomère utilisé pour éliminer les molécules et les chaînes de polymère non greffées. Après évaporation totale de la MEK sous hotte aspirante à température ambiante et mise en étuve à 60 °C pour éliminer toutes traces d'humidité, les tissus traités ont été caractérisés par différentes méthodes pour confirmer le greffage des polymères fluorés correspondants et examiner leur caractère hydro- et oléophobe.

Une méthode interne a été développée pour quantifier le taux de fluor total greffé sur les tissus de lin par analyse IRTF. Cette méthode est une calibration basée sur la comparaison entre la quantification du taux de fluor d'un nombre limité d'échantillons greffés par méthode de calcination suivie d'une chromatographie par échange d'ions réalisé par SGS-France, et les résultats obtenus pour ces échantillons par analyse par spectroscopie infrarouge.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a prouvé le greffage de chaînes de polymère fluoré sur les tissus de lin irradiés quel que soit le monomère utilisé (mais à des taux variables, le M8 se greffe davantage), la dose d'irradiation appliquée et le temps de polymérisation. Des observations MEB-EDX de la section transverse des fibres de lin modifiées dans les mêmes conditions opératoires ont montré que l'élément fluor est localisé de manière différente selon le monomère utilisé. Pour les fibres traitées avec les monomères M2 et M4 à groupement perfluoré court, l'élément fluor est localisé de façon homogène dans toute la section des fibres élémentaires. Pour le traitement avec M6, AC6 et M8 le fluor est davantage localisé à la surface qu'à cœur des fibres élémentaires. En revanche, dans le cas des fibres de lin non irradiées mais ayant été mises en contact avec les monomères fluorés dans les mêmes conditions, aucune trace de fluor n'a été détectée. En conclusion, il semble que dans nos conditions de réaction la longueur de la chaîne fluorée du monomère choisi influence directement l'efficacité du greffage mais aussi la localisation dans les fibres élémentaires. Plus la longueur de la chaîne perfluorée est grande, moins le monomère pénètre au cœur des fibres et plus il y a de probabilité pour que la polymérisation ne s'effectue qu'en surface des fibres élémentaires.

Des images MEB d'une coupe longitudinale des fibres ont montré une surface lisse pour les fibres non traitées. Pour les fibres traitées avec les monomères M4, M6 et AC6, un dépôt homogène des polymères fluorés a été observé. Dans le cas du M8, des particules sphériques attribuées au poly(M8) avec des diamètres allant de 0,6 à 6,0 μm ont été observées à la surface des fibres élémentaires. L'insolubilité de poly(M8) dans le méthanol qui est le solvant de réaction a favorisé la formation de ces sphères par le biais d'un processus de polymérisation en dispersion.

L'influence de la dose d'irradiation, du temps de réaction et de la nature du monomère sur le taux de greffage et les propriétés d'hydro- et d'oléophobe a été discutée. La dose d'irradiation a un effet direct sur la quantité de fluor greffé sur les fibres de lin. En effet, il a été prouvé que le taux de greffage augmentait avec la dose d'irradiation. Pour des conditions de réaction de 10 %m de M8 et une durée de 24 h, le taux de fluor augmente de 1,35 %m pour une dose de 5 kGy à un maximum de 8,05 %m pour une dose de 100 kGy. Cette évolution est expliquée par le lien direct entre la quantité de radicaux formés et la dose d'irradiation appliquée. En outre, l'effet du temps de réaction sur le greffage du M8

sur des tissus de lin irradiés à 100 kGy a été examiné et nous avons constaté que le taux de fluor augmente lentement de 0,50 à 0,77 %m dans un intervalle de temps entre 30 min à 4 h de réaction. Ensuite, une augmentation rapide observée pour atteindre un taux de fluor maximal de 13,78 %m pour 24 heures de réaction. Cette évolution est probablement due au mécanisme de polymérisation en dispersion. De plus, il a été constaté que la réactivité de l'acrylate AC6 et de son équivalent méthacrylate M6 n'est pas identique et les résultats obtenus ont prouvé que l'efficacité de greffage de l'AC6 était plus importante que celle du M6. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature. [125], [187]

Les propriétés d'hydro- et d'oléophobie des tissus de lin traités ont été examinées en mesurant les angles de contact avec l'eau et le diiodométhane, respectivement. Les tissus traités avec le monomère M2 n'ont pas permis d'atteindre des taux de greffage importants. Les tissus obtenus ont un comportement hydrophile et oléophile pour les taux de fluor très faibles. En revanche, tous les échantillons traités avec les monomères M4, M6, AC6 et M8 présentent des valeurs élevées d'angles de contact avec l'eau et le diiodométhane et donc une hydrophobie et une oléophobie satisfaisantes. De plus, certains tissus traités au M8 possèdent un caractère superhydrophobe (150°). Pour un tissu irradié à une faible dose de 5 kGy et traités avec du M4, un taux de fluor de 0,10 %m est atteint et des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane de 139° et 120° ont été obtenus. Pour un taux de fluor élevé de 0,22 %m obtenu à partir de fibres irradiées à 100 kGy, des valeurs similaires d'angles de contact avec l'eau et le diiodométhane de 130° et 125° ont été observées. Ces résultats montrent qu'à partir d'un taux de fluor de 0,10 %m, les valeurs d'angles de contact (eau et diiodométhane) restent constants. Dans la présente étude, des tissus de lin hydro- et oléophobes ont été produits avec les monomères M4, M6, AC6 et M8 indépendamment de la dose d'irradiation appliquée et du temps de réaction avec des taux de fluor allant de 0,10 %m à un maximum d'environ 13,78 %m. De plus, la déperlance des différents tissus hydrophobes a été étudiée par mesure de l'angle de glissement. L'ensemble des résultats obtenus prouve que l'angle de glissement diminue avec l'augmentation du taux de fluor des tissus et que des valeurs d'angles d'environ 10° ont été obtenues pour les tissus superhydrophobes traités avec le monomère M8.

L'effet de la rugosité des fibres de lin sur les propriétés d'hydro- et oléophobie des tissus traités a également été évaluée dans ce chapitre. La synthèse des homopolymères P(M2), P(M4), P(M6), P(AC6) et P(M8) a été effectuée via une polymérisation radicalaire et les films obtenus à partir de ces polymères ont été analysés par mesure d'angles de contact. Les valeurs obtenues pour ces films de polymère ont été comparées avec celles des tissus de lin traités. Pour le film P(M4), des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane de 118° et 103° ont été obtenus, respectivement. Cependant,

pour le tissu irradié à 5 kGy et traités avec du M4 avec un taux de fluor de seulement 0,10 %, des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane plus élevés ont été mesurés (139° et 120°, respectivement). Ces résultats montrent que les valeurs d'angle de contact sont plus importantes pour les tissus greffés avec les chaînes de polymères que pour les équivalents sous forme de films plats. La rugosité des fibres de lin, en combinaison du greffage de chaînes de polymères fluorés, explique donc également les valeurs élevées obtenues pour les tissus traités.

Ce chapitre se compose d'un second article intitulé «Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties» publié dans le journal «Polymer» en 2023. [188]

Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for control of hydrophobic and oleophobic properties

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Bruno Ameduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine

Abstract

Functional textiles have been one of the most studied topics in recent decades. Due to toxicity concerns, the treatment of fabrics for non-wettable properties with fluorinated molecules is nowadays limited to short fluoroalkyl chains. In this work, several fluorinated (meth)acrylic monomers such as 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate, 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate and 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (denoted as M2, M4, M6, AC6 and M8, respectively) were grafted onto flax fabrics to improve their hydrophobic and oleophobic properties by radiografting using a pre-irradiation procedure. The effects of the length of the fluoroalkyl group of the monomer, the irradiation dose and the reaction time on the grafting rate were studied. The functionalization of flax fabrics by these five monomers was confirmed by FTIR spectroscopy analysis. The morphology of the fibers before and after treatment was studied by scanning electron microscopy (SEM). The location of fluorine element in the flax elementary fibers was assessed by SEM-EDX. The hydro- and oleophobic properties were determined by contact angle measurement using water and diiodomethane as solvents, respectively. The sliding angle was also measured to assess the water repellency of hydrophobic fabrics. Significant fluorine contents were obtained for flax fibers irradiated and treated with 10 wt% solutions of monomer. Hydro- and oleophobic fabrics were obtained for flax irradiated even at a low dose of 5 kGy and treated with M4, with water and diiodomethane contact angles (CAs) of about 139° and 120°, respectively. Superhydrophobic fabrics (CA = 150°) were also achieved for samples irradiated at 20, 50 and 100 kGy and treated with 10 wt% of M8. For this monomer, SEM analysis showed the formation of spherical microparticles of fluoropolymer covering the surface of elementary fibers. The formation of these particles is assumed to result from a dispersion polymerization mechanism. This is due to the fewer affinity of M8 with methanol and to the incompatibility of the formed polymer chains with this solvent used for the grafting reaction.

Keywords: Flax fabrics; Fluorinated monomers; Radiografting

I. Introduction

In recent years, superhydrophobic surfaces with a water contact angle (WCA) larger than 150° have attracted a lot of interest both in academia and textile industry, due to their water-repellent and self-cleaning properties. In nature, one part of the surface of some plants or insects have a contact angle with water greater than 150° , such as sacred lotus leaves, water strider's legs and orni cicada wings [143]. The superhydrophobic nature of a lotus leaf consists of a combination of roughness and the presence of epicuticular wax (CA = 110°) secreted by the leaf itself. This combination results in the superhydrophobicity of the lotus surface called "lotus effect" which allows water droplets to roll off and collect contaminants from the leaf [143]–[145].

Textiles produced from natural fibers such as cotton, wool or flax are unsuitable for some applications due to their hydrophilicity. Therefore, many works have been performed to improve the hydrophobicity of natural fibers by introducing substances with low surface energy such as fluorine-containing molecules.

Fluorinated polymers are widely used due to their exceptional properties, which are due to the presence of C-F bonds. The low wettability, low adhesion, and low coefficient of friction associated with fluorinated surfaces play essential roles in microelectronic, antifouling, oil/water separation and medical applications [189]–[193]. Fluoropolymers are well known as low surface energy materials [190], [194]–[196]. Their oil- and water-repellent properties make them good candidates for applications as coatings of substrates such as textiles [115], [197]–[202]. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) with an fluorinated group containing six or more carbons present a strong hydrophobic and oleophobic character [150], [151], [160], [203]–[207]. Despite these properties of great interest, these fluorinated compounds are persistent, bioaccumulative and toxic for humans, animals and for the environment [11]–[13], [150], [206]. Due to the adverse effects of long-chain PFASs, some of these products are already banned or restricted. A process of substitution with short-chain PFASs (C_nF_{2n+1} with $n \leq 5$) or with non-fluorinated molecules is recommended [17], [208].

Different methods can be used for the surface grafting of natural fibers with fluorinated molecules: plasma treatment [209]–[211], sol-gel [154], [203], [212] or more recently radiation induced graft polymerization [157], [159], [160]. Therefore, this radiografting technique for modification of plant fibers becomes the subject of current research works [57], [99], [100], [115], [141], [157], [159]. Several studies have been carried out to modify the surface of natural fibers using the irradiation method with a simultaneous procedure, for which the irradiation step takes place in presence of the grafting agent. Deng et al. [157] grafted a fluorinated acrylate monomer, 1H,1H,2H,2H-

nonafluorohexyl-1-acrylate (F4) onto cotton fibers by simultaneous graft polymerization. They proved that the hydrophobicity of cotton-F4 depends on the degree of grafting (DG), with water contact angles above 150° for DG values higher than 10 wt%. On the other hand, for cotton grafted F4 with DG values lower than 10 wt%, the water droplet rapidly spreads out within 1 minute.

Other studies concerned the grafting of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEM) onto a polypropylene nonwoven fabric using simultaneous process by gamma irradiation to improve its hydrophobicity [198]. The resulting grafted fabric showed a highly hydrophobic character with an increase of the water contact angle, which reached a maximum of about 125° for treatment under N₂ atmosphere with a dose of 25 kGy and a TFEM concentration of 25 % (v/v) in THF.

To the best of our knowledge, no article on the grafting of fluorinated monomers onto natural fibers by pre-irradiation method has been reported yet. For such a method, the step of fabric irradiation takes place before the contact with the grafting agent. The present work deals with the radiografting of fluorinated (meth)acrylate monomers bearing perfluorinated groups of different lengths (from 2 to 8) using e-beam irradiation. The hydro- and oleophobic properties were evaluated as a function of the fluorine content after grafting and the length of the perfluorinated group of the monomer used. The effects of the different parameters such as the absorbed dose, the reaction time and the structure of the monomer on the grafted fluorine content were evaluated. Moreover, the hydrophobicity, oleophobicity and water-repellent capacity of the modified flax fabrics were also studied.

II. Experimental part

1. Materials

Flax fabrics were provided by Hexcel (France) with a chemical composition of 81 wt% of cellulose, 13 wt% of hemicellulose and 2.7 wt% of lignin. Fabric weight is 200 g/m².

1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate (97%, M2), 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (95%, M4), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (95%, M6), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (95%, AC6) and 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (97%, M8) (**Fig. III-1**) were purchased from ABCR – GmbH (Karlsruhe, Germany) and distilled under vacuum before use. Values of molar mass and fluorine content of the different monomers used are presented in **Table III-1**. Tetrahydrofuran (THF), methanol (CH₃OH) and ethyl methyl ketone (MEK) were purchased from Fisher Scientific (Waltham MA, USA). 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (F113) was kindly provided from DuPont Wilmington, USA. These solvents were used without further purification.

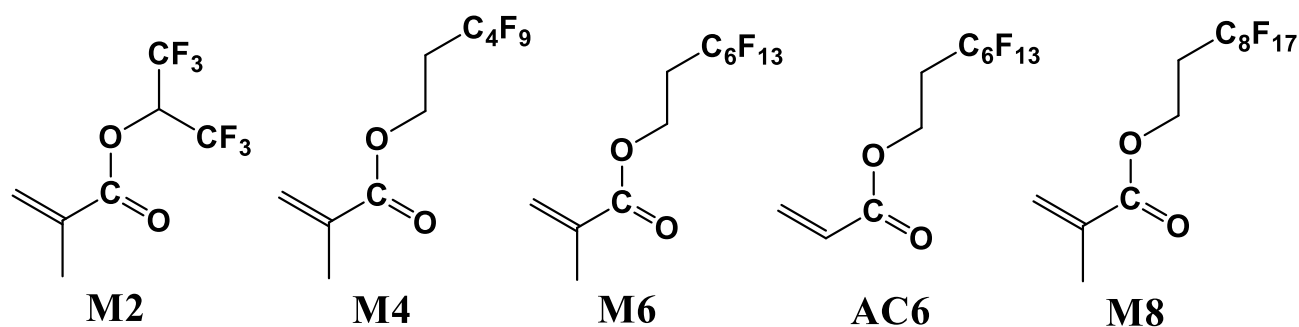


Fig. III-1 : Chemical structure of the fluorinated monomers used.

Table III-1 : Molar masses and fluorine contents of the monomers studied.

Fluorinated monomers	Molar Mass (g.mol ⁻¹)	Fluorine content (wt%)
M2	236.1	48.3
M4	332.2	51.5
M6	432.9	57.0
AC6	418.0	59.1
M8	532.2	60.7

2. Irradiation of flax fabrics

Flax fabrics were irradiated in air and at room temperature with doses of 5, 10, 20, 50 and 100 kGy under e-beam radiation (energy 9.8 MeV, power 34 kW). The treatment was achieved by Ionisos SA (Chaumesnil, France). After irradiation, samples were immediately cold stored (-18 °C) to preserve the generated free radicals and/or peroxides.

3. Grafting of fluorinated monomers onto irradiated flax fabrics

An impregnation solution was prepared containing 10 wt% of fluorinated monomer (M2, M4, M6, AC6 or M8) and 90 wt% of methanol. The mixture was purged with nitrogen bubbling for 15 min in order to remove oxygen from the reaction medium. Then, irradiated flax fabrics (5×5 cm²) at doses of 5, 10, 20, 50 or 100 kGy were immersed in the impregnation solution (fabric/solution weight ratio = 0.01) at solvent reflux for 24 h. Finally, the grafted flax fabrics were washed three times with methyl ethyl ketone (MEK) at room temperature or at 60 °C to solubilize the different monomers and the corresponding ungrafted fluoropolymers (30 ml per wash).

A grafting kinetics of M8 onto irradiated flax fabrics at 100 kGy was also performed in this article. The grafting protocol is identical to that described above, the only change is that during the impregnation step seven pieces of the irradiated fabric were simultaneously immersed in a solution containing a M8/methanol mixture keeping the same fabric/solution weight ratio of 0.01. Then, the

treated pieces of fabric were removed at different times (corresponding to times of 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h and 24 h). After 24 h-reaction, the treated samples were washed with MEK at 60 °C and dried under a fume hood.

The solubilities of the different fluorinated monomers and polymers used in this study, in methanol, THF and MEK are listed in **Table III-2**. The purpose of washing the treated fabrics was to remove unreacted monomer and free polymer chains which were not covalently linked to the flax structure. After washing, fabrics were dried under a fume hood until the absorbed solvent has been completely eliminated.

In this article, the different samples are named according to the following code: F-100kGy-M8 (10 wt%_65 °C_24 h) for flax fabrics irradiated at 100 kGy and treated with a solution of 10 wt% of M8 at 65 °C for 24 hours.

Table III-2 : Solubility of different fluorinated monomers and polymers in Methanol, THF, MEK and F113.

Fluorinated monomers and polymers	CH ₃ OH (RT)	CH ₃ OH (60 °C)	THF (RT)	THF (60 °C)	MEK (RT)	MEK (60 °C)	F113 (RT)
M2	✓	✓	✓	-	✓	-	-
M4	✓	✓	✓	-	✓	-	-
M6	✓	✓	✓	-	✓	-	-
AC6	✓	✓	✓	-	✓	-	-
M8	✓	✓	✓	-	✓	-	-
P(M2)	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓
P(M4)	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓
P(M6)	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
P(AC6)	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
P(M8)	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓

4. Instrumentation and characterization

4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectra were obtained using a Bruker VERTEX 70 spectrometer with attenuated total reflectance mode, by performing 32 scans between 400 and 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹.

4.2 Fluorine content measurement

Samples treated with M8 for reaction times of 30 min, 2 h, 6 h, 18 h and 24 h were delivered to SGS France for analysis using a calcination method followed by ion chromatography. The analysis process was not communicated by the company due to confidentiality reasons.

4.3 Scanning electron microscopy (SEM)

The fiber section of flax fabrics was analyzed using a scanning electron microscope (FEI Quanta 200). After being cut with a single edge blade, the samples were placed on a vertical sample holder under high vacuum at a voltage of 12.5 kV and a working distance of 10 mm. To locate the presence of the fluorine element in the fiber section, SEM analysis was coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX, (Oxford INCA Energy system).

4.4 Contact angle measurements

A KRÜSS type goniometer was used to measure the contact angle of liquid drops formed on the surface of the flax fabric samples. For the hydrophobicity assessment, water was used as the contact angle measuring liquid (WCA). For the oleophobicity, diiodomethane was used (DCA). After adjustment of the deposition level, a drop of 9 μL of water or 1.5 μL of diiodomethane was placed on the surface of the treated fabrics. The baseline used to measure the contact angle was determined for each analysis by the KRÜSS ADVANCE software. For each sample, five measurements were made in order to ensure reproducibility.

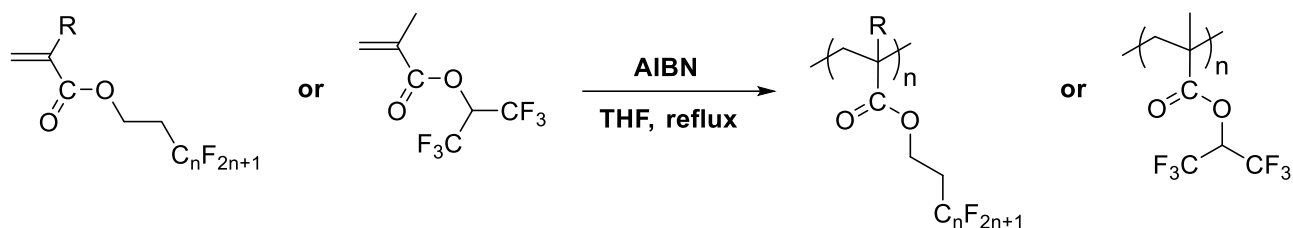
4.5 Sliding angle measurements

Measurements of sliding angles of hydrophobic fabrics were carried out using a set up realized in our laboratory. The sample was placed on a plane substrate and then a drop of deionized water of 30 μL was put on the grafted fabrics treated with the four fluorinated monomers: M4, M6, AC6 and M8. The substrate was progressively inclined at angles from 0 to 90°; and the sliding angle corresponds to the angle for which the water drop slides directly off the fabric surface. For each sample, four measurements were performed.

5. Synthesis of fluorinated polymers via radical polymerization

To compare the hydro-oleophobic properties of flax fibers treated with the different fluorinated monomers and the corresponding pure P(M2), P(M4), P(M6), P(AC6) and P(M8) homopolymers were synthesized via radical polymerization. A 150 mL two-necked round bottom flask was filled with 50

mL of THF and placed under N₂ atmosphere (bubbling for 15 min). Then, 4.00 g of monomer (M2, M4, M6, AC6 or M8) and 0.04 g of AIBN were subsequently added under magnetic stirring. The reaction was kept under stirring at solvent reflux for 24 h and then cooled to room temperature (**Scheme III-1**). The resulting fluorinated polymer was precipitated from methanol. A white solid was obtained in the case of P(M2), P(M4), P(M6) and P(M8) while a transparent wax was produced for P(AC6).



R = CH₃ and n = 4, 6 or 8

or

R = H and n = 6

Scheme III-1 : Schematic representation of the syntheses of P(M2), P(M4), P(M6), P(AC6) and P(M8) homopolymers.

6. Preparation of fluorinated homopolymer films

1.50 g of fluoropolymer (P(M2), P(M4), P(M6), P(AC6) or P(M8)) were solubilized in 10 ml of 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (F113). The mixture was stirred until a homogeneous solution was obtained and was then poured into a flat substrate and dried at room temperature. Finally, contact angle measurements were performed on the obtained films according to the same procedure used for fabrics.

III. Results and discussion

1. Radiografting of fluorinated monomers

The pre-irradiation treatment of the flax fabrics was first performed by electron beam irradiation at different doses ranging from 5 to 100 kGy. The second was to bring the generated radicals into contact with the fluorinated monomer to initiate the polymerization (**Fig. III-2**). Then, the grafted flax fabrics were characterized by complementary techniques to ensure the presence of fluoropolymers onto the flax.

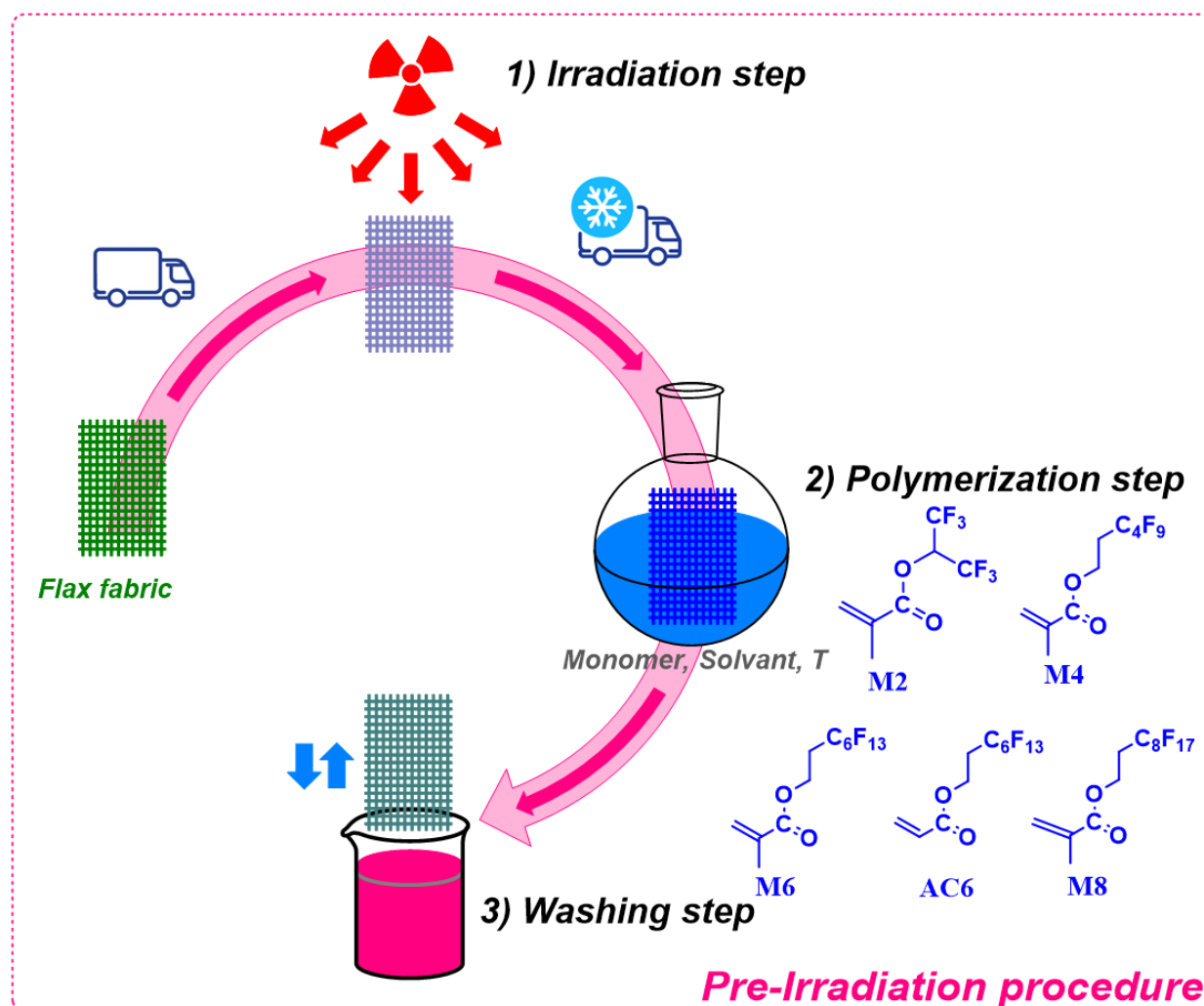


Fig. III-2 : General process used for the modification of flax fabrics through a pre-irradiation step followed by the polymerization of fluorinated (meth)acrylate monomers.

1.1 FTIR analysis

The chemical composition of flax fabrics, irradiated at 100 kGy and treated with solution of 10 wt% of M8 in methanol at solvent reflux for 24 hours, was monitored by infrared spectroscopy and compared with three samples: P(M8) homopolymer, pristine flax fibers and unirradiated fibers treated with M8 in the same grafting conditions (**Fig. III-3**). After the grafting procedure onto irradiated flax fabrics, the FTIR spectrum exhibits the presence of new signals at 1735, 1200 and 1146 cm^{-1} , characteristic of C=O, C-F and C-O-C groups of M8 units of the grafted polymer chains, respectively [199], [213], [214]. Two bands appear also at 655 and 703 cm^{-1} resulting from a combination of rocking and wagging vibrations of the CF_2 groups, respectively [189], [215]. These bands are also present in the P(M8) spectrum but do not appear for the pristine fabric and the non-irradiated sample treated with M8. First, the absence of the signal at 1650 cm^{-1} characteristic of the (meth)acrylate function is a good

evidence that the monomer has reacted. Second, the results prove the efficiency of the grafting procedure with M8 and that irradiation is necessary to initiate the monomer polymerization. The absence of characteristic bands of M8 after the grafting procedure for the non-irradiated flax evidences that the washing with MEK after the functionalization reaction is sufficient to remove the unreacted monomer.

The FTIR analysis also confirms the grafting of the other fluorinated monomers on the irradiated fabrics achieved in different reaction conditions (**Fig. S1**). Indeed, the grafting is successful with M2, M4, M6, AC6 and M8 monomers at various irradiation doses and for different reaction times.

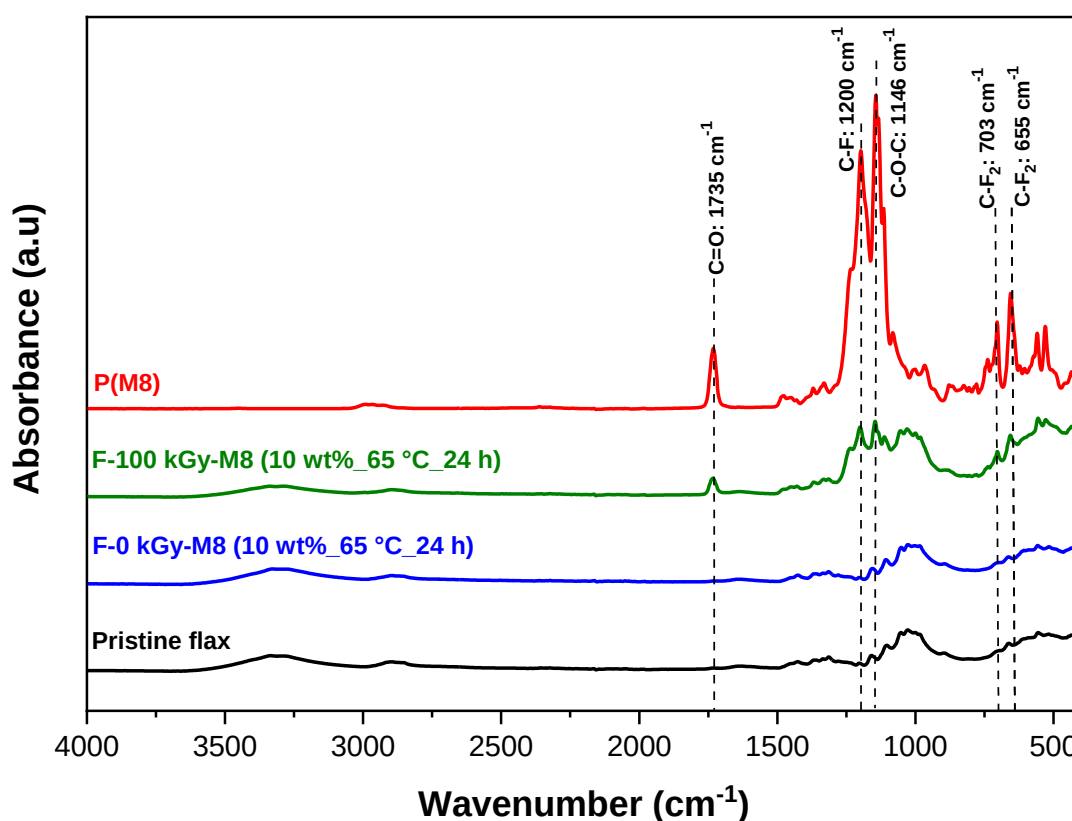


Fig. III-3 : FTIR spectra of pristine flax fabric, non-irradiated, and irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with M8/MeOH solution (10 wt%_65°C_24h) and P(M8) homopolymer.

1.2 Fluorine content measurements

In order to determine the fluorine rate of the grafted fabrics, a series of pre-irradiated flax fabrics at 100 kGy treated with M8 for different times ($t = 30$ min, 2 h, 6 h, 18 h and 24 h), was analyzed by calcination followed by ion chromatography. The same samples were also characterized by infrared spectroscopy for comparison (**Fig. S2**). A correlation between the fluorine rate assessed by ion

chromatography and the FTIR results was suggested. Indeed, for the different fluorine concentrations, the measurement of the intensity ratio between the band of the carbonyl group (1735 cm^{-1} - characteristic of fluorinated polymer) and the OH band (3340 cm^{-1} - as a reference) noted $I_{C=O}/I_{OH}$, enabled to obtain a calibration curve considering that the samples were dried at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h to avoid any moisture. The use of this calibration allows to quantify the total fluorine content of treated fabrics using directly FTIR analysis. These values allowed to establish a calibration curve with a high correlation coefficient ($R^2 = 0.97$) as shown in **Fig. S3a**. In order to verify that moisture did not influence the intensity of the OH band used as reference, the pristine flax, unirradiated and irradiated fabrics treated with fluorinated monomers were oven dried at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h and then put in a desiccator for 4 days. The $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio was checked before and after drying the samples. **Fig. S3b** shows that functionalized fabrics do not absorb moisture due to the presence of the grafted fluorinated polymer chains and that the intensity ratio remains constant. On the other hand, for unmodified fibers which do not contain any fluorine (pristine flax and F-0 kGy-M8 samples), the intensity ratio $I_{C=O}/I_{OH}$ decreases after drying the fabrics due to the removal of water molecules. Indeed, the intensity of the OH band used as reference also depends on the quantity of absorbed water which can evolve with the grafting of fluorinated polymer chains. In conclusion, the OH band can be used as a reference for normalization of FTIR spectra but it is necessary to dry the samples to eliminate adsorbed water before proceeding to the determination of the fluorine content.

The fluorine content (FC) of modified flax was calculated according to the calibration curve presented in **Fig. S3a** which links the fluorine content to the $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio as follows:

$$\text{FC (wt\%)} = \left(4.1453 \times \frac{I_{C=O}}{I_{OH}} \right) \quad \text{Equation (1)}$$

Then, the fluorine content was converted into grafted monomer concentration by calculation according to equation 2, as illustrated in **Table III-3**.

$$\text{Grafted monomer concentration (mol/g)} = \frac{\text{FC (wt\%)}}{\text{Monomer fluorine content (wt\%)} \times \text{Monomer molar mass (g/mol)}} \quad \text{Equation (2)}$$

2. Effect of reaction parameters on grafting efficiency

Different parameters impacting the grafting efficiency of fluorinated monomers such as the irradiation dose and the polymerization time have been studied.

2.1 Total absorbed dose

Table III-3 summarizes the monomer and the fluorine contents (FC) calculated using FTIR analyses, for the different samples prepared with various grafting conditions (monomer concentration, reaction time, absorbed doses and washing solvent).

The first observation was that generally the FC of treated flax fibers increases with the fluoroalkyl chain length of the used monomer. However, as illustrated in **Fig. III-4**, the treatment with M2 and M4 results in identical values of grafted monomer concentrations of about 0.06×10^{-4} mol/g for a low irradiation dose of 5 kGy. At the same dose, 0.09×10^{-4} , 0.16×10^{-4} and 0.42×10^{-4} mol/g were obtained for M6, AC6 and M8, respectively. An increase of the irradiation dose allows to increase the grafting efficiency for the different fluorinated monomers. Indeed, for an irradiation dose of 100 kGy, the molar concentration increased up to 0.12×10^{-5} mol/g for M2 and 0.13×10^{-4} mol/g for M4. When AC6 and M8 were used, 0.44×10^{-4} and 2.49×10^{-4} mol/g were achieved, respectively.

It was also observed that the fluorinated acrylate, AC6, is better grafted than its methacrylic homologue M6 for all irradiation doses tested, except for 10 kGy. This difference of efficiency is greater for high doses of irradiation. The monomer concentrations are about 0.06×10^{-4} and 0.44×10^{-4} mol/g for M6 and AC6, respectively when fabrics were irradiated at 100 kGy. This difference is due to the well-known higher reactivity of acrylates compared to that of methacrylic monomers [125], [187].

Table III-3 shows the effect of the absorbed dose on the FC for the treated flax fabrics with the different fluorinated monomers. It was found that the variation of the FC with the applied irradiation dose is not the same for the five fluorinated monomers. For the fabrics treated with M8, the FC increases from 1.35 wt% for a dose of 5 kGy to a maximum of 8.05 wt% for a dose of 100 kGy. The increase of grafting rate with dose can be explained by the fact that more radicals are formed when irradiation dose is increased. These radicals preserved until contact with monomers or transformed as peroxide groups during the storage can then initiate the polymerization of the fluorinated monomers. When other monomers than M8 were used for grafting, the FC increased with the irradiation dose to reach maximum levels of 0.14, 0.22 and 1.09 wt% for fabrics irradiated at 100 kGy and treated with M2, M4 and AC6, respectively. These results are in good agreement with those obtained by Sharif et al. [121] who observed that the degree of grafting by pre-irradiation of glycidyl methacrylate (GMA) onto delignified kenaf fibers increased with the absorbed dose. Madrid et al. [122] also reported that the degree of grafting of GMA onto water hyacinth increased with the irradiation dose. A similar trend

was also noted by Moawia et al. [120] who grafted GMA onto flax fibers using a pre-irradiation emulsion method.

For M6, the evolution of the grafting is not uniform with the increasing dose (**Fig. III-4**). The FC first increases to reach a maximum value at 10 kGy (0.42 wt%) and then decreases to reach a minimum at 100 kGy (0.14 wt%) (**Table III-3**). This variation is probably due to measurement uncertainty caused by the low FCs obtained in the case of M6 compared to AC6.

