

## L'APPORT DES NANOTECHNOLOGIES AU TEXTILE

**Fabien ROLAND**

**ITECH Lyon, Institut Textile et Chimique de Lyon**

### Introduction

Dans l'élaboration de matériaux textiles, les nanotechnologies sont des procédés permettant de travailler la matière, à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire en dessous de 100 nanomètres.

La structuration à cette échelle confère aux matériaux une forte valeur ajoutée : accroissements de performances techniques, voire obtention de propriétés nouvelles (mécaniques, thermiques, optiques, électriques...) tout en conservant leurs caractéristiques intrinsèques d'aspect et de toucher. Ceci est dû à ce que le nanomatériau présente une surface spécifique élevée, jusqu'à plusieurs milliers de m<sup>2</sup>/g.

L'échelle nanométrique dans les matériaux textiles se présente sous différentes formes. On trouve des nanomatériaux sous forme de nanofibres, de nanoparticules ou de nanotubes incorporés, des nanocouches déposées et des surfaces nanostructurées.

### Nanofibres par électrofilage [1], [2]

Les premiers brevets datent de 1930 et l'électrofilage en milieu solvant a connu un regain d'intérêt dans les années 90. Le principe est simple : un polymère en solution est éjecté et étiré par un champ électrique de 10 à 80 kV. Le filage du polymère se réalise lorsque les forces électrostatiques à la surface du liquide surpassent sa tension superficielle et engendrent l'éjection du polymère électriquement chargé qui frappe une surface cible appelée collecteur (fig.1). La répulsion des charges dans le polymère étire celui-ci pour former des nanofibres qui se déposent en voiles fibreux (non-tissés) de moins de 10 grammes par m<sup>2</sup>. Des **nanofibres** de diamètre inférieur à 500 nm, voire entre 50 et 150 nm, sont produites par ces procédés d'électrospinning. La légèreté et l'extrême finesse des fibres permettent d'entrevoir des applications dans les domaines du médical et de la filtration. Des filtres à haute performance pour le secteur automobile sont recouverts de nanofibres [3].

De nombreuses universités dans le monde étudient cette technologie de filage. De nombreux paramètres à la fois du polymère et de la machine influencent l'obtention ou non de nanofilaments et le diamètre de ceux-ci :

- la nature du polymère, sa structure, sa masse moléculaire, sa distribution massique, sa concentration, sa conductivité et sa tension de surface

- la distance entre l'aiguille et le collecteur, le voltage appliqué, le débit d'extrusion du polymère et les conditions ambiantes de température et d'humidité

Le polyalcool de vinyle (PVA) est le polymère le plus étudié jusqu'à maintenant car il présente l'avantage d'être facilement mis en solution dans l'eau (fig.2). Des recherches avec d'autres polymères en solution ont été réalisées comme les polyamides ou la soie dans l'acide formique, l'acide polylactique dans le chloroforme, le chitosane dans l'acide acétique, le polyacrylonitrile ou le polyuréthane dans la DMF...

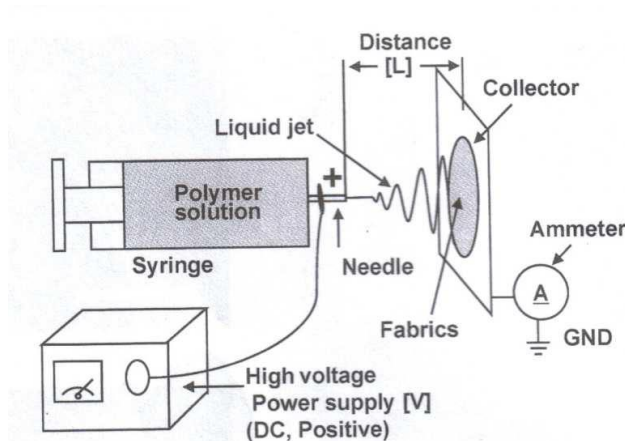


Fig1 : Electrospinning , principe[1]

