



HAL
open science

Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites.

Sophie Berlioz

► To cite this version:

Sophie Berlioz. Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites.. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00266895v1

HAL Id: tel-00266895

<https://theses.hal.science/tel-00266895v1>

Submitted on 25 Mar 2008 (v1), last revised 3 Apr 2008 (v2)

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.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Discipline : Sciences des Polymères

Présentée par

Sophie BERLIOZ

**Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse
sans solvant.**

Application aux matériaux nanocomposites.

Soutenue publiquement le 17 décembre 2007 devant le jury composé de :

Etienne FLEURY	Rapporteur
Françoise QUIGNARD	Rapporteur
Laurent GONON	Président
Bernard CATHALA	Examineur
Laurent HEUX	Examineur
Daniel SAMAIN	Examineur
Sonia BOISSEAU	Invitée
Jean-Stéphane CONDORET	Invité

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) – Grenoble

Puisqu'on ne peut être universel en sachant tout ce qui peut se savoir sur tout, il faut savoir un peu de tout, car il est bien plus beau de savoir quelque chose de tout que de tout savoir d'une chose. Cette universalité est la plus belle. Si on pouvait avoir les deux encore mieux mais s'il faut choisir, il faut choisir celle là.

Pascal

En essayant continuellement, on finit par réussir, donc plus on rate, plus on a de chances que ça marche.

Les Shadocks

La thèse de doctorat est un long chemin, parfois difficile, sur lequel on progresse pendant trois ans. Il faut contourner des obstacles, faire des détours ou encore rebrousser chemin pour prendre la meilleure voie mais aussi dure cette route puisse elle être, elle reste une magnifique aventure humaine et scientifique dans laquelle la curiosité et l'envie nous poussent tous les jours à aller plus loin. Heureusement ce chemin ne se fait pas seul et arriver au terme de cette histoire n'est possible selon moi que grâce aux personnes que l'on rencontre lors de son périple, personnes qui marchent à vos côtés ou qui vous donnent l'énergie et la volonté de continuer à mettre un pied devant l'autre. Jamais je n'aurai pu arriver au terme de cette histoire sans ces personnes et je tiens à les remercier. Effrayée à l'idée d'oublier certains d'entre eux, je préfère commencer par remercier ceux dont le nom n'apparaîtra pas sur cette page et qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre. Ils se reconnaîtront !

Ces travaux de thèse se sont déroulés au CERMAV, Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, laboratoire propre du CNRS associé à l'Université Joseph Fourier. Je remercie ses directeurs successifs, Serge Perez et Redouane Borsali, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

J'adresse ensuite toute ma reconnaissance au Professeur Laurent Gonon pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, au Professeur Etienne Fleury ainsi qu'au Directeur de recherche Françoise Quignard pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques et suggestions m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de mon rapport. Je remercie également le directeur de recherche Bernard Cathala pour sa participation à mon jury de thèse et ses remarques pertinentes lors de la discussion.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements et ma reconnaissance à mes trois directeurs de thèse, Sonia Boisseau, Laurent Heux et Daniel Samain, qui ont su me faire profiter chacun à leur façon de leurs nombreuses qualités et compétences. Je leur suis reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce projet et de la disponibilité dont ils ont pu faire preuve malgré leurs emplois du temps surchargés.

Je remercie tout d'abord Daniel pour m'avoir accompagnée et aidée à faire mes premiers pas au CERMAV. Son optimisme, sa persévérance et sa foi inébranlable dans ses projets m'ont donné confiance en mon travail et m'ont toujours encouragée à aller plus loin.

C'est avec une grande sincérité que je remercie Sonia Boisseau pour son encadrement très structuré. Ses qualités organisationnelles et de planification resteront pour moi un modèle que j'espère réussir à adopter un jour. Son écoute, son soutien, ses encouragements et ses conseils scientifiques ont été pour moi capitaux et m'ont permis de

poursuivre dans les meilleures conditions mon travail. Je n'oublierai pas non plus son application pour la relecture du manuscrit et ce malgré des délais très serrés.

Je tiens également à remercier Laurent Heux, qui a su me faire bénéficier de ses connaissances et compétences que ce soit dans les domaines de la RMN du solide, de la cellulose ou de la culture scientifique en général. Son savoir, ses idées, ses qualités et sa rigueur scientifique m'ont permis de mener à bien ce projet et m'ont formée au métier de chercheur. Cependant, malgré toute la connaissance que j'ai pu acquérir pendant cette thèse, un mystère subsiste encore pour moi : le fonctionnement du cerveau de Laurent. Comment peut-on se souvenir d'une publi des années 80 dans des thématiques à 2000 années lumières des siennes et en même temps oublier dans une même journée son badge, ses clés de voiture, perdre ses échantillons et mon chapitre 4 ?

Merci encore à tous les trois. Votre complémentarité a vraiment été la clé de l'aboutissement de ce travail.

Tout travail de recherche en thèse nécessite, outre les directeurs de thèse, la contribution scientifique de personnes du laboratoire ou extérieures qui peuvent aider soit par leurs compétences dans des domaines bien particuliers, soit par le recul qu'ils peuvent avoir par rapport au sujet.

Je tenais à exprimer à cet égard ma sincère gratitude à Jean-Stéphane Condoret pour m'avoir transmis, avec patience, ses compétences en modélisation et en génie des procédés. Son aide et ses connaissances ont été indispensables à la réalisation de la première partie de mon travail de thèse et je n'oublierai pas son implication, sa disponibilité et son efficacité.

Je tenais à remercier également Yoshi Nishiyama et Jean-Luc Putaux pour leur grande disponibilité et l'aide qu'ils ont pu m'apporter dans le domaine de la diffraction des Rayons X. J'exprime également mes remerciements à l'équipe microscopie du CERMAV (qui est pour moi constituée de Danielle Dupeyre, Isabelle Paintrand et Nicole Montesanti) pour les clichés (parfois délicats à réaliser) de mes échantillons.

Merci à Marie-France Marais pour son aide au laboratoire et sa rigueur expérimentale. Je garderai un excellent souvenir de nos discussions, de sa bonne humeur et de sa simplicité qui m'ont souvent permis de relativiser les choses. Merci également à Pierre Sailler pour son aide dans les aspects mise en œuvre et caractérisations mécaniques. Son soutien, son écoute et sa disponibilité m'ont permis d'avancer et de passer au delà des moments difficiles.

Je tenais également à remercier à cet égard Bruno Jean, le « voleur » de chocolat, biscuits, cafés. Son recul, ses compétences et sa gentillesse m'ont beaucoup apporté et permis d'avancer plus sereinement dans mon travail.

Et finalement, j'exprime ma profonde reconnaissance à Henri Chanzy pour ses précieux conseils, sa grande disponibilité et sa relecture appliquée d'une partie de ce manuscrit. Son immense savoir dans le domaine de la cellulose fait de lui une encyclopédie vivante. Mais contrairement à ces grosses encyclopédies, qui nous repoussent par leur contenu ennuyeux, découvrir le monde de la cellulose au travers d'Henri Chanzy est fascinant et passionnant. Un seul regret subsiste cependant, celui de ne pas l'avoir croisé plus tôt sur ma route ce qui m'aurait permis de bénéficier plus longtemps de ses connaissances et de ses qualités humaines.

Je voudrais remercier tout le personnel du CERMAV, permanents et étudiants, qui à un moment ou à un autre de ces 3 années, m'ont prodigué des conseils scientifiques, fourni une aide matérielle et technique, ou tout simplement humaine.

Qu'il est agréable d'avoir face à soi des gens sympathiques et serviables ! Je tiens à cet égard à remercier les filles de l'accueil : Martine B., Martine M., Magali, Annie (pour leurs gentillesse et leur sourires), Josiane (en souvenir de nos discussions matinales), Patrick et Claudius (pour leur bonne humeur et leur aide), Pierre A. qui m'a initiée à la vulgarisation scientifique puis, sur des aspects plus scientifiques : M. Rinaudo., Jean-Pierre U., Alain H., Eric B., Christine L., Sylvain C., Sébastien F., Suzy M., Michel V., Isabelle J., Michel T., Stephane W.... La liste est longue.

Je remercie également tous les non permanents du CERMAV : les thésards, stagiaires et postdocs que j'ai eu la chance de pouvoir connaître: Shirin, Marie, LEMONIA, Caroline, Samira, Roberto, Mohamad, Lina, les Jeremys, Julie, Clément, Youssef, Nicolas, Christophe, Stéphane, Jimmy (mon partenaire de soutenance!), Hélène, Younes, Tsugu.

J'exprime également ma gratitude aux personnes extérieures au CERMAV qui ont contribué à l'avancement de mes travaux : Guillaume Gerbaud, Michel Bardet, Matthieu Schelcher, David Guerin, Séverine Camy, Ignacio De Miguel.

Pendant ces années, j'ai également eu la chance d'avoir de fabuleux compagnons de route avec lesquels j'ai partagé mon bureau. Je n'oublierai pas les bons moments passés en leur compagnie. J'ai ainsi pu travailler main dans la main avec Camélia lors des premiers mois de la thèse. Je lui exprime aujourd'hui toute ma reconnaissance pour l'aide qu'elle a pu m'apporter pour franchir le cap de la première année et je lui souhaite bon courage pour « la dernière ligne droite ».

Je remercie également Aurélie, Elsa et Mateus pour leur soutien au quotidien, leur écoute, leurs conseils. Ces années n'auraient jamais été aussi agréables sans vous. Allez Lilie, la fin est bientôt là pour toi aussi !

Last but not least, je tenais à remercier celle avec qui j'ai grandi pendant ces années passées au CERMAV, Nicole Montesanti. Alors qu'il y a 4 ans, on était encore presque enfant quand on a commencé à jouer ensemble dans les labos du CERMAV, la thèse nous a fait murir et je crois qu'on a enfin franchi le cap de l'adolescence. Nos discussions, ton soutien dans les moments les plus difficiles et tes précieux et judicieux conseils m'ont permis non seulement d'aller au bout de cette aventure mais en plus de rendre la route agréable. Je te suis reconnaissante pour toute l'aide et l'amitié dont tu as fait preuve pendant ces années (jusqu'au jour J de la soutenance : compte sur moi quand ton tour viendra). Les moments passés en ta compagnie au CERMAV resteront parmi les meilleurs souvenirs de ma thèse. Une montagne va nous séparer maintenant mais j'espère que, toi comme moi, on la franchira souvent.

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille. Tout d'abord, mes parents. Leur soutien, leurs encouragements, leur optimisme et la confiance qu'ils ont en moi m'ont donné l'envie et le courage de continuer jour après jour. Je remercie également ma sœur, docteur elle aussi à sa façon, qui me comprend mieux que personne peut être parce qu'on a été faite dans le même moule et qui a ainsi pu toujours me conseiller, trouver les mots juste pour me motiver, me reconforter ou tout simplement m'écouter.

Et enfin, merci à Florian qui m'a prouvé à quel point je pouvais compter sur lui. Merci pour la relecture de mon manuscrit, pour les quelques paragraphes que tu as écrits et les graphiques que tu as tracés (chut, faut pas le dire) et pour ton soutien sans faille pendant les derniers moments de la rédaction. Tout ce que tu as fait pour moi dans ces moments difficiles restera graver dans ma mémoire et je ne pourrais jamais t'en remercier suffisamment. Merci aussi d'avoir supporté mon caractère « difficile », j'imagine que cela n'a pas du être évident mais tu l'as fait de façon admirable.

Sommaire

Introduction	- 1 -
Chapitre I : Travaux antérieurs	- 5 -
I. 1. La cellulose.....	- 6 -
I. 1. 1. Structure chimique.....	- 7 -
I. 1. 2. Structure moléculaire.....	- 9 -
I. 1. 3. Morphologie de la cellulose native	- 11 -
<i>I. 1. 3. 1. Structure des microfibrilles de cellulose.</i>	<i>- 11 -</i>
<i>I. 1. 3. 2. Organisation des microfibrilles de pâte de bois dans la paroi végétale..</i>	<i>- 15 -</i>
I. 1. 4. La fabrication du papier	- 16 -
<i>I. 1. 4. 1. Fabrication de la pâte à papier</i>	<i>- 16 -</i>
<i>I. 1. 4. 2. Mise en œuvre des pâtes pour l'obtention du papier</i>	<i>- 17 -</i>
I. 1. 5. Obtention de whiskers de cellulose	- 18 -
I. 1. 6. Cellulose bactérienne	- 21 -
<i>I. 1. 6. 1. Structure de la cellulose bactérienne</i>	<i>- 21 -</i>
<i>I. 1. 6. 2. Intérêts et applications de la cellulose bactérienne</i>	<i>- 22 -</i>
I. 1. 7. Dégradation de la cellulose	- 22 -
I. 2. Modification chimique de la cellulose	- 23 -
I. 2. 1. Généralités	- 23 -
I. 2. 2. Réactivité de la cellulose	- 24 -
<i>I. 2. 2. 1. Accessibilité.....</i>	<i>- 24 -</i>
<i>I. 2. 2. 2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose.....</i>	<i>- 25 -</i>
I. 2. 3. Modifications les plus courantes.....	- 27 -
I. 2. 4. Estérification de la cellulose	- 28 -
<i>I. 2. 4. 1. Généralités sur les esters organiques de cellulose</i>	<i>- 29 -</i>
<i>I. 2. 4. 2. L'acétate de cellulose</i>	<i>- 30 -</i>
<i>I. 2. 4. 3. Les esters de cellulose à plus longues chaînes - Voies de synthèses... -</i>	<i>- 32 -</i>
I. 2. 5. Caractéristiques des esters de cellulose	- 36 -
<i>I. 2. 5. 1. Méthodes de purification des esters cellulosiques</i>	<i>- 36 -</i>
<i>I. 2. 5. 2. Propriétés thermiques des esters de cellulose.....</i>	<i>- 36 -</i>
<i>I. 2. 5. 3. Degré de substitution.....</i>	<i>- 40 -</i>
<i>I. 2. 5. 4. Solubilité des esters</i>	<i>- 41 -</i>
<i>I. 2. 5. 5. Degré de polymérisation.....</i>	<i>- 42 -</i>
<i>I. 2. 5. 6. Biodégradabilité.....</i>	<i>- 42 -</i>
<i>I. 2. 5. 7. Applications des esters de cellulose.....</i>	<i>- 43 -</i>
<i>I. 2. 5. 8. Propriétés mécaniques des esters de cellulose</i>	<i>- 43 -</i>

I. 3. Une matrice : le polyéthylène	- 44 -
I. 3. 1. Généralités sur les thermoplastiques	- 44 -
I. 3. 2. Propriétés des polyéthylènes	- 45 -
I. 3. 2. 1. <i>La synthèse des polyéthylènes</i>	- 45 -
I. 3. 2. 2. <i>Les propriétés physiques des polyéthylènes</i>	- 46 -
I. 3. 2. 3. <i>Les propriétés mécaniques des polyéthylènes</i>	- 46 -
I. 4. Des renforts : les fibres végétales	- 49 -
I. 4. 1. Les propriétés mécaniques des renforts cellulosiques.....	- 49 -
I. 4. 2. Les propriétés thermiques des renforts cellulosiques	- 51 -
I. 4. 3. Conclusion.....	- 51 -
I. 5. Les matériaux composites à base de fibres végétales	- 52 -
I. 5. 1. Généralités	- 52 -
I. 5. 2. Les modifications des interactions à l'interface	- 53 -
I. 5. 2. 1. <i>Les procédés physiques</i>	- 54 -
I. 5. 2. 2. <i>Les procédés chimiques</i>	- 55 -
I. 5. 3. Les phénomènes de transcristallinité	- 61 -
I. 6. Cellulose et nanocomposites	- 62 -
Chapitre II: Matériaux, techniques et méthodes expérimentales - 65 -	
II. 1. Matériaux	- 66 -
II. 1. 1. Les sources de cellulose	- 66 -
II. 1. 1. 1. <i>Le papier</i>	- 66 -
II. 1. 1. 2. <i>Les microfibrilles de cellulose</i>	- 66 -
II. 1. 1. 3. <i>Le coton</i>	- 67 -
II. 1. 1. 4. <i>Le tunicier</i>	- 68 -
II. 1. 1. 5. <i>La cellulose bactérienne</i>	- 70 -
II. 1. 2. Les réactifs, les solvants et les polymères synthétiques	- 71 -
II. 1. 2. 1. <i>Les réactifs et les solvants</i>	- 71 -
II. 1. 2. 2. <i>Le polyéthylène</i>	- 71 -
II. 1. 3. Préparation des films composites microfibrilles de cellulose/PE.....	- 71 -
II. 2. Matériels	- 72 -
II. 2. 1. Equipements utilisés pour la préparation des substrats cellulosiques	- 72 -
II. 2. 1. 1. <i>Homogénéisateur Manton Gaulin</i>	- 72 -
II. 2. 1. 2. <i>Centrifugeuse</i>	- 73 -
II. 2. 1. 3. <i>Sonde à ultrasons</i>	- 73 -
II. 2. 2. Equipements utilisés pour la préparation des films composites	- 73 -
II. 2. 2. 1. <i>Le malaxeur</i>	- 73 -

II. 2. 2. 2. La presse.....	- 74 -
II. 2. 3. Chromatographie en phase gazeuse	- 74 -
II. 2. 4. La microscopie optique.....	- 74 -
II. 2. 5. La microscopie électronique à balayage	- 75 -
II. 2. 5. 1. Principe.....	- 75 -
II. 2. 5. 2. Préparation des échantillons et appareillage.....	- 76 -
II. 2. 6. La diffraction des rayons X.....	- 76 -
II. 2. 6. 1. Principe de la diffusion des rayonnements.....	- 76 -
II. 2. 6. 2. La diffraction des rayons X.....	- 77 -
II. 2. 7. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier	- 78 -
II. 2. 8. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide	- 79 -
II. 2. 8. 1. La RMN ¹³ C CP/MAS.....	- 79 -
II. 2. 8. 2. Attribution des signaux de la cellulose	- 81 -
II. 2. 8. 3. Les bandes de rotation	- 82 -
II. 2. 9. Chromatographie liquide haute performance	- 84 -
II. 2. 10. Caractérisations mécaniques	- 84 -
II. 2. 10. 1. Généralités	- 84 -
II. 2. 10. 2. Dispositif.....	- 86 -
II. 2. 10. 3. Essais mécaniques aux grandes déformations	- 87 -
II. 2. 11. Les propriétés thermiques	- 88 -
II. 2. 11. 1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	- 88 -
II. 2. 11. 2. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	- 89 -
II. 2. 12. La siccité.....	- 89 -
II. 2. 13. Mesure du taux de cendre.....	- 89 -
II. 2. 14. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	- 90 -
II. 3. Méthodes.....	- 93 -
II. 3. 1. Synthèse d'esters de cellulose	- 93 -
II. 3. 2. Dosage des acides gras par chromatographie liquide haute performance ...	- 94 -
II. 3. 2. 1. Hydrolyse des liaisons esters	- 94 -
II. 3. 2. 2. Dosage par HPLC	- 95 -
II. 3. 2. 3. Mesure de la densité de greffage	- 95 -
II. 3. 3. Dosage des sucres neutres.....	- 95 -
II. 3. 4. Détermination du degré de substitution par gravimétrie	- 97 -

Chapitre III: Compréhension et modélisation d'un nouveau procédé de greffage moléculaire : la chimie chromatogénique. Application au papier - 98 -

III. 1 Description du phénomène physique et du test DSMT	- 99 -
III. 1. 1. Description du procédé de Chimie Chromatogénique	- 99 -
III. 1. 2. Description du test DSMT	- 100 -
<i>III. 1. 2. 1. Objectif du test.....</i>	<i>- 100 -</i>
<i>III. 1. 2. 2. Aspect expérimental</i>	<i>- 100 -</i>
III. 2 Approche par analyse des résultats expérimentaux	- 102 -
III. 2. 1. Essais préliminaires qualitatifs	- 102 -
<i>III. 2. 1. 1. Essais sur papier « troué »</i>	<i>- 103 -</i>
<i>III. 2. 1. 2. Essais avec obstacles</i>	<i>- 103 -</i>
<i>III. 2. 1. 3. Essais avec des papiers « suspendus »</i>	<i>- 104 -</i>
<i>III. 2. 1. 4. Essais avec superposition de papiers</i>	<i>- 104 -</i>
<i>III. 2. 1. 5. Conclusion.....</i>	<i>- 105 -</i>
III. 2. 2. Effet des différents facteurs influant sur la diffusion	- 106 -
<i>III. 2. 2. 1. Nature du réactif.....</i>	<i>- 106 -</i>
<i>III. 2. 2. 2. Effet de la température</i>	<i>- 107 -</i>
<i>III. 2. 2. 3. Effet du temps de réaction.....</i>	<i>- 107 -</i>
<i>III. 2. 2. 4. Effet de la quantité de réactif déposé</i>	<i>- 109 -</i>
<i>III. 2. 2. 5. Effet de la pression.....</i>	<i>- 112 -</i>
III. 2. 3. Estimation des densités de greffage	- 114 -
III. 2. 4. Rendement de la réaction d'estérification	- 115 -
III. 2. 5. Pertes de réactifs.....	- 116 -
<i>III. 2. 5. 1. Dégradation du réactif par hydrolyse.....</i>	<i>- 117 -</i>
<i>III. 2. 5. 2. Pertes de réactif par évaporation</i>	<i>- 120 -</i>
III. 3. Modélisation	- 121 -
III. 3. 1. Notions théoriques.....	- 121 -
<i>III. 3. 1. 1. L'équation de Clausius Clapeyron.....</i>	<i>- 121 -</i>
<i>III. 3. 1. 2. L'adsorption</i>	<i>- 122 -</i>
<i>III. 3. 1. 3. La diffusion</i>	<i>- 123 -</i>
<i>III. 3. 1. 4. Les cinétiques de réaction chimique</i>	<i>- 125 -</i>
III. 3. 2. Le modèle de diffusion	- 126 -
<i>III. 3. 2. 1. Détermination du flux de diffusion</i>	<i>- 126 -</i>
<i>III. 3. 2. 2. Détermination du temps de diffusion :</i>	<i>- 129 -</i>
III. 3. 3. Modélisation des pertes de réactif pendant la réaction	- 130 -

III. 3. 3. 1. Dégradation du réactif par hydrolyse.....	- 131 -
III. 3. 3. 2. Modélisation des pertes de réactif par évaporation.....	- 134 -
III. 3. 4. Modélisation globale du phénomène.....	- 135 -
III. 4. Comparaison des résultats obtenus par l'expérience et par la modélisation	- 136 -
III. 5. Conclusion.....	- 138 -
Chapitre IV: Estérification de microfibrilles de cellulose	- 140 -
IV. 1. Etudes spectroscopiques	- 142 -
IV. 1. 1. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	- 143 -
IV. 1. 1. 1. Attribution du spectre de la cellulose	- 143 -
IV. 1. 1. 2. Caractérisation de microfibrilles estérifiées.....	- 144 -
IV. 1. 1. 3. Détermination d'un indice du DS par FTIR	- 146 -
IV. 1. 2. Caractérisation par ¹³ C-CP/MAS-RMN du solide.....	- 148 -
IV. 1. 2. 1. Attribution du spectre de la cellulose	- 148 -
IV. 1. 2. 2. Caractérisation de microfibrilles traitées par RMN du solide.	- 149 -
IV. 1. 2. 3. Analyses quantitatives par RMN du solide.....	- 151 -
IV. 2. Optimisation du procédé d'estérification sur les microfibrilles de cellulose	- 161 -
IV. 2. 1. Etude préliminaire : configuration du système de greffage	- 161 -
IV. 2. 1. 1. Configuration du réacteur.....	- 161 -
IV. 2. 1. 2. Piégeage du chlorure d'hydrogène	- 164 -
IV. 2. 2. Etude des paramètres expérimentaux	- 167 -
IV. 2. 2. 1. Effet de la quantité de réactif	- 167 -
IV. 2. 2. 2. Effet du pré-séchage des substrats	- 170 -
IV. 2. 2. 3. Effet du gaz de balayage	- 170 -
IV. 2. 2. 4. Effet de la taille du réacteur et du dimensionnement de la réaction ..	- 172 -
IV. 2. 3. Conclusion	- 174 -
IV. 3. Etude des paramètres cinétiques de la réaction	- 174 -
IV. 3. 1. Influence du temps de réaction	- 175 -
IV. 3. 2. Influence de la température de réaction.....	- 176 -
IV. 3. 3. Etude de l'évolution du DS.....	- 178 -
IV. 4. Conclusion	- 182 -

Chapitre V : Estérification de différents substrats cellulosesiques.

Caractérisations physico-chimiques et structurales - 183 -

V. 1. Etudes morphologiques - 184 -

V. 1. 1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) - 184 -

V. 1. 1. 1. *Les microfibrilles de pâte de bois* - 184 -

V. 1. 1. 2. *Les whiskers de tunicier* - 186 -

V. 1. 1. 3. *La cellulose bactérienne* - 187 -

V. 1. 2. Caractérisation de la surface spécifique - 193 -

V. 1. 2. 1. *Les microfibrilles* - 193 -

V. 1. 2. 2. *La cellulose bactérienne* - 195 -

V. 2. Etude des modifications structurales par RMN du solide - 196 -

V. 2. 1. Caractérisation des whiskers de tunicier - 196 -

V. 2. 1. 1. *Description générale* - 196 -

V. 2. 1. 2. *Le spectre d'un ester de whiskers de tunicier* - 199 -

V. 2. 2. Caractérisation de la cellulose bactérienne - 200 -

V. 2. 2. 1. *Spectre de cellulose bactérienne non modifiée* - 200 -

V. 2. 2. 2. *Caractérisation de la cellulose bactérienne estérifiée* - 201 -

V. 2. 2. 3. *Effet du mode de séchage* - 203 -

V. 2. 3. Caractérisation des whiskers de coton - 205 -

V. 3. Comparaison entre la réactivité des différents substrats - 206 -

V. 3. 1. Accessibilité - 206 -

V. 3. 2. Superposition des spectres - 208 -

V. 4. Analyses structurales - 209 -

V. 4. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X - 209 -

V. 4. 1. 1. *Les microfibrilles de cellulose* - 210 -

V. 4. 1. 2. *Les whiskers de tunicier* - 212 -

V. 4. 1. 3. *La cellulose bactérienne* - 215 -

V. 4. 2. Caractérisation par DSC - 215 -

V. 4. 2. 1. *Les microfibrilles de cellulose* - 216 -

V. 4. 2. 2. *Les substrats à DS élevés* - 217 -

V. 4. 3. Discussion - 218 -

V. 5. Conclusion - 221 -

Chapitre VI : Matériaux nanocomposites à base de microfibrilles de cellulose modifiées	- 223 -
VI. 1. Etude de la mise en œuvre des composites	- 225 -
VI. 1. 1. Caractéristiques des constituants	- 225 -
VI. 1. 2. Mise en œuvre des composites	- 227 -
VI. 1. 3. La dispersion.....	- 228 -
VI. 2. Les propriétés des composites	- 231 -
VI. 2. 1. Les propriétés thermiques.....	- 231 -
VI. 2. 1. 1. <i>Cristallinité des matériaux composites</i>	- 232 -
VI. 2. 1. 2. <i>Effet du taux de renforts et greffons sur la cristallisation</i>	- 232 -
VI. 2. 2. Les propriétés mécaniques	- 235 -
VI. 2. 2. 1. <i>Les caractérisations par analyse mécanique dynamique</i>	- 235 -
VI. 2. 2. 2. <i>Comportement aux grandes déformations</i>	- 241 -
VI. 3. Conclusion	- 247 -
Conclusion.....	- 249 -
Références bibliographiques	- 253 -
Annexes	- 269 -
Annexe I : Tableaux récapitulatifs de différentes publications traitant du renfort des polymères par des fibres végétales	- 270 -
Annexe II : Démonstration de l'équation de Clausius Clapeyron	- 276 -
Annexe III : Calcul du coefficient d'évaporation (k_{ev}) dans le cas d'une évaporation dans un milieu semi-infini	- 278 -
Annexe IV : Calcul de la concentration moyenne de réactif à l'état vapeur sur la surface de diffusion	- 280 -
Annexe V : Spectres FTIR de l'acide palmitique et du chlorure de palmitoyle ...	- 283 -
V. 1. Spectre de l'acide palmitique	- 283 -
V. 2. Spectre du chlorure de palmitoyle.....	- 283 -
Annexe VI : Optimisation de la purification post-estérification	- 284 -
VI. 1. Dégazage sous vide.....	- 284 -
VI. 1. 1. <i>Caractérisation par spectroscopie RMN</i>	- 284 -
VI. 1. 2. <i>Caractérisation par spectroscopie FTIR</i>	- 285 -
VI. 1. 3. <i>Caractérisation par DSC</i>	- 287 -

VI. 2. Lavage au soxhlet.....	- 290 -
Annexe VII : Calculs des taux de cristallinité des composites réalisés à partir de microfibrilles de cellulose	- 293 -
VII. 1. Taux de cristallinité mesuré lors de la première montée en température	- 293 -
VII. 2. Taux de cristallinité mesuré lors de la deuxième montée en température....	- 294 -

Liste des abréviations

AFM : microscopie à force atomique
ATG : analyse thermogravimétrique
C16 : chlorure de palmitoyle
CA : acétate de cellulose
CAB : acetate butyrate de cellulose
CAP : acétate propionate de cellulose
CP/MAS : polarisation croisée avec rotation à l'angle magique
D1 : délai de répétition
DCC : *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide
DDL : détecteur de diffusion de la lumière
DMAC : *N,N*-diméthylacétamide
DMSO : Dimethyl sulfoxide
DP : degré de polymérisation
DS : degré de substitution
DSC : calorimétrie différentielle à balayage
DSMT : test de migration d'une goutte sur une surface
E : module d'Young
FTIR : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
GPC : chromatographie de perméation de gel
HPLC : chromatographie liquide haute performance
iPP : polypropylène isotactique
KBr : bromure de potassium
LiCl : chlorure de lithium
MAPP : polypropylène-anhydride maléique
MEB : microscopie électronique à balayge
MET : microscopie électronique à transmission
PE : polyéthylène
PEhd : polyéthylène basse densité
PEhd : polyéthylène haute densité
PMPPIC : polyméthylène polyphényl isocyanate
PP : polypropylène
RMN : résonance magnétique nucléaire
SANS : diffusion des neutrons aux petits angles
Td : température de dégradation
Tf : température de fusion
Tg : température de transition vitreuse
THF : tétrahydrofurane
Tos-Cl : chlorure de Tosyle

Introduction

Bien que les matériaux composites soient souvent présentés comme une innovation technologique, il est possible d'en trouver partout dans la nature depuis des centaines de millions d'années que ce soit dans le monde animal ou végétal. Ces matériaux du vivant présentent des propriétés mécaniques remarquables, souvent inégalées en laboratoire en raison de leurs conditions très particulières d'élaboration.

Depuis les années 1940, la communauté des matériaux a pris conscience de l'intérêt que pouvaient présenter les composites. Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont progressé au sein du milieu industriel et remplacé le matériau unique dans un grand nombre d'applications. L'alliance des propriétés des différents composants semble aujourd'hui indispensable pour répondre aux exigences des différents cahiers des charges multi-critères. Une évolution plus récente dans le domaine des matériaux composites consiste en l'utilisation de nanocharges, particules rigides ayant une dimension au moins de l'ordre du nanomètre, pour le renfort des matériaux polymères. Les propriétés extraordinaires que présentent ces "nanocomposites" ont suscité de nombreuses recherches ces dernières années.

Parallèlement aux recherches portant sur les nanocomposites, trouver une solution de remplacement aux matériaux plastiques d'origine pétrochimique est également un axe de recherche très exploité ces dernières années car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique cruciale. En effet, les ressources fossiles sont utilisées pour l'élaboration de 5 à 6 millions de tonnes de plastiques par an et risquent, dans moins d'un siècle, d'être épuisées. Cette raréfaction sera à l'origine d'une forte augmentation de leur coût, sans compter l'impact écologique de leur utilisation.

Une voie possible de substitution des polymères de synthèse, celle que nous envisageons ici, est l'utilisation de polysaccharides naturels. Ces composés sont présents en grandes quantités chez les végétaux, notamment dans le bois, et représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient, de par leur origine, d'obtenir des matières plastiques biodégradables, éliminant le problème de leur recyclage.

La cellulose est la représentante principale de cette classe de matériau. Son utilisation est déjà extrêmement répandue dans le monde en tant que matière première pour la fabrication de matériaux de construction, de textiles, de papiers et cartons et d'autres produits plus ciblés tels que les éponges, des tubes de dialyse, la cellophane etc.

De par l'importance de ses phases amorphes, la cellulose est plus ou moins sensible à l'humidité, ce qui fait que souvent, les produits cellulosiques perdront leurs propriétés mécaniques et dimensionnelles en présence d'eau. De plus, la difficulté à la mettre en forme et sa tendance à s'agréger sont autant de freins technologiques à son utilisation dans de

nombreux domaines d'application comme l'emballage ou les matériaux composites de manière générale.

Une des clefs de son utilisation est la modification de ses propriétés physico-chimiques (en particulier de surface). Depuis plus d'un siècle, d'intenses efforts de recherche ont été consacrés à l'étude des modifications chimiques des matériaux cellulosiques. Cependant, la majorité des systèmes envisagés nécessite l'emploi de solvants plus ou moins toxiques ou coûteux. Le contrôle des conditions réactionnelles est également rendu difficile par l'accessibilité parfois limitée liée à la morphologie particulière des substrats cellulosiques.

La cellulose est un matériau hiérarchique possédant une structure qui évolue de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique. La valorisation de la cellulose peut ainsi impliquer les fibres (papetières par exemple) mais un intérêt grandissant est porté aux objets microscopiques à la base de la structure de la cellulose : les microfibrilles. Elles ont de part leur degré de perfection cristalline, leur morphologie, leurs dimensions microscopiques et leur biodégradabilité, éveillé un intérêt nouveau dans le domaine des matériaux. L'hydrolyse de ces microfibrilles permet d'isoler les parties cristallines qui les constituent et d'obtenir ainsi des monocristaux de diamètre nanométrique appelés whiskers, dont la morphologie et les dimensions les classent dans le domaine des nanocharges (silices, argiles, nanotubes de carbone...).

Depuis 15 ans, certaines des équipes du CERMAV (CEntre de Recherche sur les MAcromolécules Végétales), dont les thématiques historiques sont liées à la compréhension de la morphologie et des structures des polysaccharides à l'état solide, s'intéressent à la mise en œuvre de matériaux composites renforcés avec ces nano charges d'origine biologique.

Nous nous sommes proposés dans ce travail de développer une technique simple et écologique permettant le greffage de réactif à la surface de la cellulose afin de pallier aux difficultés liées à son hydrophilie. La réaction d'estérification que nous avons mise en œuvre est une réaction hétérogène solide/gaz où se combinent la diffusion gazeuse des réactifs à l'intérieur du substrat cellulosique et le greffage chimique de ce réactif sur la cellulose. La diffusion gazeuse s'est révélée un excellent moyen pour mettre en contact un réactif avec la surface d'un matériau solide.

L'étude de cette réaction s'est faite à différentes échelles : de la fibre de cellulose aux whiskers. La réactivité, l'accessibilité, la morphologie des substrats sont autant de points qui ont généré des comportements très différents des substrats vis-à-vis de la réaction chimique.

Le manuscrit présenté ici est divisé en six parties principales. La première est consacrée à une étude bibliographique traitant de la structure de la cellulose, des modifications chimiques de ce substrat en détaillant particulièrement la réaction d'estérification qui est celle qui nous intéresse ici. Un aperçu des travaux antérieurs sur les matériaux composites à base de fibres végétales sera présenté en dernière partie de ce chapitre ainsi qu'un bref aperçu des propriétés des systèmes nanocomposites.

Les protocoles expérimentaux et techniques utilisées seront ensuite détaillés dans une deuxième partie.

Dans une troisième partie, une approche expérimentale appliquée à l'estérification par dépose de réactif sur un substrat de taille macroscopique, le papier, a permis la modélisation de ce procédé de greffage.

Le chapitre quatre traitera de l'adaptation de ce procédé à des objets de plus petites dimensions : les microfibrilles de cellulose sont traitées après lyophilisation sous forme de « cryogel » par un procédé de greffage sans contact par diffusion du réactif à l'état gazeux. L'utilisation d'outils comme la RMN du solide et l'infrarouge nous a permis d'évaluer l'ampleur du greffage pour ces substrats de taille nanométrique. Les problèmes d'optimisation des conditions expérimentales spécifiques à ces substrats ainsi que l'étude de l'efficacité de la réaction en fonction de la température et du temps seront présentés dans ce paragraphe.

Afin d'appréhender les modifications structurales induites par la réaction d'estérification, l'étude a ensuite été élargie à des substrats cellulosiques plus cristallins traités également sous forme de « cryogel » : les whiskers de tunicier, les whiskers de coton et la cellulose d'origine bactérienne. Les caractérisations RMN ont ainsi été complétées de caractérisations par mesures de surface spécifique (BET), par diffraction des rayons X, par calorimétrie différentielle par balayage (DSC) et par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'obtenir des informations d'ordre structural.

La dernière partie de ce chapitre traitera des matériaux nanocomposites réalisés à base de microfibrilles greffées et de polyéthylène. Nous discuterons alors de l'intérêt que présente le greffage pour l'incorporation de ces microfibrilles au sein de la matrice et de la modification des propriétés mécaniques de ces matériaux par des expériences d'analyse mécanique dynamique (DMA) et des tests de tractions.

Chapitre I

Travaux antérieurs

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons l'état des connaissances actuelles sur la cellulose, sa structure chimique et ses différents niveaux structuraux d'organisation. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux substrats cellulose que nous avons utilisés dans le cadre de ce travail : le papier, les microfibrilles extraites de pâtes papetières, les microcristaux de cellulose et la cellulose d'origine bactérienne.

Après un rappel concernant les principales modifications chimiques de la cellulose, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'estérification de ce polysaccharide ainsi qu'aux caractéristiques et propriétés des esters de cellulose.

Dans une dernière partie, nous aborderons l'état des connaissances sur les matériaux composites à renforts cellulose en nous intéressant plus particulièrement aux composites à matrice polyéthylène.

I. 1. La cellulose

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique revient à Payen (1838) qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui subsiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen. Ce polysaccharide est le constituant majeur des organismes photosynthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux dont il constitue entre 30 et 99 % du poids sec. On le rencontre également dans un grand nombre d'autres organismes vivants comme certaines algues (*Valonia*), quelques champignons (*Allomyces*, *oomycètes (Saprolegnia)*), des bactéries, certains protozoaires (*Dyctostelium discoideum*). Des procaryotes comme *Acetobacter* ou *rhizobium* la synthétisent également. Enfin, la cellulose est présente dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers ou les salpes (Brown, 1996).

La cellulose est aujourd'hui le polymère organique le plus abondant sur terre et est considérée comme une source inépuisable dans un contexte mondial où la demande en produits écologiques et biocompatibles est particulièrement croissante. La production annuelle mondiale de cellulose est estimée à $1,5 \cdot 10^{12}$ tonnes (Klemm, 2005). Les industries du papier et du carton sont les principaux consommateurs de cellulose. Seulement 2% de la cellulose utilisée (3,2 millions de tonnes en 2003) sert à la production de fibres, de films de cellulose régénérée et à la synthèse d'esters ou d'éthers de cellulose. Le développement

technologique, surtout dans le domaine de la biologie moléculaire, offre dans ces domaines de nouvelles perspectives.

L'intérêt porté à ce biopolymère est le résultat d'une structure très spécifique que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Les propriétés de la cellulose et de ses dérivés sont déterminées par la longueur des chaînes, les interactions inter et intramoléculaires, la répartition des groupes fonctionnels. Contrairement aux polymères de synthèse, la cellulose n'est pas produite par un système catalytique chimique, mais résulte d'un processus enzymatique dans lequel les précurseurs glucosidiques sont assemblés pour donner naissance aux molécules de cellulose. Dans les organismes vivants qui produisent la cellulose, les enzymes de synthèse ou "cellulose synthases" sont regroupées dans des complexes terminaux, véritable filières enzymatiques qui coordonnent de façon rigoureuse l'extrusion et la cristallisation quasi-simultanée d'un nombre bien déterminé de molécules de cellulose, donnant ainsi naissance à des microfibrilles cristallines calibrées. Du fait de cette biogenèse, la cellulose présente une perfection de structure et de morphologie inégalée dans le monde des polymères synthétiques. En plus des propriétés macromoléculaires classiques de tous les polymères, la cellulose possède également un caractère biologique qui la rend modifiable par une série d'agents biochimiques tels que les hydrolases, les transglycosidases etc.

I. 1. 1. Structure chimique

La formule brute exacte de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par Willtatter et Zechmeister (1913). L'élucidation de sa structure polymère date de 1926 avec les travaux de Staudinger. Puis, des travaux sur la structure du glucose et du cellobiose (Haworth, 1925 ; Charlton et *al.*, 1926 ; Haworth et Learner ; 1928) et des expériences de dégradation chimique partielle de la cellulose ou de ses dérivés (Irvine et Hirst, 1922 ; Friese et Hess, 1927) ont permis d'établir sans ambiguïté que la cellulose est un homopolymère constitué d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4). Des investigations plus récentes ont montré que les maillons de D-glucopyranose avaient une conformation chaise 4C_1 (Chu et Jeffrey, 1968). L'unité de répétition est le glucose (Figure I-1). Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre : on a donc à ce niveau une fonction hémiacétal cyclique qui est en équilibre avec une forme aldéhydique minoritaire. Cette extrémité est appelée réductrice car elle a la capacité

de réduire des ions Cu^{2+} dans une solution de Fehlings en ions Cu^+ . Cela confère à la cellulose native une certaine polarité chimique.

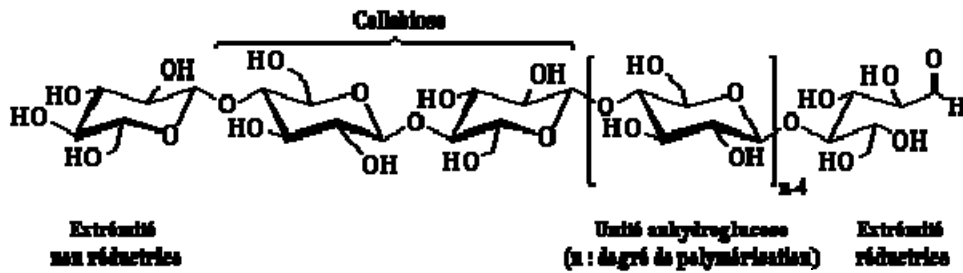


Figure I-1 : Structure chimique de la cellulose et nomenclature utilisée

Le nombre de maillons D-glucopyranose, appelé degré de polymérisation (DP) n'est pas connu dans la cellulose native. De plus, il est toujours exprimé comme une moyenne puisque dans la plupart des échantillons, il y a une large distribution de masses moléculaires. On constate que d'une espèce à une autre, la variation des valeurs moyennes est importante (tableau I-1). Des DP de 10000 sont mesurés pour le bouleau par exemple alors que la *Valonia* présente un DP de 26500. Compte tenu qu'un motif de glucose mesure 0,515 nm de long, pour des DP de 2000 à 27000, les molécules de cellulose peuvent avoir des longueurs moyennes de 1 à 14 μm (= 27 000 x 0,515) en considérant la chaîne étirée.

Tableau I-1 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales

Espèce végétale	DP
Algue <i>Valonia</i>	26500
Coton	20000
Chanvre, lin, ramie	9000
Épicéa	8000

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6 (Figure I-2). Les substituants sur le cycle ainsi que les liaisons glycosidiques sont dans les positions équatoriales et les atomes d'hydrogènes en positions axiales.

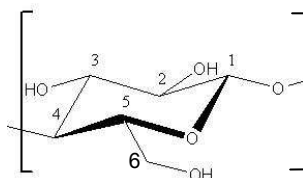


Figure I-2 : Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6)

I. 1. 2. Structure moléculaire

De par l'insolubilité intrinsèque de la cellulose dans la plupart des solvants courants, toute modification chimique des macromolécules va être soumise aux effets de la hiérarchie de structures physiques que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent. En effet, les nombreux groupements hydroxyles libres présents sur la molécule de cellulose permettent la formation de liaisons hydrogène intra et inter-moléculaires, donnant naissance à une structure très organisée qui a été le sujet d'intenses recherches depuis de nombreuses décennies (Meyer et Misch, 1937 ; Honjo et Watanabe, 1958). L'avancement de l'état de la connaissance sur la structure moléculaire de la cellulose est intimement lié à l'évolution des techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie RMN ^{13}C à l'état solide, la diffraction des neutrons...

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre six allomorphes pour la cellulose (I, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}) avec la possibilité pour certaines d'entre elles de conversion allomorphique (Chanzy et *al.*, 1979 ; Isogai, 1994 ; Helbert et *al.*, 1997). L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire. Les autres formes sont obtenues par conversion du type I lors de traitements chimiques ou thermiques (figure I-3).

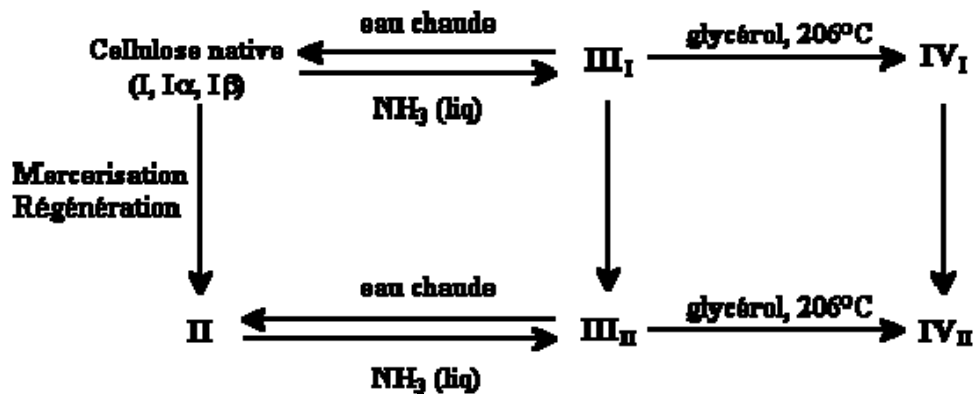


Figure I-3 : Relations entre les différents allomorphes de cellulose. (Kroon-Batenburg, 1996)

En première approximation, la structure de la cellulose native déterminée par diffraction des rayons X avait été décrite comme une maille monoclinique contenant deux chaînes de cellulose (Gardner et Blackwell, 1974). Une première attribution des pics obtenus en CP/MAS ^{13}C RMN a été réalisée par Earl et VanderHart (1981). Plus tard, des expériences de RMN du solide avec polarisation croisée (^{13}C CP/MAS) réalisées par Atalla

et *al.* (1984 ; 1985) ont montré que la cellulose de type I est un composite de deux formes cristallines : $I\alpha$ et $I\beta$. L'attribution des spectres RMN ^{13}C de ces deux formes cristallines a notamment été précisée par Kono et *al.* (2002). La proportion des deux allomorphes $I\alpha$ et $I\beta$ diffère grandement suivant les espèces. On retrouve principalement de la phase $I\alpha$ chez les celluloses produites par des organismes dits primitifs comme les algues ou les bactéries alors que la cellulose $I\beta$ se trouve principalement dans les celluloses produites par des plantes supérieures (coton, bois...) et des animaux comme dans l'enveloppe d'animaux marins. (Belton et *al.*, 1989). Pour les microfibrilles de pâte de bois par exemple, la phase $I\beta$ est majoritaire avec une fraction d'environ 64%. Des caractérisations par diffraction électronique sur de la cellulose de paroi cellulaire d'algue (Sugiyama et *al.*, 1991) combinées à des expériences de diffraction des rayons X (Finkenstadt et Millane, 1998) ont montré que la cellulose $I\alpha$ présentait une maille triclinique à une chaîne par maille alors que les réflexions de la cellulose $I\beta$ pouvaient être indexées par une maille monoclinique à deux chaînes par maille. Cette description a été simulée numériquement (Viator et *al.*, 2000).

Récemment, Nishiyama et *al.* (2003) ont confirmé et affiné les structures cristallographiques des deux phases $I\alpha$ et $I\beta$ par la détermination des différents systèmes de réseau de liaisons hydrogènes. Les expériences ont été menées en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et des neutrons sur des fibres orientées, hydrogénées et deutérées. Les expériences de diffraction des neutrons ont entre autres permis, en remplaçant les atomes d'hydrogène des hydroxyles par des atomes de deutérium, de déduire la géométrie les liaisons hydrogènes intra- et interchaînes des deux phases.

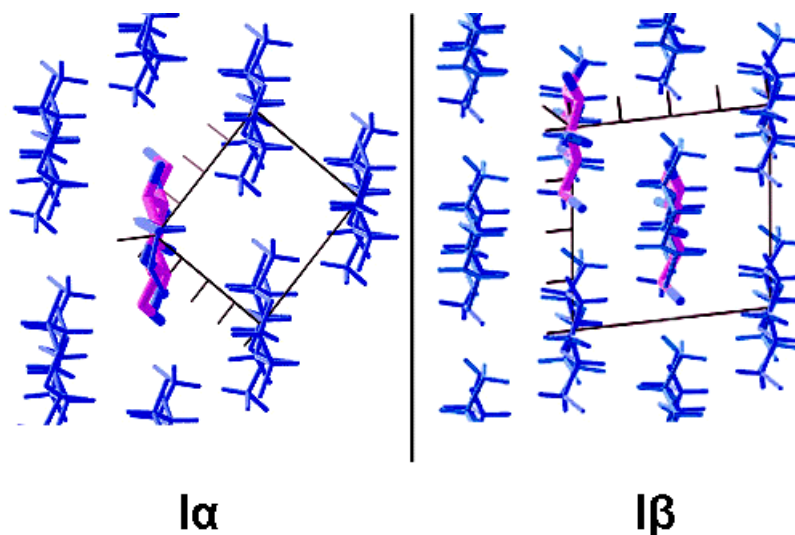


Figure I-4 Représentation schématique des mailles élémentaires de la cellulose $I\alpha$ et $I\beta$:

Depuis la découverte du dimorphisme cristallin de la cellulose native, de nombreux travaux effectués sur ces allomorphes ont permis de montrer que la cellulose I β est plus stable que l'allomorphe I α (Horii et *al.*, 1987) : la transformation de la phase I α en I β est irréversible et peut être induite par un traitement hydrothermal à 260°C (Yamamoto et *al.*, 1989), dans des solvants organiques ou de l'hélium (Debzi et *al.*, 1991), par hydrolyse (Atalla et *al.*, 1985) ou par passage intermédiaire en cellulose III. Cette transformation n'est jamais complète.

La cellulose II est obtenue par régénération à partir de solutions ou par traitement de la cellulose I dans une solution de soude. Ce dernier procédé s'appelle mercerisation du nom de son inventeur Mercer en 1844. La structure cristalline de la cellulose II, déterminée par Kolpak et *al.* (1978) et Stipanovic et Sarko (1976), a été étudiée par diffraction des neutrons pour confirmer que contrairement à la cellulose I, l'arrangement des chaînes est antiparallèle (Langan et *al.*, 1999) ce qui permet l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons hydrogènes intermoléculaires que pour la forme native. Le passage de la cellulose I à la cellulose II est donc irréversible ce qui permet de considérer que la cellulose II est du point de vue thermodynamique plus stable que la cellulose I.

La cellulose III est obtenue par un traitement à l'ammoniac liquide ou avec certaines amines soit à partir de la cellulose I soit à partir de la cellulose II.

La cellulose III_I ou la très mystérieuse cellulose III_{II} portée à haute température (260°C) dans le glycérol se transforme en cellulose IV_I ou IV_{II} (Hess, 1941). Cette dernière peut également venir de la mercerisation de cellulose I menée à haute température (supérieure à 90°C).

Des études de diffraction aux électrons ont montré que la cellulose IV_I pouvait être assimilée à une forme désordonnée de la cellulose I (Chanzy, 1978). Elle se rencontre aussi à l'état natif par exemple dans les parois primaires de coton et de certains champignons (Chanzy, 1979). Ces résultats ont été confirmés récemment par des études basées sur des expériences de diffraction des rayons X et de RMN du solide ¹³C CP-MAS (Wada, 2004).

I. 1. 3. Morphologie de la cellulose native

I. 1. 3. 1. Structure des microfibrilles de cellulose.

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes (French et *al.*, 1993). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font

principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5) (voir figure I-5). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine.

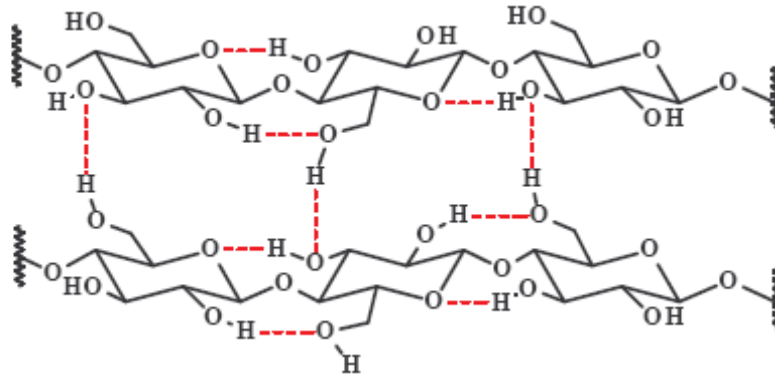


Figure I-5 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires

Cet arrangement moléculaire ordonné des chaînes cellulose parallèles entre elles est la base d'un édifice cristallin que l'on appelle microfibrilles. La hiérarchie de structure et l'organisation supramoléculaire de la cellulose sont schématisées dans la figure I-6.

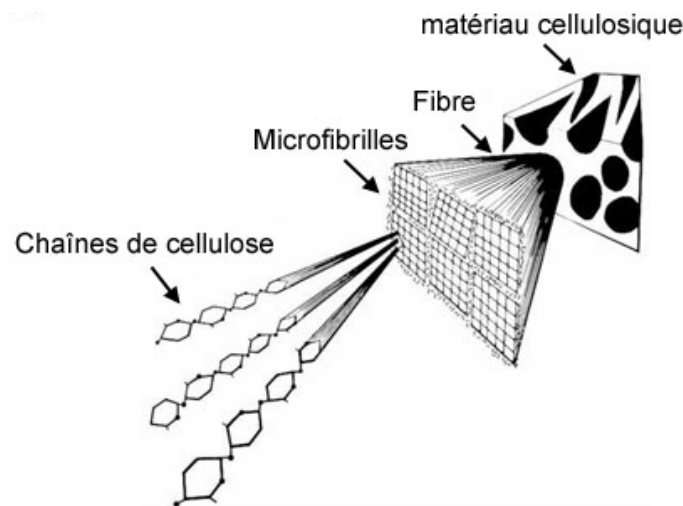


Figure I-6 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, d'après Marchessault et Sundararajan (1983).

La deuxième moitié du XIX siècle a vu le développement d'une théorie sur la nature des structures biréfringentes dans les membranes des cellules végétales observées en lumière polarisée. On parle alors de micelles cristallines qui sont des particules submicroniques constitutives des éléments observés. Afin de tenir compte des zones amorphes de la cellulose, cette théorie des micelles a évolué vers celle des franges

micellaires. Les micelles ne sont plus des briques cristallines bien définies mais des zones bien ordonnées distribuées dans les microfibrilles séparées par des régions plus désordonnées.

C'est au moyen de la microscopie électronique que fut établie la nature microfibrillaire de la cellulose (Frey-Wyssling et *al.*, 1948 ; Preston et *al.*, 1948). Pour décrire l'arrangement des chaînes à l'intérieur des microfibrilles, plusieurs modèles ont été proposés comme le montre la figure I-7. On peut les regrouper en deux catégories : les modèles à chaînes étirées (Frey-Wyssling, 1954 ; Hess et *al.*, 1957) et les modèles à chaînes repliées (Dolmetsch, 1962 ; Marx-Figini et Schultz, 1966 ; St John Manley, 1964). Ces derniers ont été abandonnés au profit d'un cristal ayant des chaînes étirées suite à des mesures de DP réalisés sur des fibres de ramie tronçonnées au microtome (Muggli et *al.*, 1969, Mühlethaler, 1969) et à des expériences de diffraction des rayons X aux petits angles menées par Bonard en 1966. Cette adoption du modèle à chaînes étirées a été validée par une étude des propriétés mécaniques des fibrilles de cellulose et du DP en fonction de la longueur de l'échantillon (Mark et *al.*, 1969) qui indique clairement que les chaînes de cellulose existent sous une forme étirée dans le cristal. Des travaux plus récents sur la polarité des chaînes au sein des microfibrilles de cellulose ont montré que les chaînes sont parallèles à l'axe de ces microfibrilles à l'aide d'expériences mettant en évidence le caractère unidirectionnel de la dégradation de microcristaux de cellulose de *Valonia* sous l'action d'exo-cellulases (Chanzy et Henrissat, 1985).

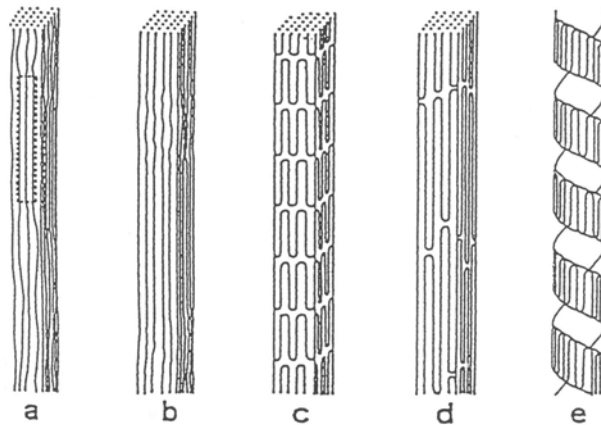


Figure I-7 : Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille d'après Muggli et *al.* (1969) et Mühlethaler (1969). Modèles à chaînes étirées : a) Frey-Wyssling (1954) ; b) Hess et *al.* (1957). Modèles à chaînes repliées : c) Dolmetsch (1962) ; d) Marx-Figini et Schultz (1966) ; e) St John Manley (1964).

Les microfibrilles présentent des largeurs, des longueurs, des formes et des cristallinités qui peuvent varier suivant l'origine de la cellulose comme l'ont montrées des observations par microscopie électronique à transmission (Chanzy, 1990) mais dans tous les cas, elles sont toujours nettement plus longues que larges. La largeur des microfibrilles peut

varier de 2-3 nm dans les parois des cellules des tissus primaires de certaines plantes à 60 nm chez certaines algues. La section des microfibrilles de *Valonia* est carrée (Sassi et Chanzy, 1995) alors que celle des tuniciers a plutôt la forme d'un losange qui devient biaisé après hydrolyse (Revol et *al.*, 1992 ; Van Daele et *al.*, 1992 ; Sugiyama et *al.*, 1992). Les caractéristiques morphologiques de microfibrilles de différentes origines sont représentées sur la figure I-8.

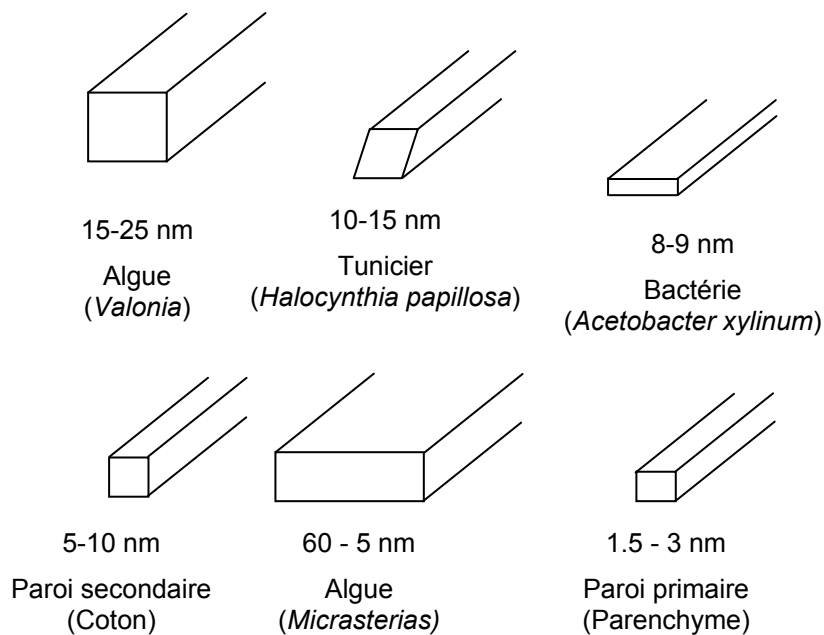


Figure I-8 : Morphologie des microfibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.

Depuis longtemps, des études menées à l'échelle sub-microscopique ont souligné le caractère discontinu des microfibrilles : par diffraction des rayons X aux grands angles (Fink et *al.*, 1987) et aux petits angles (Grigoriev et Chmielewski, 1998), par des expériences de RMN du solide ^{13}C CP/MAS (Earl et VanderHart, 1981), par des tests de traction sur des fibres de cellulose (Ishikawa et *al.*, 1997). Le confinement des microfibrilles lors de leur biosynthèse génère des torsades distribuées le long de la chaîne. Dans ces zones, l'organisation cristalline est détruite. Le caractère périodique de cette distribution de zones amorphes a été démontré récemment sur des microfibrilles de ramie par diffraction des neutrons aux petits angles (Nishiyama et *al.*, 2003) avec une périodicité de l'ordre de 150 nm correspondant aux tailles estimées par diffraction des microfibrilles hydrolysées. L'organisation exacte des cristallites dans la microfibrille n'a, jusqu'alors, pas été parfaitement élucidée (nombre, disposition spatiale) mais le modèle microfibrillaire de la cellulose considère un cœur très cristallin entouré de chaînes de surface moins organisées (Preston et Cronshaw, 1958). La proportion de chaînes de surface dont le signal par RMN du

solide est différent de celui du cœur cristallin dépend directement des dimensions de la microfibrille (Heux et *al.*, 1999; Newman, 1999). L'accessibilité de la cellulose amorphe et des chaînes de surface à la modification chimique comme par exemple à l'oxydation-TEMPO peut également être utile pour la détermination de la taille des cristallites (Montanari et *al.*, 2005). La fraction de cellulose non cristalline correspondant aux chaînes de surface et aux zones amorphes est d'autant plus élevée que la microfibrille est fine. La quantité de phase amorphe chez l'algue *Valonia* qui possède des microfibrilles de grande section (15 - 25 nm) est de l'ordre de quelques %, chez les linters de coton de section 7 nm elle est de 30 à 35 % alors que dans les parois primaires qui possèdent de très fines microfibrilles (1,5 – 3 nm), elle est de 65 à 70 % environ.

1. 1. 3. 2. Organisation des microfibrilles de pâte de bois dans la paroi végétale.

Les microfibrilles de cellulose sont les éléments de base d'un édifice architectural complexe dont la composition et la constitution (hemicelluloses, la lignine et les pectines) varient suivant les espèces concernées. Ces différents composants organisés de façon très hiérarchique conduisent à une structure aux propriétés remarquables.

Dans les parois primaires, les microfibrilles ne semblent pas avoir d'orientations particulières et sont enrobées dans une matrice de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques. La paroi secondaire contient une grande proportion de microfibrilles de cellulose qui sont disposées en hélice de façon régulière par rapport à l'axe de la cellule, et disposées en strates successives et concentriques (S1, S2, T). Cette paroi est d'une grande rigidité. Les microfibrilles de ces parois ont des orientations qui diffèrent suivant la fonction de la couche et suivant le type de plante. L'orientation des microfibrilles (angles des hélices) donne lieu à des propriétés mécaniques différentes. L'adaptation des propriétés mécaniques du bois à son environnement au travers de l'angle des hélices est fascinante et n'a pas encore été égalée par les matériaux composites de synthèse (Fratzl, 2002). A titre d'exemple, la figure I-9 représente les différentes couches de la paroi cellulaire du bois. La couche S2 est celle qui contient la plus grande quantité de cellulose.

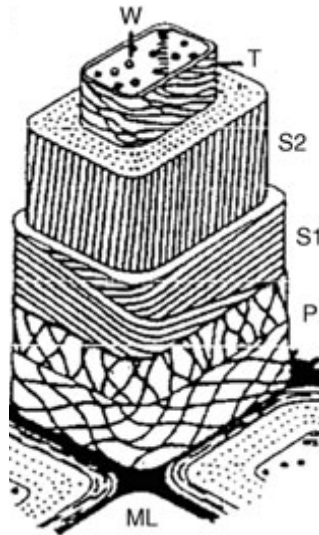


Figure I-9 : Représentation schématique de la paroi des cellules végétales de fibres de bois. Le premier niveau cellulosique formé P correspond à la paroi primaire. Ensuite on trouve trois strates successives S1, S2 et T correspondant à la paroi secondaire (Krässig, 1993).

I. 1. 4. La fabrication du papier

I. 1. 4. 1. Fabrication de la pâte à papier

L'utilisation du bois comme matière première pour la fabrication de pâtes à papier a donné naissance à de nombreux procédés qui sont adaptés aux types de fibres. Ils conduisent à des produits de caractéristiques différentes. Ces procédés peuvent être classifiés en trois grands types en fonction de la nature des opérations de traitement de la matière végétale (Afocel) :

- les pâtes mécaniques : Ce sont des pâtes à hauts rendements, peu onéreuses et aux propriétés mécaniques modestes. Ces procédés de traitements sont principalement utilisés pour les bois résineux qui possèdent des fibres longues (3-4 mm). La séparation des fibres se fait en deux étapes, par un défibrage mécanique (qui peut être facilité par un prétraitement à la vapeur ou par des produits chimiques) suivi du raffinage des fibres. Il s'agit d'un procédé peu onéreux en produits chimiques, mais très consommateur d'énergie. Les pâtes ainsi produites possèdent des propriétés mécaniques et de blancheur (après blanchiment) inférieures à celles des pâtes chimiques.
- les pâtes chimiques : Le rendement est plus faible (la masse de pâte sèche par rapport à la masse de bois est de l'ordre de 45%), le procédé est plus coûteux mais les propriétés mécaniques obtenues sont supérieures. La séparation des fibres se fait par la dissolution chimique de la lignine qui, dans le bois, agit comme une sorte de

ciment entre les fibres. Cette étape se fait dans un réacteur de cuisson. On distingue principalement deux types de pâtes chimiques :

- La pâte kraft est obtenue à partir d'un procédé alcalin mettant en jeu une solution de soude et de sulfure de sodium. Le procédé kraft correspond au mode de fabrication de pâte à papier le plus important au monde.
 - La pâte chimique au bisulfite est obtenue à partir d'un procédé de cuisson avec une solution de bisulfite (ou des entités chimiques associées, comme le monosulfite) et une base (ammonium, calcium, sodium, etc.). Ce procédé peut être réalisé dans des conditions acides, neutres ou basiques.
-
- Les pâtes mi-chimiques : Il s'agit d'une combinaison de procédés de cuisson (pâte chimique) et de défibrage (pâte mécanique). Dans la plupart des cas, une cuisson courte est effectuée avec une liqueur monosulfite, suivie d'un défibrage et d'un raffinage.

Outre le bois, deux types de matières premières renouvelables peuvent être utilisées pour la fabrication de pâtes à papier :

- les résidus lignocellulosiques, sous produits de plantes de culture (pailles de céréales ...) ou de première transformation agro-industrielle (bagasses de canne à sucre,...)
- les plantes entières, cultivées et sélectionnées pour la production papetière comme le kénaf, le sorgho, etc ...

De nombreux papiers de qualité utilisés aujourd'hui (papiers de magazine, papier glacés..) sont couchés. Ce traitement consiste à appliquer sur la surface de la pâte à papier, une fois formée et séchée, une fine pellicule composée d'un mélange du dioxyde de titane, de talc et certains additifs chimiques comme des pigments dont le poids peut atteindre 30 à 40% du poids initial du papier. Cette technique permet d'obtenir un papier plus lisse, plus opaque et plus brillant, apte à recevoir des impressions de qualité.

I. 1. 4. 2. Mise en œuvre des pâtes pour l'obtention du papier

Après obtention de la pâte à papier, quatre étapes sont nécessaires pour la fabrication du papier. Il faut :

- Disperser les fibres dans l'eau (suspension de concentration 10 g/l).
- Travailler mécaniquement (raffinage) et chimiquement ces pâtes en fonction des propriétés papetières souhaitées.
- Enchevêtrer et feutrer les fibres. Ces deux opérations s'effectuent sur la machine à papier lors de l'égouttage et du pressage du matelas fibreux.

- Sécher le matelas fibreux.

De plus, on peut fixer sur les fibres d'autres matières non fibreuses comme des charges (carbonate de calcium, kaolin, talc...), des colorants, de l'amidon, des résines et d'autres produits auxiliaires comme des agents pour améliorer la résistance à l'état humide, des azurants optiques...

Pour les papiers filtres, comme le papier Whatman que nous avons utilisé, la pâte est obtenue par voie chimique à partir de fibres de coton. Cette pâte n'est presque pas raffinée. Ces papiers, une fois secs, ne subissent pas de traitement physicochimique (enduction).

I. 1. 5. Obtention de whiskers de cellulose

La liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ est particulièrement sensible à l'hydrolyse. Le mécanisme réactionnel de cette hydrolyse est schématisé sur la figure I-10. On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison $\beta(1,4)$ -glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice (Philipp et al., 1979).

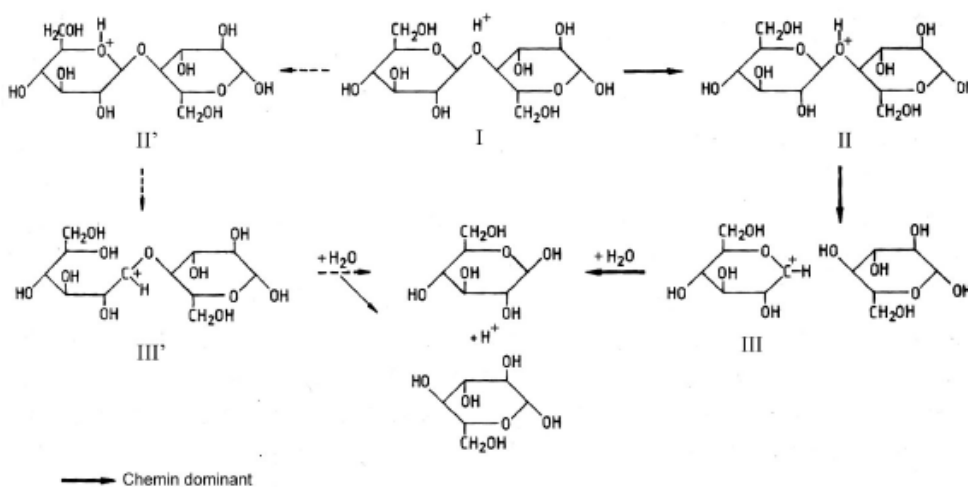


Figure I-10 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.

L'importance de la dépolymérisation dépend de la force de l'acide, de sa concentration, de la température et de la durée de la réaction. L'acide attaque plus

facilement les zones contenant des défauts de structure comme les torsades (figure I-11). Ainsi, par une hydrolyse douce et maîtrisée des microfibrilles, des microcristaux individuels allongés appelés whiskers sont obtenus (Battista et *al.*, 1956 ; Marchessault et *al.*, 1961). Ces derniers sont plus courts que les microfibrilles mais de même largeur (Orts et *al.*, 1998)

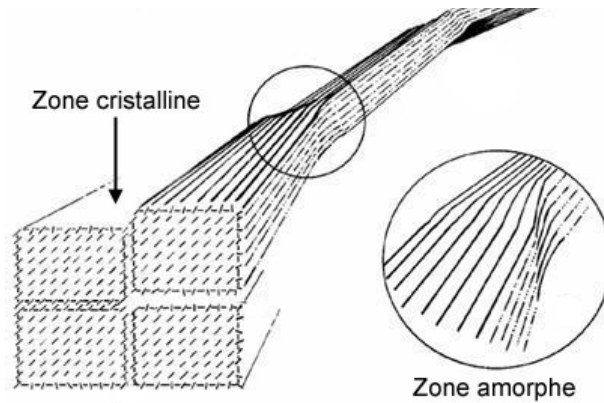


Figure I-11 : Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille, d'après Rowland et Roberts (1972).

Les microcristaux de cellulose peuvent être préparés à partir de plusieurs acides. Dans l'industrie, la cellulose microcristalline est préparée à partir de l'acide chlorhydrique mais l'acide le plus couramment utilisé en laboratoire est l'acide sulfurique H_2SO_4 . Il permet d'obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables de microcristaux individuels (Marchessault et *al.*, 1959; Revol et *al.*, 1992 ; Revol et *al.*, 1994). En effet, le traitement à l'acide sulfurique permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des cristaux. Ces charges négatives à la surface des cristaux induisent des forces de répulsion qui facilitent l'individualisation et la bonne dispersion des microcristaux dans un milieu aqueux. Ces suspensions sont stables et ne présentent aucune précipitation ou sédimentation. A contrario, les traitements de la cellulose avec l'acide chlorhydrique ne sont généralement pas stables et flocculent. La quantité de groupements carboxyles est trop faible pour éviter la floculation des microcristaux obtenus. Il est également possible de préparer des microcristaux de cellulose par hydrolyse à l'acide chlorhydrique suivie d'une oxydation par l'hypochlorite de sodium catalysée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle), pour introduire des groupements carboxyles à la surface afin de faciliter la stabilisation dans l'eau (Araki et *al.*, 2001; Roumani et *al.*, 2004; Montanari et *al.*, 2005).

Comme le degré de cristallinité ainsi que les dimensions des microfibrilles varient suivant l'origine de la cellulose, des microcristaux de morphologies différentes peuvent être préparés. Ainsi, les microfibrilles de cellulose d'algues et de tuniciers qui sont très cristallines (80 à 95 %) donnent des microcristaux de quelques micromètres de long (Sassi, 1995), alors que les microfibrilles de bois, qui présentent une cristallinité plus faible (60 à 70 %) donnent

des microcristaux plus courts, de quelques centaines de nanomètres (Fengel et Wegener, 1984). Quelle que soit l'origine de la cellulose, les microcristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur (Favier *et al.*, 1995 ; Dong *et al.*, 1998) qui peut être attribuée à une distribution hétérogène des régions amorphes.

La morphologie et les dimensions des microcristaux sont déterminées en utilisant différentes techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à transmission (MET) ou la microscopie à force atomique (AFM), ou bien la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles. Une étude complète menée par Elazzouzi *et al.* mettant en jeu une combinaison de ces techniques a permis d'établir que la forme des microcristaux, en particulier de coton, était plutôt parallélépipédique et résultait de l'association de quelques microcristaux individuels. Cette étude récente conduit à une évaluation de la largeur des microcristaux supérieure à celle usuellement trouvée dans la littérature. Le tableau I-2 rassemble les tailles mesurées des microcristaux issus de sources de cellulose les plus couramment employées, en indiquant la technique utilisée.

Tableau I-2 : Dimensions de whiskers de cellulose issus de différentes sources (Elazzouzi, 2006)

Source de cellulose	Technique	Longueur	Dimensions transverses
Coton	MET ¹	100-150 nm	5-10 nm
	MET ²	70-170 nm	~ 7 nm
	DDL ³	225 nm	15 nm
	AFM ⁴	150-210 nm	5-11 nm
	Combinées ⁵	105-145 nm	7X20 nm
Bois	MET ⁵	180 +- 75 nm	3,5 nm
	MET ⁶	100-200 nm	5 nm
	AFM ⁷	141 +- 6 nm	5,0 +- 0,3 nm
	Combinées ⁵	105 ± 30 nm	4X12 nm
Tuniciers	MET ⁹	1 µm	10-20 nm
	MET ¹⁰	1-3 µm	15 -30 nm
	SANS ¹¹	-	8,8 x 18,2 nm ²
	DDL ³	1,16 µm	16 nm
	Combinées ⁵	1.08 µm	10X23 nm
<i>Acetobacter</i>	MET ¹²	0,1 à 1-2	10 x 50 nm ²
<i>Valonia</i> (algue)	MET ¹³	> 1 µm	10 à 20 nm

¹(Araki, 1999), ²(Dong,1996), ³(De Souza Lima, 2003), ⁴(Miller, 2003), ⁵(Elazzouzi, 2008), ⁶ (Araki, 1998), ⁷(Revol, 1992), ⁸(Beck-Candanedo, 2005), ⁹(Sassi, 1995), ¹⁰(Kimura, 2004), ¹¹(Terech, 1999), ¹²(Araki, 2001b), ¹³(Revol, 1982).