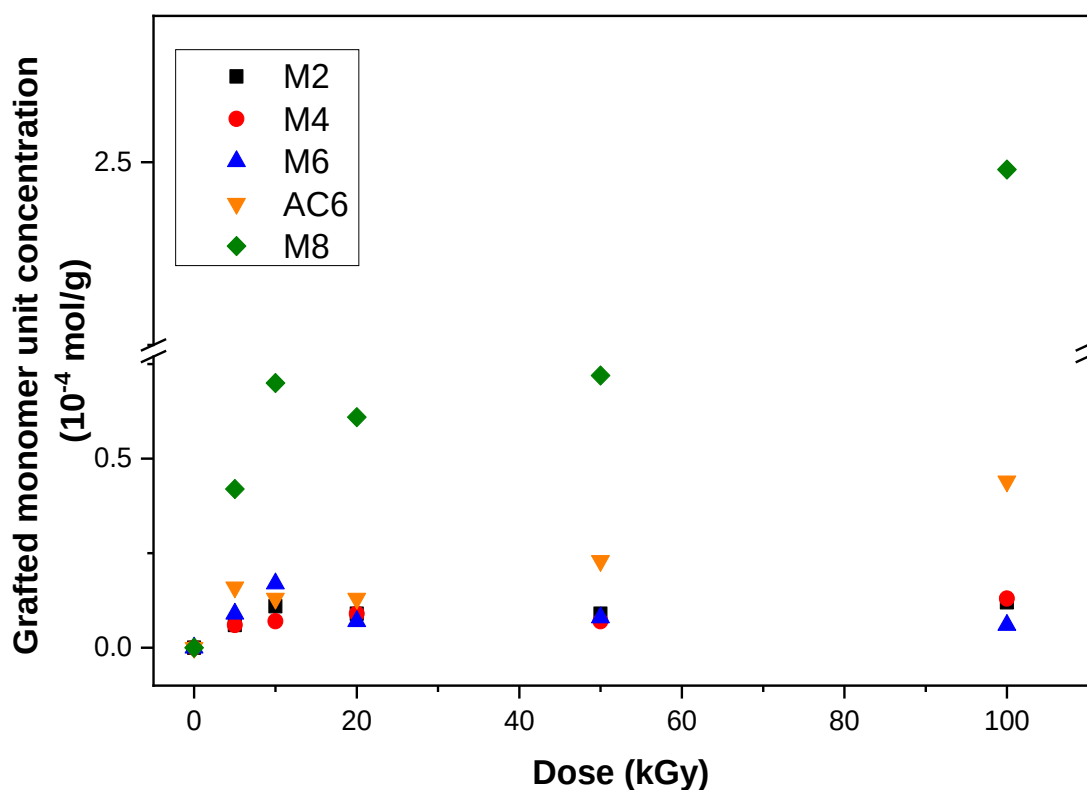


Fig. III-4 : Evolution of the different monomer contents grafted onto irradiated flax fabrics at different doses.

Table III-3 : Fluorine and monomer contents, water and diiodomethane contact angles and sliding angles for different modified flax fabrics obtained according to the nature of the fluorinated monomer, the irradiation dose and reaction time.

Monomer	Reaction time (min)	Dose (kGy)	Washing solvent	Fluorine content (wt%) ^a	Monomer concentration (10 ⁻⁴ mol/g) ^b	Water CA (°)	CH ₂ I ₂ CA (°)	Sliding angle (°)
Pristine flax	-	0	-	0	0	47	0	-
M2	1440	5	MEK (RT)	0.07	0.06	80 ± 4	-	-
		10		0.12	0.11	83 ± 5	-	-
		20		0.10	0.09	86 ± 5	-	-
		50		0.10	0.09	79 ± 6	-	-
		100		0.14	0.12	77 ± 5	-	-
M4	1440	5	MEK (RT)	0.10	0.06	139 ± 2	120 ± 4	46.5 ± 2.9
		10		0.11	0.07	139 ± 3	128 ± 3	44.5 ± 4.4
		20		0.15	0.09	138 ± 1	132 ± 2	43.5 ± 4.7
		50		0.12	0.07	134 ± 3	130 ± 1	51.3 ± 5.4
		100		0.22	0.13	130 ± 2	125 ± 5	90.0 ± 0.0
M6	1440	5	MEK (60 °C)	0.21	0.09	125 ± 3	117 ± 1	86.8 ± 4.7
		10		0.42	0.17	132 ± 2	125 ± 5	65.3 ± 6.3
		20		0.18	0.07	135 ± 2	130 ± 5	68.3 ± 7.4
		50		0.19	0.08	136 ± 3	127 ± 3	49.0 ± 7.9
		100		0.14	0.06	137 ± 3	130 ± 3	50.5 ± 3.1
AC6	1440	5	MEK (60 °C)	0.39	0.16	145 ± 1	130 ± 4	37.0 ± 3.5
		10		0.33	0.13	149 ± 2	128 ± 3	34.0 ± 7.4
		20		0.31	0.13	145 ± 4	128 ± 2	38.0 ± 1.6
		50		0.58	0.23	143 ± 2	132 ± 2	25.5 ± 3.9
		100		1.09	0.44	147 ± 3	134 ± 3	28.0 ± 3.7
M8	1440	5	MEK (60 °C)	1.35	0.42	145 ± 3	135 ± 2	10.0 ± 0.8
		10		2.26	0.70	148 ± 1	135 ± 2	9.3 ± 0.5
		20		1.97	0.61	150 ± 2	133 ± 3	9.5 ± 1.3
		50		2.33	0.72	150 ± 2	138 ± 1	10.8 ± 1.0
		100		8.05	2.49	150 ± 1	136 ± 2	9.8 ± 1.3
M8	30	100	MEK (60 °C)	0.50	0.15	-	-	-
	60			0.37	0.11	143 ± 3	128 ± 2	40.8 ± 1.9
	120			0.43	0.13	-	-	-
	240			0.77	0.24	150 ± 3	133 ± 1	14.3 ± 3.2
	360			3.37	1.04	-	-	-
	1080			9.85	3.05	-	-	-
	1440			13.78	4.27	-	-	-

^a FC calculated according to equation (1)

^b Monomer concentration in modified flax calculated according to equation (2)

As indicated in **Table III-3**, two different fluorine contents of 8.05 and 13.78 wt% were obtained under identical grafting conditions for flax fabric irradiated at 100 kGy and treated with 10 wt% of M8 for 24 h. This difference is due to the protocol of the grafting kinetics of M8. Indeed, the higher quantity grafted for the sample at 24 hour-reaction for studying the grafting kinetics of M8 may be due to the increase over time of the monomer/fabric ratio. The amount of monomer relative to that of the fabric increases with time due to the collection of samples over time. Thus, for 24 hour-treatment, the grafted FC obtained for the kinetics is higher compared to that of the sample for which the monomer/fabric ratio remained constant during all the treatment (FC of 13.78 and 8.05 wt%, respectively).

2.2 Kinetics of pre-irradiation grafting

The effect of reaction time ($t = 30 \text{ min}$, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h and 24 h) on the FC grafted onto irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with M8 was studied. **Fig. III-5** shows that the fluorine content increased slightly from 0.50 to 0.77 wt% in a first step from 30 min to 4 h of reaction. Then, in a second step, a fast increase was observed to reach a fluorine rate of 13.78 wt% after 24 h. The slow evolution of the fluorine content at the beginning of the reaction (from 30 min to 4 h) is probably due to the polymerization mechanism with M8 in methanol which is supposed to be dispersion polymerization (as discussed below). This kind of polymerization generally shows a lower monomer conversion rate in the first stages of the process before a more pronounced acceleration of the reaction (**Fig. S5**).

Huo et al. [216] reported the same evolution for the dispersion polymerization of 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (FBEMA) in ethanol at 70 °C. The results indicated two distinct regimes: the polymerization rate was relatively slow during the first 3 hours (pre-nucleation), while a rapid increase in the polymerization rate was observed in the following 8 hours (post-nucleation). A monomer conversion of 90 % was reached after 11 h-reaction.

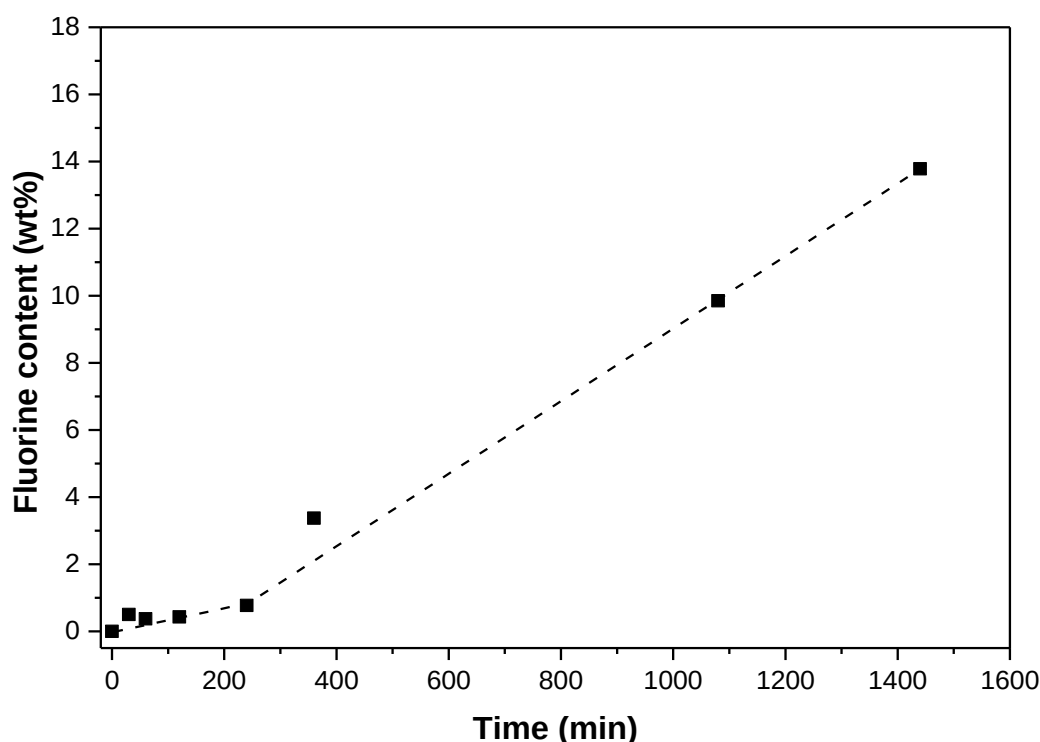


Fig. III-5 : Kinetics of grafting of M8 onto flax fabrics irradiated at 100 kGy.

3. Study of the localization of grafted fluoropolymers in treated fabrics by Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX)

SEM-EDX analyses (**Fig. III-6**) enabled to evaluate the chemical composition of the modified fabrics and to assess the distribution of chemical elements in the cross-section of the elementary fibers of flax.

Fluorine mapping of transversal sections of flax fibers modified under the same operating conditions with the different fluorinated monomers shows that the fluorine element is located differently depending on the monomer used. For fibers irradiated at 100 kGy and treated with monomers M2 or M4 (fluorine contents of 0.14 and 0.22 wt%, respectively), the fluorine element is homogeneously located on the surface and in the bulk of the elementary fibers (**Fig. III-6d** and **f**). For identical treatment with M6, AC6 or M8 (fluorine content of 0.14, 1.09 and 13.78 wt%, respectively), fluorine is more present on the surface than in the bulk of the elementary fibers with a marked difference for M8 (**Fig. III-6h, j** and **l**). This difference of distribution for these various monomers seems to depend on the length of the perfluorinated group. The bigger the fluorinated group, the more difficult the monomer penetrates into the bulk of the elementary fibers.

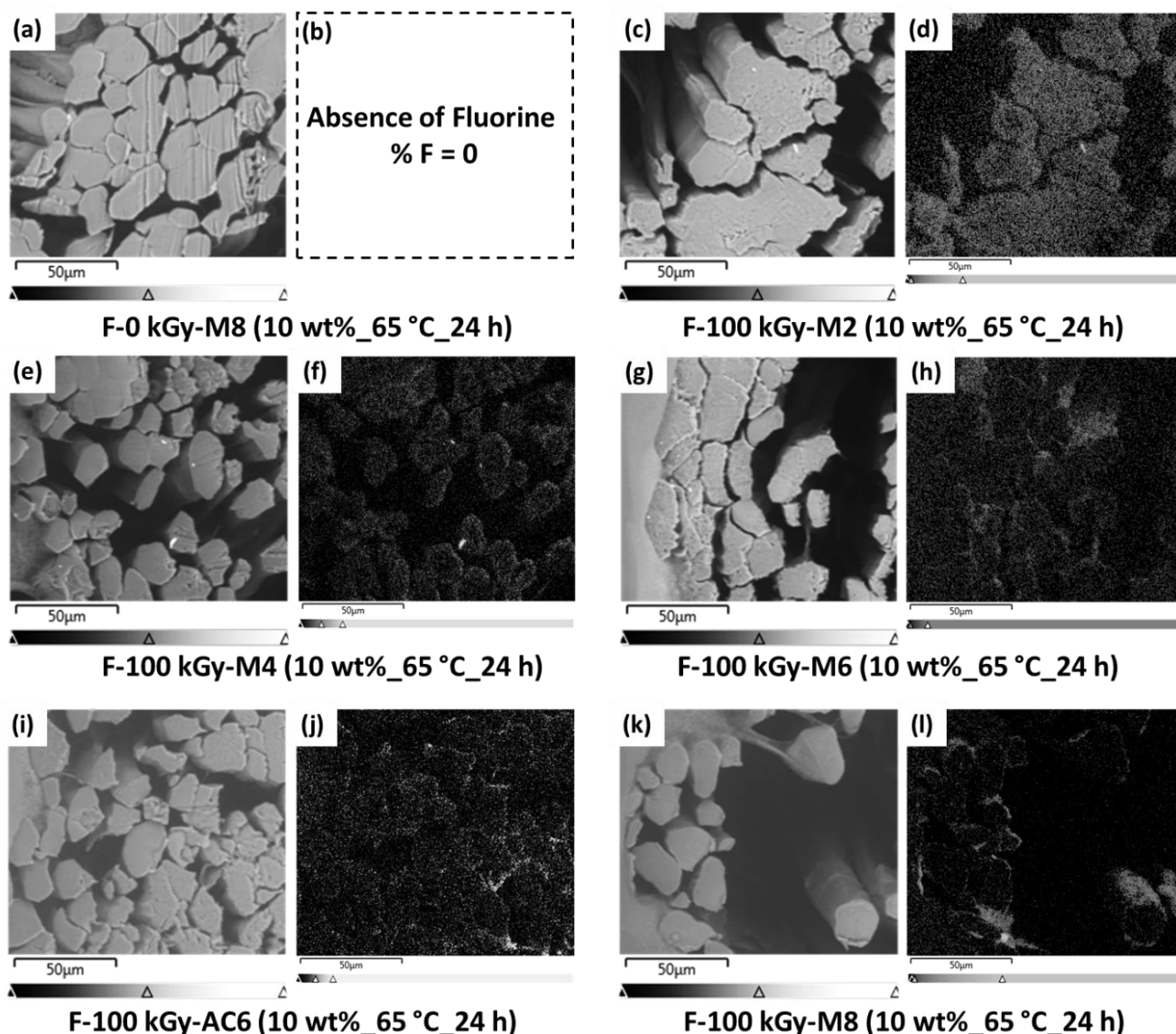


Fig. III-6 : SEM images of (a) unirradiated flax fibers treated with M8 and (c), (e), (g), (i), (k) irradiated flax fibers at 100 kGy and treated with M2, M4, M6, AC6 and M8, respectively. (b), (d), (f), (h), (j) and (l) are the corresponding EDX fluorine mappings.

In order to explain the maximum fluorine content obtained in the case of M8 grafting ($F = 13.78$ wt%), longitudinal observations of unirradiated and M8 treated flax fibers and those irradiated at 100 kGy and treated with the different fluorinated monomers (M4, M6, AC6 and M8) were also performed by SEM (**Fig. III-7**).

The pictures indicate a smooth surface for unirradiated and M8 treated fibers (**Fig. III-7a**). Moreover, a homogeneous fluorinated coating on the surface of the elementary fibers in the case of treatment with M4, M6 and AC6 (**Fig. III-7b, c and d**) was noted. However, a different microstructure was observed after the radio-grafting using M8. Grafted flax fibers show the presence of spherical particles

on the surface of the elemental fibers with diameters ranging from 0.6 to 6.0 μm (**Fig. III-7e**). These spheres are attributed to the polymerization of the fluorinated methacrylate. The lower solubility of M8 monomer in methanol compared to other monomers, and the insolubility of P(M8) in this solvent could explain the formation of these spherical particles during the polymerization step. Indeed, the generation of this kind of particles is generally obtained with a procedure of dispersion polymerization [216], [217]. The formation of similar spherical particles was reported by Yoshida [217] after dispersion polymerization in methanol of two perfluoroalkyl methacrylate monomers: 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFMA) and 2- (perfluorooctyl)ethyl methacrylate (POMA). Spherical particles with average diameter of 4.12 μm and 679 nm were produced in the case of PTFMA and PPOMA, respectively.

SEM-EDX mapping confirms that the spheres formed at the surface of the elementary fibers contain fluorine and are therefore made of P(M8) (**Fig. S4**). It has been observed that the concentration and the size of these spheres depend on the polymerization time (**Fig. S5**) Indeed, for 1 h and 4 h of reaction, the size and the number of the spheres are less important than after 24 h at 100 kGy . SEM images indicate that after 1 h-polymerization, 300-600 nm spheres were formed, and their size increased with polymerization time to 0.6-6.0 μm after 24 h of reaction. The same results were noted by Huo et al. [216] for the dispersion polymerization of 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (FBEMA). These authors reported that the size of the aggregates increased with the polymerization time and that after 3 h-reaction, particles of 15 nm were produced. Then, after 11 h, the size increased to around 217 nm.

The other fluorinated polymers [P(M2), P(M4), P(M6) and P(AC6)] are also not soluble in methanol, but spherical particles as noted in the above case were not observed, probably due to the shorter length of the perfluorinated group for these monomers or their lower polymerization rate.

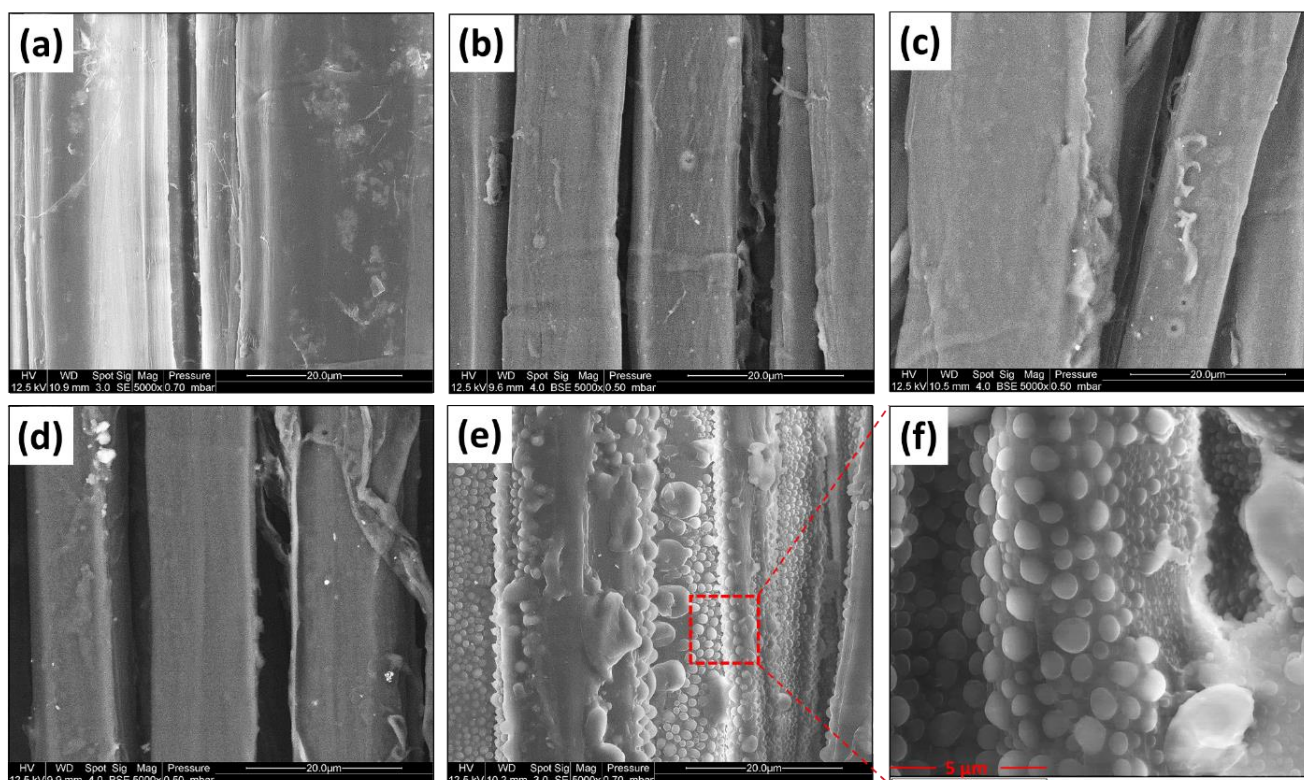


Fig. III-7 : Representative SEM images of (a) unirradiated and treated flax with M8 and irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with (b) M4, (c) M6, (d) AC6 and (e)(f) M8 for 24 h in MeOH ($\times 5000$).

4. Hydro-oleophobic properties of modified flax fabrics

Surface wettability of the treated flax fabrics was examined by measurement of water (WCA) and diiodomethane (DCA) contact angles, as reported in **Table III-3**. The non-grafted flax fabric (WCA = 47° and DCA = 0°) was tested for comparison.

As reported, the hydrophobic and oleophobic properties of the different treated fabrics depend on the FC and the fluorinated chain length. The fabrics treated with M2 are oleophilic as the diiodomethane droplets deposited on the surface are rapidly absorbed (after less than 1 min) even for the highest FC obtained with such a monomer (0.14 wt%). Compared to untreated fabrics, the water contact angle of flax treated with M2 increases from 47° to 80° (**Fig. S6**). In contrast, all samples modified with M4, M6, AC6 and M8 exhibit high WCA and DCA values and therefore satisfactory hydrophobicity and oleophobicity (**Table III-3**). The M4 treated fabrics are hydro- and oleophobic even for a FC as low as 0.10 wt% (**Fig. S7**). The WCA and DCA are almost constant with increasing FC (keep in mind that these FCs are very low and probably lower than the measurement uncertainties). For a FC of 0.10 wt% obtained for the grafting of M4 on flax fibers irradiated at 5 kGy, WCA and DCA were 139° and 120° ,

respectively. For the highest FC of 0.22 wt% obtained from fibers irradiated at 100 kGy, similar WCA and DCA of 130° and 125° were noted, respectively.

For fabrics modified with M6 (**Fig. S8**) and AC6 (**Fig. S9**), higher CA values were obtained with the acrylic monomer in comparison with the methacrylate one because of its higher reactivity and hence grafting efficiency [125]. For similar FCs of 0.42 and 0.39 wt% for fabrics treated with M6 and AC6, respectively, WCA of 132° and 145° and DCA of 125° and 130° were achieved. These results suggest that for a similar fluorine concentration, the acrylic monomer is somewhat more efficient. Moreover, its higher reactivity allows a higher grafting rate to be achieved, such as a maximum FC of 1.09 wt% with WCA and DCA values of 147° and 134°, respectively.

Interestingly, super-hydrophobic and oleophobic properties were noted with M8 grafting at irradiation doses of 20 kGy (FC = 1.97 wt%), 50 kGy (FC = 2.33 wt%) and at 100 kGy (FC = 8.05 wt%) for 24 h-reaction (**Fig. S10**) and at 100 kGy (F = 0.77 wt%) after 4 h-polymerization (**Table III-3**).

The evolutions of WCA (**Fig. III-8a**) and DCA (**Fig. III-8b**) versus the FC of flax fabrics treated with M8 were studied. It can be observed that for a low FC of 0.37 wt% obtained for 1 h-reaction (at 100 kGy), WCA and DCA of 143° and 128° were achieved, respectively. After 4 h-reaction and at a FC of 0.77 wt%, the grafted flax exhibited WCA and DCA of 150° and 133°, respectively. These values remain stable despite the increase of FCs, for which the spheres were observed at the surface of elementary fibers. In other words, the hydro(oleo)phobic character, as measured by static contact angle, does not seem to change significantly due to the change of the structure of the fluorinated coating and so to the formation of this particular morphology.

The same evolutions of WCA and DCA values for the different monomers studied as a function of the FC are observed in **Fig. III-8c** and **d**, respectively. It is noted that the WCA and DCA values increased with the FC whatever the irradiation dose and the reaction time. As expected, the WCA seems to also increase with the length of the fluorinated group of the monomer according to the following order: M2 < M4 ~ M6 < AC6 < M8 (**Fig. S11**) but the difference is less significant for DCA, and M4, M6 and AC6 seem to be equivalent. In the present study, hydro- and oleophobic flax fabrics were produced with M4, M6, AC6 and M8 regardless of the irradiation dose applied and the grafting reaction time with a FC starting from 0.10 wt% to a maximum of about 13.78 wt%.

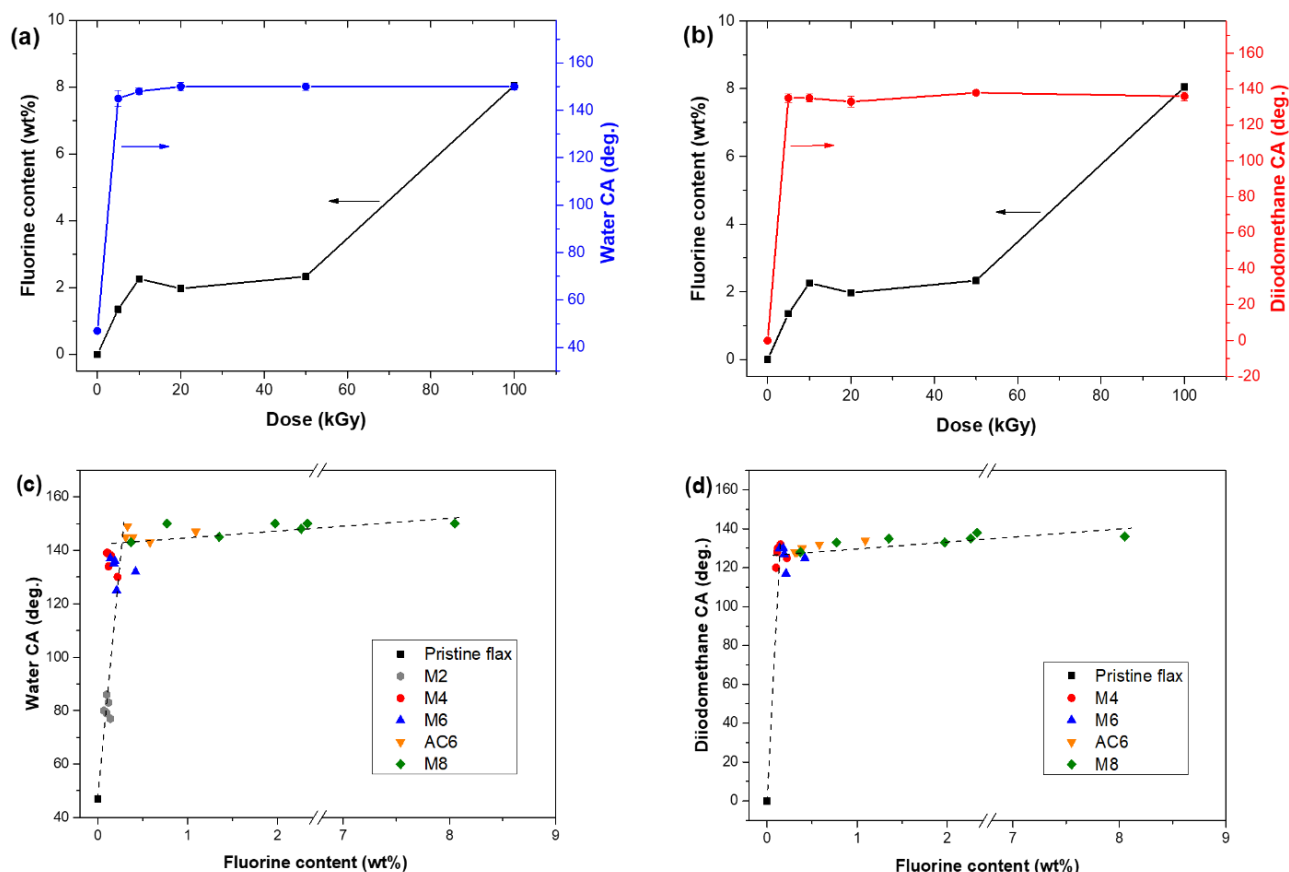


Fig. III-8 : Evolutions of (a) water and (b) diiodomethane contact angles, and fluorine content of M8 treated fabrics (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose. Evolutions of (c) water and (d) diiodomethane contact angles versus the grafted fluorine content (dotted lines are guidelines for eyes).

5. Water repellency property of modified flax fabrics

To study the water repellency of the different modified samples, sliding angles were determined and listed in **Table III-3**.

Fig. III-9a indicates for functionalized fabrics that the sliding angle decreases rapidly from 90° to 30° with the increase of the grafted FC ranging from 0.1 to 0.4 wt% followed by a slower decrease from 30° to 9° for FC from 0.5 to 8.0 wt%. Furthermore, the evolution of the sliding angle (SA) versus the water contact angle is displayed in **Fig. III-9b**. These results suggest that the SA and the WCA are roughly correlated, with a linear decrease of the sliding angle when the water contact angle increases and thus when the FC increases. For M8 treated fabrics with WCA values ranging from 145 to 150°, a low SA less than 14° was observed and water repellency properties were attained [151], [152]. Also, SA values smaller than 10°, with a possible self-cleaning property for the treated surfaces are obtained

for the fabrics treated with M8 [152], [153]. In the case of AC6, the SA ranges from 40 to 20° while for its equivalent methacrylic M6 and M4 monomers, the angles are higher than 40°. This is mainly due to the greater reactivity of the acrylate monomer, resulting in higher FC.

Furthermore, for low FC of 0.37 wt% and no visible fluorinated polymer spheres on the surface of the fibers irradiated at 100 kGy and treated with M8 for 1 h, a SA of 41° was achieved (**Fig. S5**). Then, for a FC of 0.77 wt% and for a reaction time of 4 h, the spheres are still not visible but the SA that reaches 14° is much smaller than that from FC of 0.37 wt%. The grafted FC is the main factor controlling the wettability and water repellency of the fibers. When the spheres are well-visible at the elementary fibers surface with FC value equal or higher than 1.3 wt%, a slight improvement of water repellency is achieved and SAs lower than 10° are obtained. This has been assigned to the particular microstructure of these M8-treated fibers (i.e. to the presence of micro-spheres), but the gain is relatively limited (only few degrees less in presence of these microspheres). By comparing fibers treated with AC6 and M8 it can be observed that the length of the fluorinated group affects the sliding angle as for samples F-100 kGy-AC6 (10 wt%_65°C_24 h) and F-100 kGy-M8 (10 wt%_65°C_4 h). Indeed, a larger SA for AC6 than for M8 was achieved (28° and 14.3°, respectively) despite a higher fluorine content for AC6 treatment (1.09 and 0.77 wt%, respectively). This demonstrates that the length of the perfluoroalkyl chain also enhances water repellency of the treated fabrics.

Therefore, a high FC coupled to longer perfluoroalkyl chain are the two main parameters to achieve the best hydro-oleophobic performances. These results explain that M8 compared to other methacrylic and acrylic monomers allows to reach excellent water-repellent properties.

The water repellency mechanism was reported by Honda et al. [190], [196]. These authors proved that poly(perfluoroacrylate)s (PFA- C_y) (with C_yF_{2y+1} group) with $y \geq 8$ induced a high dynamic water repellency due to the low mobility of molecular chains and to the crystallization of the fluorinated groups forming ordered structures on the surface. For PFA- C_y with $y = 1, 2, 4$ and 6 , lower contact angles were observed. The mechanism of water repellency of PFA- C_y was attributed to the presence of highly ordered perfluorinated chains with low surface mobility and exposure of the carbonyl groups.

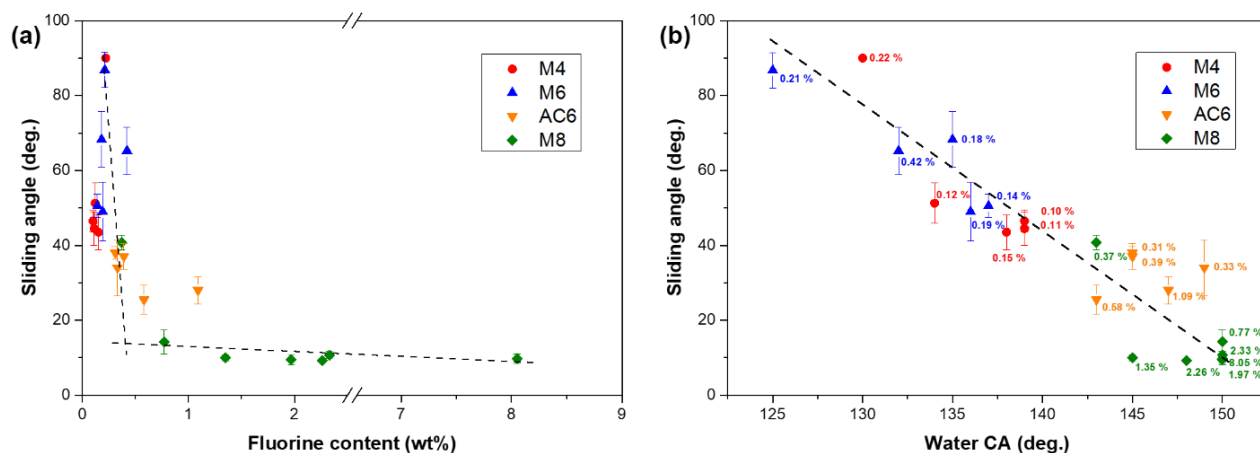


Fig. III-9 : (a) Effect of the grafted fluorine content on the sliding angle and (b) correlation between sliding and water contact angles (dotted lines are guidelines for eyes and the data correspond to the fluorine content).

6. Hydro-oleophobicity of pure fluorinated polymers

It was worth comparing the surface properties of such above flax grafted with fluoro(meth)acrylates monomers with those of the corresponding pure polymers.

The surface properties of the pure fluoropolymer films, synthesized by radical polymerization of M2, M4, M6, AC6 and M8 monomers were examined by water and diiodomethane contact angles measurements as shown in **Table III-4**. The obtained values in this work are close to those reported by Honda et al. [196]. A comparison of the drop morphologies obtained with water and diiodomethane for P(M4) as film or as grafting agent for flax fabric is presented in **Fig. III-10**. Water and diiodomethane contact angles for P(M4) film of 118° (**Fig. III-10a**) and 103° (**Fig. III-10b**) were obtained, respectively, while higher contact angles were measured for P(M4) grafted fabric even for low FC. As for example, WCA of 139° (**Fig. III-10c**) and DCA of 120° (**Fig. III-10d**) were observed for a sample containing 0.10 wt% of fluorine (flax irradiated at 5 kGy). Similarly, the WCA and DCA values of PM8 film are lower by 25° and 27°, respectively in comparison with PM8 grafted flax fabrics. For all monomers (except for M2 whose the grafting rate is too low) [125], the same tendency is observed: the contact angles are systematically higher for treated fabrics than for fluoropolymer films. These observations may be related to the roughness of the fabrics. Indeed, it seems that the roughness of flax fabric grafted with fluorinated chains allows to achieve higher CAs compared to flat films. Wenzel and Cassie-Baxter's models suggest that the CA increases regularly with the roughness factor and that a rough material has a higher surface area than a smooth one, which changes the contact angle

[152], [218], [219]. The presence of many small fibrils on the surface of fabrics may create a rough surface preventing from the wettability when they are coated with low surface energy molecules, even if these fibrils have diameters of several microns.

Table III-4 : Water and diiodomethane contact angle values for fluorinated polymer films.

