

## **AMELIORATION DES PROPRIETES HYDROPHOBES ET IGNIFUGES DES ISOLANTS NATURELS A BASE DE FIBRES DE LIN ET DE CHANVRE PAR TRAITEMENT AU PLASMA ATMOSPHERIQUE**

*GAQUERE Ludovic<sup>a\*</sup>, LAZKO Jevgenij<sup>b\*</sup>, LANDERCY Nicolas<sup>b</sup>, DAVID Rolf<sup>b</sup>, DANGREAU Lisa<sup>b</sup>,  
KHELIFI Skander<sup>a</sup>, POUTCH Franck<sup>a</sup>*

*a : CREPIM – Rue Christophe Colomb – Parc de la Porte Nord, 62700 Bruay-la-Buissière, France*

*b : MATERIA NOVA – Rue des Foudriers, 1, 7822 Ghislenghien, Belgique*

*\* : Auteurs correspondants : ludovic.gaquere@crepim.fr; jevgenij.lazko@materianova.be*

### **Résumé**

Cette étude décrit la mise au point d'un traitement au plasma atmosphérique dans le but d'améliorer l'hydrophobicité et la résistance au feu des isolants naturels à base de fibres de lin et de chanvre. Le dépôt de couches minces a été réalisé par la technologie Plasma Open-air, en utilisant comme précurseur le Hexaméthylsiloxane (HMDSO). L'efficacité du traitement hydrophobe a été observé par l'intermédiaire de deux tests : le test COBB et la mesure de l'angle de goutte. Par rapport aux matériaux de référence non traités, les résultats indiquent une nette diminution de la cinétique d'absorption d'eau correspondant à un gain en hydrophobicité de 98 %. De même, l'angle de contact mesuré à la surface des matériaux traités est de l'ordre de 135°. Concernant l'ignifugation, les essais à la petite flamme indiquent clairement que l'incandescence ne persiste plus à la surface des matériaux traités, lorsqu'on retire le bruleur. Permettant simultanément d'ignifuger et d'augmenter l'hydrophobicité surfacique, les voies plasma proposées dans cette étude ouvrent de nouvelles perspectives de fonctionnalisation pour l'ensemble des isolants et des agromatériaux à base de fibres végétales.

**Mots clés :** *traitement plasma, hydrophobicité, ignifugation, fibres lignocellulosiques, HMDSO*

### **Introduction**

Grace à l'intérêt croissant pour une construction durable, économique et saine, les matières premières naturelles à base de lin (*Linum Usitatissimum*) et de chanvre (*Cannabis Sativa*) représentent une alternative de plus en plus convaincante pour la fabrication des matériaux isolants (Jacob John et Thomas, 2008, S Kymäläinen et Sjöberg, 2008). Le caractère renouvelable, l'absence de toxicité ainsi que les propriétés perspirantes constituent leurs atouts majeurs. L'amélioration des propriétés hydrophobes et ignifuges des agromatériaux à base de lin et de chanvre permet d'élargir encore d'avantage leurs domaines d'applications (Flambard et al., 2005, Lazko et al., 2011, Lazko et al., 2012).

Le plasma à pression atmosphérique est une des technologies phare dans le domaine du traitement de surfaces, apportant des solutions innovantes dans de nombreux secteurs industriels. (Tendero et al., 2006, Ceria et al., 2010). De plus, les systèmes plasma s'intègrent d'une manière simple et rentable sur les lignes de production. Les propriétés fonctionnelles des polymères et des substrats lignocellulosiques ont été ainsi nettement améliorés grâce à la technologie plasma, en utilisant

notamment Hexaméthylsiloxane (HMDSO) (*Ji et al., 2008, Cho et al., 2009, Kale et Palaskar, 2011, Hsieh C.T. et al., 2010, Charles et al., 2011*).

L'objectif de cette étude consistait à mettre au point un traitement surfacique au plasma atmosphérique permettant améliorer l'hydrophobicité et la résistance au feu des isolants naturels à base de fibres de lin et de chanvre. Le dépôt du précurseur HMDSO a été réalisé par la technologie Plasma Open-air. Un plan d'expérience a été mis en place pour identifier les paramètres clés et pour déterminer les conditions opératoires garantissant l'homogénéité du dépôt ainsi que l'efficacité des traitements hydrophobes et ignifuges.