I. 1. 6. Cellulose bactérienne

La production de cellulose par *Acetobacter xylinum* a été mentionnée la première fois en 1886 par A.J. Brown. Cet organisme non-photosynthétique peut produire à partir de glucose, de glycérol et d'autres substrats organiques de la cellulose pure. La production de cellulose bactérienne peut être faite par des bactéries appartenant aux familles *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* et *Sarcina* (Jonas et Faran, 1998). La production de cellulose par des cultures en laboratoire est très intéressante pour avoir accès à de la cellulose pure. En choisissant les substrats de culture, les méthodes de production (culture statique ou culture agitée) et les additifs, il est possible de contrôler la masse molaire, sa distribution, la structure supramoléculaire ainsi que le taux de cellulose II.

I. 1. 6. 1. Structure de la cellulose bactérienne

La cellulose bactérienne est composée de microfibrilles ayant la forme d'un ruban unique (figure I-12).

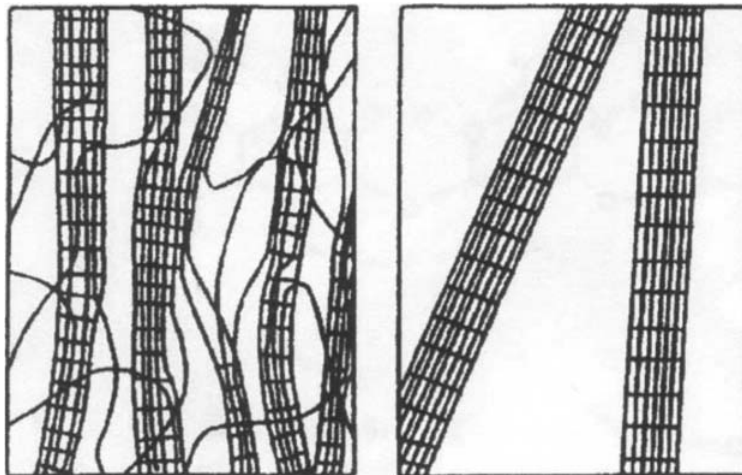


Figure I-12. Schéma de microfibrilles de cellulose bactérienne (droite) et de microfibrilles de pulpes de cellulose. (Iguchi et al., 2000)

Les dimensions de ce ruban ont des épaisseurs comprises entre 3,2 et 4,1 nm et des largeurs comprises entre 133 et 177 nm (Brown et al., 1976 ; Yamaka et al., 2000). La polymérisation et la cristallisation des fibrilles élémentaires de cellulose bactérienne sont intimement liées. Ces fibrilles élémentaires s'organisent en réseau 3D pour former des microfibrilles et des rubans (DeWulf et al., 1996)

La cellulose bactérienne présente un indice de cristallinité de 60% pour des DP variant de 2000 à 6000 (Jonas et Faran, 1998).

I. 1. 6. 2. Intérêts et applications de la cellulose bactérienne

La cellulose bactérienne présente l'avantage de posséder une grande surface accessible, une grande durabilité et des propriétés d'absorption qui lui confèrent de réelles opportunités pour la modification chimique par rapport à la « cellulose classique ». Par ailleurs, la compacité observée pour la cellulose d'origine végétale amène des problèmes d'accessibilité pour la modification chimique (El-Saied, 2004). Purifiée, elle peut ainsi être utilisée comme matériau de départ pour la production de dérivés de cellulose comme la carboxyméthyle cellulose, l'acétate de cellulose (Yamanaks et *al.*, 1990).

Les films de cellulose bactérienne séchée présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles qui ont trouvé des applications dans des marchés de niche comme les membranes de haut-parleur. D'autre part, les applications en alimentation sont de plus en plus prisées : pour exemple, on peut citer le nata de coco qui est un « gel » de cellulose synthétisé par *A. xylinum*. Ce dessert aux propriétés non caloriques est très apprécié en Asie du sud-est et est produit principalement dans les régions productrices de noix de coco (nata). Par ailleurs, la cellulose bactérienne peut être utilisée comme renfort de papier ou de produits dérivés, dans des applications biomédicales (Klemm et *al.*, 2005). Cependant, le coût important de production de cette cellulose limite sa diffusion.

I. 1. 7. Dégradation de la cellulose

Suivant les températures auxquelles la cellulose est soumise, les mécanismes de dégradation ne sont pas les mêmes. Des études réalisées par Ganicheva et *al.* (2004) ont montré que suivant les conditions dans lesquelles on pratiquait le vieillissement du papier, les mécanismes de dégradation étaient différents. Quand le vieillissement est pratiqué dans un environnement sec, la dégradation est de type thermo-oxydante alors que le vieillissement dans un environnement humide conduit à des mécanismes de dégradation thermo-oxydants et hydrolytiques.

- ✓ D'un point de vue chimique, la dégradation thermique de la cellulose pour des températures inférieures à 200°C en absence d'agents oxydants comme l'oxygène ou l'eau entraîne la rupture de liaisons glycosidiques avec formation d'unités glucose, de dioxyde de carbone CO₂ et d'eau. Les cinétiques de dégradation à ces températures sont relativement lentes. En effet, pour un traitement thermique de 24h à environ 170°C sous une atmosphère non oxydante, il a été montré que l'augmentation du nombre de chaîne de cellulose par gramme était inférieure à 5% mesurée par GPC (Hill et *al.*, 1995). Des études (Pastrova et *al.*, 1994 ; Milosavljevic et *al.*, 1996) utilisant la spectroscopie RMN du solide et la spectroscopie FTIR ont montré qu'à ces températures peu de changement dans la structure chimique de la

cellulose était observé. Des spectres de RMN du solide de papier *Kraft* ayant subi un traitement thermique d'une heure à différentes températures restent inchangés par rapport à l'échantillon non traité jusqu'à des températures de 250-300°C. (Soares et al., 2001). Au-delà, les spectres deviennent beaucoup moins bien résolus et de nouvelles bandes apparaissent. La plus importante est une large bande située entre 100 et 160 ppm. En FTIR, peu de différences sont observées.

- ✓ Suivant l'agent oxydant (oxygène, eau...), différents produits de décomposition sont envisageables.
 - En présence d'oxygène, les trois groupes hydroxyles des motifs cellulose sont susceptibles d'être oxydés ce qui se traduit par la formation de carbonyles CHO- et de carboxyles COOH- au niveau du C1, C2, C3, C4 et C6. Cette dégradation dite oxydante va conduire à un affaiblissement des composés glucosidiques et faciliter ainsi les ruptures de chaînes. Parallèlement, de l'eau est libérée.
 - La dégradation hydrolytique, qui a lieu en présence d'eau, conduit à une scission des liaisons glycosidiques. Comme la dégradation de type oxydante libère de l'eau, elle favorise la dégradation de type hydrolytique. Les molécules de glucose se décomposent principalement en furfural. De façon globale, la dégradation entraîne une diminution du degré de polymérisation des macromolécules de cellulose et une augmentation de leurs nombres de groupes fonctionnels.

I. 2. Modification chimique de la cellulose

I. 2. 1. Généralités

La modification chimique de la cellulose n'est pas un problème nouveau. Elle a fait l'objet de nombreuses études qui se poursuivent encore aujourd'hui non seulement pour l'intérêt que présentent les matériaux d'origines végétales mais également pour élucider des mécanismes souvent complexes qui sont mis en jeu avec la cellulose. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert des réactions de chimie organique classique sur la cellulose (Klemm et al., 1998 a et b).

Parmi les applications visées lors de la modification chimique des renforts celluloses, on peut citer l'effort porté sur la compatibilisation de la cellulose (hydrophile) avec des matrices apolaires (hydrophobes). En effet, une diminution de la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface du substrat cellulosique facilitera sa dispersion

dans des substances ayant une énergie superficielle moins importante. Les réactifs utilisés pour modifier la surface des fibres celluloses, couramment appelés agents de greffage et/ou agents de couplage dans la littérature, sont très nombreux, allant des petites molécules permettant d'hydrophober la cellulose jusqu'aux macromolécules visant à établir une interface efficace entre les différents composants du composite. En ce qui concerne le choix des agents de greffage, différents paramètres doivent être pris en compte suivant l'application souhaitée : taille, fonctionnalité, structure de la chaîne dans le cas des macromolécules, degré de polymérisation. Pour augmenter l'adhérence entre phases d'un matériau composite par exemple, le cas idéal serait une macromolécule monofonctionnelle de masse molaire la plus importante possible et de structure identique à celle de la matrice avec une distribution de greffons par unité de surface assez élevée. Il faut un recouvrement assez grand et des molécules qui puissent s'interpénétrer avec la matrice (De Gennes, 1980 ; Vitt et Shull, 1995 ; Lyatskaya et *al.*, 1995).

I. 2. 2. Réactivité de la cellulose

I. 2. 2. 1. Accessibilité

Le terme accessibilité représente la facilité de mettre en contact certains groupements, ici les hydroxyles de cellulose, avec un réactif ou un solvant.

L'accessibilité est fonction de divers paramètres comme la surface spécifique de l'échantillon ainsi que sa morphologie, les conditions dans lesquelles est pratiquée la réaction.

La diffusion des réactifs est ainsi contrôlée principalement par la viscosité du milieu (fonction de la température, de la masse molaire des réactifs et de leur concentration), la nature du milieu dispersif (liquides gonflants ou non du réseau cellulosique, solvants) et l'origine de la cellulose utilisée. En effet, plus la cristallinité de l'échantillon est importante, plus les hydroxyles ont de chances d'être impliqués dans des liaisons hydrogène ce qui entraîne une décroissance du nombre de sites accessibles (Tasker et *al.*, 1994)..

L'étude de la surface de la cellulose peut s'effectuer en mesurant sa réactivité chimique. En faisant réagir sur la cellulose un réactif spécifique, Rowland (Rowland et *al.*, 1971 ; Rowland, 1972 ; Rowland et Bertoniere, 1985 ; Rowland et Howley, 1988) a montré que les groupes OH(2) présentaient une disponibilité quasi-totale. A l'opposé, les groupes OH(3) sont très peu réactifs et leur accessibilité s'approche de 0 dans le cas d'une cellulose très cristalline car ils sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Les groupes OH(6) ont une réactivité intermédiaire. Le séchage peut entraîner une désorganisation de cette perfection cristalline par des phénomènes de torsion et rendre ainsi disponible les OH(3). Cependant, ce phénomène n'affecte pas tous les substrats celluloses. La section de ces derniers est également à prendre en compte. Ainsi, les microfibrilles de coton présentant une

petite section sont fortement torsadées pendant le séchage, alors que la *Valonia* qui présente une section de taille supérieure est préservée. L'accessibilité de OH(3) reste donc faible même après dessiccation pour ce substrat. Dans le cas d'une cellulose amorphe, les trois groupements présentent la même accessibilité. La réactivité de cette phase peut également être fortement altérée, quel que soit le procédé, par la dessiccation de la cellulose (Staudinger et *al.*, 1942, Staudinger et Döhle, 1953). Le séchage conduit en effet au racornissement du substrat, probablement par formation irréversible de nouvelles liaisons hydrogène qui modifieraient défavorablement la morphologie du matériau cellulosique.

Par conséquent, la cellulose devra être mise en œuvre en évitant la dessiccation, soit en effectuant la réaction en milieu aqueux (ce qui exclut l'utilisation de réactifs trop hydrolysables comme les chlorures d'acides ou les isocyanates), soit en remplaçant le milieu aqueux initial par un milieu organique sans déshydrater la cellulose. Ceci n'est possible qu'au prix d'une longue et coûteuse série d'échanges de solvants.

1. 2. 2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose

Les procédés et méthodes de modifications des polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion est difficilement observable car elle se décompose avant de fondre. Un de seuls moyens d'observer sa fusion est de la soumettre au faisceau d'un laser CO₂ (Nordin et *al.*, 1974). Pour la modifier, il est donc souvent nécessaire de la dissoudre de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite augmenter la réactivité de la cellulose et permettre ainsi une modification de type homogène.

Solvants de la cellulose

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de systèmes dissolvant la cellulose. Ils peuvent être classés en différentes catégories correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère. Nous ne les détaillerons pas ici.

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose à l'échelle du laboratoire est le chlorure de lithium/N,N-diméthylacétamide (LiCl/DMAc) car il présente l'avantage de ne pas dégrader la cellulose (McCormick et Lichatowich, 1979) et d'être compatibles avec de nombreuses réactions chimiques. De plus, il permet d'obtenir des solutions de cellulose relativement concentrées. Le mécanisme de la solvatisation de la cellulose dans LiCl/DMAc est présenté sur la figure I-13.

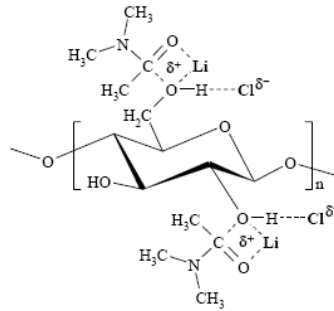


Figure I-13 : Principe de solvation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc, d'après Tosh et al. (2000)

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) (Takaragi, 1999) ou fluorure de tetrabutyl ammonium trihydrate/DMSO (Heinze et al., 2000).

D'un point de vue industriel, ces systèmes de solvants sont impensables car ils posent des problèmes de toxicité et de recyclage.

Industriellement, les méthodes les plus rencontrées pour la dissolution de la cellulose sont : l'oxyde d'amine, le procédé viscose, la rayonne au cuivre, la soude à 9% pour des températures comprises entre -20 et 4°C.

En phase hétérogène :

Il est important de distinguer les traitements hétérogènes dits « non-gonflant » pour lesquelles les chaînes suffisamment dérivées deviennent solubles dans le milieu réactionnel et quittent donc la surface du cristal ce qui se traduit par une diminution de la section de ce dernier des traitements hétérogènes dits « gonflant ». En effet, outre la solubilisation de la cellulose, des synthèses efficaces de dérivés cellulosiques peuvent être réalisées par activation préalable (ex. traitement à la soude) ou par des interactions avec le milieu de synthèse (gonflement). Les propriétés visées au départ et une bonne reproductibilité peuvent ainsi être obtenues non seulement à l'échelle du laboratoire mais également au niveau industriel.

Pour obtenir des degrés d'avancement de réaction élevés en milieu hétérogène, il faut d'abord dériver la couche extérieure des fibres qui pourra alors éventuellement se dissoudre, la couche suivante peut alors être attaquée et ainsi de suite (Dawsey, 1994). (Figure I-14a). Cette dernière méthode a un inconvénient : l'obtention d'un faible degré de substitution (DS) est quasiment impossible. De façon industrielle, l'acétate de cellulose est produit par action de l'anhydride dans de l'acide acétique glacial en 15 minutes environ. Il est ensuite désacétylé afin de lui conférer des propriétés intéressantes.

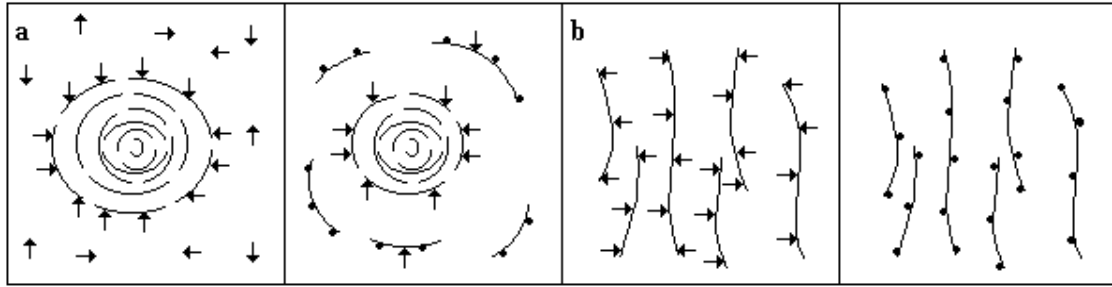


Figure I- 14: Schéma de la modification de cellulose ; a : cellulose en suspension ; b : cellulose dissoute ; → réactif libre ; • réactifs fixés (Satgé, 2002).

A contrario, il peut se révéler intéressant pour des applications en tant que renfort dans des matériaux composites de ne faire réagir qu'un nombre restreint de fonctions alcools hydrophiles présentes à la surface du substrat cellulosique sans modifier ni la morphologie, ni l'état cristallin de ce dernier. Pour limiter la modification et préserver l'architecture native, la réaction doit nécessairement se dérouler constamment en milieu hétérogène. Dans ces conditions, on doit envisager, à priori, une hétérogénéité à plusieurs niveaux de la densité de fonctionnalisation :

- ✓ Entre des régions très ordonnées et des régions moins ordonnées
- ✓ Entre chaînes
- ✓ Le long d'une même chaîne
- ✓ Entre les différentes fonctions alcools d'une même unité anhydroglucose. L'ordre de réactivité dans un cas idéal est: OH(2)>OH(6)>OH(3).

Pour éviter une modification de la cristallinité, les milieux à pouvoir gonflant trop élevé comme les solutions salines concentrées qui favorisent la diffusion des réactifs vers l'intérieur des cristaux sont à exclure. En outre, les conditions expérimentales et en particulier la concentration en réactif et la nature du solvant doivent être choisies de façon à éviter le peeling des chaînes de surface modifiées dans le milieu organique (Sassi, 1995)

I. 2. 3. Modifications les plus courantes

Selon les modifications apportées au polymère, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- modifications des groupements hydroxyles
- modifications du squelette en lui-même.

On peut envisager à priori tous les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions alcools comme par exemple l'oxydation. Cette réaction transforme les alcools primaires en aldéhydes, eux-mêmes très facilement oxydables en fonctions acides

hydrophiles. Les alcools secondaires sont oxydés en cétones ou, en cas de coupure entre C2 et C3, en dialdéhydes, puis en diacides. Les réactions d'oxydation n'ont pas pour but de diminuer l'hydrophilie de la cellulose. Afin de satisfaire ce dernier point, les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles.

Outre les modifications des alcools, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux liaisons cétales (C2-C3), aux liaisons glycosidiques (liaisons $\beta(1-4)$) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure I-15 (Isogai, 2000).

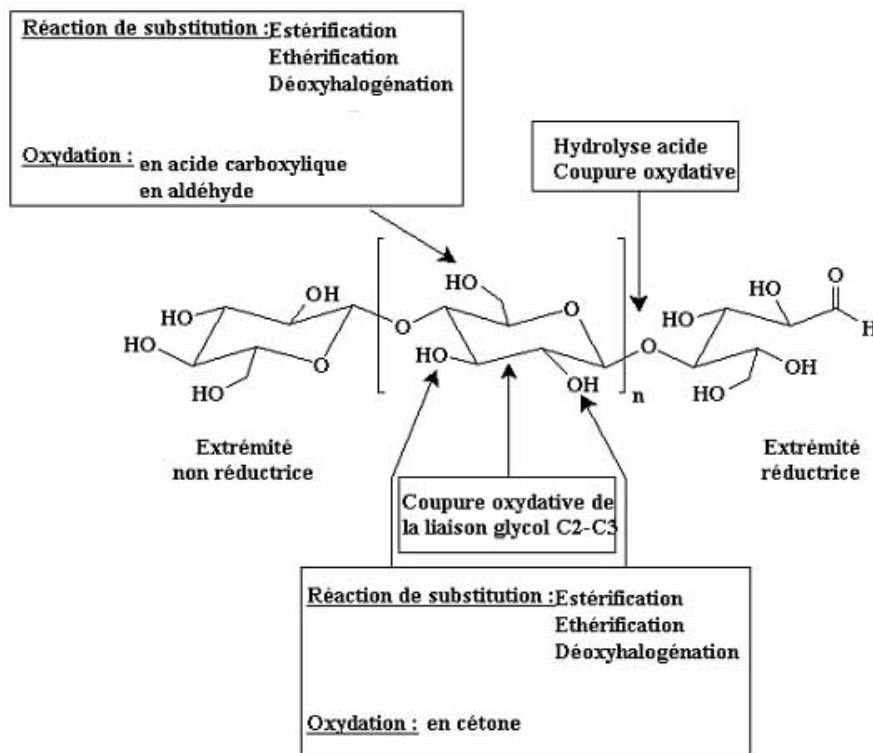


Figure I-15 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère. (Isogai, 2000)

I. 2. 4. Estérification de la cellulose

La modification chimique de la cellulose constitue une voie stratégique dans l'obtention de matériaux plastiques. Les polymères de synthèse en nitrocellulose sont apparus dès le milieu du XIX^{ème} siècle. Ces dérivés cellulosiques, en raison de leur grande instabilité thermique, ont rapidement été remplacés par des dérivés cellulosiques plus

stables tels que les esters de cellulose dont le plus connu est l'acétate de cellulose. Ces esters ont été identifiés comme potentiellement biodégradables de par leur liaisons ester. Depuis 25 ans, l'intérêt pour les esters de cellulose est réel ainsi qu'en atteste un très grand nombre de références bibliographiques et brevets, classifiables selon trois thèmes principaux:

- La synthèse, caractérisation et utilisation d'esters cellulosiques à longues chaînes.
- La combinaison d'esters de cellulose avec d'autres polymères dans la formulation de nouveaux matériaux plastiques,
- Les esters de celluloses comme plastiques biodégradables,

Les esters de cellulose peuvent être de différentes natures :

- ✓ Les esters inorganiques de cellulose : Ils représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation (Granja et *al.*, 2001) ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulant ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcellulose).
- ✓ Les esters organiques de cellulose qui font l'objet principal de ce paragraphe.

Une des caractéristiques les plus importantes des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il correspond à une valeur moyenne sur l'ensemble des unités anhydroglucoses du substrat.

1. 2. 4. 1. Généralités sur les esters organiques de cellulose

Les principaux travaux sont consacrés aux esters carboxyliques de cellulose. De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond en fait à un équilibre entre l'ester et l'acide (figure I-17).

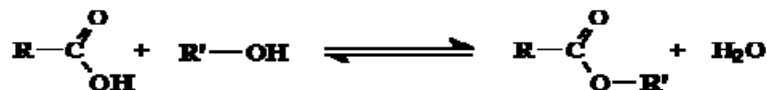


Figure I-17 : Schéma général de la réaction d'estérification.

Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (figure I-18).

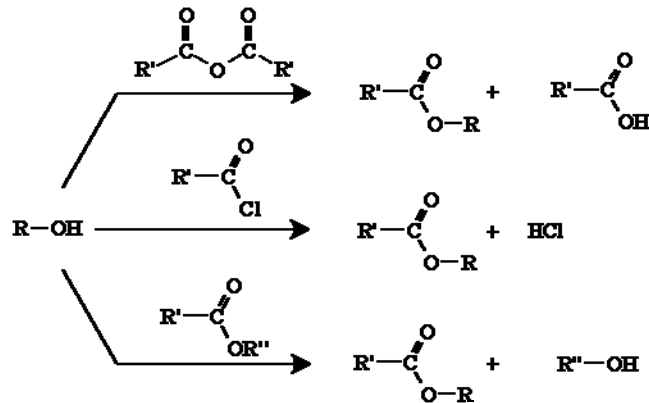


Figure I-18 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

Plusieurs esters de cellulose ont été produits industriellement comme le formiate, le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose. Les données bibliographiques sont nombreuses sur ce dernier polymère et l'extrapolation de ces données pour des esters à plus longues chaînes peut s'avérer intéressante.

1. 2. 4. 2. L'acétate de cellulose

Schützenberger a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865 (Raheel, 1993). Produit à grande échelle à partir du début des années 1920, il reste encore de nos jours le plus important des esters organiques de la cellulose au niveau industriel. Dans le procédé le plus classique d'acétylation, les fibres de cellulose natives sont converties progressivement en acétate de cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique (Tanghe et *al.*, 1963 ; Serad, 1985).

Les acétates de cellulose (CA) (ainsi que les esters mixtes acétates propionates (CPA) et les acétates butyrates (CAB) de cellulose) synthétisés à partir de cellulose microcristalline présentent des caractéristiques communes liées à la rigidité des fibres cellulosiques. L'inélasticité et la dureté de ces matériaux plastiques s'expliquent par l'enchevêtrement réduit des fibres estérifiées. Ce comportement limite l'utilisation des acétates mais ils ont réussi à trouver des applications dans des domaines où allongement et élasticité sont des handicaps (filtres de cigarette, rubans adhésifs, pellicules photographiques, ...). Les acétates de cellulose seront aussi avantageusement utilisés dans des applications où imperméabilité et résistance à la vapeur et/ou aux graisses et solvants sont de rigueur.

Données sur la préparation de l'acétate de cellulose

On distingue comme pour la plupart des dérivés cellulosiques, les réactions dans lesquelles la structure fibreuse de la cellulose est préservée. Dans ce cas, il y a transformation de la surface de la cellulose en triacétate de cellulose solide, sans

modification de la morphologie globale des fibres (Buras et *al.*, 1957 ; Sprague et *al.*, 1958). Les substrats ont des propriétés complètement différentes de ceux pour lesquels la structure fibreuse de la cellulose a été détruite pendant le traitement par « pelage » des chaînes. C'est le cas du procédé industriel le plus courant, appelé aussi procédé en solution, puisque l'acétate de cellulose est solubilisé dans l'acide acétique au fur et à mesure de sa formation.

Limitation de la diffusion à l'intérieur des fibres

L'acétylation de fibres de cellulose en phase hétérogène est une réaction contrôlée par la diffusion. Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe concernant la réactivité, la vitesse de la réaction varie en fonction de la nature et du taux de cristallinité des fibres considérées. La teneur en eau est également un facteur d'importance primordiale. (Segal, 1971). L'eau ne joue aucun rôle chimique dans la réaction d'acétylation. Cependant, pendant le prétraitement, elle permet d'ouvrir la structure de la fibre, rendant ainsi plus accessible les groupements hydroxyles des parties amorphes et paracrystallines. Afin de préserver sa réactivité, la cellulose ne doit pas être séchée. La diffusion des réactifs à l'intérieur des substrats cellulosiques est un paramètre clé de la réactivité des fibres de cellulose (Malm et *al.*, 1952 ; Richter, 1957). Nelson a par ailleurs corrélé le volume microporeux mesuré par adsorption d'acide acétique à la réactivité de l'acétylation (Nelson et Olivier, 1971). Enfin, le fait que les microfibrilles et les microcristaux de cellulose individualisés (Fleck et Battista, 1963 ; Herrick et *al.*, 1983) réagissent plus vite, illustre bien l'effet limitant de la diffusion des réactifs dans la fibre.

Modélisation ultrastructurale de l'acétylation de la cellulose

A partir des données de microscopie optique (Staudinger et Döhle ; 1953) et de diffraction des rayons X (Glegg et *al.*, 1968), un modèle de la réaction d'acétylation a été proposé. La réaction se déroule en deux phases. La première est très rapide et correspond à l'acétylation des zones accessibles (parties amorphes et surfaces des cristallites). L'acétylation de la surface des cristallites fournit une couche moléculaire de triacétate, qui ne donne donc pas de raies caractéristiques aux rayons X. La cellulose estérifiée est dissoute dans le milieu acétylant, ce qui crée de nouvelles surfaces accessibles (Happey, 1950; Nelson et Oliver, 1971 ; Sassi et Chanzy, 1995)). La deuxième phase est plus lente et est limitée par la diffusion. En diffraction des rayons X, la progression de la réaction d'acétylation vers le cœur des cristallites se traduit par la disparition des réflexions caractéristiques de la cellulose. Aucune formation de dérivés intermédiaires (mono ou diacétate) n'est mise en évidence au cours de la réaction. En ce qui concerne l'évolution morphologique des cristallites, les résultats de diffraction des rayons X de Happey (1950) montrent une

diminution plus rapide de l'ordre latéral par rapport à l'ordre longitudinal en début de réaction.

Limitations de l'acétate de cellulose

Le faible écart entre la température de fusion et la température de décomposition de l'acétate de cellulose est la raison pour laquelle un plastifiant est souvent ajouté afin d'abaisser la température de transition vitreuse et de diminuer ainsi la fragilité du matériau. Néanmoins, l'emploi de plastifiant peut se révéler gênant pour certaines applications. Ces molécules de petite taille ont tendance à migrer au cours du temps ce qui, à terme, modifie les performances du matériau.

Une autre solution permettant d'abaisser la température de transition vitreuse des esters de cellulose consiste à greffer de longues chaînes aliphatiques de manière à augmenter le volume libre (Nakano, 1994) et donc de diminuer les interactions entre chaînes. Le greffage de ces longues chaînes va également permettre d'augmenter la solubilité des esters dans les solvants moins polaires et d'améliorer la compatibilité avec les polymères hydrophobes.

Ces esters à longues chaînes, leurs synthèses, leurs propriétés ainsi que leurs applications feront l'objet du paragraphe suivant.

1. 2. 4. 3. Les esters de cellulose à plus longues chaînes - Voies de synthèses

L'estérification de la cellulose avec des composés à longues chaînes est plus difficile que la synthèse de l'acétate de cellulose car pour des raisons de polarité et d'encombrements stériques, ces éléments ne sont pas très réactifs vis à vis de la cellulose. Alors que les esters de cellulose ayant des chaînes de moins de 4 carbones peuvent être produits par réaction hétérogène en utilisant des anhydrides d'acide et de l'acide sulfurique comme catalyseur, la synthèse d'esters de plus longues chaînes a nécessité d'autres méthodes auxquelles nous allons nous intéresser maintenant. Ces méthodes peuvent être classifiées suivant deux grandes catégories : les réactions hétérogènes et les réactions en solution (homogène).

1. 2. 4. 3. 1. Estérification homogène de la cellulose

Parmi les solvants de la cellulose, le système composé de *N,N*-diméthylacétamide (DMAc) et de chlorure de lithium (LiCl) (Turbak et al., 1981 ; McCormick et Shen, 1981) a largement contribué à l'avancée des travaux dans la synthèse d'esters de cellulose à longues chaînes. L'utilisation de ce système avec des chlorures d'acides ou des anhydrides a permis de pratiquer des réactions d'estérification en phase homogène avec un excellent

contrôle du DS (sans avoir recours à des étapes de post-hydrolyse) et une distribution uniforme des groupes fonctionnels le long des chaînes de cellulose. Cependant, la différence entre des éléments très polaires comme la cellulose, le LiCl, le DMAc et les réactifs qui présentent une longue chaîne non-polaire (anhydride, acide gras) a nécessité le développement de différentes stratégies afin de combiner de façon efficace des composés de polarité si différente (figure I-19).

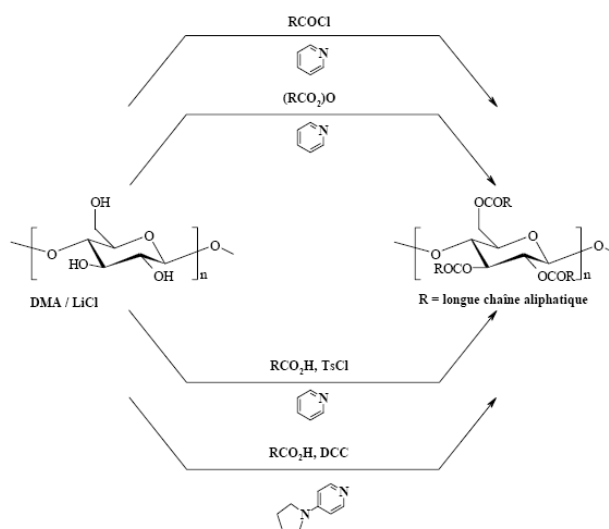


Figure I - 19 : Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes, d'après Edgar (2001)

La plus simple des méthodes pour pallier à ce problème a été développée par Edgar et Bogan (1996) qui ont utilisé des chlorures d'acides dans ce système de solvant avec de la pyridine comme agent de piégeage de l'acide. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite dans un premier temps de synthétiser le chlorure d'acide. Cette méthode a également pu être utilisée avec des anhydrides (Tosh et *al.*, 2000).

Outre l'utilisation des chlorures d'acide et des anhydrides, l'estérification des esters simples peut être réalisée avec une variété de réactifs permettant l'activation in situ de l'acide carboxylique dans des conditions non dégradantes pour la cellulose comme par exemple le chlorure de Tosyle (Tos-Cl). Tout d'abord, il a été utilisé pour la synthèse d'acétate de cellulose (Shimizu et Hayashi, 1988) dans du DMF. Cette voie de synthèse a été élargie aux acides gras ayant des substituants allant du C12 (acide laurique) au C20 (acide eicosanoïque) dans le système LiCl/DMAc; des DS de 2,8-2,9 ont pu être obtenus (Sealey et *al.*, 1996). D'autres travaux illustrés par Samaranayake et Glasser (1993) utilisent du DCC (*N,N*-dicyclohexylcarbodiimide) comme agent de condensation. L'anhydride mixte ainsi formé réagit avec la 4-pyrrolidinopyridine afin de former une espèce très réactive. Cette méthode conduit à une réaction complètement homogène dans le système DMAc/LiCl ; elle induit de minimales dégradations au niveau des chaînes cellulosiques et donne lieu à une

gamme d'esters de longueurs (C6 à C20) de DS variables. De faibles DS ont été très efficacement obtenus par cette méthode. Le groupe de Morooka (1983) a utilisé une approche relativement semblable en utilisant des anhydrides mixtes obtenus à partir d'acide carboxyliques et d'anhydride trifluoroacétique.

Parrallèlement à la synthèse de triesters simples du C9 au C19, la synthèse d'esters mixte dans ces systèmes de solvants a également été étudiée. Ces derniers sont obtenus à partir d'un mélange d'acide gras et d'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique (HClO₄) (Vaca-Garcia et *al.*, 1998). Des résultats comparables ont été obtenus avec l'utilisation combinée de chlorure d'acide et de triéthylamine (Diamantoglou et Kundinger, 1995).

Le système LiCl/DMAc a permis la synthèse d'une grande gamme d'esters très variés et ainsi des études sur les propriétés de ces esters ont pu être menées. Cependant, la difficulté de recyclage du sel de lithium est un frein majeur à tout développement industriel de cette méthode de synthèse.

Plus récemment, l'activation par micro-ondes de l'estérification de la cellulose avec des chlorures d'acides gras a été réalisée en condition homogène avec l'utilisation du système DMAc-LiCl et DMMP-LiCl. Il a été montré que l'utilisation de micro-ondes permettait une diminution drastique des temps de réactions (Satgé et *al.*, 2002).

La comparaison entre l'utilisation du Tos-Cl et de la pyridine comme catalyseur dans l'estérification de rayonne dans le système DMAc-LiCl avec de l'anhydride acétique a été étudiée par Tosh et *al.* (2000). L'étude des DS permet de conclure que la pyridine est un meilleur catalyseur pour le greffage de ces courtes chaînes mais l'étude n'a pas été étendue à des esters de plus longues chaînes.

Des études menées sur l'estérification en phase homogène ont montré que le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués (Heinrich et Mischnick, 1999).

1. 2. 4. 3. 2. Nouvelles méthodes d'estérification en phase hétérogène

Parallèlement au développement de l'estérification en phase homogène, les synthèses en phase hétérogène ont été le sujet de nombreuses études au cours des dernières années. Elles sont en effet, pour l'instant les seules qui puissent être exploitées de façon industrielle. Récemment, Edgar et Bogan (1996) ont décrit un procédé hétérogène pour la synthèse d'esters de cellulose dans lequel la cellulose réagit avec des anhydrides dans un ou plusieurs diluants de la classe des amides ou des urées en utilisant un catalyseur à base de titane. Cette méthode permet d'obtenir des esters partiellement

substitués, présentant des propriétés thermoplastiques et donc susceptibles d'être mise en œuvre.

Vaca-Garcia et Borredon (1999) ont également développé une méthode hétérogène qui consiste à faire réagir la cellulose avec des acides carboxyliques en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. Il évite des ruptures de chaînes trop importantes de la cellulose en ajoutant de l'anhydride acétique comme co-réactif. Un DS maximum de 0,66 a pu être obtenu dans ces conditions. Jandura *et al.* (2000a) a obtenu des résultats similaires pour l'acétylation de la cellulose avec des acides gras saturés et insaturés de 11 à 18 carbones dans un mélange pyridine/chlorure de tosylate. Cette estérification partielle de la cellulose a permis de préserver la structure fibreuse.

L'estérification de la cellulose par des chlorures d'acide peut également être réalisée sur de la cellulose en suspension dans de la pyridine ou du DMF en utilisant des chlorures d'acides sulfoniques comme agent d'activation (Wang et Tao, 1994). Matsumura et Glasser (2000) ont également synthétisé des esters de cellulose à longues chaînes à partir de pulpe de bois dans un système Tos-Cl / anhydride hexanoïque dans un non solvant de la cellulose et de l'ester de cellulose pour ne pas modifier ou tout du moins retarder la modification des zones les moins accessibles. La méthode classique qui consiste à préparer des esters de cellulose avec le polymère en suspension dans la pyridine et des chlorures d'acides reste largement utilisée encore aujourd'hui (Bras *et al.*, 2007). Elle se révèle très intéressante pour synthétiser des matériaux cellulosiques avec des groupements fonctionnels spécifiques comme par exemple, des produits contenant des fonctions photosensibles (Arai *et al.*, 1992).

Plus récemment, des esters de cellulose à longues chaînes ont été obtenus par réaction d'acides gras sans utilisation de solvant de la cellulose mais avec utilisation de sels d'acide gras comme catalyseurs. L'avantage de l'utilisation des sels est qu'ils permettent de préparer une émulsion avant la réaction ce qui favorise l'imprégnation des fibres de cellulose et évite les prétraitements par échange de solvant (Peydecastaing *et al.*, 2005).

D'autres méthodes proposent de réaliser l'acylation de la cellulose en phase hétérogène par un chlorure d'acide en utilisant ni solvant ni base. Dans ces cas, le chlorure d'hydrogène formé est évacué par un courant d'azote anhydre (Thiebaud, 1995) ou sous vide (Kwatra *et al.*, 1992). Ce procédé est intéressant, cependant seuls les produits très substitués présenteront une capacité à être mis en œuvre et à être soluble. Cette dernière méthode, extrêmement simple, permet de synthétiser des esters allant jusqu'au palmitate avec des DS compris entre 0 et 2,5. Mais le rendement est faible et la dégradation du polymère par coupure de chaîne est importante. En outre, des études cinétiques ont montré l'impossibilité d'atteindre des valeurs maximales de DS.

L'intérêt porté à l'estérification de la cellulose par des voies de synthèse ne nécessitant pas de solvant se manifeste également par un grand nombre de brevets dans ce domaine. Le

traitement de substrats celluloseux par des vapeurs de chlorure d'acide créées sous action de la chaleur en environnement clos suivi de l'évacuation du chlorure d'hydrogène par un condenseur a été breveté par Gordon (1978). Une méthode consistant à déposer une faible quantité de réactif (de type chlorure d'acide) sur des solides puis à soumettre ce système à un flux gazeux afin de déplacer l'équilibre de la réaction a été développée pour améliorer les propriétés d'hydrophobie de certains matériaux (Samain, 2000).

I. 2. 5. Caractéristiques des esters de cellulose

I. 2. 5. 1. Méthodes de purification des esters celluloseux

La littérature rend compte de quatre méthodes pour la purification d'esters de cellulose :

- Le lavage des esters à courtes chaînes synthétisés en phase homogène : l'ester est précipité dans de l'eau puis le solide est lavé avec de l'eau (Malm et *al.*, 1951) ou avec un solvant organique comme le méthanol ou l'éthanol (Glasser et *al.*, 1994 ; Vigo et Sschinvala, 1999).
- La méthode par dissolution-précipitation ; dans le cas d'un ester gras, l'ester est dissout dans du chloroforme puis précipité avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois (Gourson et *al.*, 1999) (Satgé, 2002). Elle peut être suivie d'une post-extraction au soxhlet (Vaca-Garcia et Borredon, 1999).
- L'extraction au soxhlet ; c'est la méthode la plus couramment rencontrée. Le solvant d'extraction utilisé peut être de l'eau dans le cas d'agents acylants à courte chaîne (Tosh et *al.*, 2000). Pour des esters à plus longues chaînes, on peut utiliser du méthanol (Regiani et *al.*, 1998), de l'éthanol (Freire et *al.*, 2006), de l'acétone (Peydecastaing et *al.*, 2006 ; Bras et *al.*, 2007) ou un mélange éthanol/acétone (Vaca-Garcia et *al.*, 1998).
- Après estérification, les fibres peuvent être lavées avec du toluène, de l'acétone, de l'éthanol, de l'eau et à nouveau de l'éthanol. Elles sont ensuite passées dans un soxhlet à l'éthanol pendant 12h et sont finalement séchées à 60°C pendant 24h (Candy et *al.*, 2005).

I. 2. 5. 2. Propriétés thermiques des esters de cellulose

Plusieurs caractéristiques thermiques des esters de cellulose peuvent être déterminées à partir d'études en température.

La première d'entre elles est la température de transition vitreuse, T_g, température à laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La température de

décomposition, T_d , est caractéristique de la température à partir de laquelle on observe la dégradation du polymère. Enfin, on peut déterminer la température de fusion, T_f , à partir de laquelle les phases cristallines fondent. Il convient ici de différencier la fusion de l'ester lui-même et la fusion des greffons. Cette dernière avait déjà été observée pour d'autres polymères qui n'étaient pas d'origine végétale mais qui présentaient une chaîne principale rigide et des greffons de chaînes alkyles. Ce phénomène n'a été observé que pour des greffons de longueur supérieure à 8 carbones (Watanabe et *al.*, 1985).

Deux méthodes sont principalement utilisées pour l'analyse thermique des dérivés cellulosiques : l'analyse thermogravimétrique qui permet la détermination de la température de dégradation T_d et l'analyse thermique différentielle (DSC) principalement utilisée pour la détermination de la T_g et des T_f .

Les premières études concernant les propriétés thermiques des esters de cellulose ont été menées par Malm et *al.* (1951) sur une série d'esters de cellulose allant de l'acétate au palmitate (C16). Il a montré que la « température de fusion apparente » des esters de cellulose diminuait rapidement avec la longueur de la chaîne greffée (de 300°C pour le C2 à environ 100°C pour le C6) jusqu'à un point d'inflexion correspondant à des chaînes en C8. Pour ces greffons relativement courts, la température de fusion des esters diminue avec la taille du substituant car le greffon espace les chaînes de cellulose et diminue les liaisons hydrogène. Ils jouent un rôle de plastifiant. Pour des longueurs de chaînes plus élevées, la température de fusion augmente avec le nombre de carbones mais de façon très modérée. Cette augmentation est probablement causée par une baisse de mobilité due à l'encombrement stérique créé par les substituants.

Des analyses diélectriques en température réalisées par Morooka et *al.* (1984) afin de mettre en évidence les T_g ont conforté les résultats obtenus par Malm. Ils ont obtenu des valeurs de 220°C, 90°C et 95°C respectivement pour les esters de C2, C5 et C16.

La compilation des données publiées par Malm et Morooka permet de conclure que

- ✓ la T_f et la T_g sont clairement séparées pour des chaînes comprises entre 2 et 6 carbones
- ✓ la T_f et la T_g subissent les mêmes évolutions en fonction de la taille du substituant.
- ✓ pour des esters avec des greffons de taille plus importante, les transitions thermiques sont moins bien définies et on observe une convergence de la T_g et de la T_f .

Une des études les plus complètes concernant les propriétés thermiques des esters de cellulose du C12 au C20 a été menée par Sealey et Samanarayake (1996). Ils se sont plus spécifiquement intéressés aux températures de transition vitreuse de ces esters et aux températures de fusion des greffons. L'étude DSC sur ces esters montre principalement

deux phénomènes : une Tg assez large dans les environs de 100°C et un pic de fusion large également, qui varie de -15°C pour le C12 à 55°C pour le C20. L'augmentation de la température de fusion avec la longueur de la chaîne carbonée des greffons est attribuée à la taille des cristaux. Le fait que ce pic de fusion soit extrêmement large est attribué à une grande dispersion de la taille des cristaux. Des étapes de recuit ont permis d'accentuer ces deux phénomènes thermiques. Un long recuit des esters de cellulose C20 a permis de transformer l'endotherme de fusion en deux pics bien distincts à 50 et 73°C.

Ils relèvent également l'importance des hydroxyles non substitués sur les propriétés thermiques des esters. En effet, une post-acétylation de ces hydroxyles permet de décaler la Tg vers de plus basses températures (30°C plus faible pour le C12) et d'observer ainsi un second endotherme sur les courbes de DSC qui apparaît là où se manifestait la Tg précédemment. Ce dernier phénomène est attribué à la fusion du cristal de triester, cristallisation rendue possible par l'abaissement de la Tg.

Outre les températures de transition vitreuse et de fusion, les températures de dégradations des esters de cellulose sont également fortement influencées par la structure macromoléculaire, la nature chimique des greffons et le degré de substitution. Des analyses thermogravimétriques (Jandura et *al.*, 2000b) montrent que la décomposition des fibres de cellulose intervient à 337°C en une seule étape alors que celle d'esters de cellulose en C11 et C18 (saturé et insaturé) se fait en deux étapes en commençant à des températures légèrement inférieures (309°C). La deuxième étape, qui intervient à 400 et 450°C, semble être due à la dégradation d'un nouveau matériau formé par réticulation pendant la première étape de la dégradation. La dégradation se produit à des températures plus élevées quand le DS augmente. En effet, la stabilité thermique est fortement affectée par l'ordre cristallin. Dans un premier temps, l'estérification engendre une diminution de la cristallinité du biopolymère ; il en résulte une diminution des températures de dégradation. Mais l'avancement de la réaction s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle structure ordonnée dans les régions substituées ce qui explique selon Jandura et *al.* (2000b), l'élévation des températures de dégradation avec le DS.

Des valeurs de Tg et de Td pour des esters gras de cellulose rapportées dans la littérature sont regroupées dans le tableau I-3. Le tableau I-4 compare les Tg et Tf des greffons pour des esters de cellulose de DS de 1, 2 et 3 et des substituants de longueurs différentes.

Tableau I- 3 : Caractéristiques thermiques d'esters de cellulose. a - Degré de substitution ; b - Température de transition vitreuse ; c - Température de dégradation.

Substituant	DS ^a	T _g (°C) ^b	T _d (°C) ^c	Réf
Cellulose	0	Non précisé (T _f = 450°C)	309	Jandura et al., 2000a
Acétate (C2)		220		Morooka et al., 1984
Valérate (C5)		90		Morooka et al., 1984
Hexanoate (C6)	3	74 (T _f =115)		Glasser et al., 1995
Laurate (C12)	2,99	75	Non précisé	Vaca-Garcia, 1997
	2,90	94	208	Sealey, 1996
	2,47	160	Non précisé	Vaca-Garcia, 1997
	0,56	208	Non précisé	Vaca-Garcia, 1997
	1,7	210	150	Stagé, 2002
	1,9	200	150	Stagé, 2002
	2,4	190	190	Stagé, 2002
Myristate (C14)	2,80	114	208	Sealey et Samanarayake, 1996
Stéarate (C18)	2,80	Non précisé	215	Sealey et Samanarayake, 1996
	0,12	127	186	Jandura et al., 2000a
	0,19	Non précisé	203	Jandura et al., 2000a
Oléate (C18 vinylique)	0,08	Non précisé	189	Jandura et al., 2000a
	0,14		191	
Eicosanoate (C20)	2,90	134	218	Sealey et Samanarayake, 1996

Tableau I- 4 : Températures de transition vitreuse et de fusion des greffons d'esters de cellulose en fonction de la taille du substituant et du DS - Mesures réalisées par DMTA (Vaca-Garcia et al., 2003)

Nombre de carbones du greffon	Température de transition vitreuse T _g			Température de fusion des greffons T _f		
	DS = 1	DS = 2	DS = 3	DS = 1	DS = 2	DS = 3
8	220	189	64	192	122	53
10	221	157	69	163	76	55
12	208	160	75	129	70	52
14	203	128	66	113	51	43
16	188	136	/	62	53	/
18	150	109	60	37	42	42

L'analyse comparative de ces résultats bibliographiques montre que, à DS équivalent, la température de dégradation augmente avec la longueur de la chaîne. De même, à longueur de chaîne constante, lorsque le DS augmente, la température de décomposition des esters de cellulose augmente alors que la température de fusion des greffons et la température de transition vitreuse diminuent. Il est important de noter également que les températures de transition vitreuse et de fusion des greffons varient énormément en fonction de la taille du substituant pour des « mono et di-esters » alors que pour les tri-esters, la taille du substituant a beaucoup moins d'impact à la fois sur la température de transition vitreuse et sur la température de fusion des greffons.

Outre le DS et la taille des substituants, les transitions thermiques des esters de cellulose sont influencées par la masse moléculaire de la chaîne de cellulose en elle-même. De Oliveira et Glasser (1994) ont montré que la température de fusion d'un triester propanoate variait de 180 à 250°C en fonction de la masse moléculaire de la cellulose.

Quelques travaux ont également porté sur les transitions thermiques des esters mixtes (Glasser et *al.*, 1995). Iwata et *al.* (1997) ont montré que la température de fusion dépendait fortement de la position du substituant. La taille des substituants que l'on greffe sur les hydroxyles secondaires joue fortement sur les transitions thermiques alors que la taille du substituant greffé en C6 a peu d'importance. Il explique cette observation par le rôle primordial des groupes esters greffés sur le C2 et C3 dans la conformation moléculaire.

1. 2. 5. 3. Degré de substitution

Il existe plusieurs méthodes de détermination du DS des esters carboxyliques de cellulose.

La plus ancienne technique mais encore très utilisée aujourd'hui est la technique dite de volumétrie. L'ester de cellulose est saponifié puis on procède à un dosage en retour de l'acide chlorhydrique ajouté en excès après l'hydrolyse basique. Cette méthode a été développée par Genung et Mallatt en 1941. Elle a été utilisée dans de nombreuses études (Thiebaud, 1995) avec de légères modifications (Wang et Tao, 1994). Cependant, l'hydrolyse alcaline s'avère difficile à cause du caractère hydrophobe présenté par les échantillons hautement substitués avec des longues chaînes (Edgar et *al.*, 2001). Le résultat de la titration est également perturbé par une précipitation des sels d'acides gras à température ambiante. Le DS peut également être déterminé par une hydrolyse basique des esters de cellulose suivie d'une quantification de l'acide libre après dérivation (méthylation) par GC-MS (Heinrich et Mischnick, 1999). Cette méthode peut être extrapolée pour la mesure du DS d'hétéroesters (Freire et *al.*, 2005).

Une autre méthode, apparentée à la volumétrie, consiste en l'aminolyse des groupes esters par action de pyrrolidine, en présence de pyridine comme catalyseur, à 80°C. Les quantités d'alkylpyrrolidine sont ensuite déterminées par analyse en chromatographie phase gazeuse (CPG) et, de cette façon, le DS est calculé (Samaranayake et Glasser, 1993). Cependant, cette méthode s'est révélée peu quantitative pour des esters avec de longues chaînes et/ou des DS élevés à cause de l'encombrement stérique. (Mansson et Samuelson, 1981). De plus, cette méthode nécessite de trouver les étalons appropriés pour la calibration de la CPG.

La RMN du liquide du proton et/ou du carbone est également utilisée pour la détermination du DS dans le cas d'esters cellulosiques solubles dans les solvants

organiques deutérés. Cette méthode est basée sur le rapport des intégrations des protons (ou carbones) des chaînes greffées sur celles des protons (ou carbones) de la cellulose. (Gourson et *al.*, 1999 ; Heinze et *al.*, 2000 ; Marson et El Seoud, 1998 ; Senso et *al.*, 2000 ; Satgé, 2002). Outre l'analyse quantitative, cette technique permet de réaliser une analyse structurale des esters de cellulose ainsi que de déterminer la distribution des groupes fonctionnels. Dans le cas d'acétate de cellulose partiellement substitué, il est possible de calculer les DS pour les trois sites réactifs des spectres RMN ^1H après perpropionylation des acétates de cellulose (Iwata et *al.*, 1992). Cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne pas être applicable aux esters de DS trop faibles car elle nécessite la solubilisation complète de l'échantillon (Buchanan et *al.*, 1987). Pour palier ce problème, la RMN à l'état solide se révèle être un outil d'investigation très adapté. L'utilisation de la séquence de CP/MAS s'est révélée très efficace que ce soit avec une séquence de pulse classique (Freire et *al.*, 2005) ou une séquence de pulse à amplitudes variables (Jandura et *al.*, 2000a). Ce dernier note que l'utilisation d'une séquence de pulses de différentes amplitudes donnait des DS légèrement supérieurs à ceux obtenus dans des séquences normales de polarisation croisée.

Le DS peut être déterminé par analyse élémentaire. Cette technique a été initiée par Otto (1994) qui a développé des équations pour la mesure du DS d'esters d'amylose. Ces équations ont été appliquées par Vaca-Garcia et *al.* (2001) pour la détermination du DS d'esters de cellulose monosubstitués et hétérosubstitués. Cette méthode s'est révélée assez simple et efficace. Elle permet une mesure relativement fiable du DS (précision de 10%).

Plus récemment, la spectroscopie proche infra-rouge (NIR) est apparue comme un outil très puissant pour la détermination du DS d'esters de cellulose. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de différencier le réactif qui est juste adsorbé sur la cellulose de celui qui lui est lié par des liaisons covalentes (Peydecastaing et *al.*, 2006).

I. 2. 5. 4. Solubilité des esters

Comme la plupart des propriétés des esters de cellulose, leur solubilité varie fortement avec la longueur de la chaîne, leur degré de substitution ainsi que la répartition des motifs sur la chaîne de cellulose.

Concernant l'acétate de cellulose, il est soluble :

- dans l'eau pour des DS compris entre 0,8 et 1,2
- dans l'acétone pour des DS compris entre 2 et 2,4
- dans des solvants de type chloroforme, chlorure de méthylène...

Une étude de solubilité menée sur des acétates de cellulose de différents DS dans des solvants moins courants est rapportée dans le tableau I-5. Cette étude montre que les acétates de cellulose sont solubles dans le DMSO à condition que leur DS soit supérieur à 1 et sont toujours insolubles dans le THF et le DMF (Heinze et *al.*, 2000).

Tableau I-5 : Solubilité d'acétates de cellulose à la concentration de 1 g/100 mL. S : soluble, G : gonflement, I : insoluble.

DS	DMF	DMSO	Pyridine	THF
0,63	G	G	G	I
0,83	G	G	G	I
1,04	G	S	I	I
2,72	G	S	G	G

Une étude balayant un très grand nombre de solvants à température ambiante ou à 100°C pour des triesters de cellulose allant de l'acétate au palmitate a été menée par Malm et *al.* (1951). Elle montre d'une part que les esters dont la longueur du greffon est comprise entre 5 et 6 carbones présentent une solubilité pour un maximum de solvant. Il montre d'autre part que les solvants chlorés sont les plus efficaces pour la dissolution des esters de cellulose. La solubilisation du palmitate de cellulose (C16) qui sera le produit principal de notre étude semble extrêmement difficile quel que soit le solvant considéré.

Heinze et *al.* (2000) ont rapporté que les esters de l'acide laurique (C12) fortement substitués (DS > 1,5) sont solubles dans la pyridine, le THF et le chloroforme. Par contre, la solubilité des esters de cellulose à longues chaînes ayant un DS de 2,7 a été testée dans différents solvants à reflux. Ils sont pratiquement insolubles dans la plupart des solvants courants (benzène, toluène, THF, chloroforme, acétate d'éthyle...) sauf pour des produits de faibles masses molaires (Wang et Tao, 1994).

I. 2. 5. 5. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) des esters de cellulose peut être déterminé par chromatographie de perméation de gel (CPG) directement sur les dérivés cellulosiques (Samaranayake et Glasser, 1993). Il peut également être mesuré par viscosimétrie soit directement sur des esters cellulosiques soit après saponification de ces esters et analyse de la cellulose résiduelle (Vaca-Garcia et Borredon, 1999). Cependant, compte tenu des problèmes de solubilité rencontrés avec les esters de cellulose, les mesures du DP restent délicates et peu fiables si on ne peut s'assurer de la solubilité complète de l'échantillon.

I. 2. 5. 6. Biodégradabilité

Les études concernant les esters de cellulose partiellement substitués concernent principalement la biodégradabilité. Buchanan et *al.* (1993) ont montré que l'acétate de

cellulose se dégradait pour des DS inférieurs à 2,4 mais par contre, pour des DS supérieurs, la cristallinité et l'abondance des substituants rendaient difficile la biodégradation. Les études de Glasser et *al.* (1995) sur la biodégradation enzymatique des esters de cellulose confirme ce résultat et élargit l'étude à des esters de plus longues chaînes (jusqu'à C14). Il montre une forte biodégradabilité pour les faibles DS quelle que soit la longueur de la chaîne (aux environs de 80%). Elle diminue ensuite rapidement avec l'augmentation du DS et est nulle lorsque le DS atteint 1,7 pour les propionates, 0,3 pour les laurates (C12) et 0,2 pour les myristates (C14).

Les esters de cellulose partiellement substitués présentent un intérêt non seulement du point de vue de leur biodégradabilité mais également pour leurs propriétés thermoplastiques plus élevées. Par exemple, il est difficile de mettre en œuvre un acétate de cellulose complètement substitué à moins d'utiliser de grandes vitesses de mise en œuvre. (Produit Arnal)

1. 2. 5. 7. Applications des esters de cellulose

Depuis la production commerciale du celluloid (nitrate de cellulose et camphre), les esters de cellulose en tant que thermoplastiques ont toujours été un sujet d'étude en tant que matériaux techniques issus de ressources renouvelables. Les acétates de cellulose, les acétates propionates de cellulose, les acétates butyrates de cellulose sont les esters de cellulose en solvant les plus utilisées dans l'industrie du « revêtement ». Les esters de cellulose sont utilisés pour les filtres à cigarettes, dans les membranes (membranes de dessalement, techniques de séparation). Les films d'esters de cellulose ont beaucoup été utilisés dans le domaine de l'optique car ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et optiques. Ils sont utilisés également pour des applications dans les matériaux composites comme cela sera présenté dans le paragraphe suivant.

1. 2. 5. 8. Propriétés mécaniques des esters de cellulose

Des tests mécaniques réalisés sur des esters de cellulose à longues chaînes extrudés ont montré que l'augmentation du DS entraîne une diminution de la résistance en traction et une augmentation de l'allongement à la rupture (Wang et Tao, 1994).

La dé cristallisation de la cellulose inhérente à l'estérification améliore les propriétés thermoplastiques de la cellulose (Thiebaud et Borredon, 1997) mais par contre, il n'y a pas d'amélioration du caractère hydrophobe de la surface de la cellulose engendrée par une dé cristallisation (Freire et *al.*, 2006).

Des esters de cellulose microcristalline synthétisés à partir de chlorure d'acide laurique ayant un DS de 2,4 montrent les propriétés mécaniques suivantes : un module d'Young de 85 MPa, une contrainte à la rupture de 10,6 MPa et un allongement à la rupture de 36% ce qui est très faible par rapport aux matériaux classiquement utilisés en emballage

(Satgé, 2002). Au vu du DP de la cellulose microcristalline (environ 100), de faibles propriétés mécaniques étaient attendues.

I. 3. Une matrice : le polyéthylène

I. 3. 1. Généralités sur les thermoplastiques

Le polyéthylène fait partie de la famille des thermoplastiques. Ceux-ci sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés qui forment le motif de base d'une chaîne où ils sont maintes fois répétés. Sous l'action de la chaleur, la mobilité à l'intérieur du matériau augmente conduisant à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires et se traduisant par un ramollissement à l'échelle macroscopique. Le thermoplastique peut alors être mis en forme. Ce processus de ramollissement sous l'effet de la température et de durcissement par refroidissement peut être répété de nombreuses fois car, contrairement aux résines thermodurcissables, quasiment aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Cette aptitude confère aux déchets thermoplastiques des propriétés de recyclage très intéressantes. Les caractéristiques (température de transition vitreuse, T_g ; température de fusion, T_f ; température de mise en œuvre, densité, contrainte à la rupture (σ_t), module d'Young et coefficient de dilatation thermique α_d) des thermoplastiques les plus couramment utilisés sont répertoriées dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : Caractéristiques des thermoplastiques (Osso et al., 1999 ; Gay, 1991)

Polymère	T_g (°C)	T_f (°C)	Densité	σ_t (Mpa)	Module élastique (Gpa)	α_d à 20°C (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
PP	5	165	0.92	30	1.2	9
PEhd	-100	134	0.95	28 (3000)*	1.1 (180)*	3.4-4.0
PS	90-100		1.05	55	3.2	1.8-2.4
PET	70	255-265	1.3	47	2.6	
ABS	90-120		1.05	50	2.5	
PMMA	100		1.18	72-80	3.3	1.6-2.8

* polyéthylène ultra haut poids moléculaire

PP: polypropylène à l'état semi-cristallin

PEhd : polyéthylène haute densité

PS : polystyrène à l'état amorphe

PET : polyéthylène téréphtalique semi-cristallin

ABS : acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe

PMMA : poly méthacrylate de méthyle à l'état amorphe

I. 3. 2. Propriétés des polyéthylènes

L'objectif de cette partie est de faire un bref rappel sur les propriétés du polymère que nous avons choisi pour la réalisation de nos matériaux composites : le polyéthylène. Nous verrons rapidement les méthodes de synthèse puis nous détaillerons les caractéristiques de ce polymère nous semblant utiles pour la suite de notre étude ainsi que ses procédés de mise en œuvre.

Les polyéthylènes font partie de la famille des polyoléfines, tout comme les polypropylènes. On appelle polyoléfines les matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire de monomères hydrocarbonés insaturés. Dans le cas des polyéthylènes, les monomères présents dans la chaîne sont des groupements CH_2 .

Ces polymères sont dits de « grande diffusion » car leur faible coût allié à des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes permettent une utilisation dans de nombreuses applications telles que l'emballage, les jouets...

Une des applications spectaculaires du polyéthylène de haute densité concerne les produits de très haute masse moléculaire. Pour ceux-ci, on peut préparer des structures où les molécules sont peu enchevêtrées, soit directement au niveau de la synthèse, soit par dissolution et reprecipitation sous forme de gel cristallin. Du fait du niveau faible d'enchevêtrement, ces structures peuvent être étirées de 50 à 100 fois pour conduire à des fils de haute performance où les molécules de polyéthylène sont totalement dépliées. Produits industriellement depuis une trentaine d'années, ces fils qui atteignent des modules de 180 GPa pour des contraintes à la rupture de 3 GPa (Wagner et *al.*, 2003) se retrouvent dans de nombreux produits où un faible poids couplé à de hautes performances mécaniques est crucial. Dans ce registre, on peut citer des articles de sport (skis, voiles, drisses etc.), des câbles marins de traction des navires, des filets de pêche, des gilets pare-balles, des casques, des gants de protection etc...

I. 3. 2. 1. La synthèse des polyéthylènes

Ils sont issus de la polymérisation de l'éthylène gazeux et sont de nature différente suivant les modes de polymérisation :

- le procédé « basse pression » (exemple : Ziegler-Natta) est basé sur l'utilisation de catalyseurs et nécessitent de faibles pression (< 50 bars). Il permet d'obtenir des chaînes linéaires facilement cristallisables. Ce type de polyéthylène, assez dense, est dit de « haute densité » (PEhd).

- le procédé « haute pression » est historiquement le plus ancien (1933). Ce procédé en masse ou en émulsion nécessite de comprimer l'éthylène gazeux à plus de 1 000 bars. Ces procédés conduisent à un polyéthylène comportant des ramifications et donc difficilement cristallisable. On le nomme polyéthylène « basse densité » (PEbd). C'est ce type de polymère qui a été utilisé dans le cadre de cette étude et qui nous intéresse donc particulièrement.

1. 3. 2. 2. Les propriétés physiques des polyéthylènes

L'aspect des polyéthylènes est blanc laiteux et le toucher cireux. Ils sont opaques en forte épaisseur, et transparents en films. Bien que souvent utilisés dans l'emballage, ils ne sont pas complètement imperméables à l'eau, l'air ou aux hydrocarbures, mais leurs propriétés barrières sont suffisantes pour qu'ils soient utilisés dans la fabrication de réservoirs d'essence, de bouteilles de lait ou de bâches et films agricoles.

1. 3. 2. 3. Les propriétés mécaniques des polyéthylènes

A température ambiante, les PEbd, partiellement cristallins, sont au-dessus de leur température de transition vitreuse ce qui implique que leur phase amorphe soit à l'état caoutchoutique. Ils sont ainsi à température ambiante plus sensibles au fluage que les PEhd (plus cristallins).

La description des caractéristiques mécaniques des PE a été largement traitée dans la littérature. Par exemple, de nombreuses études se sont consacrées à la caractérisation complète de la courbe de traction uniaxiale et à l'explication détaillée de ses différentes zones, certaines propriétés telles que le taux de déformation naturel restant encore à explorer. D'un point de vue industriel, l'intérêt est porté sur l'étude de la rupture de ces matériaux sous diverses conditions ainsi que sur les causes liées à cette défaillance.

1. 3. 2. 3. 1. Déformation plastique

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques semi-cristallins dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (environ - 100°C pour le PE) est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture. Cette propriété est en général difficile à conserver lors de l'ajout de renforts dans ces polymères. Contrairement aux polymères vitreux, pour les polymères semi-cristallins la déformation plastique intervient de façon macroscopique et non homogène dans des tests de traction uniaxiale. Ce phénomène de déformation appelé striction ou instabilité plastique a été largement étudié.

La figure I-20 montre l'allure typique de la courbe contrainte-déformation nominale en traction uniaxiale et l'évolution du profil de l'éprouvette tandis que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante.

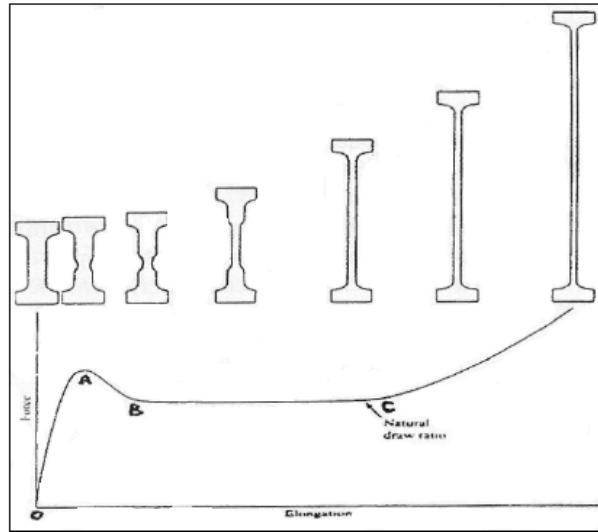


Figure I - 20 : Courbe contrainte-déformation d'un polymère semi-cristallin en traction uniaxiale.

A partir de cette courbe, on peut décrire les différents types de déformations :

- de O à A il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau due à la phase amorphe. Le module de cette phase étant plus faible que celui de la phase cristalline, elle est la première à être amenée à se déformer (Kausch et al., 1999).
- au point A débute la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette. Il s'agit de défauts structuraux tels que les dislocations, les structures en bloc, les frontières intercristallines, les structures globulaires ou fibrillaires ou des couches amorphes qui peuvent tous conduire à une distribution non uniforme de la contrainte (Zhurkov et Kuksenko, 1975 ; Fu et al., 2003),
- de A à B la striction se forme jusqu'à stabilisation,
- de B à C la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation,
- au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau (Peterlin, 1971).

I. 3. 2. 3. 2. Rupture

En général, les polymères cèdent par craquelage ou bandes de cisaillement. Ces deux mécanismes conduisent à des résultats très différents, le craquelage aboutissant généralement à une rupture fragile et le cisaillement étant associé à une rupture ductile.

Selon les conditions expérimentales, un mécanisme est favorisé par rapport à un autre (Narisawa et Yee, 1993).

Au voisinage de la température ambiante, le PE présente deux modes de rupture : sous forte contrainte il cède de manière ductile pour des temps courts, alors que dans le domaine des contraintes faibles il cède de manière fragile pour des temps beaucoup plus longs (Lu et Brown, 1990 ; Lustiger et Markham, 1983). La relation entre la contrainte et le temps de rupture est schématisée sur la figure suivante :

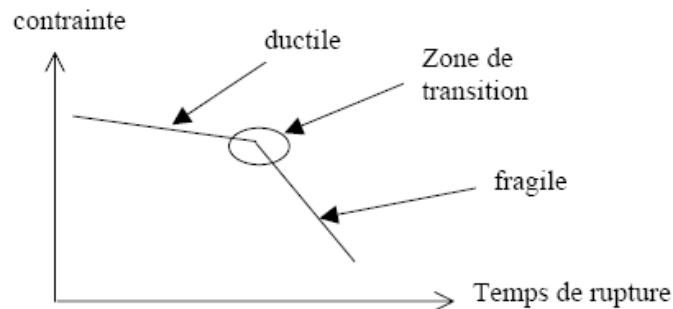


Figure I-21: Courbe de durée de vie du PE

I. 3. 2. 3. 3. Températures de relaxation du polyéthylène

Les processus de relaxation du polyéthylène impliquent plusieurs types de mouvements moléculaires. Au moins trois relaxations différentes peuvent apparaître pour un PE. Elles sont appelées par ordre de température décroissante : α , β et γ (Kline et *al.*, 1956). Les processus de relaxation peuvent être décrits de la façon suivante :

- 150/200K : cette température, T_γ , correspond à la température pour laquelle apparaît des mouvements de petits segments de chaînes localisées dans la phase amorphe ou des mouvements de bouts de chaînes aux interfaces par exemple de la phase amorphe et cristalline (Audren et Ronarc'h, 1986 ; Stehling et Mandelkern, 1970).
- L'origine de la relaxation β qui se situe entre 195 et 280K est encore très controversée. Certains auteurs la désignent comme reliée à un processus de relaxation impliquant les chaînes aux interfaces des lamelles (Glotin et Mandelkern, 1983). D'autres auteurs la considèrent comme la transition vitreuse du polymère impliquant donc des mouvements dans la phase amorphe (Boyer, 1975).
- La relaxation α qui est située entre 300 et 350K implique le procédé de relaxation des chaînes associées à la phase cristalline (Ohta et Yasuda, 1994).

I. 3. 2. 3. 4. Les propriétés physico-chimiques des polyéthylènes

De façon générale, les polyoléfines possèdent une très bonne stabilité chimique. A des températures inférieures à 60°C, ces polymères sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides (sauf oxydants), ni les bases, ni les solutions de sels (d'où leur utilisation en vaisselle de chimie). Ils sont insolubles dans l'eau. En revanche, ils sont sensibles à la fissuration sous contrainte en présence de savon, alcools, détergents... Notons qu'un PE refroidi lentement est plus cristallin et donc moins perméable aux solvants.

Le PE est utilisé comme isolant de câbles et de fils car il présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique.

Le PE brûle même en absence de flamme initiatrice avec une flamme bleutée. Dans une combustion incomplète (incendie), il se forme de l'oxyde de carbone et de faibles quantités d'hydrocarbures.

La stabilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité (faible < 0,2% due au caractère hydrophobe). Ces polymères hautement cristallins ont un retrait important au moulage.

Les PE et plus généralement les polyoléfines, se mettent facilement en œuvre par les techniques classiques : injection, extrusion, soufflage, filage....

I. 4. Des renforts : les fibres végétales

I. 4. 1. Les propriétés mécaniques des renforts cellulósiques

Contrairement aux autres fibres utilisées traditionnellement comme renfort, la cellulose possède une structure en grande partie cristalline. La présence de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires ainsi que la cohésion amenée par des liaisons de van der Waals expliquent la rigidité des microfibrilles de cellulose (English et *al.*, 1994). Les propriétés mécaniques des cristaux de cellulose ont suscité l'intérêt de nombreux auteurs. Les modules d'Young de ces renforts ont été déterminés par des méthodes expérimentales et théoriques. Par diffraction des rayons X, des mesures de la déformation du réseau cristallin lorsque ce dernier est soumis à une contrainte dans l'axe de la fibre ont donné des modules variant entre 120 et 138 GPa suivant les auteurs (Nishino et *al.*, 1995 ; Matsuo et *al.*, 1990). Ces valeurs font de la cellulose cristalline l'un des polymères à module d'élasticité le plus élevé. Les valeurs de module obtenues par modélisation moléculaire sont fortement influencées par le nombre de liaisons hydrogène considéré dans le modèle. Tashiro et

Kobayashi (1991) trouve un module variant de 70 GPa pour des modèles ne prenant pas en compte les liaisons hydrogènes à 163 GPa pour des modèles avec liaison hydrogène.

Les essais mécaniques classiques sur les fibres donnent des modules bien plus faibles mesurés entre 10 et 80 GPa suivant l'origine de la fibre. La différence vient du fait que les fibres ne sont pas parfaitement orientées suivant la direction de sollicitation dans l'échantillon et qu'elles présentent des parties amorphes. Un des aspects importants des fibres est leur grand degré de variabilité tant du point de vue des propriétés que du point de vue morphologique. Cette variabilité existe entre les origines botaniques (tableau I-7) mais entre les espèces provenant d'une même origine (tableau I-8). Par exemple, la porosité de la fibre (principalement son lumen) est un bon exemple de dispersion. La fibre de palmier a une porosité de 10% alors que le coton peut atteindre une valeur de porosité supérieure à 90%. Le tableau I-7 permet également une comparaison avec les propriétés des principales fibres traditionnellement utilisées comme renfort.

Tableau I-7 : Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales (selon Bledzki et Gassan, 1999).

Fibre	Densité (g/cm ³)	Elongation (%)	Résistance en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Références
Coton	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6	(Bisanda, Ansell, 1992 ; Sridhar, Basavarajappa, 1982; Zeronian, 1991)
Jute	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5	(Bisanda, Ansell, 1992 ; Shan, Lakkard, 1981; Sridhar, Basavarajappa, 1982; Roe, Ansell, 1985)
Lin	1,5	2,7-3,2	345-2000	27,6 - 80	(Sridhar, Basavarajappa, 1982)
Chanvre	-	1,6	690	-	(Ugbolue, 1990)
Ramie	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128	(Sridhar, Basavarajappa, 1982; Zeronian, 1991)
Sisal	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0	(Bisanda, Ansell, 1992 ; Sridhar, Basavarajappa, 1982; Khazanchi et al., 1990)
Coco	1,2	30,0	175	4,0-6,0	(Bisanda, Ansell, 1992 ; Khazanchi et al., 1990)
Viscose	-	11,4	593 -1000	11-40	(Zeronian, 1991)
Pâte de bois	1,5	-	1000	40,0	(Michell, Willis, 1978)
Verre E	2,5	2,5	2000-3500	70	(Saechtling, 1987)
Verre S	2,5	2,8	4570	86	(Saechtling, 1987 ; Bisanda et Ansell, 1992)
Aramide (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0	(Saechtling, 1987)
Carbone (standard)	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0	(Saechtling, 1987)

Tableau 1-8 : Propriétés de différentes essences (Jodin, 1994)

Essences	Longueur de fibre (mm)	% de fibres (de soutien)	Densité moyenne (à 12% H)	Module d'élasticité longitudinal (GPa)	Taux de lignine (%)
Pin maritime	2,7	--	0,550	11,3	--
Épicéa commun	3,2	95	0,450	11,3	24
Pin sylvestre	3,0	93	0,525	11,9	27
Bouleau	1,1	65	0,660	14,6	24
Hêtre	1,1	37	0,720	13,7	17

Malgré les avancées importantes de ces dernières années, les composites à fibres naturelles sont encore peu utilisés au niveau industriel, notamment en raison de l'hétérogénéité des propriétés des fibres végétales. Il est difficile d'avoir des propriétés constantes entre les différents approvisionnements. L'utilisation de fibres obtenues par le procédé viscosse permet de résoudre en partie ce problème. D'autre part, ces fibres présentent des propriétés mécaniques intéressantes (Ganster et Fink, 2006).

I. 4. 2. Les propriétés thermiques des renforts cellulósiques

En comparaison des autres fibres utilisées comme renfort, les fibres végétales présentent des propriétés thermiques plus faibles. La plupart des fibres naturelles perdent de leur rigidité dès 160°C et aux alentours de 200°C, la lignine se dégrade et une diminution du degré de polymérisation de la cellulose (d'autant plus importante que les temps de chauffage ou les températures sont élevés), est observée.

A noter que l'augmentation du degré de cristallinité permet de ralentir la dégradation et que pour la cellulose cristalline, aucun fluage n'est observé jusqu'à 250°C. La destruction de l'ordre cristallin n'apparaît qu'au dessus de 320°C par rupture des liaisons (Kim et *al.*, 2001).

Ces propriétés thermiques limitent les températures de mise en œuvre possibles ce qui empêche leur utilisation en tant que renforts de polymères nécessitant des températures de mise en œuvre supérieures à 250°C (polyamides, polyesters, polycarbonates ...).

I. 4. 3. Conclusion

Le caractère biodégradable, renouvelable et le recyclage aisé des fibres végétales sont les plus grands atouts de ces renforts. Elles sont abondantes et à coût relativement modéré.