Fluorinated polymers	WCA (°)	DCA (°)
P(M2)	108 ± 4	96 ± 1
P(M4)	118 ± 3	103 ± 2
P(M6)	120 ± 1	100 ± 4
P(AC6)	121 ± 3	99 ± 5
P(M8)	120 ± 2	108 ± 1

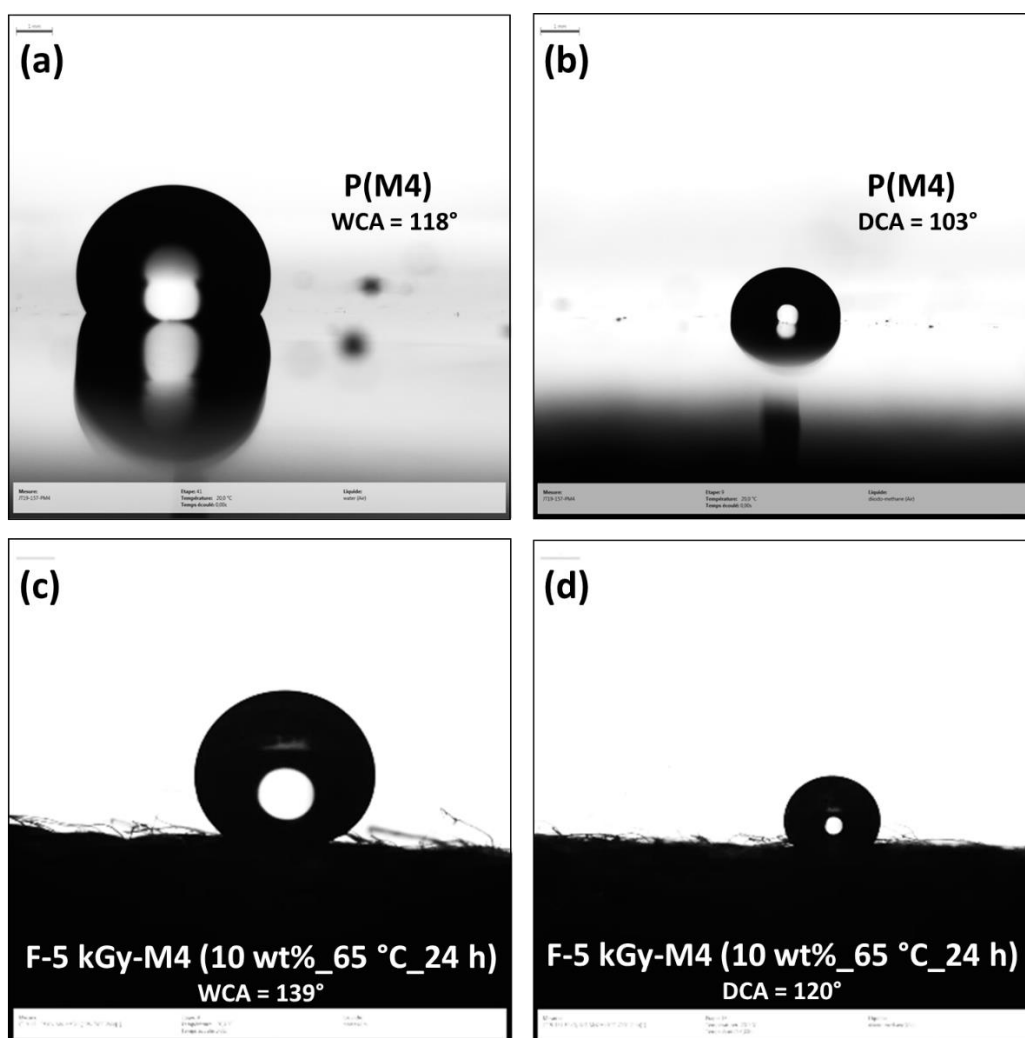


Fig. III-10 : Water and diiodomethane drop deposits on the surface of (a) (b) P(M4) film and on (c) (d) P(M4) grafted flax fabric irradiated at 5 kGy, respectively.

IV. Conclusion

1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate (M2), 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (M4), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (M6), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (AC6) and 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (M8) were successfully grafted onto flax fabric by pre-irradiation induced graft polymerization. The irradiation dose, the reaction time and the nature of the grafted monomer, more precisely the length of the perfluorinated group, and the acrylate or methacrylate functions, are the parameters that directly influence the efficiency and the localization of the grafting. The functionalization of the flax was confirmed by SEM images which highlight the presence of fluorine in different localizations into the elementary fibers depending on the monomer used. Grafting of P(M4), P(M6), P(AC6) and P(M8) onto flax fabrics induced a strong improvement of the hydro- and oleophobic properties even for low fluorine content of 0.10 wt%. The best results were obtained with M8, with the highest grafting rates and the formation of spherical particles of fluorinated polymer on the surface of the fibers. These high grafting rates allowed to obtain superhydrophobic fabrics (150°) endowed with water repellent characteristics with sliding angles lower than 10° , hence revealing self-cleaning abilities. Moreover, it was noted that the grafted fluorine content is the factor directly impacting the surface properties of the treated flax fabrics. The length of the perfluoroalkyl group (and maybe the presence of spherical particles on the surface of the fibers) improves also these properties specifically affecting the sliding angles and makes it possible to obtain water repellent fabrics.

V. Acknowledgements

This research was supported by the Occitanie Region (France). Romain Ravel and Jean-Claude Roux are acknowledged for their contributions to this work (contact angle measurements and SEM analyses, respectively).

Bilan du chapitre III

Nous avons étudié dans ce chapitre l'efficacité de radiogreffage de différents monomères fluorés sur des tissus de lin par méthode de pré-irradiation. Cette méthode a permis d'obtenir des tissus de lin à la fois hydrophobes et oléophobes pour un traitement avec des monomères de groupements fluoroalkyls C_nF_{2n+1} avec $n \geq 4$ avec des taux de fluor compris entre 0,10 à 13,78 %m. Les paramètres étudiés tels que la dose d'irradiation, le temps de réaction, la nature du monomère greffé, plus précisément la longueur du groupe perfluoré et la nature de la fonction polymérisable (acrylate ou méthacrylate) influencent directement l'efficacité du greffage et la localisation du polymère fluoré dans la section des fibres de lin traitées.

Des taux de greffage de fluor plus élevés ont été obtenus dans le cas des tissus traités avec le monomère ayant le groupe perfluoré le plus long ($n = 8$). Le greffage de ce monomère s'est accompagné de la formation de particules sphériques de polymère fluoré à la surface des fibres. Ces valeurs plus élevées en fluor pour le M8 ont permis de produire des tissus de lin superhydrophobes, possédant des caractéristiques déperlantes avec des angles de glissement inférieurs à 10° et donc des potentielles propriétés autonettoyantes. Il convient cependant de noter que l'utilisation de molécules à longue chaîne perfluorée ($n \geq 6$) peut potentiellement présenter des problèmes environnementaux ce qui explique l'interdiction ou la limitation de leur utilisation par différentes législations.

Dans cette étude il a été prouvé que la teneur en fluor greffé était le seul facteur qui influence directement les angles de contact avec l'eau et le diiodométhane et donc les propriétés d'hydro-oléophobie des tissus traités. Cependant, la longueur de la chaîne fluoroalkyl des monomères utilisés semble être un paramètre qui joue sur les angles de glissement et permet uniquement dans le cas du M8 d'obtenir des tissus déperlants. La rugosité des fibres de lin contribue également à améliorer le caractère hydro-oléophobe en comparaison avec les films de polymères fluorés correspondants qui présentent une surface lisse.

Le quatrième et le dernier chapitre de cette thèse s'est focalisé sur la combinaison des propriétés d'ignifugation et hydro(oléo)phobie pour les tissus de lin en se basant également sur la méthode de radiogreffage par pré-irradiation. L'objectif est donc de greffer simultanément les monomères phosphoré et fluorés en une seule étape sur le lin pré-irradié et d'examiner ensuite l'effet de la dose, de la longueur du groupement perfluoré et de la concentration en phosphore et en fluor des fibres traitées sur les propriétés finales des tissus.

Chapitre IV : Tissus de lin multifonctionnels : Ignifuges et hydro-oléophobes

Résumé

Le dernier chapitre de cette thèse s'articule sur la multifonctionnalisation en une étape de tissus de lin pour leur conférer des propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie par la méthode de greffage par pré-irradiation. Cette méthode consiste à introduire simultanément des groupes fonctionnels, phosphorés (MAPC1) et fluorés (M4, AC6 et M8) dans les fibres de lin afin d'améliorer leur réaction au feu et leurs propriétés de surface, respectivement.

Deux doses d'irradiation ont été utilisées dans cette étude, 20 et 100 kGy. Ces traitements ont été réalisés par bombardement électronique par la société Ionisos (Chaumesnil, France). Les tissus irradiés ont subi un traitement chimique par imprégnation dans une solution contenant le retardateur de flamme phosphoré MAPC1 et le monomère fluoré M4, AC6 ou M8 solubilisé dans du méthanol. Dans cette étude, trois rapports monomère fluoré/MAPC1 20/80, 50/50 et 80/20 ont été utilisés. Les réactions de greffage ont été menées à 65 °C pendant 24 h. Après greffage, les tissus traités ont été lavés au THF et à la MEK à température ambiante ou à 60 °C afin d'éliminer le monomère non réagi et les chaînes de polymères non greffées. Enfin, les tissus fonctionnalisés ont été séchés sous hotte aspirante et ensuite en étuve à 60 °C pour éliminer toute trace de solvant de lavage et d'humidité.

Les résultats des caractérisations des échantillons fonctionnalisés ont ensuite été présentés et discutés. La spectroscopie infrarouge a confirmé le succès du greffage des monomères fluorés et phosphorés sur les tissus de lin irradiés par l'apparition des bandes caractéristiques des unités monomères utilisés. Les images MEB des coupes longitudinales des fibres de lin ont montré une surface lisse pour les fibres non traitées alors qu'avec les mélanges M4/MAPC1 et AC6/MAPC1 (50/50), un dépôt homogène de polymère fluoré en surface des fibres a été observé. En revanche, un revêtement polymère présentant une certaine rugosité formée de particules sphériques partiellement fondues les unes dans les autres composés de poly(M8) a été observé à la surface des fibres élémentaires de lin dans le cas du mélange M8/MAPC1 (50/50). De plus, les images de cartographie MEB-EDX des éléments fluor et phosphore de la section transverse des fibres des tissus traités avec cette combinaison de monomères ont prouvé une distribution différente de ces éléments. En effet, le greffage combiné des monomères M8 et

MAPC1 (50/50) sur des tissus irradiés à 100 kGy a révélé que le fluor était présent uniquement à la surface des fibres élémentaires de lin avec un taux de 8.04 %m, tandis que le phosphore (en plus petite quantité, P = 0.77 %m) est présent à la fois au cœur et à la surface des fibres élémentaires. Cette localisation différenciée (régiosélectivité) est en accord avec les observations réalisées dans le cas du greffage séparé des deux monomères présentées dans le 2^{ème} et 3^{ème} chapitres de cette thèse. [188] Contrairement au mélange M8/MAPC1, la répartition des éléments fluor et phosphore après traitement des tissus irradiés à 100 kGy et traités avec les combinaisons AC6/MAPC1 (F = 0,72 ; P = 0,17 %m) et M4/MAPC1 (50/50) (F = 0,33 ; P = 0,26 %m) est identique et ces deux éléments sont présents de manière homogène au cœur et à la surface des fibres élémentaires.

Le greffage a permis d'améliorer significativement les propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie des tissus de lin. Le comportement au feu dépend exclusivement du taux de phosphore sans interférence du monomère fluoré. En revanche, la présence des unités du monomère phosphoré a un impact sur les propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie de certains tissus multifonctionnalisés.

En effet, les propriétés d'hydro- et d'oléophobie des tissus de lin traités avec les différentes proportions en monomères pour les mélanges M4/MAPC1, AC6/MAPC1 et M8/MAPC1 ont été évaluées par mesure des angles de contact avec l'eau (ACE) et le diiodométhane (ACD). Ces résultats ont été corrélés au taux de fluor greffé dans les fibres après traitement et lavage. Il a été prouvé que les propriétés de surface étaient contrôlées par la teneur en fluor mais également par le rapport entre le monomère fluoré et le monomère phosphoré dans le tissu traité. Ainsi, une irradiation à une dose de 20 kGy et un traitement avec une faible concentration en monomère fluoré (M4/MAPC1, AC6/MAPC1 ou M8/MAPC1 = 20/80) ont entraîné un comportement hydrophile et oléophile des tissus de lin en raison d'un faible taux de Fluor et d'un faible rapport F/P. De même, deux comportements différents ont été observés à des teneurs en fluor identiques de 0,26 et 0,27 % m pour des tissus irradiés à 20 kGy et traités avec un mélange M4/MAPC1 20/80 et 50/50, respectivement. Dans le premier cas, un comportement hydro-oléophile (0°) a été identifié avec une teneur en phosphore élevée de 0,45 %m, et dans le second cas, un comportement hydrophobe (124°) /oléophile (74°) a été obtenu avec une faible teneur en phosphore de 0,10 %m. Cela prouve que le phosphore peut affecter dans certains cas l'effet du monomère fluoré et donc les propriétés de surface des tissus traités.

Les résultats obtenus ont également prouvé que les valeurs des angles de contact augmentaient significativement avec la teneur en fluor greffé de 0,16 à 0,30 %m et au-delà d'un taux de fluor d'environ 0,30 %m jusqu'à un taux maximum de 8,04 %m. Les d'angles de contacts avec l'eau et le diiodométhane demeuraient stables aux environs de 150° et 130°, respectivement, quel que soit le

rapport F/P. Les mêmes résultats ont été observés dans le 3^{ème} chapitre avec des valeurs d'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane ayant atteint une valeur maximale et restant stables à partir d'un taux de fluor supérieur ou égal à 0,3 %m. [188] Ceci semble prouver que même en présence d'unités MAPC1, de bonnes propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie peuvent être obtenues pour les tissus fonctionnalisés si le taux de F est suffisant.

La déperlance des tissus traités a également été étudiée en mesurant les angles de glissement et il a été constaté que les valeurs d'angles de glissement diminuaient rapidement de 90° à 10° avec l'augmentation du taux de fluor de 0,2 à 2,0 %m, puis atteignaient un plateau pour les valeurs supérieures de 2 %m jusqu'à 10 %m. Les tissus traités avec les mélanges M4/MAPC1 présentaient un angle de glissement compris entre 90° et 40°, tandis que pour les mélanges AC6/MAPC1, l'angle de glissement le plus faible atteint était de 30°. Pour les mélanges M8/MAPC1, de valeurs d'angles de glissement faibles, inférieures à 13° ont été atteintes, ce qui correspond à des propriétés de déperlance satisfaisantes. Cette étude a permis de montrer que les valeurs des angles de glissement sont directement impactées par la teneur en fluor lorsque les tissus de lin sont traités avec les trois monomères fluorés associés au MAPC1.

L'inflammabilité des tissus de lin traités a été examinée par microcalorimétrie de combustion (PCFC) et par cône calorimètre, respectivement. L'analyse PCFC a montré après traitement que le pHRR, sa température et le THR diminuaient et le taux de résidu augmentait avec le taux de phosphore. Ces tendances sont cohérentes avec les travaux précédemment effectués au laboratoire [99], [162]. L'inflammabilité à grande échelle a été étudiée par cône calorimètre à une irradiance de 35 kW/m². Un temps d'ignition (TTI) de 28 s), un pHRR de 102 kW/m², un THR de 15.7 kJ/g et un taux de résidu nul ont été obtenus pour les tissus non traités. Pour les tissus irradiés à 100 kGy et traités avec le mélange M4/MAPC1 (50/50) (F = 0.49 %m ; P = 0,77 %m) pendant 24 h, le TTI diminue à 14 s et un résidu de 15 %m a été obtenue après traitement. Ces résultats (notamment ceux obtenus par PCFC) permettent en outre de confirmer que le comportement ignifuge dépend uniquement de la teneur en phosphore et n'est pas affecté par la présence des unités monomères fluorés.

Ce chapitre se compose d'un troisième article intitulé « One-step multifunctionalization of flax fabrics for simultaneous flame retardant and hydro-oleophobic properties using radiation induced graft polymerization » publié dans le journal « Polymers » en 2023. [220]

One-step functionalization of flax fabrics with simultaneous flame retardant and hydro(oleo)phobic properties by radiation induced graft polymerization

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Bruno Ameduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine

Abstract

This study concerns the one-step radiografting of flax fabrics with phosphonated and fluorinated polymer chains using (meth)acrylic monomers: dimethyl(methacryloxy)methyl phosphonate (MAPC1), 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (M4), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (AC6) and 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (M8). The multi-functionalization of flax fabrics using a preirradiation procedure at 20 and 100 kGy allowed to simultaneously provide them flame retardancy and hydro- and oleophobicity properties. The successful grafting of flax fibers was first confirmed by FTIR spectroscopy. The morphology of the treated fabrics, the regioselectivity of grafting and the distribution of the fluorine and phosphorus elements were assessed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The flame retardancy was evaluated using pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) and cone calorimetry. The hydro- and oleophobicity and water repellency of the treated fabrics was established by contact angles and sliding angle measurements, respectively. The grafting treatment of flax irradiated at 100 KGy, using M8 and MAPC1 monomers (50:50) for 24 hours, allowed to achieve fluorine and phosphorus contents of 8.04 wt% and 0.77 wt%, respectively. The modified fabrics displayed excellent hydro-oleophobic and flame retardant properties with water and diiodomethane contact angles of 151° and 131°, respectively, and a large decrease in peak of heat release rate (pHRR) compared to pristine flax (from 230 W/g to 53 W/g). Relevant results were also obtained for M4 and AC6 monomers in combination with MAPC1. For the flame retardancy feature, the presence of fluorinated groups did not disturb the effect of phosphorus.

Keywords: Flame retardancy; Flax fabrics; Fluorinated monomer; Hydrophobicity; Oleophobicity, Phosphonated monomer; Radiografting.

I. Introduction

In recent years, much attention has been focused on the use of various surface modification methods for the production of textiles with novel performances such as superhydrophobic, flame retardant, antibacterial, anti-ultraviolet properties and oil-water separation. [57], [99], [141], [191]–[193], [221] Therefore, the development of functional textiles concerns many researchers and flame retardancy, hydro- and oleophobicity and smart textiles are topics that attract much attention. Superhydrophobic surfaces were inspired by lotus leaves, with a water contact angle greater than 150° and an ultra-low sliding angle (less than 10°). Indeed, the surface of lotus leaves displays self-cleaning and anti-contamination properties due to the presence of micro- and nanostructures that increase the roughness and reduce the droplet adhesion. [143]–[145] In addition, for safety reasons, flame retardant fabrics are relevant by introducing phosphorus flame retardants. [8], [57], [99], [141]

Nowadays, synthetic fibers are the most used in the textile industry for various applications. However, it is interesting to use natural fibers due to their low ecological impact and their renewable character. [15], [16] Several methods have been applied to improve the properties of natural textiles, such as plasma treatment [209]–[211], sol-gel [154], [203], [212] and radiation induced graft polymerization. [157], [159], [160] Actually, that last technique was used to modify natural fibers could provide flame retardant (FR) [57], [99], [141] or hydro-oleophobic properties [157], [159], [160] by introducing macromolecules containing phosphorus or fluorinated groups, respectively. Phosphorus-containing molecules and macromolecules have widely been used in many applications with natural fibers because of their useful capacity to improve their flame retardancy. [7], [166], [222] Previous works have shown significant improvement of fire behavior of natural fabrics after modification by radiografting phosphonated monomers. [57], [99], [100], [141] Sonnier et al. [57] studied the grafting reactivities of dimethylvinyl phosphonate (MVP) and dimethyl(methacryloxy)methyl phosphonate (MAPC1) onto flax fibers by simultaneous radiografting. The grafted phosphorus content was evidenced depending on various parameters such as the applied irradiation dose and the FR monomer concentration. The grafting results indicated that for a monomer concentration of 10 wt% in the impregnation THF solution and an irradiation dose of 100 kGy, phosphorus contents of ca. 4 and 0.34 wt% were achieved for MVP and MAPC1, respectively. The authors showed that the flammability of the treated fabrics was mainly controlled by the grafted phosphorus content which promotes the formation of a stable char. Self-extinguishing fabrics were prepared with only 1.5 wt% of phosphorus. Hajj et al. [99] reported the reactivity under electron beam irradiation and the grafting efficiency on flax fibers of different phosphorus monomers: (acryloyloxy)methyl phosphonic acid, (methacryloyloxy)methyl phosphonic acid, MAPC1, allyl phosphonic acid, vinyl phosphonic acid and

MVP. It was observed that the increase of the absorbed dose and the monomer concentration in impregnation water solution resulted in higher phosphorus grafted contents. In addition, the methacrylic monomers showed a stronger grafting efficiency compared to the other studied monomers. Self-extinguishing fabrics were obtained when fabrics irradiated at 50 kGy were modified with MVP and MAPC1 at 10 wt% in water with a char yield between 17 and 24 wt%.

In a previous work, [162] the same group also grafted MAPC1 in water onto flax fibers irradiated at various doses from 5 to 100 kGy using pre-irradiation method. The irradiation dose, MAPC1 concentration, reaction time and temperature have a direct impact on the grafting efficiency and allow to obtain high phosphorus contents (a maximum of around 7 wt%) in comparison with the simultaneous method (about 2 wt%). The thermal stability and the flammability of the treated flax fibers were mainly controlled by the grafted phosphorus content. Moreover, irradiation of flax fibers at a low dose of 10 kGy and treatment with 10 wt% MAPC1 at 80 °C for 30 min (less degrading conditions) resulted in self-extinguishing fabrics with a phosphorus content of 1.4 wt% and a char content of about 19 wt%.

Fluoropolymers have also attracted the interest of the academic and industrial scientific communities because of their excellent properties, including high heat, UV and aging resistance, excellent solvent and chemical stability and low surface energy. [215], [223] Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) with alkyl chains containing six or more carbons (C_nF_{2n+1} with $n > 6$) have a strong hydrophobic and oleophobic character. [150], [151], [160], [203]–[207]. However, these low molar mass-substances are known to be bioaccumulative, persistent, toxic, water soluble and thus mobile and severe regulations aim at restricting them. [33-35] Due to new regulations limiting or prohibiting their use, new molecules or macromolecules with shorter fluoroalkyl groups (C_nF_{2n+1} with $n \leq 5$) must be used or fluorine-free solutions must be developed. Deng et al. [157] grafted a fluorinated acrylate monomer, 1H,1H,2H,2H-nonafluorohexyl-1-acrylate (F4), onto cotton fibers by simultaneous radiografting. The authors reported that the hydrophobicity of cotton-F4 depended on the degree of grafting (DG), which for values higher than 10 wt%, led to water contact angles above 150°. On the other hand, for cotton grafted-F4 with DG values lower than 10 wt%, the hydrophobicity of treated samples is unstable, and the water droplet rapidly spread out within 1 minute. A previous work describes the grafting in methanol of different fluorinated (meth)acrylic monomers such: 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate (M2), 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (M4), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (M6), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (AC6) and 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (M8) to improve the hydro- and oleophobicity of flax fabrics using the pre-irradiation method [188]. Grafting of P(M4), P(M6), P(AC6) and P(M8) onto flax fabrics showed

a highly hydrophobic and oleophobic characters even at a low fluorine content of 0.10 wt% and it was also evidenced that the grafted fluorine content is the only factor that controls both characteristics. Superhydrophobic (150°) fabrics were produced in the case of M8 with formation of spherical particles corresponding to P(M8) on the surface of the fibers. High fluorine levels between 0.4 and 13.8 wt% were achieved for this monomer compared to other fluorinated monomers.

Therefore, the combination of hydro-oleophobic and flame retardant properties by multifunctionalization of natural fibers using radiation induced graft polymerization is an innovative topic and to our knowledge, no article has been reported yet.

Hence, the objective of the present work deals with the development of a one-step procedure for the multi-grafting of flax using a preirradiation procedure. MAPC1 was combined with M4, AC6 or M8 fluorinated comonomers for the radiografting of flax fabrics irradiated at 20 and 100 kGy. The modified fabrics were then characterized to evaluate the grafting rate of the phosphonated and fluorinated comonomers. Finally, the hydro-and oleophobic properties, as well as the fire behavior of the modified fabrics were assessed.

II. Materials and methods

1. Materials

Flax fabrics (200 g/m²) were provided by Hexcel (France). Their chemical composition was determined by solvent extraction as 81 wt% of cellulose, 13 wt% of hemicelluloses and 2.7 wt% of lignin.

Dimethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate (MAPC1) was purchased from Specific Polymers (Castries, France) and used as received without any purification. 2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate (95%, M4); 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (95%, AC6) and 1H,1H,2H, 2H-perfluorodecyl methacrylate (97%, M8) (**Fig. IV-1**) were purchased from ABCR – GmbH (Karlsruhe, Germany) and distilled under vacuum before use. Values of molar mass, fluorine and phosphorus contents of the different monomers used are presented in **Table S1**. Tetrahydrofuran (THF), methanol and methyl ethyl ketone (MEK) were purchased from Fisher Scientific (France).

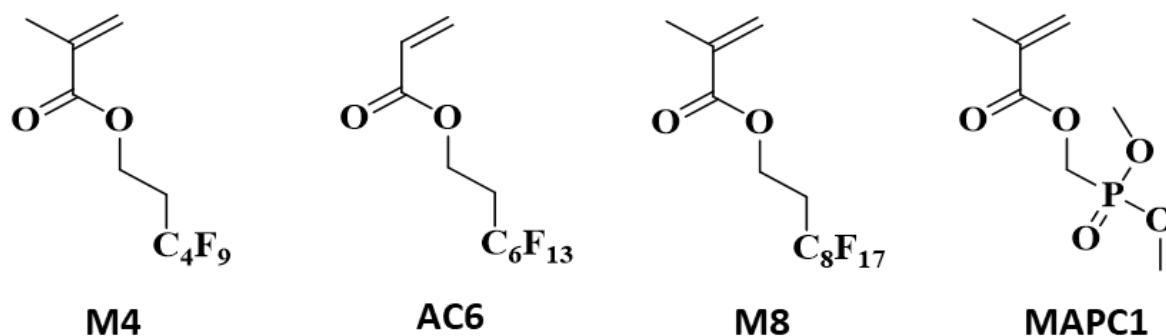


Fig. IV-1 : Chemical structures of the fluorinated (M4, AC6 and M8) and phosphonated (MAPC1) monomers used in this study.

2. Grafting process

In the first step, flax fabrics were irradiated in air, at room temperature, under e-beam radiation (energy 9.8 MeV, power 34 kW) at doses of 20 and 100 kGy performed by Ionisos SA (Chaumesnil, France). After irradiation, fabrics were immediately cold stored (-18 °C) to preserve the generated free radicals and/or peroxides. In a second step, an impregnation solution containing 10 wt% of a mixture of fluorinated and phosphonated monomers with different ratios (noted F/P) and 90 wt% of methanol was prepared. The mixture was placed under a nitrogen bubbling for 15 minutes to remove oxygen from the reaction medium. Fabric samples irradiated at 20 or 100 kGy were added to the reaction solution and kept at 65 °C for 24 h. The final step is the washing of the treated fabrics three times with THF and three times with MEK at room temperature for P(M4) and at 60 °C for P(AC6) and P(M8) to remove unreacted monomers and free fluorinated polymer chains which were not covalently bonded to the flax structure. Finally, the treated fabrics were dried at 60 °C for 24 h and stored in a desiccator.

3 Measurements

3.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectra were recorded with a Bruker VERTEX 70 spectrometer used in attenuated total reflectance mode, by performing 32 scans between 400 and 4000 cm⁻¹ with a resolution of ±2 cm⁻¹.

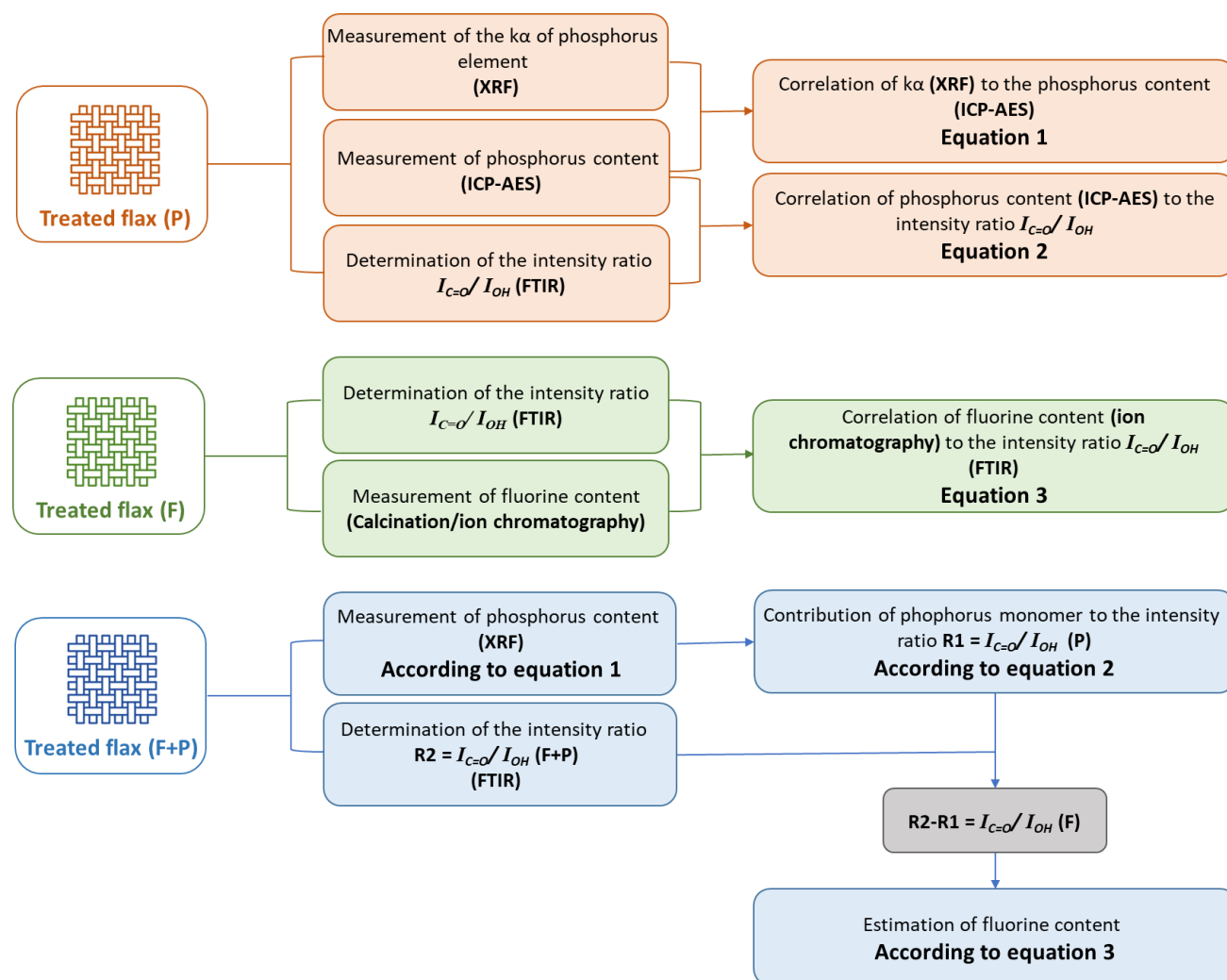
3.2 Scanning electron microscopy SEM

The fiber section of flax fabrics was analyzed using a scanning electron microscope (FEI Quanta 200). After being cut with a single edge blade, the samples were placed on a vertical sample holder under high vacuum at a voltage of 12.5 kV and a working distance of 10 mm. To locate the presence of the

fluorine and phosphorus elements in the fiber section, SEM analysis was coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX, (Oxford INCA Energy system).

3.3 Measurement of phosphorus and fluorine contents

The grafted phosphorus and fluorine contents were determined by a multi-step calculation procedure according to **Scheme IV-1**, as explained below.



Scheme IV-1 : Multi-step procedure for calculation of the phosphorus and fluorine contents of modified flax fabrics.

3.3.1 Phosphorus content

a. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is a destructive technique used to determine the elemental composition of a material. The samples underwent a preliminary mineralization step before analysis. For this, 50 mg of flax fiber were mixed with 1 mL of nitric acid

(63 %) and 2 mL of sulfuric acid (98 %) in a Teflon® container. The mixture was heated by microwaves with powers ranging between 400 and 700 W following an appropriate cycle. After cooling, the mineralized solutions were then diluted with demineralized water to 50 ml before being analyzed by ICP-AES. During this step, the vaporized solution passes into the plasma chamber at 6000 °C and the excited atoms emit spectra specific to each element. The intensity of the peak of the phosphorus element was converted into a mass percentage using a calibration curve. Each sample was analyzed twice for the reproducibility of measurements.

b. X-ray fluorescence (XRF)

Phosphorus content was determined by X-ray fluorescence by bombarding the material with X-rays. The irradiation caused a secondary X-ray emission characteristic of the elements present in the samples. An Oxford XMET 5100 X-ray fluorescence instrument was used to determine the phosphorus content in the treated flax fabrics. The samples were fixed on a flat polymer-based substrate containing no trace of phosphorus. This substrate was used to flatten the fabrics to reduce instrumental errors. The analyses were performed under atmospheric pressure, without any preparation. The following parameters were used: 13 kV and 45 µA. All spectra were collected with a fixed measurement time of 60 s. The calibration of this instrument was performed using samples with a phosphorus concentration measured by ICP-AES. Therefore, a correlation curve was established (with a high correlation coefficient, $R^2 = 0.9975$) to convert the maximum intensity of the $K\alpha$ peak into phosphorus mass percentage (**equation 1, Fig. IV-2**).

$$K\alpha \text{ peak intensity} = 2025.9 \times \text{phosphorus content (wt\%)} \quad \text{Equation (1)}$$

The phosphorus content of the various samples was analyzed 3 times.

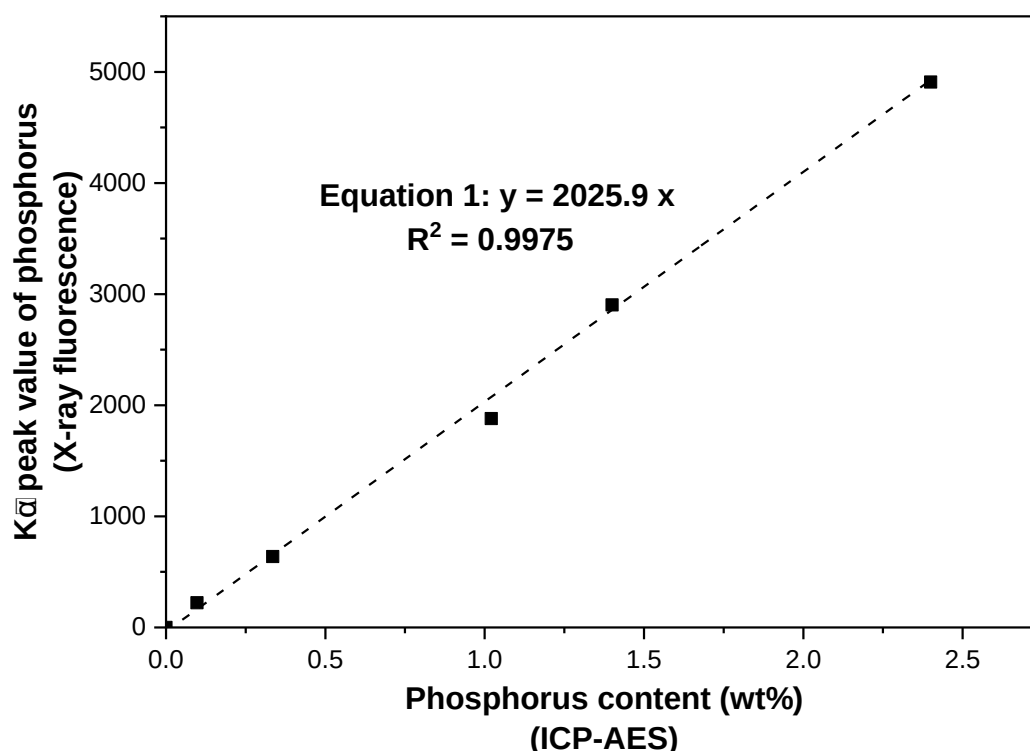


Fig. IV-2 : Calibration curve of K α peak value of phosphorus measured by X-ray fluorescence versus the phosphorus content determined by ICP-AES.

3.3.2 Fluorine content measurement

FTIR analysis revealed that flax fabrics treated with fluorinated and phosphonated monomers have a common band for the carbonyl groups C=O at 1735 cm⁻¹ (**Fig. IV-4**). A drying of the samples at 60 °C for 24 h was performed to remove the absorbed water and to properly use the -OH band as a reference to compare the spectra of the different samples. In fact, this band was used as a reference because it was not present in the spectrum of the polymers which were chosen for the grafting. The intensity ratio of the two bands noted $I_{C=O}/I_{OH}$ was used to quantify the grafted phosphorus and fluorine contents.