## **Matériels et Méthodes**

### **Matériels**

Les fibres végétales de lin (étoupes teillées, ET) ont été fournies par Albert Brille nv (Wavelgem, Belgique). Les fibres techniques (FT) de chanvre ont été fournies par ChanvrEco (Tinlot, Belgique) et CAVAC (Sainte Gemme la Plaine, France). L'isolat protéique de pois PISANE provient de Cosucra (Warcoing, Belgique), l'agent ignifuge Melagard MB (mélamine borate, MMB) a été fourni par Italmatch Chemicals (Gènes, Italie) et Hexaméthylsiloxane (HMDSO) a été fourni par Sigma Aldich (St Quentin Fallavier, France).

### **Préparation des matériaux**

A l'échelle laboratoire, les panneaux isolants de référence à base de fibres végétales ont été obtenus par voie humide (*Lazko et al., 2012*) (figure 1). Les étoupes de lin (ET) et les fibres techniques de chanvre (FT) ont été initialement broyées, en utilisant une grille de 6 mm. Les charges végétales ont été ensuite introduites dans une solution protéique et l'ensemble homogénéisé dans un mélangeur orbitalaire. Pour les échantillons traités avec le MMB, le procédé est similaire, l'agent ignifuge étant introduit pendant l'étape de malaxage. Finalement, après l'étape de moussage, les échantillons expansés ont été moulés et ensuite séchés à 140 °C. Les plaques ont été enfin découpées, polies et nettoyées pour les essais plasma et les caractérisations des propriétés thermiques et hydriques.



*Figure 1: Panneau isolant rigide naturel à base de fibres de lin.*

## Traitement au Plasma Atmosphérique

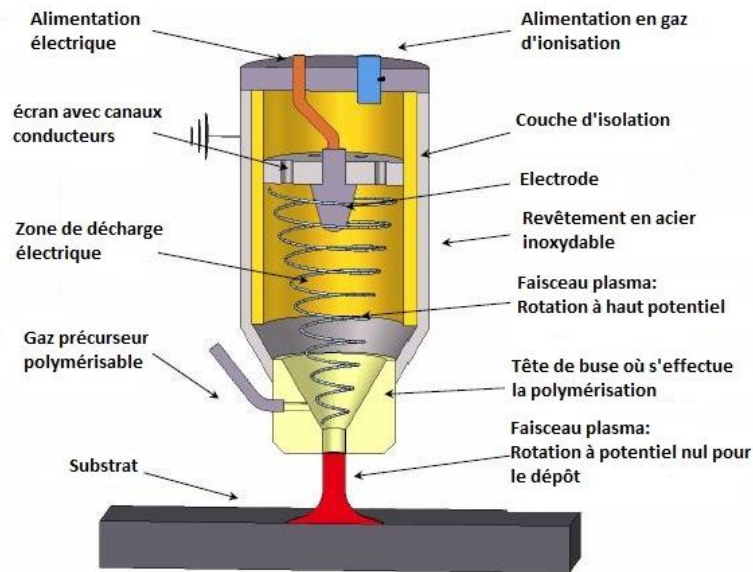


Figure 2 : Schéma descriptif du fonctionnement d'une buse plasma.

Le traitement au plasma atmosphérique a été réalisé au CREPIM par la technologie Plasma OpenAir (Plasmatreater AS400, Plasmatreat, Courtabœuf, France). En apportant de l'énergie supplémentaire à un gaz, il est ionisé, et passe à l'état de plasma. Le traitement repose donc sur la projection de ce plasma très énergétique à la surface des matériaux pour préparer celle-ci à d'autres réactions (figure 2). Le précurseur utilisé pour ce traitement est le HMDSO (Hexaméthylsiloxane) (figure 3). Un plan d'expérience a été initialement mis en place pour identifier les paramètres clés garantissant la stabilité du substrat lignocellulosique et l'homogénéité du dépôt. Les conditions opératoires ont été ensuite étudiées pour maîtriser le dépôt de la couche mince afin d'améliorer les performances au feu et d'hydrophobicité des matériaux sans modifier les propriétés mécaniques.

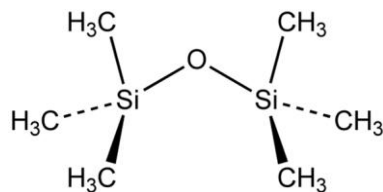


Figure 3 : Hexaméthylsiloxane (HMDSO).