Il existe une grande variété de renforts possibles à l'échelle mondiale dont certains

ont des propriétés mécaniques qui peuvent atteindre celles des fibres de verre tout en conservant une densité plus faible. Elles présentent également l'intérêt de pouvoir se travailler avec les technologies du textile (tissage). De plus, elles ne sont pas abrasives ce qui assure une durée de vie plus longue des outillages même pour des taux de charges élevés. Elles sont d'autre part beaucoup moins fragiles que les fibres de verre ou de carbone (Rowell et *al.*, 1997) et possèdent des propriétés d'isolation thermique, électrique et acoustique remarquables (Joseph et *al.*, 2000). Finalement, la grande connaissance acquise ce dernier siècle sur les modifications chimiques de la cellulose est également un atout.

Les fibres végétales présentent cependant plusieurs verrous techniques majeurs qui limitent leur utilisation massive dans les matériaux composites. Tout d'abord, elles ne sont pas fabriquées par un processus industriel traditionnel et le manque de reproductibilité quant à leurs propriétés est un frein important à leur diffusion. Elles présentent une grande affinité avec l'eau et une perte drastique de leurs propriétés mécaniques est observée en présence d'eau (reprise jusqu'à 8 ou 10 % d'humidité selon les fibres). Elles sont difficiles à disperser dans des polymères apolaires et présentent souvent des problèmes de compatibilité à l'interface. De plus, la dégradation thermique de ces fibres est un facteur limitant des procédés de mise en œuvre des composites (Young, 1997).

I. 5. Les matériaux composites à base de fibres végétales

I. 5. 1. Généralités

Les matériaux composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Les propriétés mécaniques d'un composite dépendent non seulement des propriétés intrinsèques de chacune des deux phases (et de leurs proportions respectives) mais également de la qualité de l'adhésion entre celles-ci et de la dispersion des renforts dans la matrice (Saheb et *al.*, 1999). Il est souvent difficile d'identifier l'effet relatif de chacun de ces facteurs sur les propriétés mécaniques des composites.

Beaucoup de revues ont été publiées ces dernières années traitant de l'utilisation de fibres de cellulose en tant qu'élément de renfort de matériaux polymères (Eichhorn et *al.*, 2001 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; Lu et *al.*, 2000 ; Gauthier et *al.*, 1998) et de nanocharges d'origine végétale : nanocristaux et microfibrilles de cellulose (Samir et *al.*, 2004 ; Souza Lima et Borsali, 2004).

Nous allons par la suite présenter des travaux illustrant les différents facteurs influençant les propriétés mécaniques dans le cadre des composites à fibres végétales essentiellement la morphologie des particules, leur dispersion, la qualité de l'interface...

Les aspects les plus importants de la morphologie du renfort sont probablement son facteur de forme et sa taille car ces deux paramètres définissent la surface interfaciale entre les renforts et le polymère. Une augmentation de cette interface favorise le transfert de contraintes entre la charge et la matrice et donc une amélioration des propriétés mécaniques.

L'ampleur de cette interface est également déterminée par la qualité de dispersion du renfort dans la matrice. Ce dernier paramètre est particulièrement délicat pour les fibres d'origine végétale car elles présentent de part leurs nombreuses liaisons hydrogènes, une forte tendance à l'agrégation qui se traduit par des zones de faiblesse mécanique.

L'état de dispersion est également gouverné par la morphologie des fibres. Des fibres longues seront plus difficiles à disperser que des fibres courtes. En revanche, des fibres de longueurs trop faibles impliquent une surface de contact entre les fibres et la matrice trop réduite pour assurer un bon transfert des contraintes (Gatenholm, 1997).

Finalement, le paramètre prédominant en terme de propriétés mécaniques est probablement l'interaction renfort/matrice. De bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon efficace de la matrice aux fibres (George et al., 2000) et obtenir ainsi des composites avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance, rigidité...).

Ce dernier point est particulièrement délicat pour les renforts d'origine végétale car ils présentent une polarité élevée ce qui les rend peu compatibles avec la plupart des polymères utilisés traditionnellement qui présentent le plus souvent un caractère apolaire. Des modifications chimiques ou physiques sur ces renforts sont donc souvent requises pour obtenir des composites de qualité. Ce sera l'objet du paragraphe suivant.

I. 5. 2. Les modifications des interactions à l'interface

Pour pallier au manque d'adhésion à l'interface entre les constituants, des modifications peuvent se faire soit au niveau de la fibre, soit au niveau du polymère lui-même (Westerlind et Berg, 1988 ; Belgacem et al., 1994). Le choix du type de modification (et le cas échéant de l'agent de modification) doit prendre en compte à la fois les caractéristiques des fibres mais également les propriétés finales recherchées.

Les tableaux en annexe I regroupe différentes publications traitant du renfort de polymères synthétiques par des fibres d'origine végétale. Le classement se fait tout d'abord

par polymère, puis en fonction du procédé et de la nature des fibres employées. Un bref aperçu des préoccupations des auteurs y est associé.

Les méthodes de modification des fibres peuvent être classées suivant leurs natures : physique ou chimique (Bledzki et Gassan, 1999).

1. 5. 2. 1. Les procédés physiques

Nous ne détaillerons pas ici les procédés physiques qui permettent de jouer sur la structure de la surface de la fibre mais les mentionnerons simplement. Le lecteur intéressé pourra se rapporter aux publications citées en référence pour chacun des procédés. Ces derniers peuvent être subdivisés en trois sous-catégories :

- ✓ Les méthodes qui ne changent pas la composition chimique des fibres comme l'étirage (Zeronian et *al.*, 1990), le calandrage (Semsarzadeh et *al.*, 1984 ; Semsarzadeh, 1986), le traitement thermique (Ray et *al.*, 1976 ; Zeronian et *al.*, 1990),
- ✓ Les méthodes qui modifient l'énergie de surface des fibres comme les traitements corona (Belgacem et *al.*, 1994) et les traitements par plasma froid. Il y a activation de la surface des fibres par oxydation : création de radicaux, formation d'aldéhydes. Les méthodes par décharge électrique sont particulièrement efficaces pour les composites avec des matrices de type polystyrène, polypropylène, polyéthylène (Goa et Zeng, 1993; Bledzki et *al.*, 1996).
- ✓ L'utilisation d'adjuvants est une des méthodes les plus utilisées pour modifier la tension de surface de la cellulose et ainsi améliorer la compatibilité avec des polymères. Les agents tensioactifs sont couramment utilisés comme adjuvants. Ils présentent une tête polaire et une longue chaîne aliphatique (supérieure à 6 carbones) et permettent ainsi de créer un lien entre une matrice apolaire et des fibres végétales hydrophiles. L'intérêt principal de l'utilisation d'un tensioactif est de favoriser la dispersion des fibres dans les polymères. L'ajout d'agents de dispersion comme l'acide stéarique, la paraffine ou l'huile d'origine minérale assure une distribution plus homogène des fibres végétales dans du polypropylène (Raj et *al.*, 1989). Ces ajouts permettent une diminution de la contrainte de cisaillement à l'interface (Woodhams et *al.*, 1984). Cependant, l'utilisation d'un agent de dispersion peut modifier la morphologie du polymère à l'interface polymère/fibre et également au cœur du polymère. La quantité nécessaire de surfactant doit être définie de façon précise pour optimiser au mieux les propriétés mécaniques (Fekete et *al.*, 1990). D'une manière générale, il est possible d'améliorer la résistance aux chocs et

l'élongation à la rupture grâce à des quantités d'additifs de l'ordre de 10%. En revanche, le module d'élasticité baisse dans de nombreux cas et la résistance à la rupture est généralement fortement diminuée par la présence d'un additif (Dalvåg et *al.*, 1985).

- ✓ Une autre voie consiste à imprégner les fibres de cellulose avec des polymères compatibles avec la matrice. Des solutions (Felix et Gatenholm, 1991) ou dispersions de polymères de faibles viscosités sont alors utilisées. A titre d'exemple, l'imprégnation de fibres de cellulose par des dispersions de polychlorure de vinyle plastifié avec du benzyl phtalate permet une excellente distribution dans une matrice polystyrène (Gatenholm et *al.*, 1993).

- ✓ Les traitements alcalins des fibres végétales, en particulier la mercerisation du coton, ont fait l'objet de nombreuses études portant sur leurs propriétés mécaniques. Les traitements alcalins vont favoriser la perte des hémicelluloses et de la lignine présentes sur les fibres. Deux phénomènes antagonistes apparaissent alors : d'une part, une amélioration de la capacité des microfibrilles à s'orienter suivant la direction de la déformation ce qui engendre une amélioration des propriétés mécaniques et d'autre part une diminution de la cohésion entre les microfibrilles ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité du transfert de contrainte. Le deuxième phénomène est souvent de moindre intensité.

I. 5. 2. 2. Les procédés chimiques

Les modifications chimiques des fibres peuvent également être classées en différentes catégories. La simple prise en compte de la liaison chimique établie n'est pas suffisante pour caractériser l'interface ; des concepts comme la mouillabilité, l'énergie de surface, les effets acide-base doivent également être considérés. Dans la mesure où c'est dans cette voie que notre travail s'inscrit, les différentes approches abordées dans la littérature vont être détaillées ci-après.

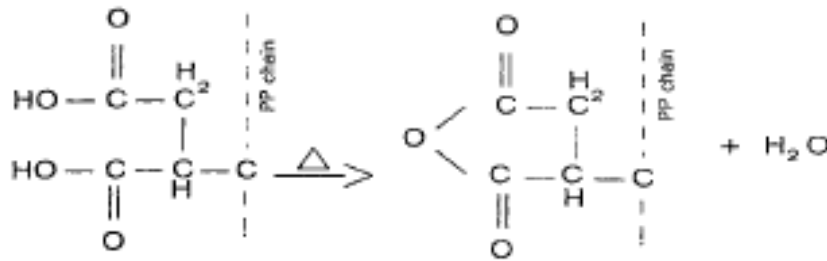
I. 5. 2. 2. 1. Le greffage de copolymères

Parmi les méthodes développées pour améliorer les propriétés mécaniques, une première approche est la méthode de copolymérisation. La réaction est amorcée par la formation de radicaux à la surface de la cellulose par des rayonnements de haute énergie, des peroxydes, des agents d'oxydation/réduction... Cette cellulose possédant des radicaux est ensuite mise en présence de monomères compatibles ou de même nature que le

polymère de la matrice, comme par exemple l'acrylonitrile (Safonov, 1991), du méthyle méthacrylate (Ghosh *et al.*, 1989), du polystyrène (Maldas *et al.*, 1989).

Une seconde approche est le traitement des fibres de cellulose avec un copolymère déjà synthétisé comme le polypropylène-anhydride maléique (MAPP). Ce dernier permet la formation de liaisons covalentes à l'interface (Rowell, 1998). Le mécanisme de réaction peut être divisé en deux étapes représentées sur la figure I-22 :

- activation du copolymère par chauffage à 170°C avant incorporation des fibres



- estérification de la cellulose

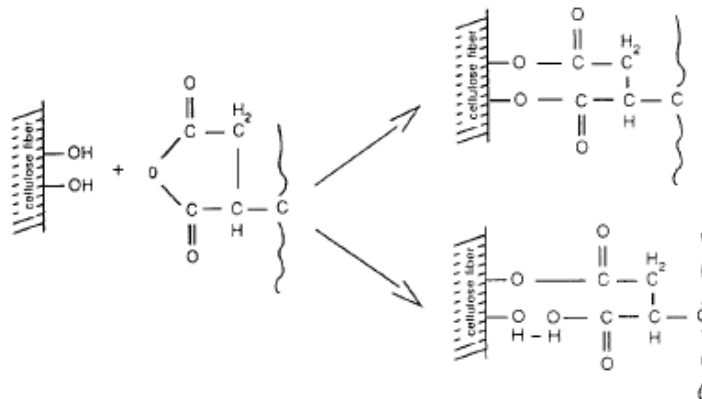


Figure I- 22: Principe de la copolymérisation des fibres de cellulose avec du polypropylène maléisé (Bledzki et Gassan, 1999)

Après ce traitement, les fibres entourées d'une couche de polypropylène ont une énergie de surface très proche de celle du polypropylène homopolymère ce qui confère de bonnes propriétés d'adhésion à l'interface. La présence d'enchevêtrements entre les chaînes de MAPP et de PP homopolymère permet également une amélioration des propriétés mécaniques (Trejo-O'reilly *et al.*, 1997). Outre l'amélioration de la résistance à la limite élastique, des améliorations en termes d'élongation et de résistance aux chocs sont également attendues avec l'utilisation de MAPP (Krzysik et Youngquist, 1991). Cependant comme les MAPP utilisés présentent souvent des faibles masses moléculaires,

l'incorporation d'une quantité excessive de MAPP dans le composite conduira à une chute des propriétés (Costa et *al.*, 2001).

Des composites à base de fibres de cellulose hautement cristallines et d'un mélange PP-MAPP ont été étudiés pour des taux de charges variant entre 0 et 60% (Qiu et *al.*, 2003). La contrainte à la rupture et le module d'Young des composites contenant du MAPP augmentent avec la teneur en cellulose en opposition aux comportements observés pour les composites à matrice uniquement PP lors d'une augmentation du taux de cellulose. Les fibres de cellulose jouent le rôle de nucléant pour la cristallisation du PP, effet renforcé par l'ajout de MAPP. Cela se traduit par une augmentation de la température de cristallisation du polymère.

Le gain envisageable en terme de propriétés mécaniques par l'utilisation de polymère maléisé dépend fortement du système composite impliqué et de la nature même du polymère maléisé.

Lai et *al.* (2003) ont réalisé une étude comparative sur différentes résines polyoléfiniques maléisées employées dans des composites PE/farine de bois fabriqués par extrusion. Chacun des polyoléfiniques maléisés testés améliore les propriétés mécaniques finales du composite. Il n'est pas surprenant de noter que la meilleure adhésion à l'interface est obtenue avec les polyéthylènes maléisés (résultats MEB, DMTA) car c'est celui qui présente la structure chimique la plus proche de celle de la matrice. L'agent de couplage MAPP est celui qui est le moins compatible avec l'homopolymère PE : il n'apporte guère d'améliorations si ce n'est un plus grand module d'élasticité, le squelette du PP étant plus rigide que celui du PE. Cette étude confirme que le choix de l'agent de couplage doit être fait en fonction de la matrice et de l'application visée pour le matériau composite.

Koaska et *al.* (2007) ont étudié l'influence du traitement à l'anhydride maléique sur des PEbd renforcés avec différents types de fibres : des fibres courtes de cellulose, des acetates de cellulose (AC), des acétates propionates de cellulose (CAP) et des acetates butyrates de cellulose (CAB). La teneur en renfort de ces composites est de 20% en poids. Les composites préparés à partir des deux matrices PE ont des modules d'Young du même ordre de grandeurs. En revanche, les contraintes et allongements à la rupture mesurés sont bien supérieurs pour les composites à matrice maléisée. A titre d'exemple, le composite à renforts CAB présente un allongement à la rupture de 900% si la matrice est maléisée, contre 200% pour une matrice PE classique. Là encore, une amélioration de la compatibilité à l'interface est amenée par l'utilisation du PE maléisé.

L'interface peut également être caractérisée par des observations MEB. Gassan et Bledzki (1997) et Felix et Gatenholm (1991) ont montré une meilleure mouillabilité des fibres de cellulose traitées avec du MAPP en solution (0,1% w/w) par rapport à des fibres non traitées.

I. 5. 2. 2. 2. Le greffage de petites molécules

Parallèlement aux nombreuses études visant à l'amélioration des propriétés mécaniques par le greffage de polymères, d'autres méthodes impliquant la formation de liaisons covalentes de petites molécules ont été testées :

- ✓ Le traitement avec des composés contenant des groupements méthanol permet la formation de liaisons covalentes stables avec les fibres de cellulose. Ces composés sont bien connus dans l'industrie textile. Le traitement de fibres de cellulose avec du diméthylomélamine avant la réalisation de composites cellulose-polyester insaturés permet une diminution de la sensibilité à l'eau du matériau et améliore ainsi ses propriétés en milieu humide (Hua et *al.*, 1987).
- ✓ Les propriétés mécaniques des composites à base de PVC ou de PS renforcés avec des fibres de bois peuvent être améliorées par traitement à l'isocyanate soit des fibres de cellulose soit de la matrice elle-même (Maldas et *al.*, 1989).
- ✓ Des dérivés de la triazine sont également greffés de façon covalente sur les fibres de cellulose, permettant une amélioration de leurs propriétés hydrophobes et de l'adhérence à l'interface par réticulation avec la matrice (Zadorecki et Rönnhult, 1986 ; Zadorecki et Flodin, 1986).
- ✓ Les organosilanes sont les principaux agents de couplage utilisés pour l'élaboration de matériaux composites à base de fibres de verre. Ils ont également été étudiés pour les fibres d'origine végétale. Les agents de couplage de type silane possèdent une fonction organique R capable de copolymériser ou de former un réseau interpénétrant avec la matrice et un groupe alkoxy capable de réagir avec les groupements hydroxydes situés à la surface des fibres. Selon Mieck et *al.* (1995), l'application d'un tel agent de couplage ne permet pas la formation de liaisons covalentes avec une matrice PP. Cependant, son utilisation améliore l'affinité des fibres avec la matrice. Le couplage d'agents silanes avec d'autres matrice a été montré dans d'autres études (Colom et *al.*, 2003 ; Panaitescu et *al.*, 2007).
- ✓ Une autre méthode ayant pour but l'amélioration de la compatibilité entre des fibres de cellulose et une matrice apolaire est l'estérification ou l'éthérification des groupements hydroxydes de la cellulose. Les études portant sur les procédés de synthèse de ces esters ou éthers de cellulose ainsi que sur leurs propriétés mécaniques sont nombreuses (cf paragraphe I.2.5.8.). En revanche, la littérature

concernant l'utilisation d'esters de cellulose comme renfort de matériaux thermoplastiques est moins riche.

Zafeiropoulos et *al.* (2002) ont étudié l'évolution de la résistance mécanique de fibres de lin soumises à une acétylation et à un traitement par des acides stéariques. Une diminution des propriétés mécaniques des fibres est observée pour des degrés élevés d'acétylation. Pour des temps de réaction relativement courts, les propriétés mécaniques des fibres ne sont pas affectées par le traitement à l'acide stéarique. En revanche, un affaiblissement des fibres est observé pour des temps de réaction longs. L'étude des propriétés mécaniques d'un composite à base de fibres de lin estérifiées dans un PP isotactique a montré une très légère amélioration de l'interface dans le cas de l'acétylation. Le traitement à l'acide stéarique permet une amélioration si les temps de traitement sont faibles (soit 12h). Pour des temps de traitement de 90h, une forte dégradation de l'interface est observée.

Joly et *al.* (2004) ont estérifié de la cellulose microcristalline dans un système avec un chlorure d'undécenoyl (C11 possédant une double liaison en bout de chaîne) sous action de micro-ondes. La cellulose estérifiée à des DS variant entre 1,4 et 2 a ensuite été réticulée par métathèse d'oléfine. Le taux de réticulation influence fortement les propriétés mécaniques finales du matériau composite. A titre d'exemple, pour un ester de degré de substitution égal à 2,2, le module d'Young passe de 43 MPa pour un système non réticulé à 76 MPa pour un taux de réticulation de 50%, la contrainte à la rupture évolue de 15 à 31 MPa dans les mêmes conditions. L'allongement à la rupture passe de 480 à 280% ce qui reste acceptable.

Jandura et *al.* (2001) ont étudié des composites à base de PEbd avec des fibres de cellulose issues de pâte de bois. Ces substrats cellulosiques ont été estérifiés avec différents degrés de substitution par des acides gras à longues chaînes saturés ou non. L'utilisation du peroxyde dicumyle en tant qu'amorceur de la réticulation du PEbd a également été étudiée. Pour les composites à base d'ester de cellulose, l'utilisation de cet amorceur permet de conserver une résistance à la rupture et une résistance aux chocs pour des teneurs en ester insaturés de cellulose élevées et de forts degrés de substitution, en comparaison avec les composites contenant des fibres de cellulose non traité. De la même façon, une diminution importante de la résistance en traction est observée pour des composites à bases d'ester saturé de cellulose.

I. 5. 2. 2. 3. Etudes comparatives entre les différentes méthodes

- ✓ Les récents travaux de Colom et *al.* (2003) montrent au travers d'analyses FTIR et MEB que pour un composite PEhd/fibres lignocellulosiques, un agent comme le silane est plus efficace que du MAPP. Selon les auteurs, la présence prédominante de liaisons chimiques covalentes à l'interface avec le silane explique ces résultats. La tendance aurait probablement été différente avec une matrice PP.
- ✓ Des études (Raj et Kokta, 1991 ; Kotka et *al.*, 1983 ; Raj et *al.*, 1990) ont porté sur la comparaison de l'efficacité d'un agent de couplage de type silane et de type isocyanate (le PMPPIC : polyméthylène polyphényl isocyanate) sur des composites de PP chargés avec des fibres de bois. Les agents de couplage de la famille des silanes n'amènent pas de gain au niveau des propriétés mécaniques alors que le traitement avec 1% de PMPPIC s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la rupture et de la rigidité du matériau.
- ✓ Panaitescu et *al.* (2007) ont étudié l'influence de la nature du renfort cellulosique dans des composites à base de PP. De la cellulose microcristalline et des microfibrilles issues de pâte de bois ont ainsi été testées en présence d'un agent visant à l'amélioration de la compatibilité : soit du MAPP, soit un silane. Les variations importantes des températures de cristallisation et de fusion du PP quel que soit la nature du substrat cellulosique sont le signe d'une bonne compatibilité. Cette dernière a été confirmée par des mesures mécaniques. En revanche, le silane s'est avéré efficace uniquement sur les microfibrilles. Des études FTIR ont montré que dans le cas de la cellulose microcristalline, la quantité de silane greffée était très faible ce qui pourrait expliquer que les propriétés mécaniques ne soient pas améliorées pour ce substrat. Cette observation pourrait également expliquer le fait que Raj et *al.* (1983) n'observent pas d'amélioration des propriétés mécaniques pour un système PP/fibres de bois traitées avec des silanes.
- ✓ Une étude comparative a été menée par Glasser et *al.* (1999) sur les propriétés de composites à base de CAB renforcés avec des fibres de bois exposées, des fibres de bois purifiées par traitement alcalins et des fibres de bois acétylées. Il a été montré d'autre part que l'acétylation permettait une amélioration notable des propriétés à l'interface. Alors que les modules restent inchangés et que la contrainte à la rupture diminue avec une augmentation de la teneur en fibres non acétylés, une augmentation du module et de la contrainte à la rupture est observée avec la teneur

en fibres acétylés. La bonne compatibilité ainsi que la bonne dispersion ont pu être confirmées par des observations MEB.

Un récapitulatif du pourcentage d'amélioration de différentes caractéristiques mécaniques en fonction des systèmes composites / agent de couplage est présenté dans le tableau I-9.

Tableau I-9 : Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques de plastiques renforcés de fibres naturelles (selon Gassan et Bledzki, 1997).

Fibre / matrice	Agent de couplage	Augmentation des propriétés (%)			
		Résistance en traction	Module d'Young	Résistance à la compression	Choc mécanique
Thermodurcissables					
Jute / EP	Acide acrylique	Constante	-	-	100
Jute / EP et UP	Polyol polyesteramide	10	10	-	-
Sisal / EP	Silane	25	-	30	-
Cellulose / UP	Dimethanolmelanine	Constante	-	-	100
Thermoplastiques					
Cellulose / PS	Isocyanate	30	Constante	-	50
Cellulose / PP	Acide stéarique	30	15	-	50
	Anhydride maléique-PP-copolymère	100	Constante	-	-
	Silane	Constante	50	-	-
Lin / PP	Anhydride maléique	50	100	-	-

I. 5. 3. Les phénomènes de transcristallinité

La transcristallisation se définit comme le développement de germe de cristallisation dans une direction perpendiculaire à la surface des fibres. Les facteurs pouvant influencer la nucléation sont divers : température plus basse à la surface de la fibre, composition chimique, morphologie cristalline, rugosité, fibrillation. Ce phénomène est également extrêmement dépendant des conditions de cristallisation : température et temps de maintien à l'état fondu, température de cristallisation isotherme, vitesse de refroidissement. Le phénomène de transcristallisation n'apparaît pas pour tous les types de renforts et de matrice. De façon générale, il semblerait que la cellulose I favorise la transcristallisation, contrairement à ce qui est observé avec la cellulose II. L'agent de couplage joue également un rôle sur les phénomènes de transcristallinité. Par exemple, Zafeiropoulos et *al.*(2002) ont montré les fibres de lin favorisent les phénomènes de transcristallinité dans des matrices comme le PP isotactique (iPP), le PEhd et le MAPP alors que des fibres de lin traitées avec de l'acide stéarique génèrent ces phénomènes uniquement avec le iPP. Ces mêmes auteurs ont montré que la maille cristalline dans les domaines transcristallins était la même que celle au cœur du polymère.

L'effet de la transcristallinité à l'interface a été étudié par des tests de multiframegmentation (Zafeiropoulos et *al.*, 2001). L'importance de la transcristallinité est dans ce cas là corrélée à une diminution de la longueur critique des fibres, témoin d'une amélioration significative de la qualité de l'interface.

L'importance de l'état de surface des whiskers de cellulose dans le processus de cristallisation du polypropylène isotactique a été montrée par Bonini (2000). Alors que des whiskers non traités ne génèrent pas de différence sur la nucléation et la croissance de la phase cristalline du PP par rapport à un PP non chargé, une forte augmentation du taux de nucléation est observée pour des whiskers avec un tensio-actif. Avec des whiskers greffés avec du MAPP, le nombre de germes est 3 fois plus important que dans le cas d'un PP non chargé.

I. 6. Cellulose et nanocomposites

Dans le monde des composites, une alternative intéressante à l'utilisation de fibres est le renfort des polymères avec des nanocharges. Ces nanocomposites sont définis comme des matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Au cours des vingt dernières années, des matériaux composites renforcés par des nanocharges ont conduit à des améliorations remarquables de propriétés par rapport à celles des matériaux composites présentant des charges micrométriques (Novak, 1993; Mark, 1996).

Lorsque la dispersion de la charge est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes affecte considérablement le comportement du nanocomposite. Des améliorations des propriétés mécaniques de traction et des propriétés de barrière ont été rapportées ainsi que des diminutions d'absorption de solvant et des améliorations de stabilité thermique et de tenue au feu (Okada et Usuki, 1995; Giannelis, 1996). Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de la dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observé avec l'augmentation du facteur de forme des particules (Flandin et *al.*, 2000). A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v).

Suivant les applications du futur matériau composite, différentes nanocharges sont envisageables comme la silice, les argiles exfoliées (Montmorillonite...), les nanotubes de

carbonés, les nano-objets cellulosiques. Ce sont ces derniers qui nous intéressent ici et ils feront l'objet du paragraphe suivant.

Depuis plusieurs années, le CERMAV s'intéresse à la mise en œuvre de nano-objets cellulosiques (microfibrilles, monocristaux, etc) élaborés à partir d'animaux marins tel que les tuniciers, ou à partir d'espèces végétales (betterave, coton, pâte à papier, etc). Les microfibrilles de cellulose sont des objets dont la largeur peut varier de 2 à 3 nm dans les parois des cellules végétales, à 30 nm chez certaines algues et la longueur est de plusieurs micromètres. Les whiskers ou monocristaux sont obtenus par hydrolyse acide des microfibrilles. Ils présentent des sections très proches de ces dernières mais une longueur plus faible.

Les monocristaux de cellulose de tuniciers ont largement été étudiés comme renfort car ils constituent des objets modèles de type fibres droites avec un facteur de forme élevé (de l'ordre de 100) et une section latérale de dimension nanométrique (environ 15 nm de largeur). Comme nous l'avons décrit précédemment, les nanorenforts à haut facteur de forme présentent de nombreux intérêts ; ils offrent une surface de contact importante avec la matrice pour de faibles fractions volumiques et seront donc d'autant plus efficaces pour le renforcement mécanique. Les whiskers ont un pouvoir renforçant exceptionnel et, lorsque le procédé de mise en œuvre le permet, forment un réseau rigide (lié par des liaisons hydrogène) particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice. De par leur facteur forme particulièrement élevé et leur structure semi-cristalline, ils possèdent de bonnes propriétés de flexibilité. Cependant, peu d'études portant sur des matériaux nanocomposites constitués d'une matrice polymère dans laquelle est dispersée de la cellulose à l'état microfibrillaire ont été rapportées. La plus grande partie des travaux portant sur les composites à renfort cellulosique utilise des fibres de cellulose de taille micro- voire millimétrique (paragraphe I.5.). Ces fibres naturelles présentent plusieurs inconvénients par rapport à la cellulose microfibrillaire. Elles possèdent en particulier des défauts structuraux qui vont éloigner d'autant plus leur module intrinsèque de celui du cristal de cellulose.

Les microcristaux de cellulose, ont essentiellement été utilisés comme renfort dans différentes matrices polymères en suspension aqueuse, mettant en évidence des réseaux percolants de whiskers liés entre eux par des liaisons hydrogène (Favier et *al.*, 1995; Favier et *al.*, 1995; Favier et *al.*, 1997; Dufresne et *al.*, 1999; Dubief et *al.*, 1999; Dufresne, 2000; Angles et Dufresne, 2001; Azizi et *al.*, 2004). A cause de leur hydrophilie, il a jusqu'à présent été impossible d'obtenir de bonnes dispersions de whiskers dans des matrices polymères apolaires. Pour atteindre cet objectif, les propriétés de surface des whiskers doivent

obligatoirement être modifiées. Une possibilité pour cela est de réaliser un greffage chimique à leur surface (Goussé et *al.*, 2002) mais ce type de chimie reste difficile sur des particules anisométriques. La modification des microfibrilles est également possible par acétylation (Cavaillé et *al.*, 1997). Un brevet CNRS de 2000 établit comment obtenir des dispersions stables de microfibrilles et microcristaux de cellulose dans des solvant organiques apolaires (Heux et Bonini, 2000 ; Heux et *al.*, 2000). La technique est facile à réaliser et à reproduire. La préparation de ces suspensions donne accès à des études dont la réalisation était impossible jusqu'alors, telles que la dispersion homogène des microfibrilles et microcristaux de cellulose dans les matrices polymères hydrophobes.

D'ores et déjà, des nanocomposites préparés par voie solvant de polypropylène atactique et isotactique renforcés par des microcristaux de cellulose modifiés par un tensioactif ont montré des améliorations remarquables en terme de propriétés mécaniques, dans le domaine linéaire et non linéaire (Ljungberg et *al.*, 2005; Ljungberg et *al.*, 2006).

Chapitre II

Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

II. 1. Matériaux

II. 1. 1. Les sources de cellulose

II. 1. 1. 1. Le papier

Le papier utilisé dans le cadre de ce travail est du papier filtre Whatman n°2 fourni par la société VWR international. Les échantillons ont été reçus sous forme de feuilles de 46x57 cm d'un grammage de 92 g/m².

Les feuilles de papier sont ensuite découpées pour atteindre des dimensions de 10x10 cm et séchées en étuve pendant 24h à 60°C.

II. 1. 1. 2. Les microfibrilles de cellulose

II. 1. 1. 2. 1. L'origine

Les microfibrilles sur lesquelles nous avons travaillé sont issues d'une pâte de bois fournie par la société TEMBEC (type BIOFLOC).

II. 1. 1. 2. 2. Préparation des microfibrilles

La pâte subit divers traitements avant d'être utilisée sous forme de microfibrilles :

- Raffinage : Après avoir été diluée dans de l'eau à une concentration de 25-30% (p/p), la pâte est raffinée au fibrillateur de type « Pick Valley » pendant six heures, en appliquant un poids de 10 kg. Cette étape permet de disperser les paquets de fibres. La suspension après raffinage a une concentration de 2% (p/p) environ.
- Homogénéisation : Environ 1,5 litre de dispersion de cellulose est introduite dans un homogénéisateur Manton Gaulin durant 45 minutes, sous une pression de $5 \cdot 10^7$ Pa (500 kg/cm²). Cette étape permet de déstructurer les fibres de cellulose afin d'obtenir des microfibrilles.
- Lyophilisation : Afin d'obtenir la pâte finale de microfibrilles, environ 300 mL de la dispersion sont introduits dans un ballon de 1 L, refroidis à l'azote liquide, puis placés au lyophilisateur durant 48 heures.

Les suspensions que nous avons utilisées ont toutes été ramenées à une teneur de 1,4 % d'extrait sec avant l'étape de lyophilisation.

II. 1. 1. 2. 3. Caractérisation des microfibrilles

Le traitement par l'acide sulfurique permet d'hydrolyser les constituants polysaccharidiques. Ils sont ensuite réduits puis acétylés. L'analyse par CPG des acétates d'alditols des sucres neutres monomères obtenus après hydrolyse des microfibrilles permet

de déterminer les proportions relatives de chaque sucre par rapport à l'ensemble des sucres neutres. Les microfibrilles présentent la composition en sucres neutres suivante : Glucose : 87%, xylose : 3,6%, mannose : 3,2 % et des traces d'arabinose et de galactose. On a donc un matériau riche en cellulose mais qui n'est jamais de la cellulose pure. La mesure du taux de cendres donne 1,15 % de matières minérales.

II. 1. 1. 3. Le coton

II. 1. 1. 3. 1. L'origine

Les fibres courtes de coton qui ne peuvent être filées sont appelées *linters*. Celles que nous avons utilisées ont été fournies par Rhône-Poulenc Tubize Plastics (Belgique). Le coton, en raison de sa pureté à 98% (Engelhart, 1995), n'a pas subi de purification supplémentaire.

II. 1. 1. 3. 2. Préparation des suspensions de nanocristaux ou whiskers de cellulose de coton

Les microcristaux de cellulose ont été préparés selon un protocole semblable à celui décrit par Revol et *al.* (1992). Il consiste en une première étape d'hydrolyse à l'acide sulfurique suivie de plusieurs étapes de purification. La réaction induit le greffage de groupements SO_3^- à la surface des whiskers. Les forces de répulsion électrostatique qui s'exercent entre ces groupements permettent leur dispersion dans l'eau.

Hydrolyse des linters de coton

840 ml d'une solution de H_2SO_4 à 65 % est versée dans un ballon tricol, placé dans un bain-marie à 45°C. Après stabilisation de la température de la solution, on ajoute 60 g de linters de coton secs. La solution est homogénéisée par agitation mécanique à 260 tr/min pendant 30 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe du blanc à une teinte ivoire au bout d'environ 5 minutes pour évoluer vers une couleur beige en fin d'hydrolyse.

Centrifugation

Après 30 minutes d'hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à 11 200 tr/min (soit 20336 g), afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite redispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11 200 tr/min pendant 15 minutes. Cette étape est répétée trois fois. Les microcristaux constituant le culot final sont dispersés dans de l'eau distillée. La suspension est alors placée dans une membrane à dialyse (Carl Roth GmbH + Co D 76185 Karlsruhe) (préalablement lavée à l'eau chaude à 60°C puis à l'eau distillée à température ambiante) et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit stable (c'est-à-dire sensiblement égale à celle de l'eau distillée

ajoutée). Cette opération dure d'une semaine à 15 jours et il est nécessaire de changer le bain d'eau distillée deux fois par jour.

Individualisation des nanocristaux par ultrasons

Après la dialyse, la suspension est traitée aux ultrasons (Branson Sonic Power Company) par part de 200 ml à 3 % (p/p) environ. Pour éviter la cavitation autour de la sonde, il faut en effet diluer la pâte avant de la soniquer. Les ultrasons entraînant un échauffement rapide de la suspension, la durée de traitement est de 4 min pour chaque part. On obtient finalement une suspension stable de nanocristaux.

Filtration

Afin d'éliminer les plus petits agrégats persistant après la sonication, la suspension est filtrée sous pression à l'aide d'un système de filtration Sartorius sur des membranes en nitrate de cellulose, de diamètre de pores de 8 µm puis 1 µm.

Passage sur résine échangeuse d'ions

Un dernier traitement par ajout de résine échangeuse d'ions (Sigma tmd-8, environ 1 g pour 400 g de suspension) permet d'éliminer les ions résiduels et notamment les dernières traces d'acide sulfurique. Cette résine est préalablement lavée à l'eau millipore pour la débarrasser de toutes les poussières, puis déposée au fond du flacon contenant la suspension à déioniser. Les billes de résine sont ensuite éliminées par filtration sur un fritté n°0 ou n°1 lors de l'utilisation de la suspension.

Lyophilisation

Après traitement de sonication, la suspension de whiskers à 0,4% a été lyophilisée dans les mêmes conditions que pour les microfibrilles (paragraphe II. 1. 1. 2. 2.).

II. 1. 1. 4. Le tunicier

II. 1. 1. 4. 1. L'origine

Les tuniciers sont des animaux marins présents dans toutes les mers du monde. Ils possèdent une épaisse tunique, tissu vivant riche en cellulose, la *tunicine*, secrétée par l'épiderme. Des tuniciers d'une espèce originaire du Japon, *Halocynthia roretzi* (Figure II-1), ont été soumis à différents traitements de purification afin d'en extraire la cellulose.



Figure II-1 : Tuniciers du Japon (*Halocynthia roretzi*) (Source de l'image : www.johnharveyphoto.com/).

II. 1. 1. 4. 2. Préparation de suspension de whiskers de tunicier

Purification :

On laisse environ 1 kg de tuniciers grossièrement découpés et nettoyés à l'eau dans une solution aqueuse de potasse à 5 % (p/v), pendant une nuit à température ambiante. Après lavage à l'eau distillée, les morceaux de parois sont blanchis trois fois, sous agitation et pendant 2 h à 80°C dans un mélange constitué de :

- un litre de solution de chlorite de sodium à 1,7 % (p/v) ;
- une solution tampon d'acétate à pH = 4,5 (27g de soude et 75ml d'acide acétique complétés à un litre avec de l'eau distillée).

Cette étape de purification au chlorite est indispensable si l'on veut éliminer les incrustations organiques des parois. Entre chaque cycle de blanchiment, les fragments sont soigneusement lavés à l'eau distillée. Les morceaux de tuniciers purifiés sont ensuite désintégrés en suspension dans l'eau distillée par 20 passages de 1 minute dans un mixer Waring Blender. On obtient alors une suspension aqueuse flocculante diluée à environ 1% (p/p). Celle-ci est conservée au réfrigérateur, après addition de quelques gouttes de chloroforme pour empêcher les développements bactériens.

Hydrolyse de la tunicine

Les microcristaux de cellulose sont préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique 65 % (p/v). 250 g de mélange à 1 % (p/p) de tunicine obtenue après broyage sont introduits dans un ballon placé dans un bain de glace. On ajoute 250 g d'eau distillée et 500 g d'H₂SO₄ à 95 % au goutte à goutte. Après l'ajout d'acide, on chauffe pendant 40 min au bain-marie à une température de 85°C et sous agitation mécanique constante.

Les étapes de centrifugation, d'individualisation des monocristaux par ultrasons, de passage sur résine échangeuse d'ions et de lyophilisation sont identiques à celles décrites pour le coton (cf paragraphe II.1.1.3.2.).

II. 1. 1. 5. La cellulose bactérienne

II. 1. 1. 5. 1. L'origine

La cellulose bactérienne utilisée lors de ce travail est issue d'un dessert japonais appelé « Nata de coco » (Fujicco Co, Kobe, Japan). La production de Nata de coco se fait par incubation avec *A. xylinum* directement dans du lait de noix de coco.

II. 1. 1. 5. 2. La préparation

La cellulose bactérienne de nata de coco a été préparée suivant la méthode décrite par Boisset et *al.* (1999).

Ces cubes ont été lavés tout d'abord intensivement à l'eau afin de retirer le sirop sucré puis stockés dans une solution de soude à 1% (w/w) pendant une semaine. A cette concentration alcaline, les protéines résiduelles sont solubilisées mais la cellulose n'est pas affectée. Après neutralisation avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, les cubes sont rincés plusieurs fois à l'eau distillée.

Les cubes de cellulose bactérienne ont ensuite été séchés par deux méthodes différentes :

- ✓ La lyophilisation (cf II.1.1.2.2.)
- ✓ Le séchage par la méthode du point critique. Des petits cubes immergés dans l'eau sont progressivement passés à l'éthanol par séjour dans des bains H₂O/EtOH successifs de concentration en alcool dans l'eau croissante, jusqu'à l'éthanol pur. Les échantillons sont stockés pendant 24h dans l'éthanol absolu avec renouvellement du bain d'éthanol toutes les 8h. Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte qui est refroidie à une température inférieure à 16°C. Le solvant est ainsi progressivement échangé par le CO₂ liquide. On effectue une dizaine de vidanges successives puis on laisse l'échantillon pendant 180 minutes dans le CO₂ liquide. On vide le réservoir de moitié avant de commencer à chauffer l'enceinte à 37°C pour atteindre le point critique du CO₂. Après avoir laissé le CO₂ liquide s'échapper lentement, on peut retirer les échantillons séchés qui seront par la suite conservés dans un dessiccateur.

II. 1. 2. Les réactifs, les solvants et les polymères synthétiques

II. 1. 2. 1. Les réactifs et les solvants

Tous les réactifs ont été utilisés sans purification additionnelle :

- Chlorure de palmitoyle (C16) et chlorure de stearoyle (C18) fournis par la société Aldrich Chemical.
- Chlorure de behéboyle (C22) provenant d'Isochem (groupe SNPE).
- Acide palmitique, acide stéarique, acide béhénique provenant de Acros Organics.
- Acide acétique, hydroxyde de potassium (KOH) provenant de SDS Carlo Erba.
- Acide chlorhydrique 36% fourni par R.P. Normapur AR.
- Ether de pétrole (avec une température d'ébullition de 100-140°C), chloroforme extra - dry, fournis par Acros Organics.
- Méthanol, éthanol et acétone fournis par SDS Carlo Erba.

II. 1. 2. 2. Le polyéthylène

Le polyéthylène est un des polymères dits de grande diffusion car il présente un faible coût. Celui utilisé dans notre cas est fourni par la société Aldrich (428078). Il s'agit d'un polyéthylène basse densité (PEbd), ayant une température de fusion de 121 °C (déterminée par DSC).

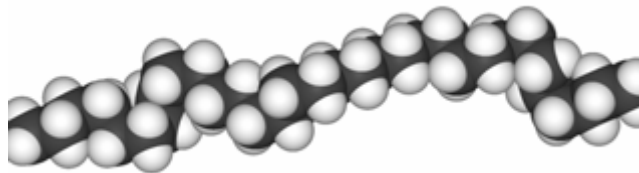


Figure II-2 : représentation d'une molécule de polyéthylène

II. 1. 3. Préparation des films composites microfibrilles de cellulose/PE.

La mise en œuvre de films nanocomposites nécessite dans un premier temps de disperser la charge dans la matrice puis de mettre en forme le matériau composite obtenu.

Le protocole suivi est identique pour tous les échantillons:

- Mises à l'étuve (60°C) des microfibrilles durant une nuit, afin de minimiser leur teneur en eau (principalement pour les microfibrilles non estérifiées qui présentent une teneur en eau élevée (de l'ordre de 5%)).
- Les granulés de polyéthylène sont introduits dans le mélangeur Brabender à une température en consigne de 190°C avec une vitesse de rotation de 68 tours/min. Ils sont

laissés durant 5 minutes afin d'assurer leur fusion préalablement à l'introduction des charges.

- Les microfibrilles sont alors introduites, le mélange est malaxé 15 minutes supplémentaires.
- Le matériau composite obtenu est alors mis sous forme de pastille et placé dans un moule en laiton de forme rectangulaire recouvert d'un film d'aluminium téfloné.
- Le moule est placé dans une presse dont les plateaux sont chauffés à 180°C. Il est laissé ainsi pendant 10 minutes sans appliquer de pression pour permettre la mise en température de la pastille située dans le moule. Puis, une pression de 10,5 MPa est appliquée pendant 10 minutes.
- Le film obtenu, encore enrobé d'aluminium téfloné, est alors trempé dans l'azote liquide. Ce traitement thermique assure une cinétique de refroidissement identique pour l'ensemble de nos échantillons. Ce dernier paramètre est important dans le cas du polyéthylène car son taux de cristallinité est fortement influencé par les vitesses de refroidissement.

II. 2. Matériels

II. 2. 1. Equipements utilisés pour la préparation des substrats cellulotiques

II. 2. 1. 1. Homogénéisateur Manton Gaulin

Les microfibrilles de cellulose qui constituent les parois des cellules végétales sont enchevêtrées. L'homogénéisateur Gaulin (15MR-8TBA), de APV Gaulin Inc., Wilmington, permet de déstructurer les cellules des parois (parenchyme) et d'en extraire les microfibrilles de cellulose grâce à une action mécanique et thermique.

Les homogénéisateurs à haute pression sont principalement utilisés pour atteindre de faibles granulométries à l'intérieur d'une émulsion de deux liquides non miscibles ou d'une dispersion de solides dans une phase liquide. On impose, au moyen d'une pompe à pistons, des pressions élevées au mélange (de 5 à 70 MPa) que l'on détend à travers un espace au cours du passage dans le clapet d'homogénéisation. La haute densité d'énergie dissipée dans ce clapet crée la désagglomération recherchée.

La figure II-3 montre un clapet du type «à bouchon », avec son siège. Le produit brut entre dans la direction axiale du siège, situé au refoulement de la pompe à haute pression. Sa vitesse est de l'ordre de 5 m/s et sa pression serait de 200 bars. Cette pression est le résultat de la combinaison de la pompe et de l'étranglement créé par l'appui du clapet sur son siège. La pompe crée un débit relativement constant et engendre donc une pression variable, suivant l'ouverture de la surface de contact entre siège et clapet.

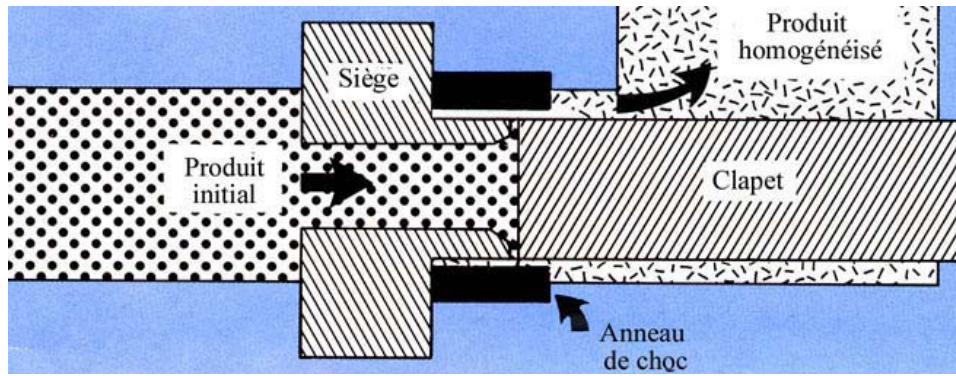


Figure II-3: Schéma de l'homogénéisateur Gaulin

La suspension initiale, de faible viscosité, pénètre en entrée. Le liquide est sous haute pression et s'écoule à faible vitesse. Elle avance ainsi vers un orifice de faible diamètre. On observe alors une augmentation rapide de la vitesse jusqu'à une valeur d'environ 200 m/s qui dépend de la pression de fonctionnement. La cellulose est alors soumise à une action de cisaillement à vitesse élevée. A la sortie de l'orifice, la suspension heurte un anneau d'impact qui provoque sa forte décélération. Elle subit alors une chute de pression d'au moins 200 bars. Le procédé ainsi décrit provoque une défibrillation de la cellulose.

II. 2. 1. 2. Centrifugeuse

Au cours de la préparation des whiskers, les suspensions sont centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse 6K15 de Sigma. Le rotor utilisé possède une accélération maximum de 20 336 g. La centrifugation est réalisée à température ambiante.

II. 2. 1. 3. Sonde à ultrasons

Pour obtenir des suspensions de whiskers dispersées et homogènes, un sonicateur de type Branson Sonifier (Branson Sonic Power Company) est utilisé. Sa puissance est de 550 W et sa fréquence est de 20 Hz. La sonde utilisée a un diamètre de 13 mm.

II. 2. 2. Equipements utilisés pour la préparation des films composites

II. 2. 2. 1. Le malaxeur

Le Brabender est un malaxeur imposant des contraintes de cisaillement. Il est constitué de deux mobiles rotatifs, placés dans une chambre thermostatée par circulation d'huile. Il est possible de varier la vitesse de rotation des cylindres de 15 à 123 tours / min, et

la température de la chambre peut monter jusqu'à 300°C. Il faut néanmoins prendre en compte qu'il existe une différence de température d'environ 20°C entre la consigne et la température réelle dans la chambre (lorsque celle-ci est mesurée directement par une sonde).



Figure II.4 : mélangeur Brabender

II. 2. 2. La presse

La presse utilisée pour la mise en œuvre des matériaux composites est une presse de marque CARVER avec des plateaux réglés en température. Des moules permettant la mise en œuvre de plaques de format 7,5 x 5 cm² avec des épaisseurs de 0,8 mm ont été utilisés.

II. 2. 3. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse rapide, qui du fait de sa grande sensibilité, et de sa capacité à séparer des mélanges complexes permet d'apprécier qualitativement et quantitativement la composition de différents extraits glucidiques.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse (HEWLET PACKARD 5890A) à ionisation de flamme est équipé d'une colonne capillaire macropore en silice fondue de 0,53 mm de diamètre et de 30 m de longueur, imprégnée d'un film Supleco SP2380 et couplée à un intégrateur HEWLET PACKARD 3395. Le gaz vecteur est l'azote. Le volume injecté est de 0,5 µL. La température de la colonne varie de 195°C à 225°C par incréments de 2,5°C / minute avec des paliers de 4 minutes à 195°C et 3 minutes à 225°C.

II. 2. 4. La microscopie optique

La microscopie optique nous a permis de caractériser la dispersion dans les matériaux composites et d'appréhender la cristallinité de nos matériaux en utilisant la lumière polarisée.

Certains milieux ne transmettent que les composantes des trains d'ondes incidents dont le vecteur E vibre parallèlement à une direction déterminée, direction qui sera la direction de polarisation du rayon émergent. De tels milieux sont dits *polariseurs*. Lorsque l'on place un second polariseur, appelé *analyseur*, à la suite du premier, si l'amplitude du champ électrique de la lumière polarisée à la sortie du polariseur est E_0 , l'amplitude à la sortie de l'analyseur sera $E_0 \cos\theta$ (avec θ l'angle entre les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur). L'intensité I à la sortie de l'analyseur, proportionnelle au carré de l'amplitude, est $I = I_0 \cos^2\theta$ où I_0 est l'intensité à la sortie du polariseur. L'intensité est maximum si les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur sont parallèles. Elle est nulle (aucune lumière ne sort de l'analyseur) si $\theta = 90^\circ$, c'est-à-dire si les polariseurs sont croisés (Figure II-5).

Les caractérisations ont été faites sur un microscope Zeiss Axiophot II ; Ce microscope est équipé d'une caméra SIS ColorView 12 CCD.

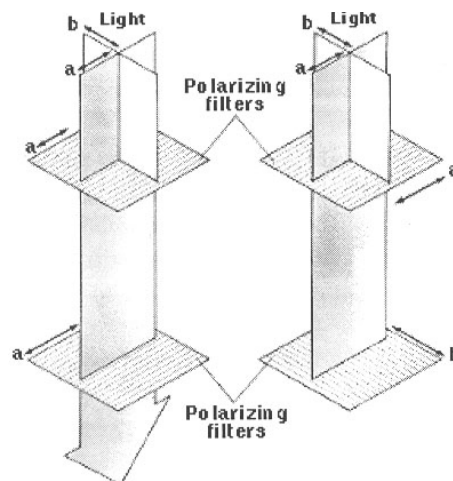


Figure II-5 : Polariseurs en positions parallèles et croisées

II. 2. 5. La microscopie électronique à balayage

II. 2. 5. 1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 5 à 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Les deux principaux types d'électrons réémis par la surface sont:

- les *électrons rétrodiffusés* renvoyés par l'échantillon après des chocs élastiques avec la cible. Leur énergie est à peu près égale à celle des électrons incidents.

- les électrons secondaires, émis après des interactions de la cible avec des électrons incidents ou rétrodiffusés. Ils sont de faible énergie (typiquement 5 à 50 eV). Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté. Les images contiennent des informations sur la topographie de la surface ainsi que ses variations de composition.

II. 2. 5. 2. Préparation des échantillons et appareillage

Les échantillons ont été déposés sur des plots métalliques recouverts d'adhésif. Le matériau étant isolant, les surfaces ont été rendues conductrices par évaporation d'une couche d'or de quelques nm d'épaisseur à l'aide d'un métalliseur JEOL JFC-1100. Les observations ont été réalisées au CERMAV par Danielle Dupeyre et Nicole Montesanti au moyen d'un microscope JEOL JMS-6100 (Figure II-6), équipé d'un détecteur à électrons secondaires. Les images sont acquises sous forme numérique à l'aide du système ADDA II de SIS (Allemagne), piloté par le logiciel AnalySIS.



Figure II-6 : Microscope JEOL JMS-6100

II. 2. 6. La diffraction des rayons X

II. 2. 6. 1. Principe de la diffusion des rayonnements

On enregistre l'intensité diffusée d'un échantillon éclairé par un rayonnement monochromatique en fonction de l'angle de diffusion 2θ défini par les vecteurs de l'onde incidente \vec{k}_0 et de l'onde diffusée \vec{k} (Figure II-7).

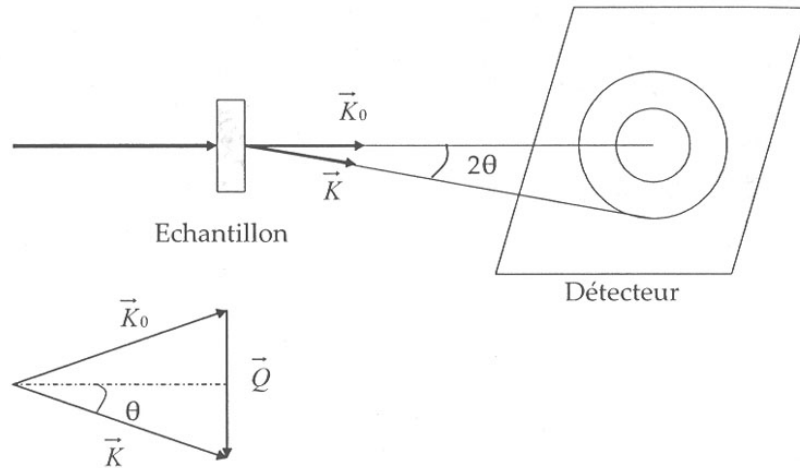


Figure II-7 : Principe d'une expérience de diffusion.

Pour s'affranchir des conditions expérimentales, les courbes de diffusion sont représentées en fonction du vecteur de diffusion $Q = (\vec{k} - \vec{k}_0)$. E_0 étant l'énergie du rayonnement incident et E l'énergie du rayonnement diffusé, l'énergie de transfert a pour expression :

$$\Delta E = E - E_0 = (h^2 / 2m)(k^2 - k_0^2)$$

Avec h , la constante de Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

Lorsque la diffusion est élastique, $\Delta E = 0$ et $k = k_0$. Le vecteur Q peut donc s'écrire :

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

où $\lambda = 2\pi/k_0$ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ l'angle de diffusion.

II. 2. 6. 2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de choix pour élucider la structure cristalline de composés organiques. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d_i entre plans atomiques par la formule de Bragg :

$$2d_i \sin \theta_i = n\lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et n un nombre entier.

Le diagramme enregistré sur un détecteur à deux dimensions est constitué d'anneaux, d'arcs ou de tâches selon que l'on a à faire à une poudre isotrope, un échantillon orienté ou un monocristal. Dans les trois cas, les distributions radiales et angulaires des réflexions et leur intensité sont caractéristiques de la structure atomique du spécimen. La

distance au centre de chaque réflexion est reliée à l'espacement réticulaire d'une famille de plans cristallins par la loi de Bragg. Pour mesurer ces distances réticulaires, on calibre les clichés de diffraction au moyen de celui enregistré sur un échantillon standard dont les réflexions sont connues.

De plus, l'analyse de la forme des pics permet d'estimer le degré de cristallinité du composé ainsi que la taille des cristallites, via l'équation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta}$$

où $D(hkl)$ représente la dimension du cristal perpendiculaire au plan diffractant dans la direction du faisceau, λ est la longueur d'onde des rayons X, $\beta_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur et θ est l'angle de Bragg (Klug et Alexander, 1954). La taille est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur d'un pic individuel. Plus le pic est fin, plus les objets sont larges.

Les substrats sont disposés soit perpendiculairement soit parallèlement au faisceau de rayons X incident. Les clichés ont été enregistrés au CERMAV au moyen d'un générateur Philips PW 3830 fonctionnant à une tension de 30 kV et une émission de 20 mA (radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Nous avons utilisé des "image plates" Fuji, détecteurs bidimensionnels à dynamique élevée, permettant une analyse quantitative des intensités diffractées. Ces plaques ont été exposées sous vide durant 1h30 puis lues par balayage laser au moyen d'un phospho-imageur Fujifilm BAS 1800 II. Si l'échantillon est une poudre isotrope, on obtient un cliché de diffraction numérique en deux dimensions caractérisé par des anneaux concentriques de différentes intensités. Si l'échantillon est fibreux, le diagramme contient des arcs. Si c'est un cristal, il contient des réflexions ponctuelles. Un logiciel "maison" (écrit par Yoshi Nishiyama) est utilisé pour obtenir des profils de diffraction en calculant des moyennes radiales à partir des clichés. Les clichés de diffraction ont été réalisés par Yoshi Nishiyama.

II. 2. 7. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin Elmer 1720X soit par transmission au moyen de pastille de bromure de potassium (KBr), soit par réflexion à l'aide d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflection). En transmission, 2 mg d'échantillon à étudier sont mélangés intimement avec 100 mg de KBr dans un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine. Une pastille de ce mélange est ensuite préparée en utilisant une presse hydraulique, puis placée sur un collimateur. En réflexion, l'échantillon est placé directement sur le mono-cristal de

l'accessoire ATR qui est traversé par le faisceau infra-rouge qui se réfléchit sur la surface de l'échantillon avec un angle de 45° pour ensuite traverser à nouveau le cristal vers le détecteur. Les spectres sont enregistrés en réalisant 8 acquisitions entre 400 et 4000 cm⁻¹ lorsque l'on travaille en transmission et 16 acquisitions pour la méthode ATR.

II. 2. 8. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les spectres haute-résolution ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400MHz travaillant à 100,6 MHz à température ambiante en utilisant les techniques de l'angle magique (MAS) et de la polarisation croisée. Le champ radio-fréquence du proton est réglé pour donner un pulse à 90° pendant 2,5 µs. 2000 passages au minimum ont été enregistrés pour chaque spectre. Les déplacements chimiques ont été mesurés en accord avec le signal du carbonyle de la glycine fixé à 176,03 ppm. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zirconium. La fréquence de rotation est de 12 KHz. Les spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition (AQ) de 40 ms et un délai entre chaque impulsion de 2 s. Cette technique nécessite néanmoins des quantités relativement élevées de produit (80 mg). Les spectres obtenus ont été traités soit par intégration soit par déconvolution. Les intensités sont corrigées par un facteur déterminé par l'expérience de montée en polarisation détaillée dans le paragraphe ci-après.

II. 2. 8. 1. La RMN ¹³C CP/MAS

Tout comme la spectroscopie FTIR, la RMN ¹³C à l'état solide permet l'étude de la nature des fonctions chimiques présentes dans les échantillons. En revanche, à la différence de l'infrarouge, la RMN ¹³C ne caractérise que les atomes de carbone. La méthode de résonance magnétique nucléaire est basée sur le principe que les atomes à spin non nul (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P...) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, absorbent l'énergie de rayonnement. Le signal que l'on enregistre correspond à la résonance de ces noyaux quand ils sont placés dans le champ magnétique. Les isotopes à spin non nul ne sont en général présents qu'en faible abondance. Il est donc nécessaire d'amplifier le signal obtenu par utilisation de la séquence de polarisation croisée (CP). Cette méthode est basée sur le transfert de polarisation entre les atomes d'hydrogène abondants et les atomes de carbone. Les atomes de carbones éloignés des protons seront polarisés plus lentement que les atomes de carbone protonés dans des unités aliphatiques qui pourraient, par conséquence, être surestimées. Par ailleurs, la polarisation se révélera moins efficace pour les atomes de carbone engagés dans des chaînes très mobiles. Pour assurer un transfert complet, il

faudrait un temps de contact tendant vers l'infini mais comme l'aimantation du proton (et donc l'aimantation potentiellement transférable au carbone) diminue avec le temps, le temps de contact pour obtenir un maximum de signal est un compromis entre ces deux phénomènes (Pines et *al.*, 1973). Par ailleurs, dans les solides, le temps de relaxation longitudinal du carbone est souvent bien supérieur à celui du proton. Travailler avec ce dernier noyau permet donc de diminuer le temps de l'acquisition.

En plus de l'utilisation de la séquence de polarisation croisée, les spectres sont enregistrés en utilisant la technique de l'angle magique (MAS). Inventée et élaborée par Andrew et *al.* (1958, 1959), la rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser mécaniquement l'anisotropie de déplacement chimique par une rotation rapide de l'échantillon selon un axe faisant avec le champ magnétique B_0 un angle de $54,44^\circ$, ce qui a pour conséquence d'affiner les raies de résonance (meilleure résolution). Cependant, tous les termes des différents Hamiltoniens impliqués ne sont pas moyennés à zéro. Ainsi, si la fréquence de rotation est inférieure à la largeur de la raie statique, le signal se répartit en une raie centrale fine et une série de raies satellites latérales (appelées bandes de rotation) espacées de la fréquence de rotation de l'échantillon. Si la vitesse de rotation est supérieure à la largeur du spectre statique, l'anisotropie est alors moyennée et l'intensité des raies satellites devient négligeable.

L'amplitude du signal du ^{13}C dans une expérience de polarisation croisée dépend des temps de contact (Pines et *al.*, 1973). Pour avoir des données quantitatives, des études dynamiques sur la polarisation du carbone en fonction du temps de contact ont été réalisées. Des temps de contacts variant entre 0,3 et 6 ms ont été testés. Des expériences réalisées avec différents temps de contact, les intensités des signaux ont été tracées en fonction du temps de contact, t_{cp} , puis modélisés par l'équation suivante :

$$M = M_0(1 - \exp(-t_{cp}/T_{CH}))\exp(-t_{cp}/T_{1\rho H})$$

Avec M , l'intensité mesurée,

M_0 , l'intensité initiale de la magnétisation (extrapolée à l'ordonnée à l'origine)

T_{CH} et $T_{1\rho H}$ sont les deux temps caractéristiques de relaxations du système.

De l'équation ci-dessus, il est possible de déterminer M_0 pour chacun des carbones. M_0 est directement proportionnelle au nombre de spins et peut donc être utilisée pour réaliser des analyses quantitatives. Cependant, ce paramètre ne peut pas être mesuré directement et les valeurs de M_0 , T_{CH} et $T_{1\rho H}$ doivent être déterminés afin de correspondre aux valeurs expérimentales M obtenues pour les différents temps de contact.

Ainsi pour un temps de contact donné, des facteurs de correction doivent être appliqués à l'intensité de chacun des différents signaux et les intégrales correspondantes pourront ainsi être facilement calculées. Des différentes expériences réalisées, il est apparu qu'un temps de contact compris entre 1,5 et 2 ms était un bon compromis pour obtenir les intensités maximums. Les acquisitions ont donc été réalisées pour ces temps de contact et des facteurs correctifs correspondant à chacun des signaux ont été appliqués.

II. 2. 8. 2. Attribution des signaux de la cellulose

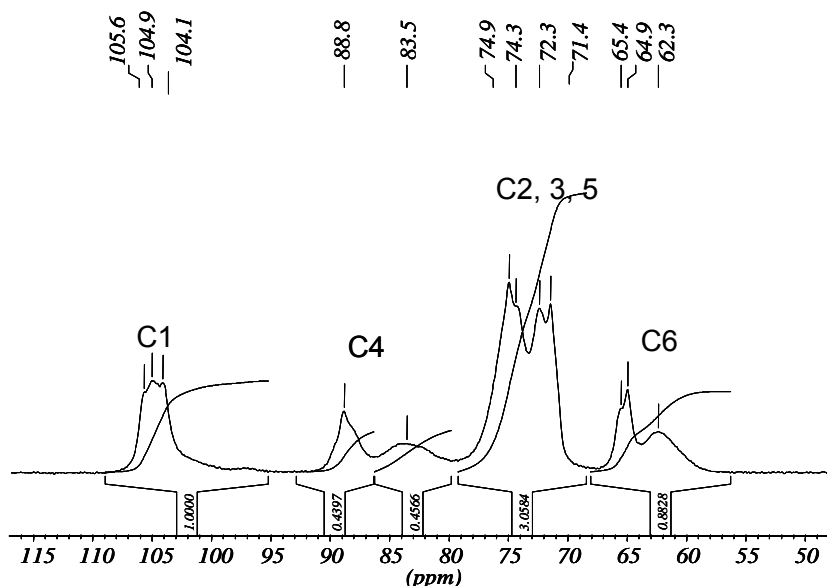


Figure II-8 : Spectre RMN du solide de microfibrilles de pâte à papier lyophilisées.

La RMN du solide du carbone 13 avec polarisation croisée et rotation à l'angle α conduit à proposer pour la cellulose native l'existence dans la fraction cristalline de deux phases distinctes $I\alpha$ et $I\beta$. Afin de pouvoir déterminer la proportion relative de chacune des phases, des spectres ont été effectués sur le tunicier qui est pris comme référence pour la phase $I\beta$ (> 90%). La comparaison entre les spectres de *Valonia* ($I\alpha$ et $I\beta$) et de tunicier permet par soustraction d'obtenir un spectre pour la phase $I\alpha$.

On remarque ainsi que les carbones C1 et C4 de la phase $I\beta$ apparaissent sous la forme de doublets centrés sur 104,8 (C1) et 88,3ppm (C4). Entre les deux raies du doublet de C1, on observe une raie moins intense. Pour la phase $I\alpha$, le C1 donne un singulet à 105 ppm et le C4 un doublet centré à 89,3ppm dont une des raies se superpose à une des raies du doublet de la phase $I\beta$. Quant au signal du C6, c'est un singulet à 65,2 ppm pour la phase $I\alpha$ et un doublet pour la phase $I\beta$ centré à 65,2 ppm. Les carbones C2, C3 et C5 donnent des signaux dans la région 70-76 ppm où l'on distingue quatre raies principales.

Ce sont les signaux des C1, C4 et C6 qui sont le mieux séparés et donc que l'on choisit d'étudier pour la détermination des pourcentages de phases cristallines et des allomorphes $I\alpha$ et $I\beta$.

Le signal du C1 est déconvolué en 3 lorentziennes traduisant la contribution du doublet pour la phase $I\beta$ et du singulet pour la phase $I\alpha$. Il est toutefois nécessaire d'ajouter une raie supplémentaire pour tenir compte des chaînes se trouvant dans un environnement moins ordonné ou amorphe. Pour l'estimation des proportions de phase $I\alpha$ et $I\beta$, il est nécessaire de prendre en compte la contribution des signaux des chaînes paracristallines de surface car elles se superposent à ce signal. Newman (1994) remarque que dans le cas de cristaux ayant de faibles dimensions latérales, les raies des chaînes désordonnées et amorphes ont une intensité relative importante.

La proportion des chaînes désordonnées par rapport aux chaînes des phases cristallines est déterminée à partir de la déconvolution des carbones C4 et C6 du spectre brut car pour ces carbones les contributions cristallines sont bien séparées des contributions relatives à la partie amorphe. Les carbones C4 des chaînes de surface donnent un ensemble de signaux entre 81 et 85 ppm alors que les signaux des chaînes ordonnées sont entre 87 et 89 ppm. Pour les C6, les signaux des chaînes ordonnées sont entre 64 et 66ppm et ceux des chaînes désordonnées entre 62et 63 ppm. Un indice de cristallinité (IC) basé sur le signal du C4 peut être calculé à partir des spectres RMN du solide (Newman et Hemmingson, 1990).

Il est défini comme suit :

$$IC = \frac{\text{aire des C4 cristallins}}{\text{aire des C4 amorphes} + \text{aire des C4 cristallins}} \times 100$$

D'une manière générale, pour les plantes supérieures, on a des spectres moins résolus que pour la cellulose d'algue ou de tunicier en raison de la plus faible taille des microfibrilles et donc d'une cristallinité correspondante plus faible.

II. 2. 8. 3. Les bandes de rotation

Comme décrit précédemment, l'utilisation de la rotation à l'angle magique génère des bandes de rotation. La figure II-8 représente un spectre de microfibrilles estérifiées enregistrées à 6 000Hz.

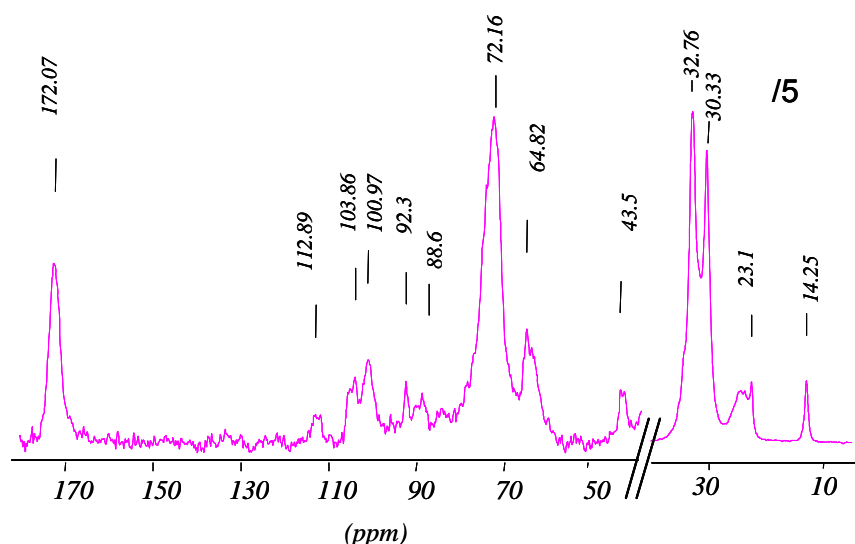


Figure II-8 : Spectres de microfibrilles estérifiées enregistrées avec une vitesse de rotation de 6000Hz. Pour des raisons de lisibilité, la zone spectrale entre 12 et 40 ppm a été diminuée d'un facteur 5.

Le spectre obtenu avec une fréquence de rotation de 6 kHz (figure II-8) présente quatre bandes situées à 43, 92, 113 et 131 ppm que nous avons respectivement attribuées à la bande de rotation du massif du C1 (103 ppm), du massif relatif au CH₂ de la chaîne aliphatique greffée (centrée sur 32 ppm), à celle du C=O de la liaison ester (172 ppm) et au massif des C2, 3, 5 (centré sur 72 ppm).

Plusieurs points nous ont amené à conclure que ces bandes étaient des bandes de rotation :

- Elles ne sont présentes que sur des spectres enregistrés avec une vitesse de rotation de 6000 Hz.
- Les bandes à 92 et 113 ppm n'apparaissent que pour des degrés de substitution élevés, c'est-à-dire quand les bandes relatives au CH₂ et C=O sont de fortes intensités.
- Ces deux bandes ne sont pas observées l'une sans l'autre et la comparaison de différents spectres ayant des degrés de substitution différents a permis de montrer que leurs surfaces variaient de façon proportionnelle à celles des massifs dont elles sont les satellites.
- Une observation sur une fenêtre spectrale plus étendue révèle la présence d'autres satellites. Le couple 172 ppm / 112 ppm s'accompagne d'un satellite à 232 ppm alors que le couple 32 ppm / 93 ppm s'accompagne d'un satellite à -28 ppm.
- Leurs formes ressemblent fortement à celles des bandes principales auxquelles on les associe.
- Elles ne sont pas présentes sur des spectres enregistrés à plus haute fréquence de rotation.

II. 2. 9. Chromatographie liquide haute performance

La séparation par chromatographie liquide haute performance (HPLC) a été réalisée sur un appareil de la société Dionex avec une colonne interchrome Nucleosil RP C18 QS, 5 μm , 250 x 4,6 mm avec une pompe de modèle P680. L'élution a été effectuée avec un débit constant de 1 mL/minute à température ambiante en utilisant comme phase mobile du méthanol à 1% acide acétique (v/v). La détection est effectuée au moyen d'un détecteur de diffusion de la lumière de type Eurosep 32 sous une pression de 1 bar dans les conditions de température suivantes :

- Température de nébulisation 30°C
- Température d'évaporation 40°C

II. 2. 10. Caractérisations mécaniques

II. 2. 10. 1. Généralités

La spectrométrie mécanique dynamique permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau. Elle permet de mesurer le module dynamique en fonction de la température (mesures isochrones), ou de la fréquence (mesures isothermes).

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait (corps de Hooke) et celui d'un liquide visqueux idéal (liquide de Newton). Ce comportement viscoélastique peut être étudié par analyse mécanique dynamique. L'effet du renfort sur la rigidité du composite et sur sa tenue en température peut ainsi être mesuré. Il est également possible de mettre en évidence l'existence de phénomènes de relaxation mécanique.

L'essai consiste à appliquer une déformation sinusoïdale d'amplitude $5 \cdot 10^{-4}$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

où ω est la pulsation.

Il en résulte une contrainte sinusoïdale déphasée de l'angle δ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Le module complexe dynamique E^* est le rapport $[\sigma^*(\omega)/\varepsilon^*(\omega)]$ entre la contrainte et la déformation appliquée :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\delta)$$

E' est la composante du module en phase avec la déformation. Elle correspond à l'énergie accumulée sous forme élastique, encore appelée module de conservation.

$$E' = |E^*| \cos \delta$$

E'' est la composante du module qui présente un déphasage de 90° avec la déformation. Elle correspond à l'énergie dissipée par le polymère, encore appelée module de perte.

$$E'' = |E^*| \sin \delta$$

Le rapport entre le module de perte et le module de conservation définit la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = E'' / E'$). Cette grandeur représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur par rapport à l'énergie élastique emmagasinée au cours d'un cycle de déformation.

Le tracé du logarithme du module de conservation (module d'Young), $\log E'$ en fonction de la température pour un matériau semi-cristallin typique, est présenté sur la figure II-9.

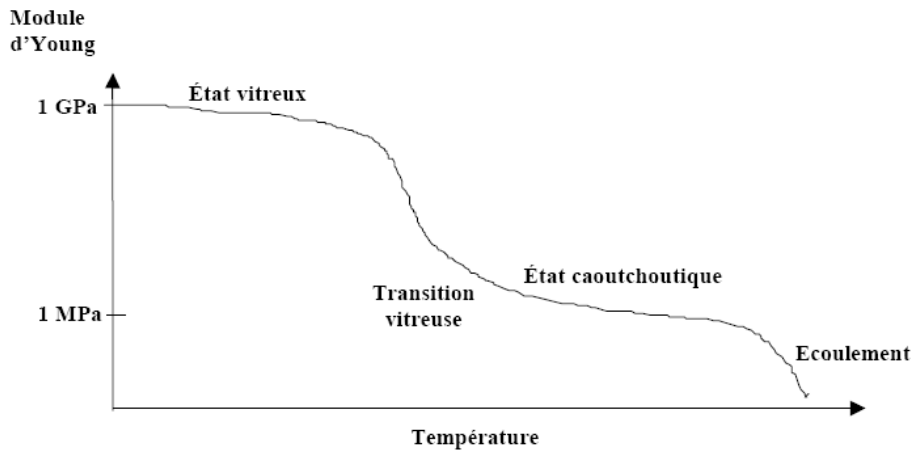


Figure II-9 : Evolution typique du module d'Young d'un polymère semi-cristallin en fonction de la température

- A basse température : le polymère est à l'état vitreux. Il est dur et cassant. L'élasticité est d'origine enthalpique. Les mouvements moléculaires sont de faible amplitude. La cohésion du matériau est assurée par des interactions intermoléculaires (van der Waals, liaisons hydrogène). Le module du PE est par exemple classiquement de l'ordre du GPa, et décroît lentement avec la hausse de température.
- A la température de transition vitreuse (T_g) : on observe une chute du module qui caractérise la relaxation α (ou relaxation principale) associée à la transition vitreuse du polymère. Cette chute est d'autant plus importante que la fraction de phase amorphe dans le matériau est élevée. Pour un matériau donné, la position de cette relaxation dépend de la fréquence de sollicitation. Plus celle-ci est élevée, plus la chute de module apparaît à une température élevée. La T_g marque le changement dans les propriétés d'un matériau de

nature vitreuse vers une nature caoutchoutique. La T_g de tout polymère dépend de sa structure. Au-delà de la température de transition vitreuse : le polymère présente une phase amorphe à l'état caoutchoutique et une phase cristalline qui joue le rôle de charge et de noeuds de réticulation physique entre T_g et T_f . Un plateau élastique est observé jusqu'à la température de fusion.