According to **Scheme IV-1**, the measurement of the fluorine contents requires several steps. The first one involves a calculation of the phosphorus content following **equation 1** (**Fig. IV-2**). Then, samples treated only with MAPC1 having a known phosphorus content (determined by ICP-AES) were analyzed by FTIR to determine the intensity $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio and plot the calibration curve (equation 2, shown in **Fig. IV-3a**).

$$\text{Phosphorus content (wt\%)} = 5.63 \times \frac{I_{C=O}}{I_{OH}} \quad \text{Equation (2)}$$

The partial intensity $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio, noted **R1**, which corresponds to the phosphonated units grafted of the fabrics treated with fluorinated and phosphonated monomers were calculated according to equation 2. The second step consists in assessing by FTIR the samples treated with both monomers to determine their intensity $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio (noted **R2**). This ratio represents the full ratio for flax grafted with fluorinated and phosphonated polymer chains. The difference of both ratios, **R2-R1**, makes it possible to calculate the $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio due solely to the fluorinated monomer units grafted onto the flax fabrics. A series of samples treated only with M8 were analyzed by calcination followed by ion chromatography to determine their fluorine content and to establish by comparison with the results of FTIR analyses, a calibration curve as illustrated in **Fig. IV-3b**. [188] The grafted fluorine content was calculated according to **equation 3 (Fig. IV-3b)**.

$$\text{Fluorine content (wt\%)} = 4.15 \times \frac{I_{C=O}}{I_{OH}} \quad \text{Equation (3)}$$

Subsequently, the fluorine and phosphorus contents were converted into values of concentration of grafted monomer units according to **equations 4 and 5** respectively (**Table IV-1**).

$$\begin{array}{l} \text{Fluorinated monomer units} \\ \text{concentration (mol/g)} = \frac{\text{Fluorine content (wt\%)}}{\text{Monomer fluorine content (wt\%)} \times \text{Monomer molar mass (g/mol)}} \end{array} \quad \text{Equation (4)}$$

$$\begin{array}{l} \text{MAPC1 units} \\ \text{concentration (mol/g)} = \frac{\text{Phosphorus content (wt\%)}}{\text{MAPC1 phosphorus content (wt\%)} \times \text{MAPC1 molar mass (g/mol)}} \end{array} \quad \text{Equation (5)}$$

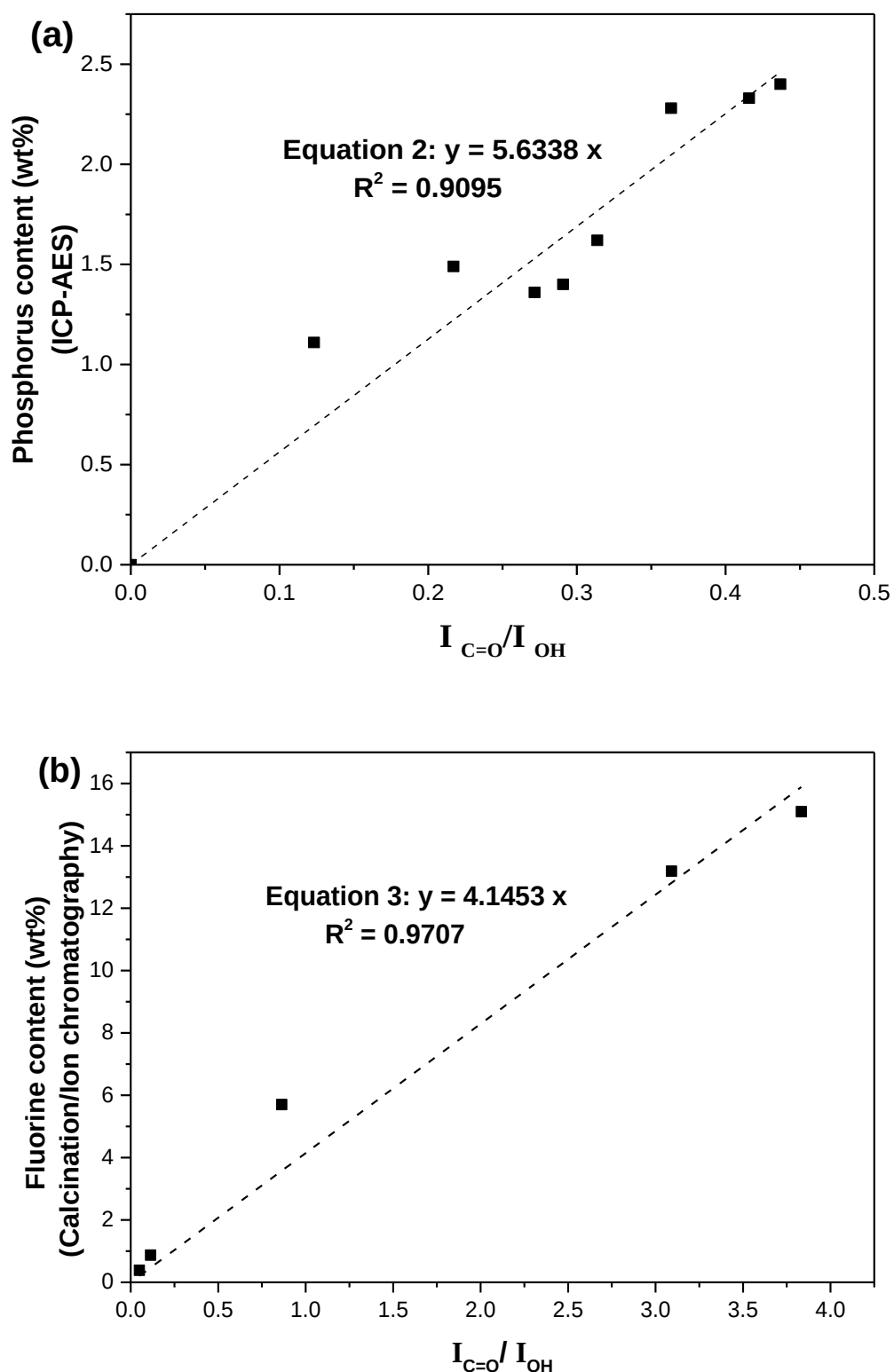


Fig. IV-3 : Calibration curves of (a) phosphorus content determined by (ICP-AES) versus the intensity $I_{C=O}/I_{OH}$ ratio for samples treated only with MAPC1, (b) fluorine content measured by calcination followed by ion chromatography versus the $I_{C=O}/I_{OH}$ intensity ratio for samples treated with M8 only.

3.4 Pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC)

Pyrolysis combustion flow calorimeter (Fire Testing Technology Ltd., UK) was used to evaluate the fire behaviour of treated fabrics at microscale. Samples (2-4 mg) were pyrolyzed at a heating rate of 1 °C/s under nitrogen (100 ml/min) from 80 to 750 °C (anaerobic pyrolysis – method A according to the standard ASTM D7309). After the pyrolysis, gases were fully oxidized in presence of a N₂/O₂ (80/20) mixture. Heat Rate Release (HRR) was calculated according to Huggett's relation (1 kg of consumed oxygen corresponds to 13.1 MJ of released energy). [177] Each test was performed twice to ensure the reproducibility of the analysis. The peak of heat rate release (pHRR), the temperature at pHRR (T_{max}), the total heat release (THR) and the char content were determined.

3.5 Cone calorimetry

The cone calorimeter is a technique to assess the fire behavior of materials at bench scale. These experiments were performed to evaluate the impact of phosphorus content at a heat flux of 35 kW/m². The distance between the radiant cone and the sample was 25 mm. The 10×10 cm² fabrics were placed horizontally on a sample holder and were wrapped in aluminum foil. The bottom surface was insulated with rock wool. A metal grid having a mesh size of 1.8 × 1.8 cm² and a thickness of 0.2 cm, was placed on the upper surface of the sample to prevent deformation of the fabric during the test. Air flow was fixed at 24 L/s. The samples decomposed and released combustible gases, which ignited in the presence of a spark. The heat release rate (HRR) was also calculated according to Huggett's relation. [177] The peak heat release rate (pHRR), time to ignition (TTI), total heat released (THR) and final residue content were determined.

3.6 Contact angle measurements

A KRÜSS type goniometer was used to measure the contact angle of liquid drops formed on the surface of the flax fabric samples. For the hydrophobicity assessment, water was used as the contact angle measuring liquid (WCA). For the oleophobicity, diiodomethane (DCA) was used. After adjustment of the deposition level, a drop of 9 µL of water or 1.5 µL of diiodomethane was placed on the surface of the treated fabrics. The baseline used to measure the contact angle was determined for each analysis by the KRÜSS ADVANCE software. For each sample, five measurements were performed to ensure reproducibility.

3.7 Sliding angle measurements

Measurements of sliding angles of hydrophobic fabrics were carried out using a set up realized in our laboratory. The sample was placed on a flat substrate and then a drop of deionized water of 30 μL was put on the modified grafted fabrics. The support was then progressively inclined at angles from 0 to 90°. The sliding angle was determined as the angle value for which the water drop slides off the fabric surface. For each sample, four measurements were performed.

III. Results and discussion

This work concerns the development of multi-functional fabrics combining flame retardancy and hydro- and oleophobicity properties. The aim was to study a one-step procedure using the pre-irradiation method with two different monomers. MAPC1, which contains a phosphonated function, was chosen as the FR monomer to improve the flame retardancy of flax fabrics. The (meth)acrylic monomers, M4, AC6 and M8, bearing perfluorinated groups of different lengths (4, 6 and 8 carbons) were used for the modification of the surface energy of the fabrics to make them hydro-and oleophobic. The influence of the combined fluorinated and phosphonated monomers on the studied properties are developed in this study.

1. Grafting of fluorinated and phosphorus polymers onto irradiated flax fabrics

1.1 FTIR analysis

The grafting of polymer chains using M8 and MAPC1 monomers alone or in combination (50/50 wt%) onto irradiated flax fabrics at 100 kGy was examined using infrared spectroscopy (**Fig. IV-4**). The observed bands at 1735 and 1146 cm^{-1} correspond to the C=O carbonyl and C-O-C ether groups, respectively. [185], [213] For M8 and MAPC1 combination as for MAPC1 alone, the FTIR spectra show the presence of two bands at 1250 and 790 cm^{-1} attributed to P=O and P-O-C, respectively. [184], [185] Moreover, it was also observed the presence of the characteristic bands of fluorinated polymer chains at 1200 cm^{-1} corresponding to the C-F bonds when the monomers were combined and also for the grafting of M8 alone. [199], [213], [214] Two bands of medium intensity appeared at 655 and 703 cm^{-1} resulting from a combination of rocking and wagging vibrations of the CF_2 groups. [189], [215] These results highlight the one-step grafting of both phosphorus and fluorinated monomers onto irradiated flax fabrics.

The same results were obtained for the other fluorinated monomers when combined with MAPC1 at different ratios and for doses of 20 and 100 kGy.

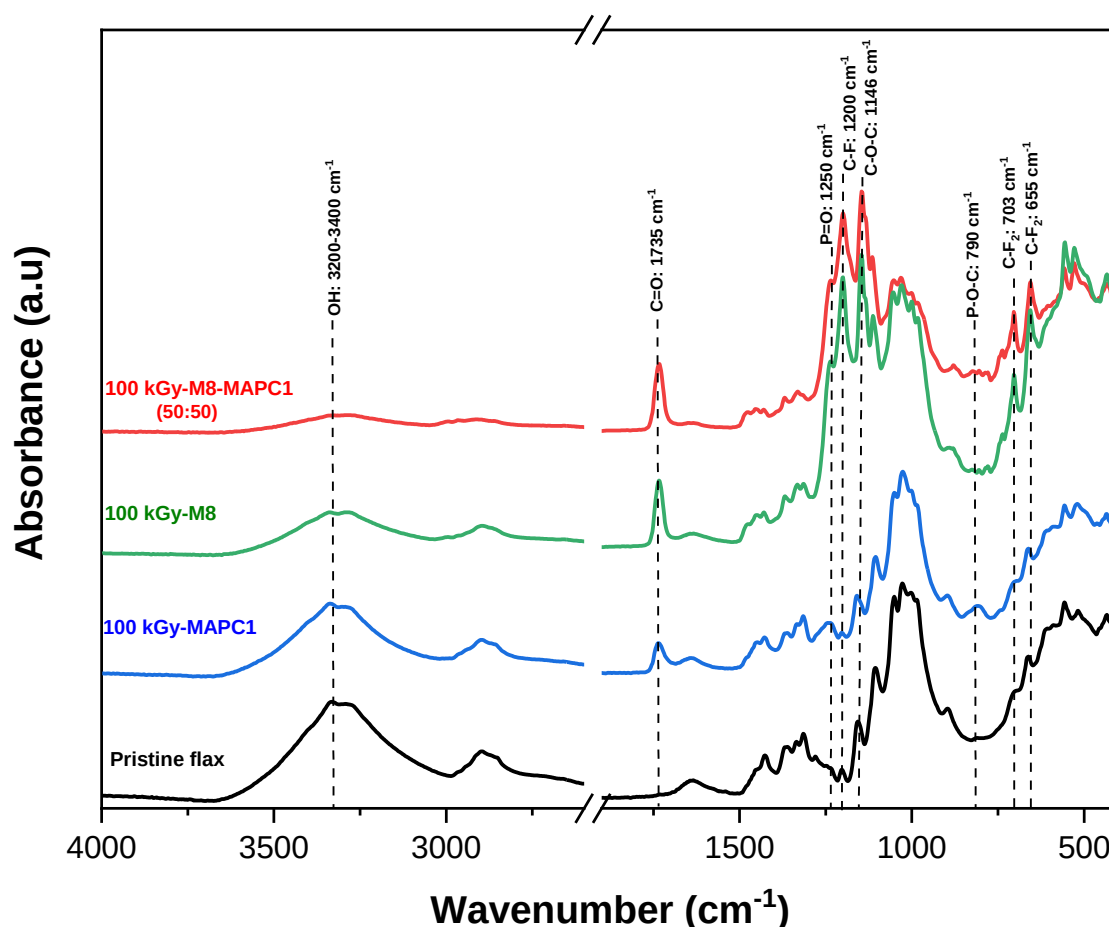


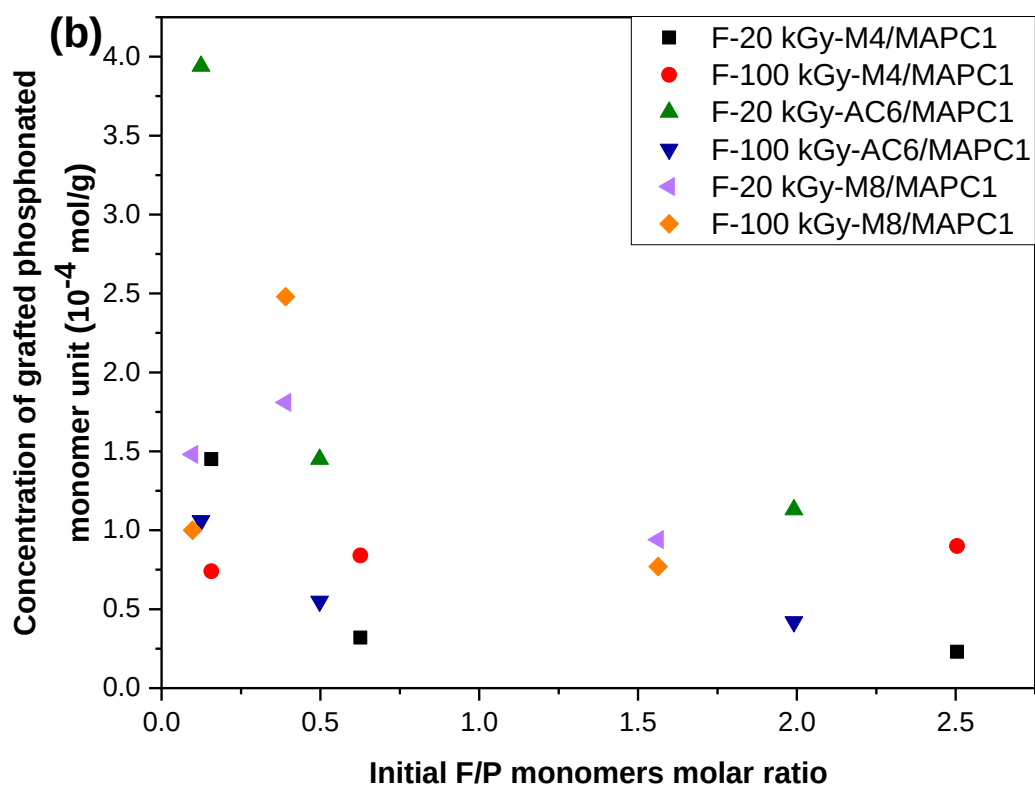
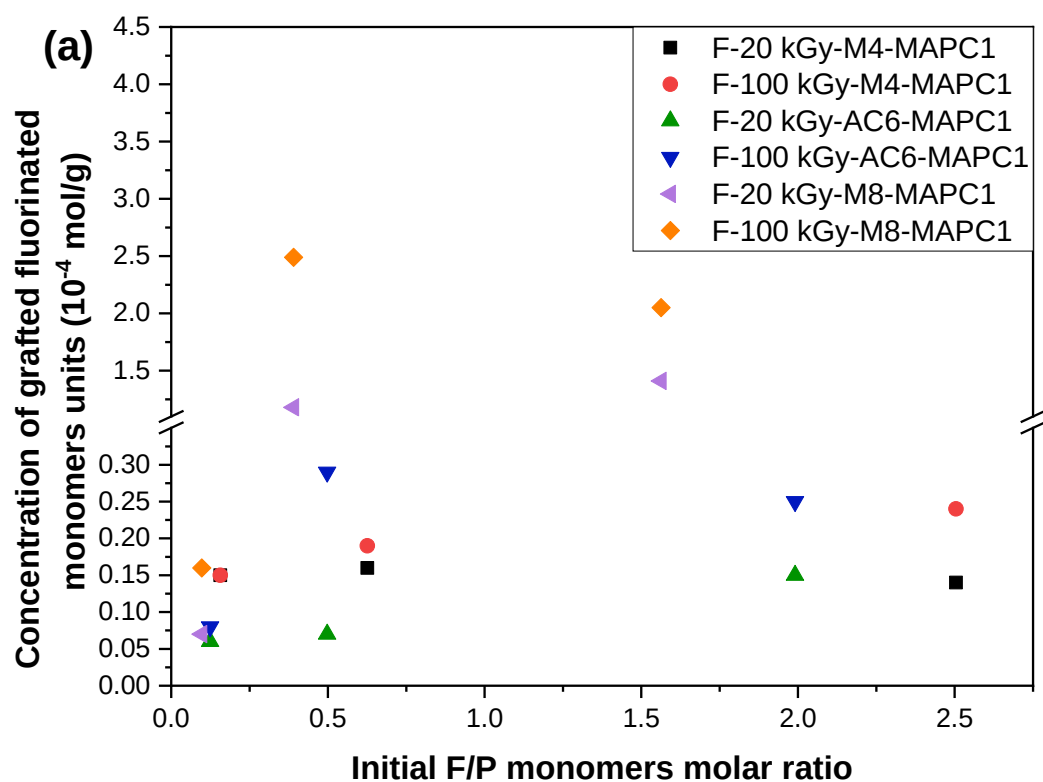
Fig. IV-4: FTIR spectra of pristine flax fabric, irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with MAPC1, M8 and with M8/MAPC1 (50:50) mixture (10 wt%_65 °C_24 h).

1.2 Reactivity of monomers used in radiation-induced grafting polymerization.

Table IV-1 summarizes the various fluorine (FC) and phosphorus (PC) content values for flax fabrics treated with M4, AC6 or M8 in combination with MAPC1. The molar ratio between the two fluorinated and phosphonated monomers was noted F/P. The initial (i.e. in the reaction solution) F/P and the final F/P of modified flax fibers were compared. It is noted that the dose and the concentration of monomers directly impact the grafted fluorine and phosphorus contents whatever the monomer combination (**Table IV-1**). For an initial M8/MAPC1 mixture (50/50 wt%) at a dose of 20 kGy, 3.82 and 0.56 wt% of fluorine and phosphorus contents were achieved, respectively. For a similar monomer combination but at a dose of 100 kGy, these contents were 8.04 and 0.77 wt%, respectively. For a dose of 20 kGy and M8/MAPC1 monomer ratios of 20/80, 50/50 and 80/20, the fluorine content increased from 0.22 to 3.82 and 4.55 wt% while phosphorus content increased from 0.46 to 0.56 but then decreased to 0.29

wt%. Overall, the grafting efficiency of both comonomers seems to increase with the dose of irradiation and their proportion in the reaction solution.

Fig. IV-5a indicates that the concentration of grafted fluorinated monomer increased with the increase of the F/P molar ratio in the reaction solution except for a few samples. The concentration increased from 0.16 to 2.99×10^{-4} mol/g for 20/80 and 50/50 M8/MAPC1 mixtures, respectively, followed by a slight decrease to 2.05×10^{-4} mol/g for the 80/20 mixture. For 100 kGy and a 80/20 mixture, the treatment with M4/MAPC1 and AC6/MAPC1 resulted in identical concentrations of fluorinated monomer units of about 0.25×10^{-4} mol/g. On the other hand, at a low dose of 20 kGy and for 20/80 and 50/50 mixtures, low molar concentrations of the fluorinated monomer were obtained for AC6/MAPC1 (0.06 and 0.07×10^{-4} mol/g) in comparison with M4/MAPC1 (0.15 and 0.16×10^{-4} mol/g). These results are not in agreement with previous work in homopolymerization conditions, where the AC6 monomer was more efficiently grafted than M4 [188], as also observed by Guyot et al. [125]. This is probably due to a disruption of the AC6 reactivity in presence of MAPC1. M8 grafting was probably less affected by MAPC1 presence and showed a significant grafting efficiency compared to those of M4 and AC6. Indeed, the grafting value obtained in the presence of MAPC1 are close to those of M8 alone. [188] However, it was also noted that the concentration of grafted phosphonated monomer decreases with the increase of the F/P molar ratio in the impregnation solution (**Fig. IV-5b**), except in the case of grafting of the M8/MAPC1 mixture, where the grafted phosphonated concentration first increases from 1.48 to 1.81×10^{-4} mol/g at 20 kGy and from 1 to 2.48×10^{-4} mol/g at a dose of 100 kGy, when the initial F/P molar ratio increases from 0.10 to 0.39 , respectively. Then, a decrease is observed for the initial F/P molar ratio of 1.56 , with values of 0.94 and 0.77×10^{-4} mol/g achieved for the 20 kGy and 100 kGy doses, respectively. These results show a higher grafting efficiency for M8 than for MAPC1. **Fig. IV-5c** represents the final F/P monomers molar ratio in the grafted flax versus the initial one in the reaction solution. The results indicate that the final F/P monomer ratio is lower than the initial one for the M4/MAPC1 and AC6/MAPC1 mixtures, which is more visible for the highest values of initial ratio. This can be assumed to arise from a higher change of M4 and AC6 polymerization behaviors in presence of MAPC1. On the other hand, M8/MAPC1 mixture revealed a distinct behavior, where the final F/P monomer ratio in the treated fabrics is higher than the initial one, except for flax irradiated at 20 kGy with an initial ratio of 20/80 wt%. To conclude, the grafting efficiency of the fluorinated monomers in presence of MAPC1 seems to depend on their structure, especially on the fluoroalkyl length. The efficiency for the grafting of the fluorinated monomer is classified in the following increasing order: AC6 ~ M4 < M8. MAPC1 therefore displaying a significant reactivity compared to M4 and AC6.



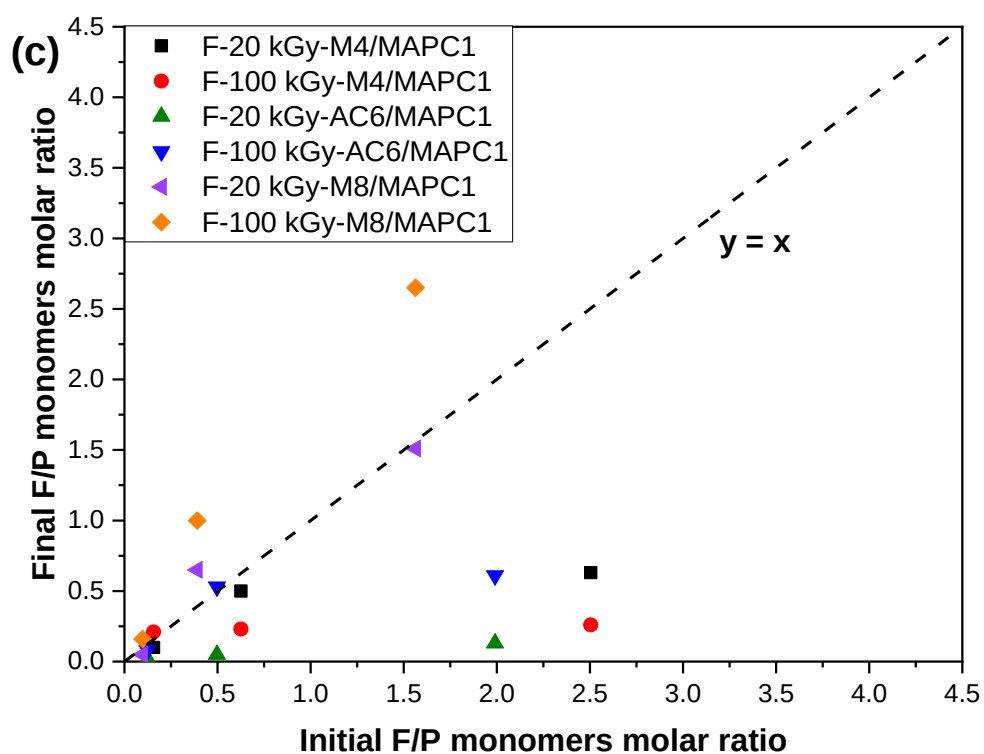


Fig. IV-5 : Concentration of grafted fluorinated (a) and phosphonated (b) monomer units and final F/P monomers molar ratio (c) versus initial F/P monomer molar ratio.

Table IV-1: Fluorine and phosphorus contents for all treated flax fabrics and molar F/P ratio (initial and final).

Monomers combination	Monomers ratio (F/P)	Dose (kGy)	F-content (wt%) ^a	P-content (wt%) ^b	F-monomer concentration (10 ⁻⁴ mol/g) ^c	P-monomer concentration (10 ⁻⁴ mol/g) ^d	Initial F/P monomers molar ratio	Final F/P monomers molar ratio
MAPC1	0:100	20	-	0.22	-	0.71	-	-
	0:100	100	-	1.73	-	5.58	-	-
M4	100:0	20	0.15	-	0.09	-	-	-
	100:0	100	0.22	-	0.13	-	-	-
AC6	100:0	20	0.31	-	0.13	-	-	-
	100:0	100	1.09	-	0.44	-	-	-
M8	100:0	20	1.97	-	0.61	-	-	-
	100:0	100	8.05	-	2.49	-	-	-
M4/MAPC1	20:80	20	0.26	0.45	0.15	1.45	0.16	0.10
	50:50		0.27	0.10	0.16	0.32	0.63	0.50
	80:20		0.24	0.07	0.14	0.23	2.50	0.63
	20:80	100	0.26	0.23	0.15	0.74	0.16	0.21
	50:50		0.33	0.26	0.19	0.84	0.63	0.23
	80:20		0.40	0.28	0.24	0.90	2.50	0.26
AC6/MAPC1	20:80	20	0.16	1.22	0.06	3.94	0.12	0.02
	50:50		0.18	0.45	0.07	1.45	0.50	0.05
	80:20		0.37	0.35	0.15	1.13	1.99	0.13
	20:80	100	0.21	0.33	0.08	1.06	0.12	0.08
	50:50		0.72	0.17	0.29	0.55	0.50	0.53
	80:20		0.63	0.13	0.25	0.42	1.99	0.61
M8/MAPC1	20:80	20	0.22	0.46	0.07	1.48	0.10	0.05
	50:50		3.82	0.56	1.18	1.81	0.39	0.65
	80:20		4.55	0.29	1.41	0.94	1.56	1.51
	20:80	100	0.53	0.31	0.16	1.00	0.10	0.16
	50:50		8.04	0.77	2.99	2.48	0.39	1.00
	80:20		6.63	0.24	2.05	0.77	1.56	2.65

^a Calculated according to equation (3)

^b Measured by XRF and calculated according to equation (1)

^c Calculated according to equation (4)

^d Calculated according to equation (5)

1.3 Localization of the fluorine and phosphorus elements in the modified flax fibers

The longitudinal and cross sections of flax fibers irradiated at 100 kGy and treated with different combinations of MAPC1 and/or fluorinated monomers were analyzed by SEM-EDX. This technique enabled to study the evolution of the flax fibers morphology with the treatment and to evaluate the distribution of the phosphorus and fluorine elements within their section.

The SEM pictures were performed to investigate and to compare the morphology of treated and untreated flax fabrics (**Fig. IV-6**). A smooth texture is noted for pristine flax fibers (**Fig. IV-6a**). For fabrics irradiated at 100 kGy and treated with M4/MAPC1 and AC6/MAPC1 (50/50) mixtures, a homogeneous polymer coating on the elementary fibers surface (**Fig. IV-6b** and **c**, respectively) was formed. In the case of M8/MAPC1 (50/50), the formation of a rough polymer coating composed of polymer spheres partially fused together on the surface of the flax elementary fibers is observed (**Fig. IV-6d, e**).

The SEM-EDX mapping of these fibers exhibited that the spheres at the fibers surface contain the fluorine element only (**Fig. IV-6e1**). These structures based on fluorinated polymer at the surface of elementary fibers are assumed to be due from a dispersion polymerization of M8 in methanol during the grafting reaction. [216], [217] Similar results were observed in a previous study on the radiografting of M8 onto flax fabrics by a pre-irradiation procedure. [188]

The SEM-EDX analyses of the cross section for the treated fabrics are presented in **Fig. IV-7**. For fabrics irradiated at 100 kGy and treated only with MAPC1 during 24 h, it is observed that the phosphorus is homogeneously located on both the surface and the bulk of the elementary fibers (**Fig. IV-7c**). This phosphorus distribution is in good agreement with the results obtained in a previous study which used a similar procedure but water as the solvent for the grafting reaction. [162]. On the contrary, under the same conditions as those of MAPC1, for the grafting of M8 alone, the fluorine element is only present at the surface of the elementary fibers (**Fig. IV-7e**).

The one-step grafting of fluorinated and phosphorus monomers resulted in a different distribution of the chemical elements in the cross-section of flax fibers. The combined grafting of M8 and MAPC1 (50/50) with fabrics irradiated at 100 kGy revealed that fluorine element is presents only at the surface of the elementary flax fibers in high concentration (FC = 8.04 wt%) (**Fig. IV-7h**), while phosphorus is present in the bulk and on the surface (PC = 0.77 wt%) (**Fig. IV-7i**). The localization of these elements is the same as that observed for the separate grafting reactions of these two kinds of monomers. The limited diffusion of the M8 monomer into the elementary fibers is confirmed even when this monomer is combined with MAPC1.

Unlike the M8/MAPC1 mixture, the distribution of fluorine and phosphorus elements after treatment of fibers irradiated at 100 kGy with AC6/MAPC1 (FC = 0.72, PC = 0.17 wt%) and M4/MAPC1 (FC = 0.33 wt%, PC = 0.26 wt%) combinations is identical. Fluorine (**Fig. IV-7k** and **n**, respectively) and phosphorus (**Fig. IV-7l** and **o**, respectively) elements are homogeneously located in the bulk and on the surface of the elementary fibers.

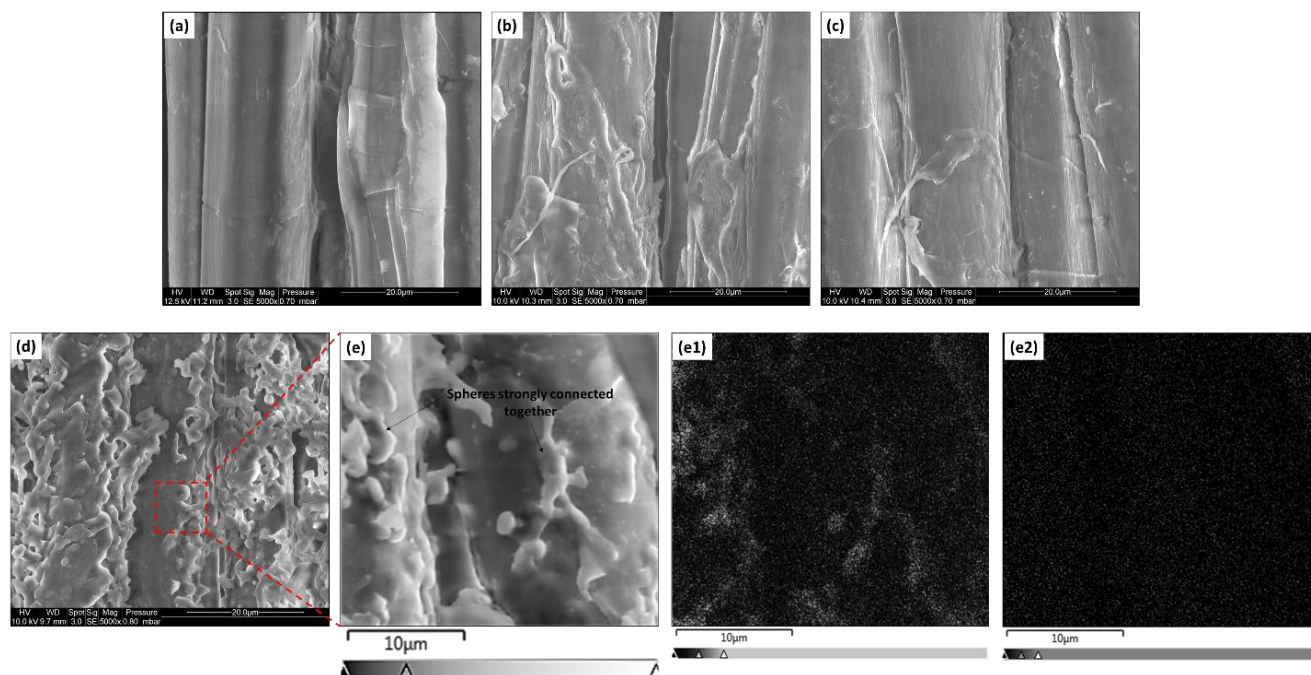


Fig. IV-6 : SEM images of (a) pristine flax fibers and irradiated flax fibers at 100 kGy and treated with (b) M4/MAPC1 (c) AC6/MAPC1 and (d) (e) M8/MAPC1 (50/50) mixtures. Magnification $\times 5000$ for (a)(b)(c)(d) and $\times 10000$ for (e). (e1) and (e2) are the corresponding EDX fluorine and phosphorus mappings, respectively, for fibers treated with M8/MAPC1 (50/50) mixture.

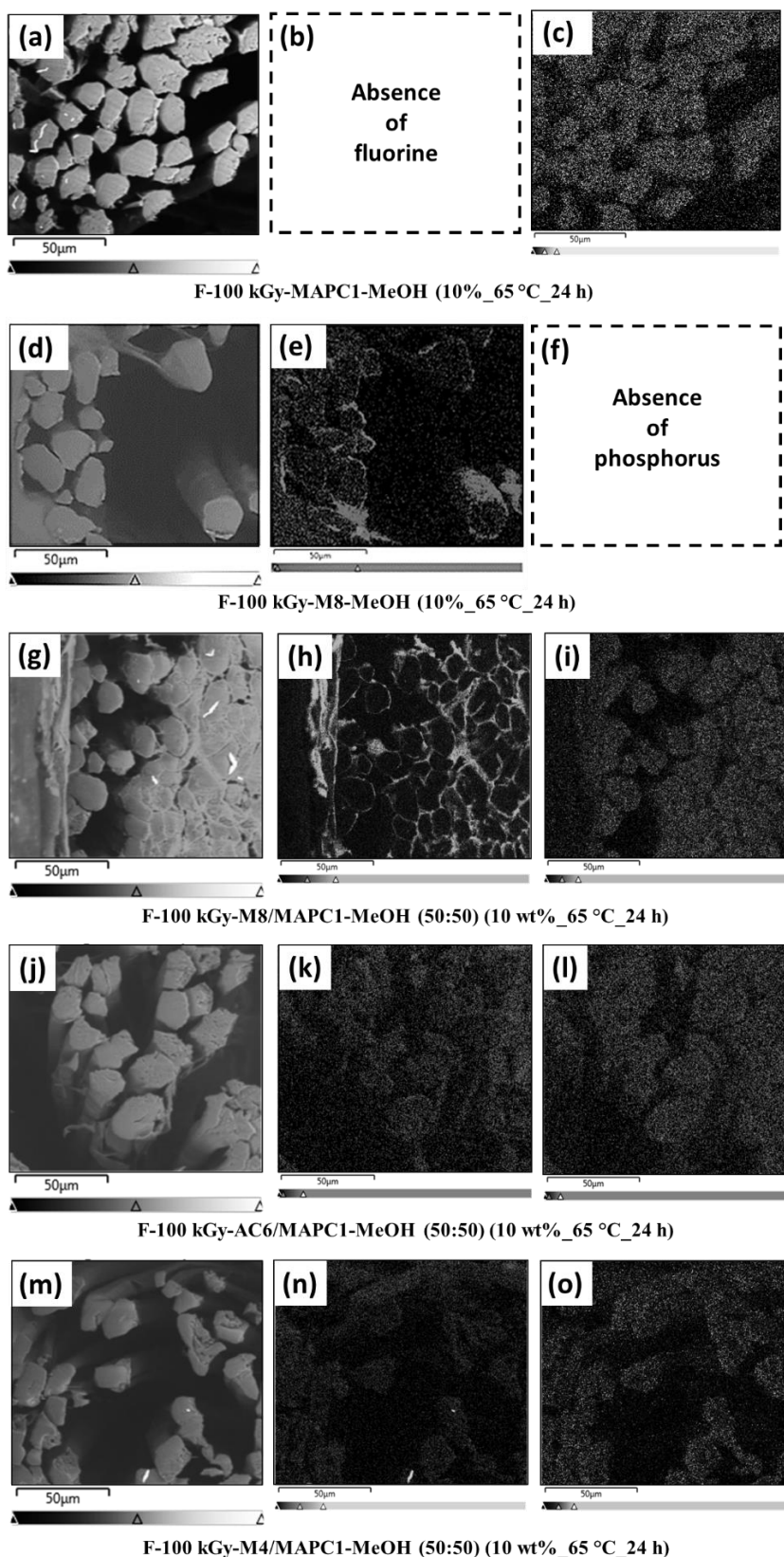


Fig. IV-7 : SEM images of irradiated flax fabrics at 100 kGy and treated with (a) MAPC1, (d) M8, (g) M8/MAPC1, (j) AC6/MAPC1, (m) M4/MAPC1 (50/50 wt% mixtures), (b), (e), (h), (k) and (n) are the corresponding EDX fluorine mapping, (c), (f), (i), (l) and (o) are the corresponding EDX phosphorus mapping.