## Microscopie

Les clichés macroscopiques ont été pris par une camera digitale Canon PowerShot SX210 IS (Tokyo, Japon). La morphologie des agromatériaux a été ensuite analysée plus en détails avec un microscope optique binoculaire Leica MZ75 (Wetzlar, Allemagne). La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser la morphologie d'une manière encore plus précise et d'analyser les échantillons par Energie Dispersive de rayons X (EDX). Les clichés ont été réalisés avec un microscope XL 20 Phillips (Eindhoven, Pays-Bas). Afin de faciliter l'observation, les échantillons ont été préalablement métallisés par dépôt sous vide d'une fine couche d'or de 5 nm, avec Leica EM SCDO50 (Wetzlar, Allemagne).

### **Test Cobb**

Le test COBB, réalisé avec l'équipement EQUINTECH (Boeschepe, FRANCE) selon la norme NF EN 20535, permet d'évaluer la résistance à l'eau des matériaux. Sur une éprouvette prédécoupée de 125\*125 cm, on pose un cylindre métallique muni d'un joint d'étanchéité, la cohésion entre le support métallique et l'éprouvette étant assurée avec un système de visser (figure 4). La face traitée de l'éprouvette est ensuite laissée au contact direct avec 100 ml d'eau versée à l'intérieur du cylindre, pendant 15 minutes. L'eau excédentaire est ensuite enlevée et l'éprouvette essorée avec un rouleau de 10 kg. La valeur du test COBB, exprimée en g/m<sup>2</sup>, correspond à une masse d'eau absorbée par unité de surface.



*Figure 4 : Dispositif expérimental pour le test COBB.*

### **Tension de surface et Angle de goutte**

Propriétés surfaciques des matériaux ont été évaluées en utilisant un ensemble de 7 encres dont les valeurs de tension de surface ont été comprises entre 28 et 72 mN/m (Plasmatreat, encre de tension de surface CKS01-S, Courtaboeuf, France). L'hydrophobicité des matériaux a été associée à une valeur d'encadrement de tension de surface, correspondant à l'étalement total de la goutte déposée. L'efficacité du dépôt plasma a été caractérisée également par le test de l'angle de goutte ( $\alpha$ ) avec l'eau, avec l'équipement AST VCA Optima (Billerica, USA). Les mesures ont été réalisées en quintuple.

### **Test au feu Euroclass (ISO 11925-2)**

La méthode d'essai au feu ISO 11925-2 (FTT, East Grinstead, West Sussex, Angleterre) a été mise au point pour déterminer l'allumabilité des produits de construction par incidence directe d'une petite flamme sous éclairage énergétique nul, en mesurant la propagation de la combustion sur la surface verticale d'une éprouvette après 30 s d'application. Les matériaux remplissant les critères de ce test seront classés E et peuvent ensuite prétendre à un classement B, C ou D en Euroclass, selon les résultats des essais complémentaires SBI (EN 13823).

## Résultats et discussion

### Traitement de surface au plasma atmosphérique

Les essais préliminaires, concernant uniquement le matériau de référence à base d'étoupes de lin, ont permis d'optimiser et de fixer pour la suite de l'étude le débit du gaz précurseur à 150 g/h, le débit N<sub>2</sub> du jet plasma à 1300 l/h et le débit N<sub>2</sub> de l'évaporateur à 200 l/h. Ainsi, les principales conditions expérimentales relatives aux 14 essais de traitement au plasma atmosphérique permettant d'obtenir le meilleur dépôt ont été résumées sur le tableau 1.

Le premier objectif consistait à déterminer une vitesse de balayage de la buse plasma adéquate, pour ne pas dégrader thermiquement les matériaux à base de fibres lignocellulosiques. En effet, pour des vitesses trop faibles de 30 ou 50 m/min, les échantillons noircissent rapidement et commencent à se détériorer dès le deuxième passage. La vitesse a été par conséquent augmentée jusqu'à 100 m/min afin d'éviter toute dégradation de la surface des échantillons. Concernant la hauteur de la buse, les essais ont été réalisés à 25 et à 30 mm. Les meilleurs résultats, notamment au niveau de l'homogénéité du dépôt, ont été obtenus avec un espacement de 30 mm entre la surface et l'extrémité de la buse plasma.