- A la température de fusion : le polymère est à l'état liquide visqueux, il s'écoule, d'où une chute brutale du module.

II. 2. 10. 2. Dispositif

Le comportement viscoélastique des matériaux composites fabriqués est étudié à l'aide d'un Rheometrics RSA II (Rhéomètre Solids Analyser, Piscataway, New Jersey, USA) assisté par un ordinateur équipé du logiciel Rhios version 4.4.0. Cet appareil consiste à appliquer une déformation oscillatoire au matériau et à mesurer la force de réaction de ce dernier. On peut travailler sur une gamme de fréquence allant de 0,0016 à 16 Hz et une plage de température allant de 120 à 900 K. Le refroidissement du matériau est assuré par un système alimenté en azote liquide. Les essais mécaniques peuvent être réalisés selon différents modes de sollicitation (traction, compression, flexion et cisaillement). En traction, les échantillons utilisés ont une forme parallélépipédique avec une longueur de 30 mm, une largeur de 4 mm et une épaisseur variant entre 0,55mm à 0,75mm selon la composition de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées en mode isochrone à une fréquence de 1 Hz, avec un espace entre mors de 23 mm. Les mesures ont été effectuées tous les 3°K, avec un temps de stabilisation de 30 s avant chaque mesure.



Figure II-10 : Dynamomètre de type RSAII

II. 2. 10. 3. Essais mécaniques aux grandes déformations

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'un appareil Instron 4301 (Guyancourt, France) à température ambiante. Les éprouvettes sont des haltères dont les dimensions sont décrites sur la figure II-11.

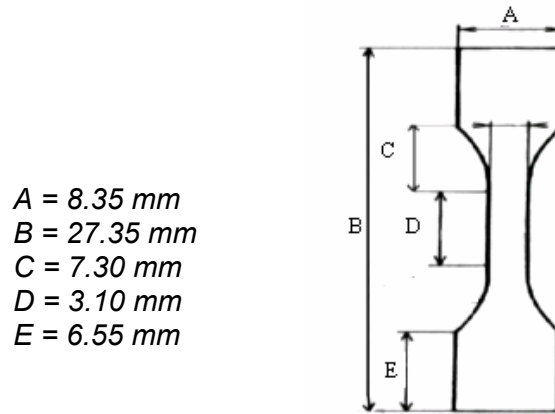


Figure II-11 : Géométrie de l'éprouvette de traction

L'épaisseur des échantillons varie entre 0,55 et 0,75 mm. La distance initiale entre les mors est de 10 mm. Les tests sont réalisés avec une vitesse de traverse de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, et l'appareil donne accès à la force F (N) en fonction de l'allongement l (mm). Un minimum de 5 éprouvettes par échantillon est testé.

La déformation nominale ε_{nom} (%) et la contrainte nominale σ_{nom} (MPa) sont respectivement calculées par les équations suivantes :

$$\varepsilon_{nom} = \frac{e}{L_0} \times 100$$

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{S_0}$$

où S_0 est la section initiale de l'haltère (mm^2) et L_0 , la longueur initiale entre les mors (soit 10 mm).

La déformation vraie ε_{vraie} (%) et la contrainte vraie σ_{vraie} (MPa) n'ont pas pu être déterminées, l'appareil de traction utilisé ne permettant pas les mesures des longueurs et sections instantanées de l'échantillon :

Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont tracées pour chaque échantillon. Le module d'Young E (MPa) est défini comme la pente à l'origine de ces courbes.

Les propriétés mécaniques à la rupture ont également été caractérisées.



Figure II-12 : Machine de traction Instron 4301.

II. 2. 11. Les propriétés thermiques

II. 2. 11. 1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil TA Instruments modèle Q200, muni d'un seul élément de chauffe.

Le principe de cet instrument est de chauffer simultanément un échantillon et une référence à une rampe de température constante. Les éventuelles différences d'énergie à fournir pour maintenir cette rampe constante traduisent des phénomènes de transition thermique au sein de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer la température de fusion (T_f), de cristallisation (T_c), de transition vitreuse (T_g) ; ou encore le taux de cristallinité des échantillons.

Les gammes de températures utilisées sont :

- de -80°C à 180°C pour les matériaux composites
- de -20°C à 200°C ou 250°C pour les substrats cellulosiques estérifiés.

Les montées en température se font à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et les descentes à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour les composites et à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour les substrats cellulosiques estérifiés.

Chaque échantillon subit une montée, une descente, puis une deuxième montée en température.

Le calcul du taux de cristallinité nécessite l'intégration des pics de fusion (qui représentent les enthalpies de fusion ΔH_m). Elles sont calculées grâce au logiciel TA Universal Analysis, lors des première et deuxième montées en température.

II. 2. 11. 2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Dans notre cas, l'ATG a été utilisée pour évaluer la teneur en eau des substrats celluloses ainsi que la dégradation de ces derniers. L'appareil utilisé est une thermobalance Stearam TGA-92-12.

10 mg d'échantillon environ sont testés suivant le cycle de température suivant :

- ✓ Montée de 20 à 340°C à 3°C/min puis descente.
- ✓ Palier à 340°C de 10 min
- ✓ Descente en température à 3°C/min de 340 à 20°C

La teneur en eau est définie comme suit :

$$Te \% = (M_i - M_{150^\circ C}) / M_i$$

avec Te : teneur en eau (%)

M_i : la masse initiale de l'échantillon et

M_{150°C} la masse de l'échantillon à 150°C.

II. 2. 12. La siccité

La siccité est définie comme le pourcentage massique de matière sèche contenue dans un échantillon. Elle a été déterminée après déshydratation dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, à pression atmosphérique, de masses connues d'échantillons déposées dans un pilulier en verre propre et sec. A la sortie de l'étuve, le produit est laissé dans un dessiccateur jusqu'à retour à la température ambiante avant d'être pesé.

II. 2. 13. Mesure du taux de cendre

Le taux de cendres est obtenu par pesée après pyrolyse à 560°C pendant 8h de 1 à 2g de matériau brut sec. La pesée est effectuée après retour à la température ambiante dans un dessiccateur.

II. 2. 14. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Les expériences ont été réalisées par Françoise Quignard au laboratoire de Matériaux Catalytiques en Chimie Organique, Institut Gerhardt, Montpellier. Les informations détaillées dans ce paragraphe proviennent d'un document fourni par ce laboratoire.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption et désorption d'azote déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. Les échantillons sont préalablement dégazés à 353 K jusqu'à une pression stable statique de $3 \cdot 10^{-5}$ Torr. Il existe 6 types d'isothermes selon la classification IUPAC en 1984 (Sing et al., 1985).

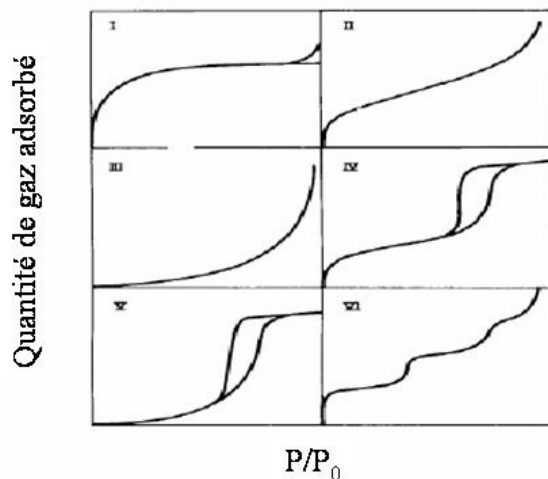


Figure II-13 : Classification des types d'isotherme suivant la classification IUPAC (Sing et al., 1985).

Ces isothermes sont caractéristiques de certains types de solides. La plus courante est l'isotherme de type II. Elle est obtenue avec un adsorbant non-poreux ou macroporeux et représente l'adsorption sans restriction monocouche-multicouche.

Les différents procédés utilisant l'adsorption de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET (Brunauer et al., 1938). Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. La première couche adsorbée peut se comporter comme un substrat pour une adsorption ultérieure. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. On obtient ainsi l'équation, dite BET :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

où V_{ads} volume adsorbé par gramme de solide ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_m volume adsorbé correspondant à une monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

C constante qui varie avec le système étudié ; Cette valeur est grande quand l'énergie de désorption à partir d'une monocouche est forte par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbât liquide.

P/P_0 pression relative

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Où E_1 , énergie d'adsorption de la première couche (J)

E_L , énergie d'adsorption des couches suivantes (chaleur de liquéfaction du gaz)

R, constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T, température (K)

Les isothermes BET ne sont pas valables dans tous les domaines de pression. Le modèle BET est valide si le tracé de l'équation BET dans le domaine de pression $0,05 < P/P_0 < 0,35$ est une droite du type $y = a \cdot x + b$. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette équation permettent de déterminer les valeurs de C et V_m .

$$C = \left(\frac{a}{b}\right) + 1$$

$$V_m = \frac{1}{\left(\frac{a}{b} + 1\right)}$$

La surface spécifique du matériau poreux peut ainsi être définie à partir du volume de la monocouche en utilisant l'équation :

$$S_{BET} = 0,2688 \times a_m \times V_m$$

où S_{BET} , surface spécifique calculée par la méthode BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

a_m , surface occupée par une molécule d'adsorbât (Å^2)

V_m , volume de la monocouche d'adsorbât ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

Généralement, dans le cas de l'adsorption d'azote à 77 K la valeur utilisée pour la surface occupée par une molécule d'azote est $a_m(\text{N}_2) = 16,2 \text{ Å}^2$ (Lecloux, 1981). Le calcul de la surface spécifique par la méthode BET est valable si l'échantillon ne présente pas de microporosité.

Dans le cas contraire, le volume adsorbé dans le domaine d'adsorption monocouche-multicouche (et donc le volume de la monocouche) est surestimé par la condensation capillaire de l'adsorbant dans les micropores. Une méthode appelée, méthode α_s a été développée pour pallier à ce problème. Elle consiste à identifier si l'adsorption suit exclusivement un mécanisme de formation de monocouche et multicouches ou si ce phénomène est superposé à la condensation dans des micropores (pores de diamètre < 2 nm) ou mésopores (pores avec diamètre entre 2 et 50 nm) 10. D'un point de vue expérimental, les phénomènes de condensation peuvent être mis en évidence en comparant l'isotherme d'adsorption à une isotherme de référence, mesurée sur un solide non poreux. L'hypothèse à la base de cette méthode est que les isothermes d'un même adsorbant sont comparables sur une gamme de différents adsorbants. Dans cette hypothèse, une courbe sans dimension appelée « adsorption réduite » peut être tracée comme la variation de la quantité adsorbée (n/n_m , rapport entre molécules adsorbées et molécules adsorbées à la monocouche) en fonction de P/P_0 . C'est une méthode simple pour comparer les isothermes.

L'utilisation du concept d'adsorption réduite n/n_m oblige à mesurer le volume de monocouche n_m , en général à travers l'équation BET. Cette équation donne des résultats biaisés en présence de micropores. Cela a justifié une autre approche : le remplacement de n_m par n_s , la quantité adsorbée à une pression relative prédéfinie $(P/P_0)_s$. Dans ce but, il est commode de prendre $(P/P_0)_s = 0,4$, donc l'adsorption réduite est maintenant $n/n_{0,4} = \alpha_s$. Ce nombre sans dimension α_s est atteint empiriquement sans besoin antérieur d'utiliser la théorie BET. En principe, la méthode α_s est applicable à d'autres adsorbants que l'azote quelle que soit la forme des isothermes (Sing, 1970).

La méthode α_s est particulièrement utile pour valider la surface spécifique calculée par la théorie BET et pour la détermination des mécanismes de remplissage des pores. La microporosité peut être différenciée de la monocouche d'adsorption en traçant les courbes de comparaison, pour lesquelles le volume adsorbé sur l'échantillon est tracé en fonction du volume adsorbé à la même pression sur le matériau de référence non poreux. La présence de micropores est mise en évidence par une valeur positive de la courbe de comparaison extrapolée à $\alpha_s = 0$.

Les portions linéaires de la courbe de comparaison correspondent aux domaines de pression pour lesquels l'adsorption se déroule suivant le même mécanisme que sur l'adsorbant de référence, c'est à dire pour un mécanisme monocouche-multicouche. Des déviations positives de linéarité correspondent à des phénomènes de condensation et permettent d'évaluer quantitativement la présence de mésopores. La surface spécifique peut être évaluée par la méthode classique de BET ou bien par la pente de l'« α_s -plot ». L'avantage de calculer la surface spécifique par la méthode de l'« α_s -plot » est qu'elle n'est pas affectée

par la présence de micropores. A plus haute pression, la présence de mésopores est mise en évidence par une variation positive de la pente de la relation $\alpha_s-(P/P_0)$.

Dans notre étude, l'isotherme d'adsorption de référence a été faite sur une silice non poreuse Aérosil qui a ensuite été modélisée pour être utilisée comme référence dans le calcul de α_s . Le modèle comprend quatre domaines de pressions où la courbe a été décrite par une expression optimisée par le logiciel Prism.

II. 3. Méthodes

II. 3. 1. Synthèse d'esters de cellulose

Cette méthode de greffage a été utilisée pour l'estérification des substrats celluloses de taille nanométrique : les microfibrilles de cellulose issues de pâte de bois, les whiskers de tunicier, les whiskers de coton et la cellulose bactérienne.

La réaction d'estérification est effectuée dans un dessiccateur de 1 ou 2 L fermé par un couvercle non bouché. Un schéma du système de réaction utilisé pour les premiers tests est donné en figure II -14. Le réactif utilisé pour ces synthèses est un chlorure de palmitoyle (cf paragraphe II.1.2.1.). La quantité désirée de réactif est déposée au fond du réacteur à l'aide d'un pipetman. Le substrat cellulosique est placé de façon la plus uniforme possible sur une toile à butée (20 μ m) elle-même soutenue par une grille métallique placée au dessus du réactif. La toile à butée permet d'éviter un contact direct entre le métal et le substrat. Le réacteur couverclé est ensuite placé en étuve à une température définie pendant un temps déterminé. L'étuve utilisée pour ces réactions est une étuve Vacucenter VC20 de la société Savislab. Afin de piéger le chlorure d'hydrogène libéré lors de la réaction d'estérification, l'étuve est mise en dépression à 100 mbar à l'aide d'une pompe à membrane Vacuubrand CVC2000 également de la société Savislab. L'ensemble réactionnel est soumis à un courant d'azote dont le débit est contrôlé. A la fin de la réaction, le matériau estérifié est recueilli puis lavé par un soxhlet à l'acétone pendant 48h.

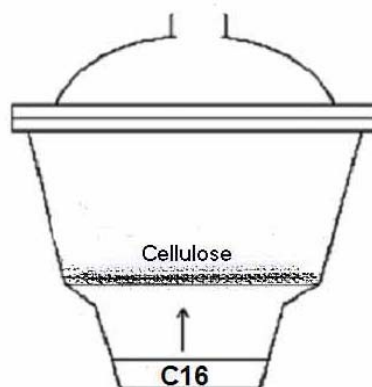


Figure II-14: Dispositif de greffage en configuration semi-fermé

II. 3. 2. Dosage des acides gras par chromatographie liquide haute performance

La détermination de la densité de greffage sur les papiers Whatman a consisté en une étape d'hydrolyse qui va couper les liaisons esters formées pendant le greffage. Puis, l'acide gras libre ainsi libéré sera dosé par HPLC.

II. 3. 2. 1. Hydrolyse des liaisons esters

Le protocole d'hydrolyse est légèrement modifié par rapport à celui décrit par Freire et al., (2005). Les étapes suivantes ont été suivies :

- Préparation des solutions:
 - Solution 1 : solution d'éthanol 96% 0.2 M en KOH (11,2 g/l)
 - Solution 2 : acétone 100%
 - Solution d'hydrolyse : 15ml de sol 1 + 10 ml de sol 2.
- Introduction d'environ 2 g (dont le poids exact doit être connu) de papier estérifié (autour de 150 cm²) dans 25 ml de la solution d'hydrolyse placée préalablement dans un flacon à bouchon étanche de 30 ml.
- Laisser incuber 48 h dans une étuve à 60°C en agitant de temps en temps
- Neutraliser avec 256 µl d'acide chlorhydrique à 37%
- Filtrer avant injection HPLC avec un filtre HPLC PTFE (Bioblock F21717).

N.B.

- Pour déterminer *la quantité d'acide gras total*, immédiatement après le traitement, le papier est placé dans la solution d'hydrolyse. Il est ainsi possible de déterminer la quantité de produit greffé et adsorbé sur le papier. La quantité de réactif perdu par évaporation peut donc être calculée comme étant la quantité de produit mis initialement à laquelle on soustrait la quantité totale de produit restant dans le papier après passage en étuve à une température donnée.
- Pour déterminer *la quantité d'acide gras greffé*, immédiatement après le traitement, le papier est traité à l'éthanol pour arrêter la réaction. Puis, il est lavé dans un bain d'acétone pendant 1 ou 2 heures. Ensuite, le papier est laissé à sécher et la procédure d'hydrolyse décrite précédemment est suivie.
- La quantité de réactif adsorbé sur le papier mais qui n'a pas réagi (peut être parce qu'il a été dégradé) est la différence entre la quantité d'acide gras total et la quantité d'acide gras greffé.

II. 3. 2. 2. Dosage par HPLC

Le dosage par HPLC nécessite au préalable d'effectuer un étalonnage. Les étalons sont préparés suivant le même protocole que celui utilisé pour l'hydrolyse des échantillons : 2g de papier non traité sont placés dans 25 ml de solution d'hydrolyse contenant des quantités connues du chlorure d'acide gras. Après 48h à 60°C, les solutions sont neutralisées, filtrées et dosées par HPLC. La courbe étalon obtenue est établie sur 6 solutions de concentrations différentes pour chacun des réactifs. La réponse du DDL n'est pas linéaire en fonction de la concentration. Une régression polynomiale de 2nd degré a été utilisée pour modéliser la courbe d'étalonnage.

II. 3. 2. 3. Mesure de la densité de greffage

La quantité de réactif greffé est calculée selon la formule suivante :

$$Q = Sp. C. V / m$$

Avec Q, la quantité de réactif greffé par unité de surface ($\mu\text{l}/\text{m}^2$)

C, la concentration de la solution d'hydrolyse déterminée par HPLC ($\mu\text{l}/\text{ml}$)

V, le volume de la solution d'hydrolyse dans laquelle le papier a été immergé (ml)

m, la masse de papier introduite dans la solution d'hydrolyse (g)

Sp, la masse surfacique (grammage) du papier : 92 g/m² pour le papier Whatman

II. 3. 3. Dosage des sucres neutres

Les dosages de sucres neutres ont été réalisés par Marie-France Marais (CERMAV). Afin de déterminer la composition osidique d'un polysaccharide, on procède à son hydrolyse. Les monosaccharides libérés sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en utilisant une procédure de dérivation. L'hydrolyse de l'échantillon à analyser se fait par un acide. La dépolymérisation peut être conduite avec des acides de forces et de concentrations variables sous diverses conditions opératoires (température, temps de réaction) selon la nature et la structure du polysaccharide. En effet, les différents types de liaisons osidiques présentent des sensibilités variables à l'hydrolyse. Par exemple, les liaisons glycosidiques entre une unité osidique et une autre unité portant un groupement carboxylique ou amine seront plus difficiles à rompre que des liaisons entre un ose et un autre sous la forme furanose, anhydro ou deoxy.

10 mg pesés avec précision de l'échantillon que l'on souhaite doser, sont hydrolysés par l'acide sulfurique à 72 % à 30°C pendant 1 heure. La solution est alors diluée à 3 % (2 N)

par addition d'une solution aqueuse contenant 1 mg d'inositol (étalon interne). On poursuit l'hydrolyse à 100°C pendant 6 h. Les échantillons constitués de pectines et hémicelluloses sont hydrolysés par l'acide trifluoroacétique 2 M à 100°C pendant 4 h en présence d'inositol. Contrairement à la chromatographie liquide haute performance qui permet de réaliser directement la séparation de différents monosaccharides, la chromatographie en phase gazeuse doit être réalisée sur des composés modifiés rendus plus volatils. La méthode que nous avons utilisée ici est la réduction des monosaccharides en alditols par le borohydrure de sodium suivie de leur acétylation par l'anhydride acétique (figure II-15). Cette méthode est très souvent employée du fait de la stabilité des composés formés et de leur bonne résolution chromatographique. Ainsi, après hydrolyse totale, la neutralisation se fait par du carbonate de baryum puis on centrifuge pour éliminer le carbonate, les monosaccharides sont réduits par le borohydrure de sodium pendant une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est neutralisé en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide acétique à 50 % ; la solution est évaporée à sec. Le résidu est repris 3 fois par du méthanol contenant 1 % HCl. Le résidu sec est acétylé dans un mélange de 1 mL de pyridine et de 1 mL d'anhydride acétique à température ambiante pendant une nuit ou 1 h 30 à 100°C sous reflux. Le mélange est repris trois fois par de l'eau distillée puis évaporé à sec. Le résidu obtenu est alors repris par de l'éthanol à 95 % et évaporé à sec. Les acétates d'alditols ainsi obtenus sont alors analysés par CPG et sont caractérisés suivant leur temps de rétention.

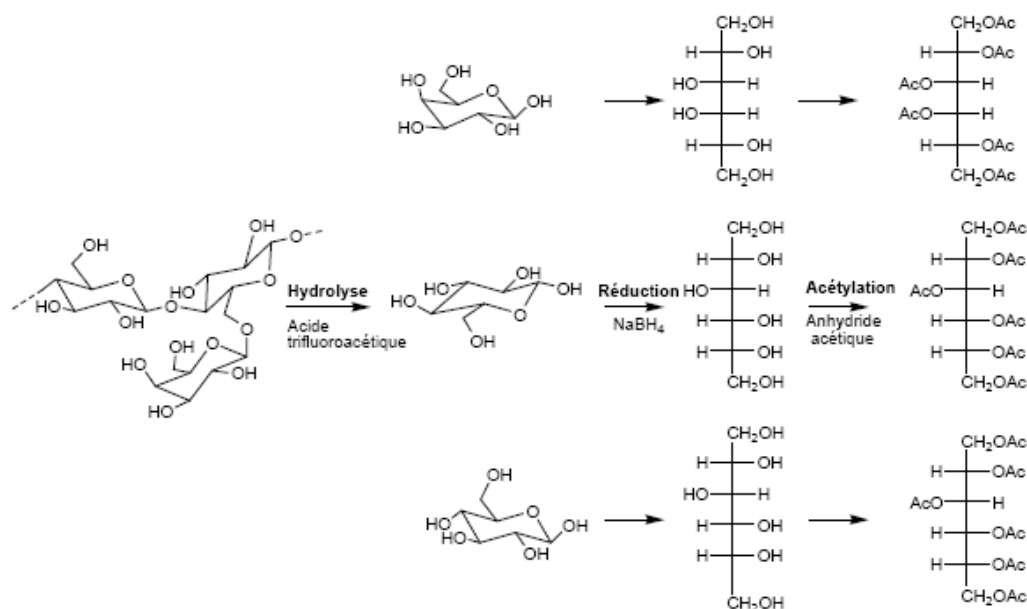


Figure II-15: Méthode de préparation des alditols acétates

II. 3. 4. Détermination du degré de substitution par gravimétrie

On définit le gain de poids expérimental comme étant la prise de masse pendant l'estérification rapportée à la masse initiale de microfibrilles soit :

$$G = \frac{(m_f - m_i)}{m_i}$$

avec

G : le gain en masse

m_f : la masse de microfibrilles après estérification et lavage

m_i : la masse initiale de microfibrilles avant estérification

NB : M_i et M_f ont été mesurés sur des substrats séchés en étuve pendant 12h à 60°C.

Le degré de substitution se calcule suivant la formule ci-après :

$$DS_g = \frac{G \times M_c}{M_{AC} - M_{HCl}}$$

avec

M_c : la masse molaire d'un motif de cellulose soit 162 g/mol

M_{AC} : la masse molaire du chlorure d'acide palmitique soit 274 g/mol

M_{HCl} : la masse molaire du chlorure d'hydrogène, sous-produit de la réaction d'estérification soit 36 g/mol.

Chapitre III

Compréhension et modélisation d'un nouveau procédé de greffage moléculaire : la chimie chromatogénique. Application au papier

La chimie chromatogénique est une nouvelle voie de synthèse qui s'appuie sur la tension de vapeur des réactifs. Cette méthode, brevetée en 2000 par Samain, permet de greffer de façon covalente des réactifs sur des substrats poreux. On obtient ainsi un « monomatériau » dont les propriétés physico-chimiques de surface peuvent être fortement modifiées.

Dans la pratique, la chimie chromatogénique présente de nombreux avantages. Elle permet notamment de réaliser des réactions avec des cinétiques très rapides, et ce, dans des conditions de mise en œuvre très simples. La rapidité des cinétiques est liée au fait que le réactif se comporte du point de vue réactionnel comme s'il était gazeux. Sa rapidité ainsi que le fait que ce soit une chimie sans solvant permet une diminution des coûts et rend cette technique potentiellement compatible avec les exigences de l'industrie papetière.

Les applications potentielles de la chimie chromatogénique sont diverses car il suffit que le produit évaporé soit réactogène par rapport au substrat. L'une des principales applications visées, celle qui nous intéresse ici, est d'améliorer les propriétés d'hydrophobie de la cellulose. On va ainsi greffer des chlorures d'acides gras sur ce biopolymère par une réaction d'estérification (figure III-1).

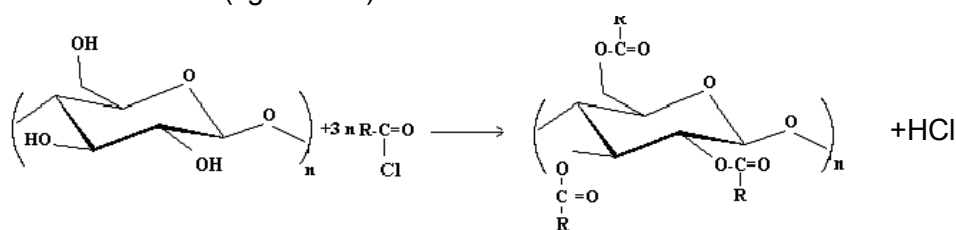


Figure III-1 : Estérification de la cellulose

Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons un bref descriptif du principe de greffage par chimie chromatogénique et du test qui a été mis en place pour étudier de façon plus précise les mécanismes de diffusion/greffage impliqués dans ce procédé. La deuxième partie de ce chapitre exposera les résultats expérimentaux et finalement, une modélisation sera proposée en troisième partie.

III. 1 Description du phénomène physique et du test DSMT

III. 1. 1. Description du procédé de Chimie Chromatogénique

Cette voie de synthèse consiste à appliquer le réactif sous forme liquide sur une face d'un solide poreux que l'on souhaite traiter et à soumettre ensuite le substrat à l'action d'un flux gazeux chaud inerte vis-à-vis de la réaction. Le réactif est transporté à l'intérieur du solide à l'aide d'un mécanisme d'adsorption/désorption dépendant de sa tension de vapeur.

Le réactif diffusant à l'intérieur des pores du solide va donc être en position de réagir sur les sites réactifs présents à la surface spécifique du matériau. Deux phénomènes distincts possédant chacun leurs propres cinétiques sont donc impliqués : la diffusion et la réaction. Le système fonctionnera si on est capable de moduler la cinétique de diffusion des réactifs de façon à ce qu'elle ne soit ni trop lente, ni trop rapide afin de permettre la réaction.

III. 1. 2. Description du test DSMT

III. 1. 2. 1. Objectif du test

Nous nous sommes proposés dans le cadre de ce travail d'approfondir nos connaissances expérimentales de ce procédé pour mieux comprendre les phénomènes impliqués. Nous essayerons d'identifier les étapes limitantes au niveau de la cinétique globale et de déterminer les paramètres intervenant dans cette réaction.

Les précédents travaux réalisés sur la chimie chromatogénique (Samain, 2000 ; De Paola et al., 2001) ont porté sur l'application directe de réactifs sur la surface de papier défilant à grande vitesse comme ce que l'on retrouve dans des techniques d'impression (type flexographie). Bien que le procédé se soit avéré très efficace, une analyse détaillée des mécanismes d'interaction entre les réactifs et le substrat n'avait pas pu être réalisée. Les difficultés liées à ces études venaient du fait que la quantité de réactif déposé sur ces papiers défilant à grande vitesse était difficile à maîtriser. De plus, la diffusion se faisait dans l'épaisseur du papier, qui est de l'ordre d'une centaine de micron. Cette faible distance de diffusion ne permet pas une observation aisée des cinétiques.

Pour ces raisons, un test dans une configuration géométrique particulière permettant l'observation et la quantification du phénomène a été mis en place. Durant ce test, que nous avons appelé DSMT (Droplet Surface Migration Test), le réactif diffuse à la surface du papier au lieu de diffuser dans son épaisseur ce qui permet de visualiser et donc de mesurer facilement la surface de diffusion. Ce test est très facilement réalisable dans des conditions de laboratoire et permet une distinction claire entre les étapes de dépose du réactif et celles de diffusion/réaction. Des explications sur les mécanismes impliqués dans ce procédé sont donc attendues de ce test.

III. 1. 2. 2. Aspect expérimental

Ce test consiste à déposer une quantité connue de réactif (dilué ou non dans un solvant) au centre d'une feuille de papier Whatman n°2. Le produit est immédiatement absorbé par le papier (effets de capillarité, d'affinité entre le substrat et le produit) et forme une première tache de rayon r_0 (figure III-2) que nous appellerons par la suite « surface de

dépose ». Le papier est ensuite placé dans une étuve à température contrôlée. Différents temps et différentes températures de réactions ont été étudiés. Quelques essais ont également été réalisés en faisant varier la pression. Les phénomènes de diffusion et de greffage s'opèrent pendant cet étuvage. Trois chlorures d'acide gras ont été testés : les chlorures de palmitoyle (C16), stéaroyle (C18) et béhénoyle (C22). En premier lieu, des essais ont été réalisés avec le réactif pur. Puis, dans le but de déposer des quantités de réactifs plus faibles tout en conservant une grande précision au niveau de la quantité exacte de réactif déposée, les réactifs ont été mis en solution dans des solvants inertes vis-à-vis de la réaction. Ces solvants n'interviennent pas dans la réaction. Leurs faibles tensions de vapeur comparées à celle des réactifs utilisés leur permettent de s'évaporer, et très rapidement, on est en présence uniquement du réactif pur. Les deux chlorures d'acides présentant les plus courtes chaînes ont pu être solubilisés dans de l'éther de pétrole à hauteur de 5, 10, 15 et 20 % en volume. Le chlorure de béhénoyle, non soluble dans l'éther, a été mis en solution dans du chloroforme « extra dry » à hauteur de 10 et 15% (v/v).

Immédiatement à leur sortie d'étuve, les feuilles de papier sont immergées dans l'eau. On révèle ainsi la zone hydrophobe dont on peut mesurer le rayon moyen r_f correspondant à la zone où le greffage a eu lieu. Une surface de diffusion variant suivant les conditions de traitement (temps, température, pression...), la quantité et la nature du réactif déposé est donc définie. Dans un souci de reproductibilité, les surfaces sont mesurées sur 4 essais distincts, réalisés dans les mêmes conditions afin de pouvoir effectuer une moyenne.

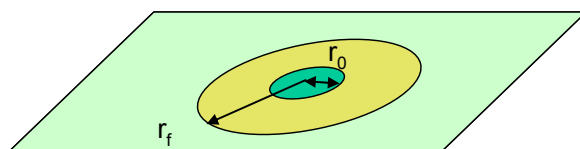


Figure III-2 : Schéma d'une feuille de papier après le test DSMT

La surface de la tache hydrophobe est le résultat de plusieurs phénomènes physiques et chimiques. Pour comprendre le chemin suivi par le réactif depuis sa dépose sur la feuille de papier jusqu'à la mesure de la tache finale, chaque phénomène intervenant dans le procédé sera analysé séparément pour finalement obtenir une modélisation globale du procédé.

III. 2 Approche par analyse des résultats expérimentaux

III. 2. 1. Essais préliminaires qualitatifs

De manière générale, la diffusion classique lors d'un DSMT test se manifeste par l'obtention d'une tache hydrophobe circulaire. Afin de pouvoir modéliser le système de la façon la plus réaliste possible, une approche simple de diffusion radiale sera donc utilisée. Le tableau III-1 regroupe les conditions expérimentales (nature et quantité de réactif déposé, température et temps de réaction....) dans lesquelles ont été pratiqués des tests dérivés du DSMT.

Tableau III-1 : Descriptifs des essais qualitatifs dérivés du DSMT

Tests	Nature du réactif	Concentration de la solution	Volume de solution déposé	Température de réaction	Temps de réaction	Dépression imposée pendant la réaction
Papiers troués	C16	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm 300 mbar
	C16	15%	2 µl	170°C 150°C 130°C 190°C	15 min	P atm 300 mbar
	C18	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm 300 mbar
	C18	15%	2 µl	170°C 150°C 130°C 190°C	15 min	P atm 300 mbar
Papiers suspendus	C16	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
	C16	15%	2 µl	170°C 150°C 130°C 190°C	15 min	P atm
	C18	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
	C18	15%	2 µl	170°C 150°C 130°C 190°C	15 min	P atm
Obstacles : trombones fins & épais	C16	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
	C18	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
Barres en verre	C16	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
	C18	15%	1 µl	150°C 170°C	15 min	P atm
Plaquette	C16	15%	1 µl	170°C	15 min	P atm
	C16	15%	2 µl	150°C	30 min	P atm
	C16	Non dilué	1 µl	190°C	15 min	Patm
	C18	15%	1 µl	170°C	15 min	P atm
	C18	15%	2 µl	150°C	30 min	P atm
	C18	Non dilué	1 µl	190°C	15 min	Patm
Superposition papier	C16	15%	1 µl	130°C 150°C 170°C	15 min	Patm et 300 mbar
	C18	15%	1 µl	130°C 150°C 170°C	15 min	Patm et 300 mbar

III. 2. 1. 1. Essais sur papier « troué »

Des essais de diffusion réalisés sur du papier Whatman présentant des fentes de différentes largeurs (2, 3 et 4 mm) ont été réalisés comme le montre de façon schématique la figure III-3.

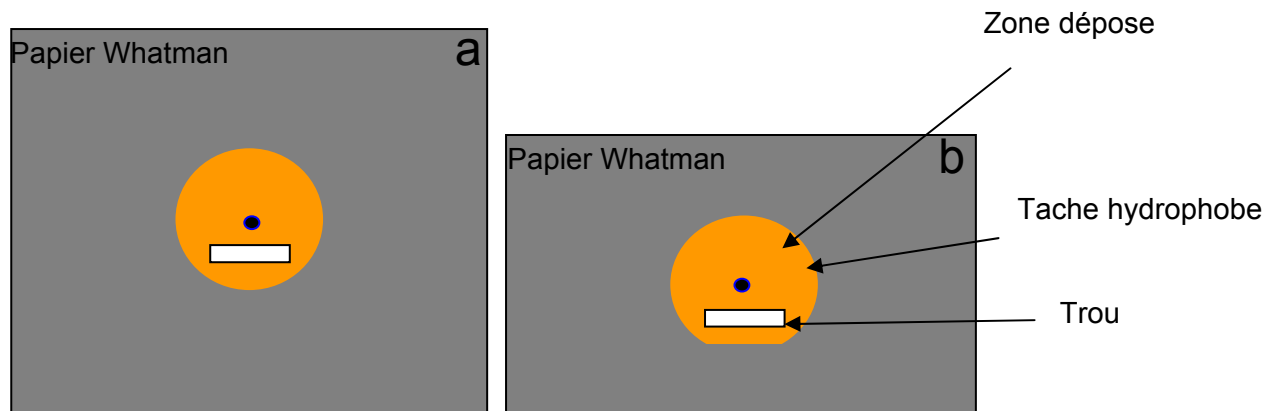


Figure III-3 : Représentation schématique de la diffusion de chlorure d'acide gras sur une feuille de papier Whatman présentant un trou dans la zone de diffusion sous pression atmosphérique (a), sous 300 mbar (b).

Quel que soit la quantité et la nature du réactif utilisé ainsi que la température de la réaction, les essais réalisés sur « papier troué » sous pression atmosphérique présentent une zone de diffusion qui conserve une bonne circularité (figure III-3.a) sauf pour des fentes de largeur supérieure à 3 mm (figure III-3.b).

La série d'essai réalisée suivant les mêmes conditions mais sous une pression de 300 mbar montre que la diffusion est légèrement affectée par la présence de trous comme le représente schématiquement la figure III-3.b.

III. 2. 1. 2. Essais avec obstacles

Pour cette série d'expériences, différents obstacles ont été placés préalablement à la mise en étuve du système :

- ✓ Quatre barres de verre de section carrée de 1 cm et de 3 cm de longueurs disposées en forme de carré autour de la zone de dépose.
- ✓ Un trombone de 0,5 mm de diamètre
- ✓ Un trombone de 1,2 mm de diamètre
- ✓ Une plaquette fine de 0,2 mm de hauteur, 5 mm de largeur et 30 mm de longueur

Résultats : Quel que soit la nature du réactif et la quantité déposée, la présence de barres de verre ou d'une plaquette fine est un frein énorme à la diffusion. D'une part, la zone de papier située sous ces obstacles n'est pratiquement pas greffée. D'autre part, les obstacles jouent le rôle de barrière à la diffusion puisque la zone de papier traité, située au

delà de ces obstacles est moins importante (voire même inexistante) par rapport à ce qu'elle aurait été sans les obstacles.

En revanche, la diffusion n'est pas affectée par la présence des trombones ce qui conforte les résultats obtenus sur les papiers troués. Pour des obstacles de taille inférieure à 3 mm, la diffusion n'est pas affectée.

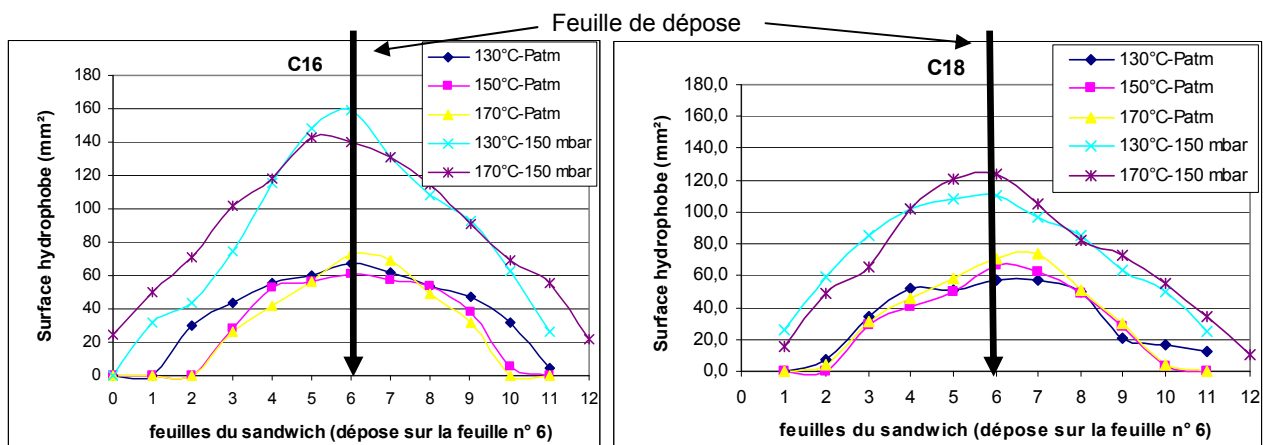
III. 2. 1. 3. Essais avec des papiers « suspendus »

Pour ces essais, les papiers ne sont pas placés directement sur le plateau de l'étuve mais maintenus à 1 cm au dessus de celui-ci pour faciliter la circulation d'air sous le papier.

La surface de diffusion obtenue pour des papiers suspendus est globalement inférieure à celle qui aurait été obtenue dans un DSMT test classique toutes conditions égales par ailleurs. Ceci est d'autant plus vrai que la température est élevée et que le réactif est de faible masse molaire.

III. 2. 1. 4. Essais avec superposition de papiers

Ces essais ont consisté à pratiquer un DSMT test en entourant la feuille de dépôt (référéncée feuille n°6 sur les graphiques) de 5 ou 6 feuilles vierges de chaque côté avant la mise en étuve. La surface de diffusion après traitement est mesurée sur chaque feuille du sandwich. Un DSMT classique a été réalisé en parallèle de chaque essai « sandwich » afin d'avoir un témoin réalisé dans les mêmes conditions (volume de réactif, température, temps et pression de réaction).



La figure III-4, représentant les valeurs des surfaces hydrophobes mesurées sur les feuilles composant le sandwich montre que pour les deux réactifs testés, la diffusion se fait non seulement sur la feuille de dépose mais également, et de façon importante sur les feuilles l'entourant. Ces essais montrent que la diffusion ne se fait pas uniquement dans l'épaisseur du papier mais également dans le volume entourant la feuille.

Les essais réalisés à 150 mbar présentent une surface de diffusion bien plus importante non seulement sur la feuille de dépose mais également sur les feuilles l'entourant. L'augmentation de la surface hydrophobe est de plus de 200% pour le C16 et d'environ 100% pour le C18 par rapport aux mêmes essais réalisés à pression atmosphérique. Les considérations relatives à l'effet de la dépression seront exposées dans le paragraphe III.2.2.5. Notons juste à ce stade que la mise sous vide du système permet une augmentation de la vitesse de diffusion mais doit également permettre une meilleure élimination du chlorure d'hydrogène dégagé par la réaction, favorisant ainsi l'estérification. Nous nous sommes intéressés à la surface totale qui a été rendue hydrophobe lors des essais « sandwich ».

Tableau III-2 : Surface de diffusion (en mm²) obtenues pour des DSMT de type « sandwich » et classiques réalisés avec différents couples temps/températures de réaction. La valeur numérique donnée pour les expériences de type « sandwich » est la somme des surfaces hydrophobes obtenues sur chacune des feuilles constitutives du sandwich.

Réactif	C16				C18			
Pression	Patm		150 mbar		Patm		150 mbar	
Température	150	170	130	170	150	170	130	170
Sandwich	351,8	348,0	981,8	1130,7	327,8	368,8	812,5	836,4
Feuille seule	499	500,8	572,6	852,4	300	314,4	447,0	615,9

Le tableau III-2 montre que pour les essais à pression réduite, le volume de papier traité est plus important pour la configuration sandwich que pour la feuille témoin. Il est probable que la superposition des feuilles limite la perte du réactif par évaporation.

A pression atmosphérique, la tendance inverse est observée : la surface de diffusion est plus élevée sur la feuille témoin. D'autre part, l'apparition d'une tache marron après traitement sur la zone de dépose de la feuille centrale dans la configuration sandwich est signe de dégradation. Dans les mêmes conditions, la feuille témoin reste blanche.

III. 2. 1. 5. Conclusion

Au vu de ces résultats, le réactif semble diffuser principalement à la surface du papier et s'adsorber sur le papier lors de sa migration. En effet, la présence de tout obstacle de taille importante à la surface du papier gêne de façon notable la diffusion. D'autre part, le volume de papier situé sous des obstacles de type « plaquette » n'est pratiquement pas

traité alors que des zones de papier situés plus loin de la zone de dépose (mais non recouvertes) sont elles traitées. La diffusion se produit également mais dans une moindre mesure dans l'épaisseur du papier. Ce transport de réactif dans l'épaisseur du papier devient non négligeable vis-à-vis de celui observé à la surface du papier pour des expériences où les pertes de réactifs par évaporation sont favorisées (cf : perte de circularité de la tache hydrophobe pour des « papiers troués » traités sous dépression).

Les DSMT réalisés sur des « papiers suspendus » montrent que le confinement apporté par le plateau de l'étuve dans le cas du DSMT classique minimise la perte du réactif par évaporation. Suivant la même logique, la présence de feuilles vierges de part et d'autre de la feuille de dépose dans la configuration de type « sandwich » permet de limiter l'évaporation pour les DSMT réalisés sous dépression.

III. 2. 2. Effet des différents facteurs influant sur la diffusion

La diffusion représente le mouvement des molécules produit par une force thermodynamique due à un gradient de concentration. Elle est influencée par la nature du réactif (ou plus exactement par sa tension de vapeur), la quantité de réactif mis en jeu, la température, la pression, le temps de réaction...

III. 2. 2. 1. Nature du réactif

Pour étudier l'effet de la longueur de chaîne du réactif sur la réaction-diffusion, nous avons déposé 0,5 μ l de solution de réactif à 10 et 15% volumique puis la réaction a été réalisée avec un temps de réaction fixe de 15 minutes, sous pression atmosphérique.

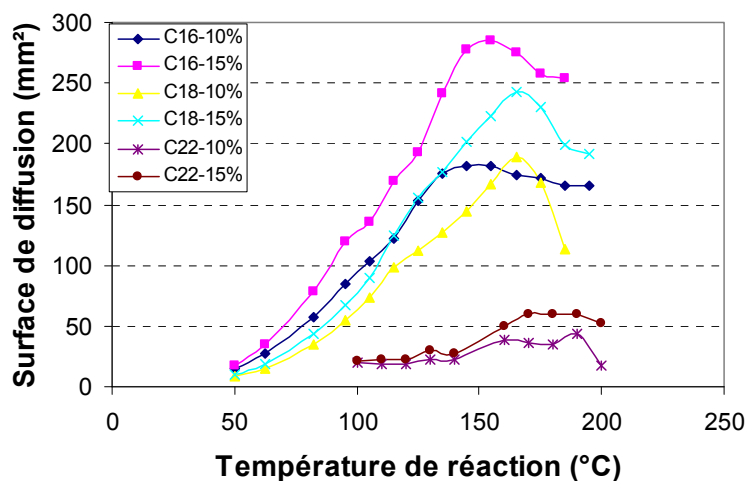


Figure III-5 : Evolution de la surface de diffusion en fonction de la température de réaction pour des réactions de 15 min sous pression atmosphérique et des déposes de 0,5 μ l de solution de chlorure de palmitoyle, de stéaroyle et de béhénoyle à 10 et 15%.

La figure III-5 montre que la diffusion est fortement influencée par la longueur de chaînes du réactif. En effet, un réactif plus léger diffuse (et se greffe) sur une surface plus importante qu'un réactif de plus haute masse moléculaire. A titre d'exemple, la surface de diffusion d'une solution à 10% de C22 est quatre fois moins importante que celle du C16 pour une température de réaction de 160°C.

III. 2. 2. 2. Effet de la température

Outre les différences observées en terme de surfaces de diffusion pour les différents réactifs testés, la figure III-5 montre que les surfaces de diffusion augmentent avec la température de réaction jusqu'à une surface de diffusion optimum atteinte pour une température variant avec la nature du réactif utilisé et également avec la concentration de la solution. Au delà de cette température, la surface de diffusion n'augmente plus beaucoup et décroît même dans certaines conditions. Pour des températures élevées (de l'ordre de 170°C), les cinétiques de diffusion deviennent extrêmement rapides. Une fraction du réactif est perdue par évaporation car le réactif diffuse plus vite qu'il ne réagit.

III. 2. 2. 3. Effet du temps de réaction

Afin d'étudier l'effet du temps de réaction sur la surface de diffusion, des DSMT avec des déposes de 0,5 μl ont été effectués à différentes températures pendant des temps variables. Cette étude a été réalisée pour des solutions de chlorure de palmitoyle et de stéaroyle à 10 et 15 %.

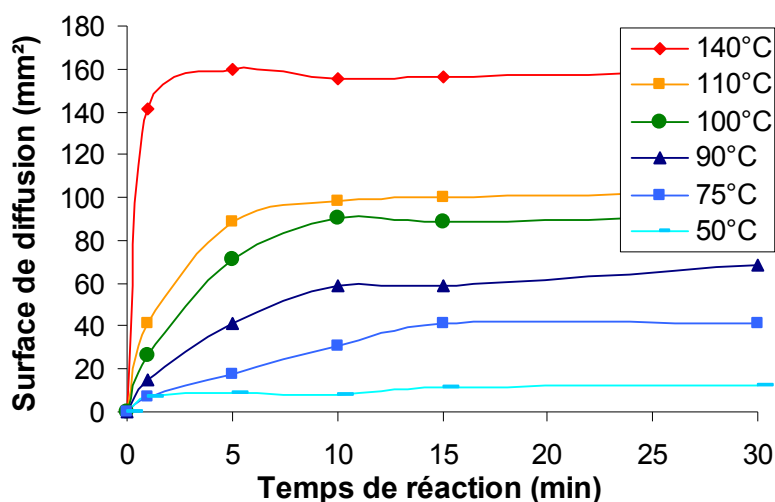


Figure III-6 : Evolution de la surface de diffusion en fonction du temps de réaction pour des DSMT réalisés à différentes températures sous pression atmosphérique avec déposes de 0,5 μl de solution de chlorure de palmitoyle à 10%.

La figure III-6 montre clairement que la surface de diffusion évolue avec le temps de réaction jusqu'à atteindre une valeur plateau. Elle montre également une élévation de ce plateau avec la température de réaction comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent.

Il est de plus intéressant de noter que le temps nécessaire pour atteindre ce plateau diminue fortement quand la température de la réaction augmente ce qui signifie que les phénomènes de diffusion sont accélérés par l'élévation de la température. Cette remarque sera justifiée ultérieurement par des considérations thermodynamiques.

Nous ne présenterons pas ici les résultats obtenus pour la solution de chlorure de palmitoyle à 15% et pour les solutions de chlorures de stearoyle à 10 et 15% car ils suivent la même évolution que ceux présentés en figure III-6. Il est juste intéressant de noter que le temps nécessaire pour atteindre les surfaces de diffusion plateau augmente légèrement avec la masse molaire du réactif considéré et la concentration de la solution. Ce dernier paramètre représente en fait la quantité de réactif déposé car le solvant, qui s'évapore très rapidement, n'entre pas en jeu dans la réaction.

Il nous a semblé également intéressant d'appréhender les cinétiques de diffusion en fonction de la température de la réaction. Le calcul des vitesses de diffusion a été effectué selon l'équation suivante : $\text{Vitesse de diffusion} = \text{Surface de diffusion} / \text{temps de réaction}$.

Pour que ces vitesses soient les plus justes possibles, elles ont été calculées pour le temps de réaction le plus faible testé expérimentalement, soit 1 minute. Compte tenu que le temps de diffusion devient inférieur à 1 minute pour des températures supérieures à 140°C, le calcul des vitesses comme décrit ci-dessus n'est pas possible. Les vitesses de diffusion pour ces températures élevées n'ont donc pas été calculées.

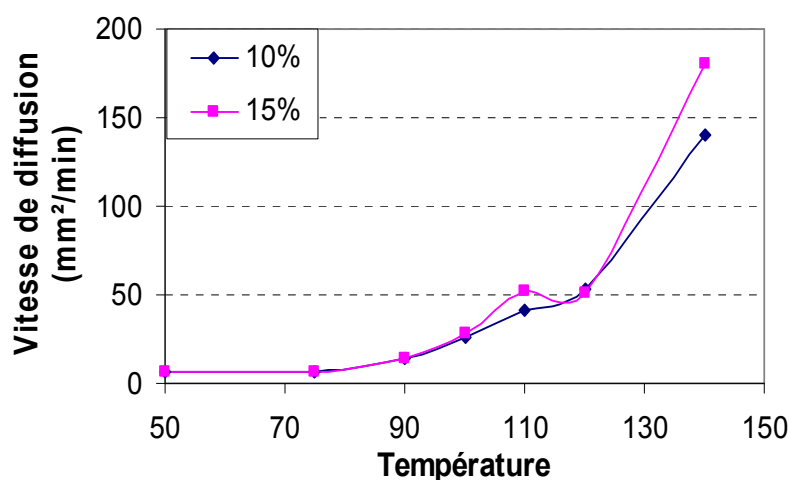


Figure III-7 : Evolution des vitesses de diffusion en fonction de la température de réaction pour des DSMT réalisés à différentes températures sous pression atmosphérique et des temps de réactions de 1 minute pour des déposes de 0,5 µl de solution de chlorure de palmitoyle à 10 et 15 %.

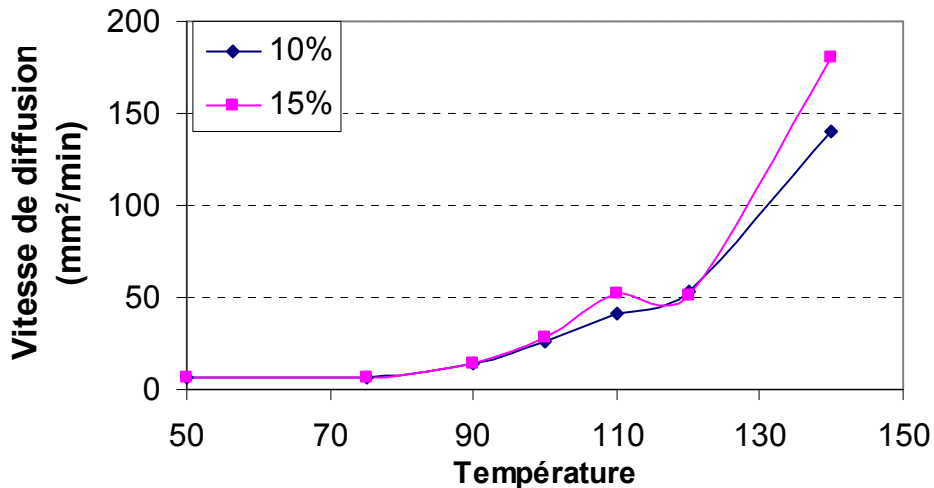


Figure III-8 : Evolution des vitesses de diffusion en fonction de la température de réaction pour des DSMT réalisés à différentes températures sous pression atmosphérique et des temps de réactions de 1 minute pour des dépôts de 0,5 µl de solution de chlorure de stéaroyle à 10 et 15 %.

Les figures III-7 et III-8 montrent que les vitesses de diffusion augmentent de manière exponentielle avec la température. En revanche, la vitesse de diffusion n'est pas influencée par la concentration de la solution ce qui conforte le fait que des temps de diffusion plus longs sont nécessaires pour des quantités de réactif déposé plus importantes.

III. 2. 2. 4. Effet de la quantité de réactif déposé

III. 2. 2. 4. 1. Effet de la concentration de la solution

Des essais de DSMT de 15 minutes sous pression atmosphérique ont été réalisés avec des solutions de réactifs de différentes concentrations : 5, 10, 15, 20 % et non dilué. La gamme de température étudiée s'étend entre 50 et 180°C. Pour les différentes concentrations, les rapports entre les surfaces de diffusion ont été calculés pour les températures donnant une surface de diffusion optimum soit 140, 150 et 160°C pour le C16, 150, 160 et 170°C pour le C18 et 170, 180 et 190°C pour le C22. Le tableau III-3 a ainsi pu être obtenu.

Tableau III-3 : Rapport entre les surfaces de diffusion obtenues pour des dépôts de solution de différentes concentrations.

Rapport des concentrations des solutions étudiées	Rapport expérimental des surfaces		
	C16	C18	C22
100% / 20% = 5	3,8	3,6	
100% / 15% = 6,66			5,2
20% / 10% = 2	1,9	1,6	
10% / 5% = 2	2,8	2,7	2,9
15% / 5% = 3	4,1	3,3	5,11
20% / 5% = 4	5,4	4,4	
20% / 15% = 1,33	1,34	1,32	
15% / 10% = 1,5	1,5	1,31	1,52

Le tableau III-3 montre que les rapports utilisant les valeurs obtenues pour des concentrations de 5% sont plus élevés que les rapports théoriques. Il est probable que les surfaces de diffusion de petite taille obtenues pour des quantités de réactif déposée faible génèrent d'importantes incertitudes de mesures. Il semble donc préférable de ne pas tenir compte des expériences impliquant des solutions de concentration 5%.

A l'inverse, quand la quantité de réactif devient élevée (réactif non dilué), la surface de diffusion le devient également : les pertes diverses (hydrolyse, évaporation...) auxquelles le réactif est susceptible d'être soumis deviennent alors extrêmement importantes. A titre d'exemple, la quantité de produit évaporé dépend non seulement du temps de diffusion (qui est proportionnel à la quantité de réactif déposée) mais également de la surface de diffusion (= surface permettant l'évaporation) qui est également proportionnelle à la quantité de réactif déposée. Ainsi, la fraction de réactif perdu par évaporation n'est pas une fonction linéaire de la quantité de réactif déposée mais devient au contraire de plus en plus importante avec la quantité de réactif déposée. Il en est de même pour les pertes de réactifs par hydrolyse. Les rapports obtenus entre les surfaces de diffusion pour le réactif non dilué et celles obtenues pour des solutions de 20%, qui sont inférieurs à ceux attendus, en sont un exemple.

En revanche, pour des quantités de réactifs intermédiaires, des rapports expérimentaux proches des rapports théoriques sont obtenus pour des concentrations et des gammes de températures où l'évaporation et l'hydrolyse sont relativement faibles. Ainsi, pour des solutions de concentrations comprises entre 10 et 20%, la surface de diffusion est proportionnelle à la quantité de réactif déposée.

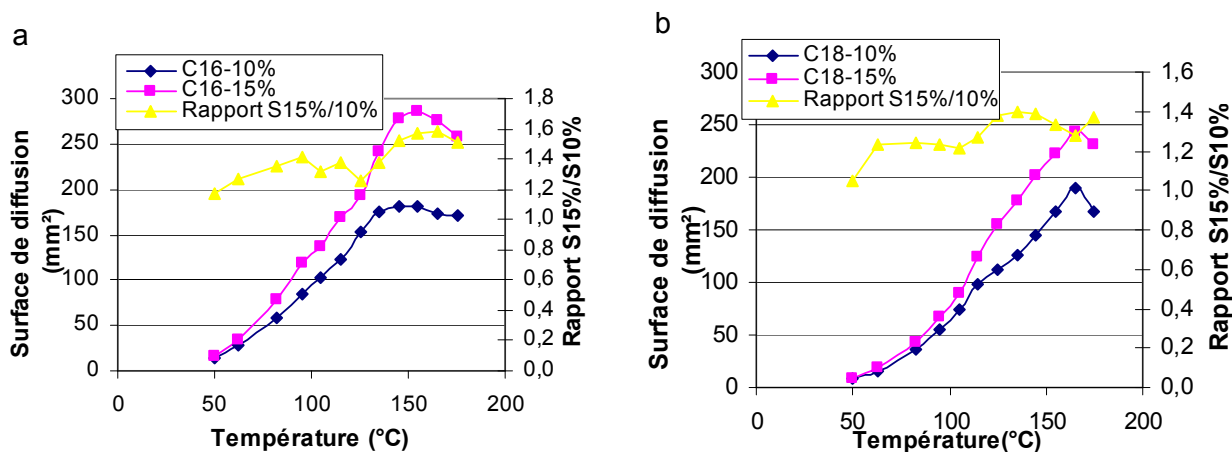


Figure III-9 : Surfaces de diffusion de DSMT test de 15 min à pression atmosphérique pour des dépôts de 0,5 µl de solutions à 10 et 15% de chlorure de palmitoyle (graphique a) et de chlorure de stearoyle (graphique b) ainsi que le rapport entre les surfaces obtenues pour les différentes concentrations.

Ce manque de linéarité entre la fraction de réactif perdu et la quantité déposée se manifeste également dans la figure III-9 qui représente le rapport entre les surfaces de diffusion obtenues pour des déposes de solution à différentes concentrations. Ainsi, le rapport des surfaces est optimum dans des gammes de températures où l'évaporation et l'hydrolyse sont faibles voir négligeables, soit entre 140 et 170°C environ. Pour des faibles températures, le rapport est inférieur à la valeur attendue de 1,5 car à ces températures, la vitesse de diffusion du réactif est faible, ainsi les temps nécessaires à la diffusion de la totalité du réactif sont plus longs que les temps d'étuvage de 15 minutes que nous avons pratiqués dans le cadre de cette étude. On ne peut donc pas visualiser une différence de surface entre des solutions de concentrations différentes puisque nous ne laissons pas le temps au phénomène de diffusion d'arriver à son terme. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.2.2.3., la vitesse de diffusion est indépendante de la concentration de la solution.

La comparaison des résultats pour les réactifs ayant des longueurs de chaînes différentes montre que le chlorure de stéaroyle (C18) donne les rapports les plus faibles. On peut émettre l'hypothèse que ce réactif qui présente une masse molaire intermédiaire dans la gamme des réactifs étudiés est à la fois soumis à la dégradation par hydrolyse et à l'évaporation

Ces essais permettent de conclure que les surfaces de diffusion sont, semble-t-il, saturées en réactif. Tous les hydroxyles « greffables » dans ces conditions sont greffés car lorsqu'on double la quantité de réactif, on double quasiment la surface de diffusion. Cette conclusion sera confortée par des mesures de la densité de greffage (paragraphe III-2.3.) :

III. 2. 2. 4. 2. Effet du nombre de déposes

Pour vérifier cette pseudo-proportionnalité entre la quantité de réactif déposé et la surface de diffusion, le test DSMT a été pratiqué deux fois successivement sur le même papier.

Ces essais de double dépose ont été réalisés pour du chlorure de palmitoyle, du chlorure de stéaroyle et du chlorure de behenoyle avec un DSMT de 15 min sous pression atmosphérique pour 4 températures ; 150, 160, 170 et 180°C. Deux types d'études ont été réalisés : pour la première étude de double dépose, les papiers ont été immergés dans l'eau entre les deux traitements afin de pouvoir mesurer la surface de la zone hydrophobe. Pour la seconde étude, la mesure de la tache hydrophobe qui aurait été obtenue après la première dépose a été réalisée sur des papiers « témoins » traités en parallèle.

Tableau III-4 : Moyenne des rapports entre la surface de diffusion obtenue après 2 DSMT successifs (S2) et celle obtenue après un seul DSMT (S1). La première colonne correspond à la série d'expériences pour laquelle les papiers ont été immergés entre les deux déposes alors que dans la deuxième colonne, S1 a été mesurée sur un papier témoin.

		S2/S1 pour des papiers immergés entre les 2 déposes	S2/S1 avec utilisation de papier témoin
C16	10%	1,6	1,8
	15%	1,5	1,7
C18	10%	1,4	1,65
	15%	1,5	1,58
C22	10%	1,3	
	15%	1,25	

Les expériences de double dépose montrent d'une part une évolution notable de la surface de diffusion avec la deuxième dépose. Cependant, le rapport théorique de 2 n'est pas atteint. Nous ne ferons pas état ici de l'étude cinétique qui avait été réalisée pour ces expériences de double dépose mais il avait été observé que des temps de réaction plus longs étaient nécessaires en deuxième dépose pour obtenir la surface de diffusion optimum. Ces temps de diffusion plus longs en deuxième dépose augmentent les pertes en réactif puisque le réactif est soumis pendant sa diffusion à une dégradation par hydrolyse et à l'évaporation. Nous reviendrons plus en détails sur ces pertes au paragraphe III.2.5.

D'autre part, la comparaison des rapports obtenus pour les deux configurations (immersion entre les deux déposes ou utilisation d'une feuille témoin pour la mesure de S1) laisse penser que l'immersion dans l'eau fait apparaître d'autres hydroxyles de la cellulose qui n'étaient pas accessibles lors du premier traitement.

Les rapports approchant la valeur de 2 calculés avec l'utilisation d'une feuille témoin confortent l'hypothèse d'un greffage homogène suggérée précédemment.

III. 2. 2. 5. Effet de la pression

Afin d'étudier l'effet de la pression, des expériences de DSMT avec des solutions de chlorure de stéaroyle à 10 et 15 % ont été réalisés à 150 mbar et à pression atmosphérique pour différentes températures.

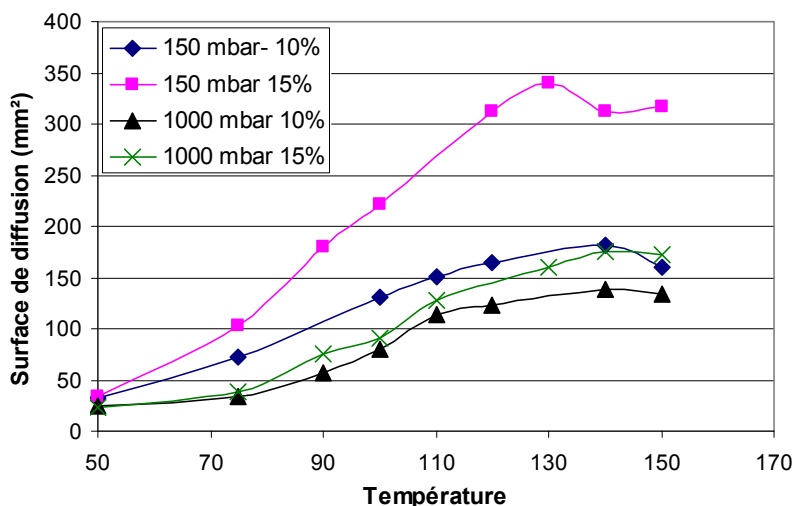


Figure III-10 Evolution de la surface de diffusion pour des DSMT réalisés avec des déposes de 0,4 µl de solutions de chlorure de stéaroyle à 10 et 15%. Tests réalisés à pression atmosphérique et sous 100 mbar pendant 15 minutes.

La figure III-10 montre que le rapport entre les surfaces de diffusion obtenues pour 150 et 1000 mbar varie en fonction de la température considérée. La dépression semble d'autant plus favoriser la diffusion que la concentration de la solution est élevée. A titre d'exemple, la surface de diffusion mesurée pour un DSMT à 150°C sous 150 mbar pour une solution à 10% est 1,3 fois plus importante que celle obtenue à 1000 mbar alors que pour les solutions de concentration 15% dans les mêmes conditions, ce rapport atteint pratiquement 2. Une augmentation de la surface de diffusion est observée lorsque l'on diminue la pression à laquelle est pratiqué le traitement car la dépression va permettre une augmentation des cinétiques de diffusion et donc une diminution du temps pendant lequel le réactif est susceptible d'être dégradé (cf III.2.2.5). On peut également penser que la teneur en eau des papiers sera d'autant plus faible que la pression sera faible ce qui limite aussi les possibilités de dégradation du réactif par hydrolyse.

Par ailleurs, pour des températures élevées, la dépression peut même être préjudiciable. Dans le cas du chlorure de palmitoyle (résultats non présentés dans ce manuscrit), les DSMT réalisés à des températures supérieures à 170°C sous 100 mbar présentent des surfaces de diffusion plus faibles que les mêmes tests réalisés sous pression atmosphériques. L'effet combiné de la température élevée et de la dépression entraîne des cinétiques de diffusion très rapides, voir même plus rapide que les cinétiques de greffage. Le réactif peut ainsi être perdu par évaporation.

III. 2. 3. Estimation des densités de greffage

Pour confirmer l'hypothèse d'une densité de greffage ne variant pas avec la quantité de réactif déposé, des dosages de la quantité de réactifs greffés ont été réalisés. Le principe de ce dosage consiste à laver les papiers après traitement, puis à les placer dans une solution d'hydrolyse afin de couper la liaison ester. La solution d'acide gras libre ainsi obtenue est ensuite analysée par HPLC. Les détails expérimentaux des étapes de lavage, d'hydrolyse et de dosage (avec réalisation d'une courbe d'étalonnage) sont explicités dans la partie expérimentale de ce manuscrit (paragraphe II.3.1.).

Des mesures de densité de greffage ont été réalisées sur des papiers ayant subi un DSMT de 15 minutes sous pression atmosphérique. Les paramètres : température (100 à 180°C), nature et quantité de réactif déposé (solutions de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle à 10 et 15%) ainsi que la distance de la zone greffée par rapport à la zone de dépose ont été étudiés.

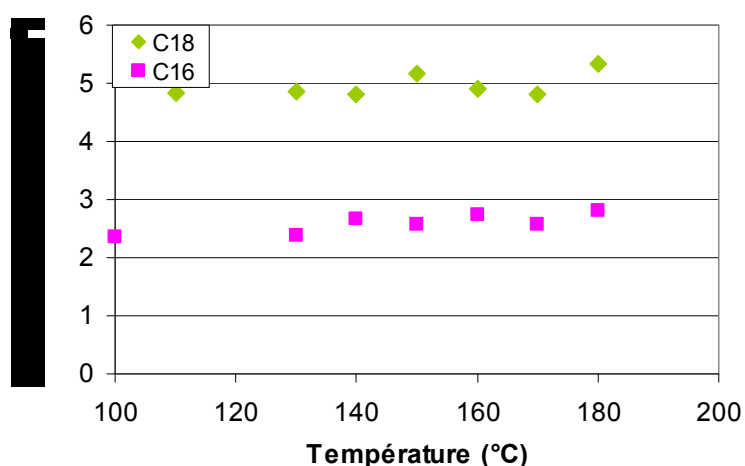


Figure III-11 : Evolution de la densité de greffage mesurée par HPLC pour des DSMT réalisés avec une dépose de 1µl de solution à 10% de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle sous pression atmosphérique

La figure III-11 montre que la densité de greffage (exprimée en mol de réactif par unité de volume du papier) ne varie pratiquement pas avec la température de la réaction d'estérification.

Tableau III-5 : Moyenne des densités de greffage (mesurées par HPLC en mol/m³) sur des papiers traités par des DSMT de 15 minutes pour des températures de réaction variant entre 100 et 180°C sous pression atmosphérique. Les moyennes ont été calculées pour des solutions à 10 et 15 % de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle.

Moyenne des densités de greffage (mol/m ³)		
Concentration de la solution de chlorure d'acide	10%	15%
Chlorure d'acide palmitique	2.58	2.65
Chlorure d'acide stéarique	4.84	4.5

Le tableau III-5 regroupe les valeurs moyennes des densités de greffage mesurées pour des déposes de solution à 10 et 15 % de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle. La densité de greffage ne semble pas dépendre de la quantité de réactif déposé.

Tableau III-6 : Densités de greffage mesurées sur différentes zones de la surface de diffusion pour des papiers traités par des DSMT de 15 minutes sous pression atmosphérique à 160°C pour des solutions à 10 % de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle.

Densité de greffage (mol/m ³)		
Distance par rapport à la zone de dépose (mm)	5	15
Chlorure de palmitoyle	2.63	2.7
Chlorure de stearoyle	4.85	4.81

Le tableau III-6 rassemble les densités de greffage qui ont été calculés sur des zones de la surface de diffusion plus ou moins éloignées de l'endroit de dépose du réactif. La comparaison des valeurs obtenues montre que la densité de greffage ne varie pas en fonction de la distance par rapport à la source de la diffusion.

En conclusion, la densité de greffage ne varie ni avec la température de la réaction d'estérification (tout du moins dans la gamme de température que nous avons étudiée) ni avec la quantité de réactif déposé. Elle est d'autre part homogène sur l'ensemble de la surface de diffusion. Par contre, la quantité de réactif greffée dépend fortement de la nature de ce dernier. Il est en effet surprenant de constater que la densité de greffage mesurée pour le réactif de plus grande masse molaire est presque deux fois plus importante que celle mesurée pour le réactif possédant 2 carbones de moins dans sa chaîne aliphatique. Ce résultat est contre intuitif par rapport à ce qu'on pourrait penser de par l'encombrement stérique attribué à chacun de ces produits. Ce résultat s'oppose également à la majorité des études de la littérature (Thiebaud, 1995 ; Freire et *al.*, 2005 ; Vaca-Garica et Borredon, 1999).

III. 2. 4. Rendement de la réaction d'estérification

Pour déterminer le rendement de la réaction, la quantité de réactif greffé a été normalisée par rapport à la quantité de réactif déposé initialement.

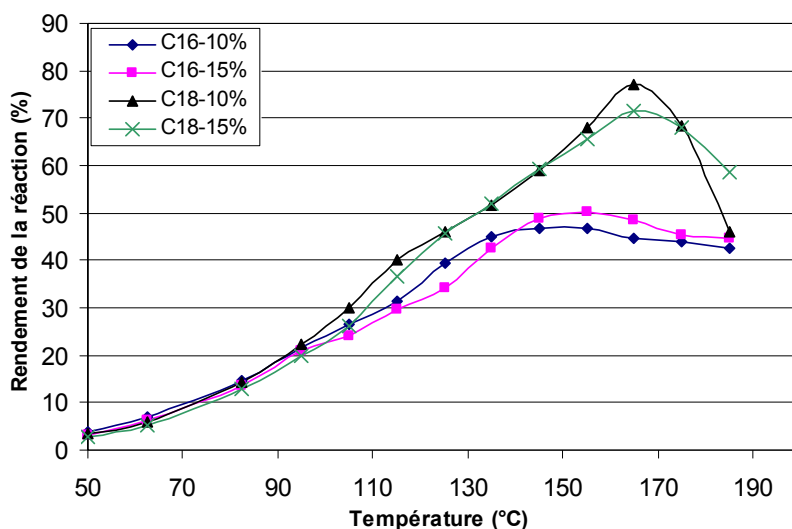


Figure III-12 : Rendement de la réaction d'estérification (mesurée par HPLC) pour des DSMT réalisés avec une dépose de 1 μ l de solution à 10 et 15 % de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle sous pression atmosphérique. Pour chaque cas, six papiers ont été testés afin d'avoir une valeur fiable pour le calcul du rendement

La figure III-12 montre que des rendements relativement élevés sont obtenus pour des papiers estérifiés par DSMT. Les rendements sont maximums pour une température qui semble évoluer avec la masse molaire du réactif mis en jeu. Cette température correspond à un optimum pour lequel les pertes de réactifs sont minimisées. Ces pertes qui peuvent provenir de réactions de dégradation du réactif ou de son évaporation ont été appréhendées de façon expérimentale comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant. Cette figure fait également état d'un rendement plus favorable dans le cas d'une estérification avec le chlorure de stearoyle. Ce dernier, présentant une masse molaire plus importante (et donc une température d'ébullition plus élevée) est moins soumis à l'évaporation que le chlorure de palmitoyle qui plus léger. Le choix combiné du réactif et de la température de réaction pour le procédé de chimie chromatogénique semble donc capital pour obtenir des rendements élevés.

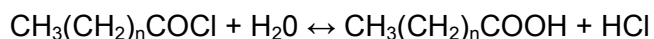
III. 2. 5. Pertes de réactifs

L'évolution de la surface de diffusion avec la température et donc le rendement de la réaction résultent de plusieurs phénomènes concomitants : des phénomènes de diffusion-réaction et des phénomènes parasites comme la dégradation et l'évaporation du réactif. L'étude expérimentale de ces derniers phénomènes fait l'objet des paragraphes suivants.

III. 2. 5. 1. Dégradation du réactif par hydrolyse

Les chlorures d'acides sont des produits très réactifs, connus pour être facilement hydrolysables. Malgré un étuvage de 24h à 60°C préalable au DSMT, les papiers présentent toujours une certaine teneur en eau qui peut potentiellement dégrader les chlorures d'acide gras.

L'hydrolyse d'un chlorure d'acide gras par l'eau se fait de selon la réaction suivante :



L'acide gras ainsi formé est une entité beaucoup moins réactive que le chlorure d'acide vis-à-vis des hydroxyles de la cellulose.

Les pertes par hydrolyse peuvent intervenir durant deux étapes du DSMT comme cela est défini dans la relation suivante :

Masse hydrolysée = masse hydrolysée lors de la dépose (A) + masse hydrolysée pendant le temps de réaction en étuve (B).

Pour appréhender les cinétiques d'hydrolyse, des expériences dérivées du DSMT ont été réalisées. Ainsi, 0,5 µl de solutions à 10 et 15% de chlorure de palmitoyle et de stearoyle ont été déposés sur des papiers comme dans le cas d'un DSMT classique mais avant la mise en étuve aux températures de réactions, les papiers ont été stockés soit à température ambiante, soit dans une étuve à 40°C pendant un temps déterminé que nous appellerons temps de prétraitement. Le DSMT a été ensuite pratiqué de façon classique pendant 10 minutes sous pression atmosphérique à une température de 130°C pour le chlorure de palmitoyle et de 150°C pour le chlorure de stearoyle.

Le prétraitement se fait à basse température (inférieure à 40°C) car l'hydrolyse est maximale pour cette gamme de température. En effet, pour des températures faibles, la teneur en eau dans le papier est importante et les cinétiques de diffusion très lentes. De plus, le travail à ces basses températures permet de ralentir le phénomène de diffusion/évaporation du réactif. On peut donc considérer que le phénomène majoritaire ayant lieu pendant ce prétraitement sera l'hydrolyse.

En revanche, l'estérification sera réalisée à des températures optimums pour chacun des réactifs afin de privilégier les phénomènes de diffusion/réaction de la fraction de réactif non dégradé pendant le prétraitement par rapport aux pertes par évaporation et par hydrolyse.