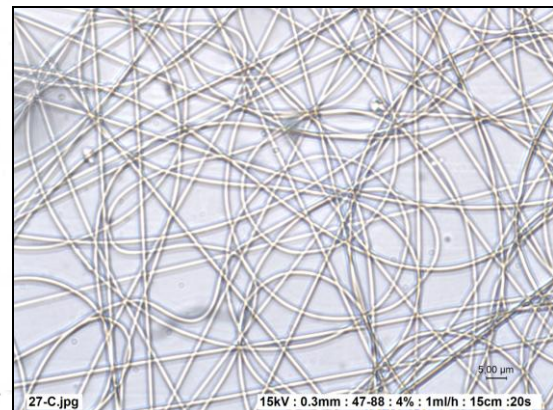


Fig2 : nanofibres PVA, [photo ITECH]

En partenariat avec les chercheurs de l'université technique du Liberec en République Tchèque, l'entreprise Elmarco a développé une machine ayant la technologie Nanospider™, une électrode tournante permettant de produire plusieurs nanofilaments en même temps.

### **Nanoparticules et nanotubes : [4], [5],[6], [7], [8]**

Elles sont utilisées au cœur des fibres pour obtenir des fibres nanocomposites ou en surface des textiles associés à des formulations d'enduction ou d'ennoblissement pour former des revêtements nanocomposites. Il ya 2 façons pour obtenir cette taille nanométrique :

- Des procédés « top-down » en réduisant progressivement la taille des particules
- Des procédés « bottom-up » en bâtissant des structures nanométriques à partir des atomes et des molécules

Les principaux procédés d'élaboration de nanomatériaux sont :

-A l'état solide par broyage mécanique, mais difficulté d'éviter la réagglomération des fines particules. Une variante est le broyage mécano-chimique qui par réactions chimiques lors de lavages permet d'obtenir des tailles de particules relativement uniformes.

-En phase vapeur, par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) le matériau solide (métal, carbure, nitrure...) est déposé en couches minces à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. On utilise aussi du PVD (dépôt physique en phase vapeur), du Plasma, de la pyrolyse de flamme.

-en voie humide ,par chimie colloïdale ou par la méthode sol-gel, à partir d'oxydes métallique et d'organosilanes.

En fonction de leur composition, les nanoparticules apportent des propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques... spécifiques. Voici quelques exemples en textile et composites :

-les *nanoparticules de silice* (fig3 et 4) sont utilisées depuis longtemps dans les pneumatiques afin d'augmenter leur résistance à l'usure. L'incorporation d'oxydes comme l'*alumine*, la *zircon* ou la *silice* en tant de renfort accroît la dureté de surface et la stabilité thermique des revêtements polymériques.

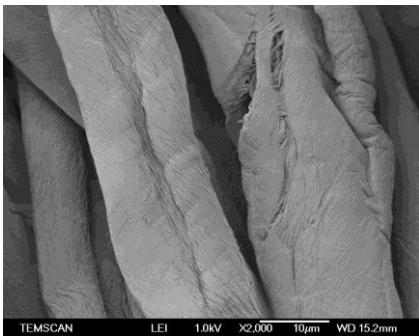


Fig 3 : coton [photo ITECH]

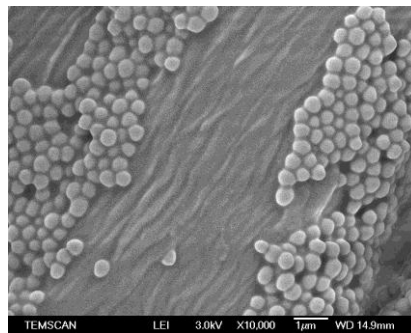


Fig 4 : coton traité avec nanobilles de SiO<sub>2</sub> [photo ITECH]

-les nanoparticules lamellaires à base de *silicates organo-modifiés*, comme la *montmorillonite*, ont été largement étudiées. Incorporées dans les polymères à des taux de 5 à 10%, on améliore le comportement au feu de celui-ci. La principale difficulté est d'avoir une répartition uniforme de ces charges lamellaires sans agglomérats pour obtenir un composite avec des propriétés homogènes.

-les *oxydes de titane* protègent de l'action des ultraviolets et apportent aussi des propriétés autonettoyantes par photocatalyse. La taille nanométrique des particules permet de ne pas affecter la coloration ou la transparence des matériaux. Il y a déjà des applications dans les vitrages, les ciments, les peintures et les textiles. Pour la protection UV, on utilise aussi des *oxydes de zinc* ou de *cérium*.