D'autre part, le nombre de traitements plasma a été augmenté au cours de l'étude de 5 à 10, afin d'obtenir des améliorations des propriétés hydrophobes encore plus prononcées. Le choix du gaz vecteur pour le précurseur HMDSO s'est révélé également déterminant. En effet, l'utilisation de l'Argon au lieu de l'Hélium a permis d'augmenter nettement les propriétés hydrophobes. Pour finaliser le protocole, nous avons mis en évidence l'intérêt d'un prétraitement précédant le dépôt du précurseur HMDSO. Les meilleures performances ont été obtenues avec un prétraitement par 3 passages d'Azote à 30 mm.

Les conditions de l'expérience 13 correspondent ainsi au protocole expérimental optimisé choisi pour réaliser tous les traitements plasma surfaciques sur l'ensemble des échantillons à base de lin et de chanvre, pour la suite de l'étude.

N°essai	Vitesse de balayage [m/min]	Hauteur de buse [mm]	Nombre de traitement	Gaz vecteur du précurseur	Prétraitement		
					Gaz	Passages	Hauteur [mm]
1	30	25	5	He	-	-	-
2	50	25	5	He	-	-	-
3	100	25	5	He	-	-	-
4	30	30	5	He	-	-	-
5	100	30	5	He	-	-	-
6	100	30	10	He	-	-	-
7	100	25	10	He	-	-	-
8	100	30	10	Ar	-	-	-
9	100	25	10	Ar	-	-	-
10	100	30	10	Ar	He	3	30
11	100	30	10	Ar	Ar	3	30
12	100	30	10	Ar	N <sub>2</sub>	3	25
<b>13</b>	<b>100</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>Ar</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>3</b>	<b>30</b>
14	100	30	10	Ar	N <sub>2</sub>	5	30

Tableau 1 : Conditions expérimentales des traitements au plasma atmosphérique.



L'homogénéité du dépôt appliqué par le plasma atmosphérique a été observée à plusieurs échelles. A l'échelle macroscopique (figure 5), on remarque l'apparition d'un dépôt blanc régulier sur l'ensemble de la surface. Les clichés MEB permettent d'apprécier clairement la qualité du dépôt du précurseur HMDSO recouvrant complètement la totalité des fibres (figure 6). Enfin, la microanalyse EDX confirme bien la présence du dépôt minéral en distinguant les atomes de Si de la matrice lignocellulosique (figure 7).

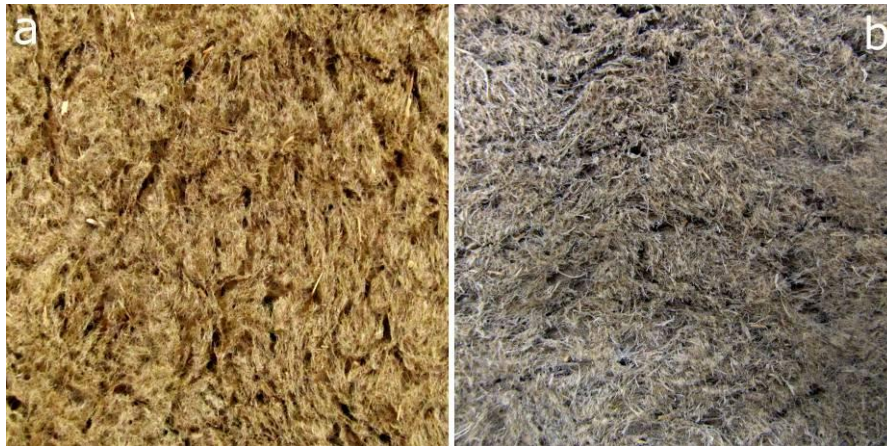


Figure 5 : Clichés macroscopiques des échantillons à base d'étoupes de lin avant (a) et après (b) le traitement plasma.