Comme le greffage est homogène, la surface de diffusion est directement proportionnelle au nombre de moles de réactif greffées.

Tableau III-7 : Surface de diffusion (en mm²) de DSMT de 0,5 µl réalisés pendant 10 minutes sous pression atmosphérique à 150°C pour des solutions à 10 et 15% de chlorure de palmitoyle et à 160°C pour des solutions aux mêmes concentrations de chlorure de stéaroyle à après des temps de prétraitements variables

Réactif/concentration		Température de prétraitement							
		Température ambiante				40°C			
		C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%	C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%
temps de prétraitement (min)	0	152	235	140	201	152	241	139	199
	5	135 ¹	195	73	133	129	231	90	127
	10	93	178	54	101	111	214	61	115
	15	74	174	30	76	82	177	38	95
	30	28	99	4	24	46	124	24	58
	60	6	38	0	0	17	57	3	20
	120	0	0	0	0	3	19	0	11

Les résultats (tableau III-7) ont mis en évidence l'importance de la dégradation qui pouvait avoir lieu pendant les premières étapes du DSMT que sont la dépose du réactif et la mise en étuve. La reproductibilité au niveau de ces étapes est capitale pour obtenir des résultats fiables. On peut noter que par exemple, un temps d'attente de 5 minutes avant la mise en étuve peut entraîner la dégradation de plus de la moitié du réactif déposé.

En faisant l'hypothèse que la surface de diffusion obtenue sans prétraitement correspond au greffage de la totalité des moles de réactif déposées (soit $1,647 \cdot 10^{-7}$ mol pour le C16-10%, $2,47 \cdot 10^{-7}$ mol pour le C16-15%, $1,48 \cdot 10^{-7}$ mol pour le C18-10% et $2,22 \cdot 10^{-7}$ mol pour le C18-15%), le nombre de moles de réactif dégradé pendant le prétraitement est estimable. Cette hypothèse est bien évidemment erronée car même pour des températures de réaction optimales, des rendements de 100 % ne sont pas atteints mais cela ne gêne pas l'interprétation que l'on peut faire des résultats. Le nombre de moles hydrolysées calculées à partir des surfaces de diffusion est présenté dans le tableau III-8.

Tableau III-8: Quantité de réactifs hydrolysés (en mol) déterminée à partir des surfaces de diffusions données dans le tableau III-7.

Réactif/concentration		Température de prétraitement							
		Température ambiante				40°C			
		C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%	C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%
temps de prétraitement (min)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	1,8E-08	4,2E-08	5,8E-08	7,5E-08	2,5E-08	1,0E-08	3,4E-08	8,1E-08
	10	6,4E-08	6,0E-08	8,1E-08	1,1E-07	4,5E-08	2,8E-08	8,2E-08	9,4E-08
	15	8,5E-08	6,4E-08	1,1E-07	1,4E-07	7,6E-08	6,6E-08	1,0E-07	1,2E-07
	30	1,3E-07	1,4E-07	1,4E-07	2,0E-07	1,2E-07	1,2E-07	1,2E-07	1,6E-07
	60	1,6E-07	2,1E-07	1,5E-07	2,2E-07	1,5E-07	1,9E-07	1,4E-07	2,0E-07
	120	1,6E-07	2,4E-07	1,4E-07	2,2E-07	1,6E-07	2,3E-07	1,48E-07	2,1E-07

¹ Les résultats écrits en gris/italique n'ont pas été pris en compte pour le calcul des vitesses d'hydrolyse.

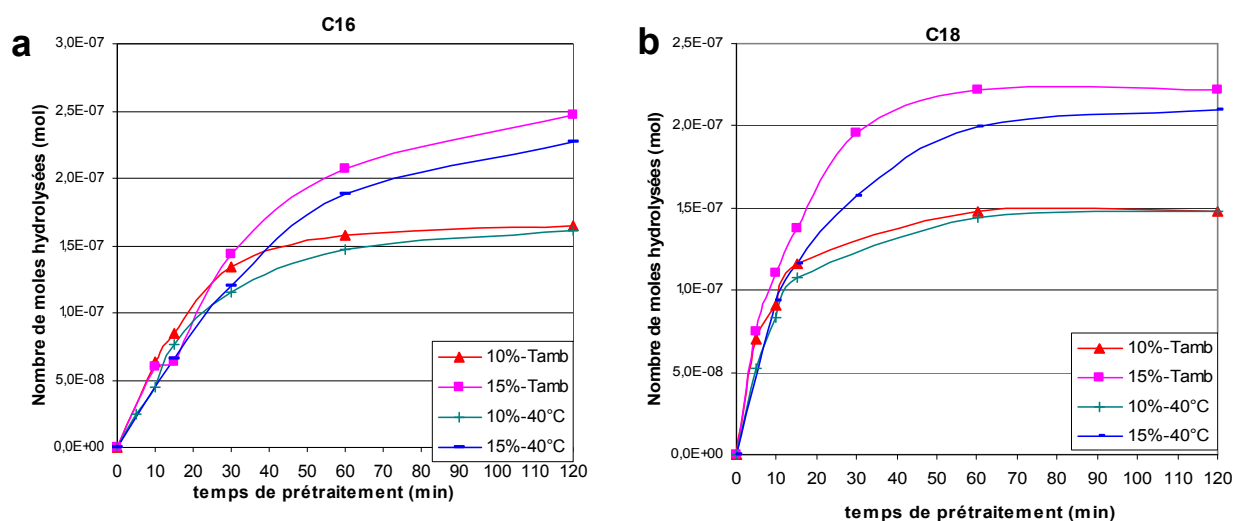


Figure III-13 : Evolution du nombre de moles de réactifs dégradés en fonction du temps de traitement pour des solutions à 10 et 15 % de chlorure de palmitoyle (figure III-14 a.) et pour des solutions de chlorure de stearoyle aux mêmes concentrations (figure III-14 b.).

La figure III-13 représente l'évolution du nombre de moles de réactifs dégradés en fonction du temps de prétraitement pour les différentes solutions étudiées. Cette figure montre que pour des temps inférieurs à 30 minutes, l'évolution de la quantité de réactifs dégradés est quasi-linéaire en fonction du temps de prétraitement. Nous avons calculé la pente à l'origine qui représente la vitesse initiale d'hydrolyse (tableau III-9)

Tableau III-9 : Vitesses de dégradation du réactif à température ambiante et à 40°C pour des solutions de chlorures de palmitoyle et de stearoyle pour des concentrations de 10 et 15% (en mol/min).

Température prétraitement	Température ambiante				40°C			
Réactif/concentration	C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%	C16-10%	C16-15%	C18-10%	C18-15%
Vitesse d'hydrolyse en mol/min	5E-09	5E-09	8E-09	1E-08	4E-09	4E-09	8E-09	8E-09

L'examen des vitesses de dégradation pour les différentes solutions amène aux conclusions suivantes :

- Le chlorure de stéaroyle (C18) se dégrade quasiment deux fois plus vite que le chlorure de palmitoyle (C16).
- La concentration de la solution n'a pratiquement pas d'influence sur la vitesse initiale de dégradation.
- La vitesse d'hydrolyse ne varie pratiquement pas avec la température.

III. 2. 5. 2. Pertes de réactif par évaporation

Des expériences de DSMT ont été réalisées afin d'évaluer la quantité de réactifs perdue par évaporation. Des déposes de 1 μl de solutions de chlorure de palmitoyle et de chlorure de stearoyle à 15% ont été effectuées, le temps d'étuvage a été fixé à 15 minutes. Différentes températures de réaction ont été étudiées. En sortie d'étuve, les papiers ont été directement placés dans une solution d'hydrolyse afin de doser la quantité d'acide gras présente sur le papier. Le protocole d'hydrolyse et de dosage par HPLC est détaillé dans la partie expérimentale. La quantité d'acide gras dosé correspond à la fraction du réactif qui n'a pas été évaporé pendant le traitement. En fait, il comprend non seulement la fraction de réactif qui a été greffée pendant le traitement puis hydrolysée mais également la fraction de réactif qui n'avait pas réagi mais qui était juste adsorbée sur la surface de diffusion. Cette dernière fraction peut par exemple provenir de réactif dégradé pendant le traitement d'estérification.

Afin d'avoir des quantités de produit permettant une mesure correcte par HPLC, les déposes ont été faites sur 12 papiers. On a ainsi déposé 1,8 μl de réactif pur (=15% x 1 μl x 12). Le volume de réactif perdu par évaporation se calcule donc comme la quantité de réactif déposé à laquelle on vient soustraire la quantité de produit présente dans la solution d'hydrolyse.

La figure III-14 représente la fraction de réactif perdu par évaporation.

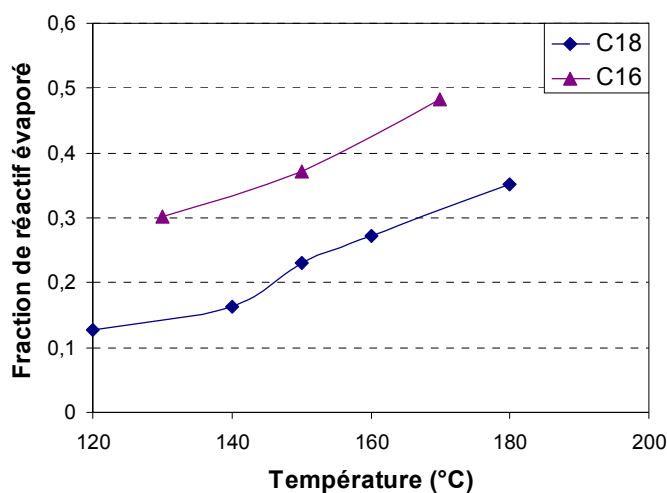


Figure III-14 : Fraction de réactif perdu par évaporation en fonction de la température de réaction dans le cadre de DSMT test de 15 minutes pour des solutions de chlorure de palmitoyle et de stearoyle à 10 et 15%.

La figure III-14 montre que la quantité de réactif perdu par évaporation augmente fortement avec la température et peuvent même atteindre pratiquement 50% dans le cas du C16.

III. 3. Modélisation

Afin de pouvoir modéliser le procédé de chimie chromatogénique, des lois théoriques sur l'adsorption, la diffusion et l'équilibre liquide/vapeur sont nécessaires.

III. 3. 1. Notions théoriques

III. 3. 1. 1. L'équation de Clausius Clapeyron

La détermination précise de la frontière de phase liquide/vapeur, c'est-à-dire les conditions de pression et de température pour lesquelles deux phases α et β peuvent coexister, peut se faire en utilisant le fait que les potentiels chimiques de deux phases en équilibre sont égaux. $\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T)$.

L'équation de Clapeyron (1), dont la démonstration est présentée en annexe II est une formulation exacte de la pente de la frontière de phase.

$$dp/dT = \Delta S / \Delta V \quad (1)$$

où $\Delta S = S_{\beta, m} - S_{\alpha, m}$, la différence d'entropies molaires des deux phases en équilibre α et β et $\Delta V = V_{\beta, m} - V_{\alpha, m}$, la différence de leurs volumes molaires.

Le volume molaire d'un gaz étant nettement plus grand que celui d'un liquide et en supposant un gaz parfait, on peut écrire pour la frontière liquide vapeur l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$dp/dT = \Delta H_{\text{vap}} / (T(RT/p)) \quad (2)$$

qui par réarrangement donne :

$$d \ln p/dT = \Delta H_{\text{vap}} / RT^2 \quad (3)$$

Si l'on suppose que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas sur la gamme de température considérée, on peut intégrer cette relation. Il vient :

$$P_0 = e^{\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad (4)$$

avec T_{eb} , la température d'ébullition du composé et P_0 sa tension de vapeur. Dans la pratique, cette équation permet de savoir comment évolue la tension de vapeur d'un composé avec la température.

La loi des gaz parfaits (5) permet de définir la concentration de produit (à l'état gazeux) en fonction de la tension de vapeur :

$$C_0 = P_0 / RT \quad (5)$$

En combinant cette équation avec l'équation de Clausius Clapeyron intégrée, on obtient la relation suivante :

$$C_0 = \frac{1}{RT} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad (6)$$

Comme l'enthalpie de vaporisation est une grandeur positive, la concentration de produit à l'état gazeux est d'autant plus importante que la température d'ébullition du composé considéré est faible.

III. 3. 1. 2. L'adsorption

Après la dépose d'un réactif à l'état liquide, ce dernier tend rapidement à atteindre un équilibre liquide-vapeur, caractérisé par sa tension de vapeur, qui lui impose soit de diffuser, soit de se coller aux fibres.

On considère la réaction d'adsorption :



où A représente la vapeur de chlorure d'acide gras et S le support cellulosique.

Cette réaction est caractérisée par la constante d'équilibre:

$$K_{\text{ads}} = \frac{[AS]}{[A] \cdot [S]} = 1/P_A \quad (8)$$

où P_A représente la pression partielle du réactif considéré, K_{ads} : la constante d'absorption

En considérant l'énergie libre à l'équilibre, ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}}, \quad (9)$$

avec ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption et ΔS_{ads} , l'entropie d'adsorption, il vient :

$$K_{\text{ads}} = e^{\left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \right)} \quad (10)$$

Il est important de noter à ce stade que ΔH_{ads} est négatif dans le cas d'une adsorption spontanée du gaz sur le solide.

Il en résulte donc que la constante d'adsorption décroît de manière exponentielle avec la température.

La concentration de réactif adsorbé dans une zone autre que la zone de dépose dépend à la fois de la fraction de réactif à l'état gazeux (donc susceptible de diffuser) C, définie par l'équation de Clausius-Clapeyron et également de la constante d'adsorption. On peut ainsi écrire:

$$C_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} \cdot C \quad (11)$$

III. 3. 1. 3. La diffusion

III. 3. 1. 3. 1. Loi de Fick

On mesure la migration d'une quantité de molécules par son flux, c'est-à-dire la quantité s'écoulant par unité de temps. Le flux est généralement proportionnel à la dérivée première de la concentration. Cette relation de proportionnalité entre le flux et le gradient de la concentration est appelée première loi de diffusion de Fick. Le coefficient de proportionnalité est nommé coefficient de diffusion (moléculaire), D_{mol} et il s'exprime en (m^2/s). On écrit ainsi le flux de matière diffusant parallèlement à l'axe z au travers d'une section S de la façon suivante:

$$J = -D_{mol} S \frac{dC}{dz} \quad (12)$$

III. 3. 1. 3. 2. Détermination du coefficient de diffusion D_{mol}

Pour évaluer le coefficient de diffusion D_{AB} d'un composé A au sein d'un mélange gazeux AB, on peut proposer le modèle de FULLER, SCHETTLER et GIDDINGS :

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \left[\left(\sum v_A \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_B \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (13)$$

Avec :

- D_{AB} , le coefficient de diffusion (cm^2/s)
- T, la température (K)
- P, la pression (atm)
- M, la masse moléculaire (g/mol)
- $\sum v_A$ est la somme des volumes des atomes d'une molécule (cm^3/mol); A est dans notre cas le chlorure d'acide et B représente l'air.

Application numérique :

Pour $C_{18}H_{35}ClO$, on connaît $M_{C_{18}H_{35}ClO} = 291g/mol$ et $M_{air} = 28,9 g/mol$, donc $D_{mol} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot T^{1,75} m^2/s$

Le calcul de D_{mol} à $100^\circ C$ donne une valeur de $6,36 \cdot 10^{-6} m^2/s$ et à $150^\circ C$ de $7,93 \cdot 10^{-6} m^2/s$.

III. 3. 1. 3. 3. Théorie de l'évaporation

L'évaporation peut se modéliser par des lois empiriques similaires à celles de la loi de Fick. L'évaporation est proportionnelle à la différence de concentration (interface et air environnement) et à la surface d'échange :

$$dM_{ev} / dt = k_{ev} S (C_i - C_{air}) \quad (14)$$

avec :

M_{ev} : Masse de produit évaporé (mol)

S : la surface interfaciale (m²)

C_i : concentration en produit sur la surface (mol/m³)

C_{air} : concentration en produit dans l'atmosphère (mol/m³)

k_{ev} : le coefficient de transfert de masse ou coefficient d'évaporation (m/s).

Détermination du coefficient d'évaporation, k_{ev} :

Plusieurs méthodes sont possibles pour la détermination de ce coefficient.

La première consiste à utiliser directement les équations de densité de flux dans le cas d'une évaporation dans un milieu semi infini. Le calcul du coefficient d'évaporation par cette méthode est détaillé en annexe III. Tout calcul fait, l'expression suivante est obtenue pour le coefficient d'évaporation :

$$k_{ev} = \left(\frac{D_{mol}}{t\pi} \right)^{0,5} \quad (15)$$

Une seconde approche peut être proposée à partir de l'analogie transfert de matière-transfert de chaleur. Ainsi, le coefficient de transfert de masse peut être calculé à partir du coefficient de transfert de chaleur, qui est en général plus facilement accessible. Cette analogie s'écrit alors :

$$k_{ev}(T) = h(T) \cdot Le^{-2/3} / (\rho(T) \cdot Cp) \quad (19)$$

Avec $h(T)$: le coefficient de transfert de chaleur (W.m⁻².K⁻¹)

Le nombre de Lewis (Le) est défini comme le rapport entre le coefficient de diffusivité thermique et le coefficient de diffusion massique.

$$Le = \alpha(T) / D_{mol} (T) \quad (16)$$

avec : $\alpha(T)$: le coefficient de diffusivité thermique (m².s⁻¹)

D_{mol} : le coefficient de diffusion (cm².s⁻¹) => $D = 2 \cdot 10^{-10} T^{1.75}$ en m².s⁻¹.

Or,

$$\alpha(T) = \lambda(T) / (Cp(T) \cdot \rho(T)) \quad (17)$$

Avec :

$\lambda (T)$: la conductivité thermique de l'air (en W.m⁻¹.K⁻¹)

$\rho (T)$: la masse volumique de l'air (kg.m⁻³)

Cp : la capacité calorifique de l'air (J.kg⁻¹.K⁻¹)

Donc :

$$Le = \lambda(T) / (Cp(T) \cdot \rho(T) \cdot D(T)) \quad (18)$$

Application numérique :

Pour l'air, à une température de 100°C, les données numériques sont les suivantes :

$$Cp = 1010 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\lambda(T) = 0,032 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\rho(T) = 0,029 \cdot 10000 / (T \cdot R) \text{ [R : la constante des gaz parfaits].}$$

Considérations théoriques sur l'effet de la pression sur l'évaporation :

L'évaporation dépend non seulement de la surface d'échange entre le liquide et l'atmosphère mais elle est également fortement influencée par la pression extérieure. L'équation de Fuller (équation (13)) décrit la variation du coefficient de diffusion comme inversement proportionnelle à la pression du système. Ainsi, une diminution de la pression dans le système va engendrer une augmentation du coefficient de diffusion et donc du coefficient d'évaporation k_{ev} quel que soit la méthode de calcul de ce dernier (équation (15) et (19)).

Il est important de noter que l'état d'équilibre du liquide avec sa vapeur ne dépend pas de la pression ; c'est uniquement la vitesse d'évaporation qui change.

III. 3. 1. 4. Les cinétiques de réaction chimique

Dans le cas d'une réaction simple, la vitesse de la réaction dépend de la constante de vitesse, k et de la concentration des réactifs :

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (21)$$

k est une fonction de la température comme l'exprime la loi d'Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (22)$$

où A est un facteur préexponentiel et E_a , l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Dans les gaz et les liquides, les molécules en perpétuelle agitation donnent lieu à des réactions à l'occasion de collision entre elles. Cependant, les collisions efficaces sont peu nombreuses. En conditions ordinaires de température et de pression, une molécule de gaz subit environ 1 milliard de collision par seconde avec une autre molécule mais la proportion de collision efficace est seulement de une sur un milliard voire moins.

Pour qu'une collision soit efficace, il faut d'une part qu'au moment de la collision, les deux molécules soient orientées de façon favorable et d'autre part qu'elles possèdent une énergie cinétique suffisante pour pouvoir se mettre en contact malgré les forces de

répulsion. On peut conclure que l'énergie d'activation représente l'énergie cinétique minimum que doivent posséder les réactifs pour que la réaction ait lieu.

Une élévation de la température va permettre une augmentation de l'énergie cinétique des molécules. Il en découle une augmentation du nombre de collisions efficaces.

III. 3. 2. Le modèle de diffusion

III. 3. 2. 1. Détermination du flux de diffusion

Compte tenu de la géométrie de notre système (DSMT) nous avons choisi d'utiliser un modèle radial.

La figure III-15 représente de façon schématique la diffusion pour le modèle radial avec r_0 = le rayon initial, après la dépose ; r = le rayon à l'instant t .

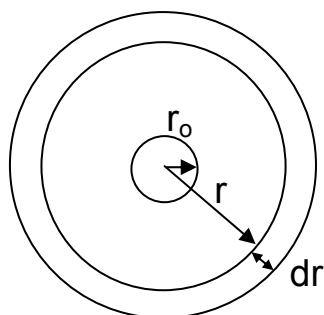


Figure III-15 : Schéma du modèle de diffusion radiale

L'expression de la densité de flux de diffusion définie par la loi de Fick est la suivante :

$$\varphi = -D \text{ grad}(C) \quad (23)$$

avec :

φ : la densité de flux de diffusion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

D : le coefficient de diffusion (m^2/s)

C : la concentration de réactif (mol/m^3)

Hypothèse n°1 : Au vu des observations qualitatives détaillées dans le paragraphe III-2-1, nous nous proposons de modéliser la diffusion par une diffusion radiale à la surface et dans l'épaisseur du papier. La modélisation par une diffusion de type diffusion hémisphérique serait plus correcte mais la résolution des équations n'est pas possible de façon analytique. Il nous a donc semblé plus judicieux de modéliser la diffusion sur la base d'un système radial et la prise en compte de ce qui diffuse sphériquement se fera par l'ajout d'une équation représentant les pertes par évaporation.

On va considérer que la diffusion se fait uniquement suivant r ; la diffusion suivant les autres coordonnées est négligeable. Après simplification, on obtient la forme suivante pour le flux de diffusion en coordonnées cylindriques sur la direction r :

$$\varphi_r = -D 2\pi \cdot r \cdot e_p \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_r \quad (24)$$

avec

φ_r : le flux de diffusion suivant r ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

e_p : épaisseur de diffusion (m)

C : la concentration de réactif à l'état gazeux (mol/m^3).

Hypothèse n°2 : on considère le régime de diffusion comme quasi-stationnaire ce qui permet d'utiliser les équations de diffusion en régime permanent. On peut ainsi écrire que :

$$\varphi_r = \varphi_{r+dr} \quad (25)$$

avec

$$\varphi_{r+dr} = -D 2\pi \cdot (r + dr) \cdot e_p \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} \quad (26)$$

Des formules (22), (23) et (24), il résulte:

$$r \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_r = (r + dr) \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} \quad (27)$$

que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} = \frac{r \left(\frac{dC}{dr} \right)_r - r \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}}{dr}$$

donc

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} = \frac{d}{dr} \left(r \left(\frac{dC}{dr} \right) \right)$$

En intégrant par rapport à r , on obtient :

$$\begin{aligned} a &= r \left(\frac{dC}{dr} \right) \\ \Rightarrow dC &= a \cdot \left(\frac{dr}{r} \right) \\ \Rightarrow C(r) &= a \ln(r) + b \end{aligned} \quad (28)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- $c_1 = c(r_1)$
- $c_2 = c(r_2)$

d'où

$$\Rightarrow c_1 = a \ln(r_1) + b \text{ et } c_2 = a \ln(r_2) + b$$

$$\Rightarrow a = \frac{c_2 - c_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \text{ et } b = c_1 - \frac{c_2 - c_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \cdot \ln r_1$$

⇒ L'équation (26) s'écrit :

$$C(r) = \frac{c_2 \cdot \ln \frac{r}{r_1} + c_1 \cdot \ln \frac{r_2}{r}}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (29)$$

Si l'on reprend l'équation du flux (22) en dérivant l'expression de C(r) (26), on obtient :

$$\varphi_r = -D 2\pi \cdot r \cdot e_p \cdot \frac{c_2 - c_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{r}{r} \quad (30)$$

Hypothèse n°3 : La réaction de greffage est très rapide devant la diffusion. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'on a un front très net de diffusion. Le front serait effectivement assez flou si les cinétiques de diffusion et de greffage étaient du même ordre de grandeur.

On peut donc supposer que la concentration du réactif sur le front de diffusion est nulle ce qui permet d'écrire les conditions aux limites suivantes :

Si $r_2 = r$, alors $c_2 = 0$, et si $r_1 = r_0$, alors $c_1 = c_{geq}$, et ce qui donne l'expression suivante pour le flux de diffusion :

$$\varphi = D 2\pi \cdot e_p \cdot \frac{c_{geq}}{\ln \frac{r}{r_0}} \quad (31)$$

C_{geq} est la concentration de réactif à l'état gazeux en équilibre avec la phase solide dans la zone de dépose. Cette concentration est définie par l'équation de Clausius-Clapeyron (paragraphe III.3.3.1) et également par l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre le réactif gazeux et les fibres du papier. Cet équilibre impose une concentration en gaz plus faible que celle donnée par la tension de vapeur à cause de l'affinité entre le papier et le réactif. On définit ainsi

$$C_{\text{geq}} = C_0/K \quad (32)$$

où K : est une constante qui traduit l'équilibre d'adsorption du réactif gazeux sur le papier, comme étant proportionnelle à la « volatilité » (traduite par la concentration de vapeur saturante C_0) d'un composé donné.

Ainsi, dans le cas d'un composé non adsorbable, cette constante serait égale à 1 et la concentration de réactif à l'état gazeux serait alors uniquement régie par la tension de vapeur du réactif C_0 selon l'équation de Clausius Clapeyron :

$$c_0 = \frac{P_0(T)}{RT} = \frac{e^{\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \cdot 10^5}}{RT}$$

Ces relations montrent une augmentation de la tension de vapeur et donc de la concentration de réactif à l'état gazeux de façon exponentielle par rapport à la température.

Ainsi, plus C_{geq} est élevée, plus le gradient de concentration sera élevé et donc plus le flux de diffusion sera important. Cette concentration gazeuse est le moteur d'une diffusion de type sphérique que l'on a décomposé en un terme de diffusion radiale et un terme de perte par évaporation.

III. 3. 2. 2. Détermination du temps de diffusion :

Hypothèse n°4 : la densité de greffage est homogène sur la surface traitée et ne dépend pas de la température ce qui a été confirmée par ailleurs par des mesures de densité de greffage (paragraphe III.2.3.).

Hypothèse n°5 : quand une zone a réagi, elle ne peut plus être greffée (le nombre de sites hydroxyles accessible est limité). Cette hypothèse est confortée par la proportionnalité observée, dans certaines conditions, entre la quantité de réactif déposé et la surface de diffusion (rapport entre des surfaces obtenues par des déposes de solution de concentrations différentes (cf paragraphe III.2.2.4.1.) et les expériences de double dépose donnant des rapports proches de 2 (cf paragraphe III.2.2.4.2.)).

Ces deux dernières hypothèses nous permettent de considérer que la quantité de réactif qui entre dans la zone à r pendant le temps dt va saturer l'élément de volume dV , ce qui se traduit mathématiquement par l'expression suivante :

$$\varphi \cdot dt = A \cdot dV \quad (33)$$

avec A : la densité de greffage (mol/m^3)

En combinant les équations (29) et (30), on obtient :

$$D 2\pi \cdot e_p \cdot \frac{C_{geq}}{r} dt = A 2\pi r e_p dr$$

$$\ln \frac{r}{r_0}$$

$$t = \frac{A}{DC_{geq}} \int r \cdot \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) dr \quad (34)$$

Intégration de l'équation (31) par la méthode de l'intégration par partie en posant:

$$u(r) = \ln(r/r_0) \text{ et } v'(r) = r \text{ donc, } u'(r) = 1/r \text{ et } v(r) = r^2/2$$

$$\int u(r)v'(r) = [u(r)v(r)] - \int u'(r)v(r)dr$$

On obtient ainsi :

$$t = \frac{A}{DC_{geq}} \left(\left[\frac{r^2}{2} \ln \frac{r}{r_0} \right]_{r_0}^r - \int_{r_0}^r \frac{r}{2} dr \right)$$

L'expression du temps de diffusion après intégration est de la forme suivante :

$$t = \frac{A}{DC_{geq}} \left(\frac{r^2}{2} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^2}{4} + \frac{r_0^2}{4} \right) \quad (35)$$

Cette expression montre que le temps de diffusion dépend de la température par l'intermédiaire de la concentration C_{geq} .

III. 3. 3. Modélisation des pertes de réactif pendant la réaction

Compte tenu de l'évolution des vitesses de diffusion du réactif (équation (32)) avec la température et sachant que la densité de greffage est constante en fonction de la température, la surface de diffusion obtenue après un temps infiniment long devrait être la même pour chaque température. C'est uniquement le temps de réaction qui devrait être réduit par une augmentation de la température. Or, expérimentalement, des surfaces plus faibles sont obtenues pour des températures de réaction relativement faibles ou élevées.

Ces différences proviennent d'une perte du réactif lors de sa migration, soit par dégradation (le réactif est hydrolysé par l'eau ou dégradé par le chlorure d'hydrogène dégagé lors de la réaction d'estérification, il devient ainsi non réactif vis-à-vis des hydroxyles de la cellulose) soit par évaporation.

La modélisation de ces phénomènes parasites fait l'objet des paragraphes suivants.

III. 3. 3. 1. Dégradation du réactif par hydrolyse

III. 3. 3. 1. 1. Justification théorique d'une vitesse d'hydrolyse constante avec la température

Les résultats expérimentaux ont montré une faible influence de la température sur la vitesse d'hydrolyse. L'hydrolyse peut être envisagée comme une réaction du premier ordre par rapport aux concentrations des deux réactifs adsorbés, l'eau et le chlorure d'acide gras :

$$H = k \cdot C_{\text{Réactifads}} \cdot C_{\text{H}_2\text{Oads}} \quad (36)$$

Dans l'expression précédente, k , est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse, définie par la loi d'Arrhenius

1. La concentration en réactif adsorbé $C_{\text{Réactifads}}$ dans la zone de diffusion s'exprime de la façon suivante :

$$C_{\text{Réactifads}} = K_{\text{ads}} \cdot C'_{\text{geq}}, \quad (37)$$

C'_{geq} représente la concentration moyenne de réactif à l'état gazeux sur la surface de diffusion. Cette concentration peut être supposée égale à $C_{\text{geq}}/2$ si l'on fait l'hypothèse d'un gradient linéaire entre la concentration au niveau de la zone de dépose C_{geq} et la concentration sur le front de diffusion supposée nulle. La concentration C_{geq} augmente de façon exponentielle avec la température selon l'équation de Clausius Clapeyron. L'évolution de C'_{geq} suit la même évolution.

K_{ads} est la constante régissant l'adsorption du réactif à l'état gazeux sur le substrat cellulosique définie dans l'équation (32). Elle est définie par la formule suivante :

$$K_{\text{ads}} = e \left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (38)$$

L'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) est négative donc K diminue exponentiellement avec la température.

$K_{\text{ads}} C'_{\text{geq}}$ peut être considéré comme constant car l'enthalpie d'adsorption et celle de vaporisation sont du même ordre de grandeur mais de signe opposé.

2. Le produit $k \cdot C_{\text{H}_2\text{Oads}}$ dépend peu de la température pour des raisons similaires à celles exposées précédemment. La constante cinétique de la réaction k augmente avec la température (Arrhenius) et $C_{\text{H}_2\text{Oads}}$ diminue avec la température (Clausius-Clapeyron), et en considérant que l'énergie d'activation de la réaction et l'enthalpie d'adsorption sont du même ordre de grandeur, leur produit peut être supposé constant.

La vitesse d'hydrolyse peut donc être considérée comme constante vis-à-vis de la température.

III. 3. 3. 1. 2. Modélisation de l'hydrolyse

L'hydrolyse intervient durant différentes étapes du DSMT comme le définit la relation suivante :

Masse hydrolysée = masse hydrolysée lors de la dépose (A) + masse hydrolysée pendant le temps de réaction en étuve (B).

Le nombre de moles dégradées peut être considéré comme la somme des moles de réactif dégradé avant la mise en étuve (A) et pendant le traitement (B). Les différentes expériences réalisées nous ont permis de recenser les facteurs intervenant dans chacun de ces deux termes et de définir une loi modélisant la perte de réactif par dégradation

A est fonction :

- de la teneur en eau initiale du papier (variant suivant les conditions climatiques : pression et température). Pour s'affranchir en partie de ce paramètre, les papiers ont été séchés pendant 24h à 60°C préalablement au DSMT.
- du temps nécessaire à la dépose du réactif (normalement constant entre les différents essais car effectués par le même opérateur)
- de la surface de dépose (constante entre les différents essais)
- de la concentration en réactif. Ce paramètre a un effet négligeable si la concentration des solutions étudiées est inférieure à 20% et si les temps de dépose sont relativement courts.

B est fonction :

- de la surface de diffusion (qui dépend de la température et de la quantité de réactif déposé) qui représente le nombre de moles d'eau que le réactif peut rencontrer pendant sa diffusion
- du temps de diffusion (qui dépend de la température et de la quantité de réactif déposé)
- de la teneur en eau sur le papier (qui dépend de la température et de la pression)
- de la concentration en réactif adsorbé sur le papier

On peut ainsi écrire l'équation suivante :

$$M_{\text{hyd}} = A + B$$

$$dM_{\text{hyd}} = H \pi r_0^2 dt' + H e_p \pi r^2(t) dt$$

dt' correspond au temps de prétraitement et H à la vitesse d'hydrolyse en $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$

$$M_{\text{hyd}} = H \pi r_0^2 t' + H_1 e_p \pi \int_0^t r^2 dt$$

Pour intégrer, il est nécessaire de faire un changement de variable.

Reprenons, l'équation que nous avons établie pour déterminer le temps de diffusion :

$$D 2 \pi \cdot r \cdot e_p \cdot \frac{C_{geq}}{\ln \frac{r}{r_0}} dt = A 2 \pi r e_p dr$$

D'où :

$$\frac{dt}{dr} = \frac{Ar}{D C_{geq}} \ln \frac{r}{r_0} \text{ et } dt = \left(\frac{dt}{dr} \right) dr$$

$$\Rightarrow M_{hyd} = e_p \pi r_0^2 H t' + H_1 e_p \pi \frac{A}{D C_{geq}} \int_0^r r^3 \ln \frac{r}{r_0} dr$$

On intègre ensuite par la méthode de l'intégration par partie en posant

$$u(r) = \ln (r/r_0) \text{ et } v'(r) = r^3$$

donc,

$$u'(r) = 1/r \text{ et } v(r) = r^4/4$$

$$\int u(r)v'(r) = [u(r)v(r)] - \int u'(r)v(r)dr$$

et donc

$$\int_0^r r^3 \ln \frac{r}{r_0} dr = \left[\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} \right]_{r_0}^r$$

Il vient

$$M_{hyd} = e_p \pi r_0^2 H t' + H_1 e_p \pi \frac{A}{D C_{geq}} \left(\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} - \frac{r_0^4}{16} \right) \quad (39)$$

Cette équation révèle que pendant le traitement en étuve, la quantité dégradée dépend de la surface de diffusion ou plus exactement du volume de diffusion qui va définir la quantité de molécules d'eau auxquelles le réactif est susceptible d'être confronté pendant le temps de diffusion (gouverné également par la température). Ainsi pendant le traitement, le nombre de moles de réactif perdu par hydrolyse sera une fonction du carré de la quantité de réactif déposé (augmentation à la fois du temps de diffusion et de la surface de diffusion). Le paragraphe concernant la quantité de réactif déposé traitait des rapports entre les surfaces de diffusion obtenues pour des solutions de concentration différente. Les rapports expérimentaux étaient (et principalement dans le cas de solution très concentrée) en dessous de ceux attendus théoriquement. Cette relation au carré entre la dégradation et la quantité de réactif déposé est une des explications de ces écarts. Pour cette raison, les rapports expérimentaux étaient proches des rapports théoriques dans des gammes de températures où l'hydrolyse est pratiquement négligeable.

III. 3. 3. 2. Modélisation des pertes de réactif par évaporation

Comme exposé dans le paragraphe III.3.1.3.3., l'évaporation est de la forme :

$$dM_{ev} / dt = k_{ev} S (C_i - C_{air}) \quad (40)$$

Dans le cas du DSMT, les transferts de masse sont accompagnés de transfert température. Il nous a ainsi semblé judicieux de calculer le coefficient d'évaporation à l'aide du nombre de Lewis, Le , qui combine la diffusion simultanée de chaleur et de masse.

Il est défini selon la relation :

$$K_{ev}(T) = h(T). Le^{-2/3} / (\rho(T).C_p)$$

La différence entre la concentration de réactif à proximité de la surface du papier et la fraction de réactif dans l'atmosphère peut être considérée comme égale à C_{geq} car on travaille dans une étuve possédant un volume relativement important par rapport à la quantité de réactif déposé. => $C_{air} = 0$

L'équation (14) peut ainsi s'écrire :

$$dM_{ev} / dt = k_{ev} S C_{geq}$$

L'évaporation peut être modélisée par la somme de deux composantes :

L'évaporation se produisant à la surface de dépose :

$$k_{ev} \pi r_0^2 (C_{geq} - 0)$$

L'évaporation se manifeste également pendant la diffusion ; on peut définir ce deuxième terme de la façon suivante :

$$k_{ev}(t) S(t) (C_{av} - 0)$$

avec C_{av} , la valeur moyenne de la concentration en réactif à l'état gazeux calculée sur la surface de diffusion.

Le calcul de C_{av} peut être effectué de façon précise comme cela est présenté dans l'annexe IV Mais, une approximation à $C_{geq}/2$ est suffisante pour la précision recherchée dans le cadre de cette modélisation.

Somme des deux termes

$$dM_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} dt + k_{ev}(t) S(t) C_{geq}/2 dt$$

$$M_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} t + k_{ev}(t) \pi \int_0^t r^2 \frac{C_{geq}}{2} dt$$

Pour intégrer, il est nécessaire de faire un changement de variable.

Reprenons l'équation que nous avons établie pour déterminer le temps de diffusion :

$$D 2 \pi \cdot e_p \cdot \frac{C_{geq}}{\ln \frac{r}{r_0}} dt = A 2 \pi r e_p dr$$

D'où :

$$\frac{dt}{dr} = \frac{Ar}{D C_{geq}} \ln \frac{r}{r_0} \text{ et } dt = \left(\frac{dt}{dr} \right) dr$$

Or, pour $t=0$, $r=r_0$

$$\Rightarrow M_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} t + k_{ev}(t) \pi \int_{r_0}^r r^2 \frac{C_{geq}}{2} \frac{Ar}{DC_{geq}} \ln \frac{r}{r_0} dr$$

$$M_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} t + k_{ev}(t) \pi \frac{C_{geq}}{2} \frac{A}{DC_{geq}} \int_{r_0}^r r^3 \ln \frac{r}{r_0} dr$$

On intègre ensuite par la méthode de l'intégration par partie en posant

$$u(r) = \ln (r/r_0) \text{ et } v'(r) = r^3$$

$$\text{donc, } u'(r) = 1/r \text{ et } v(r) = r^4/4$$

$$\int u(r)v'(r) = [u(r)v(r)] - \int u'(r)v(r) dr$$

et donc

$$\int_{r_0}^r r^3 \ln \frac{r}{r_0} dr = \left[\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} \right]_{r_0}^r$$

Il vient :

$$M_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} t + k_{ev}(t) \pi \frac{A}{D \cdot 2} \left(\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} - \frac{r_0^4}{16} \right) \quad (41)$$

III. 3. 4. Modélisation globale du phénomène

La surface de diffusion est la résultante de plusieurs phénomènes que nous venons de voir :

- Diffusion/greffage
- Dégradation par hydrolyse
- Perte du réactif par évaporation

On peut ainsi définir la quantité de réactif pouvant réellement participer à la réaction de greffage par l'équation suivante :

$$M_{dep} = M_{gre} + M_{hyd} + M_{eva} \quad (42)$$

Avec

M_{gre} , la quantité de réactif disponible pour le greffage

M_{dep} , la quantité de réactif déposé initialement

M_{hyd} , la quantité de réactif perdu par hydrolyse

M_{eva} , la quantité de réactif perdu par évaporation pendant le traitement.

$$M_{hyd} = e_p \pi r_0^2 H t' + H_1 e_p \pi \frac{A}{DC_{geq}} \left(\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} - \frac{r_0^4}{16} \right)$$

$$M_{ev} = k_{ev} \pi r_0^2 C_{geq} t + k_{ev}(t) \pi \frac{A}{D 2} \left(\frac{r^4}{4} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{r^4}{16} - \frac{r_0^4}{16} \right)$$

La modélisation consiste à trouver les valeurs de r et de t telles que l'équation (42) soit vérifiée. Pour cela, on utilise la fonction SOLV de Excel. On écrit que :

$M_{res} = M_{dep} - M_{hyd} - M_{eva}$ et on cherche à faire tendre $(M_{gre} - M_{res})$ vers 0 en faisant varier le rayon final et le temps de diffusion.

On peut ainsi définir la surface de diffusion, le temps de diffusion ainsi que le rendement (M_{gre}/M_{dep}) en fonction du réactif, de la quantité déposée et de la température.

III. 4. Comparaison des résultats obtenus par l'expérience et par la modélisation

Afin d'étudier la validité du modèle, les résultats expérimentaux du temps de diffusion, de la surface de diffusion et du rendement ont été superposés aux résultats modélisés (figure III-16).

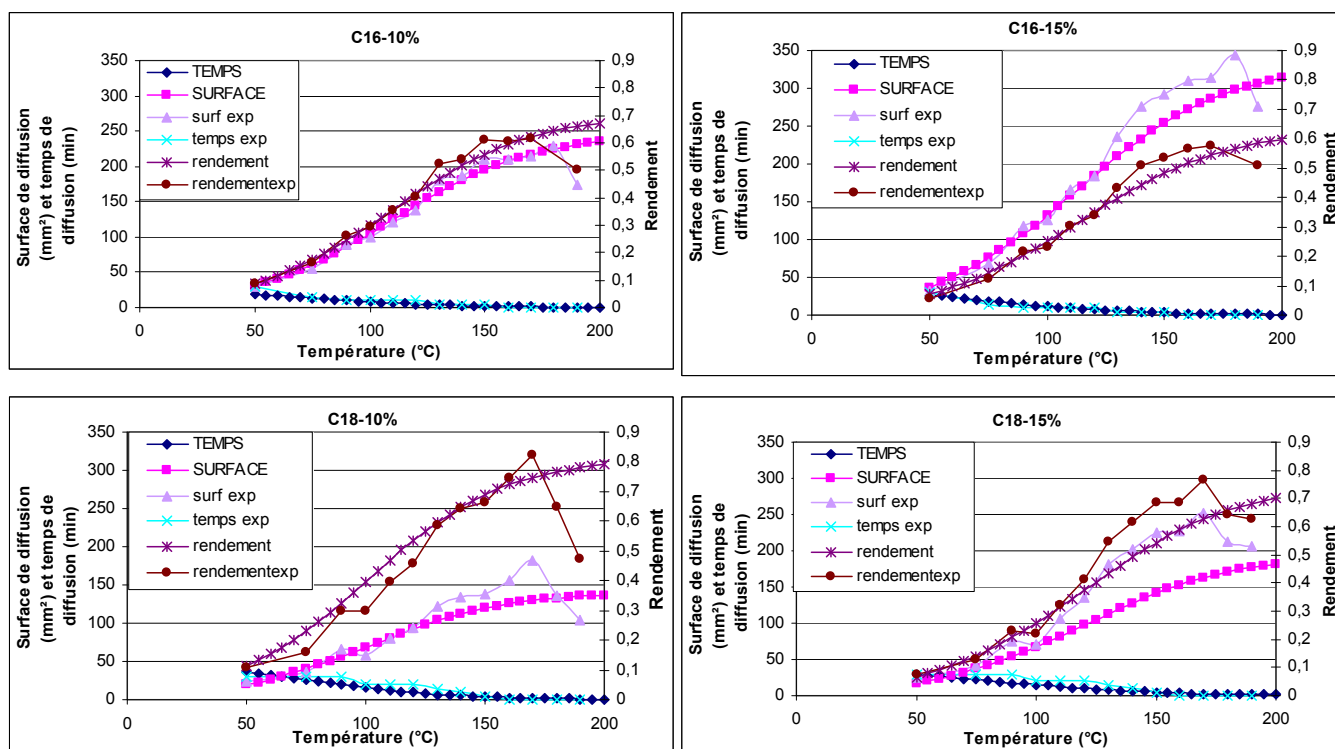


Figure III-16 : Comparaison entre les surfaces de diffusion, les rendements et les temps de diffusion obtenus expérimentalement et par DSMT pour des dépôts de 0,5 μl à pression atmosphérique pour des solutions de chlorure de palmitoyle et de stéaroyle à 10% et 15%

Pour la modélisation, les valeurs numériques suivantes ont été utilisées :

- ✓ C16 : $T_{eb} = 323,5^{\circ}\text{C}$ et $A = 2,7 \text{ mol/m}^3$ *
- ✓ C18 : $T_{eb} = 347,5^{\circ}\text{C}$ et $A = 4,8 \text{ mol/m}^3$ *
- ✓ $K=5$
- ✓ $H = H_1 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$
- ✓ $C_p = 1010 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
- ✓ $\lambda = 0,032 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- ✓ $r_0 = 0,003 \text{ m}$

*Les valeurs de densité de greffage ont été obtenues expérimentalement.

Les évolutions des temps de diffusion, des surfaces de diffusion ainsi que du rendement sont correctement représentées par le modèle proposé. L'adéquation semble cependant meilleure pour le chlorure de palmitoyle et pour des températures inférieures à 180°C .

La bonne corrélation observée pour les quatre cas étudiés nous permet de valider ce modèle.

La quantité de réactif greffé est ainsi dépendante non seulement de la quantité de réactif déposé initialement mais également de la température qui va définir la fraction de réactif perdu par évaporation et par hydrolyse.

III. 5. Conclusion

Comme nous l'avons vu, le principe de Chimie Chromatogénique, s'il est aisé à mettre en œuvre expérimentalement, possède un mode de fonctionnement qui est beaucoup plus difficile à analyser. En effet, il fait intervenir une réaction chimique de greffage, parasitée par un mécanisme de dégradation par hydrolyse. Ces réactions chimiques sont elles-mêmes intimement liées à des phénomènes de transfert de matière, la diffusion du réactif dans le papier, couplée à une perte du réactif par évaporation. On conçoit donc que des considérations intuitives soient insuffisantes, même pour évaluer le sens de variation du rendement ou des temps de réaction. La mise en œuvre du test DSMT, permet d'extraire une information plus riche des résultats expérimentaux, mais une modélisation demeure indispensable pour quantifier les paramètres et extrapoler les résultats. Cette modélisation doit être basée sur de nombreuses hypothèses. Certaines peuvent être validées, telles que par exemple la densité constante de greffage, d'autres doivent être acceptées, tant que l'on n'aboutit pas à une contradiction expérimentale (comme l'hypothèse de vitesse d'hydrolyse constante avec la température). La quantification des paramètres des équations a pu être faite théoriquement (coefficient de diffusion, concentration de vapeur saturante C_0 ...) ou par ajustement par comparaison avec les résultats expérimentaux (vitesse d'hydrolyse, constante K ...). La modélisation proposée fait intervenir des équations de base de bilan matière, et leur résolution analytique a pu être faite ici en appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Ces nombreuses hypothèses et approximations peuvent rendre critiquable la modélisation proposée, mais celle-ci a le mérite de prédire de façon cohérente les évolutions du rendement en fonction des 2 facteurs clé qui s'étaient imposés expérimentalement : la température et le point d'ébullition du réactif. Ainsi, l'avancement en parallèle du modèle et des expériences nous a permis d'obtenir une bonne compréhension du système de diffusion-réaction de la chimie chromatogénique. Nous avons pu en effet estimer la température pour laquelle le rendement est maximum, compromis entre la dégradation du réactif par hydrolyse et les pertes par évaporation. Cette température dépend naturellement de la tension de vapeur du réactif.

A partir des coefficients identifiés sur nos expériences, on peut ainsi espérer estimer les cinétiques et les rendements de la réaction en fonction de la température et de la nature du chlorure d'acide gras, y compris dans d'autres configurations géométriques, telles que par exemple le traitement en surface d'une feuille de papier déroulante. L'utilisation du modèle nous a permis par exemple d'estimer le temps nécessaire à la diffusion du réactif dans un papier dont l'épaisseur est de 100 μ m. Ces temps sont de 0,12 et 0,03 s respectivement pour le C18 et le C16. Ces faibles valeurs indiquent que le procédé de traitement de papier par la

technique de chimie chromatogénique est compatible avec les cadences industrielles habituelles de ces produits.

Chapitre IV

Estérification de microfibrilles de cellulose

Nous avons présenté dans le chapitre précédent le procédé de greffage par chimie chromatogénique. L'étude et la compréhension de ce procédé appliqué à l'hydrophobisation du papier a fait l'objet d'une modélisation. L'objectif principal de ce travail était de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette méthode de greffage sans solvant. Nous nous proposons d'étendre cette méthode pour développer un processus de greffage moléculaire pour la modification d'objets de taille nanométrique : les microfibrilles de cellulose. Au vu de leurs surfaces spécifiques, les taux de greffage attendus pour ces substrats devraient être beaucoup plus élevés. Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrophobisation du papier ne nécessite qu'une faible densité de greffage. Néanmoins, les problèmes de mouillabilité et de tension superficielle prépondérants à cette échelle nécessitent l'adaptation de cette technique de dépose de réactif aux contraintes expérimentales. C'est pour cela que nous avons développé un système conçu pour fonctionner uniquement en phase gazeuse. Les objectifs recherchés pour le traitement des microfibrilles sont de plus différents. Outre leur hydrophobisation, nous cherchons ici à modifier leurs propriétés de surface afin de les utiliser comme renfort de polymères à caractère apolaire. Nous voulons donc développer une méthode de traitement simple permettant d'atteindre des taux de substitution suffisamment élevés pour assurer, d'une part, une bonne dispersion de ces renforts dans la matrice polymère, et d'autre part, une bonne compatibilité entre ces deux composants.

Pour ce travail, nous avons choisi de nous limiter à un seul réactif : le chlorure de palmitoyle ($C_{16}H_{31}COCl$). Ce dernier va réagir avec les groupements hydroxyles des microfibrilles de cellulose selon la réaction d'estérification décrite en figure IV-1 :

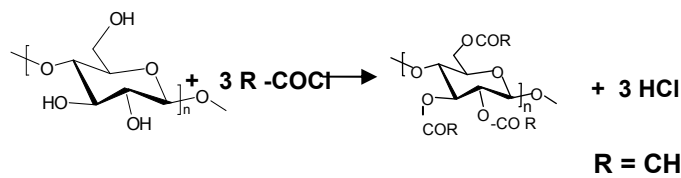


Figure IV- 1. Réaction d'estérification de la cellulose avec le chlorure de palmitoyle

Comme nous l'avons déjà précisé dans le premier chapitre de ce manuscrit, les travaux décrits dans la littérature portant sur l'estérification de cellulose à partir de chlorures d'acides gras mettent en jeu le plus souvent des solvants organiques. En système hétérogène, l'utilisation de la pyridine par exemple est intéressante car elle permet le piégeage du chlorure d'hydrogène dégagé pendant la réaction d'estérification. A notre connaissance, seules quelques méthodes de greffage de la cellulose avec les chlorures d'acide gras sans utiliser de solvant ont été proposées (Kwatra et *al.*, 1992 ; Thiebaud et

Borredon (1995)). Ces méthodes consistent à immerger la cellulose directement dans le réactif. Pour Kwatra, le chlorure d'hydrogène est éliminé par la mise sous vide du système alors que Thiebaud et Borredon utilisent un flux gazeux afin de déplacer l'équilibre de la réaction. Plus anciennement, Gordon (1978) avait breveté un système de traitement de substrats celluloses par des vapeurs de chlorure d'acide dans une enceinte fermée en mettant le système sous une légère dépression. L'objectif de ce brevet était de rendre hydrophobe de façon simple des matériaux celluloses destinés à être à usage unique.

Notre stratégie, inspirée de ce brevet, est de pratiquer un greffage de la cellulose dans un véritable système sans solvant. La cellulose sera donc placée à proximité du réactif mais sans contact direct. Sous l'action de la température, le réactif va passer à l'état vapeur et ainsi diffuser dans le substrat poreux sous forme gazeuse ce qui représente un atout en terme d'accessibilité comparativement aux méthodes précédentes. Lors de sa diffusion, il va être susceptible d'estérifier les fonctions hydroxyles de la cellulose comme cela est décrit par la figure IV-1. Les produits de réaction comme dans le système de Gordon sont éliminés par simple dépression.

Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons la méthodologie spectroscopique que nous avons utilisée pour caractériser de façon qualitative et quantitative la réaction d'estérification : la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier et la spectroscopie RMN du solide. La deuxième partie de ce chapitre présentera l'optimisation des conditions expérimentales qui a été réalisée pour l'estérification des microfibrilles puis l'influence de différents paramètres de la réaction (temps, température...).

IV. 1. Etudes spectroscopiques

Les substrats celluloses choisis pour cette étude sont des microfibrilles issues de pâte papetière de pin fournie par la société Tembec. Après des étapes de délignification et de blanchiment, la pâte est raffinée puis homogénéisée afin d'augmenter la surface spécifique et de permettre une individualisation des microfibrilles. Les suspensions de microfibrilles à 1,41% de matière sèche (déterminé par siccité) sont ensuite séchées par lyophilisation avant le traitement d'estérification. Pour information, le substrat obtenu présente une structure très poreuse possédant une surface spécifique de 23 m²/g (cf mesure par BET au paragraphe V.1.2.1.). Les détails de leur morphologie sont discutés dans le chapitre V en association avec d'autres types de substrats afin de dégager leurs spécificités.

IV. 1. 1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

En première approche, les microfibrilles estérfifiées ont été caractérisées par analyse FTIR. Cette méthode, extrêmement rapide et simple, permet de révéler la présence de certains groupements fonctionnels caractéristiques.

En premier lieu, les bandes caractéristiques de la cellulose seront décrites puis nous suivrons les modifications spectrales accompagnant l'estérfication. Finalement, la méthode utilisée pour extraire des informations quantitatives des spectres FTIR sera présentée.

IV. 1. 1. 1. Attribution du spectre de la cellulose

La figure IV-2 représente le spectre FTIR de microfibrilles non modifiées chimiquement.

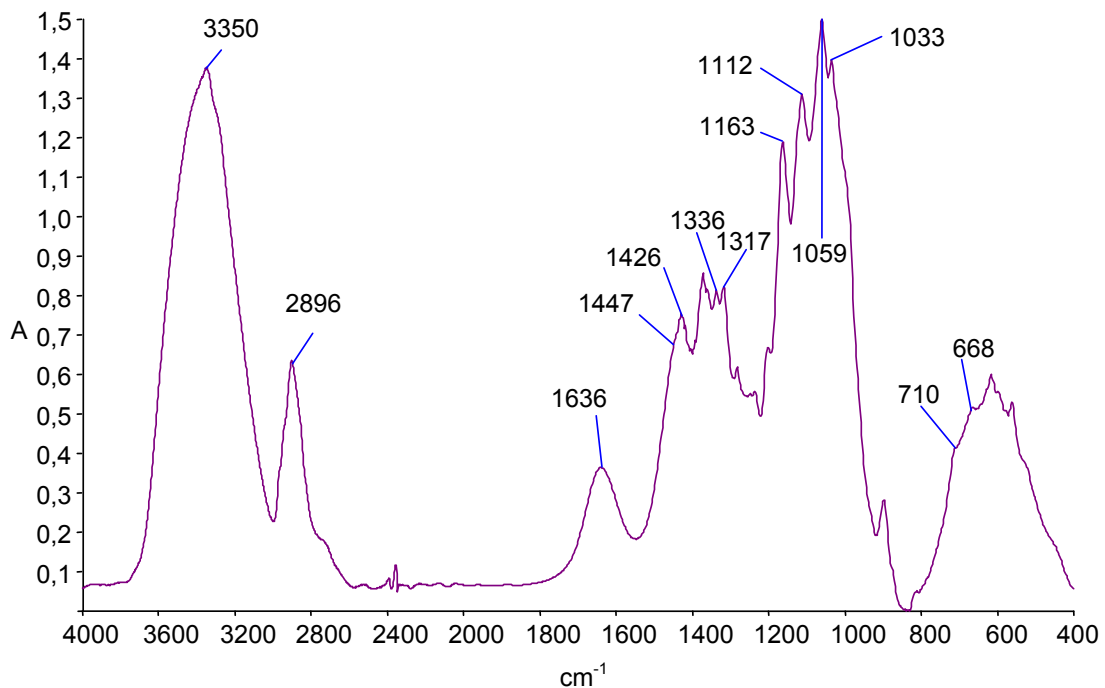


Figure IV- 2. Spectre FTIR de microfibrilles de cellulose lyophilisées (Transmission sur pastilles KBr)

L'attribution des différentes bandes des spectres de cellulose a fait l'objet de nombreuses études. Les travaux de Maréchal et Chanzy (2000) décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant un spectre de cellulose non modifiée chimiquement. Dans le cadre de ce chapitre, seules les bandes présentant un intérêt pour notre étude seront citées.

Le spectre FTIR de la cellulose peut être décomposé suivant les fonctions qui la constituent :

- Les alcools :
 - De 3000 à 3600 cm^{-1} , on trouve principalement les vibrations élongationnelles des liaisons O-H des fonctions alcools. Sur les spectres de résolution suffisante, les alcools primaires dont les bandes apparaissent à 3365 et 3410 cm^{-1} peuvent être différenciés de celles des alcools secondaires qui sont situées à 3273 cm^{-1} et à 3450 cm^{-1} . Maréchal (1987) a montré d'une part que les bandes de vibration des O-H sont plus intenses quand ces groupes sont engagés dans des liaisons hydrogènes, et d'autre part, qu'une augmentation de l'énergie des liaisons hydrogènes décalait les bandes vers de faibles nombres d'ondes. Cependant le niveau de résolution du spectre de la figure IV-2 ne permet pas la différenciation des contributions des alcools primaires et secondaires dans la zone entre 3000 et 3600 cm^{-1} .
 - Les bandes situées à 1315, 1335, 1430 et 1450 cm^{-1} représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H des groupes alcools.
 - Entre 950 et 1200 cm^{-1} apparaissent les bandes de vibrations des liaisons C-O de ces mêmes groupes. De façon plus précise, les bandes à 1110, 1060 et 1035 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations de la liaison C-O du carbone 2, 3 et 6.
 - Les vibrations observées à 665 et 705 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformations hors du plan des fonctions OH des groupes alcools.
- Les groupements aliphatiques : La bande aux environs de 2900 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations de la liaison C-H.
- La bande à 1160 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation anti-symétrique de la liaison glycosidique C-O-C.
- La bande peu intense à 1636 cm^{-1} ainsi que les bandes larges dans la région de 500-700 cm^{-1} sont dues à de l'eau résiduelle dans la cellulose.

IV. 1. 1. 2. Caractérisation de microfibrilles estérifiées

Afin d'illustrer la modification spectrale accompagnant la réaction, une série représentative de spectres de microfibrilles traitées pendant 2 h à différentes températures :

170, 180, 190 et 200°C est présentée en figure IV-3. A titre de comparaison, le spectre de microfibrilles non modifiées chimiquement est également présenté.

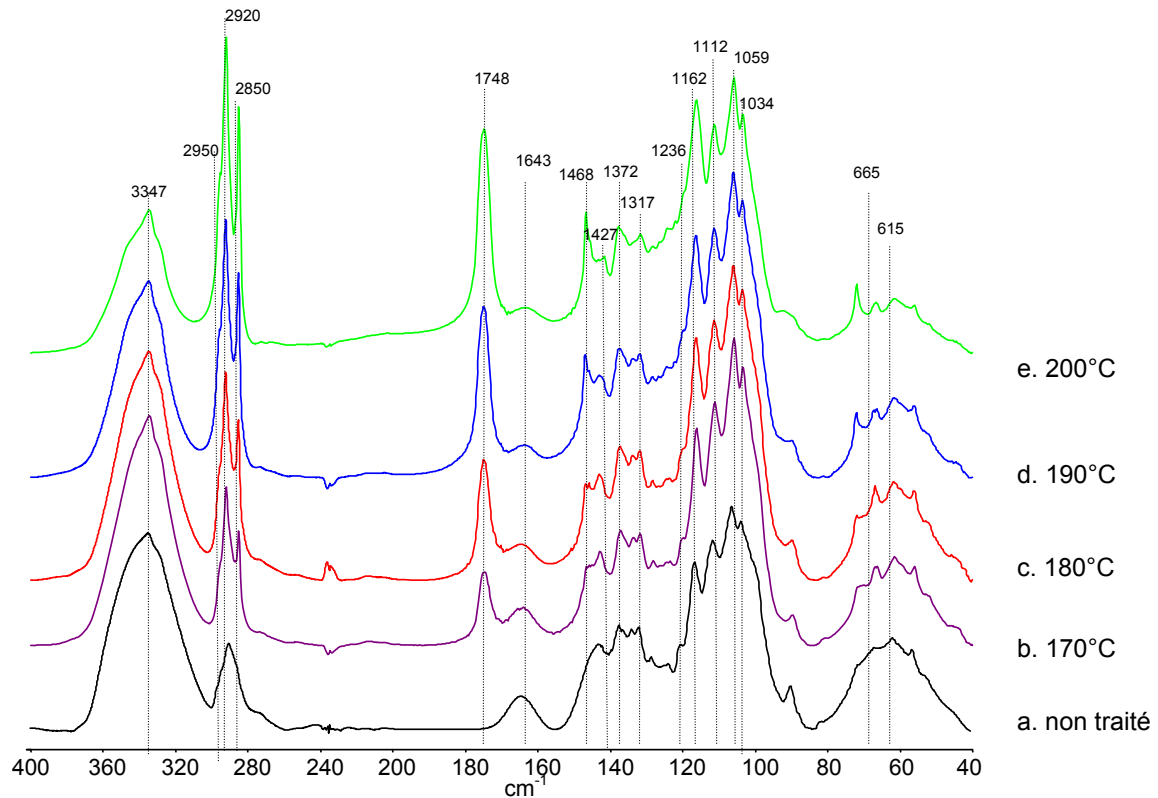


Figure IV-3 : Spectres FTIR de microfibrilles de cellulose non traitées (a) ; estérifiées pendant 2h à 170°C (b), 180°C (c), 190°C (d) et 200°C (e) - Transmission sur des pastilles KBr.

L'avancement de la réaction d'estérfication se traduit sur les spectres par la modification de plusieurs bandes :

- Une diminution et un affinement de la bande à 3347 cm^{-1} caractéristique des fonctions hydroxyles sont observés. La disparition progressive des groupements alcools se manifeste également par la baisse d'intensité de bandes dans la zone $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. C'est le cas de la bande à 1427 cm^{-1} , caractéristique des déformations dans le plan des liaisons C-O-H, des bandes à 1112 , 1059 et 1034 cm^{-1} représentant respectivement les vibrations de la liaison C-O des alcools liés au carbone 2, 3 et 6. Il est intéressant de noter que la baisse d'intensité semble être la même pour ces trois bandes au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ce qui permet d'émettre l'hypothèse que notre méthode d'estérfication n'est pas sélective et que le chlorure de palmitoyle réagit aussi facilement avec les alcools primaires que secondaires. Cependant, l'infrarouge n'étant pas une technique parfaitement quantitative, cette hypothèse est difficile à valider uniquement au vu de ces résultats.
- Lors de l'avancement de l'estérfication, les fonctions hydroxyle de la cellulose réagissent avec les fonctions chlorure d'acyle pour donner des esters ce qui se

traduit sur les spectres FTIR par l'apparition puis la croissance d'une bande vers 1748 cm^{-1} caractéristique de la fonction ester.

- L'augmentation des vibrations d'élongation des CH_2 symétriques (2850 cm^{-1}) et asymétriques (2920 cm^{-1}), l'augmentation des vibrations de déformation hors du plan des CH_2 (720 cm^{-1}) ainsi que l'augmentation des vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H (1468 cm^{-1}) traduisent également l'augmentation du nombre de chaînes grasses greffées sur la cellulose.

Les observations montrent que le substrat cellulosique a réellement été modifié et sont en accord avec les travaux de la littérature traitant des esters de cellulose (Jandura et al., 2000a).

D'autre part, l'extinction de la bande de faible intensité à 1640 cm^{-1} ainsi que la diminution de l'intensité de la zone comprise entre 500 et 700 cm^{-1} sont des signes attestant d'une diminution de la teneur en eau des microfibrilles au fur et à mesure de la progression de l'estérification.

IV. 1. 1. 3. Détermination d'un indice du DS par FTIR

Avant de définir la méthode utilisée pour la détermination de l'indice du degré de substitution (DS) par FTIR, deux points sont à souligner :

Tout d'abord, dans les conditions où nous avons travaillé (système hétérogène en pastille KBr), la spectroscopie infra rouge ne peut pas être considérée comme une technique réellement quantitative. En effet, la faible reproductibilité au niveau de la préparation de l'échantillon (quantité de produit, mélange plus ou moins satisfaisant avec le KBr, homogénéité de la pastille, épaisseur de cette dernière), et ce malgré tous les efforts de l'opérateur, rend délicat l'obtention de résultats quantitatifs réellement fiables. De plus, on ne peut déterminer qu'un indice nous permettant de juger de l'avancement de la réaction. La détermination exacte du degré de substitution nécessiterait de réaliser un étalonnage. Compte tenu de ces difficultés liées à la quantitativité, nous n'avons pas jugé utile de réaliser cette calibration.

Le deuxième inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté d'attribution des bandes. En effet, il est facile de conclure à l'apparition d'un groupement carbonyle lorsque l'on voit apparaître sur le spectre une bande aux environs de 1750 cm^{-1} . En revanche, il devient difficile d'attribuer ce carbonyle à une fonction ester ou à une fonction acide, sous-produit éventuel du chlorure d'acide. Les spectres FTIR sur pastille KBr du chlorure d'acide palmitique et l'acide palmitique sont présentés en annexe V.

Gardant à l'esprit ces deux limitations, un indice du degré de substitution (DS) a été déterminé à partir des spectres afin de dégager les principales tendances et d'appréhender ainsi les paramètres principaux affectant la réaction.

Méthode de calcul de l'indice du DS :

Pour comparer les spectres FTIR entre eux, il est nécessaire de les normaliser afin de s'affranchir de la quantité de produit analysé (principalement liée à l'épaisseur de la pastille). La méthode consiste à faire le rapport entre la hauteur d'une bande caractéristique de la réaction par rapport à une bande qui est supposée ne pas être affectée par la réaction ; il s'agit de la bande de référence.

Comme bande de référence, la bande à 1160 cm^{-1} , caractéristique de la liaison glycosidique, semble être une très bonne candidate en supposant que la cellulose ne soit pas dégradée pendant le traitement.

Comme bande caractéristique de l'estérfication, plusieurs bandes sont envisageables : la bande de la fonction carbonyle à 1748 cm^{-1} et les bandes relatives au groupement CH_2 : $2956, 2920, 2852, 1468\text{ cm}^{-1}$. La figure IV-4 représente l'évolution de l'indice du DS pour des réactions d'estérfication réalisées à 170°C pendant des temps variant de 2 à 8h. Cet indice a été calculé en utilisant différentes bandes caractéristiques de l'estérfication.

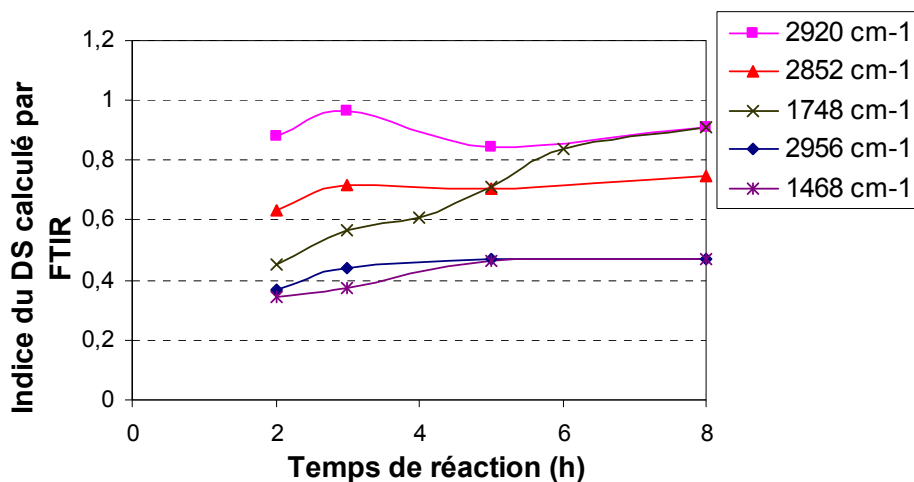


Figure IV-4 : Calcul de l'indice du DS par FTIR pour des microfibrilles estérfifiées à 170°C pendant 2, 3, 5 et 8h. Ces indices ont été déterminés en utilisant différentes bandes caractéristiques de la réaction d'estérfication - transmission sur des pastilles KBr.

La figure IV-4 montre que l'indice du DS par FTIR semble plus sensible lorsque l'on utilise la bande à 1748 cm^{-1} comme bande caractéristique de la réaction d'estérfication. En effet, l'évolution du DS calculé en utilisant les autres bandes caractéristiques (celles relatives au CH_2) apparaît beaucoup moins marquée. Deux raisons peuvent être avancées pour justifier le choix de cette bande pour le calcul de l'indice de DS :

- ✓ Elle est très intense ce qui permet une mesure plus précise de sa hauteur.

- ✓ Elle n'est pas présente sur le spectre de la cellulose non traitée alors que les bandes relatives au CH₂ (2956, 2920, 2850, 1468 cm⁻¹) sont présentes sur le spectre de la cellulose d'origine ce qui entraîne probablement une augmentation de l'incertitude de mesure et une baisse de la sensibilité.

IV. 1. 2. Caractérisation par ¹³C-CP/MAS-RMN du solide

Afin de compléter l'étude réalisée par spectroscopie FTIR, en particulier sur l'aspect quantitatif, les microfibrilles ont été caractérisées par RMN du solide avec rotation à l'angle magique (MAS) en polarisation croisée (CP). Les conditions d'acquisition des spectres sont détaillées dans la partie expérimentale.

IV. 1. 2. 1. Attribution du spectre de la cellulose

La figure IV-5 représente le spectre RMN du solide de microfibrilles de cellulose lyophilisées non modifiées chimiquement.

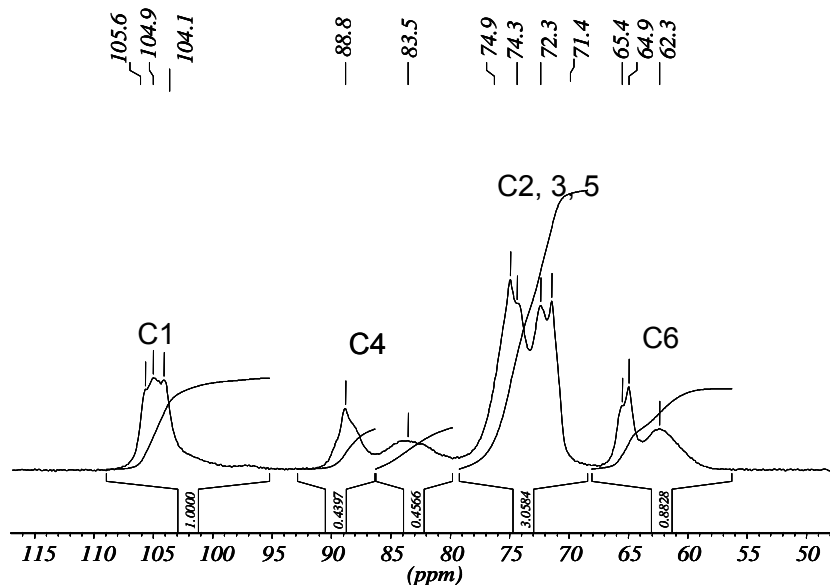


Figure IV-5 : Spectre RMN du solide de microfibrilles de pâte à papier lyophilisées.

En RMN du solide, les signaux du C1, C4 et C6 de la cellulose native apparaissent sous la forme de massifs complexes. Comme cela a été décrit dans le chapitre I, la cellulose native est un composite de deux formes cristallines : I α et I β . La cellulose I α présente un singulet en C1 et C6 et un doublet en C4 alors que la cellulose I β a des doublets pour C1, C4 et C6 par suite d'un recouvrement partiel des résonances des deux formes.

Par ailleurs, les régions cristallines donnent classiquement des pics fins alors que les zones amorphes présentent des bandes plus étendues. La distribution plus large des conformations dans les régions les moins ordonnées sont à l'origine de cette différence.

D'autre part, les différences entre la conformation amorphe et la conformation cristalline donnent lieu à des différences de déplacements chimiques. Ainsi, on observe la résonance du C4 cristallin sous la forme d'un pic situé entre 90 et 87 ppm alors que la résonance de ce carbone en conformation amorphe est une large bande située entre 87 et 82 ppm. Il en est de même pour le C6 dont la partie cristalline apparaît sous la forme d'un doublet centré sur 66 et 64 ppm alors que sa partie amorphe résonne sous la forme d'un signal plus diffus compris entre 64 et 59 ppm (Earl et VanderHart, 1981). Les distinctions phase amorphe / phase cristalline ne sont pas résolues pour les autres carbones.

Comme le montre la figure IV-5, le pic du C1 s'étend de 107-102 ppm alors que les résonances des C2, C3 et C5 se recouvrent pour donner un massif compris entre 76 et 69 ppm.

IV. 1. 2. 2. Caractérisation de microfibrilles traitées par RMN du solide.

IV. 1. 2. 2. 1. Effet de traitement thermique sur le spectre RMN-solide de microfibrilles

Afin de nous assurer que les effets observés proviennent uniquement de l'estérfication et non du « traitement thermique » inhérent à la réaction, le spectre RMN du solide de microfibrilles ayant subi un traitement thermique de 13h à 160°C sous un vide de 100 mbar a été comparé au spectre de microfibrilles non traitées. La figure IV-6 représente cette superposition.

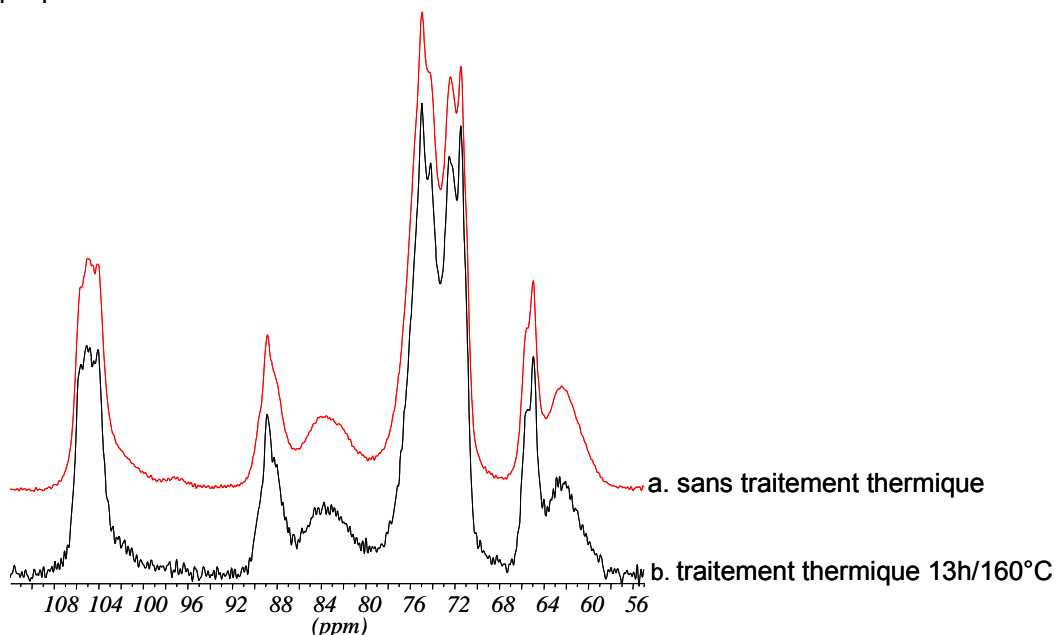


Figure IV-6 : Spectres RMN de microfibrilles de cellulose en sortie de lyophilisation (spectre a) et de microfibrilles traitées pendant 13h à 160°C sous 100 mbar (spectre b).

La figure IV-6 montre que le traitement thermique ne modifie pas de façon significative les signaux RMN de la cellulose.