2. Hydro-oleophobic properties and water repellency of treated flax fabrics

After modification with the different mixtures of F/P monomers, the hydro-and oleophobic properties and the water repellency of the treated flax fabrics were investigated. **Table IV-2** summarizes the water (WCAs) and diiodomethane (DCAs) contact angles and the sliding angles (SAs) for the treated fabrics.

The hydrophobic and oleophobic properties of the fabrics treated with M4/MAPC1, AC6/MAPC1 and M8/MAPC1 mixtures for different ratio values were evaluated by measuring the water and diiodomethane contact angles, respectively. The results were correlated to the FC in the modified flax fibers (**Fig. IV-8**). Whatever the proportion of grafted MAPC1, it can be observed for these different samples that the WCA (**Fig. IV-8a**) and DCA (**Fig. IV-8b**) values increase significantly with FC from 0.16 to 0.30 wt%. Above FC of about 0.30 wt% until the maximum FC of 8.04 wt% (M8/MAPC1 (50/50) – 100kGy), the WCA and DCA values remain stable at around 150° and 130°, respectively. In a previous study concerning the grafting of fluorinated monomers onto flax fibers by pre-irradiation method, [188] the same results were observed with WCA and DCA data which reached a maximum value and remained stable from a fluorine rate greater than or equal to 0.3 wt%. These high values of WCA and DCA seem to prove that even in presence of MAPC1 units, hydrophobicity and oleophobicity can be achieved for the modified fibers. These surface properties are controlled by the concentration of the fluorine element but also by the F/P monomer ratio in the treated fabric. Indeed, when this ratio is too low, the sample remains hydrophilic and oleophilic. Irradiation at a dose of 20 kGy and treatment with a low concentration of fluorinated monomers (M4/MAPC1, AC6/MAPC1 or M8/MAPC1 = 20/80) resulted in hydrophilic and oleophilic behavior of flax fabrics due to a too low initial F/P ratio. Indeed, similar FCs of 0.26 and 0.27 wt% obtained for fabrics irradiated at 20 kGy and treated with M4/MAPC1 (20/80) and (50/50), respectively, led to different tendencies. An oleophilic (0°) behavior was observed in the first case with a high phosphorus content of 0.45 wt%, while the second one, containing a low phosphorus content of 0.10 wt%, was hydrophobic (124°) and oleophilic (74°). This evidences that the phosphorus element may affect the input of the fluorinated monomer and thus may change the surface properties of such modified fabrics.

For other fluorinated and phosphorus monomer ratios and irradiation doses, all samples produced were hydrophobic and oleophobic except the fabric irradiated at 20 kGy and treated with M4/MAPC1 50:50 wt%. In this case, the modified sample showed a low DCA (74°). At an identical (50/50) monomer ratio and a dose of 20 kGy, FC values of 0.27, 0.18 and 3.82 wt% were obtained for M4, AC6 and M8, respectively. The resulted WCA/DCA values were of 124°/74°, 129°/121° and 146°/134°, respectively. At a higher dose of 100 kGy, greater FC values of 0.33, 0.72 and 8.04 wt%, were obtained

with WCA/DCA values of 140°/129°, 135°/125° and 151°/131°, respectively. This reveals that the best surface properties were obtained with M8/MAPC1 grafting, as evidenced by superhydrophobic fabrics also produced with the M8/MAPC1 (50/50) treatment as with the treatment with only M8 (WCA = 150° and DCA = 136°). [188]

For fabrics irradiated at 20 kGy and treated with M4/MAPC1, AC6/MAPC1 and M8/MAPC1 with a 80/20 ratio, FC values of 0.24, 0.37 and 4.55 wt% of FCs were obtained. WCA/DCA of 133°/125°, 145°/130° and 147°/131° were achieved, respectively. For the same monomer ratio at 100 kGy, a slight increase in FC was noted from 0.24 to 0.40 wt% for M4/MAPC1 (WCA = 142°, DCA = 130°), from 0.37 to 0.63 wt% for AC6/MAPC1 (WCA = 142°, DCA = 131°) and from 4.55 to 6.63 wt% for M8/MAPC1 (WCA = 149°, DCA = 132°). At high initial F/P ratio, the water and diiodomethane contact angles reached stability even by increasing the FC.

The water repellency of the treated fabrics was also studied by measuring the sliding angles (SAs) (**Table IV-2**). **Fig. IV-9** represents the evolution of the SAs versus the FC for the treated flax fabrics. The SA values decrease rapidly from 90° to 10° with the increase of the FC from 0.2 to 2.0 wt%, followed by a plateau for values higher than 2 wt% until 10 wt%. For M4/MAPC1 mixtures, the SA ranged from 90 to 40°, while for AC6/MAPC1, the smaller sliding angle achieved was 30°. The same SAs window were reached in the case of grafting of fluorinated monomers M4 and AC6 alone. [188] For fabrics treated with M8/MAPC1 mixtures, small SA values less than 13° (and 10° for grafting M8 alone) were obtained corresponding to satisfactory water repellency properties. [151], [152] These results show that the SA values are directly impacted by the FC for treatments with the three fluorinated monomers associated with MAPC1.

Table IV-2 : Water and diiodomethane contact angles and water sliding angles for the different flax fabrics modified with either the fluorinated or phosphonated monomers, or the combination of both.

Monomers combination	Monomers ratio (F/P)	Dose (kGy)	F-content (wt%)	P-content (wt%)	WCA (°)	DCA (°)	SA (°)
Pristine flax	-	0	0.00	0.00	-	-	-
MAPC1	0:100	20	0.00	0.22	-	-	-
	0:100	100	0.00	1.73	-	-	-
M4	100:0	20	0.15	0.00	138 ± 1	132 ± 2	43.5 ± 4.7
	100:0	100	0.22	0.00	130 ± 2	125 ± 5	90.0 ± 0.0
AC6	100:0	20	0.31	0.00	145 ± 4	128 ± 2	38.0 ± 1.6
	100:0	100	1.09	0.00	147 ± 3	134 ± 3	28.0 ± 3.7
M8	100:0	20	1.97	0.00	150 ± 2	133 ± 1	9.5 ± 1.3
	100:0	100	8.05	0.00	150 ± 1	136 ± 2	9.8 ± 1.3
M4/MAPC1	20:80	20	0.26	0.45	0 ± 0	0 ± 0	-
	50:50		0.27	0.10	124 ± 9	74 ± 10	> 90
	80:20		0.24	0.07	133 ± 4	125 ± 2	> 90
	20:80	100	0.26	0.23	137 ± 4	110 ± 13	> 90
	50:50		0.33	0.26	140 ± 2	129 ± 3	46.5 ± 5.5
	80:20		0.40	0.28	142 ± 1	130 ± 2	37.0 ± 4.0
AC6/MAPC1	20:80	20	0.16	1.22	0 ± 0	0 ± 0	-
	50:50		0.18	0.45	129 ± 7	121 ± 3	45.0 ± 3.5
	80:20		0.37	0.35	145 ± 2	130 ± 4	35.0 ± 3.0
	20:80	100	0.21	0.33	94 ± 23	88 ± 13	> 90
	50:50		0.72	0.17	135 ± 9	125 ± 8	42.0 ± 4.5
	80:20		0.63	0.13	142 ± 1	131 ± 3	31.0 ± 5.5
M8/MAPC1	20:80	20	0.22	0.46	0 ± 0	0 ± 0	-
	50:50		3.82	0.56	146 ± 2	134 ± 1	12.8 ± 2.8
	80:20		4.55	0.29	147 ± 2	131 ± 1	13.5 ± 1.5
	20:80	100	0.53	0.31	95 ± 3	62 ± 4	-
	50:50		8.04	0.77	151 ± 1	131 ± 3	11.3 ± 1.4
	80:20		6.63	0.24	149 ± 2	132 ± 2	13.5 ± 1.5

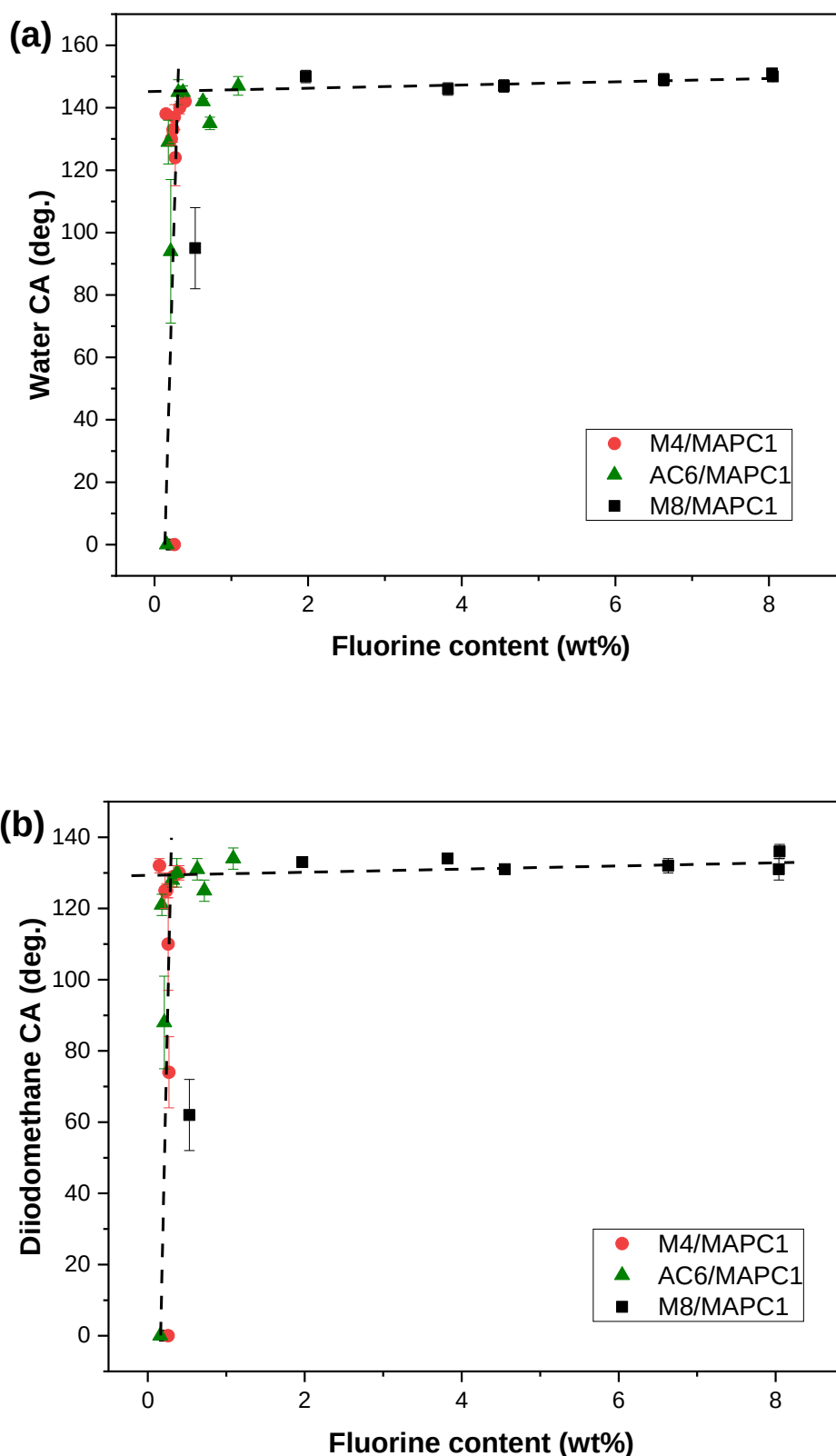


Fig. IV-8 : Evolutions of (a) water and (b) diiodomethane contact angles versus grafted fluorine content for various flax grafted by M4/ MAPC1 (●), AC6/ MAPC1 (▲) and M8/MAPC1 (■) (dotted lines are guidelines for eyes).

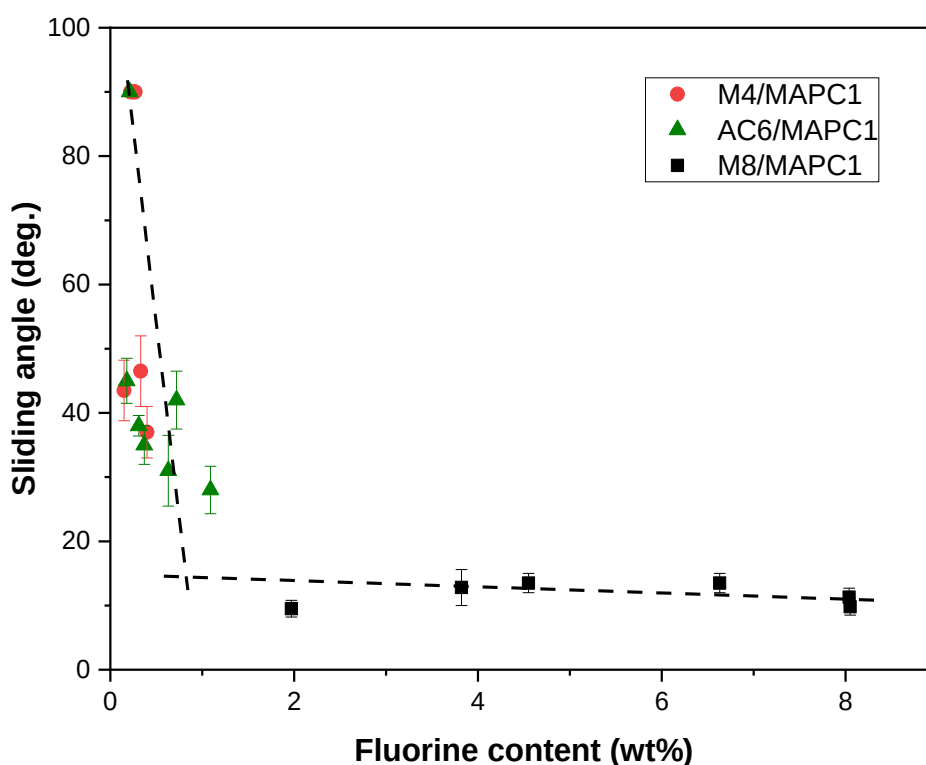


Fig. IV-9 : Evolutions of the sliding angles according to the fluorine content for various flax treated with M4/MAPC1 (●), AC6/MAPC1 (▲) and M8/MAPC1 mixtures (■) (dotted lines are guidelines for eyes).

3. Flame retardant properties of treated flax fabrics

The introduction of phosphorus element in the grafted flax should improve the fire behavior. [7], [166], [224] Flame retardancy of the treated flax fabrics was assessed by pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) and the main data are presented in **Table IV-3**.

The heat release rate (HRR) curves for the different samples, untreated and treated are gathered in **Fig. IV-10** and **Fig. S12**. For pristine flax fabric, the peak of heat release rate (pHRR) occurs at about 370 °C with a value of about 230 W/g and total heat release (THR) close to 9 kJ/g. These results are in good agreement with previous works. [99], [141] Furthermore, grafting of M4, AC6 or M8 onto flax fabrics irradiated at 20 and 100 kGy revealed no noticeable modification of their fire behavior (**Fig. S12**).

The grafting with only MAPC1 polymer chains onto flax fabrics irradiated at 20 kGy (**Fig. IV-10a**), resulted in a 0.22 wt% of phosphorus content and produced the decreases of both pHRR (from 230 to 131 W/g) and pHRR temperature (from 370 to 312 °C). The THR value also decreased to 6.8 kJ/g

while the char residue increased to 21 wt% *versus* 11 wt% for pristine flax fabrics. At 100 kGy (**Fig. IV-10b**), higher phosphorus content was achieved (1.77 wt%) and sharp decreases in pHRR (from 230 to 47 W/g), pHRR temperature (from 370 to 255 °C) and THR (from 9 to 2.9 kJ/g) were noted. Char content increased to 40 wt%.

Flame retardancy properties were also assessed for the samples treated with fluorinated and phosphonated monomer mixtures at various ratios. The fire behavior of fabrics treated with M4/MAPC1 mixture is shown in Figure 10. This mixture was selected for toxicity reasons while M4 contains a short fluoroalkyl chain. For flax irradiated at 20 kGy and treated with M4/MAPC1 80/20 mixture, 0.24 and 0.07 wt% of fluorine and phosphorus contents were achieved, respectively. Grafting of 0.07 wt% of phosphorus led to a slight decrease in values of pHRR and temperature of pHRR (208 W/g and 329 °C, respectively). However, the THR remained the same as that of the pristine fabrics with a similar char content of about 13 wt%. This weak evolution is due to the low phosphorus amount grafted onto the flax fibers (**Fig. IV-10a**). Under the same grafting conditions but with a 100 kGy irradiation dose (**Fig. IV-10b**), higher fluorine and phosphorus contents of 0.40 and 0.28 wt% were reached, respectively. Values of pHRR, temperature of pHRR, THR and char content of 122 W/g, 302 °C, 6.9 kJ/g and 18 wt% were obtained, respectively. When the MAPC1 amount increased in the reaction solution, as for M4/MAPC1 50/50 mixture, 0.33 and 0.26 wt% of FC and PC were reached, respectively. This sample displayed a pHRR value of about 106 W/g at 304 °C, a THR close to 5.4 kJ/g and a residue rate of 24 wt%. For monomer ratio with PC higher than the fluorine one (M4/MAPC1 = 20/80), quasi-identical fluorine and phosphorus contents were obtained (0.26 and 0.23 wt%, respectively) for flax fabrics and resulted in a pHRR of 121 W/g at a temperature of 312 °C. The measured THR was ca. 5.6 kJ/g while char content was 22 wt%. The same evolutions were noted for the AC6/MAPC1 (**Fig. S12a and b**) and M8/MAPC1 mixtures (**Fig. S12c and d**).

Table IV-3: Main data from PCFC for the flax fabric sample modified by fluorinated and/or phosphonated monomers.

Monomers combination	Ratio (F:P)	Dose (kGy)	F-content (wt%)	P-content (wt%)	pHRR (W/g)	T-pHRR (°C)	THR (kJ/g)	Residue (wt%)
Pristine flax	-	0	0.00	0.00	230	370	9.0	11
MAPC1	0:100	20	0.00	0.22	131	312	6.8	21
	0:100	100	0.00	1.73	47	255	2.9	40
M4	100:0	20	0.15	0.00	199	367	9.7	13
	100:0	100	0.22	0.00	206	365	9.5	13
AC6	100:0	20	0.31	0.00	183	368	8.4	14
	100:0	100	1.09	0.00	210	363	9.6	11
M8	100:0	20	1.97	0.00	207	375	9.9	8
	100:0	100	8.05	0.00	210	364	9.1	8
M4/MAPC1	20:80	20	0.26	0.45	95	302	4.5	26
	50:50		0.27	0.10	139	323	6.7	17
	80:20		0.24	0.07	208	329	9.5	13
	20:80	100	0.26	0.23	121	312	5.6	22
	50:50		0.33	0.26	106	304	5.4	24
	80:20		0.40	0.28	122	302	6.9	18
AC6/MAPC1	20:80	20	0.16	1.22	46	271	2.8	37
	50:50		0.18	0.45	102	300	4.9	28
	80:20		0.37	0.35	106	302	5.3	24
	20:80	100	0.21	0.33	83	288	4.6	28
	50:50		0.72	0.17	157	306	7.9	16
	80:20		0.63	0.13	200	323	9.2	14
M8/MAPC1	20:80	20	0.22	0.46	84	288	4.4	27
	50:50		3.82	0.56	63	289	5.4	24
	80:20		4.55	0.29	85	298	8.1	11
	20:80	100	0.53	0.31	90	299	4.4	23
	50:50		8.04	0.77	53	279	6.1	28
	80:20		6.63	0.24	106	307	6.8	19

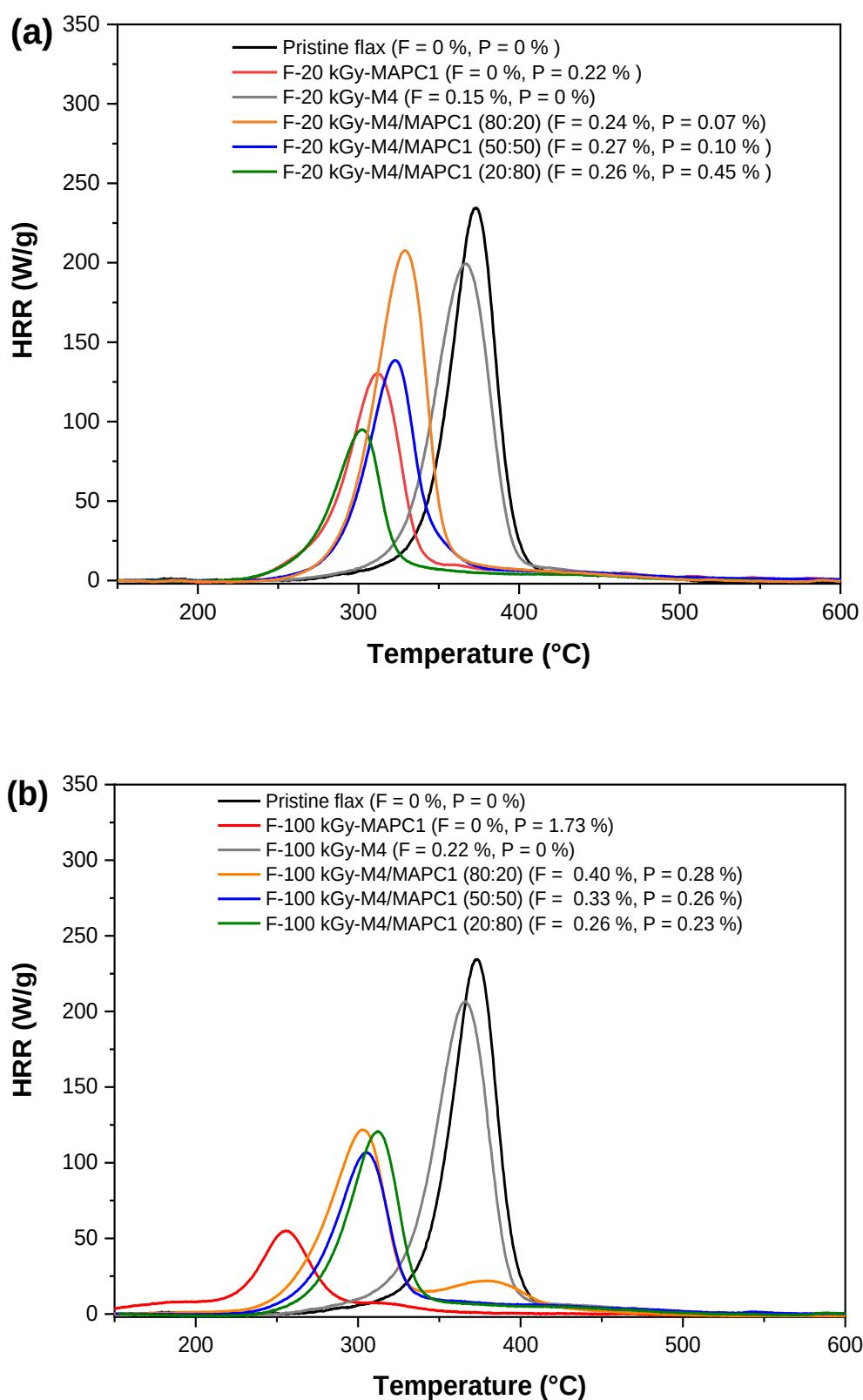


Fig. IV-10 : pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC)-HRR curves (anaerobic pyrolysis) of flax fabrics irradiated at (a) 20 kGy and at (b) 100 kGy and treated with M4/MAPC1 at various initial monomer ratios.

Main PCFC data are plotted *versus* the phosphorus content in **Fig. IV-11**. The intensity of pHRR decreased systematically from 230 W/g to 47 W/g (**Fig. IV-11a**) when phosphorus content increased. Because of the early decomposition of cellulose, the pHRR temperature decreased from 370 °C to 255 °C (**Fig. IV-11b**). In addition, THR decreased from 9.0 kJ/g to 2.8 kJ/g, due to the partial trapping of carbon into the condensed phase (**Fig. IV-11c**). Indeed, the char content increased from 11 wt% to around 40 wt% (**Fig. IV-11d**). These results are attributed to the fact that the phosphonated group in MAPC1 units acts as a flame retardant. With the temperature increase, this group decomposes causing the formation of phosphoric acid, which can induce a phosphorylation of the primary hydroxyl group of cellulose to form a phosphorus ester [161], [166]. These esters catalyze the dehydration of cellulose at low temperature, leading to char formation [161]. Therefore, charring is assisted by the presence of phosphorus, leading to higher residue yield and lower THR but decreased thermal stability compared to pristine flax fabrics. The three fluoro-phosphonated mixtures produced identical results and the flammability at the micro-scale is mainly impacted by the phosphorus content (**Fig. S13**). The results indicate the same tendency as reported by Hajj et al. [99] for simultaneous radiografting procedure and also in our own work on pre-irradiation polymerization of MAPC1 alone in water. [162] In other words, the flame retardancy at microscale depends only on phosphorus content and is not affected by the presence of fluorinated groups. The comparison with these results also proves that the grafting of MAPC1 in water made it possible to reach higher phosphorus content than with methanol.

From the different results obtained in this study, it was noted that a superhydrophobic fabric was obtained with M8 only and from high irradiation dose (100 kGy) and monomer concentration. However, due to the toxicity, bioaccumulation, persistency and mobility of longer fluorinated alkyl groups (C8 and C6), [150], [151], [160], [203]–[207] M4 was preferred for a further study. The treatment with M4/MAPC1 50/50 mixture and flax irradiated at 100 kGy was chosen as the suitable conditions to produce a multi-functional fabric combining hydrophobic, oleophobic and flame retardant properties.

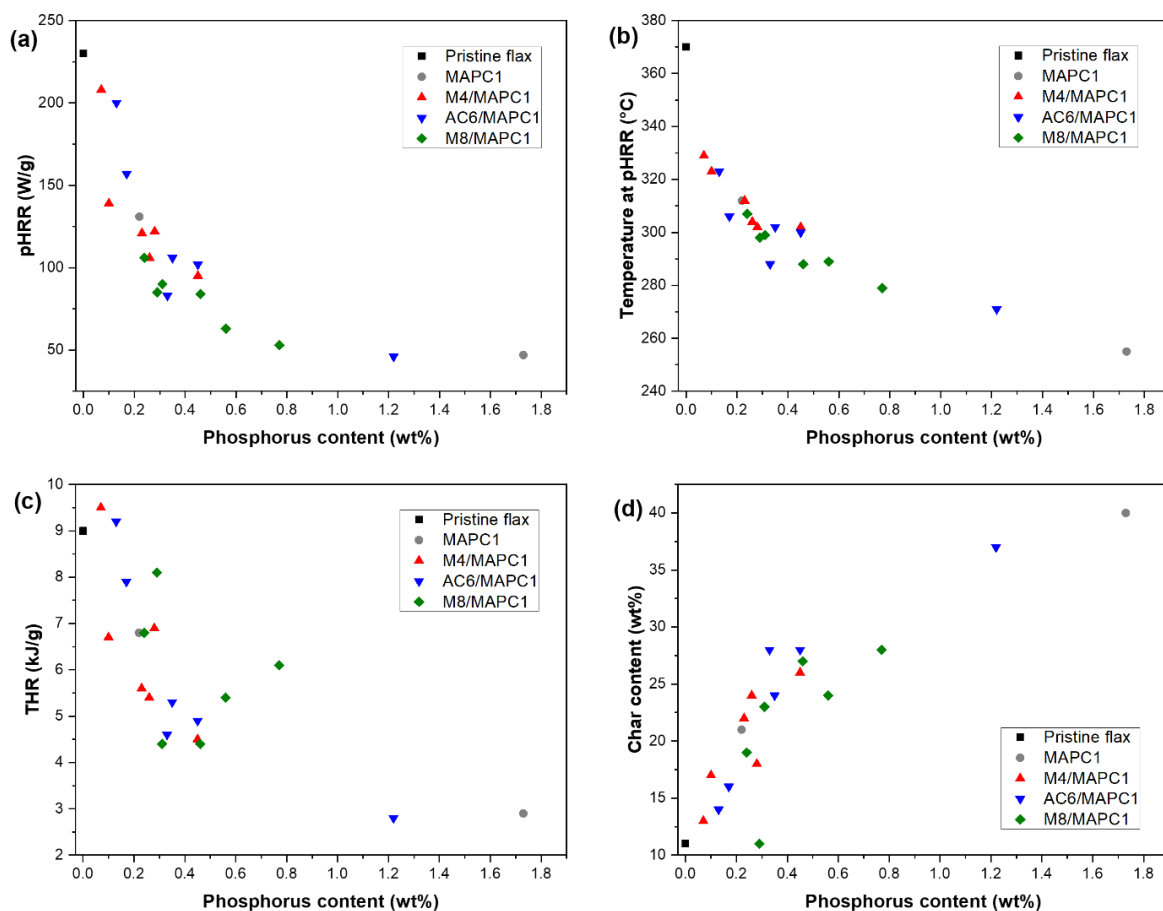


Fig. IV-11 : Effect of phosphorus content in the treated flax fabrics on (a) pHRR, (b) temperature at pHRR, (c) THR and (d) char content from PCFC analysis.

Flax fabric treated under the appropriate conditions has been prepared again, in larger quantities, with 0.49 wt% and 0.77 wt% of fluorine and phosphorus contents, respectively. The modified flax fabric and the pristine fabric were then analyzed with a cone calorimeter apparatus to evaluate the effect of the grafting. The main flammability data of these samples are listed in **Table IV-4**.

Table IV-4 : Main data from cone calorimeter test for pristine and modified flax fabrics (100 kGy - M4/MAPC1 50/50).

	Sample weight (g)	P content (wt%)	F content (wt%)	Cone calorimetry				
				TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR* (kJ/g)	EHC* (kJ/g)	Residue* (wt%)
Pristine flax fabric	1.9 (1.8-1.9)	0.00	0.00	28 (25-31)	102 (98-105)	15.7 (15.1-16.4)	15.7 (15.1-16.4)	0
F-100 kGy-M4/MAPC1 (50:50)	2.2 (2.2-2.2)	0.77	0.49	14 (13-15)	98 (98-98)	10.7 (10.4-10.9)	12.5 (11.9-13.1)	15 (13-17)

* measured 150 s after the beginning of the test (after flame out)

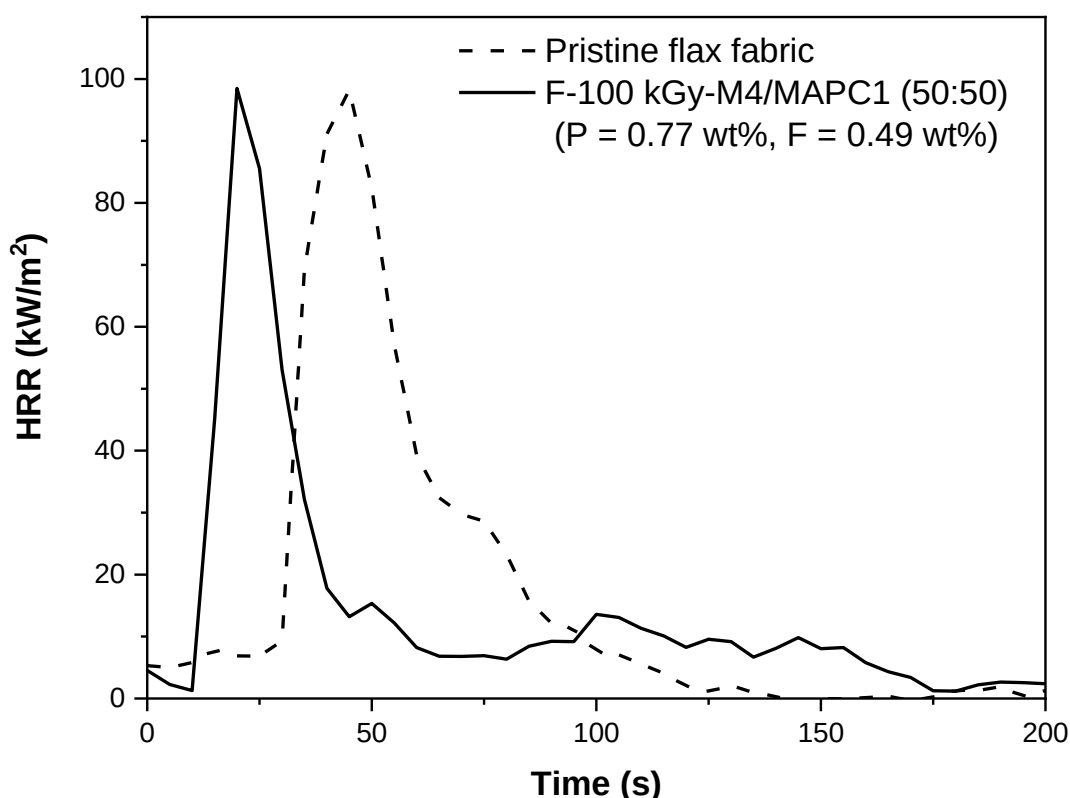


Fig. IV-12 : *HRR curves at heat flux of 35 kW/m² for pristine flax fabric (dotted line) and for irradiated flax at 100 kGy and modified with a M4/MAPC1 50:50 mixture (10 wt%_65 °C_ 24 h) (full line).*

Compared to pristine flax, the fabrics modified with M4/MAPC1 50/50 mixture shows a significant decrease in ignition time (TTI) from 28 s to 14 s (**Fig. IV-12**). No evolution of pHRR was observed for the treated fabric in comparison with that of the pristine fabric (98 and 102 Kw/m², respectively). Actually, the pHRR for thermally thin materials as fabrics was mainly dependent on the sample mass and the heat of combustion. Indeed, in another work, [186] a phenomenological model to calculate the pHRR of thermally thin materials was proposed. Using this model and considering the data listed in Table 4, pHRR was found to be 122 and 91 kW/m² for untreated and treated fabrics, respectively. This is in acceptable agreement with the experimental values.

The total heat release (THR) also decreased significantly from 15.7 kJ/g to 10.7 kJ/g. The final residue resulting from this test is displayed in **Fig. IV-13**. It was noted that for pristine flax fabric (absence of phosphorus) no residue was obtained while in the case of treated fabrics, a significant residue rate of 17 wt% was produced. These results are in good agreement with the work of Hajj et al. [99] on the radiografting of vinyl phosphonic acid (VPA) onto flax fibers by simultaneous method. For a

phosphorus content of 1.1 wt% and a heat flux of 35 kW/m², TTI decreased from 27 s to 12 s, the pHRR decreased from 100 to 80 kW/m² while the residue increased from 7.0 to 31.5 wt%. In our previous works, the same results were observed. [162] Fabrics irradiated at 10 and 100 kGy and modified with 10 wt% MAPC1 in water for 24 h at 80 °C were prepared and phosphorus contents of 1.4 and 2.4 wt% were reached, respectively. At a heat flux of 35 kW/m², the ignition time decreased from 27 s for untreated flax fabrics to 14 and 16 s for fabrics irradiated at 10 and 100 kGy, respectively. The pHRR decreased from 91 kW/m² to 72 kW/m² and 78 kW/m². THR also decreased after treatment from 11.3 kJ/g to 8.9 and 7.9 kJ/g. The final residue resulting after the test was around 19.1 and 25.5 wt% for 1.4 and 2.4 wt% of phosphorus, respectively. These results evidence that the flame retardant properties of the treated fabrics is mainly controlled by the presence of grafted phosphorus.