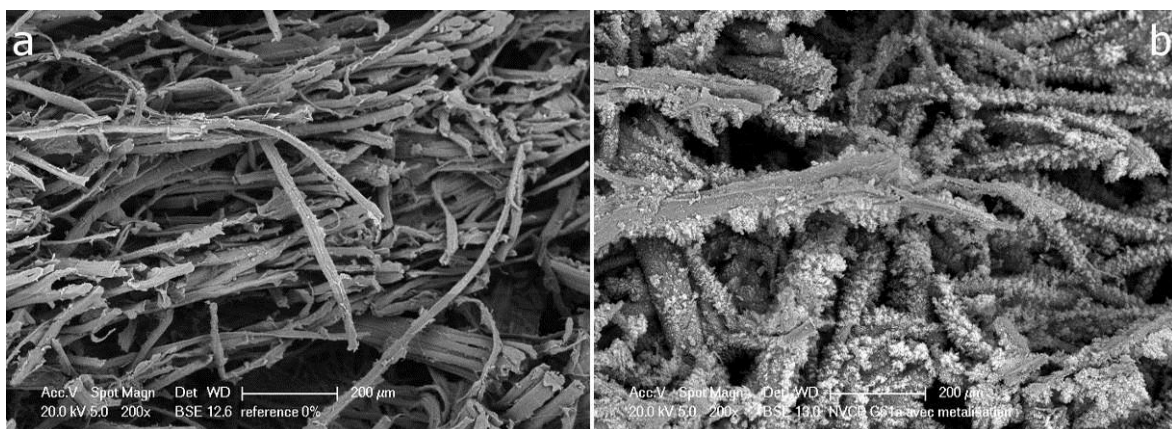


Figure 6 : Clichés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des échantillons à base d'étoupes de lin avant (a) et après (b) le traitement plasma.

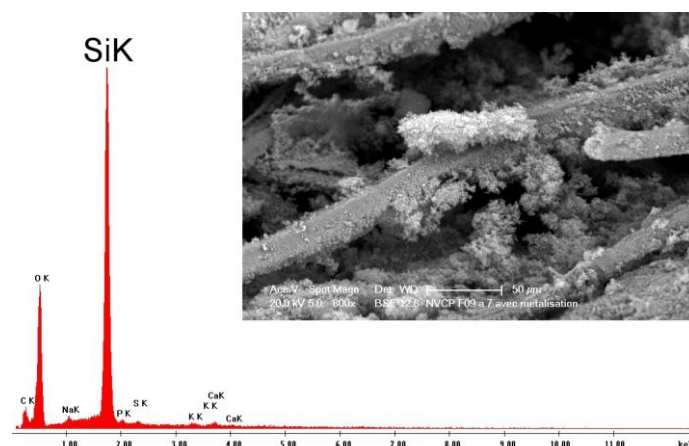


Figure 7 : Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) de l'échantillon à base d'étoupes de lin traité avec HMDSO.

## Propriétés hydriques

Les résultats du Test Cobb, présentés dans le tableau 2, mettent en avant un gain considérable d'hydrophobicité obtenu grâce au traitement surfacique. Par rapport aux matériaux de référence non traités, le gain en hydrophobicité des échantillons traités au plasma se situe entre 97 et 99 %. Les données pour les échantillons à base de fibres techniques de chanvre indiquent, par exemple, une diminution de la cinétique d'absorption d'eau d'environ 140 fois. En masse, ces échantillons absorbent ainsi moins de 2 % d'eau, malgré un contact prolongé de 15 minutes avec la phase aqueuse.

Enfin, les tests COBB ont été aussi réalisés avec les formulations contenant l'agent ignifuge MMB. En comparant les valeurs d'absorption d'eau pour les échantillons FT-MMB et FT-MMB-HMDSO, on constate exactement les mêmes tendances que pour les échantillons de référence : un gain d'hydrophobicité de l'ordre de 98 %. Ces résultats montrent la compatibilité entre le traitement ignifuge en masse avec le MMB et le traitement hydrofuge par dépôt de HMDSO par le plasma atmosphérique.

Tableau 2 : Test COBB d'absorption d'eau.

Echantillon	Absorption Test COBB [g/m <sup>2</sup> ]	Gain en hydrophobicité [%]
ET	4890	/
FT	4859	/
FT-MMB	4624	/
ET-HMDSO	159	97
FT-HMDSO	34	99
FT-MMB-HMDSO	84	98

Les améliorations au niveau de l'hydrophobicité surfacique ont été également constatées par le test avec les différentes encres. Pour les échantillons de référence sans traitement plasma, l'encadrement n'a pas pu être établi ( $\delta > 72 \text{ mN/m}$ ) car la mouillabilité a été totale ( $\theta = 0^\circ$ ) pour l'ensemble des encres utilisés. Le traitement surfacique HMDSO fait diminuer fortement cette valeur de tension de surface  $\delta$ . L'encadrement obtenu pour les quatre formulations traitées au plasma est compris entre 28 et 38 mN/m (figure 8).