-L'interaction de nanoparticules avec les rayonnements infrarouges est aussi utilisée pour des applications textiles, en particulier sur l'amélioration du confort thermique. En hiver il est intéressant que le vêtement puisse capter près du corps le maximum d'énergie des rayons IR solaires et conserver aussi les IR corporels. Les *oxydes d'étain*, de *zinc* ou d'*antimoine*, l'*indium* par exemple répondent à ces caractéristiques.

-en impression numérique sur textile, on utilise des dispersions de *pigments* ayant des tailles de particules très fines, de 50 à 150 nm, afin de ne pas boucher les buses.

-les *nanocristaux luminophores* sont des particules qui en fonction de leur taille, de l'incorporation de dopants et du type de rayonnement (lumière du visible, UV...) donnent une couleur spécifique. Ils sont utilisés comme marqueurs de traçabilité.

-les *nanotubes de carbone* ont des propriétés remarquables : ils sont 30 fois moins cassants que n'importe quel autre matériau, 10 fois plus élastiques et 6 fois moins lourds que l'acier. Ils ont une conductivité électrique semblable à celle du cuivre et une conductivité thermique la meilleure de tous les matériaux. C'est pourquoi ils sont incorporés comme renfort de pièces composites : ils augmentent la résistance aux chocs des boucliers de voiture et rendent un polymère conducteur et antistatique.

- L'*argent* sous forme d'ions est connu depuis très longtemps pour sa capacité à détruire de nombreuses bactéries et moisissures. Il peut être incorporé dans les polymères fibreux mais aussi appliqué en dépôt nanométrique par la technique CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Ce type de traitement permet de combattre non seulement les odeurs de transpiration sur un vêtement de sport mais aussi les infections nosocomiales provoquées par les agents pathogènes présents en milieu hospitalier.[9]

### **Surfaces nanostructurées :**

Des traitements de **nanostucturation de surface** peuvent être réalisés par **plasma**. Le plasma est un gaz ionisé généré par des décharges électriques ou des ondes électromagnétiques de haute fréquence. En fonction du gaz utilisé (air, oxygène, dioxyde de carbone, ...) et des conditions d'application, on modifie la surface du textile soit par décapage ou par dépôt de couches ultra minces. Ainsi par décapage on améliore la mouillabilité et les propriétés d'adhésion d'une surface : par exemple, un traitement plasma sur une surface textile ou plastique en polyéthylène ou polypropylène permet d'améliorer son marquage ou son collage.[8]

L'homme s'inspire aussi de la nature et réalise des **surfaces nanostructurées biomimétiques** pour obtenir des propriétés spécifiques. [8], [10], [11]

-L'*effet lotus* est un phénomène physique d'interactions entre des gouttelettes d'eau et une surface hydrophobe utilisé par certaines plantes de la famille du lotus pour nettoyer la surface de leurs feuilles. En effet une feuille de lotus est composée de microstructures couvertes de cire qui peuvent générer des angles de contact supérieurs à 170° : les gouttes d'eau roulent à la surface de la feuille, emportant avec elles des débris, insectes et autres poussières (Fig5 et 6). Par analogie, la technologie NanoSphere® de Schoeller Textiles AG permet d'obtenir un textile avec une structure tridimensionnelle de surface composée de nanosphères inférieures à 100 nm et confère une rugosité nanométrique de surface et rend le textile hydrofuge, résistant aux taches et « autonettoyant ». Quant à la technologie Nano-care® de Nano-Tex LLC, elle repose sur la fixation en surface du coton de millions de nanowiskers de 10 nm d'un copolymère monomère fluoré et oligomère d'acide carboxylique qui rendent très difficile la pénétration des liquides.