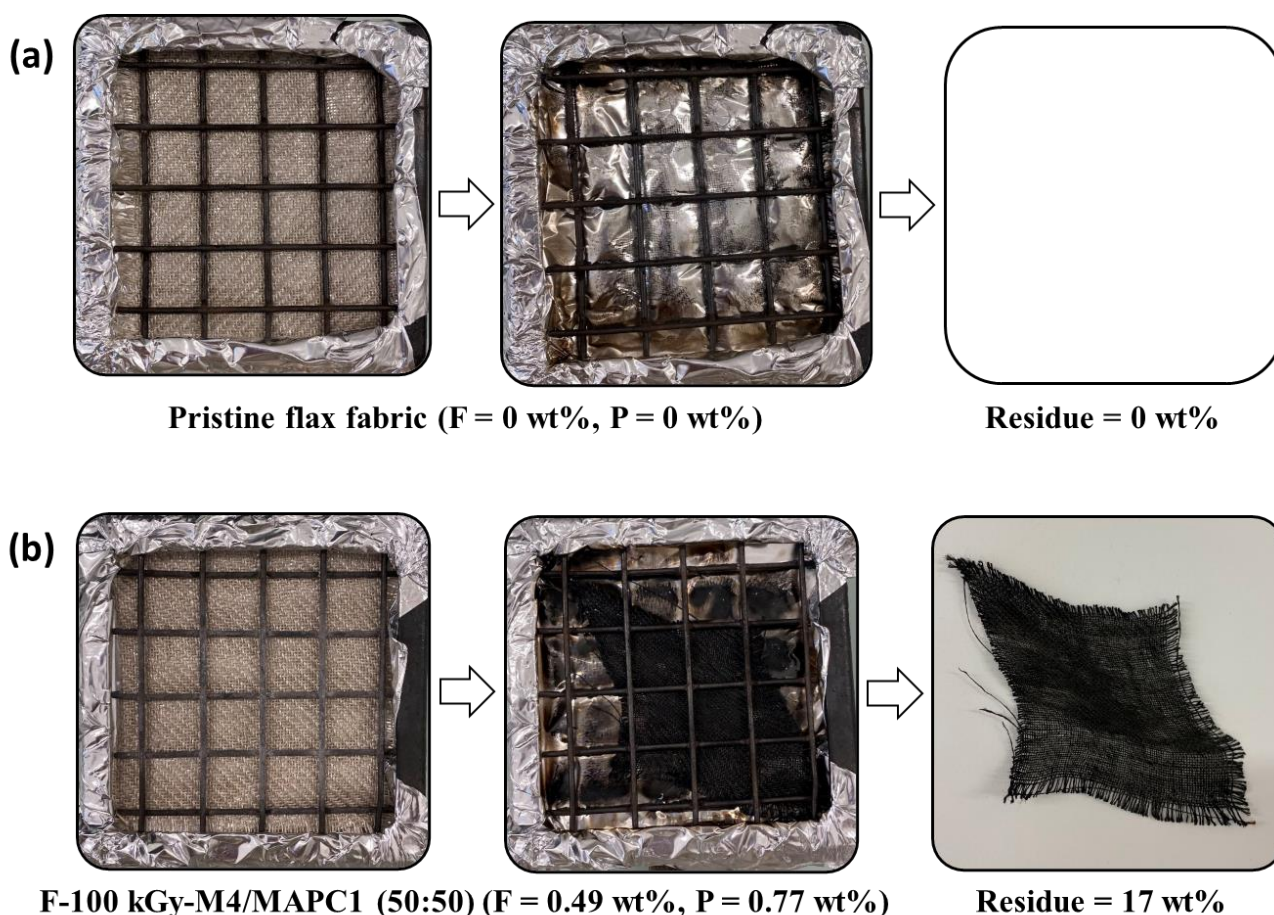


Fig. IV-13 : Pictures of residues after cone calorimeter tests of (a) pristine flax and (b) irradiated flax at 100 kGy and treated with M4/MAPC1 50/50 mixture for 24 h.

IV. Conclusion

In this work, multifunctionalized flax fabrics with combined flame retardant, hydrophobic and oleophobic properties were prepared by a one-step radiation-induced copolymerization. Indeed, the

use of a combination of a phosphorus-containing methacrylic monomer with (meth)acrylic monomers bearing different perfluorinated lengths (M4, AC6 or M8) made it possible the grafting of polymer chains with appropriate properties. The successfully multi-grafting of flax fabrics was confirmed by both FTIR and SEM-EDX measurements. The resulting fabrics presented simultaneously flame retardant, hydrophobic and oleophobic properties depending of the grafting rate of fluorinated and phosphonated monomers. The SEM images showed the formation of a smooth polymer coating in the case of M4/MAPC1 and AC6/MAPC1 mixtures. However, for the treatment with M8/MAPC1 mixture, a rough polymer layer appeared as spherical particles partially fused together at the fibers surface was observed. SEM-EDX mapping revealed that phosphorus and fluorine were homogeneously distributed in the bulk and on the surface of the elementary flax fibers for treatments with M4/MAPC1 and AC6/MAPC1 mixtures. However, when M8/MAPC1 mixture was used, phosphorus was located in the bulk and on the surface of the elementary fibers while fluorine element was present only on the surface. This difference of selectivity was assumed to be due to the length of the perfluorinated group of the fluorinated monomer which changes its affinity with the reaction solvent and with the different parts of the flax fibers. The pre-irradiation procedure with the M4/MAPC1, AC6/MAPC1 or M8/MAPC1 mixtures produced multifunctional fabrics that were flame retardant, hydrophobic and oleophobic in most cases. However, for a low irradiation dose (20 kGy) and a low fluorinated monomer concentration, the modified fabrics remained hydrophilic and oleophilic. Fabrics irradiated and treated with M4 in combination with MAPC1 showed promising results. Indeed, for flax irradiated at 100 kGy and treated with a 50/50 mixture, values of FC (0.33 wt%) and PC (0.26 wt%) were obtained as well as high WCA (149°) and DCA (128°). It was evidenced that the hydrophobicity and oleophobicity of modified fabrics were managed by the final fluorine content and the ratio between the grafted fluorinated and phosphonated monomers. Similarly, as observed in this study and in previous works, the flame retardancy of functionalized flax fabrics was controlled primarily by the phosphorus content. It seems that for the different combinations, the simultaneous presence of both two monomers in the modified flax weakly affects the respective function of each.

V. Acknowledgements

This work was supported by the Occitanie Region (France). The authors are grateful to Jean-Claude Roux and Loic Dumazert for their contributions for the SEM analyses and the cone calorimeter test, respectively.

Bilan du chapitre IV

L'objectif de ce chapitre était de réussir à combiner ignifugation et hydro/oléophobie pour des tissus de lin par radiogreffage, en utilisant une procédure de pré-irradiation. L'originalité de ce travail résidait dans la multifonctionnalisation des fibres de lin en seule étape par imprégnation/greffage de deux monomères fonctionnels apportant chacun une propriété différente au substrat traité. Le travail a permis d'évaluer l'efficacité de greffage, lorsqu'ils étaient combinés, d'un monomère phosphoré avec trois monomères fluorés. L'ensemble des résultats a confirmé le succès du greffage combiné des monomères utilisés. Les propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie ont bien été conférées simultanément aux tissus de lin multifonctionnalisés à condition que le taux de phosphore greffé reste faible ou modéré.

Les images MEB ont montré la formation d'un revêtement polymère lisse dans le cas des mélanges M4/MAPC1 et AC6/MAPC1. Cependant, pour le traitement avec le mélange M8/MAPC1, une couche de polymère hétérogène sous forme de particules sphériques partiellement fusionnées entre elles à la surface des fibres a été observée. La cartographie des éléments phosphore et fluor obtenue par analyse SEM-EDX a révélé que ces éléments introduits par le greffage, étaient distribués de manière homogène au cœur et à la surface des fibres élémentaires après traitements avec les mélanges M4/MAPC1 et AC6/MAPC1. Cependant, pour le mélange M8/MAPC1, le phosphore était présent au cœur et à la surface des fibres élémentaires, tandis que le fluor n'était présent qu'à la surface. Cette régiosélectivité a été attribuée à la longueur du groupe perfluoré du monomère fluoré qui induit une plus faible affinité avec le solvant de réaction et avec les différentes parties des fibres de lin.

Dans la majorité des cas, la méthode de pré-irradiation a produit des tissus multifonctionnels à la fois ignifuges, hydrophobes et oléophobes. Cette étude fait apparaître également que l'hydrophobie et l'oléophobie des tissus modifiés sont gérées par la teneur finale en fluor et le rapport entre les monomères fluorés et phosphorés greffés. Des valeurs élevées en fluor ont été obtenues dans le cas du mélange M8/MAPC1 et ont permis de produire des tissus de lin superhydrophobes (150°), ayant des propriétés déperlantes avec des angles de glissement d'environ 13° qui correspondent aux valeurs les plus faibles obtenues par comparaison avec les autres monomères fluorés. Le comportement au feu des tissus de lin multifonctionnalisés est principalement contrôlé par la teneur en phosphore sans perturbation due à la présence des unités du monomère fluoré et de bonnes propriétés ignifuges sont obtenues.

Conclusions générales et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, a porté sur la fonctionnalisation de tissus de lin par la méthode de pré-irradiation. Des propriétés d'ignifugation, d'hydro-oléophobie et de déperlance ont été conférées à ces tissus de façon séparée ou combinée. Le greffage par bombardement électronique des tissus de lin et leur mise en contact en solution avec des monomères phosphorés et/ou fluorés ont permis d'atteindre des taux de phosphore et de fluor très significatifs.

La première partie expérimentale développée dans cette thèse, repose sur l'amélioration du comportement au feu de tissus de lin par cette méthode de pré-irradiation. Des analyses de RPE ont confirmé la présence de radicaux dans la structure du lin après irradiation avec augmentation de la concentration avec la dose appliquée. Une étude de stabilité de ces espèces radicalaires à 80 °C (la température utilisée pour le greffage) pour les tissus irradiés a montré une forte diminution de la concentration dans le temps. Ces résultats ont confirmé la réactivité des radicaux dans ces conditions de température. Le greffage d'un monomère méthacrylate phosphoré, le diméthyl(méthacryloxy)méthyl phosphonate (MAPC1), sur les tissus irradiés à des doses allant de 5 à 100 kGy et à 80 °C ou à température ambiante a permis d'atteindre des taux en phosphore compris entre 0,02 %m jusqu'à un maximum de 7 %m. Les paramètres de greffage tels que la dose absorbée, la concentration en monomère lors de la réaction de polymérisation, le temps et la température de réaction ont montré une influence directe sur la teneur finale en unités phosphorées greffées.

Une bonne répartition du greffage des chaînes de poly(MAPC1) jusqu'à cœur des fibres élémentaires de lin a été observée par MEB-EDX avec cartographie de l'élément phosphore. Cela a permis de prouver la bonne accessibilité du monomère MAPC1 en combinaison avec l'eau, aux sites actifs formés lors de l'irradiation dans les fibres de lin.

Des taux en phosphore faibles ont été obtenus lors du greffage à température ambiante (taux maximum de 0,2 %m) tandis qu'à 80 °C, ces taux pouvaient être très élevés (jusqu'à un maximum de 7 %m). Cette étude a confirmé également que la stabilité thermique et l'inflammabilité des fibres de lin greffées avec les chaînes de poly(MAPC1) étaient principalement contrôlées par la teneur finale en phosphore.

Des tissus autoextinguibles ont été obtenus dans le cas de tissus irradiés à 10 et 100 kGy avec des taux de phosphore de 2 et 7 %m, respectivement. L'irradiation à faible dose présente l'avantage d'être moins dégradante pour les fibres de lin et permet d'envisager plus aisément des applications dans le futur.

Dans la seconde étude expérimentale, des tissus hydro-oléophobes et super-hydro-oléophobes ont été obtenus avec la méthode de pré-irradiation par utilisation de différents monomères fluorés de type méthacrylique ($-C_nF_{2n+1}$ avec $n = 4, 6$ ou 8) et acrylique (n égal à 6) et cela même pour des taux de fluor greffé faibles de l'ordre de $0,10\%$. Cependant, le lin traité avec un méthacrylate fluoré à trop courte chaîne fluorée ($n = 2$) a conservé un comportement hydrophile.

La dose d'irradiation, le temps de réaction, la nature du monomère utilisé et donc la longueur du groupe perfluoré, la nature de la fonction polymérisable acrylate ou méthacrylate, sont les paramètres qui influencent directement l'efficacité et la localisation du greffage dans le solvant méthanol. Nous avons pu observer une localisation différente de l'élément fluor au niveau de la section des fibres de lin (coupe transversale) en fonction du monomère choisi. Dans le cas des monomères méthacrylates M2, M4, M6 et acrylate AC6, le fluor est distribué de façon homogène au cœur et à la surface des fibres élémentaires alors que pour le monomère M8, celui-ci est présent seulement en surface. De même, les images MEB d'une coupe longitudinale des fibres traitées avec le M8, ont révélé la présence des particules sphériques de poly(M8) à la surface des fibres.

Une comparaison entre le méthacrylate M6 et son équivalent acrylique AC6 a prouvé une plus forte réactivité et donc une meilleure efficacité de greffage pour l'acrylate ainsi que des angles de contact plus élevés par rapport au monomère méthacrylate. Cependant, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le monomère M8, avec les taux de greffage les plus élevés (maximum d'environ $13-14\%$). Ces taux de greffage élevés ont permis d'obtenir des tissus superhydrophobes (150°) permettant d'atteindre un comportement déperlant pouvant présager de capacités de surfaces autonettoyantes. Par ailleurs, nous avons constaté également que la teneur en fluor greffé est le seul facteur qui impacte les propriétés de surface lorsqu'il s'agit des angles de contact par dépôt d'eau ou de diiodométhane. La longueur du groupe perfluoré affecte spécifiquement les angles de glissement avec l'obtention dans notre cas de tissus déperlants uniquement avec le greffage de chaînes de poly(M8).

Le dernier chapitre s'est concentré sur la multifonctionnalisation du lin en une seule étape qui a permis de combiner pour ces fibres les propriétés d'ignifugation et d'hydro-oléophobie étudiées séparément dans les études expérimentales précédentes. Le protocole développé s'est basé sur le greffage simultané de deux monomères précédemment testés : le MAPC1 pour son caractère ignifugeant et un monomère fluoré (M4, AC6 ou M8) pour son caractère hydro-oléophobe. Les différentes caractérisations des tissus traités ont permis de prouver l'efficacité de cette stratégie de multi-greffage par combinaison des monomères phosphorés et fluorés. Les tissus obtenus ont présenté simultanément des propriétés d'ignifugation et hydro-oléophobes. L'apparition à la surface des fibres de lin de

particules sphériques partiellement fusionnées a été observée seulement dans le cas de la combinaison M8/MAPC1. Dans le cas de l'utilisation du M8 nous avons également observé la présence de fluor uniquement en surface des fibres élémentaires alors que le phosphore était présent à cœur et en surface. De plus, la localisation du MAPC1 combiné avec les monomères fluorés dans le méthanol est restée identique à celle observée pour le MAPC1 seul lorsque l'eau a été utilisé comme solvant. Pour les mélanges M4/MAPC1 et AC6/MAPC1, nous avons observé que le phosphore et le fluor sont distribués d'une manière homogène au cœur et à la surface des fibres.

Le protocole utilisé dans cette partie a permis de produire des tissus multifonctionnels qui sont à la fois ignifuges, hydrophobes et oléophobes. Cependant nous avons observé que ces propriétés hydro-oléophobes étaient insuffisantes lorsque le taux de fluor ou que le rapport fluor/phosphore était trop faible. Ce dernier résultat prouve que la présence des unités de monomère MAPC1 peut perturber l'efficacité des groupes perfluorés. Cependant pour ce qui concerne l'ignifugation, nous avons observé que le comportement au feu était uniquement piloté par la teneur en phosphore sans être affecté par la présence des unités du monomère fluoré.

Des tissus superhydrophobes et déperlants ont été obtenus seulement dans le cas d'un traitement avec le mélange M8/MAPC1 avec des angles de glissement inférieur à 13° pour des taux de fluor compris entre 3,82 et 8,04 %m.

Pour conclure, la démarche expérimentale mise en place s'est révélée pertinente pour la (multi)fonctionnalisation des tissus de lin.

Différentes perspectives peuvent être proposées pour faire suite à ces travaux de thèse. En effet, la démarche développée dans ce travail pourrait notamment être appliquée à d'autres fibres naturelles pour évaluer l'impact de la composition chimique et de la structure des fibres naturelles sur l'efficacité du greffage par pré-irradiation. Cette méthode pourrait également permettre d'apporter, par le choix de monomères appropriés, d'autres propriétés tels que anti-UV, antibactériennes, antichoc, etc. Ces propriétés permettraient de viser des applications textiles mais également des applications composites car ce type de greffage peut apporter une solution à des problèmes d'interface avec certaines matrices polymères. Une continuité directe de ce travail de thèse et cela afin de mieux comprendre la réactivité du système serait de mieux évaluer l'impact de l'affinité des monomères fluorés avec le solvant de réaction pour tenter de jouer sur la localisation du greffage ou sur la texturation de la couche de polymère formée sur les fibres (polymérisation par dispersion). Une étude des propriétés mécaniques des tissus de lin qui ont été fonctionnalisés permettrait également d'évaluer si le greffage induit un renforcement ou une fragilisation des fibres. Ce paramètre de résistance mécanique est souvent un

facteur déterminant pour les applications textiles ou composites. Il serait aussi particulièrement intéressant d'étudier la résistance des traitements effectués au lavage. En effet, le traitement développé ici permet de fixer de façon covalente l'ignifugeant ou l'agent hydro-oléophobe et il sera donc nécessaire d'évaluer sa résistance au lavage dans le temps. Enfin il est à noter que les greffages effectués dans ces différentes études présentées dans ce manuscrit de thèse, s'appuient normalement uniquement sur un amorçage de la polymérisation par les espèces radicalaires qui ont été conservées jusqu'à contact avec les unités monomères. Il serait donc intéressant d'essayer également d'activer les espèces peroxydes qui ont dû se former lors de l'irradiation sous air et lors du stockage des fibres, et cela pour tenter d'augmenter significativement les taux de greffage.

Annexes

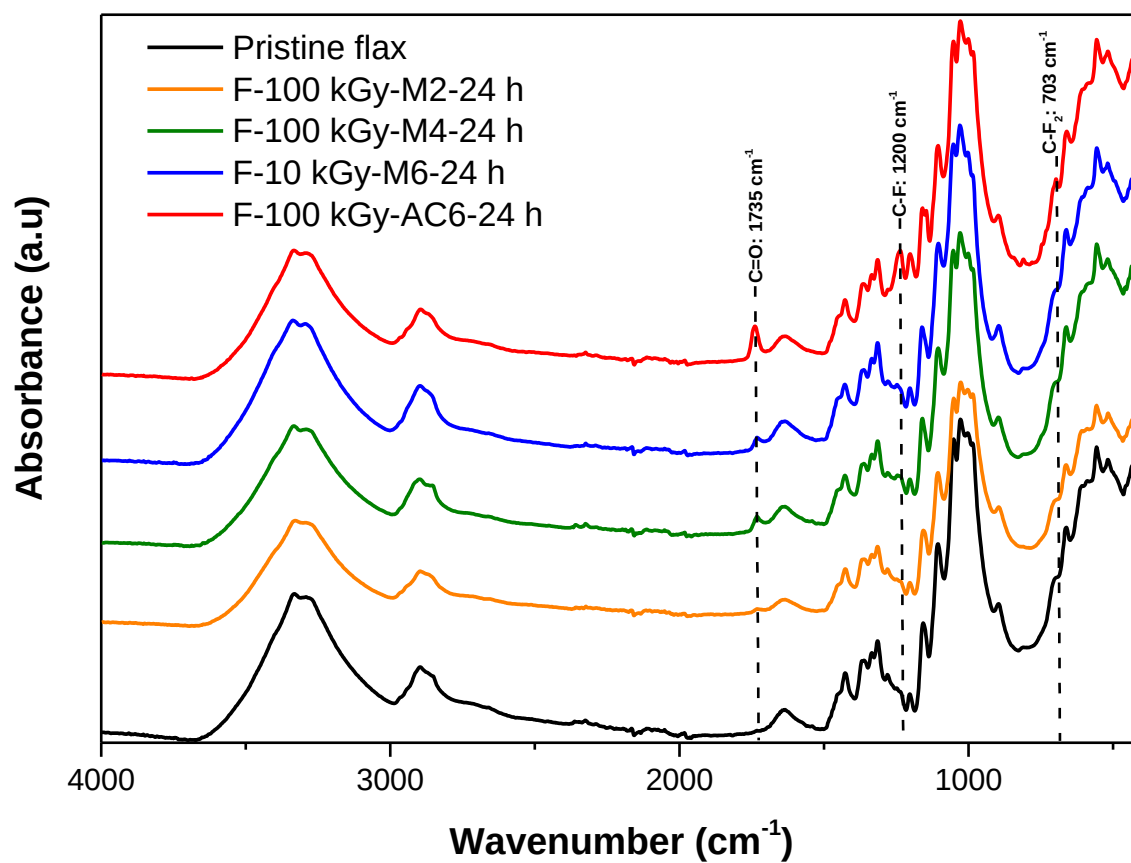


Fig. S1 : FTIR spectra of treated flax fabrics with M2, M4, M6 and AC6 monomers compared to pristine flax fabric.

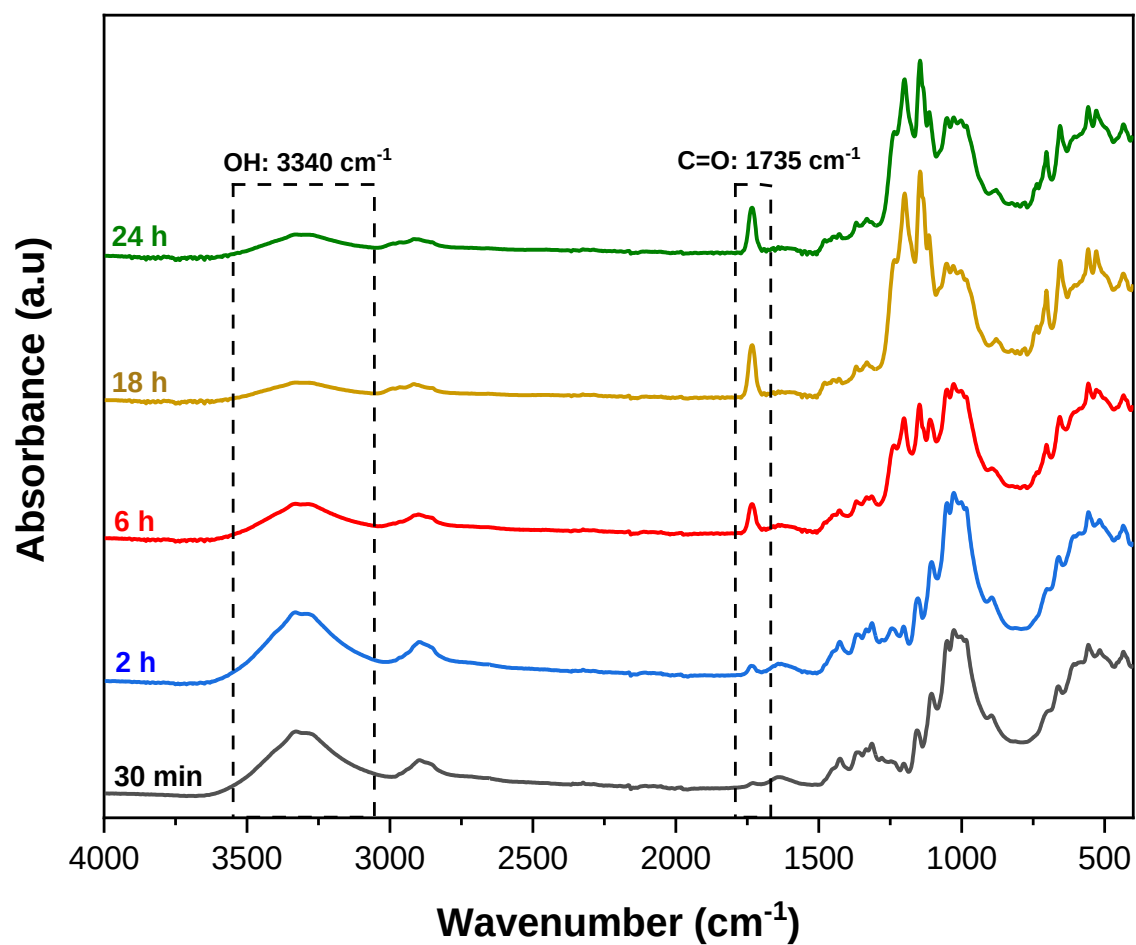


Fig. S2 : FTIR spectra after grafting procedure of flax irradiated at 100 kGy and treated with 10 wt% of M8 in methanol for different reaction times: 30 min, 2 h, 6 h, 18 h and 24 h.

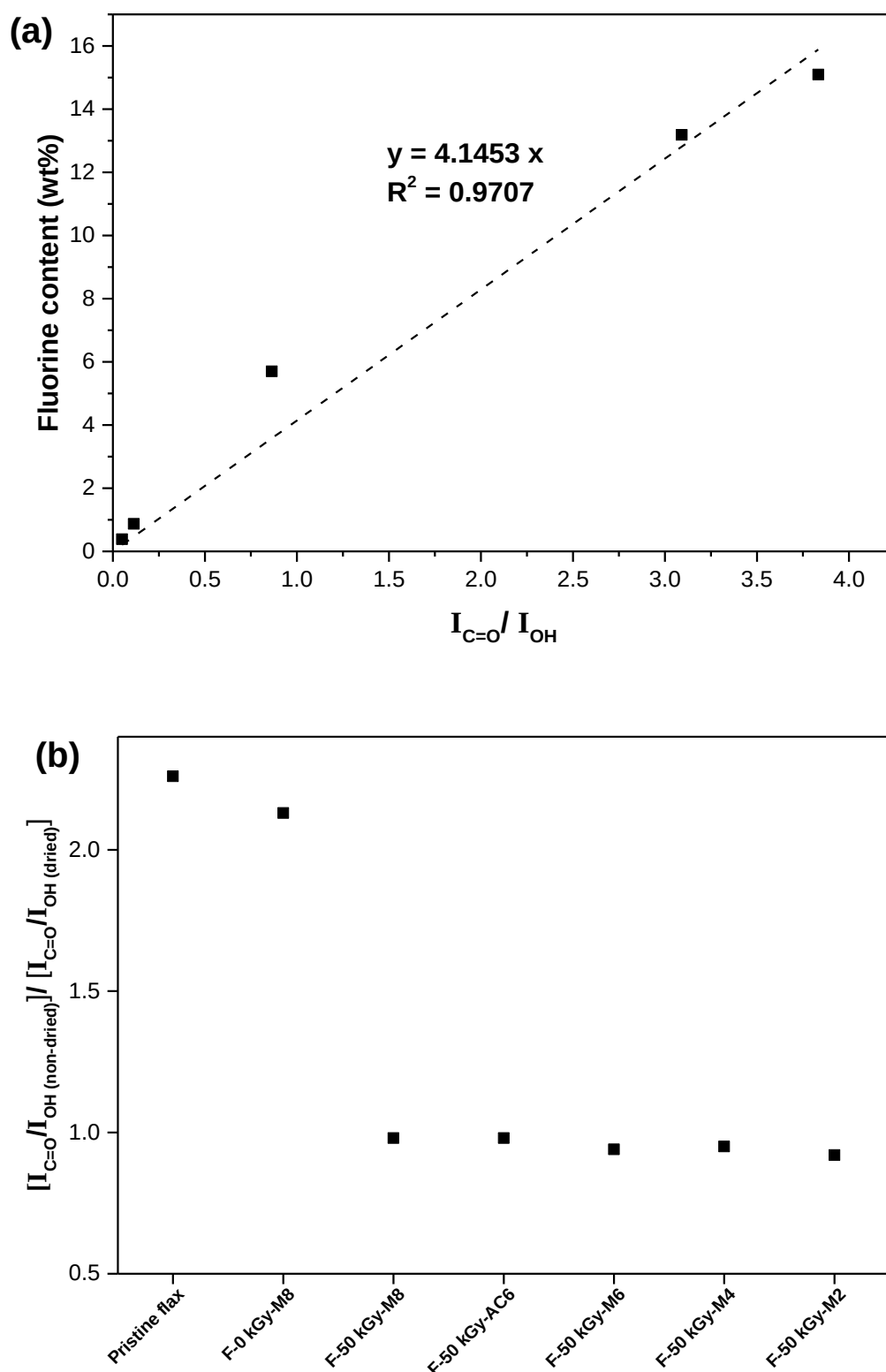


Fig. S3 : (a) Fluorine content measured by ion chromatography versus the $I_{C=O} / I_{OH}$ ratio obtained by FTIR analysis for samples treated with M8 (F-100kGy-M8-MeOH_10 wt%_65 °C) for different reaction times, (b) $I_{C=O} / I_{OH}$ ratios of non-dried and dried samples for grafted and non-grafted flax fibers.

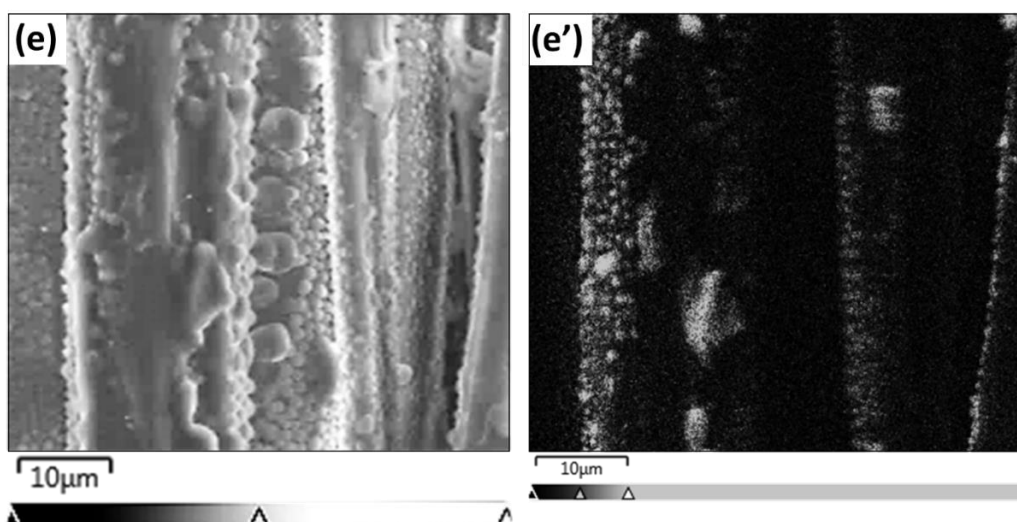


Fig. S4 : SEM images of (e) irradiated flax at 100 kGy and treated with M8 in MeOH for 24 h and (e') the corresponding EDX fluorine mapping.

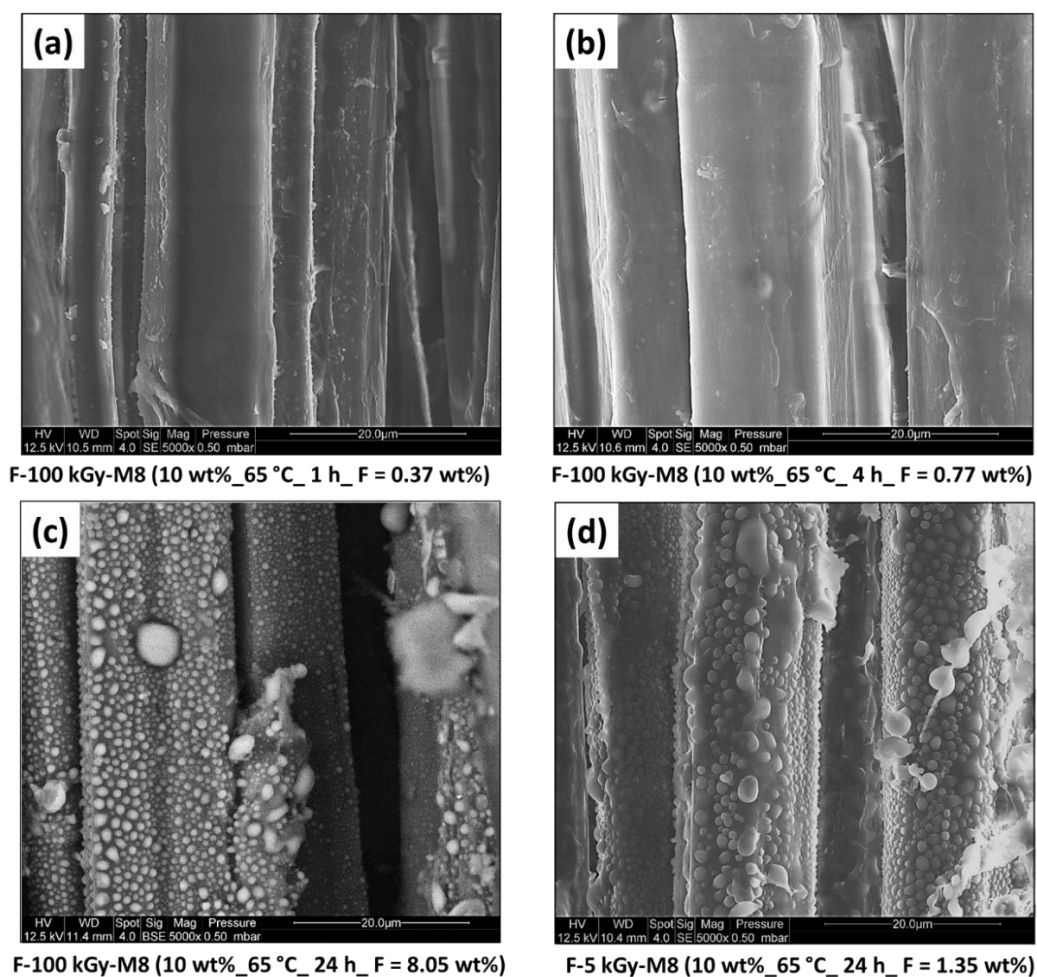


Fig. S5 : SEM images of flax samples irradiated at 100 kGy and treated with M8 for (a) 1 h ($F = 0.37$ wt%), (b) 4 h ($F = 0.77$ wt%), (c) 24 h ($F = 8.05$ wt%) and (c) irradiated at 5 kGy and treated with M8 for 24 h ($F = 1.35$ wt%) ($\times 5000$).

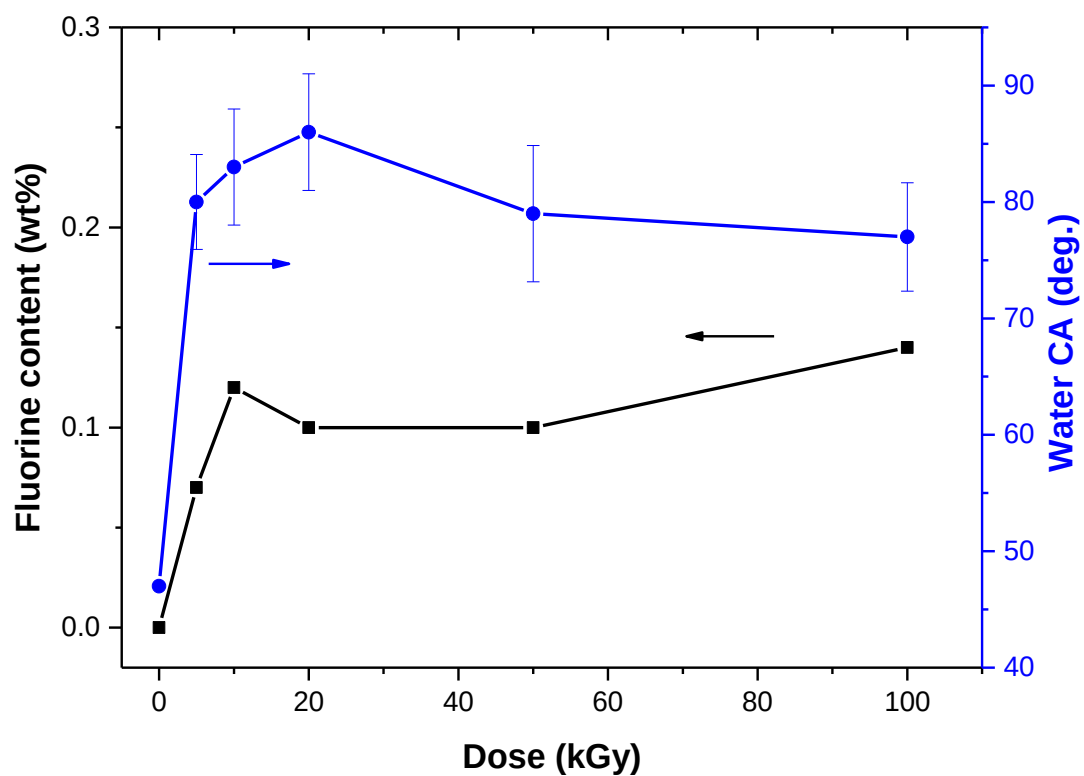


Fig. S6 : Evolution of fluorine content and water contact angle for flax samples treated with M2 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.