Figure 8 : Tests encres – échantillon ET-20%MMB-HMDSO.

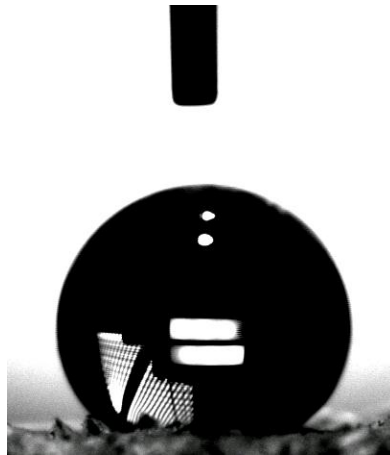


Figure 9 : Tests angle de contact avec l'eau – échantillon ET-20%MMB-HMDSO.

Echantillon	Angle de contact [°]	Ecart type
ET-HMDSO	133	3
FT-HMDSO	131	5
ET-MMB-HMDSO	138	5
FT-MMB-HMDSO	141	8

L'étude permettant de confirmer l'efficacité du traitement hydrophobe a été enfin complétée par les mesures de l'angle de contact  $\alpha$  (figure 9). Comme précédemment, pour les matériaux de référence la mesure de l'angle de contact n'a pas pu être réalisée à cause de l'absorption immédiate de la goutte d'eau. En revanche, on obtient une valeur moyenne de l'angle de contact de  $136^\circ$  pour l'ensemble de surfaces traitées, qui correspond par définition aux surfaces très hydrophobes ( $120^\circ < \alpha < 150^\circ$ ).

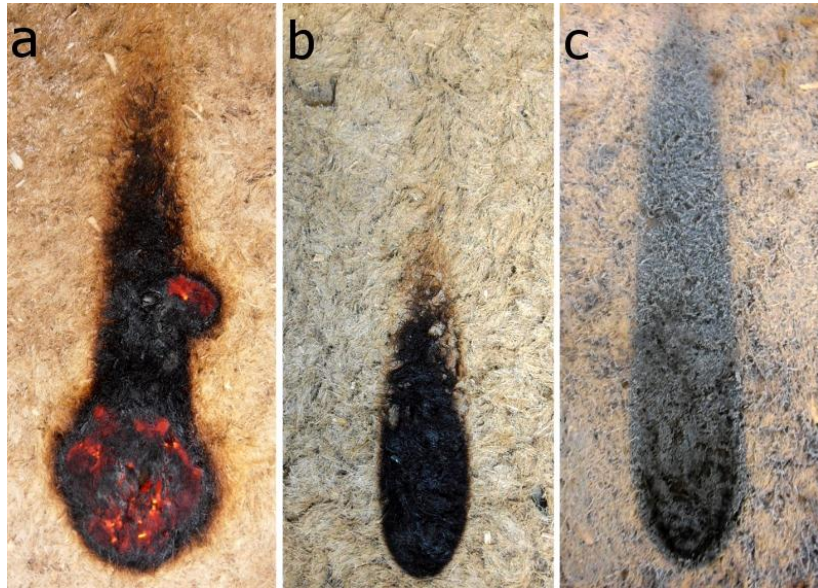
### Propriétés au feu

Afin d'évaluer la tenue au feu, les matériaux ont été soumis au test de la petite flamme ISO 11925-2. L'aspect des échantillons obtenus après cet essai est montré sur la figure 10.

Après l'application de la petite-flamme pendant 30 secondes sur les matériaux non traités à base de lin (ET) et de chanvre (FT), on constate le développement d'un feu couvant caractéristique de ces matériaux à base de fibres naturelles. Il n'y a pas d'inflammation pendant l'essai, mais on constate un dégagement de fumée en continu. Le cliché pris deux minutes après le retrait de la flamme, montre clairement la propagation du feu à l'intérieur du matériau. Le test confirme aussi l'efficacité du traitement ignifuge en masse par incorporation de 20 % de MMB, en accord avec les résultats communiqués par Lazko et al. (2012).

Enfin, les échantillons traités au plasma atmosphérique présentent également des résultats concluants. Les éprouvettes de lin et de chanvre recouvertes d'un dépôt HMDSO se comportent globalement de la même manière que les échantillons ignifugés avec le MMB : il n'y a pas d'inflammation, la dégradation de l'échantillon est confinée uniquement à l'endroit où la flamme a été appliquée, il n'y a pas non plus de développement de feu couvant après le retrait de la petite flamme et de dégagement de fumées. Grâce à l'efficacité du dépôt plasma, la tenue au feu a été augmentée suffisamment pour que les matériaux traités remplissent les exigences du test ISO 11925-2 et soient classés E en Euroclass.