Maintenant que nous nous sommes assurés que le traitement thermique dans la gamme de température que nous avons étudiée n'engendrait pas de modifications spectrales des microfibrilles, nous allons étudier en détails les modifications apportées par la réaction d'estérfication.

IV. 1. 2. 2. 2. Caractérisation de microfibrilles estérifiées

Comme nous l'avons fait précédemment pour la technique de spectroscopie FTIR, une série de spectre RMN va être prise en exemple pour illustrer les modifications spectrales induites par l'estérfication.

La figure IV-7, représente les spectres CP-MAS ^{13}C de microfibrilles estérifiées pendant 6h à différentes températures (150, 160, 170 et 180°C). Un élargissement du domaine 110-50 ppm est présenté afin de mieux visualiser les signaux relatifs à la cellulose car ceux-ci présentent une faible intensité sur les spectres complets par rapport aux signaux relatifs aux chaînes aliphatiques.

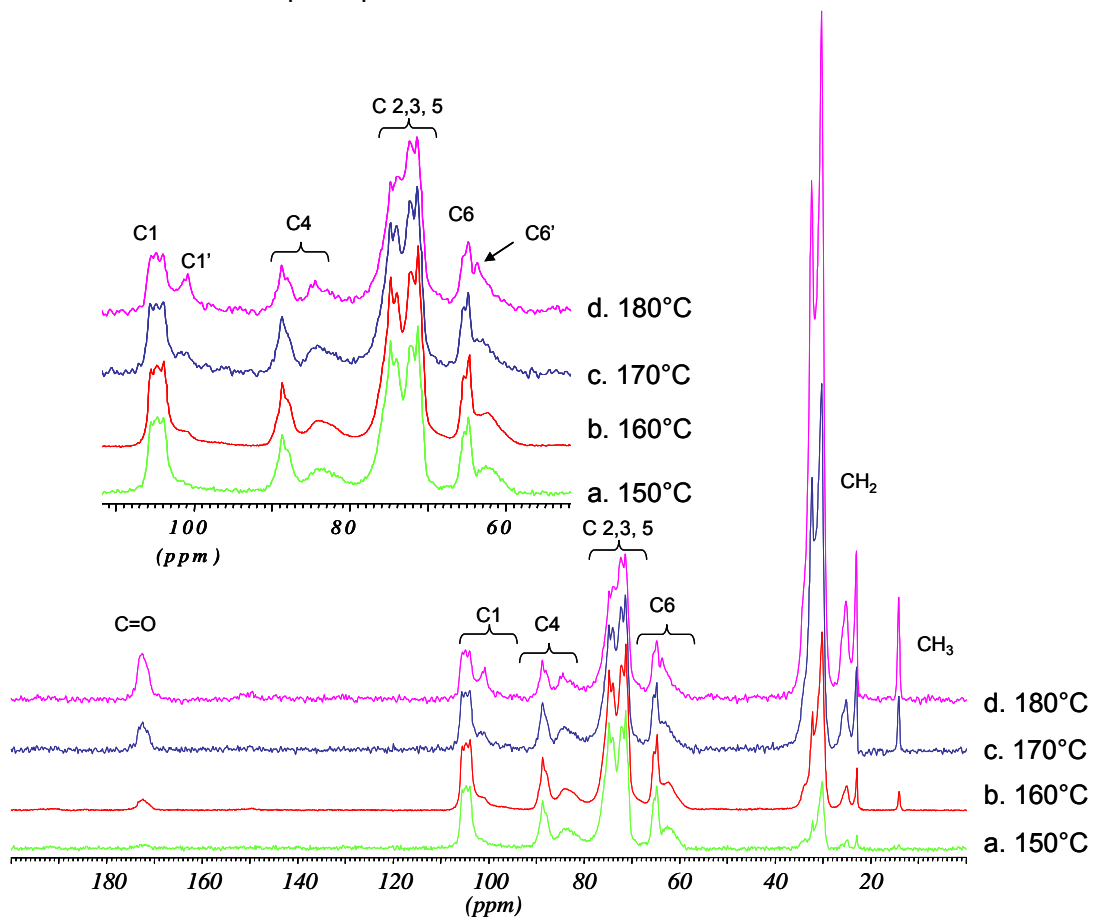


Figure IV-7 : Spectres RMN du solide de microfibrilles de cellulose estérifiées pendant 6h à 150°C (a), 160°C (b), 170°C (c), 180°C (d).

Le signal le plus caractéristique de l'estérification est l'émergence d'un pic à 172 ppm qui est attribué au carbone de la fonction carbonyle de la fonction ester. Dans la série de spectres présentée sur la figure IV-7, la surface de ce pic augmente de façon significative avec la durée de traitement. L'émergence du pic attribué au C=O de la liaison ester s'accompagne de l'apparition et de la croissance de deux massifs situés à 20-37 ppm et 14-16 ppm. Ces massifs sont respectivement attribués au CH₂ et CH₃ des chaînes aliphatiques des greffons. La croissance de ces trois signaux montre une augmentation de la quantité de réactif greffé avec la température.

La signature spectrale de la cellulose se trouve également modifiée par la réaction d'estérification. Les pics attribués aux carbones C1 à 105,6 ppm diminuent au fur et à mesure que le DS augmente au profit d'un nouveau massif C1' dont le maximum est localisé à 101,1 ppm. Cette bande, particulièrement visible pour des DS élevés, n'apparaît que sous forme d'un épaulement du massif C1 pour des DS faibles.

Les signaux attribués aux carbones 4 et 6 présentent des comportements très semblables. L'augmentation du DS s'accompagne de l'apparition de nouveaux signaux centrés à 84,7 pour le C4' et à 63,5 ppm pour le C6'. Cependant, ces signaux apparaissant entre les contributions cristallines et amorphes de ces carbones, ils sont donc plus difficiles à visualiser que dans le cas du C1'. L'émergence de ces signaux s'accompagne d'un affinement de la contribution cristalline ainsi que d'un élargissement des résonances attribuées aux zones amorphes.

Le massif relatif au C2, C3 et C5 est lui aussi modifié par l'estérification. Cependant la superposition des signaux de ces 3 carbones rend l'interprétation plus difficile dans cette partie du spectre. Une diminution relative de l'intensité des pics à 74,8 et 74 ppm, une augmentation de celle du pic à 72,2 ppm ainsi qu'un élargissement de part et d'autre de la base du massif avec l'augmentation du DS sont cependant notables.

IV. 1. 2. 3. Analyses quantitatives par RMN du solide

IV. 1. 2. 3. 1. Quantitativité des expériences de RMN du solide CP/MAS ¹³C

Pour obtenir des données quantitatives, des études cinétiques sur la montée de polarisation du carbone doivent être menées en faisant varier le temps de contact. De ces expériences, les intensités des différents pics composant le spectre sont tracées en fonction du temps de contact, t_{cp} . La figure IV-8 représente l'évolution des intensités de deux des carbones de la cellulose (C1 et C4), du carbone de la fonction ester et des CH₂ de la chaîne grasse en fonction du temps de contact (de 0,3 à 6 ms).

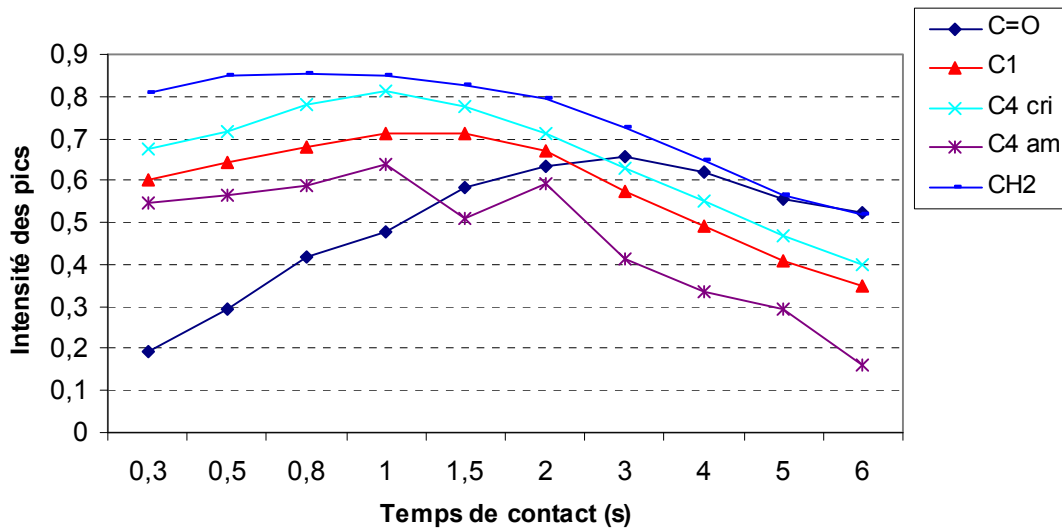


Figure IV-8 : Evolution de l'intensité des pics attribués au C=O (◆), au C1 (▲), au C4 cristallin (x) et amorphe (*), et au CH₂ de la chaîne aliphatique greffée (-) en fonction du temps de contact. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité initiale de magnétisation M₀.

Il apparaît nettement sur cette figure que le temps de contact optimum n'est pas le même pour les différents carbones considérés. Les signaux relatifs à la cellulose sont maximums pour des temps de contact de 1 ms alors que le signal du carbonyle montre une intensité optimum pour des temps de contact supérieurs, de l'ordre de 3 ms. Pour les carbones composant la chaîne grasse, des temps de contact faibles sont requis pour obtenir le maximum de signal.

Les courbes de la figure IV-8 sont modélisées par l'équation classique suivante :

$$M = M_0 (1 - \exp(-t_{cp}/T_{CH})) \exp(-t_{cp}/T_{1\rho H})$$

où M est l'intensité mesurée,

M₀, l'intensité initiale de magnétisation,

T_{CH} est le temps de relaxation spin/réseau.

T_{1ρH} est le temps de relaxation longitudinal dans le repère tournant

t_{CP} est le temps de contact.

M₀ est directement proportionnel au nombre de spins et devrait donc être le paramètre utilisé pour faire des analyses quantitatives (cf paragraphe II.2.8.1). Pratiquement, les valeurs de M₀ (ainsi que celles de T_{CH} et T_{1ρH}) sont obtenues par calcul en ajustant les intensités expérimentales M mesurées à l'équation ci-dessus. Pour un temps de contact donné, des facteurs correctifs peuvent ainsi être calculés pour chacun des signaux du spectre.

De façon générale, les spectres ont été acquis avec des temps de contact de 1,5 ou 2 ms. Les facteurs correctifs calculés à partir des expériences de montée en polarisation

pour les différentes résonances des spectres de microfibrilles estérfiées sont regroupés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Facteurs correctifs déterminés par les expériences de montée de polarisation pour des temps de contact de 1,5 et de 2 ms.

Designation des carbones	C=O	C1	C4 cri	C4 amo	C2,3,5			C6	CH2 chaine aliphatiques						CH3	
Déplacement chimique (ppm)	171,92	103,98	88,81	83,99	74,10	72,40	71,43	64,88	34,16	32,49	30,43	29,91	25,66	24,78	14,84	
t_{CP} (ms)	1,5	1,71	1,40	1,29	1,96	1,49	1,33	1,34	1,23	1,18	1,21	1,40	1,48	1,18	1,21	1,24
	2	1,58	1,49	1,40	1,69	1,57	1,39	1,44	1,28	1,25	1,26	1,39	1,45	1,24	1,28	1,24

Evolution de l'intensité des signaux en fonction du temps entre chaque impulsion.

Pour s'assurer que le système de spins soit revenu à l'équilibre avant l'application d'une nouvelle impulsion, le délai de répétition doit être supérieur à 5 fois le temps de relaxation longitudinal T1. En effet, une relaxation incomplète engendrerait une perte de signal et donc une sous-estimation des intensités des signaux.

La figure IV-9 représente l'évolution des principaux signaux composants les spectres RMN de microfibrilles estérfiées en fonction du temps entre chaque impulsion.

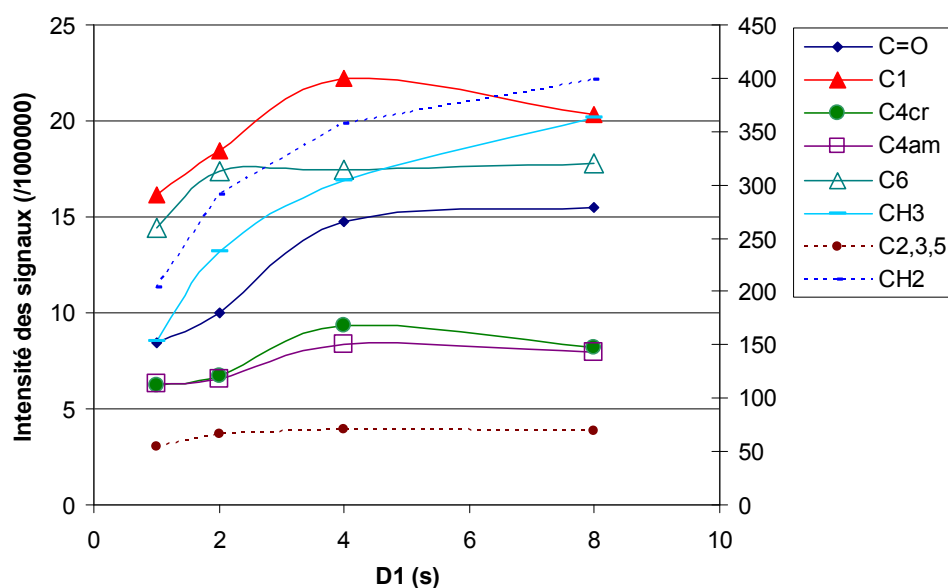


Figure IV-9 : Evolution des intensités des pics du C1, du C4 amorphe et cristallin, du C6, du massif représentatif des C2, 3, 5 de la cellulose et également des massifs associés à l'estérfication : carbone de la liaison ester (C=O), des CH₂ et CH₃ des chaînes aliphatiques greffées en fonction du temps D1 entre chaque impulsion. Pour des raisons de lisibilité, les intensités ont toutes été divisées par un facteur 1 000 000. De plus, l'intensité des signaux relatifs aux C2, 3, 5 et aux CH₂, représentée en pointillé sur la figure, sont à lire sur l'axe des ordonnées de droite.

Un délai de répétition de 2s a été utilisé pour la grande majorité de nos expériences. L'étude de la figure IV-9 montre que les intensités des pics ne sont pas à leurs maximums pour un D1 de 2s. L'intensité des signaux des CH₂ et CH₃ est extrêmement sous-estimée pour des D1 inférieurs à 4s. Nous avons constaté que malgré l'application des facteurs correctifs déduits des expériences de montée de polarisation, le rapport des CH₂ du greffon

sur le carbone du carbonyle donnait une valeur de 13,8 alors qu'un rapport théorique de 14 est attendu pour le chlorure de palmitoyle. Cette moyenne a été effectuée sur l'ensemble des spectres de microfibrilles estérifiées acquis avec un D1 de 2s. Pour le CH₃, le rapport est beaucoup plus mauvais puisqu'on obtient une moyenne de 0.24 alors que l'on attend un rapport théorique de 1. Un D1 de 2s est trop faible pour permettre la relaxation complète des carbones très mobiles de la chaîne aliphatique greffée. En revanche, le rapport entre l'intensité du signal du C=O et celle du C1 reste constant pour un D1 variant de 2 à 8 s. Le DS est donc calculable à partir de ces carbones pour des spectres enregistrés avec un DS de 2s.

IV. 1. 2. 3. 2. Comparaison des différentes méthodes de calcul du DS par RMN du solide

Sous réserve d'avoir corrigé l'intensité des différents signaux avec les facteurs correctifs déterminés au préalable par des expériences de montée en polarisation, la méthode de RMN ¹³C CP/MAS peut être considérée comme quantitative car l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration du noyau correspondant dans la molécule étudiée. Le degré de substitution est ainsi le rapport entre les aires des signaux attribués à l'ester et ceux attribués à la cellulose. Quatre méthodes de calcul du degré de substitution ont été testées afin de déterminer laquelle permettait le calcul le plus fiable du degré de substitution. Pour les trois premières méthodes, les surfaces des pics sont obtenues par simple intégration à partir du logiciel WIN-NMR. Par contre, la dernière méthode a nécessité des mesures de surfaces par déconvolution.

Méthode (a) : C1=1

La surface du pic est normalisée à 172 ppm caractéristique des fonctions carbonyles de la liaison ester par rapport au pic du C1 à 105 ppm. On obtient alors une valeur de DS que nous appellerons DS_{C1}. Comme nous l'avons vu, les C1 des motifs anhydroglucoses estérifiés apparaissent à plus faibles déplacements chimiques : 101 ppm (pic C1'). Il convient ici de rappeler que la normalisation se fait par rapport à la somme de la surface du C1 et de C1'.

Méthode (b) : C1+C2+C3+C4+C5+C6=6

On normalise l'aire du pic à 172 ppm caractéristique de la liaison ester par rapport à la somme des pics attribués à la cellulose (C1 à C6) soit 6 carbones (Raymond et al., 1993 ; Jandura et al., 2000a). On nommera cette valeur DS_{CT}.

Méthode (c) : Par intégration de la totalité des bandes associées au greffon normalisées par rapport à la totalité de la signature de la cellulose

Le degré de substitution est déterminé comme étant le rapport entre la somme des surfaces des pics attribués aux greffons par rapport à la somme des signaux relatifs à la cellulose, ce que nous pouvons écrire de la façon suivante :

$$DS_{TT} = 16/6 * (\text{aire du pic à } 172 \text{ ppm} + \text{aire du massif } 20\text{-}40 \text{ ppm} + \text{aire du pic à } 14 \text{ ppm}) / (\text{C1}+\text{C2}+\text{C3}+\text{C4}+\text{C5}+\text{C6} \text{ de la cellulose}).$$

Pic à 172 ppm = la liaison ester C=O

Massif à 20-40 ppm = le signal des 14 carbones « CH₂ »

Pic à 14ppm = le signal attribué au « CH₃ » de bout de chaîne

Méthode (d) : Déconvolution du signal C1 et C1'

Outre la résonance du carbonyle de la fonction ester à 172 ppm, le décalage du signal du C1 vers les plus basses fréquences nous a semblé un bon moyen de suivre l'estérfication. Pour cela, le massif C1 compris entre 110 et 97 ppm a été déconvolué afin de séparer la contribution provenant du C1' de celle attribuée au C1.

En RMN du solide, les contributions cristallines sont généralement déconvoluées sous forme de lorentzienne alors que les contributions des zones amorphes le sont sous forme de gaussienne. Le signal du carbone C1 peut être décomposé de façon satisfaisante en trois Lorentziennes centrées sur 105,7, 104,1 et 104,9 ppm. Les deux premières sont attribuées aux zones cristallines de la cellulose Iβ. La fraction cristalline de la cellulose Iα ainsi que les zones amorphes de la cellulose Iα et Iβ contribuent à la lorentzienne à 104,9 ppm. Pour les microfibrilles estérifiées, une gaussienne est introduite afin de tenir compte du signal de C1'. La figure IV-10 représente la déconvolution du massif C1+C1'.

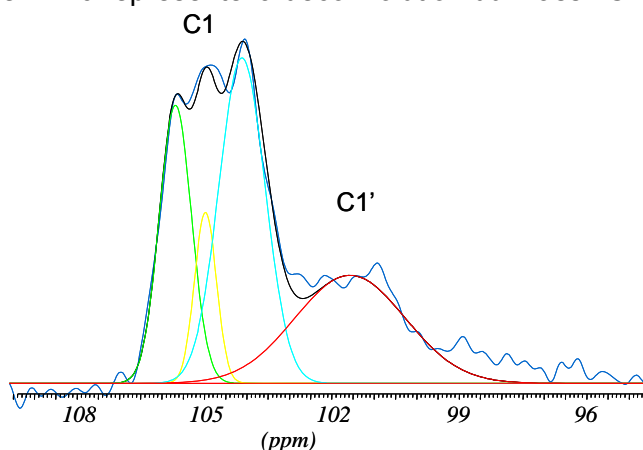


Figure IV-10 : Déconvolution manuelle du massif C1-C1' d'un spectre de RMN 13C solide grâce au logiciel WIN-NMR

Le rapport entre la surface de C1' et la surface totale du massif (C1+C1') donne un indice de l'avancement de la réaction. Cette méthode présente l'avantage de ne pas prendre

en compte dans le calcul du DS l'acide adsorbé ou tout autre forme dégradée du réactif possédant une fonction C=O qui pourrait être assimilée, de façon erronée, au C=O d'une liaison ester. Pour des échantillons dont nous étions sûrs de la pureté, le DS_{C1} a été tracé en fonction de cet indice obtenu par déconvolution (figure IV-11).

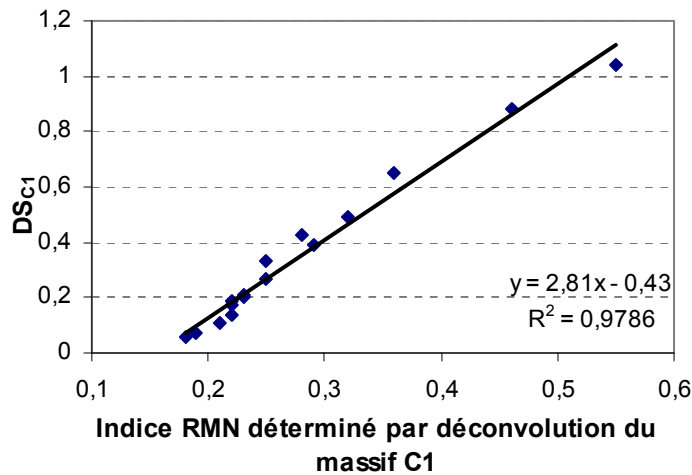


Figure IV-11 : Indice du DS déterminé par déconvolution du massif C1 en fonction du DS_{C1}

Ce graphique montre une bonne corrélation linéaire entre les valeurs de DS_{C1} (calculé par intégration du pic C=O normalisé par rapport au C1) et l'indice calculé par la méthode de déconvolution de C1'.

Si l'on fait l'hypothèse que le C1 est décalé en position C1' uniquement quand chacune des trois fonctions hydroxyles du motif anhydroglucose est estérifiée, un facteur 3 devrait relier l'indice calculé par déconvolution C1-C1' (méthode (d)) au DS. La pente de la droite calculée par la méthode des moindres carrés est proche de 3 ce qui semblerait confirmer cette hypothèse. En revanche, le strict rapport entre les DS déterminés par la méthode (a) et les indices du DS obtenus par la méthode (d) n'est pas de 3 (l'ordonnée à l'origine est différente de 0). Il est probable que la déconvolution ne tienne pas rigoureusement compte de la séparation entre les pics C1 et C1'.

Il est ainsi tentant de penser que contrairement à ce qui est observé pour l'estérfication en phase homogène (Heinrich et Mischnick, 1999), dans notre système, le greffage des trois fonctions hydroxyles de la cellulose est non sélectif avec dans un premier temps un greffage dans les zones les plus accessibles des microfibrilles (zones amorphes et surfaces des cristaux). Puis, au fur et à mesure de l'avancement de l'estérfication, les zones cristallines de cœur deviennent accessibles et sont à leur tour estérifiées.

Il est important de noter ici que cette méthode de calcul n'est valable que pour des DS supérieurs à 0,2. Pour des DS trop faibles, la déconvolution du massif C1-C1' devient trop délicate.

Comparaison des différentes méthodes de calcul du DS par RMN du solide.

La figure IV-12 représente le DS calculé par la méthode (a) : DS_{C1} en fonction des DS calculés par la méthode (b) : DS_{CT} .

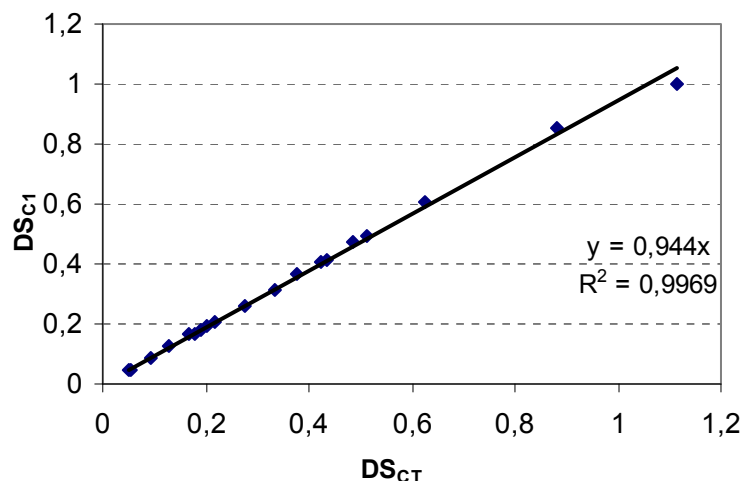


Figure IV-12 : Comparaison des DS calculés par la méthode (a) (DS_{C1}) et la méthode (b) (DS_{CT}).

Comme le montre la valeur très proche de l'unité du coefficient de régression, une très bonne cohérence est observée entre les DS calculés par intégration du signal du C=O de l'ester normalisé par rapport au C1 et ceux calculés par intégration du signal C=O par rapport aux 6 carbones de la cellulose. L'évolution relative des signaux des carbones de la cellulose et du carbone de la fonction ester en fonction du DS laissait attendre ce résultat.

La figure IV-13 montre la comparaison entre les DS calculés par la méthode (b) DS_{CT} et ceux calculés par la méthode (c) : DS_{TT} .

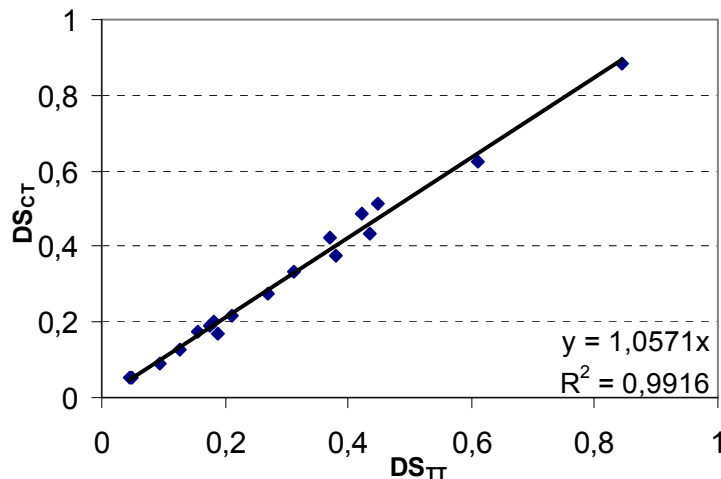


Figure IV-13 Comparaison des DS calculés par la méthode (b) (DS_{CT}) et la méthode (c) (DS_{TT}).

Comme pour la figure IV-12, la figure IV-13 montre que les DS_{CT} et DS_{TT} ont des valeurs très proches. Des DS légèrement plus élevés sont obtenus avec la méthode (b) comme l'atteste la pente de la droite qui est légèrement supérieure à 1. Comme nous l'avons vu précédemment, les intensités des pics attribués aux CH_2 et CH_3 sont légèrement sous estimées pour des délais de répétition (D1) de 2s. Les DS obtenus avec la méthode (c) sont donc également légèrement sous-estimés.

En conclusion, la méthode la plus fiable pour la détermination du DS par RMN du solide est celle intégrant l'aire du C=O de l'ester par rapport à celle de l'ensemble des signaux de la cellulose. Cependant, la méthode utilisant la déconvolution du massif C1-C1' est très intéressante car elle permet de quantifier la fraction de réactif qui est réellement greffée ce qui présente un grand intérêt lorsque l'on ne travaille pas avec des échantillons parfaitement lavés. Dans notre cas, cela a permis de révéler la présence d'acide adsorbé et non greffé.

IV. 1. 2. 3. 3. Comparaison des DS obtenus par gravimétrie, RMN et FTIR

Nous avons utilisé trois techniques expérimentales pour la détermination ou tout du moins l'évaluation du DS : la RMN du solide, la gravimétrie, la spectroscopie FTIR.

Les indices de DS déterminés par FTIR lors des différents essais de cette étude cinétique sont regroupés dans le tableau IV-3. Le tableau IV-4 regroupe les DS déterminés par la méthode gravimétrique et le tableau IV-5 ceux calculés par RMN du solide. La méthode de calcul par déconvolution du signal du C1 a été utilisée pour le calcul des DS supérieurs à 0,2. Pour les DS plus faibles (représentés en grisés dans le tableau), le pic relatif à la fonction carbonyle a été normalisé par rapport au C1 de la cellulose (méthode (a)).

Tableau IV-3 : Indices du DS déterminés par FTIR

		Temps (h)					
		2h	4h	6h	8h	13h	24h
Température (°C)	140°C					0,66	
	150°C		0,24	0,37	0,46	0,78	
	160°C		0,46	0,67		0,86	
	170°C	0,45	0,61	0,84	0,91	0,99	1,18
	180°C	0,76	0,94	1,02			
	190°C	0,81	0,79	1,22			
	200°C	0,93					

Tableau IV-4 : DS déterminés par gravimétrie

		Temps (h)					
		2h	4h	6h	8h	13h	24h
Température (°C)	140°C					0,15	
	150°C		0,24	0,08	0,10	0,31	
	160°C		0,10	0,20	0,45	0,47	
	170°C		0,30	0,41	0,57	0,69	1,24
	180°C		0,41	0,66	0,76	1,51	
	190°C	0,24	0,48	1,11			
	200°C	0,84					

Tableau IV-5 : DS déterminés par RMN du solide

		Temps (h)					
		2h	4h	6h	8h	13h	24h
Température (°C)	140°C					0,24	
	150°C			0,07	0,16	0,21	
	160°C		0,07	0,18	0,36	0,24	
	170°C	0,01	0,27	0,39	0,56	0,76	1,22
	180°C	0,07	0,39	0,56	0,82	1,45	
	190°C	0,21	0,53	1,05			
	200°C	0,90					

Les figures IV-14 et IV-15 représentent respectivement les variations du DS calculé par RMN avec la méthode de déconvolution du signal C1 en fonction du DS calculé par gravimétrie et l'évolution de l'indice calculé par FTIR en fonction du DS calculé par gravimétrie.

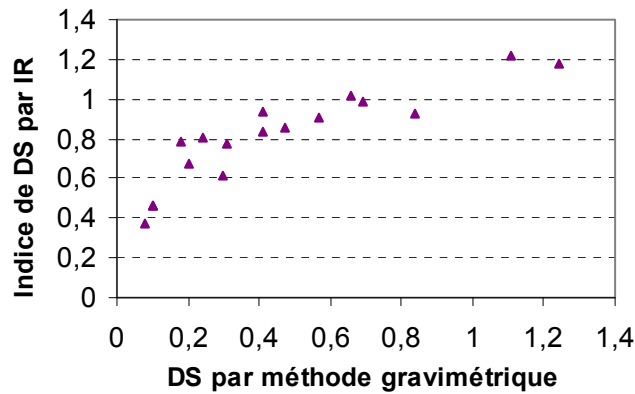


Figure IV-14: Evolution des indices de DS calculés par FTIR en fonction des DS calculés par gravimétrie

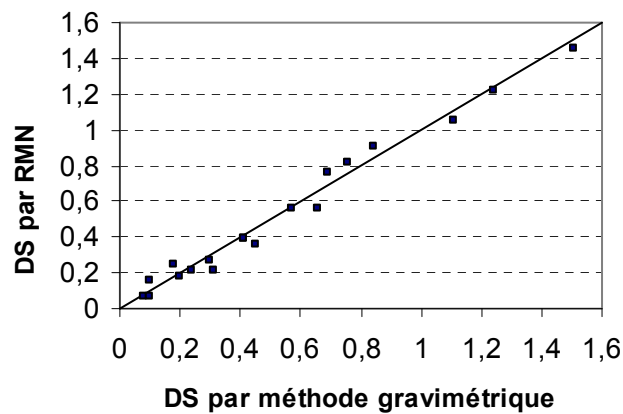


Figure IV-15: Evolution des DS déterminé par RMN (méthode (d)) en fonction de ceux calculés par gravimétrie.

La figure IV-15 montre une très bonne corrélation entre les DS calculés par gravimétrie et RMN. Les écarts observés par rapport à la droite $y=x$ représentée sur le graphique ci-dessus sont de l'ordre des incertitudes de mesure. Cette bonne adéquation entre les DS calculés par deux techniques de mesures nous assure de la fiabilité de nos résultats.

Les conditions expérimentales pratiquées en spectroscopie FTIR dans le cadre de cette étude ne nous a permis ici de déterminer qu'un indice du DS. Cet indice nous a cependant permis d'obtenir des informations sur l'évolution de la réaction. Cependant, il faut noter que la corrélation de cet indice avec les DS obtenus par méthode gravimétrique n'est pas aussi bonne que celle obtenue entre les DS gravimétrique et RMN. De plus, pour des DS élevés, l'indice FTIR semble atteindre un plateau ce qui correspond à une saturation de la bande FTIR. La méthode infrarouge à partir de pastilles KBr se révèle donc délicate à utiliser en tant que méthode quantitative. Pour obtenir des résultats plus fiables, les hauteurs

des bandes devraient être mesurées après déconvolution. Par ailleurs, une diminution de la quantité d'échantillon dans la pastille KBr devrait permettre d'éviter les phénomènes de saturation de la bande relative à la fonction ester observée pour des DS supérieurs à 0,6. Cependant, cette méthode est très dépendante de la présence d'agrégats au sein même de la pastille KBr

IV. 2. Optimisation du procédé d'estérification sur les microfibrilles de cellulose

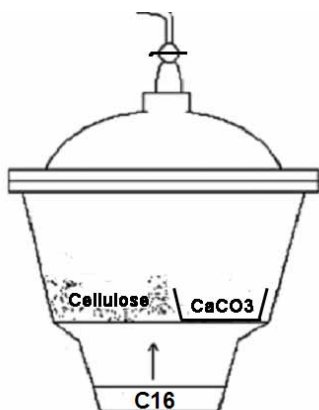
Après cette étape nécessaire d'études spectroscopiques, une première partie de notre travail a consisté à optimiser la configuration du procédé de greffage dans le but d'obtenir une réaction efficace et non dégradante pour la cellulose.

IV. 2. 1. Etude préliminaire : configuration du système de greffage

En première approche, de simples caractérisations visuelles et par spectroscopie FTIR ont été réalisées sur les substrats estérifiés.

IV. 2. 1. 1. Configuration du réacteur

Les premiers greffages ont été réalisés dans un réacteur complètement fermé. Ce système clos devait nous permettre d'avoir un meilleur contrôle pendant la synthèse et d'assurer ainsi une meilleure reproductibilité du traitement. Un schéma du système de réaction utilisé pour les premiers tests est donné en figure IV -16.



Les microfibrilles sont placées sur une grille posée au dessus du réactif. Le dessiccateur est ensuite fermé puis placé en étuve. Afin de piéger le chlorure d'hydrogène libéré lors de la réaction d'estérification, du carbonate de calcium a été disposé dans une coupelle sur la grille à côté des microfibrilles. Différents couples temps/température de réaction ont été étudiés. Les quantités de réactif, de CaCO_3 ainsi que la taille du réacteur ont également été étudiées.

Figure IV-16: Dispositif de greffage en réacteur fermé avec du carbonate de calcium

IV. 2. 1. 1. 1. Caractérisation qualitative

Une simple observation visuelle des échantillons après traitement a révélé que celui-ci ne pouvait se faire dans un réacteur complètement clos sans une dégradation importante des microfibrilles. En effet, les microfibrilles, blanches avant traitement, apparaissent marrons foncées/noires après traitement. Ce brunissement est d'autant plus marqué que le volume du réacteur est faible et que la quantité de chlorure d'acide gras est importante.

Au vu de ces résultats, nous avons réalisé les mêmes expériences en laissant le réacteur complètement ouvert (sans le couvercle). Les microfibrilles traitées dans de telles conditions sont restées blanches après traitement.

IV. 2. 1. 1. 2. Caractérisation par spectroscopie Infra rouge

Afin d'évaluer la quantité de réactif greffé, les échantillons ont été caractérisés par analyse FTIR. Cette méthode, extrêmement rapide et simple, permet de révéler la présence de certains groupements fonctionnels caractéristiques. Nous nous intéresserons ici uniquement à la bande de la fonction carbonyle située vers $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ et à celle représentative de la teneur en eau située vers 1640 cm^{-1} .

Les spectres FTIR de microfibrilles non traitées, traitées dans un réacteur ouvert (dessiccateur sans couvercle) et traitées dans un réacteur fermé (dessiccateur avec couvercle) sont présentés sur la figure IV-17. Sur les spectres des microfibrilles traitées, l'apparition de bandes caractéristiques, en particulier la vibration d'élongation du groupe carbonyle situé à 1725 cm^{-1} , peut être interprétée comme un signe de l'estérification de la cellulose.

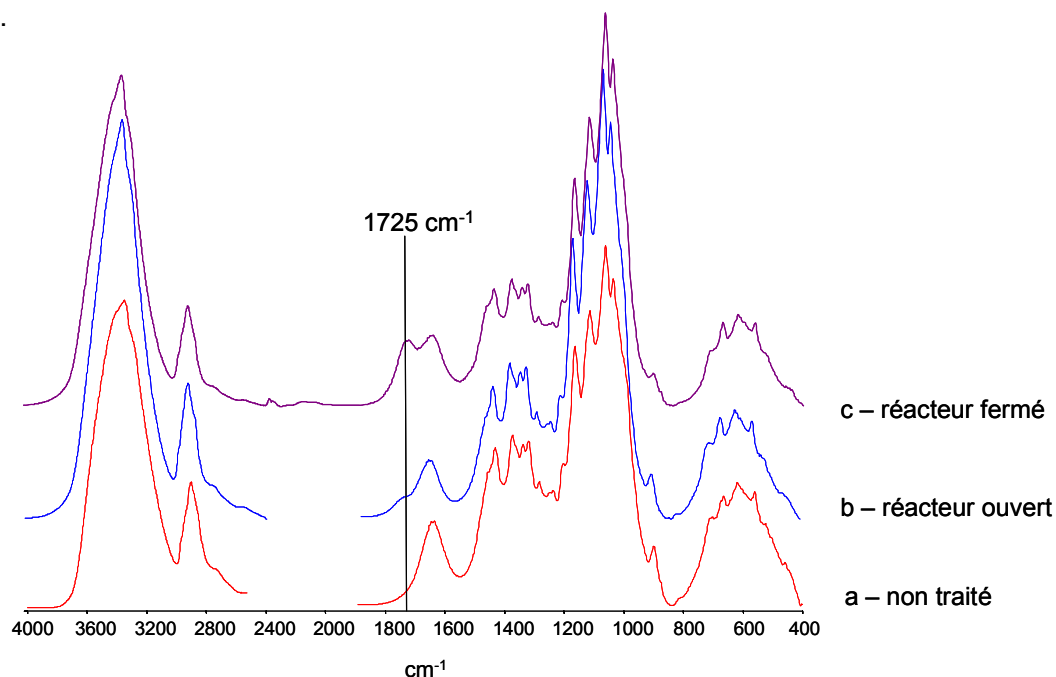


Figure IV-17: Spectres FTIR de microfibrilles non traitées (a), traitées pendant 1h30 à 150°C par 0,5 ml de chlorure de palmitoyle avec 0,6 g de CaCO_3 en dessiccateur ouvert (b) et fermé (c).

Les microfibrilles traitées dans un réacteur complètement ouvert présentent un spectre très proche de celui de la cellulose non modifiée. Un léger épaulement se devine à 1725 cm^{-1} mais sa faible intensité indique que le degré de substitution est très peu élevé. Le travail en configuration « ouverte » ne permet pas une réaction d'estérfication massive probablement car une grande fraction du chlorure de palmitoyle est évaporée avant de réagir avec la cellulose. En revanche, en système fermé, le spectre présente une bande relativement intense de la fonction ester. Dans cette configuration, l'évaporation du réactif est bloquée et ce dernier est donc susceptible de réagir avec la cellulose pendant la totalité du temps de l'expérience. En effet, en fin d'expérience, il reste du réactif à l'état liquide dans le réacteur ce qui n'est pas le cas en configuration ouverte. Cependant, la couleur marron des microfibrilles après traitement en configuration fermée suggère une forte dégradation probablement due à un mauvais piégeage du chlorure d'hydrogène libéré par la réaction.

Ces résultats préliminaires nous ont poussé à utiliser un système de greffage intermédiaire : les microfibrilles sont placées dans un dessiccateur avec un couvercle afin de minimiser l'évaporation mais sans bouchon pour permettre un échange gazeux avec le système extérieur et ainsi limiter la dégradation du substrat cellulosique. Nous appellerons cette configuration semi-ouverte.

La figure IV-18 permet la comparaison entre des microfibrilles traitées dans cette configuration et des microfibrilles traitées en système fermé. Le spectre FTIR de l'acide palmitique, produit de dégradation le plus probable de notre réactif est également présenté sur cette figure.

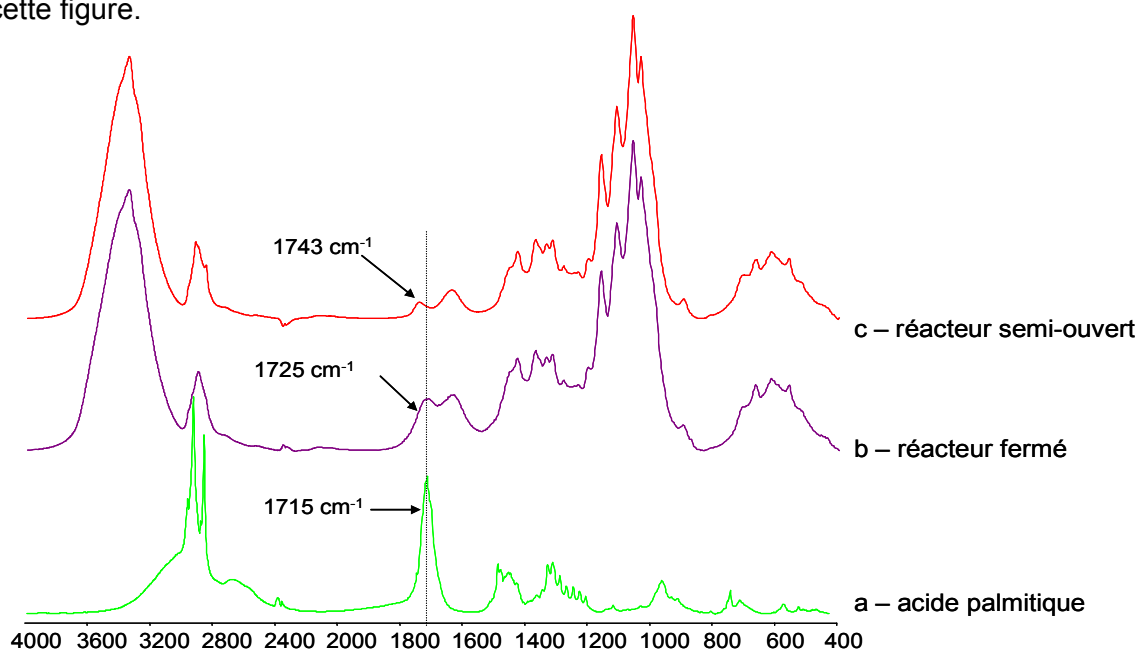


Figure IV-18 : Spectres FTIR de l'acide palmitique (a), de microfibrilles traitées pendant 1h30 à 150°C par 0,5 ml de chlorure de palmitoyle avec 0,6 g de CaCO_3 en dessiccateur fermé (b) et semi-ouvert sous 300 mbar (c).

La position du pic de la liaison C=O dépend des effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison, et des liaisons H éventuelles. La figure IV-18 montre que la liaison C=O de l'acide palmitique vibre à 1715 cm^{-1} , celle des échantillons traités dans un système complètement fermé à 1725 cm^{-1} alors que dans le cas d'un traitement en système semi-ouvert ce pic se trouve décalé à 1743 cm^{-1} . Cette dernière valeur correspond parfaitement aux valeurs attendues pour la fonction carbonyle d'une liaison ester. On peut ainsi penser que le pic à 1725 cm^{-1} ne soit pas représentatif uniquement des groupements carbonyles d'une fonction ester.

D'autre part, la comparaison minutieuse de la bande à 1650 cm^{-1} , bande correspondant aux vibrations des molécules d'eau adsorbées dans les parties amorphes de la cellulose, peut également se révéler intéressante. En effet, le spectre des microfibrilles traitées en système fermé présente un pic à 1650 cm^{-1} plus intense que celui observé pour les microfibrilles traitées en système semi-ouvert. La quantité d'eau adsorbée sur les microfibrilles traitées en système fermé est donc plus importante.

Les résultats de ces premières expériences montrent que le système semi-ouvert est celui qui permet d'atteindre les taux de greffages les plus élevés.

IV. 2. 1. 2. Piégeage du chlorure d'hydrogène

IV. 2. 1. 2. 1. Carbonate de calcium

Dans le système clos prévu initialement, il fallait piéger le chlorure d'hydrogène libéré pour d'une part déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification et d'autre part minimiser la dégradation de la cellulose par le chlorure d'hydrogène libéré par la réaction.

Dans un premier temps, du carbonate de calcium a été utilisé. L'étude du degré de substitution en fonction de la quantité de carbonate de calcium est illustrée par la figure IV-19 représentant les spectres FTIR de microfibrilles traitées par 1 ml de chlorure de palmitoyle à 150°C pendant 1h30 en système fermé avec 2,4 g de CaCO_3 (a), 1,2 g de CaCO_3 (b) et sans CaCO_3 (c).

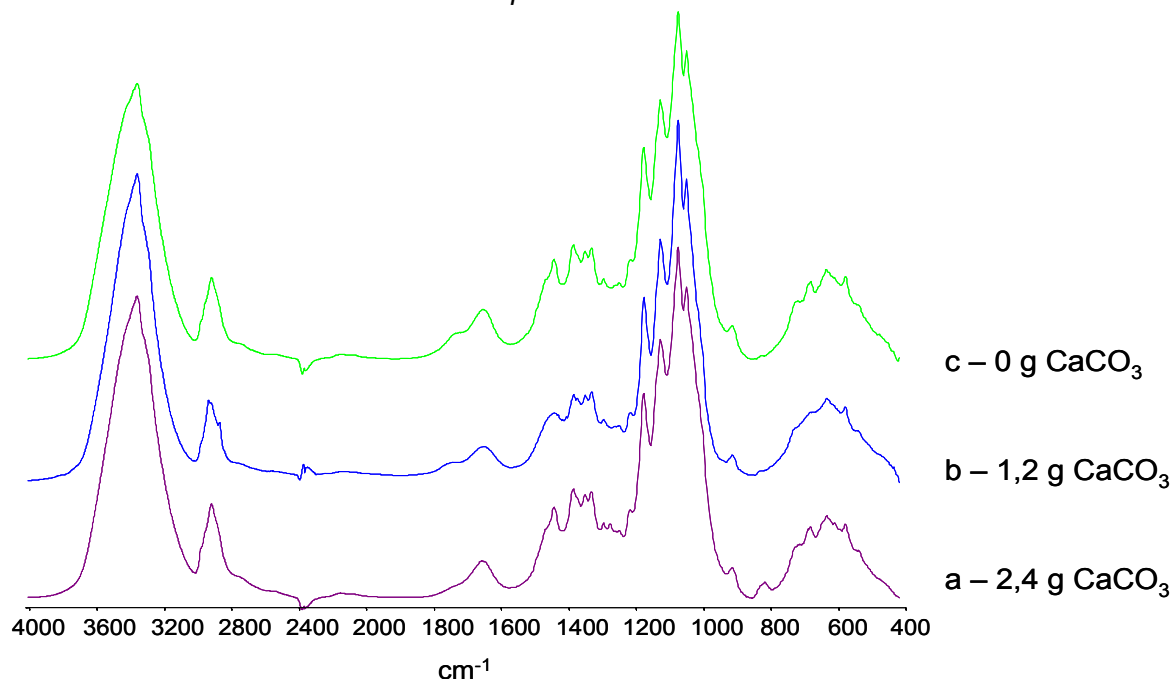


Figure IV-19 : Spectres FTIR, de microfibrilles traitées pendant 1h30 à 150°C par 1 ml de C16 en dessiccateur fermé avec 2,4 g de CaCO₃ (a), 1,2g de CaCO₃ (b) et sans CaCO₃ (c).

La bande relative à la fonction carbonyle est d'autant plus faible que la quantité de carbonate de calcium est élevée, toutes choses égales par ailleurs (temps, température, configuration, quantité de réactif).

L'évolution de l'indice du DS FTIR en fonction de la quantité de carbonate de calcium a aussi été étudiée pour deux autres séries d'expériences. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Effet de la quantité de CaCO₃- Indice du DS par spectroscopie FTIR-

Système	Température	Temps	Quantité de C16	Pression	Quantité CaCO ₃	Couleur	Rapport FTIR
Fermé	150°C	1h30	2 ml	P atm	0,6 mg	Marron foncé	0,242
Fermé	150°C	1h30	2 ml	P atm	1,2 mg	Marron foncé	0,18
Semi-ouvert	150°C	1h30	2 ml	150 mbar	1,2 mg	Blanc	0,08
Semi-ouvert	150°C	1h30	2 ml	150 mbar	0 mg	Blanc	0,21

Comme nous l'avons observé sur la figure IV-19, le carbonate de calcium est néfaste pour la réaction d'estérfication. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène.

D'une part, le carbonate de calcium libère de l'eau lorsqu'il réagit avec le chlorure d'hydrogène comme le montre la réaction suivante.



L'eau ainsi libérée est susceptible de dégrader le chlorure d'acide en acide palmitique.

D'autre part, il est fort probable que le chlorure d'acide réagisse avec le carbonate de calcium au détriment de la cellulose.

Il semble alors difficile de trouver un produit susceptible de capter le chlorure d'hydrogène sans pour autant interférer dans la réaction cellulose-chlorure d'acide.

A ce stade, il est donc nécessaire d'imaginer une autre voie pour piéger le chlorure d'hydrogène

IV. 2. 1. 2. 2. Dépression

En système semi-ouvert, nous pouvons travailler sous une légère dépression afin d'évacuer le chlorure d'hydrogène dégagé. Sans entrer dans les détails de la mise au point, nous avons noté que l'évacuation du chlorure d'hydrogène est encore plus efficace lorsque l'on pratique un balayage en plus de la mise en dépression.

L'influence du niveau de dépression sur l'efficacité de la réaction d'estérification a été étudiée par spectroscopie FTIR pour différents couples temps/température de réaction. Des résultats caractéristiques de cette étude sont présentés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Effet de la dépression - Indice du DS déterminé par spectroscopie FTIR (cf méthode de calcul IV.1.1.3.).

Température	Temps	Quantité C16	Pression mbar	Quantité CaCO ₃	Rapport FTIR
160°C	1h00	2 ml	300	0 mg	0,065
160°C	1h00	2 ml	100	0 mg	0,19
160°C	1h30	2 ml	150	0 mg	0,189
160°C	1h30	2 ml	100	0 mg	0,271

Cette étude a montré que l'estérification est d'autant plus massive que la dépression est importante. Malheureusement, l'étuve à vide utilisée pour faire ce travail ne nous a pas permis d'étudier des dépressions inférieures à 50/100 mbar en maintenant un balayage permanent.

Conclusion :

Cette étude a permis de fixer certains des paramètres permettant d'atteindre une efficacité maximum de la réaction tout en limitant la dégradation de la cellulose :

- ✓ Travailler en système semi-ouvert (couvercle du dessiccateur sans le bouchon)
- ✓ Travailler en dépression avec un balayage afin de permettre une bonne évacuation du chlorure d'hydrogène libéré par la réaction d'estérification.

IV. 2. 2. Etude des paramètres expérimentaux

Les principaux paramètres étudiés sont :

- la quantité de chlorure de palmitoyle
- l'effet du pré-séchage des substrats
- la nature du gaz utilisé pour le balayage
- la taille du réacteur
- la quantité de cellulose.

L'effet du temps de réaction et de la température de réaction feront l'objet du paragraphe IV.3.

IV. 2. 2. 1. Effet de la quantité de réactif

IV. 2. 2. 1. 1. Calcul de stœchiométrie

Pour un substrat séché

En première approche, nous avons calculé la quantité de réactif permettant de travailler en conditions stœchiométriques.

Données :

- Masse initiale de microfibrilles : $m_c = 160 \text{ mg}$
- Masse molaire d'un motif anhydroglucose : $M_c = 162 \text{ g/mol}$
- Masse molaire du chlorure de palmitoyle : $M_{C16} = 275 \text{ g/mol}$
- Densité du chlorure de palmitoyle : $d_{C16} = 0,906$

Chaque motif anhydroglucose possède trois fonctions alcools susceptibles d'être estérifiées.

Le volume stœchiométrique de chlorure de palmitoyle, V_{C16} , se calcule donc de la façon suivante :

$$V_{C16} = \left(3 \times M_{C16} \times \frac{m_c}{M_c} \right) \times \frac{1}{d_{C16}}$$

Ainsi, pour 160 mg de microfibrilles, 0,9 ml de chlorure de palmitoyle permet d'être en condition stœchiométrique.

Pour un substrat non- séché

Dans le cas de la cellulose non séchée, l'eau présente sur le substrat cellulosique va dégrader le réactif par hydrolyse. La quantité de réactif nécessaire à une estérfication complète du substrat cellulosique est donc supérieure à celle calculée pour un substrat cellulosique séché au préalable. Pour appréhender la teneur en eau des microfibrilles, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur des microfibrilles non traitées (Figure IV-20).

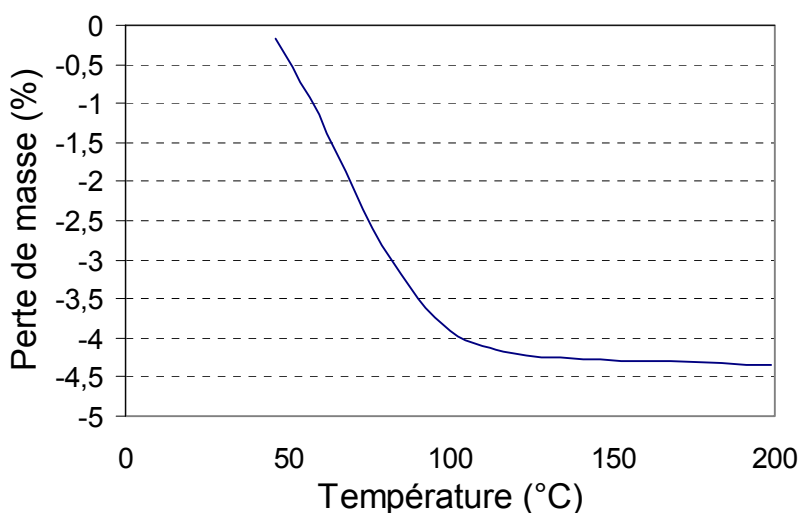


Figure IV- 20 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour des microfibrilles non traitées- Mesurée par analyse thermogravimétrique.

La perte de masse de 4% atteinte à 200°C correspond à l'évaporation de l'eau présente dans l'échantillon.

Ainsi 160 mg de microfibrilles de cellulose contiennent $3,5 \cdot 10^{-4}$ moles d'eau (4%). Cette quantité molaire est non négligeable face aux quantités de réactif que nous utilisons classiquement. En effet, 1 ml de chlorure de palmitoyle est composé de $3,3 \cdot 10^{-3}$ moles.

IV. 2. 2. 1. 2. Etude par spectroscopie FTIR

La figure IV-21 représente l'évolution de l'indice de DS estimé par FTIR en fonction de la quantité de réactif pour 160 mg de microfibrilles traitées en système semi-ouvert dans un réacteur de 2 L.

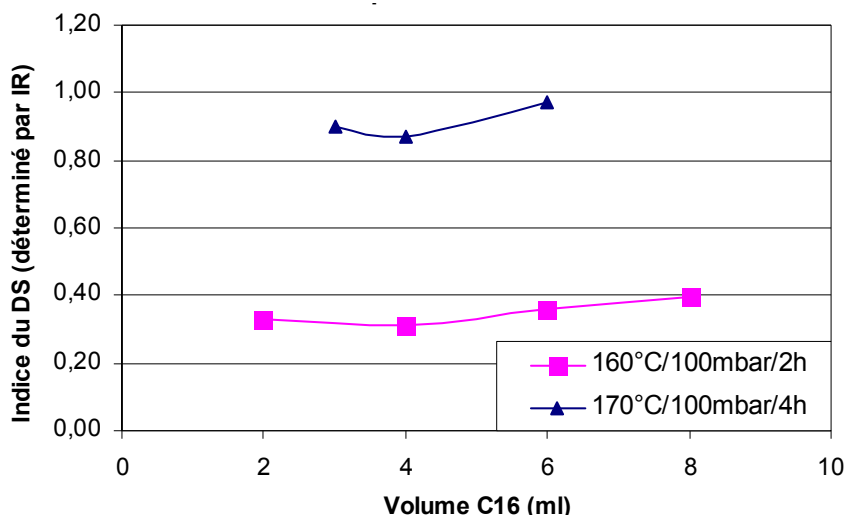


Figure IV-21 : Evolution de l'indice du degré de substitution déterminé par FTIR en fonction du volume de chlorure de palmitoyle pour des microfibrilles traitées à 100 mbar pendant 2h à 160°C (■) , et pendant 4h à 170° (▲).

Pour interpréter de façon correcte ce graphique, il est nécessaire de souligner au préalable deux points importants :

- Les microfibrilles ont été séchées pendant 12h à 60°C avant le traitement d'estérfication.
- La plus faible valeur de la gamme de volume étudiée reste en large excès (supérieur à un facteur 2) par rapport à la quantité de cellulose.

Dans ces conditions, la quantité de réactif n'a pas d'influence sur le degré de substitution comme en témoigne la figure IV-21.

IV. 2. 2. 1. 3. Etude par gravimétrie

Afin d'appréhender le degré de substitution, des pesées avant et après traitement et lavage ont été réalisées (cf. partie expérimentale II.3.4.). Dans le cas d'un traitement d'1h30 à 150°C sous 150 mbar sur des microfibrilles non séchées, la prise de masse pendant la réaction, reflet du degré de substitution et de l'adsorption du réactif, est deux fois plus importante pour un traitement par 2 ml de chlorure de palmitoyle qu'avec un volume 1 ml. Ainsi pour des échantillons non séchés, le réactif doit être mis en plus large excès que pour des échantillons séchés afin de pallier à la perte par dégradation. Pour des volumes de réactifs supérieurs à 2 ml, on retrouve le comportement observé dans le cas des microfibrilles séchées : la quantité de réactif n'a pas d'influence sur le degré de substitution.

IV. 2. 2. 2. Effet du pré-séchage des substrats

Outre le volume plus important de réactif nécessaire pour des microfibrilles non séchées, ces dernières présentent des signes de dégradation plus importants pendant le traitement que les microfibrilles préséchées avant l'estérification. Les substrats cellulosiques non séchés brunissent fortement pendant le traitement. L'hydrolyse du réactif entraîne un dégagement de chlorure d'hydrogène qui vient se rajouter à celui dégagé par la réaction d'estérification en elle-même. La quantité de chlorure d'hydrogène étant plus importante, son élimination se fait probablement moins rapidement. Ainsi, l'acide restant en contact plus longtemps avec la cellulose, la dégradation est favorisée.

Les substrats seront donc étuvés pendant 12h à 60°C avant l'estérification afin de limiter la dégradation et d'assurer une meilleure reproductibilité des résultats.

IV. 2. 2. 3. Effet du gaz de balayage

Deux gaz de balayage ont été testés : l'air et l'azote. Le tableau IV-8 regroupe les valeurs de DS calculés par RMN du solide (cf méthode au paragraphe IV.1.2.3.), les indices de DS déterminés par FTIR ainsi que la couleur des microfibrilles après traitement faits avec un balayage à l'air ou à l'azote. D'autres séries ont été réalisées pour illustrer l'effet du gaz de balayage mais nous avons choisi ici de présenter uniquement les traitements à 170°C/13h et 180°C/4h car ils sont les plus révélateurs de l'influence du gaz de balayage.

Tableau IV-8 : Effet du gaz de balayage - Indice du DS par spectroscopie FTIR & DS par RMN du solide-

Température	Durée	Gaz	Couleur	Indice DS FTIR	DS RMN
180	4h00	air	marron	1,347	1,11
180	4h00	azote	jaunâtre	0,941	0,37
170	13h00	air	marron	1,331	1,54
170	13h00	azote	jaunâtre	0,974	0,48

Les microfibrilles traitées sous balayage d'air semblent présenter des signes de dégradation plus importants que celles traitées sous gaz neutre. D'une part, leur couleur après traitement est plus foncée. D'autre part, leurs indices de DS calculé par FTIR ainsi que leurs DS calculés par RMN du solide sont bien plus élevés que ceux des microfibrilles traitées sous azote.

Afin de comprendre ces résultats, nous nous sommes intéressés aux mécanismes et aux facteurs de dégradation de la cellulose décrits dans la partie bibliographique.

La rupture des liaisons glycosidiques ainsi que l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels des macromolécules de cellulose sont favorisées lorsqu'on travaille en

atmosphère oxydante (cf paragraphe I.1.7). Les microfibrilles traitées sous air présentent donc un nombre plus élevé de sites susceptibles de réagir avec le chlorure d'acide gras que les microfibrilles estérifiées sous gaz neutre. Les degrés de substitution plus élevés (tableau IV-8) des microfibrilles traitées sous air sont probablement le reflet d'une dégradation plus importante dans ces conditions oxydantes.

La visualisation de la dégradation en RMN se manifeste par une perte de résolution ainsi qu'avec l'apparition de nouvelles résonances entre 100 et 160 ppm. En FTIR, peu de différences sont observées (Soares *et al.*, 2001).

La figure IV-22 représente les spectres RMN du solide ^{13}C -CP/MAS de microfibrilles traitées suivant les conditions établies lors de l'étude préliminaire (système semi-ouvert, dépression de 100 mbar avec balayage, substrat pré-séché avant traitement) pendant 4h à 180°C sous air et sous azote. Le massif compris entre 25 et 30 ppm a été tronqué pour des raisons de lisibilité.

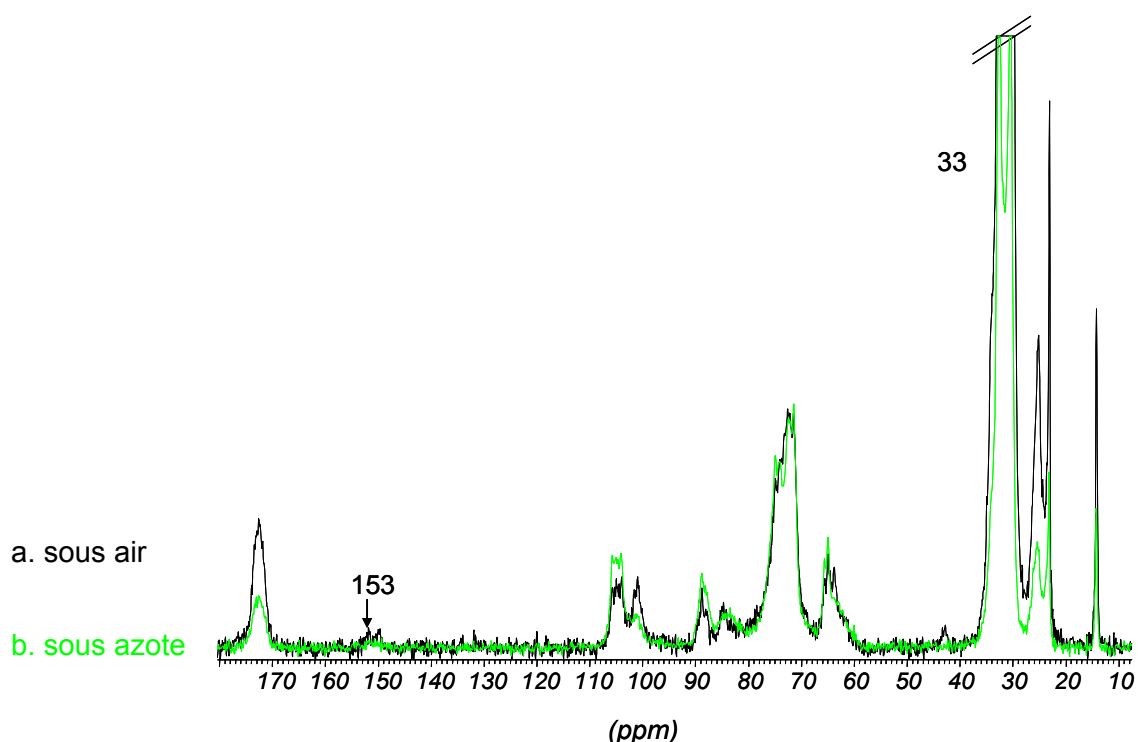


Figure IV-22 : Spectre RMN du solide de microfibrilles traitées pendant 4h à 180°C avec un balayage à l'air (a) et à l'azote (b).

La dégradation de la cellulose que l'on pourrait attendre devrait se traduire par l'apparition de nouvelles résonances dans le domaine spectral compris entre 110 et 160 ppm (domaine des composés aromatiques). Une bande à 93 ppm, caractéristique du C1 de chaînes coupées, pourrait également apparaître ; elle serait le reflet d'un grand nombre de rupture de liaisons glycosidiques.

De telles bandes ne sont pas observables sur ces spectres. Cependant, il est possible que les produits de dégradation soient en faible quantité et très divers ce qui donneraient un signal faible réparti sur un grand domaine spectral.

La bande à 153 ppm qui est plus marquée pour les échantillons traités sous air n'est pas un pic de dégradation mais la bande de rotation du massif des CH₂ centré à 33 ppm (cf. paragraphe II.2.8.3). Le massif à 33 ppm étant plus large pour le traitement réalisé sous air, il est normal que la bande de rotation lui correspondant, soit plus importante également que celle observable pour le traitement de microfibrilles sous un balayage à l'azote.

Nous ne pouvons donc pas confirmer au vu de ces spectres RMN que la dégradation est plus importante sous air que sous azote. On peut juste noter que le DS est plus important lors d'un traitement sous air.

En conclusion, la couleur ainsi que le DS plus élevé des microfibrilles traitées sous air laissent penser qu'elles sont plus dégradées que celles qui n'ont pas été soumises à une atmosphère oxydante ou hydrolytique. Des mesures de degré de polymérisation par chromatographie d'exclusion stérique permettraient d'appréhender ces éventuelles coupures de chaînes, mais nous allons par la suite nous intéresser aux réactions en présence d'azote.

IV. 2. 2. 4. Effet de la taille du réacteur et du dimensionnement de la réaction

Nous avons travaillé avec deux réacteurs de tailles différentes. Dans un souci d'économie de produits, nous avons choisi d'optimiser la réaction dans un petit réacteur d'une capacité de 1L. La surface de la grille de ce réacteur (figure IV-16) nous permet de disposer de façon uniforme environ 200 mg de microfibrilles lyophilisées.

Dans l'objectif de réaliser des matériaux composites intégrant des microfibrilles modifiées, un traitement à plus grande échelle a vite suscité notre intérêt. Un réacteur de 2L, permettant le traitement d'1g de microfibrilles a été testé ; la quantité de réactif a elle aussi été augmentée du même facteur de proportionnalité que la quantité de cellulose. Pour l'estérification de 200 mg de microfibrilles, nous travaillons classiquement avec 2 ml de réactif. Ici, 10 ml de réactif seront utilisés.

Pour être validée, la réalisation à plus grande échelle de la réaction devait satisfaire deux critères :

- permettre le traitement d'une quantité de cellulose plus conséquente que celle utilisée avec le réacteur de 1L.
- obtenir des résultats identiques à ceux que l'on obtenait avec le réacteur de plus petite taille.

Pour valider ce dernier point, deux séries de traitements ont été réalisées dans le réacteur de 1L et dans celui de 2L. Les échantillons ont été caractérisés par prise de masse,

par RMN du solide et par infrarouge Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-9. La superposition des spectres RMN du solide des microfibrilles estérifiées à 160°C pendant 4h dans le réacteur de 1L et dans le réacteur de 2L est présentée en figure IV-23.

Tableau IV-9 : Effet de la taille du réacteur - Indices du DS par spectroscopie FTIR & DS par RMN du solide et gravimétrie-

Température	durée	réacteur	Rapport FTIR	DS RMN	DS grav
170	4h00	1 l	0,6	0,27	0,3
170	4h00	2 l	0,60	0,23	0,2
160	4h00	1 l	0,46	0,07	0,10
160	4h00	2 l	0,5	0,06	-

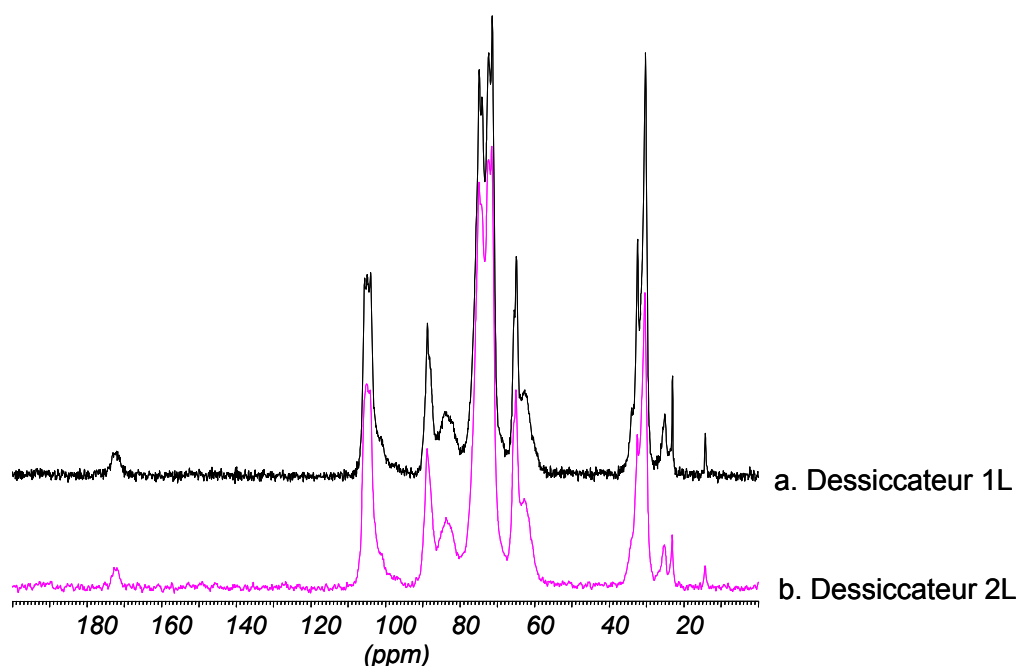


Figure IV-23 : Superposition des spectres RMN du solide de microfibrilles traitées à 160°C pendant 4h dans un réacteur de 1L (a) et dans un réacteur de 2L (b).

Les DS ne varient pas de façon significative avec la taille du réacteur. Les légères différences peuvent être attribuées aux incertitudes de mesures des différentes techniques. Comme le montre la figure IV-23, les spectres RMN des microfibrilles traitées dans des réacteurs de tailles différentes sont parfaitement superposables.

La taille du réacteur ne semble donc pas présenter d'effets notables sur le déroulement et l'efficacité de la réaction, tout du moins pour cette gamme de taille. Le traitement à plus grande échelle est donc envisageable.

V. 2. 3. Conclusion

La première partie de cette étude axée sur l'optimisation de la réaction nous a permis de définir les conditions expérimentales définies ci-après.

- ✓ Balayage par un gaz inerte : azote
- ✓ Réacteur en configuration semi-ouverte
- ✓ Piégeage du chlorure d'hydrogène par dépression : 100 mbar
- ✓ Quantité de réactif : 2 ml de chlorure de palmitoyle pour 160 mg de cellulose dans le réacteur de 1L.

Ces conditions sont celles utilisées dans le cadre de l'étude des paramètres cinétiques de la réaction.

IV. 3. Etude des paramètres cinétiques de la réaction

En nous plaçant dans les conditions définies précédemment, nous avons balayé un certain nombre de couples temps/températures permettant d'obtenir des degrés de substitution variables. Ils sont représentés en grisé dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Expériences réalisées dans le cadre de l'étude cinétique.

Temps (h)		2h	4h	6h	8h	13h	24h
Température	140°C						
	150°C						
	160°C						
	170°C						
	180°C						
	190°C						
	200°C						

Après le traitement d'estérification, les microfibrilles ont été lavées afin d'enlever le réactif (ou ses produits de dégradation) adsorbé. L'optimisation de la méthode de lavage n'est pas détaillée ici mais est présentée en annexe V. Pour cette étude, les microfibrilles ont toutes été lavées par extraction au soxhlet à l'acétone pendant 48h sauf les microfibrilles traitées pendant 2h à 170 et 180°C qui ont été lavées par dégazage sous 150 mbar pendant 6h à 150°C. En effet, pour des conditions de traitement relativement douces, le dégazage est suffisant pour éliminer les traces de réactif ou de produits de dégradation.

IV. 3. 1. Influence du temps de réaction

La figure IV-24 représente les spectres FTIR de microfibrilles non traitées et traitées à 170°C pendant différents temps : 4h, 6h, 8h, 13h et 24h.

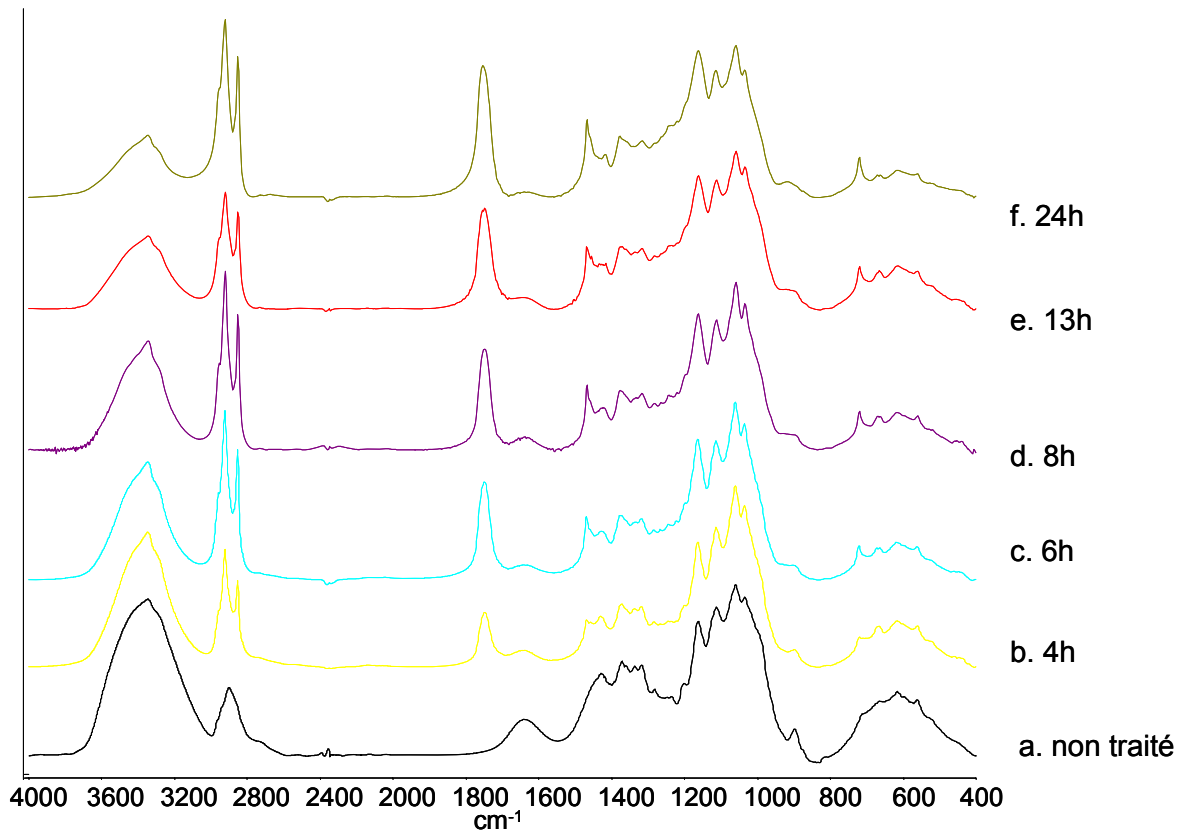


Figure IV-24 : Spectres FTIR de microfibrilles de cellulose estérifiées à 170°C pendant 2h (a), 4h (b), 6h (c), 8h (d), 13h (e), 24h (f) - transmission sur des pastilles KBr.

La figure IV-24 montre que la réaction d'estérification devient de plus en plus massive au fur et à mesure de l'augmentation du temps de traitement. Les modifications spectrales générées par l'avancement de la réaction sont identiques à celles décrites dans le paragraphe IV.1.1.2.