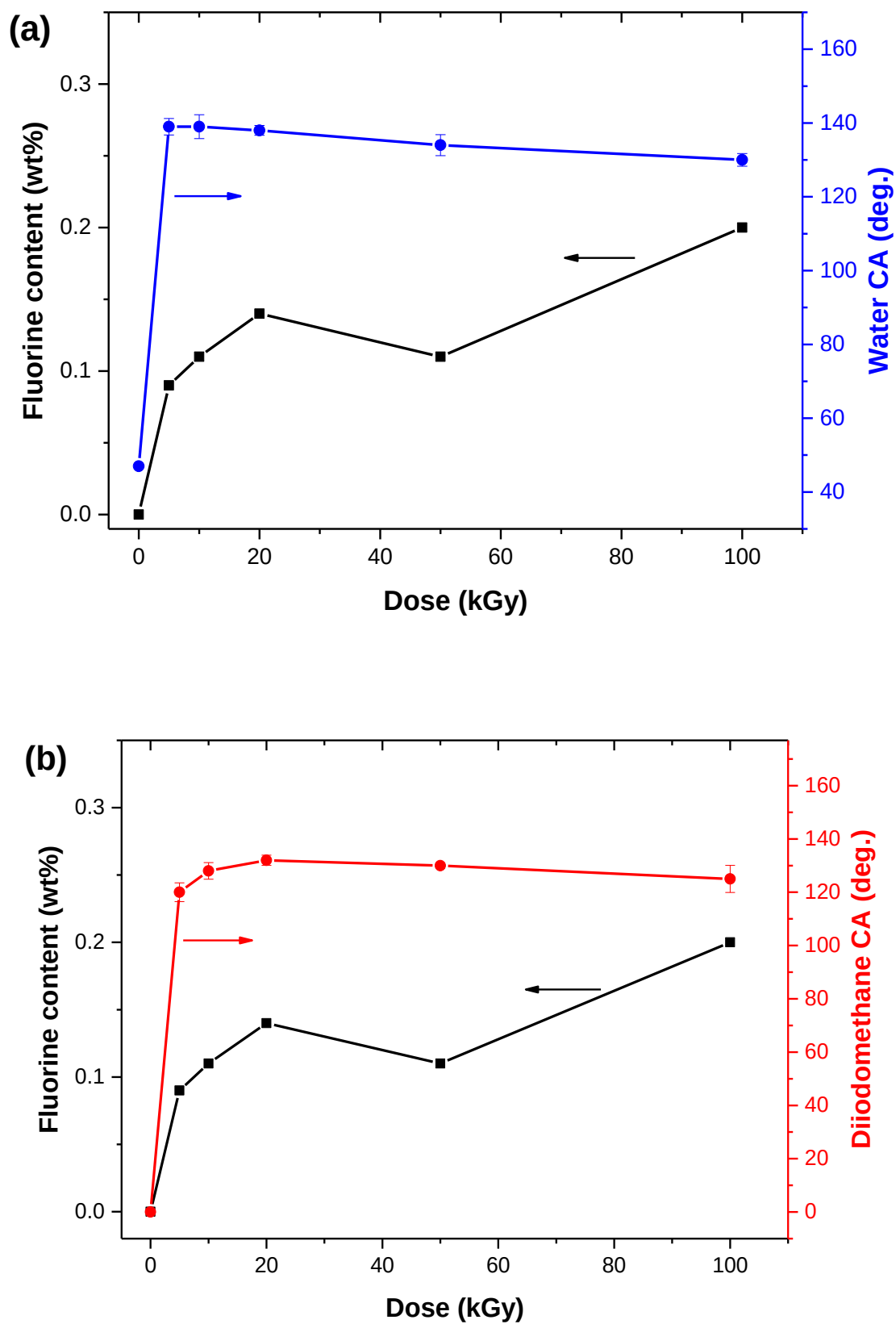


Fig. S7 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with M4 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.

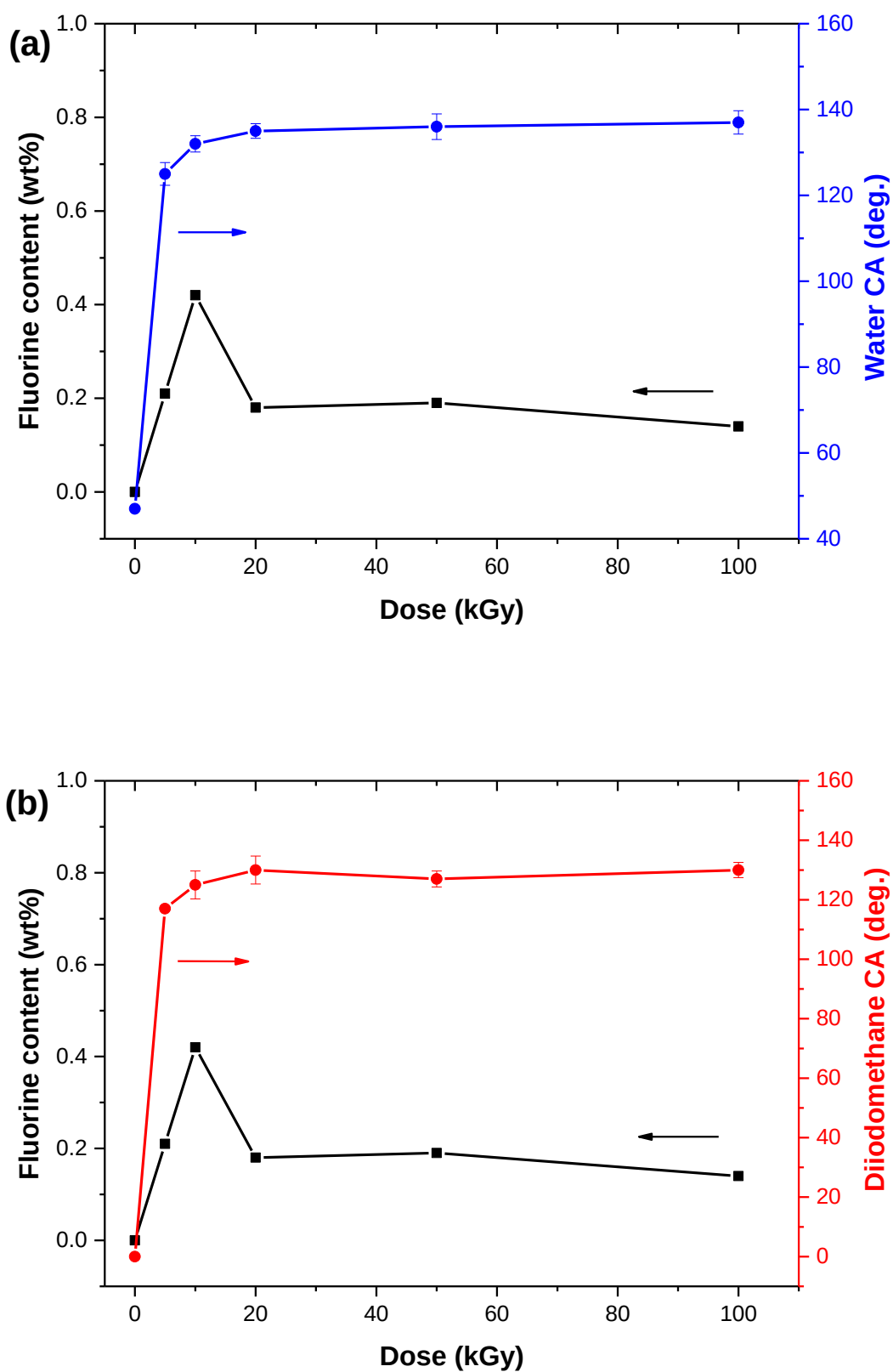


Fig. S8 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with M6 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.

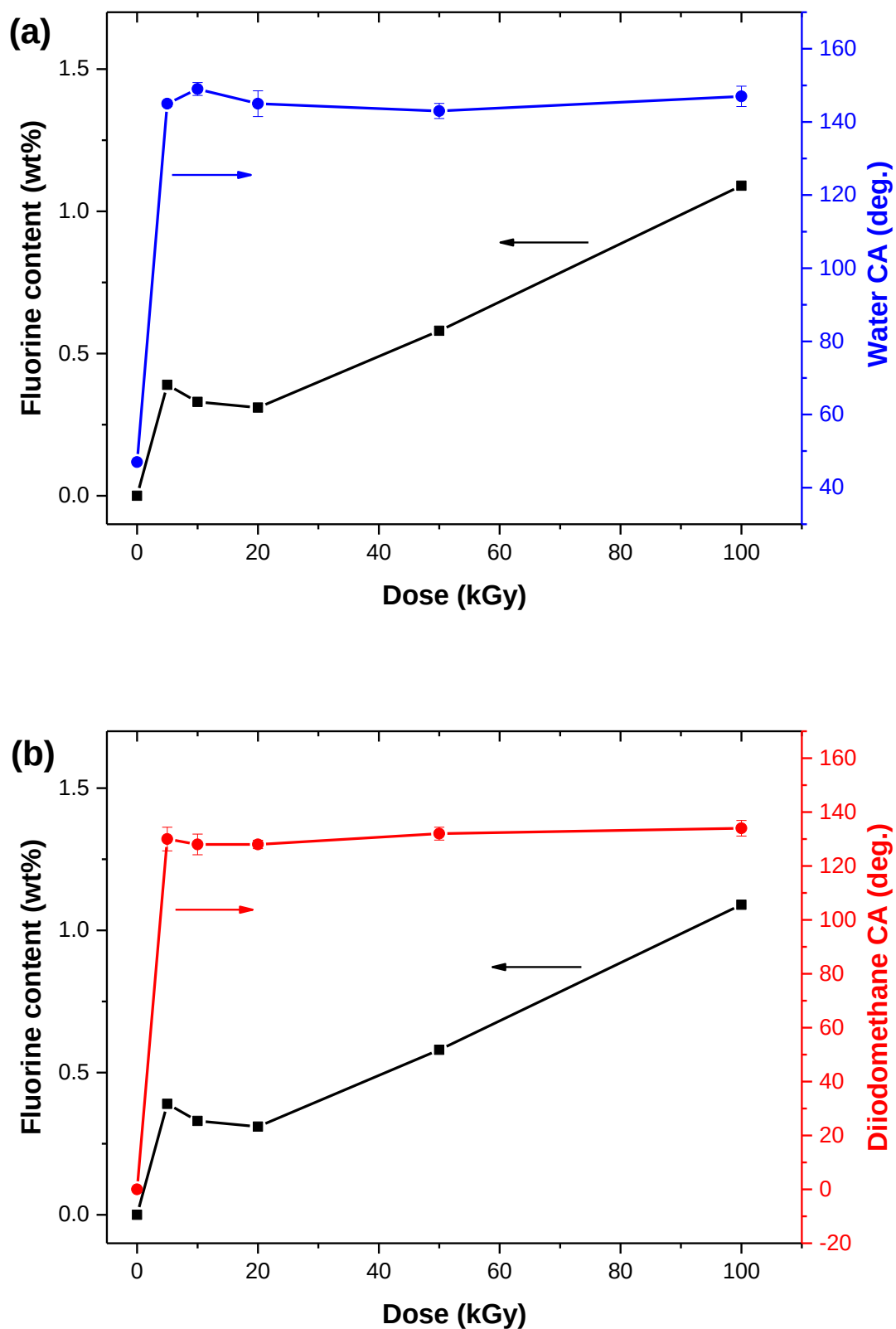


Fig. S9 : Evolution of fluorine content and (a) water and (b) diiodomethane contact angles for flax fabrics treated with AC6 (reaction time = 24 h) versus the absorbed dose.

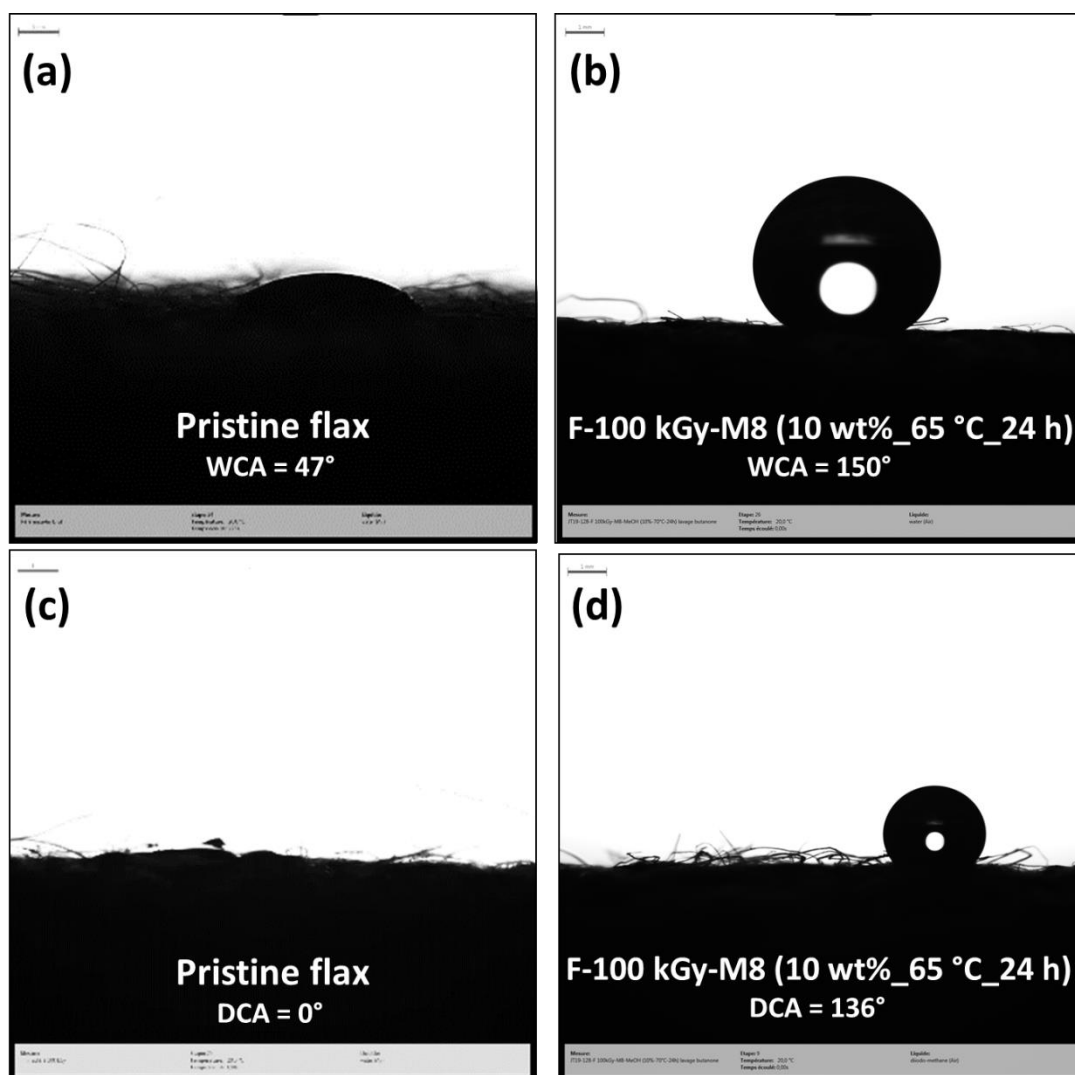


Fig. S10 : Water and diiodomethane drops deposited on the surface of (a)(c) pristine flax and (b)(d) flax fabric irradiated at 100kGy and treated with M8 (FC = 8.05 wt%), respectively.

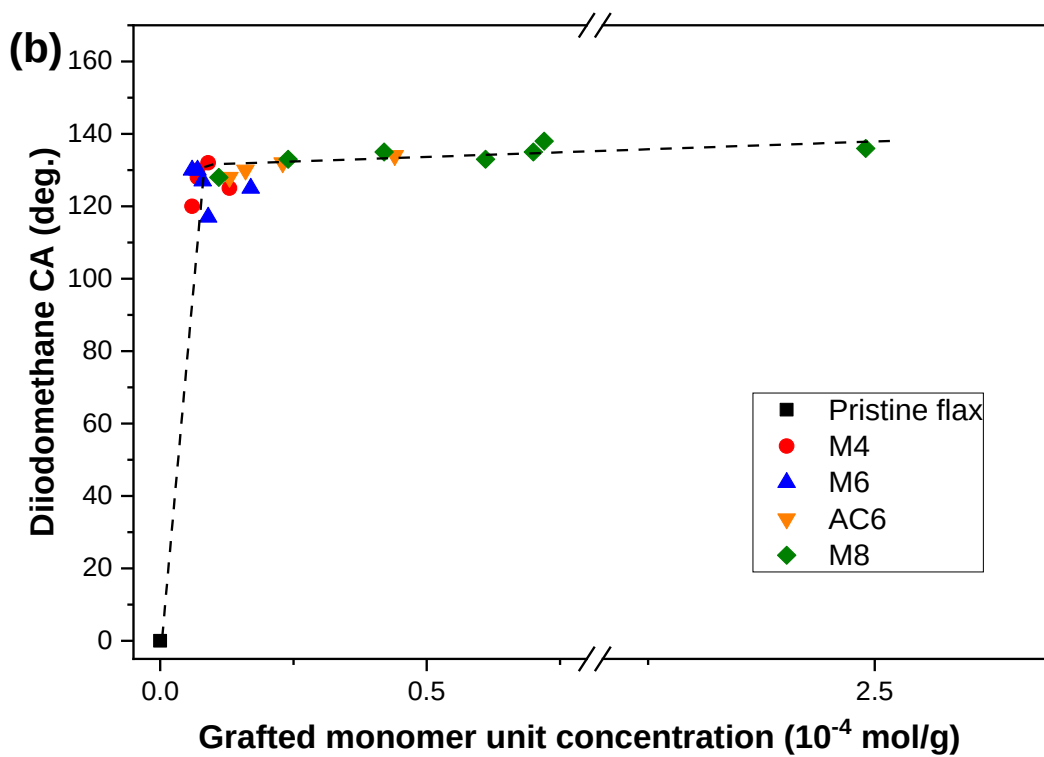
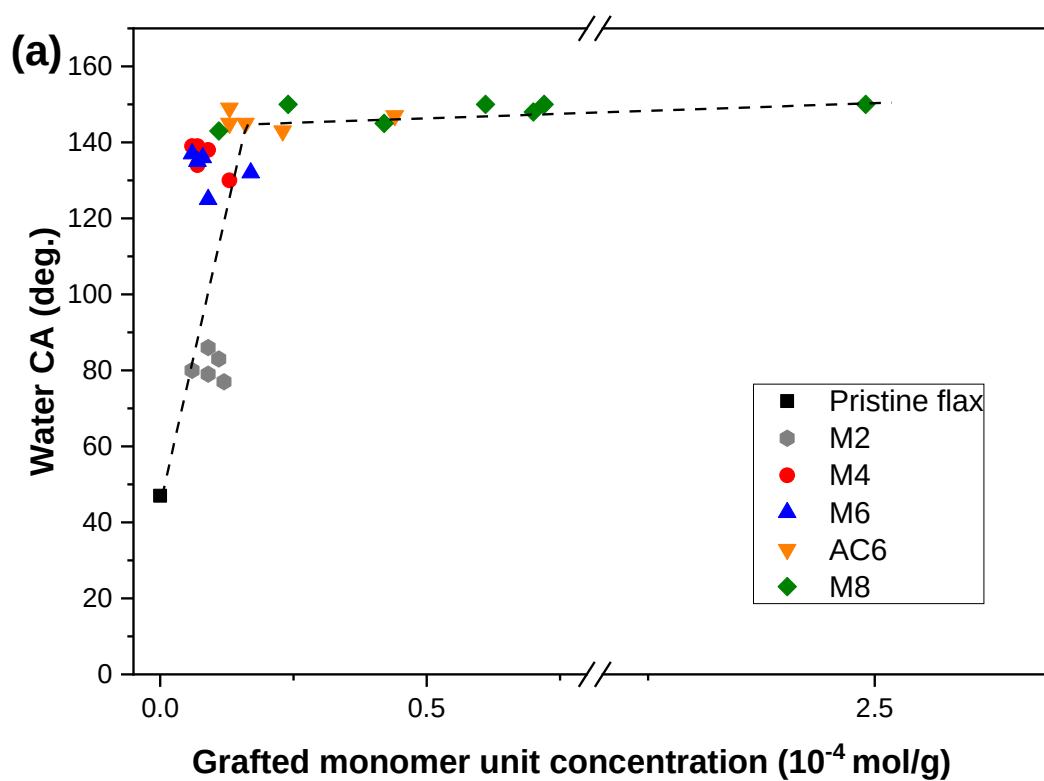
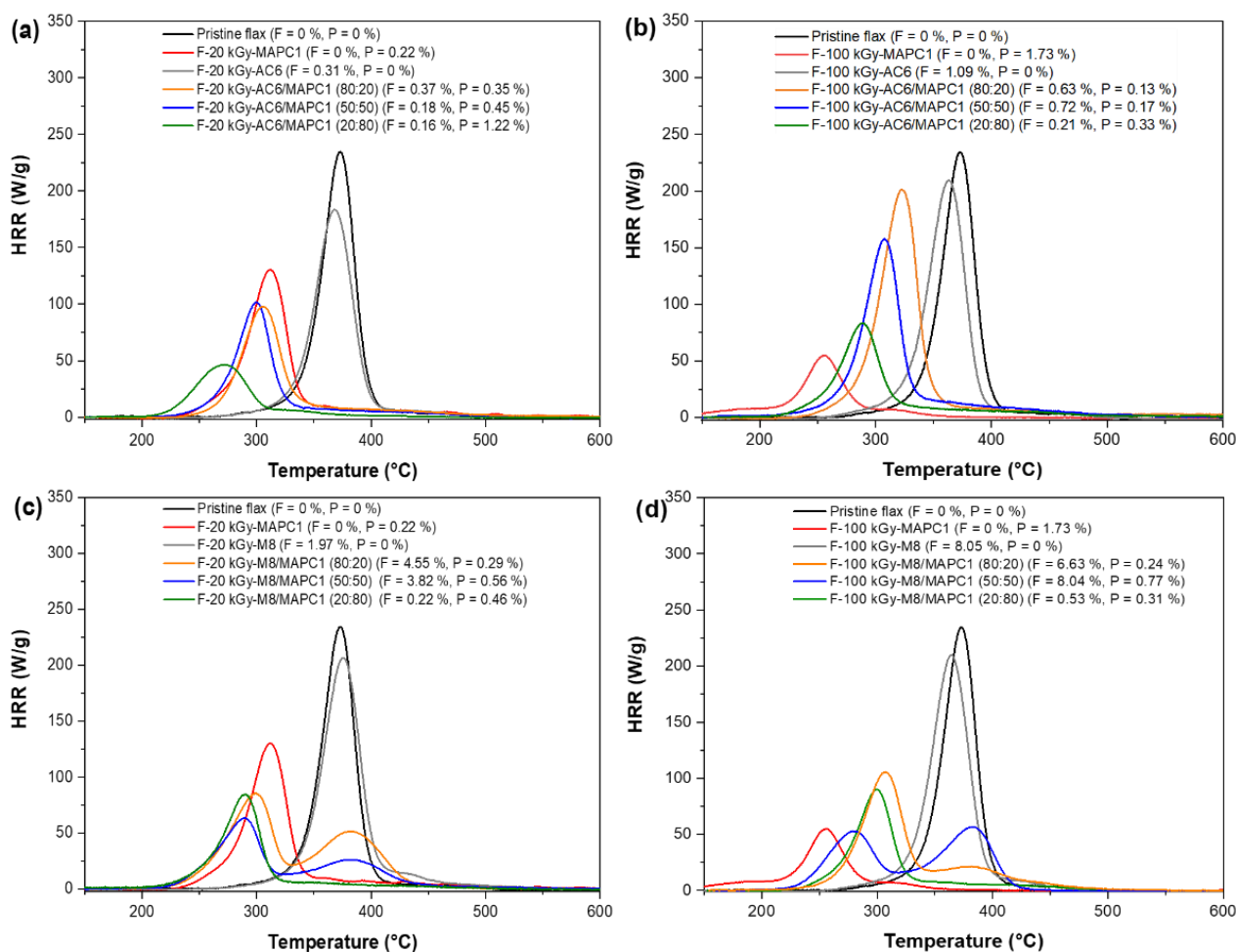


Fig. S11 : Evolution of (a) water and (b) diiodomethane contact angles versus the grafted monomer units concentration (dotted lines are guidelines for eyes).

Table S1 : Molar masses, fluorine and phosphorus contents of the monomers used.

Monomer	Molar Mass (g.mol ⁻¹)	Fluorine content (wt%)	Phosphorus content (wt%)
M4	332.2	51.5	-
AC6	418.0	59.1	-
M8	532.2	60.7	-
MAPC1	208.0	-	14.9

**Fig. S12 : HRR versus temperature curves in PCFC (anaerobic pyrolysis) of pre-irradiated flax fabrics at (a)(c) 20 kGy and at (b)(d) 100 kGy and treated with AC6/MAPC1 and M8/MAPC1 at various monomers ratio, respectively.**

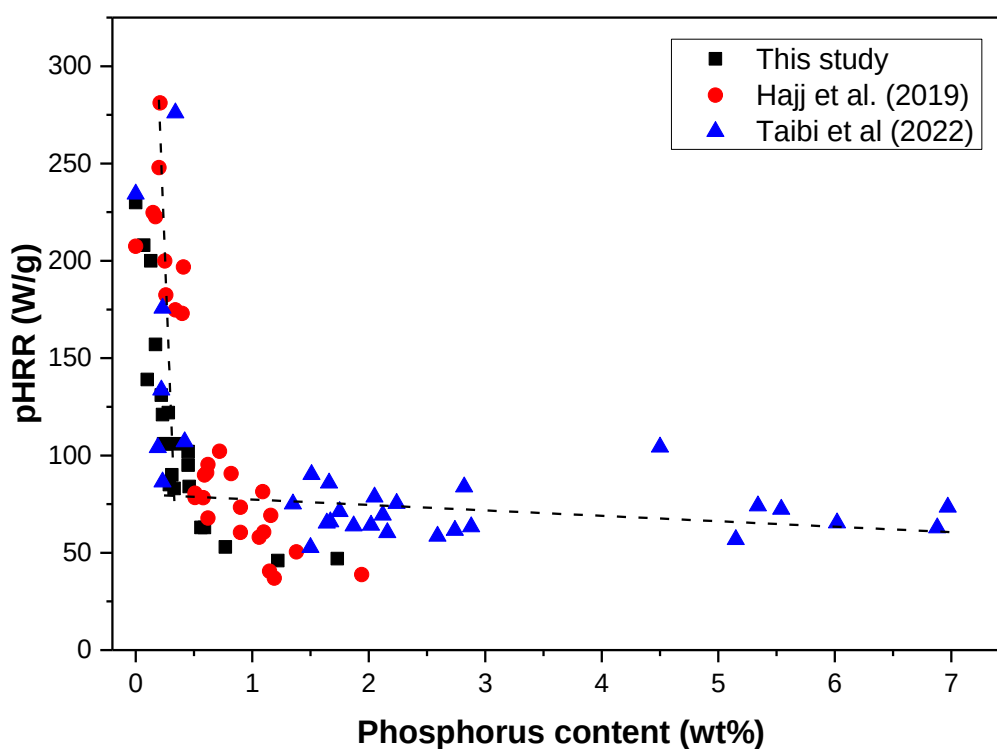


Fig. S13 : PHRR versus phosphorus content in this study (combination MAPC1 and fluorinated monomers) in comparison to previous works (only phosphonated monomers were grafted by pre-irradiation and simultaneous process) (dotted lines are guidelines for eyes).

Références bibliographiques

- [1] W. Liu *et al.*, “Radiation Technology Application in High-Performance Fibers and Functional Textiles,” in *Radiation Technology for Advanced Materials*, Elsevier, 2019, pp. 13–73.
- [2] M. A. Shah, B. M. Pirzada, G. Price, A. L. Shibiru, and A. Qurashi, “Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review,” *J. Adv. Res.*, vol. 38, pp. 55–75, May 2022, doi: 10.1016/j.jare.2022.01.008.
- [3] Shahid-ul-Islam and F. Mohammad, “High-Energy Radiation Induced Sustainable Coloration and Functional Finishing of Textile Materials,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 15, pp. 3727–3745, Apr. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b00524.
- [4] M. NASEF, “Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 499–561, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003.
- [5] A. Ashfaq *et al.*, “Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 2877, Nov. 2020, doi: 10.3390/polym12122877.
- [6] S. Al-assaf, X. Coqueret, K. Zaman, H. Mohd, M. Sen, and A. P. Ulanski, “The problems of radiation chemistry of protein molecules,” in *Radiation Chemistry of Biopolymers*, CRC Press, 2006, pp. 97–135.
- [7] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta, *Towards Bio-based Flame Retardant Polymers*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [8] R. M. Kozłowski and M. Muzyczek, “Improving the flame retardancy of natural fibres,” in *Handbook of Natural Fibres*, Elsevier, 2020, pp. 355–391.
- [9] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, “Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
- [10] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview,” *Compos. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 313–343, Jan. 2001, doi: 10.1163/156855401753255422.

- [11] J. R. Lang, B. M. Allred, G. F. Peaslee, J. A. Field, and M. A. Barlaz, “Release of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) from Carpet and Clothing in Model Anaerobic Landfill Reactors,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 10, pp. 5024–5032, May 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b06237.
- [12] F. M. Hekster, R. W. P. M. Laane, and P. de Voogt, “Environmental and Toxicity Effects of Perfluoroalkylated Substances,” in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 179, 2003, pp. 99–121.
- [13] Y. Wang *et al.*, “A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 182, no. July, p. 109402, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109402.
- [14] S. Rouif, “Modifications physico-chimiques des polymères par ionisation,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 2, no. AM3039, pp. 1–14, 2008, doi: 10.1007/s12115-017-0114-0.
- [15] A. Gholampour and T. Ozbakkaloglu, “A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 3, pp. 829–892, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10853-019-03990-y.
- [16] T. H. Mokhothu and M. J. John, “Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 131, pp. 337–354, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.06.027.
- [17] Z. Wang, I. T. Cousins, M. Scheringer, and K. Hungerbuehler, “Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions,” *Environ. Int.*, vol. 75, pp. 172–179, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.11.013.
- [18] S. Brendel, É. Fetter, C. Staude, L. Vierke, and A. Biegel-Engler, “Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH,” *Environ. Sci. Eur.*, vol. 30, no. 1, p. 9, Dec. 2018, doi: 10.1186/s12302-018-0134-4.
- [19] F. Li *et al.*, “Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 380, no. August 2019, p. 122506, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122506.
- [20] M. S. Özer and S. Gaan, “Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 171, no. June,

- p. 107027, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107027.
- [21] S. Gaan, V. Salimova, P. Rupper, A. Ritter, and H. Schmid, “Flame retardant functional textiles,” in *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health*, Elsevier, 2011, pp. 98–130.
- [22] M. JOHN and S. THOMAS, “Biofibres and biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [23] V. K. Balla, K. H. Kate, J. Satyavolu, P. Singh, and J. G. D. Tadimeti, “Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, no. March, p. 106956, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.106956.
- [24] M. P. M. Dicker, P. F. Duckworth, A. B. Baker, G. Francois, M. K. Hazzard, and P. M. Weaver, “Green composites: A review of material attributes and complementary applications,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 56, pp. 280–289, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.10.014.
- [25] A. . Bledzki, “Composites reinforced with cellulose based fibres,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 221–274, May 1999, doi: 10.1016/S0079-6700(98)00018-5.
- [26] C. BALEY, “Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites,” *Plast. Compos.*, vol. 33, no. 0, Jul. 2020, doi: 10.51257/a-v3-am5130.
- [27] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [28] M. Hughes, “Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 599–609, Jan. 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6025-3.
- [29] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, “Building flax fibres: more than one brick in the walls,” *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.plaphy.2003.07.001.
- [30] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perré, and C. Baley, “Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 343–351, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.11.031.

- [31] E. Richely, A. Bourmaud, V. Placet, S. Guessasma, and J. Beaugrand, “A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 124, no. July 2021, p. 100851, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100851.
- [32] E. Richely, A. Bourmaud, V. Placet, S. Guessasma, and J. Beaugrand, “A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 124, no. July 2021, p. 100851, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100851.
- [33] C. Baley, “Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 42142210, no. am5130, pp. 1–17, 2013, doi: am5130.
- [34] C. Baley, “Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase,” *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 939–948, 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00040-4.
- [35] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, “The hygroscopic behavior of plant fibers: A review,” *Front. Chem.*, vol. 1, no. JAN, pp. 1–12, 2014, doi: 10.3389/fchem.2013.00043.
- [36] R. B. Paulien Harmsen, Wouter Huijgen (ECN), Laura Bermudez (ABNT), *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. 2010.
- [37] J. Ahmad and Z. Zhou, “Mechanical Properties of Natural as well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 333, no. April, p. 127353, May 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127353.
- [38] A. Komuraiah, N. S. Kumar, and B. D. Prasad, “Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, Jul. 2014, doi: 10.1007/s11029-014-9422-2.
- [39] R. Mahjoub, J. M. Yatim, A. R. Mohd Sam, and S. H. Hashemi, “Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 55, pp. 103–113, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.036.
- [40] M. Mohammed *et al.*, “Surface treatment to improve water repellence and compatibility of natural fiber with polymer matrix: Recent advancement,” *Polym. Test.*, vol. 115, no. May, p. 107707, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.polymertesting.2022.107707.
- [41] S. S. Kamath and R. K. Chandrappa, “Additives used in natural fibre reinforced polymer composites-a review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 50, pp. 1417–1424, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.331.

- [42] B. S. Kaith, H. Mittal, R. Jindal, M. Maiti, and S. Kalia, “Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications,” in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 425–451.
- [43] J. Ahmad and Z. Zhou, “Mechanical Properties of Natural as well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 333, no. April, p. 127353, May 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127353.
- [44] A. Komuraiah, N. S. Kumar, and B. D. Prasad, “Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, Jul. 2014, doi: 10.1007/s11029-014-9422-2.
- [45] C. Laine, “Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp,” *Dep. Chem. Technol.*, vol. Doctor of, no. January 2005, p. 63, 2005, [Online]. Available: <http://lib.tkk.fi/Diss/2005/isbn9512276909/>.
- [46] A. Ayoub, R. A. Venditti, H. Jameel, and H. M. Chang, “Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 1, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1002/app.39743.
- [47] M. Lackner, “Biopolymers,” in *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, vol. 4, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 3211–3230.
- [48] J.-F. Thibault and M.-C. Ralet, “Physico-Chemical Properties of Pectins in the Cell Walls and After Extraction,” in *Advances in Pectin and Pectinase Research*, no. i, Dordrecht: Springer Netherlands, 2003, pp. 91–105.
- [49] A. G. J. Voragen, G.-J. Coenen, R. P. Verhoef, and H. A. Schols, “Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls,” *Struct. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 263–275, Apr. 2009, doi: 10.1007/s11224-009-9442-z.
- [50] M. Kacuráková, P. Capek, V. Sasinková, N. Wellner, and A. Ebringerová, “FT-IR study of plant cell wall model compounds: Pectic polysaccharides and hemicelluloses,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 43, no. 2, pp. 195–203, 2000, doi: 10.1016/S0144-8617(00)00151-X.
- [51] Gérard TILLY, “Pectines,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–11, 2010.
- [52] S. Sampaio, D. Bishop, and J. Shen, “Physical and chemical properties of flax fibres from stand-retted crops desiccated at different stages of maturity,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 21, no. 3, pp. 275–

- 284, 2005, doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.001.
- [53] M. Bourgeois, “Fibres agrosourcées Fibres agrosourcées,” vol. 33, no. 0, 2011.
- [54] A. Gomez-Campos, C. Vialle, A. Rouilly, C. Sablayrolles, and L. Hamelin, “Flax fiber for technical textile: A life cycle inventory,” *J. Clean. Prod.*, vol. 281, p. 125177, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125177.
- [55] Z. Cui *et al.*, “Agronomic cultivation measures on productivity of oilseed flax: A review,” *Oil Crop Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 53–62, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ocsci.2022.02.006.
- [56] S. Batra, “Other Long Vegetable Fibers,” 2006.
- [57] R. Sonnier, B. Otazaghine, A. Viretto, G. Apolinario, and P. Ienny, “Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds,” *Eur. Polym. J.*, vol. 68, pp. 313–325, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.05.005.
- [58] S. A. Lilholt H, Toftegaard H, Thomsen AB, “Natural composites based on cellulose fibres and polypropylene matrix. Proc.,” *Int. Conf. Compos. Paris*, p. 1115. 9 pp., 1999.
- [59] H. P. S. A. KHALIL, H. D. ROZMAN, M. N. AHMAD, and H. ISMAIL, “ACETYLATED PLANT-FIBER-REINFORCED POLYESTER COMPOSITES: A STUDY OF MECHANICAL, HYGROTHERMAL, AND AGING CHARACTERISTICS,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 39, no. 4, pp. 757–781, Aug. 2000, doi: 10.1081/PPT-100100057.
- [60] M. N. Belgacem and A. Gandini, “The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials,” *Compos. Interfaces*, vol. 12, no. 1–2, pp. 41–75, Jan. 2005, doi: 10.1163/1568554053542188.
- [61] J. George, M. S. Sreekala, and S. Thomas, “A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1471–1485, Sep. 2001, doi: 10.1002/pen.10846.
- [62] M. Ragoubi, D. Bienaimé, S. Molina, B. George, and A. Merlin, “Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 31, no. 2, pp. 344–349, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.12.004.
- [63] S. Mukhopadhyay and R. Figueiro, “Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites — A Review,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 135–162, Mar. 2009, doi: 10.1177/0892705708091860.