*Figure 10 : Test à la petite flamme ISO 11925-2 des matériaux à base de fibres techniques de chanvre : FT sans traitement (a), FT-MMB (b), FT-HMDSO (c).*

## **Conclusions et perspectives**

Le traitement par dépôt de HMDSO au plasma atmosphérique, mis au point dans cette étude, ouvre de nouvelles perspectives d'amélioration des propriétés fonctionnelles des isolants rigides à base de fibres de lin et de chanvre. Les premiers essais d'optimisation des paramètres procédés permettent déjà de réaliser un traitement surfacique rapide et homogène, préservant la morphologie initiale et la tenue mécanique des matériaux. Mais surtout, le dépôt HMDSO apporte aux matériaux des fonctionnalités nouvelles les rendant simultanément fortement hydrophobes et ignifuges. L'étude montre aussi la compatibilité entre le traitement plasma et l'incorporation de MMB, permettant ainsi d'envisager de nouvelles pistes de fonctionnalisation en jouant sur la complémentarité entre les traitements en masse et les traitements surfaciques.

Concernant les perspectives, les études supplémentaires doivent être effectuées portant, avant tout, sur l'optimisation des paramètres procédés et le vieillissement accéléré, afin de garantir la persistance des traitements plasma au cours du temps. La technologie proposée pourrait ensuite être élargie et appliquée à l'ensemble d'isolants et d'agromatériaux à base de fibres végétales.

## Remerciements

Cette recherche a été financée par la Région Wallonne et le Fonds Européen pour le Développement Régional FEDER 2007-2013. Les auteurs remercient également Albert Brille nv, ChanvrEco, Cavac, Cosucra Groupe Warcoing et Italmatch Chemicals pour leurs apports technologiques.

## Références bibliographiques

Ceria A., Rombaldoni F., Rovero G., Mazzuchetti G., Sicardi S., 2010. *The effect of an innovative atmospheric plasma jet treatment on physical and mechanical properties of wool fabrics*. Journal of Materials Processing Technology, 210, 720-726.

Cho S.C., Hong Y.C., Cho S.G., Ji Y.Y., Han C.S., Uhm H.S., 2009. *Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability*. Current Applied Physics, 9, 1223-1226.

Flambard X., Bourbigot S., Kozłowski R., Muzyczek M., Mieleniak B., Ferreira M., Vermeulen B., Poutch F., 2005. *Progress in safety, flame retardant textiles and flexible fire barriers for seats in transportation*. Polymer Degradation and Stability, 88, 98-105.

Hsieh C.T., Cheng Y.S., Hsu S.M., Lin J.Y., 2010. *Water and oil repellency of flexible silica-coated polymeric substrates*. Applied Surface Science, 256, 4867-4872.

Jacob John M., Thomas S., 2008. *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 71, 343-364.

Ji Y.Y., Hong Y.C., Lee S.H., Kim S.D., Kim S.S., 2008. *Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization*. Surface and Coatings Technology, 202, 5663-5667.

Kymäläinen H-R., Sjöberg A-M., 2008. *Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations*. Building and Environment, 43, 1261-1269.

Lazko J., Dupré B., Dheilly R.M., Quéneudec M., 2011. *Biocomposites based on flax short fibres and linseed oil*. Industrial Crops and Products, 33, 317-324.

Lazko J., Laoutid F., Huguet M-H., Landercy N., 2012. *Ignifugation des matériaux naturels à base d'étoupes de lin*. ECOBAT Sciences et Technique 2012 ; 26-35.

Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P., 2006. *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 61, 2-30.

Charles E. Nwankire, Gregory Favaro, Quynh-Huong Duong, Denis P. Dowling, 2011. *Enhancing the Mechanical Properties of Superhydrophobic Atmospheric Pressure Plasma Deposited Siloxane Coatings*. Plasma Process. Polym., 8, 305-315.

Kale K.H., Palaskar S., 2011. *Atmospheric pressure plasma polymerization of hexamethyldisiloxane for imparting water repellency to cotton fabric*. Textile Research Journal, 81, 608-620.