L'augmentation du temps de réaction permet sans doute au réactif de diffuser et de réagir dans des zones des microfibrilles plus difficilement accessibles.

La technique FTIR ne nous permettant pas de juger de la dégradation de la cellulose et restant très approximative pour une étude quantitative, des caractérisations par RMN du solide ont semblé nécessaires pour compléter cette étude.

La figure IV-25 représente les spectres RMN du solide de microfibrilles non traitées et traitées à 170°C pendant différents temps : 4h, 6h, 8h et 24 h.

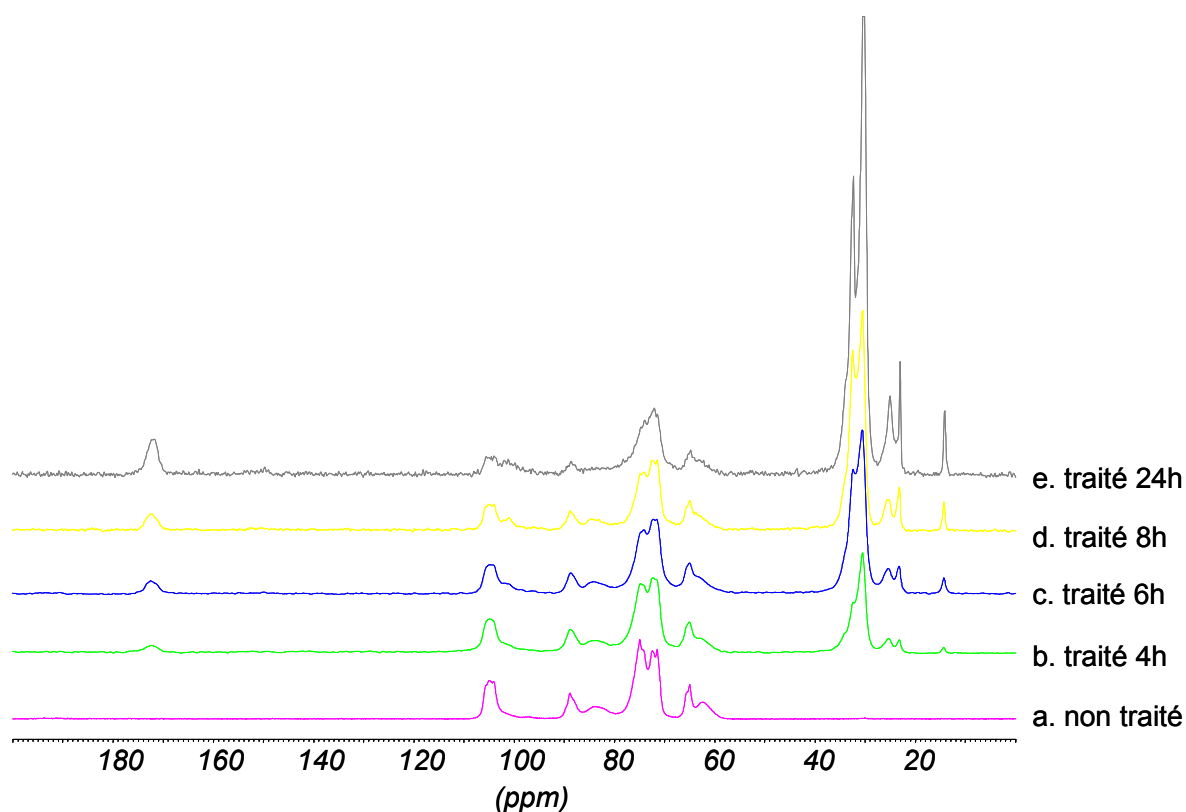


Figure IV-25 : Spectres RMN de microfibrilles de cellulose non traitées (a), estérifiées à 170°C pendant 4h (b), 6h (c), 8h (d) et 24h (e).

Dans la série de spectres présentés sur la figure IV-25, l'avancement de la réaction d'estérification des microfibrilles se manifeste de la même façon que celle décrite en paragraphe IV-1. 2. 2. 2.

Le spectre RMN des microfibrilles estérifiées dans les conditions les plus extrêmes (temps de 24h) ne présente pas de signes de dégradation de la cellulose. En effet, le domaine spectral situé entre 120 et 160 ppm ne révèle pas la présence de composés aromatiques, composés attendus dans le cas de la dégradation de la cellulose. La résonance observée à 150 ppm est une bande de rotation du massif situé à 30 ppm.

La réaction d'estérification ne semble donc pas entraîner de dégradation massive de la cellulose. Il est possible cependant que les produits de dégradation soient en faible quantité et de nature chimique différente ce qui générerait un signal faible et très diffus difficilement perceptible sur nos spectres.

IV. 3. 2. Influence de la température de réaction

La figure IV-26 regroupe les spectres de microfibrilles traitées pendant 13h à différentes températures : 140, 150, 160 et 170°C.

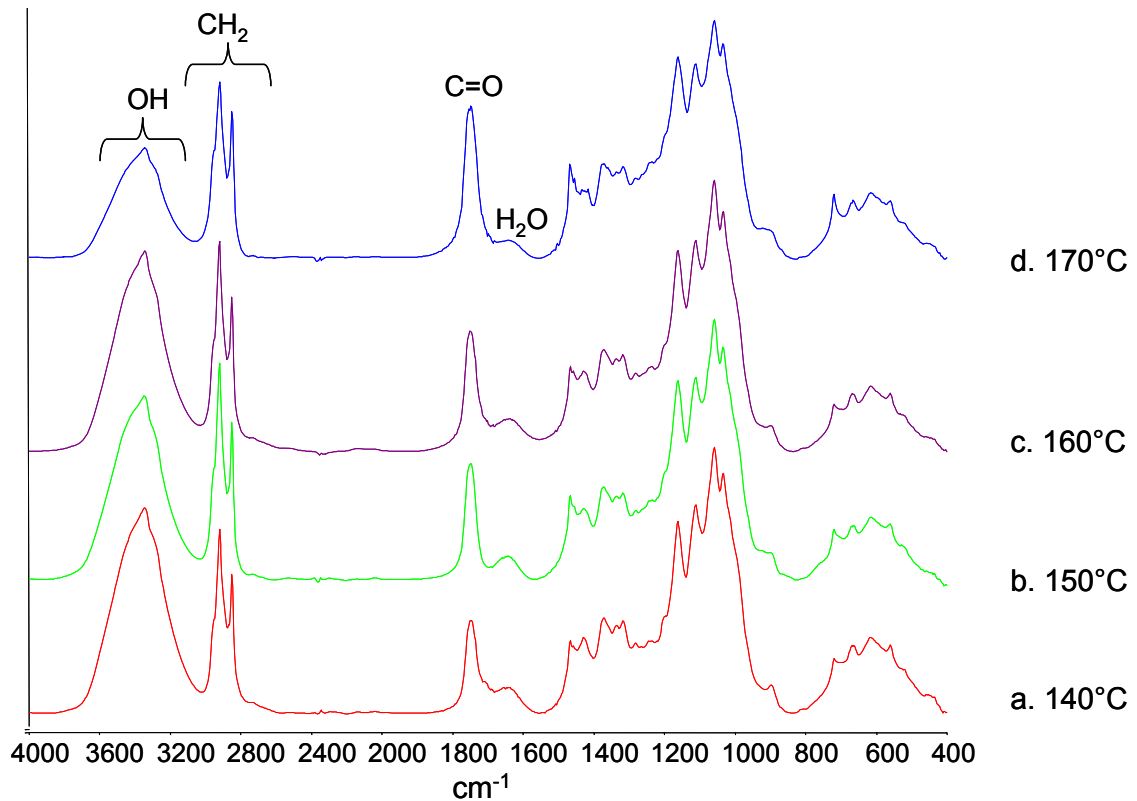


Figure IV-26 : Spectres FTIR de microfibrilles de cellulose estérifiées pendant 13h à 140°C (a), 150°C (b), 160°C (c) et 170°C (d) - Transmission sur des pastilles KBr.

Les constatations faites sur l'évolution des différentes bandes de la figure IV-24 sont les mêmes pour les figures IV-26. L'extinction des bandes caractéristiques des fonctions hydroxyles et de la teneur en eau se fait au profit de l'émergence de bandes relatives à la fonction ester et aux différentes vibrations des CH₂.

L'étude de ces spectres montre que dans cette gamme de température et de temps de réaction, l'estérfication des microfibrilles est d'autant plus importante que la température ou le temps sont élevés. Que ce soit une augmentation du temps ou de la température de la réaction, l'évolution des spectres FTIR ne semble pas être différente. Il en est de même pour les spectres RMN.

IV. 3. 3. Etude de l'évolution du DS

Pour une meilleure visualisation des résultats, les DS déterminés par RMN ont été représentés sous la forme d'un graphique en trois dimensions (figure IV-27).

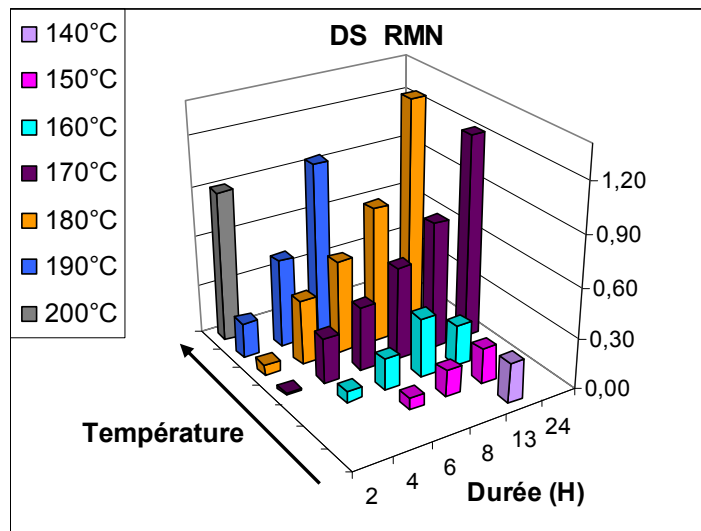


Figure IV-27 : Evolution des DS pour différents couples : temps/températures de réaction calculés par RMN du solide

La figure IV-27 montre que les DS augmentent avec le temps et la température comme le suggéraient les tableaux IV-3, IV-4 et IV-5. Nous allons maintenant étudier de façon plus précise l'évolution du DS avec le temps.

La comparaison de ces DS avec ceux de la littérature est délicate car les substrats ainsi que les conditions de réactions sont extrêmement différents. A titre d'exemple, Freire et *al.* (2005) obtenaient des DS de 0,3 pour l'estérfication de fibres de cellulose avec un chlorure de stearoyle dans un solvant non gonflant de la cellulose (toluène) alors que cette valeur est triplée dans un solvant gonflant (DMF).

Vaca-Garcia et Borredon (1999) estérifiaient de la cellulose avec des acides palmitiques en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur et de l'anhydride acétique comme co-réactif. Les DS obtenus pour l'acide palmitique dans ces conditions (DS = 0,19) sont bien plus faibles que ceux obtenus par notre méthode.

IV. 3. 3. 1. Etude en fonction du temps de réaction

L'augmentation du DS avec le temps apparaît être assez linéaire sur la figure IV-27. Afin de valider cette observation, l'évolution du DS avec le temps de réaction est représentée sur la figure IV-28. L'évolution du DS en fonction du temps de réaction est ajustée par des droites. Les équations de ces droites pour chaque température sont calculées par la méthode des moindres carrés et sont données dans le tableau IV-11. Les coefficients de

régression de ces droites sont compris entre 0,95 et 1. La modélisation par une droite apparaît donc valide.

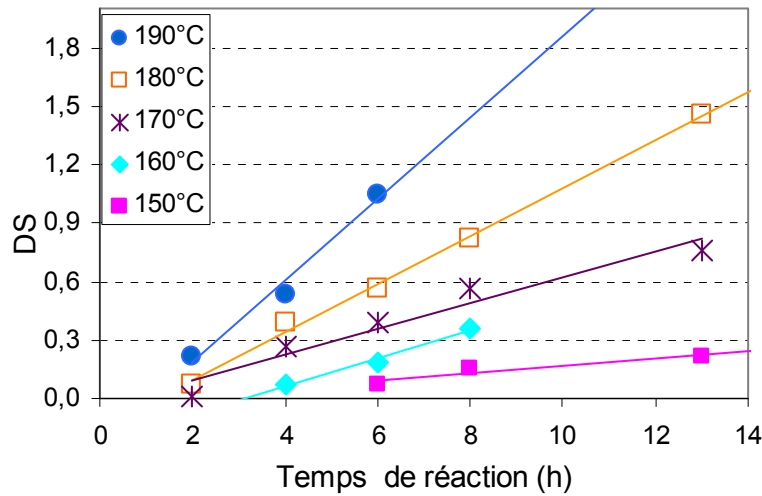


Figure IV-28 : Evolution des DS calculés par RMN du solide en fonction du temps de réaction.

Tableau IV-11 : Equations des droites exprimant le DS en fonction du temps de réaction (h) pour différentes températures de réaction (°C)

Température	Equation de droite
150°C	$DS = 0,019 t - 0,023$
160°C	$DS = 0,072 t - 0,23$
170°C	$DS = 0,065 t - 0,034$
180°C	$DS = 0,123 t - 0,16$
190°C	$DS = 0,21 t - 0,24$

Le tableau IV-11 montre que la croissance du DS avec le temps de réaction est d'autant plus importante que la température de réaction est élevée ce qui se traduit par une augmentation des pentes des droites $DS = f(t)$ avec la température. Il est important de noter que l'abscisse à l'origine de ces droites n'est pas nulle. En d'autres termes, il existe un temps d'induction qui correspond vraisemblablement au temps nécessaire à la diffusion du réactif vers et dans le substrat. De façon cohérente, ce temps qui traduit une limitation diffusionnelle a tendance à diminuer avec la température de réaction.

IV. 3. 3. 2. Etude en fonction de la température de réaction

L'impact de la température de réaction sur le DS a été représenté sur la figure IV-29.

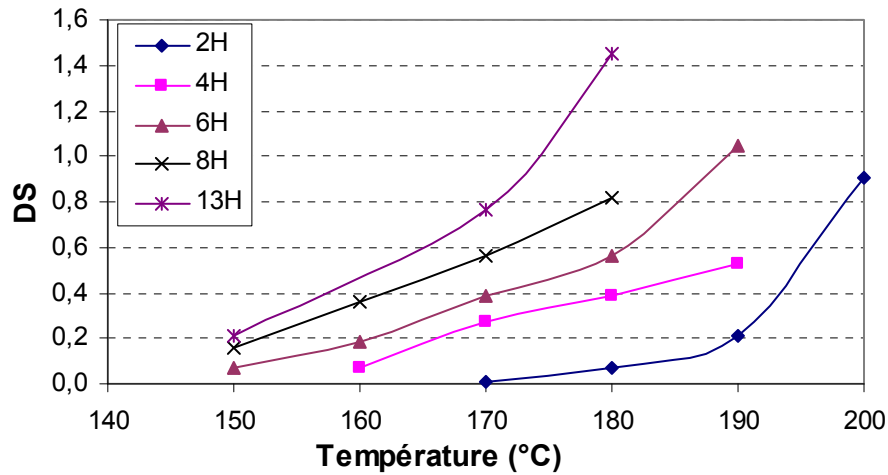


Figure IV-29 : Evolution des DS calculés par RMN du solide en fonction de la température de réaction.

L'évolution des DS en fonction de la température pour différents temps de réaction semble pouvoir se modéliser de façon relativement correcte par une courbe de type exponentielle.

Au regard de ces courbes, il apparaît qu'elles suivent globalement la même évolution quel que soit le temps de réaction. Un simple décalage de +10°C suffirait par exemple pour superposer la courbe obtenue pour des traitements de 6h à celle des traitements de 8h. La courbe correspondant à un temps de réaction de 2h présente un facteur exponentiel très différent de ceux calculés pour les autres temps de réaction ce qui peut s'expliquer par les phénomènes de temps d'induction décrits précédemment. Le comportement particulier observé pour le temps de réaction le plus faible viendrait donc du fait que dans ce cas, la plus grande partie du temps sert à la diffusion du réactif au substrat et non à la réaction elle-même.

IV. 3. 3. 3. Equivalence temps- température de réaction

Des DS équivalents peuvent être obtenus pour des conditions temps/températures différentes. Par exemple, le DS obtenu pour un traitement de 8h à 170°C est le même que celui obtenu pour un traitement de 6h à 180°C. D'autre part, aucune différence n'a été relevée entre les spectres FTIR (figure IV-30) et RMN (figure IV-31) des microfibrilles estérifiées par ces deux traitements.

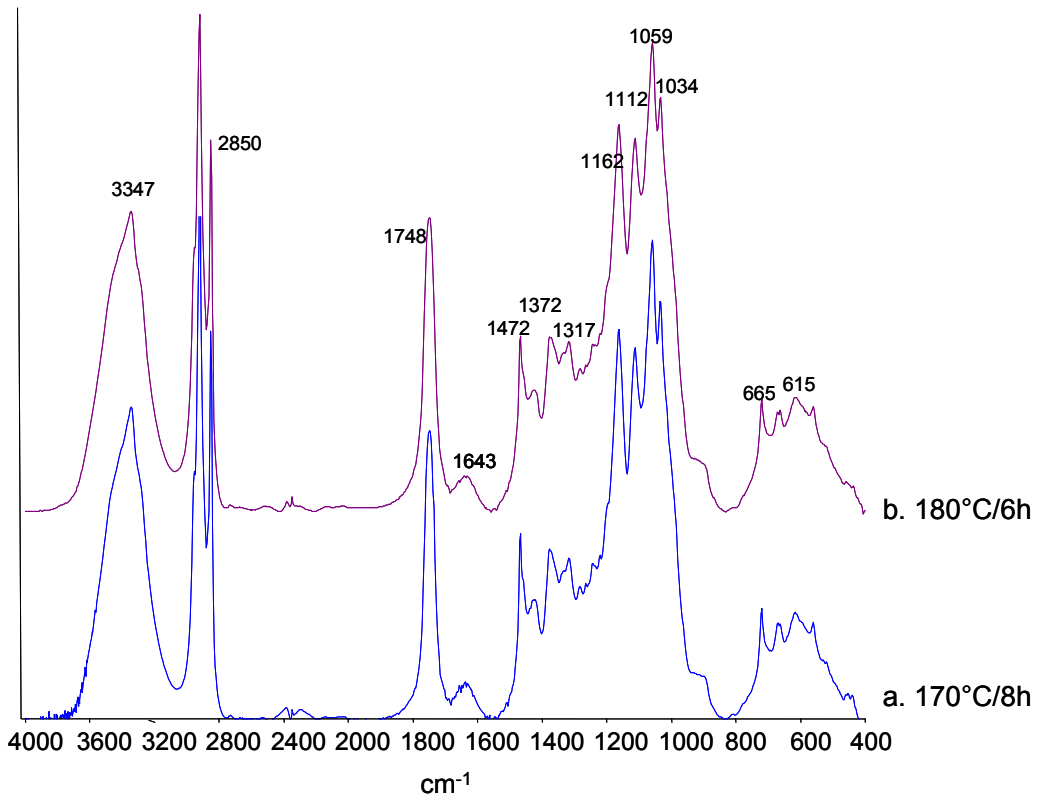


Figure IV-30 : Spectres FTIR de microfibrilles estérifiées pendant 8h à 170°C (a) et 6h à 180°C (b).

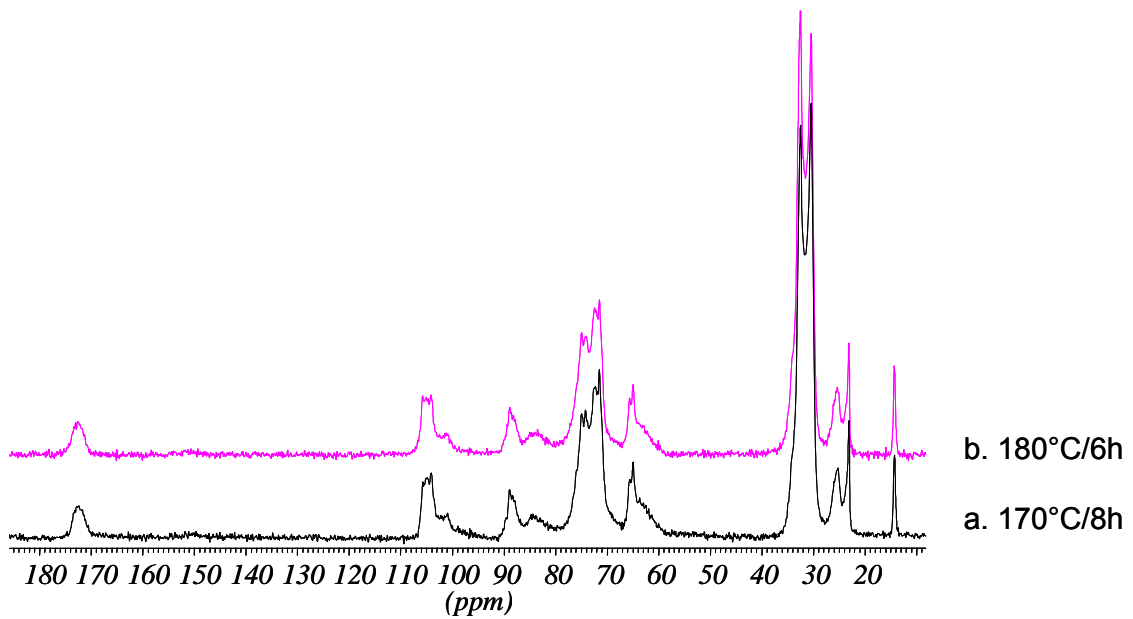


Figure IV-31 : Spectres RMN de microfibrilles estérifiées pendant 8h à 170°C (a) et pendant 6h à 180°C (b).

IV. 4. Conclusion

La modification chimique par estérification avec du chlorure de palmitoyle par une voie de synthèse sans solvant a été appliquée avec succès à des microfibrilles de cellulose. Des substrats avec des DS variant de 0,01 à 1,45 ont pu être estérifiés par cette méthode de synthèse sans dégradation notable de la cellulose. Des résultats cohérents entre les différentes techniques expérimentales utilisées pour appréhender le DS ont été trouvés. Les caractérisations spectroscopiques par RMN du solide et FTIR conduisent à penser que la réactivité des trois hydroxyles C2, 3 et 6 est la même vis-à-vis de notre réaction ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature pour des réactions en phase hétérogène. Nos observations suggèrent que l'estérification se fait préférentiellement dans les zones amorphes et accessibles (surface des cristaux) des microfibrilles et progressent au cœur cristallin des microfibrilles au fur et à mesure de l'avancement de la réaction par augmentation du temps et de la température de réaction.

L'étude des paramètres temps et températures de réaction a montré que ce procédé fait intervenir non seulement une réaction chimique mais également un phénomène de diffusion.

Chapitre V

Estérification de différents substrats cellulosesiques. Caractérisations physico- chimiques et structurales

En raison de leur plus grande réactivité, les microfibrilles issues de pâte de bois ont servi de substrats pour la compréhension des mécanismes d'estérification en synthèse sans solvant. Néanmoins, la faible cristallinité de ce substrat ne permet pas d'obtenir des informations détaillées d'ordre morphologique ou structural en raison de la faible résolution des données spectroscopiques ou de diffraction. Compléter cette étude par des analyses précises de l'estérification de substrats cellulosiques mieux définis comme les microcristaux de cellulose issus de tunicier ou de coton et la cellulose d'origine bactérienne nous a semblé nécessaire.

La première partie de ce chapitre présente les analyses morphologiques de ces substrats. Puis, l'étude approfondie des spectres RMN du solide de différents substrats traités dans des conditions permettant l'obtention de DS variables nous a permis d'apporter des informations sur la réactivité des différentes phases et des différents hydroxyles. Une troisième partie impliquant des caractérisations par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle nous a permis d'obtenir des caractérisations structurales des esters cellulosiques à longue chaîne.

V. 1. Etudes morphologiques

Afin d'observer une éventuelle modification morphologique des substrats au cours de l'estérification, la microscopie électronique à balayage est un outil de choix. Ces caractérisations seront complétées dans le cas des microfibrilles et de la cellulose bactérienne par une mesure de la surface spécifique par la technique de BET.

V. 1. 1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

V. 1. 1. 1. Les microfibrilles de pâte de bois

La figure V-1 présente des clichés MEB à différents grossissements de microfibrilles de cellulose lyophilisée avant et après estérification pendant 6h à 170°C (DS = 0,39). Les valeurs de DS données dans ce chapitre ont été calculées par la méthode (a) définie au paragraphe IV.1.2.3.2. Rappelons que l'étape de congélation s'effectue à partir d'une suspension à 1,41% (p/p).

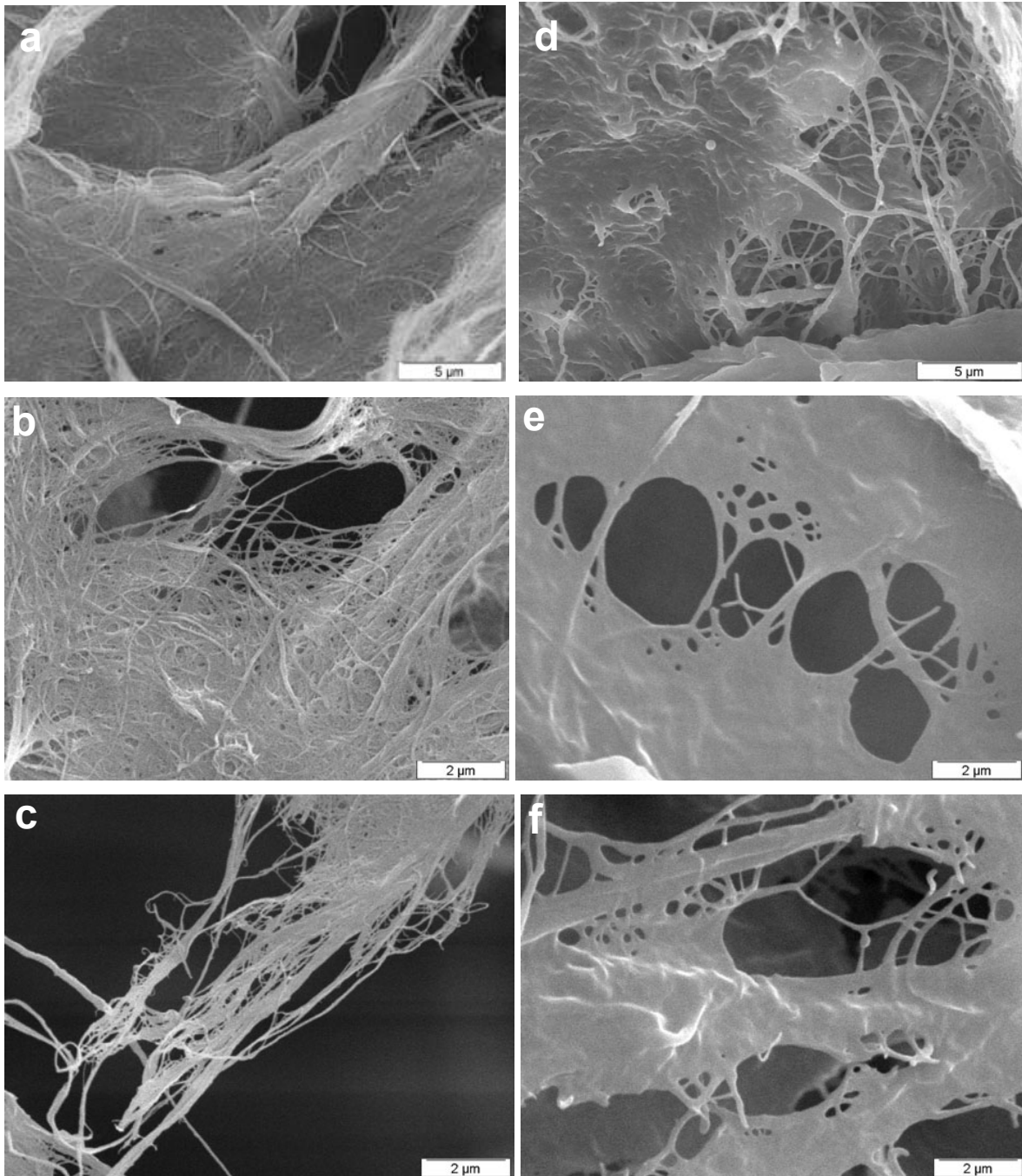


Figure V-1 : Clichés MEB de microfibrilles lyophilisées avant estérification (a, b et c) et après estérification pendant 6h/170°C/DS=0,39 (d, e et f)

Ces clichés montrent une forte agglomération des microfibrilles après la lyophilisation. Sous l'effet de la cristallisation de l'eau et de l'exclusion de la cellulose qui lui est associée, les microfibrilles se retrouvent contraintes et s'agglomèrent les unes aux autres. Le substrat devient ainsi relativement compact. On observe donc des parois de microfibrilles enchevêtrées et agglomérées au sein d'une structure macroporeuse très ouverte. Les micrographies au grossissement le plus important montrent des différences

induites par l'estérification. En effet, les microfibrilles non estérifiées se présentent sous la forme d'un matelas fibreux à la surface duquel on peut distinguer des faisceaux de microfibrilles individualisées. Le matelas semble englué après le traitement d'estérification. En effet, les microfibrilles avant traitement peuvent être distinguées quasiment une à une, alors qu'après le traitement, cette distinction devient difficile. Les clichés pris à plus fort grossissement semblent montrer que le traitement entraîne une augmentation du diamètre des microfibrilles. Ces dernières apparaissent gainées d'un ciment qui viendrait combler le peu d'espace qu'il y avait entre elles avant estérification.

V. 1. 1. 2. Les whiskers de tunicier

La figure V-2 représente les images MEB de whiskers de tunicier lyophilisés à partir d'une suspension aqueuse à 0,41% avant et après estérification pendant 6h à 170°C (DS=0,61).

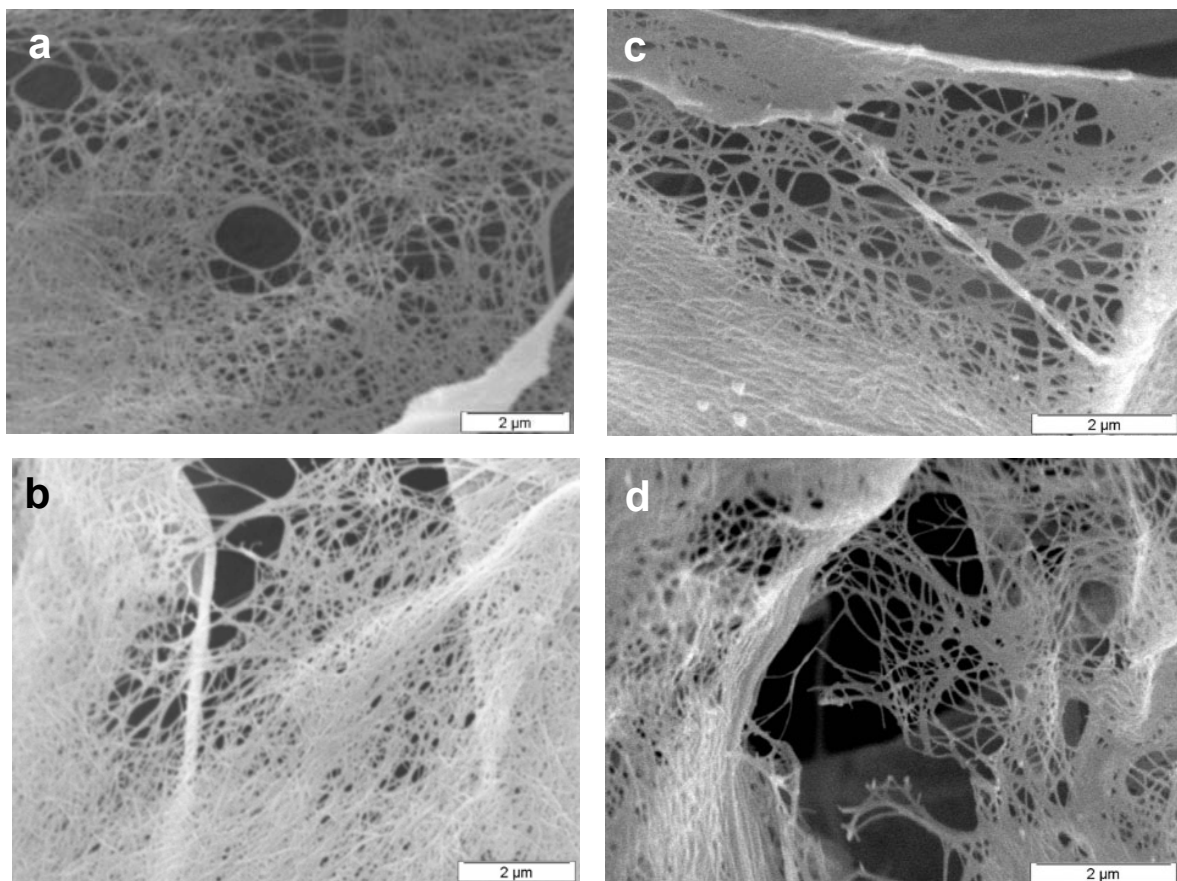


Figure V-2 : Clichés MEB de whiskers de tunicier lyophilisés avant estérification (a et b) et après estérification pendant 6h/170°C/DS=0,61 (c et d)

La comparaison de ces clichés avec ceux des microfibrilles (figure V-1) montre d'importantes différences de morphologies entre ces deux substrats. Alors que les microfibrilles se présentaient, que ce soit avant ou après estérification, sous la forme d'un

matelas relativement compact, les whiskers de tunicier apparaissent moins agglomérés et conservent une structure de type fibreuse après le traitement bien que le degré d'estérification atteint pour ces substrats soit supérieur à celui obtenu pour les microfibrilles. Les charges présentes à la surface de ces nanocristaux (cf paragraphe II.1.1.4.2.) permettent d'obtenir une excellente dispersion de ces objets en solution aqueuse par répulsion électrostatique. Il est probable que la stabilité de cette dispersion préserve une structure relativement aérée pendant le séchage ce qui pourrait être une explication à la plus grande réactivité de ces substrats. Ce point sera discuté plus loin.

La comparaison des clichés avant esterification (a et b) avec ceux obtenus après esterification (c et d) ne révèle pas de modifications profondes de la morphologie du substrat induite par l'esterification.

V. 1. 1. 3. La cellulose bactérienne

La cellulose bactérienne issue de Nata de coco a été séchée par deux méthodes différentes: par lyophilisation et par séchage au point critique après avoir pratiqué un échange de solvant à l'éthanol. A la différence de la lyophilisation qui induit la formation de macropores lors de la cristallisation de l'eau, le séchage par la méthode du point critique préserve la structure du réseau de microfibrilles, *a priori* avec la morphologie qu'il avait dans le gel.

En thermodynamique, il existe une pression et une température (dites critiques) pour laquelle cesse brusquement la courbe de coexistence liquide-vapeur. Au-delà, le corps n'est ni liquide ni gazeux : c'est une phase fluide. La stabilité dimensionnelle du polymère n'est donc pas affectée lors du séchage, car le traitement dans des conditions surcritiques ne fait pas intervenir de forces capillaires. On peut ainsi remplacer le liquide par un gaz dans un gel sans que la structure du gel s'effondre ou réduise de volume.

V. 1. 1. 3. 1. Effet de la méthode de séchage sur la morphologie de la cellulose bactérienne.

La figure V-3 présente des images MEB de cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique (a, b, c et d) et séchée par lyophilisation (e, f, g et h). Quel que soit le mode de séchage, la cellulose bactérienne présente une structure beaucoup moins compacte que celle observée pour les microfibrilles de pâte de bois (figure V-1) et celle de la tunicine (figure V-2). Il semblerait que la structure de type gel enchevêtré de la cellulose bactérienne permette de conserver une organisation en 3 dimensions de ses rubans pendant le séchage avec moins de phénomènes d'agglomération que pour les autres substrats.

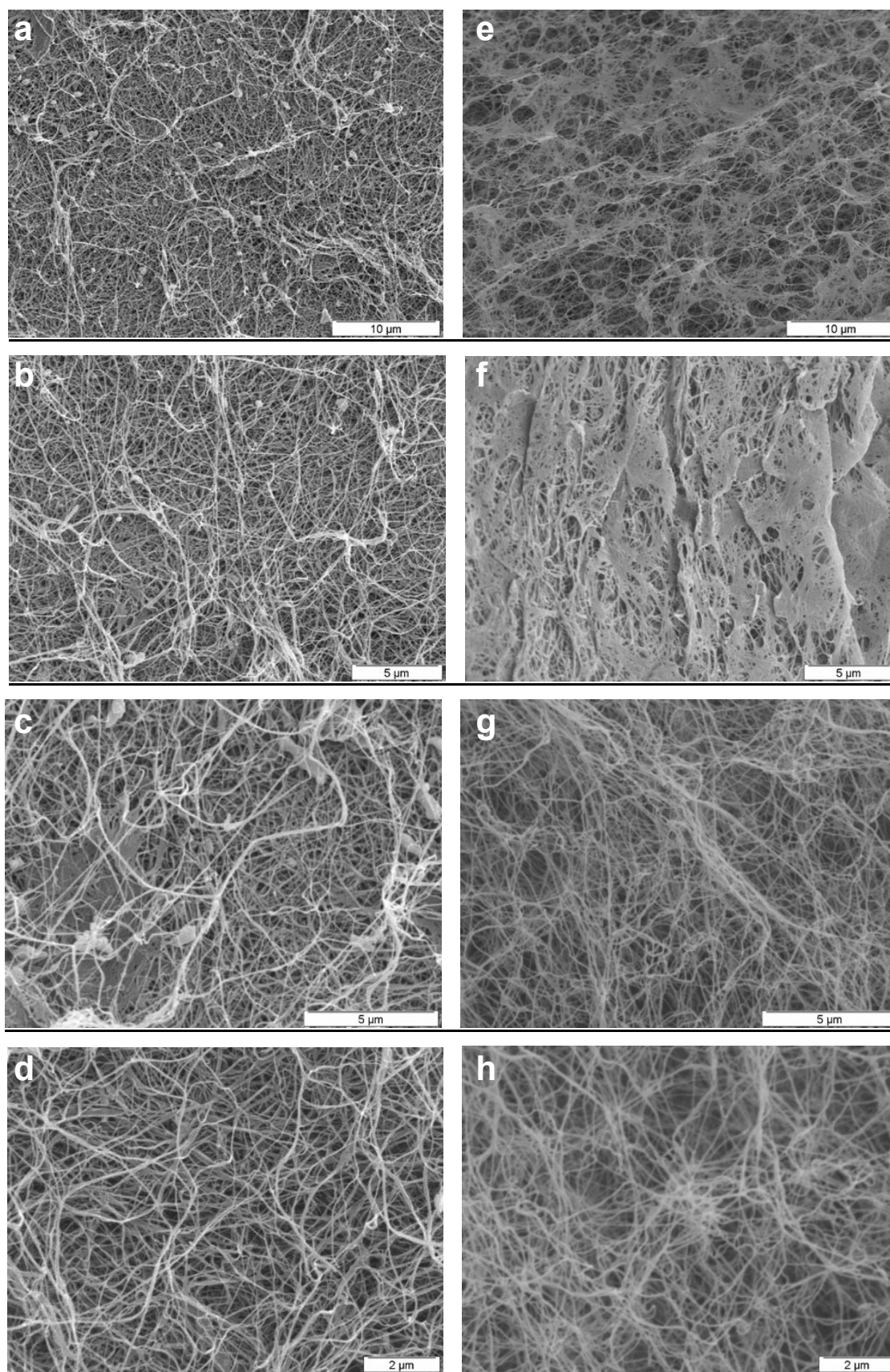


Figure V-3: Clichés MEB de cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique (a, b, c et d), et séchée par lyophilisation (e, f, g et h)

Dans le cas de la cellulose bactérienne lyophilisée, l'observation MEB a révélé une forte hétérogénéité de morphologie dans l'échantillon (clichés e). Des microfibrilles clairement individualisées (cliché g) coexistent avec des structures plus denses (cliché f) semblables à celles obtenues pour les microfibrilles extraites de pâte de bois. Ces hétérogénéités sont liées aux tensions de surface générées lors de la congélation et à la croissance des cristaux de glace créant des pores de taille caractéristique inférieure à 10 µm (cliché e). Ces deux phénomènes combinés favorisent l'exclusion et l'agrégation des microfibrilles (Jin et *al.*, 2004). Un film de microfibrilles relativement compact est ainsi observé (cliché f). Cette structure compacte est principalement observée aux abords des parois du récipient. Le système de lyophilisation utilisé ne permet pas le refroidissement extérieur du récipient pendant l'étape de sublimation, on a donc un gradient de température qui s'établit entre le cœur et les surfaces du récipient. La température plus élevée en surface autorise une mobilité plus importante aux microfibrilles ; ces dernières seront donc plus facilement soumises à des phénomènes d'agrégation.

Pour illustrer plus particulièrement l'hétérogénéité de la cellulose bactérienne lyophilisée, la figure V-4 représente différentes zones de l'échantillon lyophilisé. Sur le cliché (a), on note la présence juxtaposée de deux types de structures complètement différentes. Alors que la partie à gauche de l'image présente une structure de type microfibrilles individualisées, la partie droite semble au contraire formée de plans de microfibrilles agglomérées. Les clichés b et c illustrent à différents grossissements une structure régulière qui a été observée en certaines zones de l'échantillon lyophilisé rappelant des ondes de compression liées à la congélation de l'eau. Ce même type de structure n'a pas été observé pour l'échantillon séché au point critique. Nous n'avons pas à l'heure actuelle d'explication plus précise pour ce phénomène.

Néanmoins, il est à noter que de telles différences morphologiques ont déjà été observées dans d'autres gels obtenus pour différentes méthodes de séchage à partir de polysaccharides comme le chitosane (Valentin et *al.*, 2006 ; Valentin et *al.*, 2007) et les gels d'alginate (Valentin et *al.*, 2005). Pour ces gels, un effondrement de la structure lors du séchage classique (xerogel) conduit à une réduction drastique de la surface spécifique par rapport à la méthode surcritique (aérogel).

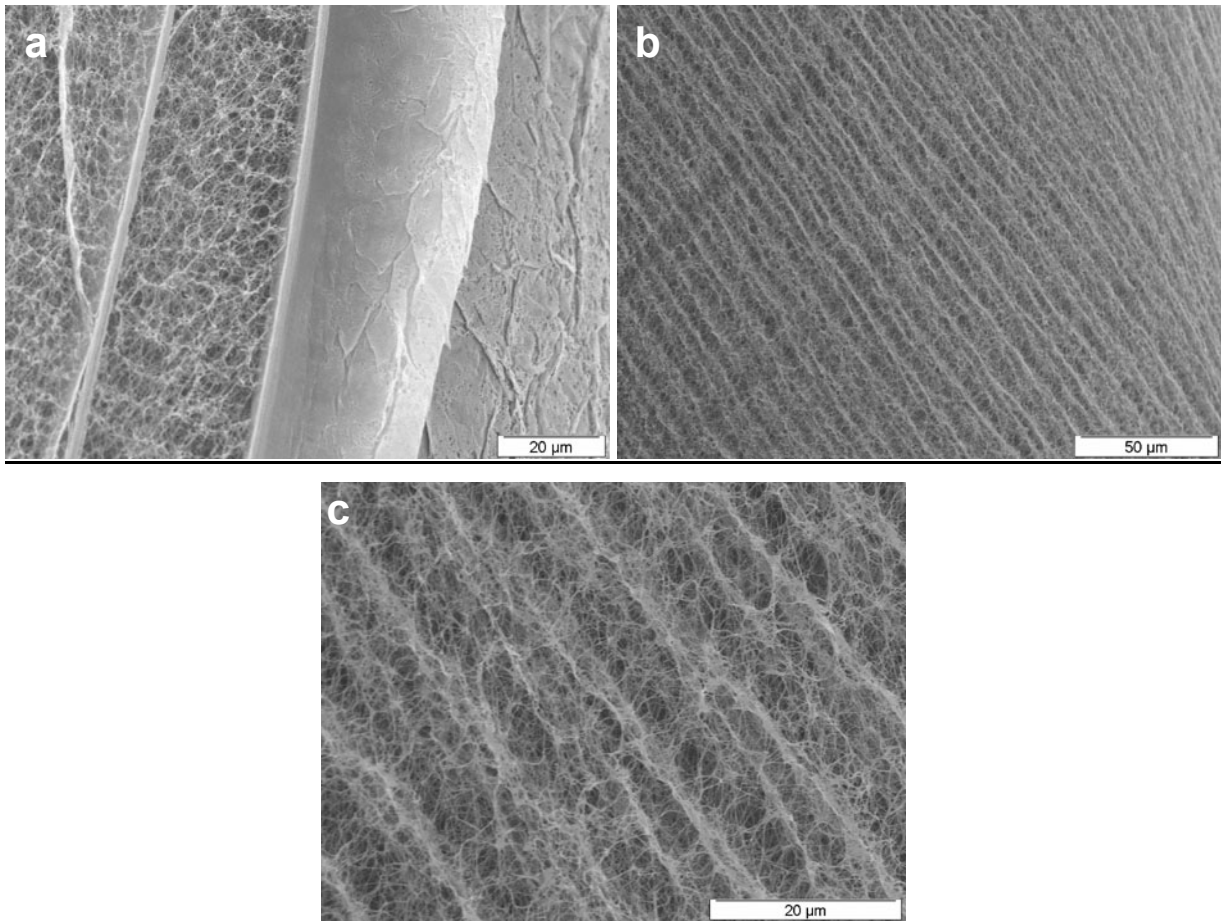


Figure V-4 : Clichés MEB de cellulose bactérienne lyophilisée

V. 1. 1. 3. 2. Effet de l'estérification sur la cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique

La figure V-5 représente les clichés MEB de cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique avant (a, b et c) et après un traitement d'estérification de 4h à 170°C (d, e et f), soit un DS de 1,47. La comparaison des substrats avant (cliché a) et après estérification (cliché d) laisse penser que le traitement n'induit pas d'évolution morphologique majeure à une échelle intermédiaire, sans agglomération évidente. Bien qu'un changement soit visuellement perceptible, le substrat conserve sa structure de type réseau de microfibrilles enchevêtrées. Cependant, l'observation à plus petite échelle montre un fort épaissement de la section des rubans pendant le traitement (cliché b et e). Il est probable que le réactif greffé sur ces rubans puisse s'apparenter à une gaine entraînant ainsi une augmentation notable des dimensions d'origine. Les micrographies à plus fort grandissement (clichés c et f) permettent d'évaluer l'augmentation du diamètre de 50-100 nm à 200-300 nm pour un DS de 1,47.

La prise de masse associée à un DS de 1,47 est de 215%. En prenant une densité de 1,6 pour la cellulose et de 0,9 pour le greffon on a une augmentation de volume de 380%.

Si l'on considère un modèle de microfibrilles de cellulose bactérienne de section rectangulaire et un accroissement isotrope de cette section, on obtient une expansion latérale d'un facteur de 2,2 ce qui est relativement cohérent avec les mesures effectuées sur les clichés MEB. L'hétérogénéité des sections des microfibrilles ne permet pas une analyse plus poussée.

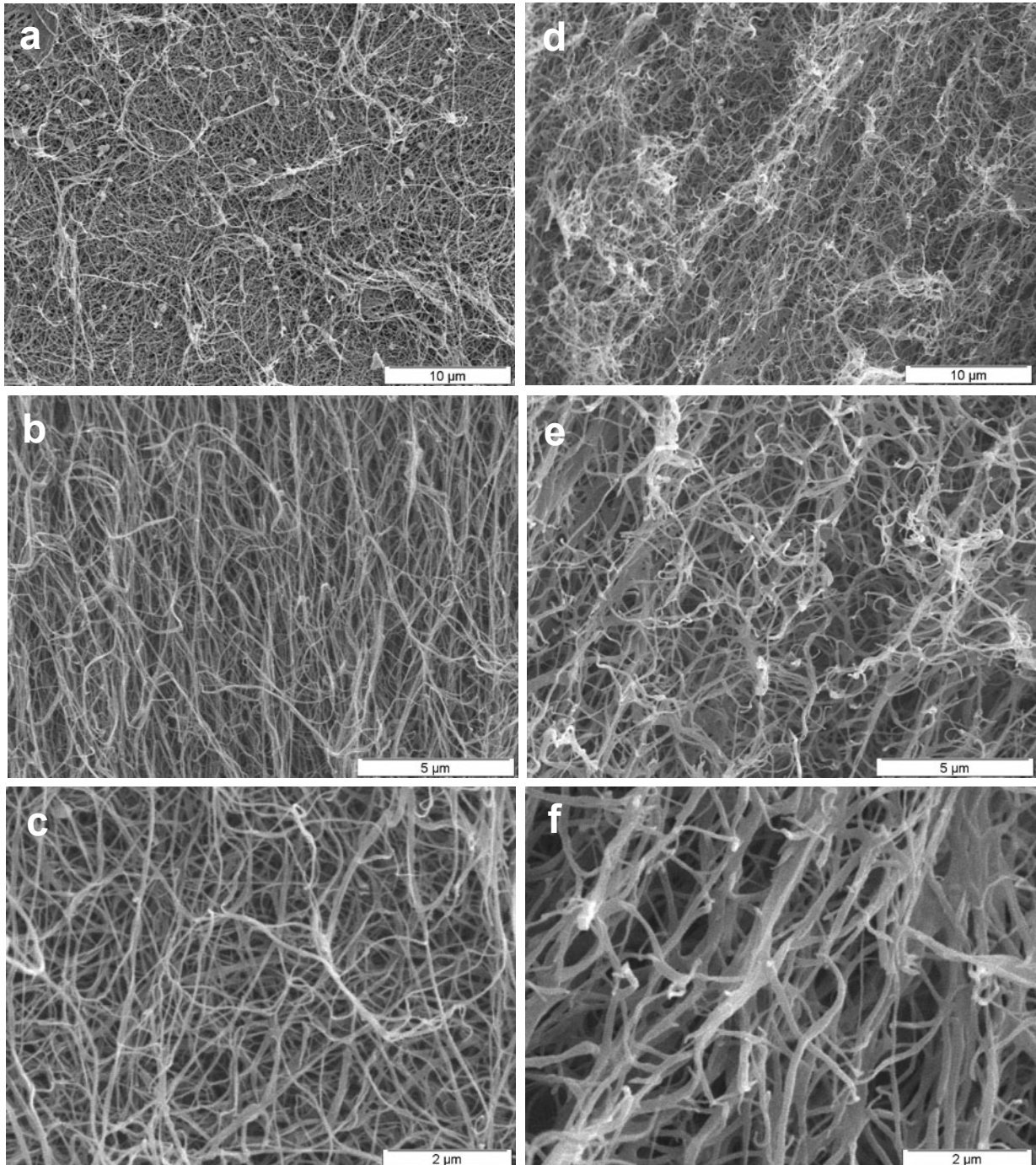


Figure V-5 : Clichés MEB de cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique avant estérification (a, b et c) et après estérification pendant 4h/170°C (DS=1,47) (d, e et f)

V. 1. 1. 3. 3. Effet de l'estérification sur la cellulose bactérienne séchée par lyophilisation

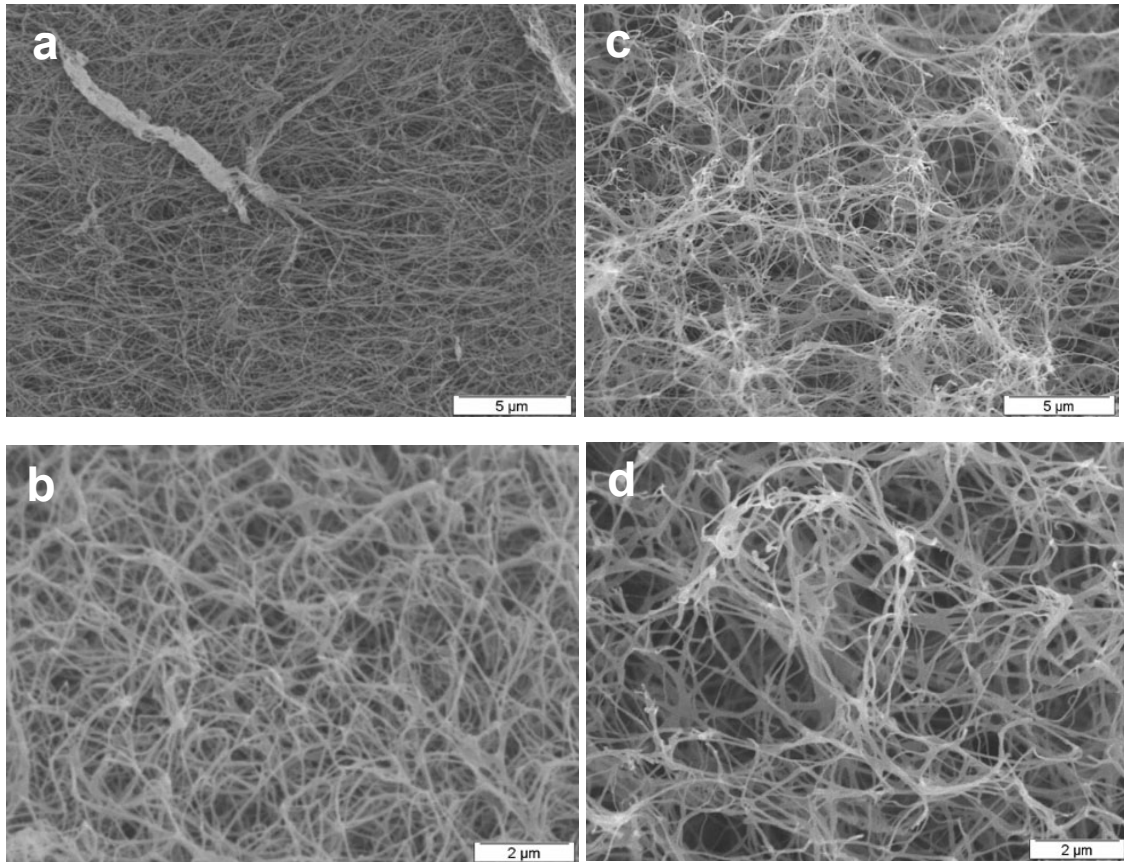


Figure V-6 : Clichés MEB de cellulose bactérienne lyophilisée avant estérification (a et b) et après estérification pendant 4h/170°C/DS = 0,67 (c et d)

La figure V-6 consacrée à la cellulose bactérienne lyophilisée permet d'observer l'évolution de la morphologie de la structure avec l'estérification. Les observations sont les mêmes que celles faites précédemment pour la cellulose séchée au point critique à morphologie équivalente. Là encore, un DS de 0,67 correspond à un gain de masse de 100%, soit une augmentation de volume de 175% et une expansion latérale moins conséquente (facteur 1,65). Cette différence d'épaississement est effectivement constatée sur les clichés MEB.

Cependant, ainsi qu'il a été indiqué dans le paragraphe précédent, la structure de la cellulose bactérienne lyophilisée est suffisamment complexe pour qu'il soit difficile de tirer des conclusions plus nettes, en particulier sur les zones de plus grande hétérogénéité.

V. 1. 2. Caractérisation de la surface spécifique

V. 1. 2. 1. Les microfibrilles

La surface spécifique des microfibrilles a été mesurée par la méthode appelée B.E.T. La figure V-7 représente l'isotherme d'adsorption/désorption obtenue pour les microfibrilles de cellulose lyophilisées et la modélisation théorique qui en a été faite par l'équation BET est présentée en figure V-8.

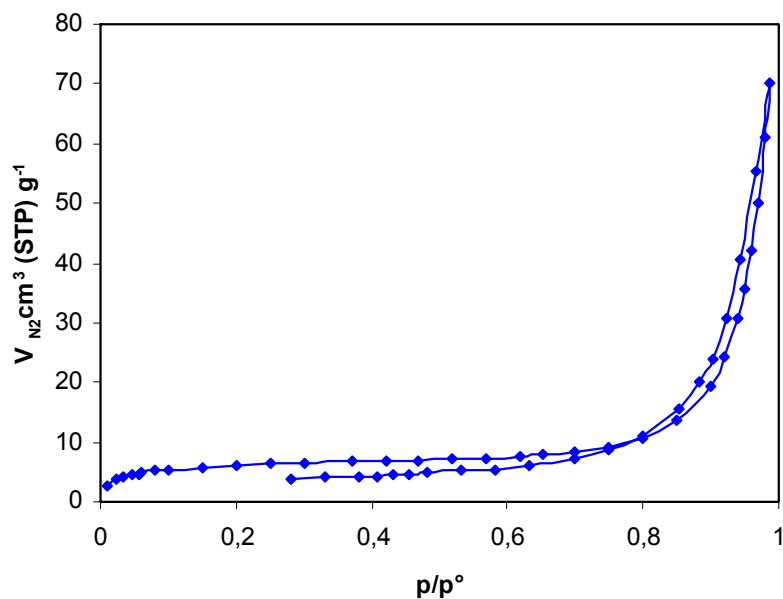


Figure V-7 : Isotherme d'adsorption/désorption de microfibrilles de cellulose lyophilisées

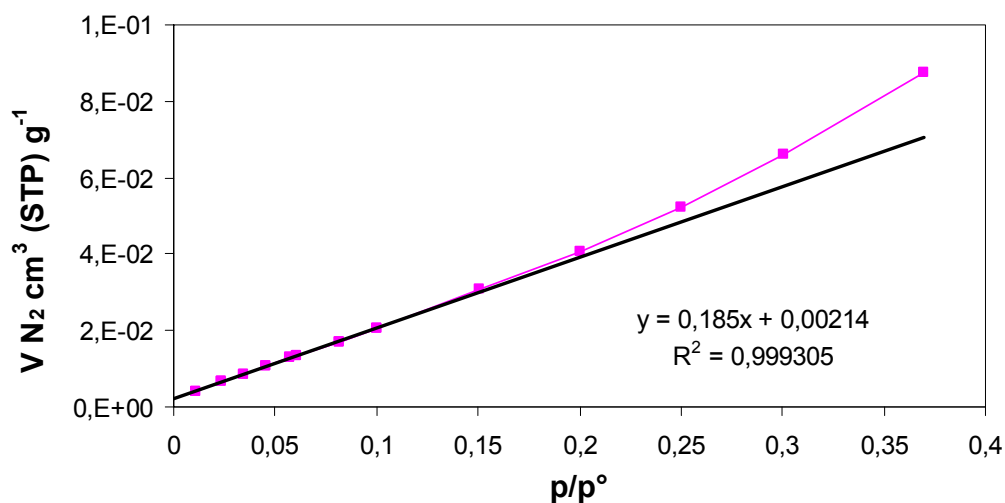


Figure V-8 : Modélisation de la première partie de l'isotherme d'adsorption/désorption de microfibrilles de cellulose par la méthode BET

L'isotherme d'adsorption ne présente pas d'interruption de l'augmentation du volume d'azote adsorbé pour des pressions relatives élevées. Il s'agit donc d'une isotherme de type II, qui est le cas le plus couramment rencontré. Elle est caractéristique des solides macroporeux pour lesquels une monocouche de molécules d'adsorbats se forme à basse pression relative alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches. Pour des isothermes de type II, l'hystérésis est classiquement très faible. Pour les microfibrilles, la surface spécifique mesurée à partir de l'équation de BET modélisée sur la première partie de la courbe est de 23,4 m²/g (cf partie expérimentale II.2.14). Hode et *al.* (1958) obtiennent des valeurs de surfaces spécifiques variant entre 100 et 200 m²/g suivant le temps de broyage pour de la pâte à papier blanchie séchée par échange de solvant. Dans notre cas, comme le montrent les clichés MEB présentés au paragraphe V.1.1.1, la lyophilisation entraîne une forte diminution de la surface spécifique des microfibrilles par agglomération des microfibrilles entre elles.

Le calcul de la surface spécifique par la méthode BET est significatif s'il n'y a pas de microporosité dans le matériau. Comme cela est décrit dans la partie expérimentale, la microporosité peut être différenciée de la monocouche d'adsorption en traçant des courbes de comparaison, pour lesquelles le volume adsorbé de N₂ sur l'échantillon est tracé en fonction du volume adsorbé à la même pression sur un matériau de référence non poreux (figure V-9). Ici, l'isotherme de référence a été réalisée sur silice non poreuse Aérosil qui a ensuite été modélisée (sur la base de quatre domaines de pressions) pour être utilisée comme référence dans le calcul de α_s .

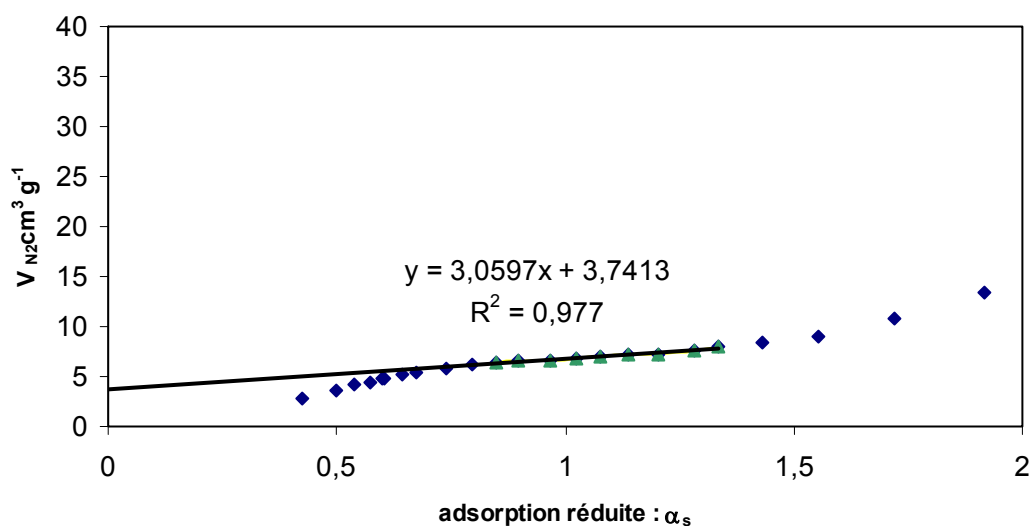


Figure V-9 : Courbes de comparaison entre le volume d'azote adsorbé sur les microfibrilles et le volume adsorbé à la même pression sur un matériau de référence non poreux (référence sur silice non poreuse Aérosil)

L'extrapolation de la courbe de comparaison entre le volume d'azote adsorbé sur les microfibrilles et celle obtenue sur un composé de référence non poreux (figure V-9) à $\alpha_s = 0$

donne 3,74. Cette valeur étant positive, cela indique la présence de micropores dans l'échantillon de microfibrilles.

La surface spécifique peut être évaluée par la méthode classique de BET ou bien par la pente de la courbe de comparaison présentée en figure V-9. L'avantage de calculer la surface spécifique par cette dernière méthode est qu'elle n'est pas affectée par la présence de micropores. On trouve par cette méthode 9 m²/g, valeur plus faible que celle trouvée avec la méthode classique BET. La surestimation de la surface spécifique par cette dernière méthode vient de la présence de micropores dans lesquels l'adsorbant peut se condenser. Le volume de ces micropores peut être estimé à partir de l'extrapolation de la courbe à $\alpha_s = 0$. On obtient 0,006 cm³/g STP.

V. 1. 2. 2. La cellulose bactérienne

La figure V-10 représente les isothermes d'adsorption/désorption de la cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique et de celle séchée par lyophilisation.

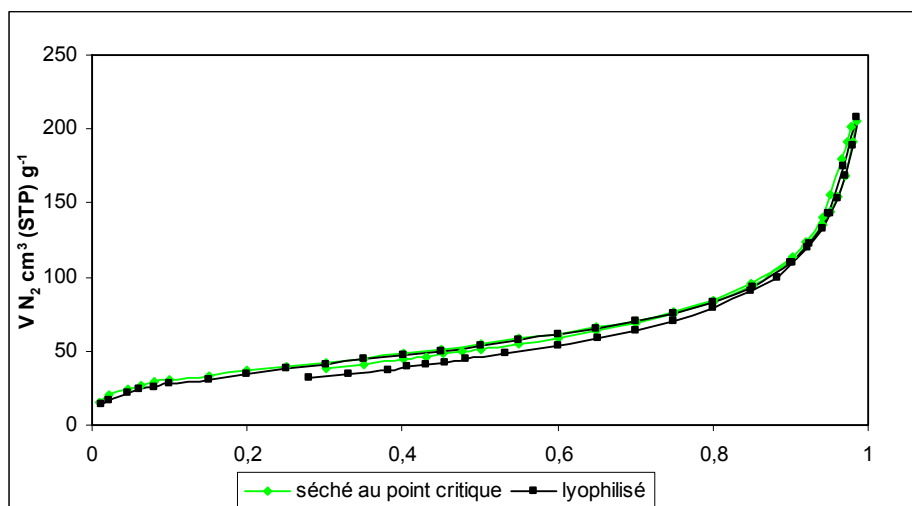


Figure V-10 : Isothermes d'adsorption/désorption de cellulose bactérienne séchée par point critique (♦) et lyophilisée (■).

Comme dans le cas des microfibrilles, il s'agit d'une isotherme de type II avec très peu d'hystérésis. Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET sont respectivement de 134 et 132 m²/g pour la cellulose séchée par la méthode du point critique et pour celle lyophilisée. Les courbes sont remarquablement superposables. Le tracé des courbes de comparaison a été effectué et l'extrapolation à $\alpha_s = 0$ est négative ce qui suggère qu'il n'y a pas de micropores, le calcul de la surface spécifique par la méthode BET est donc valide. Compte tenu des observations réalisées par MEB, il n'est pas surprenant de trouver une surface spécifique équivalente par adsorption d'azote dans la mesure où la structure fibrillaire est localement préservée. Cependant, pour la cellulose lyophilisée, des phénomènes d'agrégation générés lors de la congélation ont également été observés. Il est

possible que ces agrégations ne soient pas suffisamment importantes ou fortes pour gêner quantitativement l'adsorption d'azote et que la taille des hétérogénéités soit grande devant celle de la molécule sonde.

En revanche, les surfaces spécifiques obtenues pour la cellulose bactérienne sont presque six fois supérieures à celle mesurée pour les microfibrilles comme le montre le tableau V-1. Ceci est cohérent avec les importantes différences morphologiques observées par MEB entre les deux substrats, l'un se présentant sous la forme d'un matelas de fibres compact et l'autre sous la forme d'un réseau très peu dense. Le papier Whatman, qui lui n'a pas subi de microfibrillation poussée, est très compact avec des valeurs de surfaces spécifiques très faibles (cf tableau V-1).

Tableau V-1 : Surfaces spécifiques déterminées par la mesure du BET et par la méthode α_s

Substrats	Surface spécifique par BET (m ² /g)	Surface spécifique par α_s (m ² /g)
Papier Whatman	1,27	/
Cellulose bactérienne lyophilisée	132	169
Cellulose bactérienne critique	134	154
Microfibrilles	23	9

V. 2. Etude des modifications structurales par RMN du solide

Pour compléter ces observations morphologiques, des expériences de RMN du solide ont été menées dans le but d'obtenir des informations d'ordre plus structural. Les expériences sur le tunicier, très cristallin, vont nous permettre d'appréhender les différences de réactivité alors que la cellulose bactérienne plus réactive va nous permettre de suivre les dernières étapes de formation du triester.

V. 2. 1. Caractérisation des whiskers de tunicier

V. 2. 1. 1. Description générale

Les whiskers de tunicier obtenus par hydrolyse acide (voir chapitre II) présentent un taux de cristallinité élevé et un taux de cellulose I β très élevé (>90%). Les spectres obtenus présentent donc des raies fines et sont d'une complexité plus faible en raison de leur quasi-pureté allomorphique. (Figure V-11). Depuis les travaux de Kono et *al.* (2002), il est également possible de différencier certains des signaux attribués aux carbones C2,3,5.

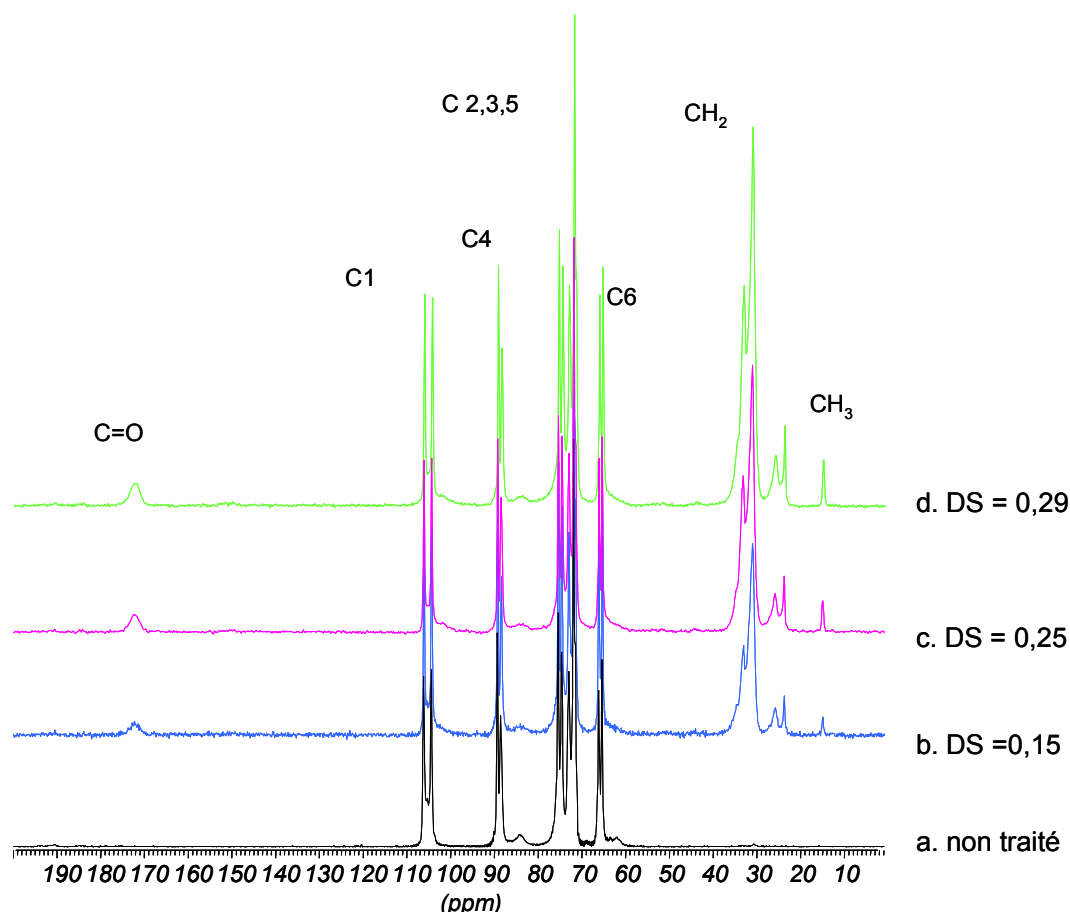


Figure V-11 : Spectres RMN du solide de whiskers de tunicier non traités (a), estérifiés avec un DS=0,15 (4h à 160°C) (b), avec un DS = 0,25 (4h à 170°C) (c) et avec un DS= 0,29 (6h à 160°C) (d).

A partir du spectre RMN du solide de whiskers de tunicier non traité présenté en figure V-11 (a), un calcul de l'indice de cristallinité par intégration des signaux relatifs au C4 amorphe et cristallin (cf partie expérimentale) a été réalisé et donne une valeur proche de 84%. Rappelons que le même calcul pour les microfibrilles issues de pâte de bois donnait une valeur légèrement inférieure à 50%.

Comme pour les microfibrilles, l'examen des spectres de whiskers de tunicier estérifiés dans différentes conditions expérimentales montre qu'une augmentation du temps et/ou de la température de la réaction entraîne une augmentation du degré de substitution qui se traduit sur les spectres RMN de la même façon que pour les microfibrilles (cf chapitre IV) :

- croissance du pic à 172 ppm caractéristique de la fonction carbonyle
- croissance des massifs relatifs aux groupes CH₂ et CH₃
- modification de la signature spectrale de la cellulose avec émergence de signaux attribués à la cellulose estérifiée.

Les valeurs des DS ont été calculées par l'intégration du signal relatif aux groupements carbonyles de la fonction ester normalisé par rapport au signal du C1 (méthode

(a) du paragraphe IV.1.2.3.2.) et sont présentées dans le tableau V-2. Il est important de noter que la structure cristalline n'est pas affectée par l'avancement de la réaction.

Afin de mieux identifier les signaux relatifs à la cellulose estérifiée, la température et le temps de réaction ont été augmentés (13h, 190°C) afin d'atteindre des DS plus élevés comme le montre la figure V-12. Les valeurs des DS calculés à partir de ces spectres sont également regroupées dans le tableau V-2.

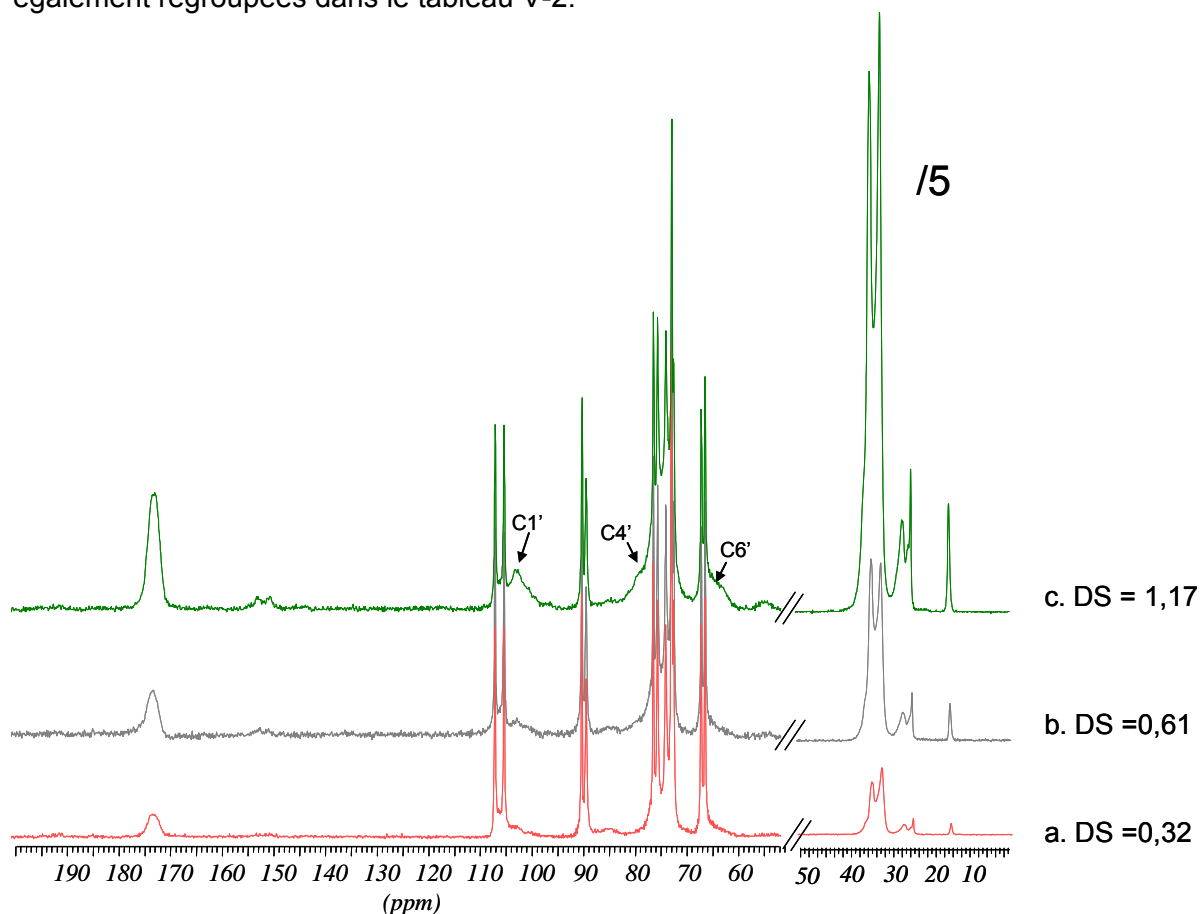


Figure V-12: Spectres RMN du solide de whiskers de tunicier estérifiés avec un DS =0,32 (2h à 190°C) (a), avec un DS= 0,61 (170°C/6h) (b) et avec un DS=1,17 (170°C/13h). Pour des raisons de lisibilité, la zone spectrale comprise entre 0 et 50 ppm a été diminuée d'un facteur 5.