- [64] D. Zhang, Q. Sun, and L. C. Wadsworth, "Mechanism of corona treatment on polyolefin films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 965–970, Jun. 1998, doi: 10.1002/pen.10264.
- [65] J. Gassan, V. S. Gutowski, and A. K. Bledzki, "About the surface characteristics of natural fibres," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 283, no. 1, pp. 132–139, Nov. 2000, doi: 10.1002/1439-2054(20001101)283:1<132::AID-MAME132>3.0.CO;2-B.
- [66] M. Ragoubi *et al.*, "Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 4, pp. 675–685, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.12.025.
- [67] U. S. Gupta *et al.*, "Plasma modification of natural fiber: A review," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 451–457, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.973.
- [68] D. Sun, "Surface Modification of Natural Fibers Using Plasma Treatment," in *Biodegradable Green Composites*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2016, pp. 18–39.
- [69] U. S. Gupta *et al.*, "Plasma modification of natural fiber: A review," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 451–457, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.973.
- [70] H. S. Sabharwal, F. Denes, L. Nielsen, and R. A. Young, "Free-radical formation in jute from argon plasma treatment," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, no. 11, pp. 2202–2207, Nov. 1993, doi: 10.1021/jf00035a072.
- [71] E. Sinha and S. Panigrahi, "Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 17, pp. 1791–1802, 2009, doi: 10.1177/0021998309338078.
- [72] S. Marais *et al.*, "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 7, pp. 975–986, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.11.008.
- [73] K. Kato, V. N. Vasilets, M. N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, and K. Nakamae, "Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 357–361, Feb. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990201)37:3<357::AID-POLA13>3.0.CO;2-2.
- [74] F. Ferrero, M. Periolatto, and S. Ferrario, "Sustainable antimicrobial finishing of cotton fabrics

- by chitosan UV-grafting: from laboratory experiments to semi industrial scale-up,” *J. Clean. Prod.*, vol. 96, pp. 244–252, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.12.044.
- [75] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review,” *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, Feb. 2007, doi: 10.1007/s10924-006-0042-3.
- [76] A. Hasan, M. S. Rabbi, and M. Maruf Billah, “Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review,” *Clean. Mater.*, vol. 4, no. July 2021, p. 100078, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100078.
- [77] M. A. Hubbe, O. J. Rojas, and L. A. Lucia, “Green Modification of Surface Characteristics of Cellulosic Materials at the Molecular or Nano Scale: A Review,” *BioResources*, vol. 10, no. 3, pp. 6095–6206, Jul. 2015, doi: 10.15376/biores.10.3.Hubbe.
- [78] M. J. John and R. D. Anandjiwala, “Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites,” *Polym. Compos.*, vol. 29, no. 2, pp. 187–207, Feb. 2008, doi: 10.1002/pc.20461.
- [79] D. Ray, B. . Sarkar, A. . Rana, and N. . Bose, “The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 1, pp. 119–127, Jan. 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(00)00101-9.
- [80] S. Mishra *et al.*, “Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 10, pp. 1377–1385, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00084-8.
- [81] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, and V. S. Gutowski, “The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 413–422, 2008, doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.50.
- [82] T.-J. Chung *et al.*, “The Improvement of Mechanical Properties, Thermal Stability, and Water Absorption Resistance of an Eco-Friendly PLA/Kenaf Biocomposite Using Acetylation,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 3, p. 376, Mar. 2018, doi: 10.3390/app8030376.
- [83] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [84] K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, G. Erkan, and Ü. H. Erdoğan, “The Mechanical Properties of

- γ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/Polyester Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 15, pp. 1913–1924, Jul. 2010, doi: 10.1177/0021998309360939.
- [85] B. Fathi, M. Foruzanmehr, S. Elkoun, and M. Robert, “Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 16, pp. 2229–2238, Jul. 2019, doi: 10.1177/0021998318824643.
- [86] M. S. Anbupalani, C. D. Venkatachalam, and R. Rathanasamy, “Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers – A review,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 39, no. 13–14, pp. 520–544, Jul. 2020, doi: 10.1177/0731684420918937.
- [87] M. A. López Manchado, M. Arroyo, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, “Enhancement of mechanical properties and interfacial adhesion of PP/EPDM/flax fiber composites using maleic anhydride as a compatibilizer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 8, pp. 2170–2178, Nov. 2003, doi: 10.1002/app.12866.
- [88] S. Mohanty, S. K. Nayak, S. K. Verma, and S. S. Tripathy, “Effect of MAPP as a Coupling Agent on the Performance of Jute–PP Composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 23, no. 6, pp. 625–637, Apr. 2004, doi: 10.1177/0731684404032868.
- [89] S. Mohanty, S. K. Verma, S. K. Nayak, and S. S. Tripathy, “Influence of fiber treatment on the performance of sisal-polypropylene composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 1336–1345, Nov. 2004, doi: 10.1002/app.21161.
- [90] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, “Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, Jun. 2001, doi: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.
- [91] G.-L. Zhao, J. Hafrén, L. Deiana, and A. Córdova, “Heterogeneous ‘Organoclick’ Derivatization of Polysaccharides: Photochemical Thiol-ene Click Modification of Solid Cellulose,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 8, pp. 740–744, Apr. 2010, doi: 10.1002/marc.200900764.
- [92] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless, “A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective ‘Ligation’ of Azides and Terminal Alkynes,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 14, pp. 2596–2599, Jul. 2002, doi: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4.
- [93] C. Ringot, V. Sol, R. Granet, and P. Krausz, “Porphyrin-grafted cellulose fabric: New

- photobactericidal material obtained by ‘Click-Chemistry’ reaction,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 21, pp. 1889–1891, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.06.009.
- [94] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, and K. Erdmann, “Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 854–860, May 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.003.
- [95] A. Fillat, O. Gallardo, T. Vidal, F. I. J. Pastor, P. Díaz, and M. B. Roncero, “Enzymatic grafting of natural phenols to flax fibres: Development of antimicrobial properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 146–152, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.030.
- [96] A. Mehdipour, A. Yousefi-Ahmadipour, D. Kennedy, and M. Kazemi Arababadi, “Ionizing radiation and toll like receptors: A systematic review article,” *Hum. Immunol.*, vol. 82, no. 6, pp. 446–454, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.humimm.2021.03.008.
- [97] J. Flores-McLaughlin, J. Runnells, and R. Gaza, “Overview of non-ionizing radiation safety operations on the International Space Station,” *J. Sp. Saf. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 61–63, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jsse.2017.02.007.
- [98] B. H. Tonnessen and L. Pounds, “Radiation physics,” *J. Vasc. Surg.*, vol. 53, no. 1, pp. 6S-8S, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jvs.2010.05.138.
- [99] R. Hajj *et al.*, “Influence of monomer reactivity on radiation grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 166, pp. 86–98, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.025.
- [100] M. Teixeira *et al.*, “Radiation-grafting of flame retardants on flax fabrics – A comparison between different flame retardant structures,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 145, pp. 135–142, 2018, doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.10.013.
- [101] F. S. Lizarte Neto *et al.*, “microRNA-181d associated with the methylation status of the MGMT gene in Glioblastoma multiforme cancer stem cells submitted to treatments with ionizing radiation and temozolomide,” *Brain Res.*, vol. 1720, no. June, p. 146302, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.brainres.2019.146302.
- [102] Q. Bao, L. Chen, J. Tian, and J. Wang, “Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 198–202, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.radphyschem.2014.06.001.
- [103] Q. Bao, J. Dong, Z. Dong, and M. Yang, “A review on ionizing radiation-based technologies

- for the remediation of contaminated groundwaters and soils,” *Chem. Eng. J.*, vol. 446, no. P2, p. 136964, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136964.
- [104] H.-M. Lung, Y.-C. Cheng, Y.-H. Chang, H.-W. Huang, B. B. Yang, and C.-Y. Wang, “Microbial decontamination of food by electron beam irradiation,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 44, no. 1, pp. 66–78, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.tifs.2015.03.005.
- [105] L. Pirker *et al.*, “Sterilization of polypropylene membranes of facepiece respirators by ionizing radiation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 619, p. 118756, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118756.
- [106] A. Mousavi Khaneghah, M. Hashemi Moosavi, C. A. F. Oliveira, F. Vanin, and A. S. Sant’Ana, “Electron beam irradiation to reduce the mycotoxin and microbial contaminations of cereal-based products: An overview,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 143, no. June, p. 111557, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.fct.2020.111557.
- [107] W. Mondelaers, “Low-energy electron accelerators in industry and applied research,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 139, no. 1–4, pp. 43–50, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0168-583X(97)00944-0.
- [108] C. N. Kurucz, T. D. Waite, S. E. Otaño, W. J. Cooper, and M. G. Nickelsen, “A comparison of large-scale electron beam and bench-scale ^{60}Co irradiations of simulated aqueous waste streams,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 4–5, pp. 367–378, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0969-806X(02)00337-7.
- [109] A. K. Pikaev, “Current status of the application of ionizing radiation to environmental protection: I. Ionizing radiation sources, natural and drinking water purification (A Review),” *High Energy Chem.*, vol. 34, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2000, doi: 10.1007/BF02761780.
- [110] A. BHATTACHARYA, “Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 767–814, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002.
- [111] S. F. Mohamad, V. Aguié-Béghin, B. Kurek, and X. Coqueret, “Radiation-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide onto microcrystalline cellulose: Assessing the efficiency of the peroxidation method,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 194, no. February, p. 110038, May 2022, doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.110038.
- [112] M. Driscoll *et al.*, “Electron beam irradiation of cellulose,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 7–8, pp. 539–542, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.080.

- [113] B. G. Ershov and A. S. Klimentov, “The Radiation Chemistry of Cellulose,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 53, no. 12, pp. 1195–1207, Dec. 1984, doi: 10.1070/RC1984v053n12ABEH0003148.
- [114] G. Tataru, K. Guibert, M. Labbé, R. Léger, S. Rouif, and X. Coqueret, “Modification of flax fiber fabrics by radiation grafting: Application to epoxy thermosets and potentialities for silicone-natural fibers composites,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 170, no. December 2019, p. 108663, 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108663.
- [115] T. R. Dargaville, G. A. George, D. J. T. Hill, and A. K. Whittaker, “High energy radiation grafting of fluoropolymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 9, pp. 1355–1376, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0079-6700(03)00047-9.
- [116] R. Torkaman, F. Maleki, M. Gholami, M. Torab-Mostaedi, and M. Asadollahzadeh, “Assessing the radiation-induced graft polymeric adsorbents with emphasis on heavy metals removing: A systematic literature review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 44, no. August, p. 102371, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102371.
- [117] E. Takács, H. Mirzadeh, L. Wojnárovits, J. Borsa, M. Mirzataheri, and N. Benke, “Comparison of simultaneous and pre-irradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton-cellulose,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 265, no. 1, pp. 217–220, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2007.08.098.
- [118] D. Şolpan, M. Torun, and O. Güven, “Comparison of pre-irradiation and mutual grafting of 2-chloroacrylonitrile on cellulose by gamma-irradiation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 3, pp. 250–254, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.radphyschem.2009.09.008.
- [119] F. Khan, “Characterization of Methyl Methacrylate Grafting onto Preirradiated Biodegradable Lignocellulose Fiber by γ -Radiation,” *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 1, pp. 78–89, Jan. 2005, doi: 10.1002/mabi.200400137.
- [120] R. M. Moawia, M. M. Nasef, N. H. Mohamed, and A. Ripin, “Modification of flax fibres by radiation induced emulsion graft copolymerization of glycidyl methacrylate,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 122, pp. 35–42, May 2016, doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.01.008.
- [121] J. Sharif, S. F. Mohamad, N. A. Fatimah Othman, N. A. Bakaruddin, H. N. Osman, and O. Güven, “Graft copolymerization of glycidyl methacrylate onto delignified kenaf fibers through pre-irradiation technique,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 125–131, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.05.035.

- [122] J. F. Madrid, G. M. Nuesca, and L. V. Abad, "Gamma radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto water hyacinth fibers," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 85, pp. 182–188, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.10.006.
- [123] H. Sakurai, M. Shiotani, and H. Yahiro, "Graft copolymerization of methylmethacrylate onto poly(tetrafluoroethylene): an ESR and XPS study on crystallinity dependence," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 56, no. 3, pp. 309–313, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(99)00292-3.
- [124] N. H. Mohamed, M. Tamada, Y. Ueki, and N. Seko, "Effect of partial delignification of kenaf bast fibers for radiation graft copolymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 4, pp. 2891–2895, Feb. 2013, doi: 10.1002/app.37512.
- [125] B. Guyot, B. Améduri, B. Boutevin, and A. Sidéris, "Synthèse et polymérisation de monomères acryliques fluorés substitués en position α , 4. Applications à l' α -acétoxyacrylate et à l' α -propionyloxyacrylate de 2-perfluorooctyléthyle," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 6, pp. 1875–1886, Jun. 1995, doi: 10.1002/macp.1995.021960607.
- [126] H. Liu, M. Yu, B. Deng, L. Li, H. Jiang, and J. Li, "Pre-irradiation induced emulsion graft polymerization of acrylonitrile onto polyethylene nonwoven fabric," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 1, pp. 93–96, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.radphyschem.2011.09.013.
- [127] F. Cardona, G. A. George, D. J. T. Hill, F. Rasoul, and J. Maeji, "Copolymers Obtained by the Radiation-Induced Grafting of Styrene onto Poly(tetrafluoroethylene- co -perfluoropropylvinyl ether) Substrates. 1. Preparation and Structural Investigation," *Macromolecules*, vol. 35, no. 2, pp. 355–364, Jan. 2002, doi: 10.1021/ma0022295.
- [128] J. L. Garnett, S. V. Jankiewicz, and D. F. Sangster, "Mechanistic aspects of the acid and salt effect in radiation grafting," *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 4, pp. 571–579, Jan. 1990, doi: 10.1016/1359-0197(90)90209-Z.
- [129] M. M. Nasef and O. Güven, "Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 12, pp. 1597–1656, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.004.
- [130] S. Holmberg *et al.*, "Versatile Synthetic Route to Tailor-Made Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Combination of Radiation Chemistry of Polymers with Nitroxide-Mediated Living Free Radical Graft Polymerization," *Macromolecules*, vol. 37, no. 26, pp. 9909–9915, Dec. 2004, doi: 10.1021/ma0353641.

- [131] M. Kumar, P. S. Gehlot, D. Parihar, P. K. Surolia, and G. Prasad, “Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes – A review,” *Eur. Polym. J.*, vol. 152, no. April, p. 110448, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110448.
- [132] E. Beyou and E. Bourgeat-Lami, “Organic–inorganic hybrid functional materials by nitroxide-mediated polymerization,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 121, p. 101434, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101434.
- [133] A. R. Horrocks, “An Introduction to the Burning Behaviour of Cellulosic Fibres,” *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 99, no. 7–8, pp. 191–197, Jul. 1983, doi: 10.1111/j.1478-4408.1983.tb03686.x.
- [134] M. Bar, R. Alagirusamy, and A. Das, “Flame retardant polymer composites,” *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 4, pp. 705–717, Apr. 2015, doi: 10.1007/s12221-015-0705-6.
- [135] K. Salmeia, J. Fage, S. Liang, and S. Gaan, “An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 504–526, Mar. 2015, doi: 10.3390/polym7030504.
- [136] G. E. Zaikov and S. M. Lomakin, “Ecological issue of polymer flame retardancy,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 10, pp. 2449–2462, Dec. 2002, doi: 10.1002/app.10946.
- [137] U. Braun *et al.*, “Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 26, pp. 8495–8508, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.10.022.
- [138] A. Granzow, “Flame retardation by phosphorus compounds,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 11, no. 5, pp. 177–183, May 1978, doi: 10.1021/ar50125a001.
- [139] A. Richard Horrocks, “Enhancing polymer char formation by reaction with phosphorylated polyols. 1. Cellulose,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 19, pp. 8025–8033, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00321-4.
- [140] G. Dorez, B. Otazaghine, A. Taguet, L. Ferry, and J. M. Lopez-Cuesta, “Use of Py-GC/MS and PCFC to characterize the surface modification of flax fibres,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 122–130, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.011.
- [141] R. Hajj *et al.*, “Grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics: Comparison between two routes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 147, pp. 25–34, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.006.

- [142] J. Zimmermann, F. A. Reifler, G. Fortunato, L.-C. Gerhardt, and S. Seeger, “A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 3662–3669, Nov. 2008, doi: 10.1002/adfm.200800755.
- [143] X.-M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, “What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, p. 1350, 2007, doi: 10.1039/b602486f.
- [144] M. Zhang, S. Feng, L. Wang, and Y. Zheng, “Lotus effect in wetting and self-cleaning,” *Biotribology*, vol. 5, pp. 31–43, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.biotri.2015.08.002.
- [145] H. J. Lee and S. Michielsen, “Lotus effect: Superhydrophobicity,” *J. Text. Inst.*, vol. 97, no. 5, pp. 455–462, Aug. 2006, doi: 10.1533/joti.2006.0271.
- [146] Z. Shi, I. Wyman, G. Liu, H. Hu, H. Zou, and J. Hu, “Preparation of water-repellent cotton fabrics from fluorinated diblock copolymers and evaluation of their durability,” *Polymer (Guildf)*, vol. 54, no. 23, pp. 6406–6414, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.09.043.
- [147] S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima, “Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf,” *Molecules*, vol. 19, no. 4, pp. 4256–4283, Apr. 2014, doi: 10.3390/molecules19044256.
- [148] S. Li, H. Xie, S. Zhang, and X. Wang, “Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose,” *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 46, p. 4857, 2007, doi: 10.1039/b712056g.
- [149] J. Glüge *et al.*, “An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS),” *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 22, no. 12, pp. 2345–2373, 2020, doi: 10.1039/D0EM00291G.
- [150] S. Schellenberger *et al.*, “Release of Side-Chain Fluorinated Polymer-Containing Microplastic Fibers from Functional Textiles During Washing and First Estimates of Perfluoroalkyl Acid Emissions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 24, pp. 14329–14338, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b04165.
- [151] M. Zahid, G. Mazzon, A. Athanassiou, and I. S. Bayer, “Environmentally benign non-wettable textile treatments: A review of recent state-of-the-art,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 270, pp. 216–250, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cis.2019.06.001.
- [152] M. Zaman Khan *et al.*, “Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical

- applications: A review,” *Eur. Polym. J.*, vol. 178, no. July, p. 111481, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111481.
- [153] N. Valipour M., F. C. Birjandi, and J. Sargolzaei, “Super-non-wettable surfaces: A review,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, no. 1, pp. 93–106, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.016.
- [154] M. Yang, W. Liu, C. Jiang, S. He, Y. Xie, and Z. Wang, “Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with fluorinated TiO₂ sol by a green and one-step sol-gel process,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 197, no. May, pp. 75–82, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.075.
- [155] P. Pi *et al.*, “A facile one-step fabrication of robust superhydrophobic/superoleophilic cotton fabric using a crosslinkable POSS-containing fluorinated copolymer,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 101, pp. 522–529, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.023.
- [156] O. Téraube *et al.*, “Elaboration of hydrophobic flax fibers through fluorine plasma treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 611, no. October 2022, p. 155615, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155615.
- [157] B. Deng *et al.*, “Laundering Durability of Superhydrophobic Cotton Fabric,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 48, pp. 5473–5477, Dec. 2010, doi: 10.1002/adma.201002614.
- [158] “AATCC Test Method 61–2006: Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated in AATCC TECHNICAL MANUAL,” *Am. Assoc. Text. Chem. Color.*, vol. 81, 2006, [Online]. Available: <http://www.chem-creator.com/en/upload/news/AATCC标准.pdf>.
- [159] R. Cai *et al.*, “Radiation induced graft polymerization of a fluorinated acrylate onto fabric,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 9, pp. 1354–1356, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.radphyschem.2011.11.050.
- [160] H. Miao, F. Bao, L. Cheng, and W. Shi, “Cotton fabric modification for imparting high water and oil repellency using perfluoroalkyl phosphate acrylate via γ -ray-induced grafting,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 7, pp. 786–790, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.radphyschem.2010.01.017.
- [161] S. Chapple and R. Anandjiwala, “Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 871–893, Nov. 2010, doi: 10.1177/0892705709356338.
- [162] J. Taibi, S. Rouif, J.-L. Clément, B. Ameduri, R. Sonnier, and B. Otazaghine, “Flame retardancy

- of flax fibers by pre-irradiation grafting of a phosphonate monomer,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 176, no. December 2021, p. 114334, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.114334.
- [163] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [164] A. R. Bunsell, “Introduction to the science of fibers,” in *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, Elsevier, 2018, pp. 1–20.
- [165] D. N. Saheb and J. P. Jog, “Natural fiber polymer composites: A review,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 351–363, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X.
- [166] M. E. Mngomezulu, M. J. John, V. Jacobs, and A. S. Luyt, “Review on flammability of biofibres and biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 149–182, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.071.
- [167] M. W. Chai, S. Bickerton, D. Bhattacharyya, and R. Das, “Influence of natural fibre reinforcements on the flammability of bio-derived composite materials,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2867–2874, 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.051.
- [168] K. Opwis, A. Wego, T. Bahners, and E. Schollmeyer, “Permanent flame retardant finishing of textile materials by a photochemical immobilization of vinyl phosphonic acid,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 3, pp. 393–395, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.022.
- [169] M. J. Tsafack and J. Levalois-Grützmacher, “Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization (PIGP),” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2599–2610, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.002.
- [170] A. M. Grancaric, C. Colleoni, E. Guido, L. Botteri, and G. Rosace, “Thermal behaviour and flame retardancy of monoethanolamine-doped sol-gel coatings of cotton fabric,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 103, pp. 174–181, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.035.
- [171] J. Alongi, M. Ciobanu, and G. Malucelli, “Sol-gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability,” *Cellulose*, vol. 18, no. 1, pp. 167–177, Feb. 2011, doi: 10.1007/s10570-010-9470-2.
- [172] D. Zhang *et al.*, “Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and

- self-assembly techniques,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 505, pp. 892–899, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.06.087.
- [173] A. M. Dessouki, M. El-Tahawy, H. El-Boohy, S. A. El-Mongy, and S. M. Badawy, “Chemical reactive filter paper prepared by radiation-induced graft polymerization—I,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 54, no. 6, pp. 627–635, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(98)00288-6.
- [174] G. Desmet, E. Takács, L. Wojnárovits, and J. Borsa, “Cellulose functionalization via high-energy irradiation-initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 12, pp. 1358–1362, 2011, doi: 10.1016/j.radphyschem.2011.07.009.
- [175] A. Sekine, N. Seko, M. Tamada, and Y. Suzuki, “Biodegradable metal adsorbent synthesized by graft polymerization onto nonwoven cotton fabric,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 1, pp. 16–21, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.radphyschem.2009.08.007.
- [176] N. H. Mohamed, M. Tamada, Y. Ueki, and N. Seko, “Emulsion graft polymerization of 4-chloromethylstyrene on kenaf fiber by pre-irradiation method,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 1, pp. 63–68, 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.08.011.
- [177] C. Huggett, “Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements,” *Fire Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 61–65, Jun. 1980, doi: 10.1002/fam.810040202.
- [178] A. Alberti *et al.*, “Electron beam irradiated textile cellulose fibres,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 8, pp. 1787–1797, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.016.
- [179] E. Takács, L. Wojnárovits, J. Borsa, J. Papp, P. Hargittai, and L. Korecz, “Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 236, no. 1–4, pp. 259–265, 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.03.248.
- [180] E. Iller, A. Kukielka, H. Stupińska, and W. Mikołajczyk, “Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 3–6, pp. 253–257, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00646-6.
- [181] J. Barthe, V. Kamenopoulou, B. Cattoire, and G. Portal, “Dose evaluation from textile fibers: a post-determination of initial ESR signal,” *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 40, no. 10–12, pp. 1029–1033, Jan. 1989, doi: 10.1016/0883-2889(89)90036-1.

- [182] O. A. Kazantsev, D. V. Orekhov, A. P. Sivokhin, D. M. Kamorin, and M. V. Savinova, "Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic monomers," *Des. Monomers Polym.*, vol. 20, no. 1, pp. 136–143, Jan. 2017, doi: 10.1080/15685551.2016.1231034.
- [183] A. P. Freidig, H. J. M. Verhaar, and J. L. M. Hermens, "QUANTITATIVE STRUCTURE–PROPERTY RELATIONSHIPS FOR THE CHEMICAL REACTIVITY OF ACRYLATES AND METHACRYLATES," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 18, no. 6, p. 1133, 1999, doi: 10.1897/1551-5028(1999)018<1133:QSPRFT>2.3.CO;2.
- [184] N. Illy, G. Couture, R. Auvergne, S. Caillol, G. David, and B. Boutevin, "New prospects for the synthesis of N-alkyl phosphonate/phosphonic acid-bearing oligo-chitosan," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 46, pp. 24042–24052, 2014, doi: 10.1039/C4RA02501F.
- [185] H. Vahabi *et al.*, "Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 3, pp. 604–612, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.12.015.
- [186] M. El Gazi *et al.*, "Fire Behavior of Thermally Thin Materials in Cone Calorimeter," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 8, p. 1297, Apr. 2021, doi: 10.3390/polym13081297.
- [187] S. Bebe, X. Yu, R. A. Hutchinson, and L. J. Broadbelt, "Estimation of Free Radical Polymerization Rate Coefficients Using Computational Chemistry," *Macromol. Symp.*, vol. 243, no. 1, pp. 179–189, Nov. 2006, doi: 10.1002/masy.200651117.
- [188] J. Taibi, S. Rouif, B. Ameduri, R. Sonnier, and B. Otazaghine, "Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 281, p. 126132, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.126132.
- [189] D. Xue, X. Wang, H. Ni, W. Zhang, and G. Xue, "Surface Segregation of Fluorinated Moieties on Random Copolymer Films Controlled by Random-Coil Conformation of Polymer Chains in Solution," *Langmuir*, vol. 25, no. 4, pp. 2248–2257, Feb. 2009, doi: 10.1021/la803409c.
- [190] K. Honda, M. Morita, and A. Takahara, "Surface Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly (fluoroalkyl acrylate) Thin Films," *Macromolecules*, vol. 38, no. 13, pp. 5699–5705, 2005, doi: 10.1295/koron.64.181.
- [191] W. Li, H. Wang, and Z. Li, "Preparation of golf ball-shaped microspheres with fluorinated

- polycaprolactone via single-solvent electrospraying for superhydrophobic coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 131, no. 199, pp. 276–284, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.02.039.
- [192] W. Li *et al.*, “A highly stretchable and biodegradable superamphiphobic fluorinated polycaprolactone nanofibrous membrane for antifouling,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 147, no. March, p. 105776, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105776.
- [193] W. Li, K. Liu, Y. Zhang, S. Guo, Z. Li, and S. C. Tan, “A facile strategy to prepare robust self-healable superhydrophobic fabrics with self-cleaning, anti-icing, UV resistance, and antibacterial properties,” *Chem. Eng. J.*, vol. 446, no. P3, p. 137195, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137195.
- [194] I. Yamamoto, “Fluoroalkyl acrylate polymers and their Applications,” in *Fluorinated Polymers*, Oxford: B. Ameduri, H. Sawada, 2016, pp. 32–53.
- [195] D. Pospiech, D. Jehnichen, P. Chunsod, P. Friedel, F. Simon, and K. Grundke, “Structure–Property Relations in Semifluorinated Polymethacrylates,” in *Fluorinated Polymers*, B. Ameduri H. Sawada, 2016, pp. 233–275.
- [196] K. Honda, M. Morita, O. Sakata, S. Sasaki, and A. Takahara, “Effect of Surface Molecular Aggregation State and Surface Molecular Motion on Wetting Behavior of Water on Poly(fluoroalkyl methacrylate) Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 1, pp. 454–460, Jan. 2010, doi: 10.1021/ma901973t.
- [197] Y. Zhang, Y. Qi, Z. Zhang, and G. Sun, “Synthesis of fluorinated acrylate polymer and preparation and properties of antifouling coating,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 215–223, Jan. 2015, doi: 10.1007/s11998-014-9623-6.
- [198] K. Thinkohkaew, T. Piroonpan, N. Jirabornvornpongsa, and P. Potiyaraj, “Radiation induced graft polymerization of fluorinated methacrylate onto polypropylene spunbond nonwoven fabric,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, no. April, p. 101125, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101125.
- [199] A. Xu, L. Zhang, J. Ma, Y. Ma, B. Geng, and S. Zhang, “Preparation and surface properties of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) coatings modified with methyl acrylate,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 5, pp. 795–804, Sep. 2016, doi: 10.1007/s11998-016-9793-5.
- [200] W. Li, X. Wang, Y. Wu, M. Chen, and Z. Li, “One-step spontaneous grafting via diazonium chemistry for the fabrication of robust bionic multifunctional superhydrophobic fabric,” *Surf.*

- Coatings Technol.*, vol. 407, no. 199, p. 126802, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126802.
- [201] Y. Zong, L. Wang, Y. Sun, and Z. Li, "Preparation of novel side-chain fluoroalkyl polyether oligomers with terminal acrylate for emulsion copolymerization and application on cotton fabric finishing," *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 10, pp. 2563–2574, Oct. 2019, doi: 10.1007/s11696-019-00810-0.
- [202] F. Xiang, Y. Zong, M. Chen, and Z. Li, "Preparation of super-hydrophobic cotton fabrics with the controllable roughening fiber surface by carbene polymerization grafting," *Prog. Org. Coatings*, vol. 163, no. May 2021, p. 106635, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106635.
- [203] C.-H. Xue, S.-T. Jia, H.-Z. Chen, and M. Wang, "Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol–gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 035001, Jul. 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/3/035001.
- [204] J.-Q. Huang, W.-D. Meng, and F.-L. Qing, "Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates," *J. Fluor. Chem.*, vol. 128, no. 12, pp. 1469–1477, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jfluchem.2007.08.005.
- [205] B. Leng, Z. Shao, G. de With, and W. Ming, "Superoleophobic Cotton Textiles," *Langmuir*, vol. 25, no. 4, pp. 2456–2460, Feb. 2009, doi: 10.1021/la8031144.
- [206] I. Liagkouridis, R. Awad, S. Schellenberger, M. M. Plassmann, I. T. Cousins, and J. P. Benskin, "Combined Use of Total Fluorine and Oxidative Fingerprinting for Quantitative Determination of Side-Chain Fluorinated Polymers in Textiles," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–36, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.estlett.1c00822.
- [207] B. Ameduri, *Issues, Challenges, Regulations and Applications of Perfluoroalkyl Substances*. Oxford: Royal Society of Chemistry, 2022.
- [208] H. Holmquist, S. Schellenberger, I. van der Veen, G. M. Peters, P. E. G. Leonards, and I. T. Cousins, "Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing," *Environ. Int.*, vol. 91, pp. 251–264, May 2016, doi: 10.1016/j.envint.2016.02.035.
- [209] S. Li and D. Jinjin, "Improvement of hydrophobic properties of silk and cotton by hexafluoropropene plasma treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 11, pp. 5051–5055, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.11.027.

- [210] S. H. Kim, J.-H. Kim, B.-K. Kang, and H. S. Uhm, "Superhydrophobic CF x Coating via In-Line Atmospheric RF Plasma of He-CF₄-H₂," *Langmuir*, vol. 21, no. 26, pp. 12213–12217, Dec. 2005, doi: 10.1021/la0521948.
- [211] K. Kamlangkla, B. Paosawatyanong, V. Pavarajarn, J. H. Hodak, and S. K. Hodak, "Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after plasma treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 20, pp. 5888–5897, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.070.
- [212] B. Mahltig and H. Böttcher, "Modified silica sol coatings for water-repellent textiles," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 43–52, 2003, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1022627926243>.
- [213] N. Hinchiranan, P. Wannako, B. Paosawatyanong, and P. Prasassarakich, "2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate-graft-natural rubber: Synthesis and application as compatibilizer in natural rubber/fluoroelastomer blends," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 2–3, pp. 689–698, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.02.019.
- [214] S. Zhang *et al.*, "Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated methacrylate polymer," *J. Fluor. Chem.*, vol. 132, no. 11, pp. 915–919, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.jfluchem.2011.07.004.
- [215] F. Kousar and S. C. Moratti, "Synthesis of fluorinated phosphorus-containing copolymers and their immobilization and properties on stainless steel," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 60, pp. 38189–38201, 2021, doi: 10.1039/D1RA05813D.
- [216] M. Huo *et al.*, "Semi-Fluorinated Methacrylates: A Class of Versatile Monomers for Polymerization-Induced Self-Assembly," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 39, no. 7, p. 1700840, Apr. 2018, doi: 10.1002/marc.201700840.
- [217] E. Yoshida, "Preparation of micro- and nanospheres with superamphiphobic surfaces by dispersion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 290, no. 6, pp. 525–530, Apr. 2012, doi: 10.1007/s00396-011-2570-1.
- [218] J. Jopp, H. Grüll, and R. Yerushalmi-Rozen, "Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size," *Langmuir*, vol. 20, no. 23, pp. 10015–10019, Nov. 2004, doi: 10.1021/la0497651.
- [219] R. E. Jonhson and R. H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis: Study of an idealized rough surface," 1964, pp. 112–135.

- [220] J. Taibi, S. Rouif, B. Améduri, R. Sonnier, and B. Otazaghine, “One-Step Multifunctionalization of Flax Fabrics for Simultaneous Flame-Retardant and Hydro-Oleophobic Properties Using Radiation-Induced Graft Polymerization,” *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 9, p. 2169, May 2023, doi: 10.3390/polym15092169.
- [221] M. Zhao, M. Chen, Y. Zong, and Z. Li, “Modification of fabric via co-grafted with fluorine-free carbene polymer and its hydrophobicity,” *Polymer (Guildf)*., vol. 247, no. April, p. 124802, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.124802.
- [222] R. Sonnier and L. Ferry, “Flame Retardancy of Polymers,” no. 11, 2014.
- [223] B. Ameduri, “From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6632–6686, Dec. 2009, doi: 10.1021/cr800187m.
- [224] S. T. Lazar, T. J. Kolibaba, and J. C. Grunlan, “Flame-retardant surface treatments,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 259–275, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0164-6.

Publications scientifiques

1. Page 93 :

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Jean-Louis Clément, Bruno Ameduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine. « Flame retardancy of flax fibers by pre-irradiation grafting of a phosphonate monomer ». *Industrial Crops and Products*, 2022, 176, pp.114334. [10.1016/j.indcrop.2021.114334](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114334). [hal-03470022](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03470022)

2. Page 127 :

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Bruno Ameduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine. « Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties ». *Polymer*, 2023, 281, pp.126132. [10.1016/j.polymer.2023.126132](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126132). [hal-04143282](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-04143282)

3. Page 155 :

Jamila Taibi, Sophie Rouif, Bruno Améduri, Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine. « One-Step Multifunctionalization of Flax Fabrics for Simultaneous Flame-Retardant and Hydro-Oleophobic Properties Using Radiation-Induced Graft Polymerization ». *Polymers*, 2023, 15 (9), pp.2169. [10.3390/polym15092169](https://doi.org/10.3390/polym15092169). [hal-04089430](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-04089430)

Résumé

L'industrie textile produit aujourd'hui des tissus fonctionnels qui possèdent des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui leur permettent d'atteindre des performances anti-transpirantes, anti-UV, antibactériennes, imperméables, autonettoyantes ou ignifuges pour répondre aux besoins du marché. Aujourd'hui, l'utilisation de fibres naturelles (coton, lin, soie et laine) comme substituts de fibres synthétiques est devenue une solution d'un grand intérêt du fait de leur faible impact environnemental. Cependant du fait de leur composition chimique, les fibres naturelles présentent certains inconvénients tels que leur inflammabilité ou leur hydrophilie. Ces faiblesses nécessitent donc leur modification chimique pour permettre d'atteindre certaines applications. La méthode de modification chimique employée dans cette étude a été le radiogreffage et plus précisément la méthode de pré-irradiation.

Dans ce travail de thèse, des tissus de lin ont été modifiés par greffage des retardateurs de flamme phosphorés et de monomères fluorés afin d'améliorer leur comportement au feu et leur hydro-oléophobie. L'influence de différents paramètres du procédé tels que la dose d'irradiation, la nature et la concentration en monomère, le temps et la température de réaction sur l'efficacité du greffage ont été étudiés.

La fonctionnalisation de tissus de lin par différents monomères phosphorés et fluorés a été évaluée par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire (ICP-AES), fluorescence X et microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à une sonde de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le comportement au feu des tissus obtenus a été étudié par analyse thermogravimétrique, microcalorimétrie de combustion et cône calorimètre. La méthode de mesure des angles de contact a également été utilisée pour évaluer les propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie des échantillons après modification. Des tissus multifonctionnels à la fois ignifuges et hydro-oléophobes ont été développés avec succès par combinaison de plusieurs monomères durant la réaction de radiogreffage.

Mots clés : radiogreffage, lin, ignifugation, hydrophobie, oléophobie, méthacrylate phosphoré, méthacrylate fluoré.

Abstract

The textile industry produces functional fabrics with specific physical and chemical properties to provide anti-perspirant, anti-UV, antibacterial, water repellency, self-cleaning and flame retardancy performances to satisfy the market needs. Nowadays, the use of natural fibers (cotton, flax, silk and wool) as alternatives to synthetic fibers has become a solution of great interest due to their low environmental impact. However, the chemical composition of natural fibers present some problems such as their flammability and their hydrophilicity. These drawbacks require their chemical modification in order to achieve some applications. The chemical modification method used in this study was the radiografting and more precisely the pre-irradiation process.

In this work, flax fabrics were modified by grafting phosphorus flame retardants and fluorinated monomers in order to improve their fire behavior and hydro-oleophobicity. The effect of different parameters such as the irradiation dose, the structure and concentration of the monomer, the reaction time and temperature on the grafting efficiency has been studied.

The functionalization of flax fibers using different phosphonated and fluorinated monomers was assessed by infrared spectroscopy, elemental analysis (ICP-AES), X-ray fluorescence and scanning electron microscopy (SEM) coupled with an energy dispersive X-ray detector (EDX). The fire behavior of the modified fabrics was investigated using thermogravimetric analysis, pyrolysis-combustion flow microcalorimetry and cone calorimetry. The contact angles measurement was used to evaluate the hydrophobicity and oleophobicity properties of the modified samples after. Multifunctional flame retardant and hydro-oleophobic fabrics were successfully developed using the combination of multiple monomers during the radiografting process.

Keywords: radiografting, flax, fire retardant, hydrophoby, oléophoby, phosphorus methacrylate, fluorinated methacrylate.