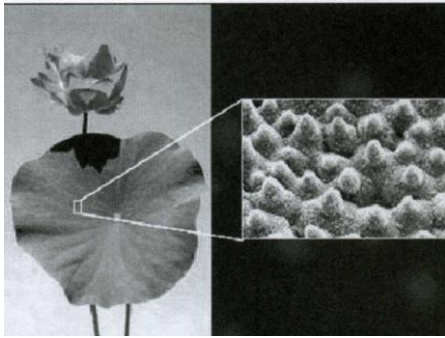


Fig5 : MEB d'une feuille de lotus [8]

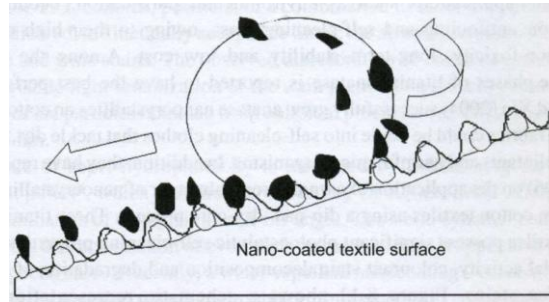


Fig6 : effet lotus, élimination des salissures [8]

-Le *lézard gecko* a la faculté de se déplacer sur les murs et au plafond grâce à la structure « adhésive » de l'extrémité de ses pattes. Celles-ci comportent 2 millions de filaments de 5 micromètres de diamètre, eux-mêmes constitués de 100 à 1000 nanofibres de 0.2 micromètre. Des équipes de chercheurs américains ont imité cette structure avec des nanofibres de polyuréthane et des nanotubes de carbone pour réaliser des surfaces adhésives sans colle et à reprises multiples en vue d'applications robotiques (robots grimpeurs) et médicales (rubans chirurgicaux).

Dans ce domaine des nanotechnologies il ne faut pas négliger l'aspect sécurité sanitaire. En effet les nanoparticules sont 100 000 fois plus petites que les cellules du corps humain. Elles ont la capacité de passer les barrières biologiques et potentiellement de migrer vers les organes. La voie respiratoire est le principal vecteur de risque. C'est pourquoi de nombreuses études sont effectuées sur le développement de nouveaux moyens d'évaluation et de maîtrise des risques sanitaires des nanomatériaux, en particulier la volatilité des nanoparticules. Il importe donc de prendre les précautions usuelles en chimie au niveau du conditionnement, de la manipulation et du stockage [6], [12].

## Conclusion

Les nanotechnologies dans le textile ne sont encore qu'à leurs débuts et les applications dans le futur seront sûrement nombreuses. Les nanomatériaux sous la forme de nanofibres, nanoparticules ou nanocouches déposées permettront d'apporter des fonctionnalités spécifiques et des performances supérieures au textile en travaillant avec de très faibles concentrations. Les domaines les plus étudiés sont le renfort mécanique de composites, les propriétés thermiques des polymères, la protection des rayonnements UV et IR, les traitements antibactériens et l'hydrophobie des surfaces.

## Références

[1] Effect of electric current on beads formation in electrospinning of poly vinyl alcohol – Y.Kadomae, M. Amagasa – International polymer Processing XXIII – 2008

- [2] Membranes en nanofibres: davantage de respirabilité et de confort – J. Gorge – TUT N°65
- [3] Les nanotechnologies pour les intérieurs de voitures – TUT N°75
- [4] Nanomaterials for textile processing and photonic applications – TL. Dawson – Coloration Technology 124/2008
- [5] Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces: Nanocomposites transparent à matrice polymère – A. Christmann, C. Longuet, JM. Lopez-Cuesta – 2008
- [6] Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces: Revêtements nanostructurés – G. Baret, PP. Jobert – 2008
- [7] Synthesis of nanoparticles and their applications in textiles – R. Rathinamoorthy, P. Senthilkumar – Melliand International 3/2009
- [8] Surface modification of textiles – Q. Wei – 2009
- [9] Functionalized nano-finishing to textiles using Ag nano-colloïds – SB. Chaudhari, AA. Mandot, BH. Patel – Melliand International 5-6/2009
- [10] La collaboration BASF/ISIS cherche son inspiration dans la nature – G. Schorsch – Actualité chimique N°304 /2007
- [11] Innovative technologies for high performance textiles –I. Holme – Coloration Technology 123/2007
- [12] Nanomatériaux = Megarisques? Dans le doute, la prudence s'impose – PIC (Protection Individuelle & Collective) – avril/mai 2010