Tableau V-2 : DS calculés par intégration du signal du C=O normalisé par rapport à la contribution du C1 pour différents couples temps/température de réaction d'estérification.

Conditions de traitement	160°C/4h	170°C/4h	160°C/6h	190°C/2h	170°C/6h	170°C/13h
DS	0,15	0,25	0,29	0,32	0,61	1,17

Les signaux relatifs à la cellulose estérifiée sont particulièrement visibles sur la série de spectres présentés en figure V-13 et confirment les attributions proposées pour les microfibrilles :

- Le signal C1' se situe à 101,5 ppm.

- Le signal C6' à 62,1 ppm, qui était confondu avec le signal du C6 amorphe dans le cas des microfibrilles, est particulièrement visible sur le spectre des whiskers de tunicier traités pendant 13h à 170°C.
- Un élargissement important du massif des C2,3,5 apparaît avec l'estérification.
- Les signaux situés à 53 et à 153 ppm, qui voient leurs intensités augmentées avec le DS sont respectivement les bandes de rotation du pic de la fonction carbonyle situé à 172 ppm et du massif des CH₂ situé aux environs de 33 ppm

V. 2. 1. 2. Le spectre d'un ester de whiskers de tunicier.

Afin de mieux visualiser les signaux relatifs à l'ester de cellulose et affiner l'attribution des résonances, un traitement mathématique consistant en la soustraction de la contribution de whiskers de tunicier très peu estérifiés à un spectre de whiskers de tunicier traités pendant 13h à 170°C a été réalisé.

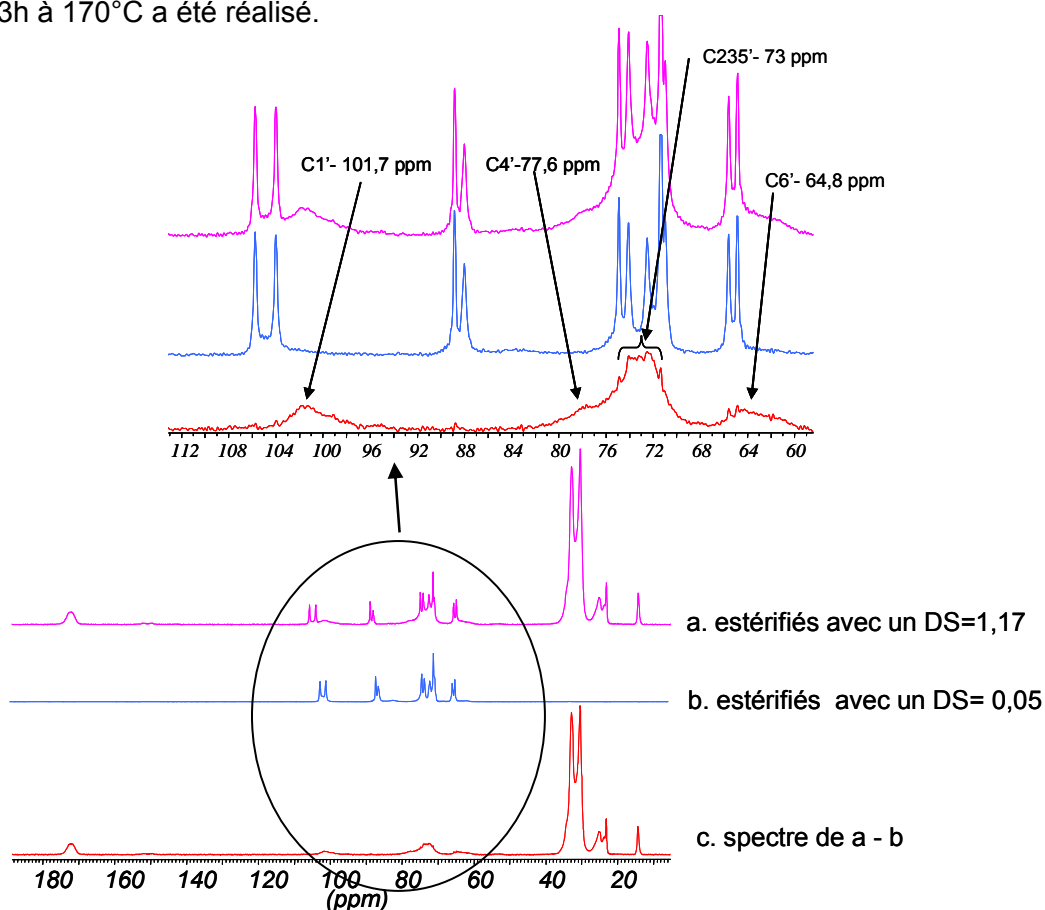


Figure V- 13: Spectres de whiskers de tunicier estérifiés pendant 13h à 170°C (a), de whiskers de tunicier très peu estérifiés (DS= 0,05) (b) ainsi que le spectre résultant de la soustraction des spectres a-b. Un élargissement de la zone spectrale 60-110 ppm est présenté pour une meilleure lisibilité.

La figure V-13c représente le spectre caractéristique de l'ester de cellulose de tunicier sur lequel il nous est possible d'identifier les carbones de l'ester de cellulose avec leurs déplacements chimiques et leurs intensités (cf tableau V-3)

Tableau V-3 : Attribution des carbones de l'ester de cellulose. Mesures relatives de l'intensité avec normalisation sur la somme des 6 carbones de l'ester de cellulose. Les mesures des aires ont été réalisées par déconvolution.

Désignation carbone	Déplacements chimiques (ppm)	Intensité relative (u a)
C1'	101,7	0,17
C4'	77,6	0,16
C235'	73	0,52
C6'	64,8	0,15

Comme pour la cellulose non modifiée, la différenciation entre les carbones 2, 3 et 5 reste très délicate pour l'ester de cellulose. Les intensités relatives des signaux composants ce spectre sont cohérentes puisque le massif C235' représente environ 50% de l'aire totale et les intensités relatives pour les autres carbones sont proches de 0,166 (=1/6).

V. 2. 2. Caractérisation de la cellulose bactérienne

V. 2. 2. 1. Spectre de cellulose bactérienne non modifiée

Contrairement aux microfibrilles et aux whiskers de tunicier, la cellulose bactérienne est majoritairement constituée de la phase α .

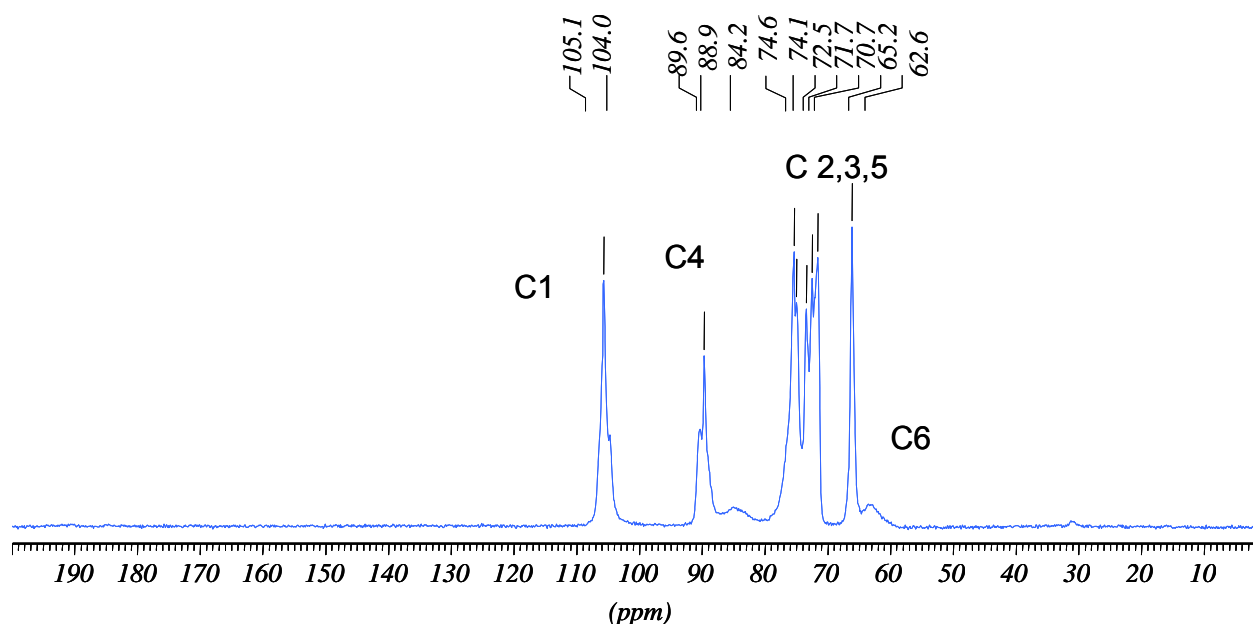


Figure V-14 : Spectre RMN du solide de cellulose bactérienne séchée par la méthode du point critique.

La figure V-14 montre le spectre de cellulose bactérienne séchée au point critique. Ce spectre est caractéristique de la cellulose α avec le signal du C1 émergeant à 105,1 ppm avec un épaulement à 104 ppm. Comme pour la cellulose β , le carbone 4 permet une distinction entre les carbones en configuration amorphe et ceux en configuration cristalline. Ainsi la contribution cristalline se traduit par un massif avec deux composantes centrées sur

88,9 et 89,6 ppm. La phase amorphe donne un signal classiquement beaucoup plus large centré sur 84,2 ppm. Le taux de cristallinité, estimé comme le rapport entre la surface des signaux relatifs aux C4 cristallin et la surface totale du C4 est de 72%. Le signal des carbones 2,3 et 5 se situe entre 69 et 79 ppm : la distinction entre ces différents carbones se révèle plus difficile que dans le cas de la cellulose I β . Le C6 présente une contribution cristalline situé à 65,2 et une contribution amorphe 62,6 ppm.

V. 2. 2. 2. Caractérisation de la cellulose bactérienne estérifiée

Des spectres RMN du solide ont été réalisés sur les échantillons de cellulose bactérienne estérifiée dans différentes conditions de temps et de température. Les degrés de substitution apparaissent dans le tableau V-4. D'un point de vue cinétique, les degrés de substitutions obtenus pour la cellulose bactérienne lyophilisée sont beaucoup plus élevés que pour les microfibrilles issues de pâte de bois (d'un facteur environ 6) ou même que pour les whiskers de tunicier (facteur 4). Les origines possibles de ces différences seront discutées ultérieurement.

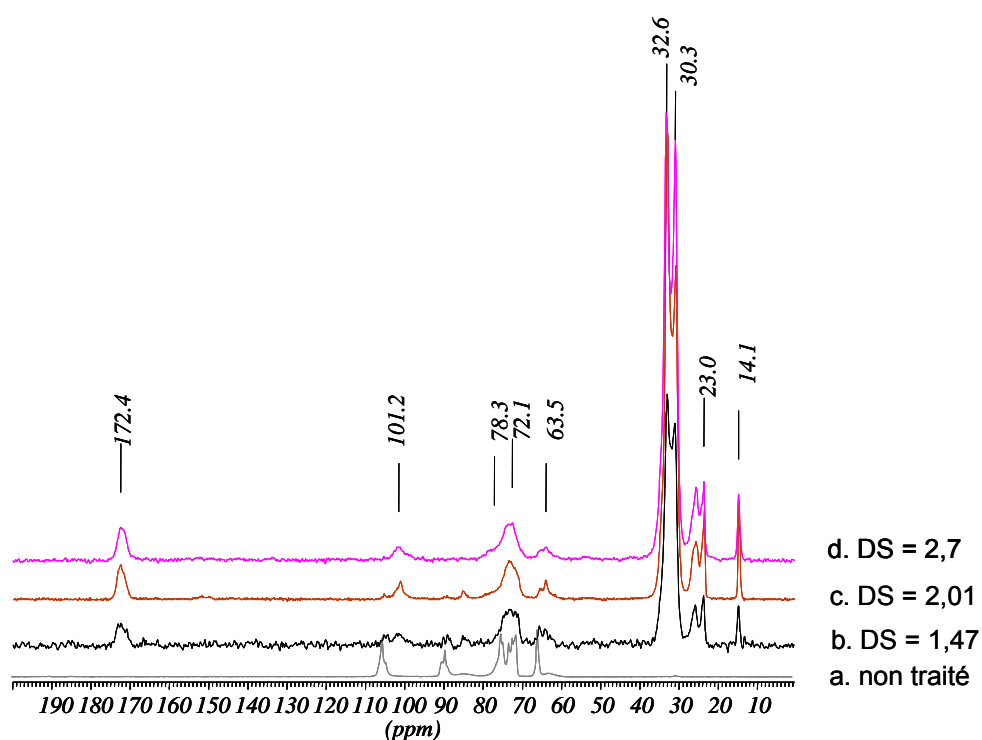


Figure V-15: Spectres RMN du solide de cellulose bactérienne séchée au point critique non traitée (a), traitée pendant 4h à 170°C (b), traitée pendant 2h à 190°C (c) et traitée pendant 6h à 170°C (d).

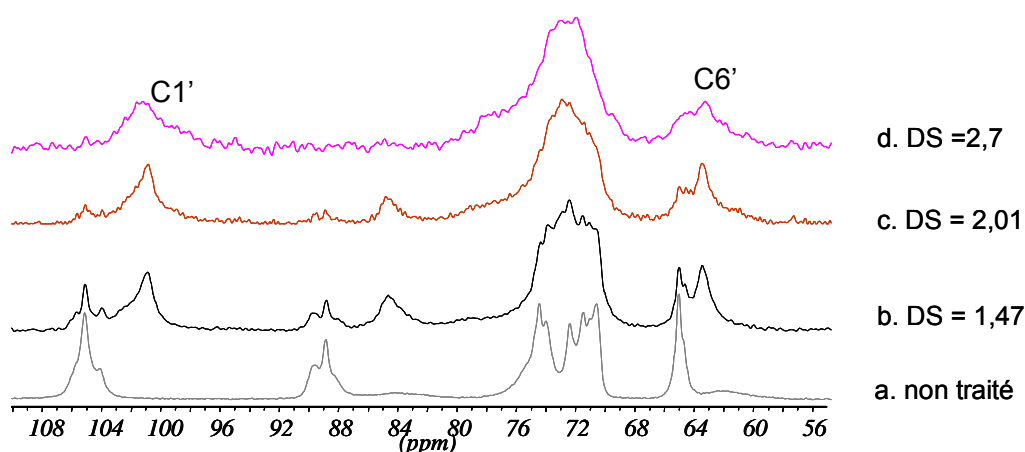


Figure V-16 : Agrandissement de la zone 110-55 ppm des spectres RMN du solide présentés sur la figure V-15.

Tableau V-4 : DS déterminés par RMN du solide (mesurés par la méthode (a) décrite dans le chapitre IV) en fonction des conditions de la réaction d'estérification pour de la cellulose bactérienne initialement séchée au point critique

Conditions de réaction	170°C/4h	190°C/2h	170°C/6h
DS	1,47	2,01	2,7

L'augmentation du temps et/ou de la température de réaction entraîne une croissance de la quantité de cellulose estérifiée comme le montre la figure V-15.

L'avancement de la réaction se traduit de façon identique à celle observée pour les substrats constitués majoritairement de phase I β :

- ✓ croissance d'un pic à 172,4 ppm caractéristique du groupement carbonyle de la fonction ester
- ✓ croissance d'un massif compris entre 20 et 35 ppm caractéristique des CH₂ de la chaîne aliphatique
- ✓ croissance d'un pic à 14,1 ppm caractéristique du CH₃ de bout de chaîne.
- ✓ décroissance du signal attribué au C1 au profit d'un pic C1' à 101,2 ppm
- ✓ modification importante du massif C235 avec croissance d'une composante à 73 ppm
- ✓ croissance d'un pic à 63,5 ppm pour le C6'.

Là encore, il est important de noter que jusqu'aux dernières étapes de l'estérification, le cœur cristallin est préservé. Par contre, la contribution de la cellulose disparaît totalement pour un DS de 2,7.

L'analyse des résonances associées au carbone C4 avec l'avancement du degré de substitution semble plus complexe. Une diminution progressive du signal relatif à la partie cristalline avec l'avancement de l'estérification est observée. En revanche, l'évolution de la

contribution des C4 amorphes avec le DS n'est pas linéaire. Pour des DS compris entre 1 et 2,4 l'intensité du pic à 84,2 ppm (attribué aux composantes de surface) augmente avec l'avancement de la réaction. Pour des DS supérieurs à 2,4, on a une diminution de ce signal au profit du signal du C4' situé à 78ppm.

On peut supposer qu'aux premiers stades de l'estérification, le greffage va toucher, comme pour les autres substrats étudiés, préférentiellement les parties amorphes, qui sont les plus accessibles. Cependant, en considérant un taux de cristallinité de 70% pour la cellulose d'origine bactérienne, le DS correspondant à l'estérification de la totalité des parties amorphes est de 1. Les échantillons considérés dans cette étude présentent tous des DS supérieurs à 1. La décroissance initiale de la contribution amorphe, si elle existe, ne peut donc pas être observée.

Il est possible que le greffage de longues chaînes aliphatiques dans les domaines cristallins puisse engendrer un « désordre », qui viendrait libérer les contraintes auxquelles est soumis le C4 en configuration cristalline, entraînant ainsi un déplacement de son signal vers les régions où l'on trouve habituellement les contributions amorphes (84 ppm pour le C4). Pour des degrés de substitution élevés (proche de 3), la cellulose ne possède plus beaucoup de fonctions hydroxyles et n'est donc plus en mesure d'établir de nombreuses liaisons hydrogènes. Or, ce sont ces dernières qui engendrent des contraintes sur la conformation de la liaison glycosidique qui s'exprime particulièrement au niveau du déplacement chimique du carbone C4. La suppression probable des liaisons hydrogène lors du processus d'estérification, en particulier O3H3-O5 qui maintient la chaîne en hélice 2_1 pourrait expliquer le décalage du signal du C4 vers ses fréquences de résonance en milieu liquide. Ce phénomène a déjà été observé lors des différentes étapes conduisant à la solubilisation de la cellulose dans la soude, s'accompagnant là aussi d'une relaxation de la conformation (Porro et *al.*, 2007).

V. 2. 2. 3. Effet du mode de séchage.

Nous avons vu que deux méthodes de séchage pouvaient être utilisées pour sécher la cellulose bactérienne: la lyophilisation et le séchage par la méthode du point critique. Bien que la surface spécifique mesurée par BET soit très peu différente dans les deux cas, les morphologies sont assez distinctes. Nous avons donc procédé à l'estérification de ces deux substrats dans les mêmes conditions expérimentales.

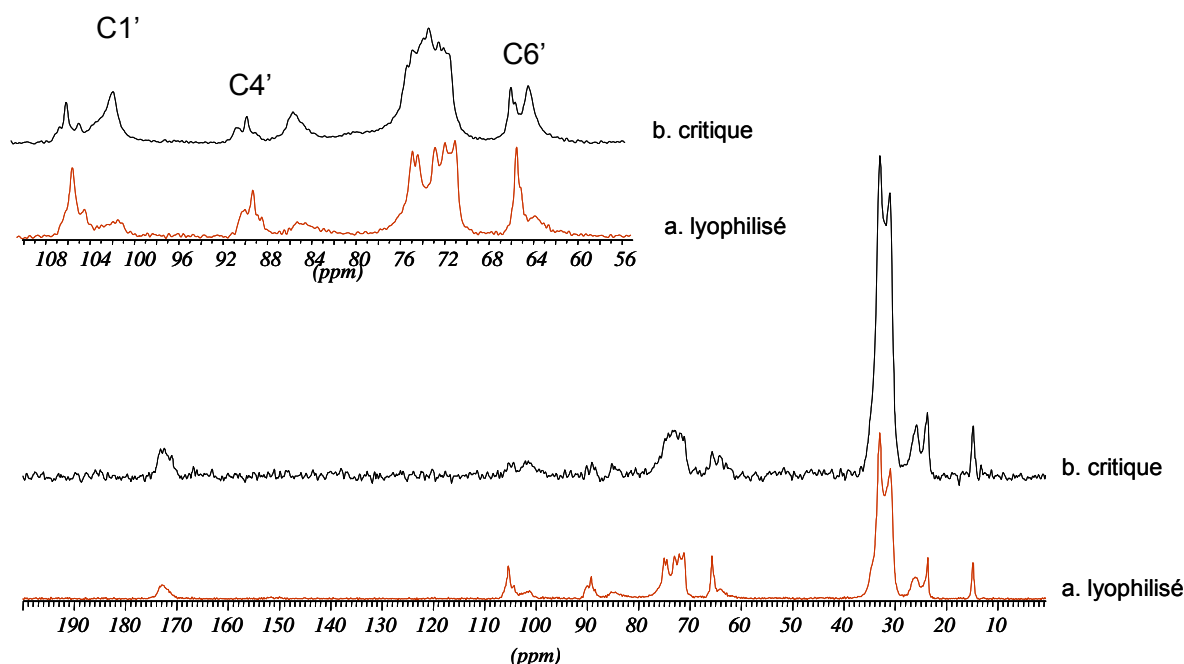


Figure V- 17: Spectres RMN du solide de cellulose bactérienne estérifiée pendant 4h/170°C après un séchage par lyophilisation (a) et par la méthode du point critique (b)

La figure V-17 représente les spectres de cellulose bactérienne estérifiée pendant 4h/170°C sous une dépression de 100 mbar après avoir été lyophilisée (a) et après avoir été séchée par la méthode du point critique (b). La superposition de ces spectres montre un taux de greffage beaucoup plus important pour la cellulose séchée au point critique. En effet, les aires du pic relatif à la fonction carbonyle (172 ppm) et du massif des carbones aliphatiques (40-20ppm) apparaissent deux fois moins importantes pour l'échantillon lyophilisé. Les contributions cristallines sont quasiment identiques laissant penser que les processus d'estérfication sont semblables. Ces observations sont confirmées par le calcul des DS par RMN du solide et par gravimétrie (tableau V-5). Le bon accord entre les DS déterminés par les deux méthodes assure la fiabilité de nos résultats.

Tableau V-5 : DS calculés par RMN du solide et par méthode gravimétrique pour des échantillons estérifiés pendant 4h à 170°C à partir de cellulose bactérienne séchée par passage au point critique ou par lyophilisation.

	DS RMN	DS gravimétrie
Point critique	1,47	1,36
Lyophilisation	0,67	0,66

Il apparaît donc que dans notre cas, le séchage au point critique permet de conserver une meilleure accessibilité des hydroxyles au réactif. On peut ainsi obtenir des taux de greffage plus élevés, toutes conditions égales par ailleurs.

Les différences de morphologies observées par MEB présentées dans le paragraphe V.1.1.3.1. montraient une structure plus compacte et présentant des macropores pour la cellulose lyophilisée ce qui expliquerait son plus faible taux de greffage. En revanche, les mesures des surfaces spécifiques par BET donnent des résultats très proches pour ces deux substrats, ne laissant pas attendre de telles différences de DS.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- Il est possible que l'accessibilité reste la même vis-à-vis de molécules d'azote pour les deux types de substrats mais que vis-à-vis d'un réactif de masse molaire plus élevée, des différences notables apparaissent.
- Il a été postulé que le séchage direct à partir de substrat cellulosique en présence d'eau conduisait à une formation de liaisons hydrogène irréversibles, phénomène plus connu sous le nom de racornissement (ou hornification) (Jayme, 1944). Les différences de taux de greffage pourraient alors avoir comme origine une différence de réactivité.

V. 2. 3. Caractérisation des whiskers de coton

Des expériences d'estérification ont également été réalisées sur des nanocristaux obtenus à partir de l'hydrolyse acide de linters de coton.

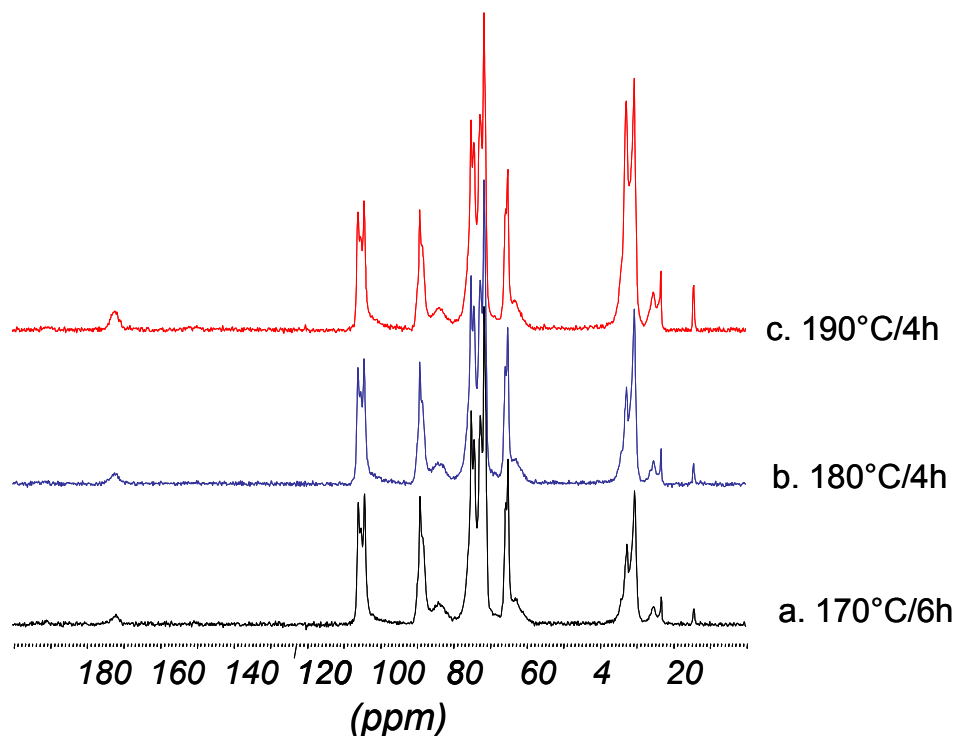


Figure V- 18 : Spectres RMN du solide de whiskers de coton estérifiés pendant 170°C/6h (a), 180°C/4h (b) et 190°C/4h (c).

La figure V-18 présente des spectres de whiskers de coton estérifiés dans différentes conditions de temps et de température de réaction. Les modifications spectrales observées sont les mêmes que celles décrites pour les autres substrats cellulosiques (cf V.2.2.2.). Les degrés de substitution atteints sont en revanche relativement faibles comme le montre le tableau V-6.

Tableau V-6 : DS déterminés par RMN du solide pour l'estérification de whiskers de coton dans différentes conditions de temps et température.

Conditions expérimentales	DS RMN du solide
170°C/6h	0,08
180°C/4h	0,10
190°C/4h	0,17

V. 3. Comparaison entre la réactivité des différents substrats

V. 3. 1. Accessibilité

Cinq types de substrats ont donc été estérifiés par la méthode de greffage sans solvant développée dans le chapitre 4 :

- ✓ Les microfibrilles de cellulose de pâte de bois
- ✓ Les whiskers de tunicier
- ✓ La cellulose bactérienne
- ✓ Les whiskers de coton
- ✓ Le papier Whatman

Un récapitulatif des DS calculés par RMN du solide pour ces différents substrats sont regroupés dans le tableau V-7.

Tableau V-7 : Tableau comparatif des DS calculés par RMN du solide pour des expériences d'estérification sur quatre substrats cellulosiques de nature différente et différents couples température/temps de réaction.

Conditions expérimentales	Papier Whatman	Whiskers coton	Microfibrilles de pâte de bois	Whiskers tunicier	Cellulose bactérienne séchée au point critique
160°C/4h			0,07	0,15	
160°C/6h			0,18	0,29	
170°C/4h	0,02		0,27	0,25	1,47; 0,67*
170°C/6h		0,08	0,39	0,61	2,7
170°C/13h			0,76	1,17	
180°C/4h		0,10	0,39	0,59	1,76
190°C/2h			0,21	0,32	2,01
190°C/4h		0,17	0,53		

* séchée par lyophilisation

L'étude de ce tableau révèle d'importantes différences au niveau des DS en fonction de l'origine de la cellulose. Le classement définissant la réactivité de ces substrats est le suivant : papier < whiskers de coton < microfibrilles < whiskers de tunicier < cellulose bactérienne. Il nous a semblé intéressant de corréliser ces résultats avec la surface spécifique de ces substrats (tableau V-7) pour une des expériences pour lesquelles nous avons des résultats sur tous les substrats soit 170°C/4h. Les diamètres estimés présentés dans le tableau V-8 sont calculés à partir de la surface spécifique en considérant une section carrée et une densité de 1,5.

Tableau V-8 : Surfaces spécifiques et diamètres estimés à partir de ces valeurs en considérant une section carrée et une densité de 1,5

Substrats	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre estimé (nm)	Degré de substitution (pour 170°C, 4h)
Papier Whatman	1,27	2100	0,02
Microfibrilles	23,4	116	0,27
Cellulose bactérienne	133	20	0,67
Whiskers de coton	13	205	0,06

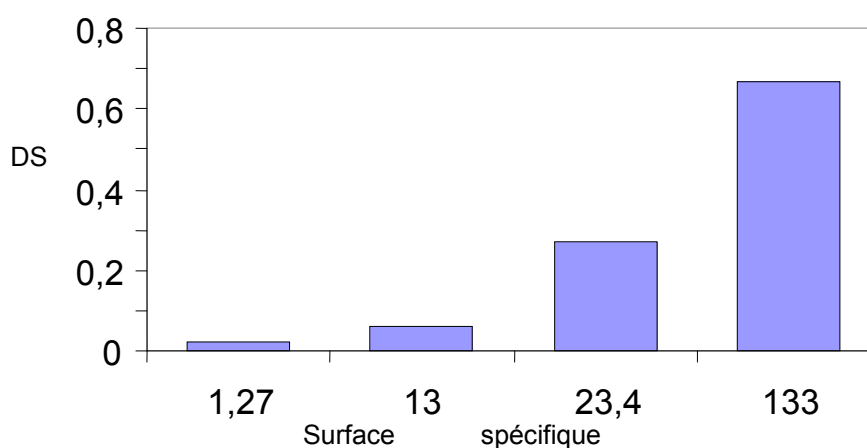


Figure V-19 : Evolution de la surface spécifique déterminée par BET en fonction du DS.

La réactivité apparente des différents substrats à traitement de lyophilisation identique est en bon accord avec la mesure des surfaces spécifiques réalisée par BET. Malgré le faible nombre d'expériences qui ne nous permet pas de conclure définitivement, il apparaît très nettement que la réactivité est d'autant plus importante que la surface spécifique est élevée, et ce de manière plus quadratique que linéaire (Figure V-19) ce qui est cohérent dans la mesure où la réaction procède de façon évidente de la surface vers le cœur. Néanmoins, des expériences complémentaires seront nécessaires pour préciser cette dépendance.

A titre d'exemple, le papier et les microfibrilles proviennent tous les deux de pâte papetière. Pour ce type de papier, la surface spécifique est faible car les fibres sont peu raffinées. De plus, pour lui conférer des propriétés mécaniques acceptables, le papier est séché afin d'obtenir une structure compacte, ce qui l'apparente à un xérogel.

Pour les microfibrilles, un raffinage plus poussé suivi d'un traitement par homogénéisateur dans des appareils de type Manton Gaulin permettent une meilleure individualisation des microfibrilles. Il est ainsi logique que la surface accessible et la densité de greffage soient plus importantes pour les microfibrilles.

Il est cependant difficile de séparer les nombreux phénomènes qui viennent perturber l'analyse de la réactivité des substrats. Néanmoins, plusieurs paramètres clefs peuvent être identifiés à partir de la comparaison des différentes expériences :

- comme nous l'avons vu dans le chapitre V.2.2.3., le rôle du séchage (critique ou lyophilisation) a un rôle sur la réactivité.

- à mode de séchage équivalent, les substrats plus enchevêtrés (comme la cellulose bactérienne) présentent une réactivité supérieure à celle des substrats moins enchevêtrés comme les whiskers de tunicier ou coton pour des surfaces spécifiques géométriques peu différentes.

- l'effondrement de la structure lors de la lyophilisation est un paramètre important. Ainsi, les whiskers de coton (plus courts) sont quatre fois moins réactifs que ceux de tuniciers (plus longs) alors que leur surface spécifique définie de façon géométrique est là encore équivalente.

- le rapport surface/volume est environ 4 fois plus élevé pour la cellulose bactérienne qui présente une section en forme de ruban que pour les whiskers de tunicier, ainsi la surface accessible à masse égale est plus importante pour la cellulose bactérienne ce qui pourrait être une raison à sa réactivité plus élevée.

Il est cependant difficile de traduire plus quantitativement l'influence de ces différents paramètres en l'absence d'investigation plus systématique et de la difficulté de caractérisation de la structure finale des substrats après séchage.

V. 3. 2. Superposition des spectres

La figure V-20 représente la superposition du spectre d'ester de tunicier obtenu par soustraction (cf figure V-13 c) et le spectre d'une cellulose bactérienne fortement substituée (DS= 2,7).

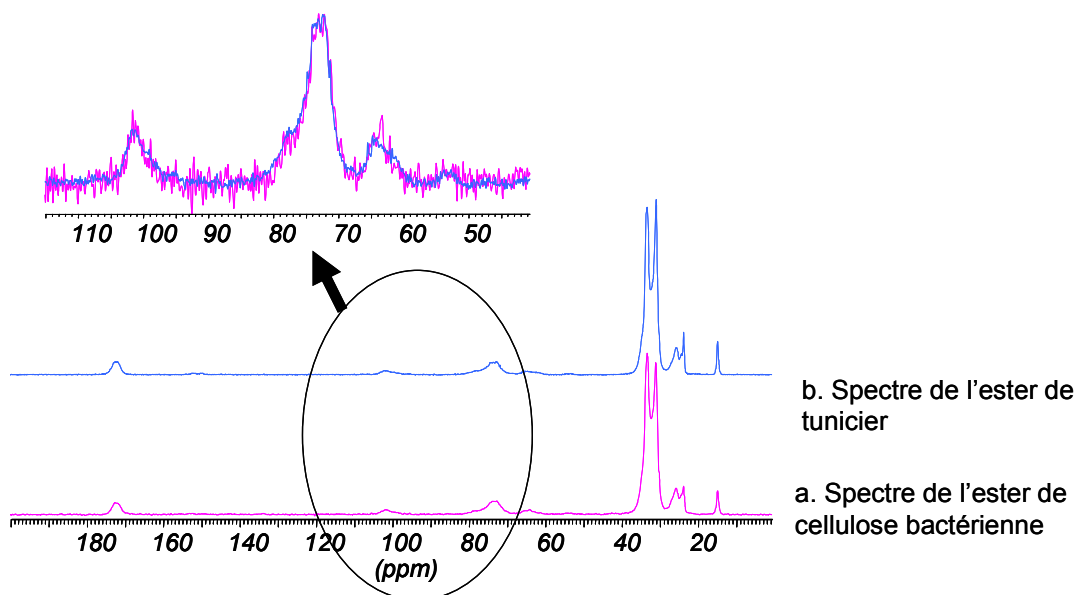


Figure V- 20 : Superposition de spectres RMN du solide d'une cellulose bactérienne avec un DS de 2,7 (a) et d'un spectre d'ester de tunicier obtenu par traitement mathématique (cf figure V-13c) (b).

La figure V-20 montre que les spectres des esters de tunicier et de cellulose bactérienne se superposent très bien. Que les esters de cellulose proviennent de cellulose α ou β , ils adoptent une structure très proche, alors que les substrats initiaux présentent des spectres de RMN du solide bien différents.

V. 4. Analyses structurales

Afin d'appréhender les modifications structurales accompagnant la réaction d'estérification, des études par diffraction des rayons X ainsi que par calorimétrie différentielle ont été menées.

V. 4. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour des échantillons de cellulose I, on observe classiquement la présence de cinq cercles de diffraction principaux correspondant aux familles de plan (1-1 0), (110), (102/012), (200) et (004) (indexation monoclinique, figure V-21) (Sugiyama et *al.*, 1991).

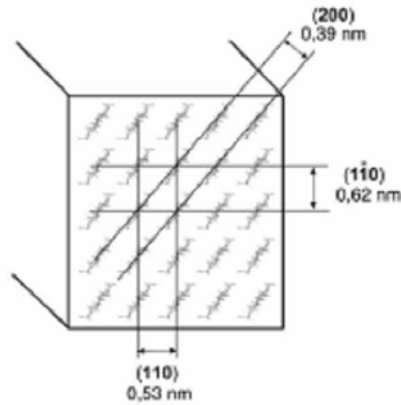


Figure V-21. Modèle moléculaire d'un cristal de cellulose avec une indexation des principaux plans réticulaires selon une maille monoclinique (Elazzouzi, 2006).

L'indexation des pics correspondant aux différents plans de la cellulose est présentée sur le profil de la cellulose non traitée présentée en figure V-22.

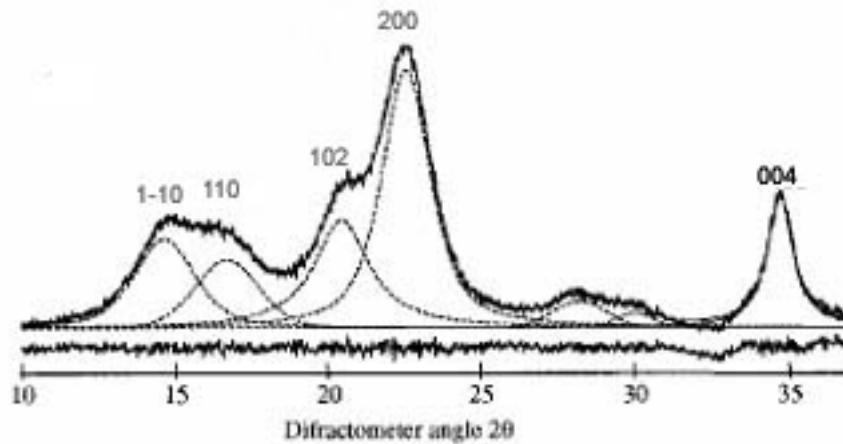


Figure V-22 : Profil de diffraction de rayon X de pâte papetière non modifiée (Jandura et al., 2000a)

V. 4. 1. 1. Les microfibrilles de cellulose

Des clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés sur des microfibrilles issues de pâte papetière non traitée, estérifiée pendant 6h à 170°C (DS=0,4) et estérifiée pendant 6h à 180°C (DS=0,6). Ces clichés sont rassemblés dans la figure V-23 et les profils tirés de ces clichés sont représentés en figure V-24.

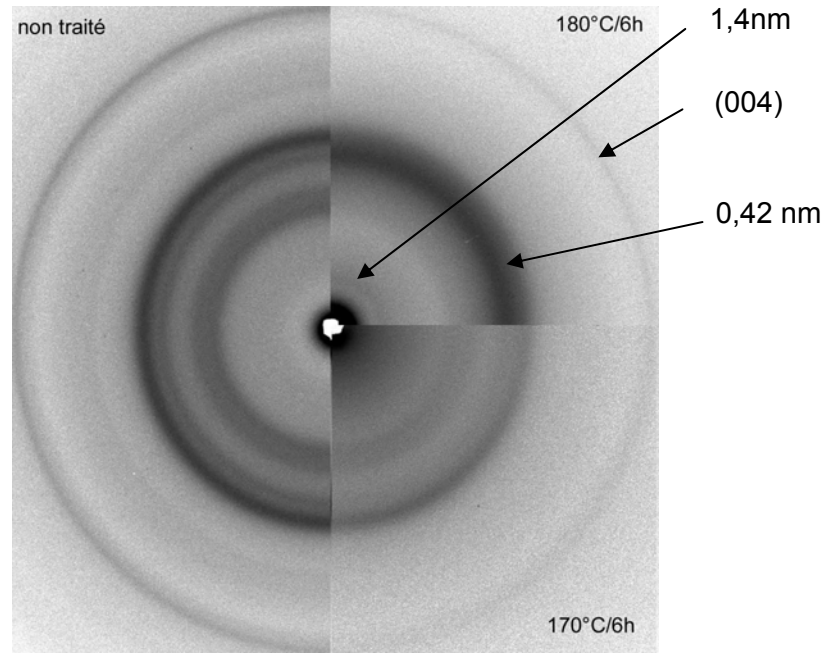


Figure V-23 : Clichés de diffraction de RX de microfibrilles non traitées (cliché de gauche), estérifiées avec un DS de 0,6 (cliché en haut à droite) et estérifiées avec un DS=0,4 (cliché en bas à droite)

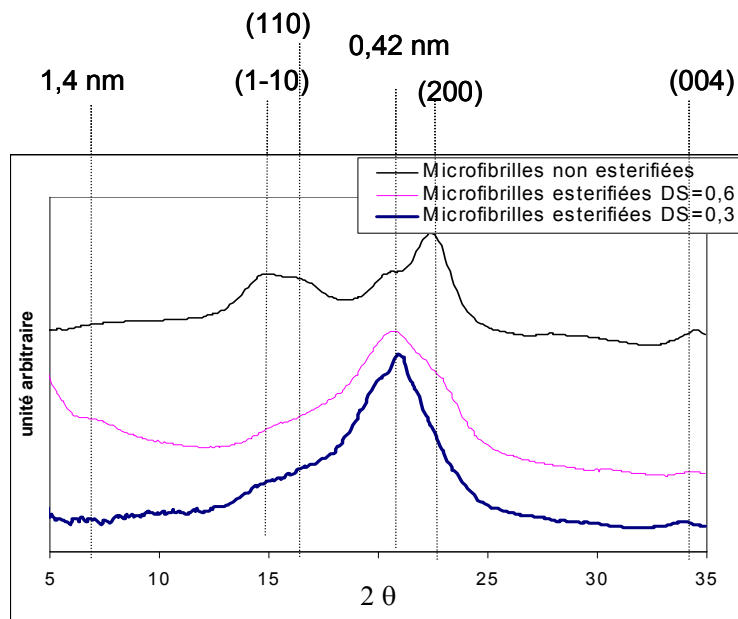


Figure V-24 : Profils de diffraction de RX de microfibrilles non traitées et estérifiées pendant 6h à 180° et de microfibrilles estérifiées pendant 6h à 170°C.

Les clichés de diffraction de la figure V-23 présentent des anneaux de diffraction relativement isotropes, traduisant une orientation aléatoire de l'axe des microfibrilles. Les trois échantillons de microfibrilles étudiées ne sont que partiellement cristallins ; leurs diffractions ne présentent pas de pics fins et marqués mais au contraire des signaux relativement larges.

Au regard de ces clichés de diffraction, l'estérification se traduit par une diminution de l'intensité et un élargissement des pics provenant de la cellulose native correspondant aux plans de diffraction (1-1 0), (110), (200). La baisse d'intensité est particulièrement marquée pour les deux premiers plans comme le montre le profil de la cellulose estérifiée (DS=0,6) en figure V-24. Parallèlement aux décroissances de ces signaux correspondant à la cellulose, une augmentation de l'intensité d'une diffraction située à 21° (ce qui correspond à 0,42 nm) est notable.

On remarque que le plan de diffraction (004) reste très marqué pour les substrats estérifiés ce qui traduit une conservation de l'ordre longitudinal des microfibrilles. En revanche, l'organisation latérale des microfibrilles est fortement perturbée dès les premiers stades de l'estérification (disparition du plan (1-10) (110) et (200)). Le même comportement avait été observé pour l'acétylation de whiskers de tunicier en système hétérogène avec un mécanisme non gonflant (Happey, 1950 ;Sassi, 1995).

D'autre part, pour les microfibrilles les plus estérifiées, on voit apparaître un anneau de diffraction à 6,3° (angle correspondant à une distance de 1,4 nm).

V. 4. 1. 2. Les whiskers de tunicier

La figure V-25 représente les clichés de diffraction obtenus pour des whiskers de tunicier non traités, des whiskers de tunicier estérifiés avec un DS de 0,6 et des whiskers de tunicier estérifiés avec un DS de 1,17. Des profils moyens ont été extraits de ces clichés (figure V-26).

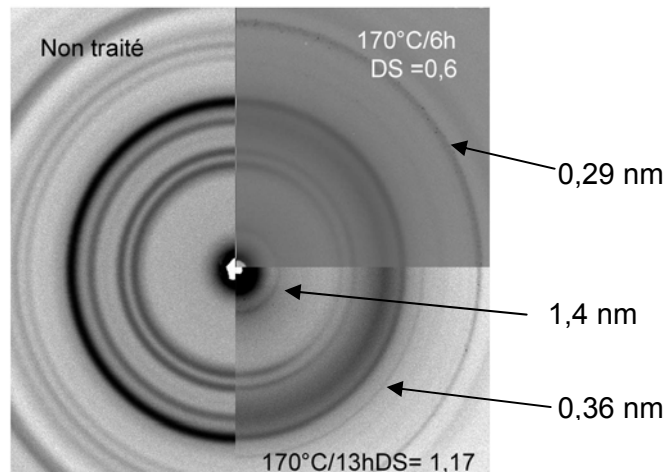


Figure V-25 : Clichés de diffraction de rayons X de whiskers de tunicier non traités, de whiskers de tunicier estérifiés pendant 6h à 170°C (DS=0,6), de whiskers de tunicier estérifiés pendant 13h à 170°C (DS= 1,17). Dans le second et troisième cas, le film est parallèle au faisceau et est orienté verticalement par rapport au cliché.

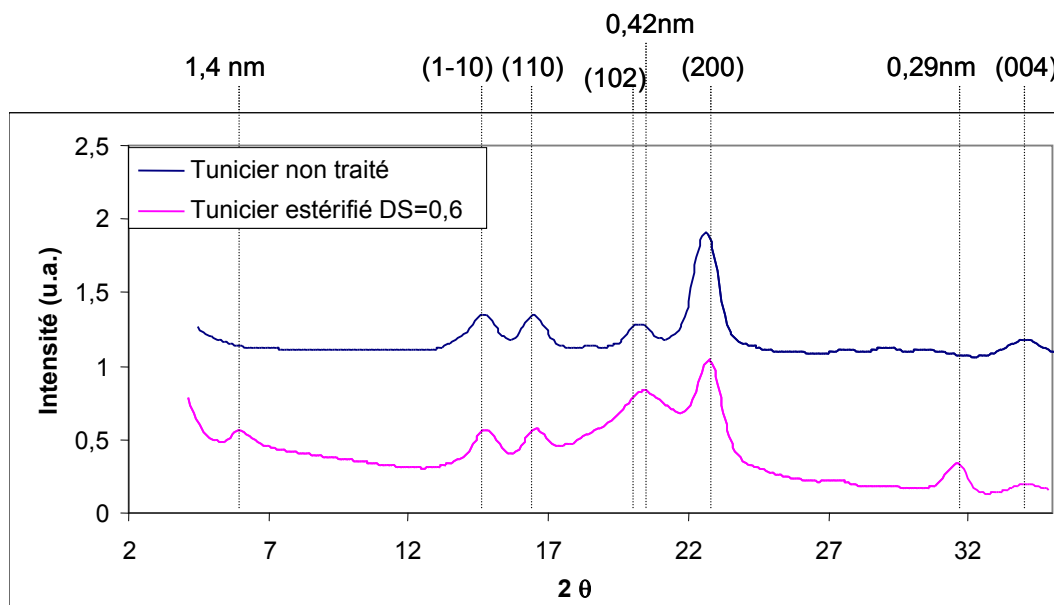


Figure V-26 : Profils moyens de diffraction de RX de whiskers de tunicier non traités et de whiskers estérifiés avec un DS = 0,6.

La grande cristallinité de ces substrats permet d'obtenir des pics de diffraction plus fins. Comme pour les microfibrilles, une augmentation de l'intensité du signal est observée aux environ de 21° (0,42 nm). Par contre, contrairement à ce qui était observé pour les microfibrilles, les anneaux caractéristiques de la cellulose semblent moins affectés par l'estérification ce qui atteste de la présence de cellulose non modifiée après estérification.

De plus, l'estérification amène de nouveaux signaux qui sont situés

- ✓ à 2,3° soit 3,9 nm (non visible sur les profils)
- ✓ à 6,3° soit 1,4 nm (comme celui observé pour les microfibrilles estérifiées à un DS de 0,6),
- ✓ à 30,8° soit 0,29 nm
- ✓ à 24,7° soit 0,36 nm pour les whiskers de tunicier les plus estérifiés (DS = 1,17).

Une étude plus minutieuse des clichés de diffraction (figure V-25) révèle que dans certains cas, les anneaux de diffraction ne sont pas continus, mais présents sous forme d'arcs, traduisant ainsi des orientations particulières des chaînes de polymères dans les zones cristallines. En se référant aux anneaux connus de la cellulose non traitée, on peut ainsi définir deux axes perpendiculaires : un équateur passant par le milieu des arcs correspondant aux plans (1-10) et (110) à $d = 0,6$ nm et 0,54 nm et un méridien passant par le milieu de l'arc correspondant aux plans 004 ($d = 0,259$ nm). Dans ce contexte, on voit que l'anneau situé à 1,4 nm, fortement anisotrope, peut être défini comme équatorial

ce qui implique une périodicité parallèle à l'axe des chaînes de cellulose. A contrario, l'anneau situé à 0,29 nm présentant également une anisotropie est plus intense sur le plan méridional ce qui révèle une périodicité perpendiculaire à l'axe des chaînes.

Effet du traitement thermique

Afin d'appréhender les cinétiques et les températures de cristallisation des phases diffractant à 1,4 nm, un traitement thermique post-estérification a été pratiqué sur les whiskers de tunicier estérifiés à un DS de 0,6. Ce traitement comprend un palier à 250°C pendant une minute suivie d'un refroidissement à l'air libre (sans étape de recuit).

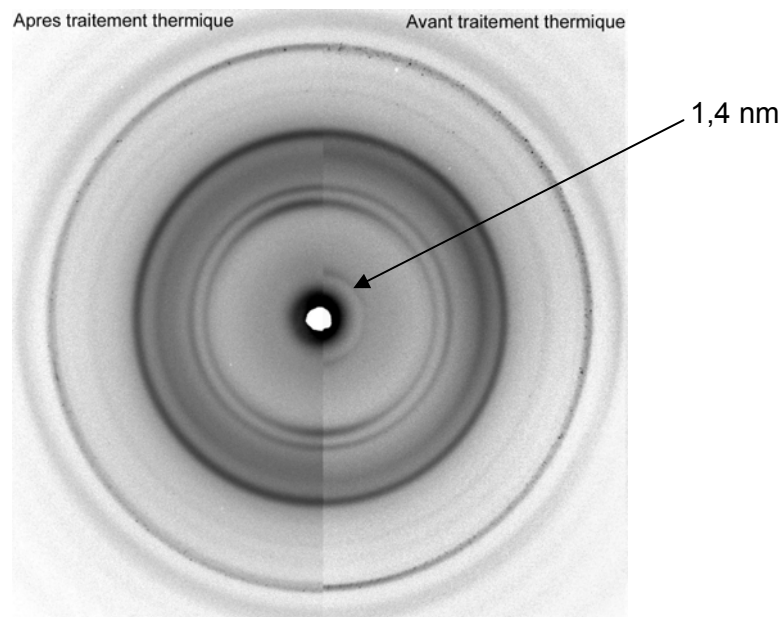


Figure V-27 : Clichés de diffraction des rayons X pour des whiskers de tunicier estérifiés à 170°C pendant 6h avant traitement thermique (cliché de droite) et après traitement thermique d'une minute à 250°C (cliché de gauche).

La figure V-27 présente une superposition des clichés de diffraction des rayons X de whiskers de tunicier estérifiés pendant 6h à 170°C (cliché de droite) et de ces mêmes whiskers après un traitement thermique d'une minute à 250°C. La comparaison des deux clichés montre la disparition de l'anneau situé à 1,4 nm pendant le traitement thermique. Ce dernier engendre probablement la fusion des cristaux liés à cette diffraction et le refroidissement relativement rapide ne permet pas de recristalliser cette fraction. De plus, après traitement thermique, une augmentation ainsi qu'un élargissement de l'anneau situé à 0,42 nm (soit un angle de 21°) est notable.

V. 4. 1. 3. La cellulose bactérienne

La figure V-28 représente les clichés de diffraction RX de cellulose bactérienne non modifiée chimiquement et de cellulose bactérienne estérifiée à 180°C/4h (DS=1,8) et de bactérienne estérifiée pendant 6h à 170°C (DS=2,7).

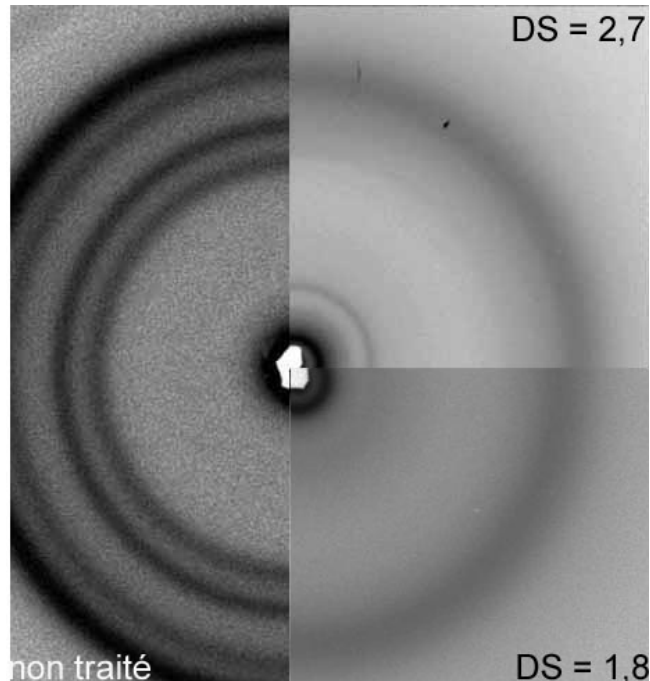


Figure V-28 : Clichés de diffraction de cellulose bactérienne non traitée et estérifiée avec un DS de 1,8 et un DS de 2,7.

Comme les microfibrilles, la cellulose bactérienne a subi une profonde modification de sa structure pendant le traitement avec une quasi-disparition des signaux relatifs à la cellulose d'origine en raison des DS plus élevés que ceux obtenus pour les whiskers de tunicier.

L'estérification s'accompagne :

- ✓ d'une forte croissance de l'intensité aux environs de 20° comme ce qui était observé sur les précédents substrats
- ✓ d'une forte croissance de l'intensité pour 2,3° (3,9 nm)
- ✓ d'une augmentation de l'intensité vers 6,3° (1,4 nm) pour la cellulose estérifiée avec un DS = 2,7.

V. 4. 2. Caractérisation par DSC

Cette technique, qui permet d'observer les phénomènes de fusion/cristallisation, nous a paru également intéressante pour mettre en évidence d'éventuels changements de phase des substrats cellulosiques estérifiés.

V. 4. 2. 1. Les microfibrilles de cellulose

La figure V-29 représente le spectre DSC de microfibrilles non traitées.

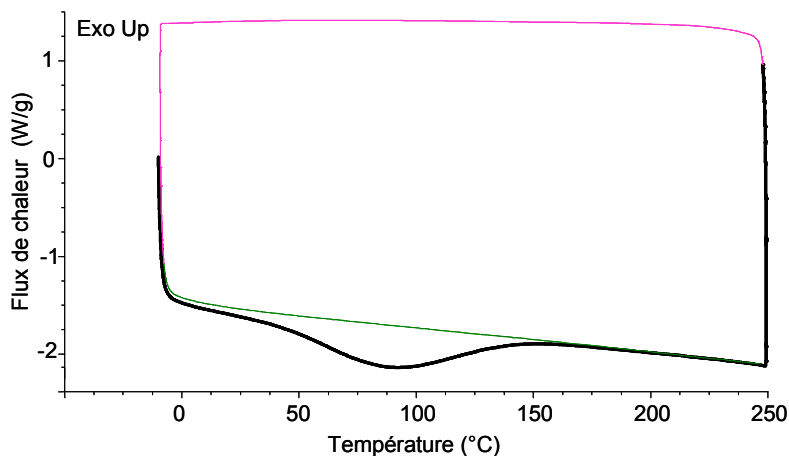


Figure V-29 : Courbes DSC de microfibrilles de cellulose non modifiées chimiquement. La courbe en trait épais noir correspond à la première montée en température, la partie supérieure de la courbe en rose au refroidissement et la deuxième courbe en vert correspond à la deuxième montée en température. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 10°C par minute.

Les microfibrilles de cellulose non estérifiées ne présentent pas de transition thermique franche sur la gamme de température étudiée. Le large endotherme centré sur 80°C observé lors de la première montée en température correspond à l'évaporation de l'eau présente sur la cellulose (Hatakeyama et al., 2000).

Des microfibrilles présentant des densités de greffage différentes ont également été analysées par DSC (figure V-29). Pour des raisons de lisibilité, seule la première montée en température sera représentée. Aucun phénomène thermique n'apparaît au refroidissement ou lors de la deuxième montée en température.

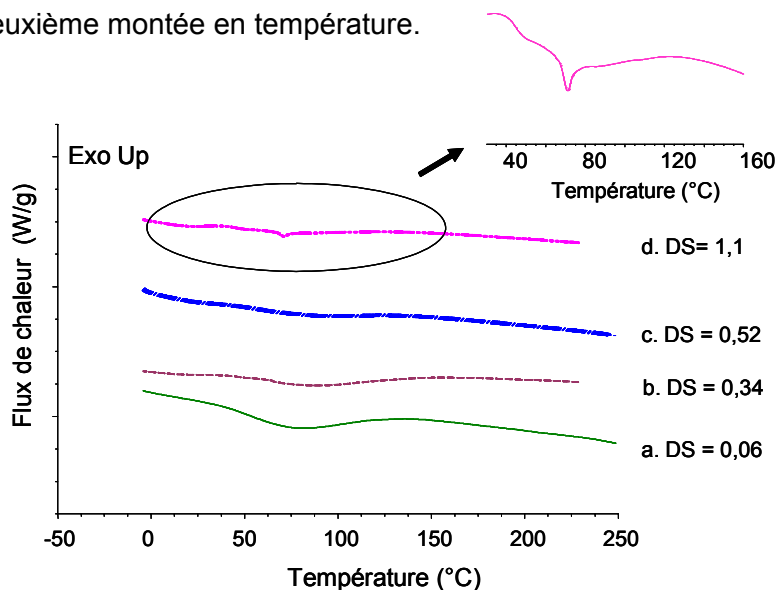


Figure V-30 : Courbes DSC obtenues lors de la première montée en température pour des microfibrilles estérifiées avec différents couples temps/température de réaction afin d'obtenir différents degrés de substitution $DS=0,06$ (a), $DS=0,34$ (b), $DS = 0,52$ (c), $DS = 1,1$ (d). Un agrandissement de cette dernière courbe est proposé. Le sens exothermique est vers le haut.

Les thermogrammes de la figure V-30 présentent la même allure générale pour des DS inférieurs à 1. L'amélioration des propriétés d'hydrophobie de la cellulose avec l'avancement de la réaction d'estérification se traduit par une diminution de l'intensité de l'endotherme correspondant à l'évaporation de l'eau. Par contre, pour des DS élevés (courbe d), deux phénomènes thermiques sont remarquables : un pic de faible intensité situé aux environs de 52°C et un pic bien plus net centré sur 70°C.

V. 4. 2. 2. Les substrats à DS élevés

La figure V-31 représente les courbes DSC obtenues lors de la première montée en température pour des échantillons de cellulose bactérienne et des whiskers de tunicier fortement estérifiés.

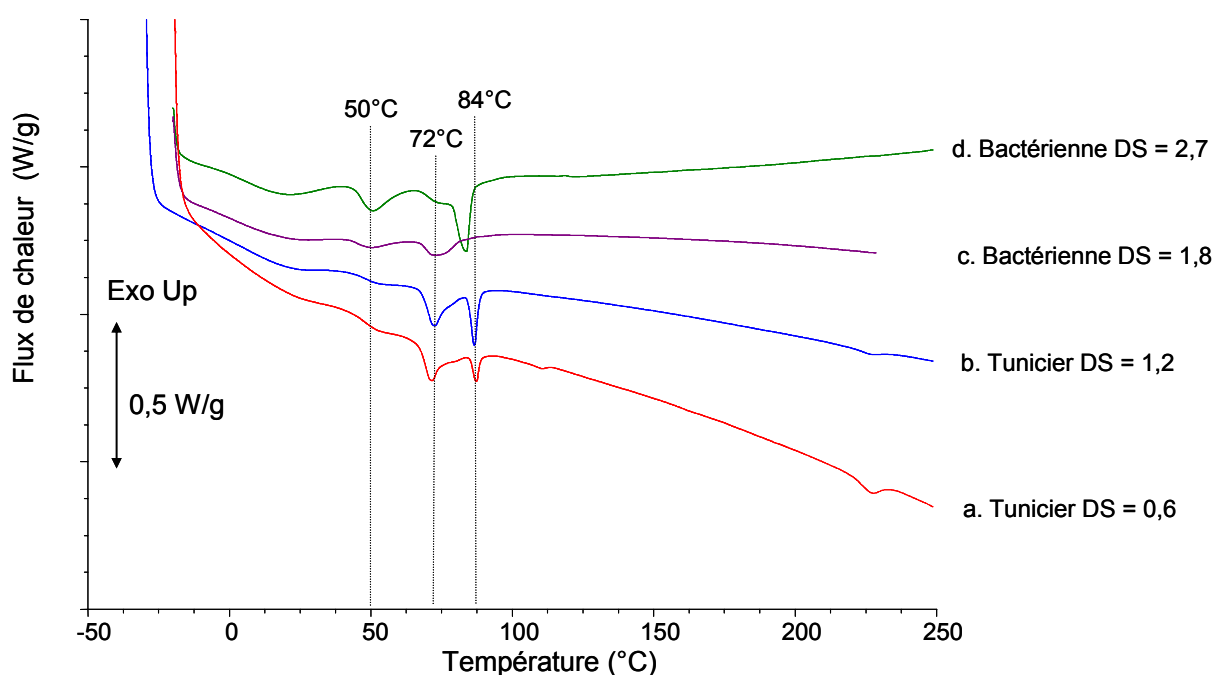


Figure V-31 : Courbes DSC obtenues lors de la première montée en température pour des whiskers de tunicier estérifiés avec un DS=0,6 (a), des whiskers de tunicier avec un DS = 1,2 (b), de la cellulose bactérienne avec un DS = 1,8 (c), cellulose bactérienne avec un DS = 2,7 (d).

Plusieurs phénomènes thermiques apparaissent sur les courbes de DSC proposées en figure V-31.

- ✓ Un phénomène endothermique de plus ou moins faible intensité situé à une température proche de 50°C
- ✓ Un pic de fusion situé à 72°C.
- ✓ Un pic de fusion à 81°C pour la cellulose bactérienne avec un DS de 2,7 et un pic de fusion situé à 84°C pour les deux échantillons de whiskers de tunicier.
- ✓ Un léger endotherme pour les whiskers de tunicier aux environs de 225°C dont l'intensité diminue avec l'augmentation du DS. Ce phénomène se retrouve lors du refroidissement et de la deuxième montée en température.

V. 4. 3. Discussion

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par DSC pour quatre échantillons de différentes sources présentant des DS élevés sont regroupés dans le tableau V-9.

Tableau V-9 : Tableau récapitulatif des caractéristiques obtenues par DSC et par diffraction des rayons X pour des whiskers de tunicier et de la cellulose bactérienne estérifiés à différents DS.

	RX	DSC
Whiskers DS= 0,6	Anneau à 3,9 nm Anneau large à 0,42 nm Anneau à 1,4 nm Anneau à 0,29 nm	Endotherme à 50°C Pic de fusion à 72°C Pic de fusion à 84°C Endotherme à 220°C
Whiskers DS= 1,2	Anneau à 3,9 nm Anneau large à 0,42 nm Anneau à 1,4 nm Anneau à 0,29 nm Anneau à 0,36 nm	Endotherme à 50°C Pic de fusion à 72°C Pic de fusion à 84°C Endotherme à 220°C
Bactérienne DS= 1,8	Anneau à 3,9 nm Anneau large à 0,42 nm	Endotherme à 50°C Pic de fusion à 72°C
Bactérienne DS = 2,7	Anneau à 3,9 nm Anneau large à 0,42 nm Anneau à 1,4 nm	Endotherme à 50°C Pic de fusion à 72°C Pic de fusion à 81°C

Pour une meilleure visualisation, la figure V-32 regroupe les clichés de diffraction des rayons X obtenus pour ces quatre échantillons. Il est important de rappeler que le lavage au soxhlet des échantillons a été suivi d'un séchage à 60°C en étuve ventilée pendant 12h. Ce séchage a probablement joué le rôle de recuit favorisant la cristallisation de certaines espèces.

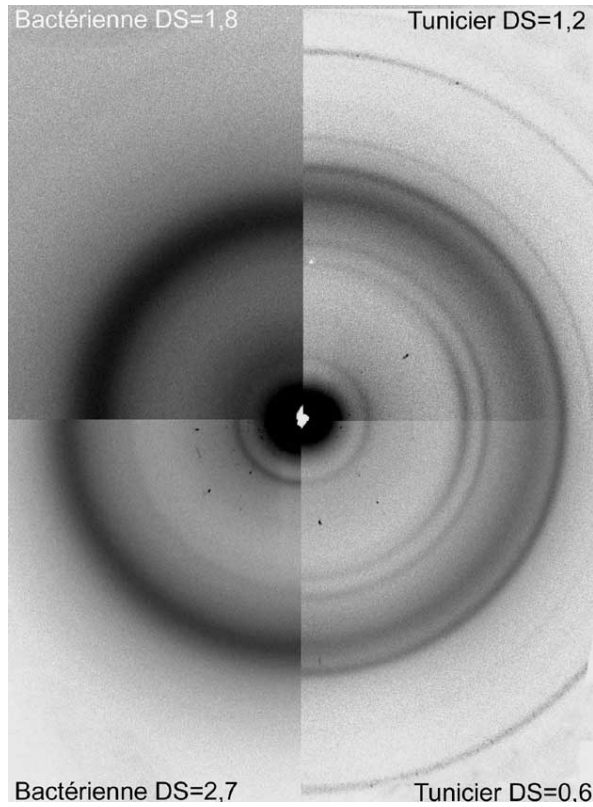


Figure V-32 : Clichés de diffraction RX obtenus sur des échantillons estérifiés : cellulose bactérienne avec un DS = 1,8 (en haut à gauche), cellulose bactérienne avec un DS = 2,7 (en bas à gauche), whiskers de tunicier avec un DS = 1,2 (en haut à droite) et whiskers de tunicier avec un DS=0,6 (en bas à droite).

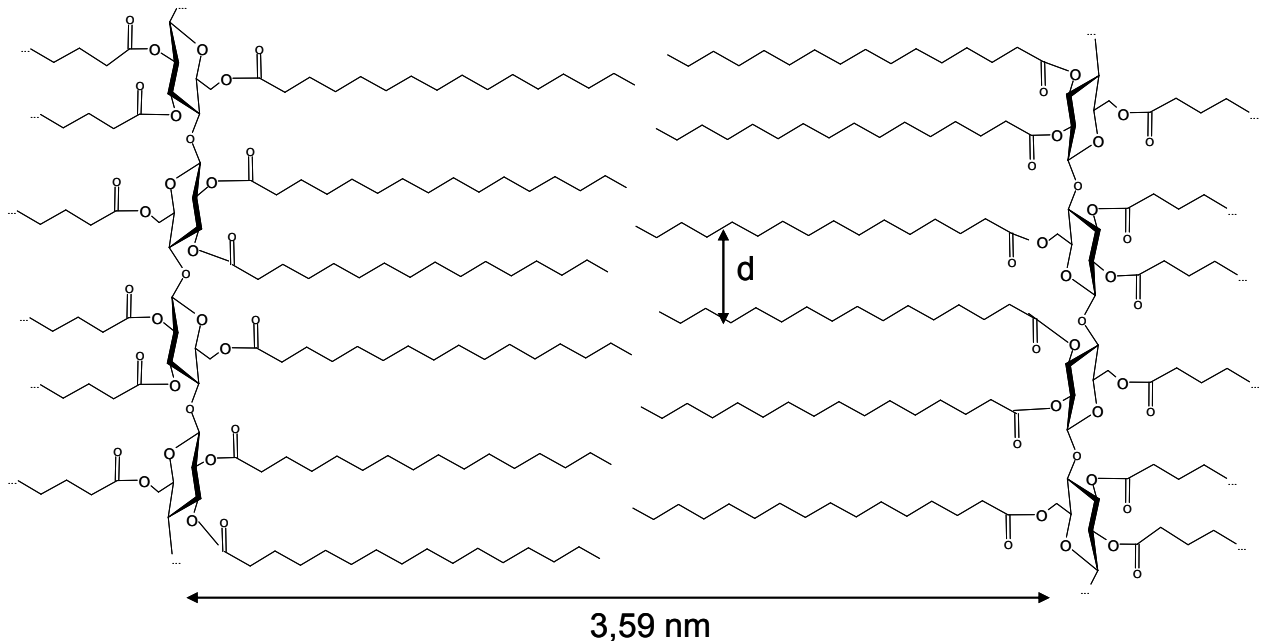


Figure V-33 : Représentation de la cristallisation de greffons d'acide palmitique

Un des anneaux de diffraction des cristaux d'acide palmitique est de 0,42 nm (Abrahmsson, 1954). Or, les quatre échantillons étudiés présentent d'une part un anneau dont la position sur le cliché de diffraction correspond à une périodicité de 0,42 nm (figure V-32) et d'autre part un événement thermique à des températures proches de 50°C (figure V-31). Ces deux phénomènes ne sont pas présents sur la cellulose non traitée. Il est ainsi raisonnable de penser qu'ils sont liés et qu'ils correspondent à la fusion de cristaux formés par des chaînes latérales. Des phénomènes analogues de cristallisation des chaînes latérales ont été observés dans d'autres matériaux composés par des polymères à squelette rigide sur lesquels de longues chaînes alkyles ont été greffés (Hsu *et al.*, 1993 ; Watanabe *et al.*, 1985). Dans ces systèmes, la cristallisation des chaînes latérales était observée pour des chaînes de longueurs supérieures à 10 carbones. En outre, des études plus spécifiques sur le greffage d'acide gras sur des substrats cellulosiques ont montré que la température de fusion de ces cristaux pour des longueurs de chaînes latérales composées de 16 carbones se situaient aux environs de 50°C (Yamagishi *et al.*, 1991 ; Takada *et al.*, 1994). Ces données de la littérature ainsi que la présence de ces mêmes événements pour les microfibrilles (figures V-23 et V-30) conforte l'attribution de cet endotherme à 50°C à la fusion des cristaux formés par les chaînes greffées.

D'autre part, la comparaison des résultats DSC/diffraction des RX présentée dans le tableau V-9 fait apparaître un lien entre l'anneau de diffraction situé à 3,9 nm et le pic de fusion centré à 72°C en DSC. Ces deux événements sont en effet présents pour les quatre échantillons étudiés. Une des distances interréticulaire des cristaux d'acide palmitique est de 3,59 nm (Abrahmsson, 1954). Si l'on considère le modèle présenté en figure V-33 composé d'une chaîne de cellulose entourée de greffons d'acide palmitique, la longueur de répétition d'une telle structure serait égal au diamètre d'une chaîne de cellulose auquel on ajoute deux fois la longueur de la chaîne aliphatique, soit environ 3,5 nm + 0,4 nm soit environ 3,9 nm. Une étude plus minutieuse des clichés de diffraction révèle le caractère anisotrope de cet anneau. L'intensité est en effet plus importante sur l'équateur ce qui traduit une périodicité parallèle à la chaîne de cellulose et conforte ainsi le modèle proposé.

L'anneau dont la périodicité correspond à 0,29 nm n'est présent que sur les clichés de tuniciers. Cet anneau est plus intense sur le plan méridional (cf figure V-32) ce qui révèle une périodicité perpendiculaire à l'axe des chaînes de cellulose. On peut faire l'hypothèse que cette périodicité correspond à la distance entre deux greffons d'acide gras (distance notée *d* sur la figure V-33). Cette diffraction ne serait visible qu'en présence d'une structure régulière, capable de s'organiser comme peut l'être un triester sur des microcristaux de tunicier qui présentent une structure orientée (cliché anisotrope). La structure isotrope de la cellulose bactérienne ne permettrait donc pas d'obtenir une telle périodicité.

L'anneau situé à 1,4 nm semble correspondre au pic de fusion mesurée à 83°C en DSC car l'échantillon de cellulose bactérienne estérifié à hauteur de 1,8 ne présente ni cet anneau en diffraction, ni de pic à 83°C en DSC. Cet anneau est plus intense à l'équateur : la périodicité est donc parallèle aux chaînes de cellulose. Il pourrait correspondre à la cristallisation du triester de cellulose. Pour l'échantillon de cellulose bactérienne présentant un DS de 1,8, cette diffraction n'est pas observée car contrairement aux trois autres échantillons qui sont constitués d'un triester (en surface pour les whiskers de tunicier et dans sa globalité pour la cellulose bactérienne dont le DS est proche de 3), cet échantillon est très probablement un mélange de monoester, de diester et de triester. Cette hétérogénéité est certainement un frein majeur à la cristallisation. Il est d'autre part important de souligner qu'une étape de recuit est nécessaire pour permettre la visualisation de cet anneau de diffraction en RX ainsi que le pic de fusion à 83°C en DSC. Ces phénomènes avaient d'ailleurs disparus suite à un traitement thermique à 250°C avec refroidissement rapide.

Les whiskers de tunicier après estérification possèdent encore les anneaux de diffraction caractéristiques de la cellulose ce qui suggère que ces nanocristaux sont composés d'un cœur cristallin de cellulose qui n'a pas encore été modifié par le traitement et d'une surface qui serait un triester de cellulose. L'avancement de la réaction se traduirait par une diffusion du réactif au cœur du cristal, cette diffusion étant rendue possible par la substitution progressive des chaînes de surfaces au fur et à mesure qu'elles sont estérifiées. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'acétylation en système hétérogène (Sassi et Chanzy, 1995).

L'évènement thermique situé aux environs de 220°C pourrait correspondre à une transformation de phase réversible de la cellulose. Cet évènement est d'ailleurs observable lors du refroidissement et de la deuxième montée en température. Il est d'ailleurs intéressant de noter que ce phénomène est d'autant moins marqué que le degré de substitution est élevé (Wada, 2003).

V. 5. Conclusion

Dans cette étude, cinq techniques indépendantes (la spectroscopie RMN du solide, le MEB, la DSC, la diffraction des rayons X et la méthode BET) nous ont permis de mettre en évidence de profondes modifications de structure des substrats testés liées à leur estérification par des acides à longues chaînes en milieu hétérogène.

Des différences de comportements ont été observées entre les différents substrats cellulosiques testés. Les whiskers de tunicier conservent un cœur cristallin de cellulose

même pour des DS élevés. La cellulose bactérienne, plus réactive et permettant des degrés d'avancement de la réaction plus élevés, ne présente plus les signaux caractéristiques de la cellulose (en RX), même si elle reste détectable par RMN du solide.

Un modèle de l'organisation structurale d'un ester de palmitate de cellulose a été proposé en corrélant les caractérisations obtenues par diffraction des rayons X et par DSC.

A la suite des observations, il est bien évident que la nature du substrat, sa surface accessible ainsi que leur mode de préparation, particulièrement le séchage, présentent une influence considérable sur la réactivité de la cellulose vis-à-vis de la réaction d'estérification. Cette réaction, qui procède de la surface vers le coeur du substrat permet d'obtenir des modifications morphologiques dont on peut espérer contrôler l'ampleur.

Nos travaux gagneraient à être complétés par des études sur d'autres substrats par exemple de la *Valonia* (composite de cellulose α et β) pour estimer la réactivité des différentes phases vis-à-vis de l'estérification avec des acides gras. Il avait été montré pour l'acétylation une réaction préférentielle sur la phase α . (Sassi et Chanzy, 1995)

D'autre part, la synthèse de plus grande quantité d'esters de cellulose permettrait l'obtention d'informations plus précises (en RMN du solide par exemple). Des analyses par déconvolution permettraient alors d'appréhender les cinétiques de réaction pour les phases amorphes et cristallines.

La synthèse d'esters avec des acides de différentes longueurs de chaînes ainsi que des expériences de diffraction des rayons X en température permettraient de valider/affiner le modèle de structure proposé pour l'ester de cellulose et d'appréhender les phénomènes de phase cristal liquide observés pour ce type de substrats (Fukuda *et al.*, 1994).

Des caractérisations par microscope à force atomique pourraient également se révéler intéressantes pour compléter cette étude structurale.

Chapitre VI

Matériaux

nanocomposites à base de microfibrilles de cellulose modifiées

Alors que de nombreuses thématiques de recherches ont pour objectif la production de fibres synthétiques (PET, PE...) où les chaînes de polymère possèdent une conformation étirée, cette configuration existe naturellement dans les microfibrilles de cellulose native. Selon leur origine, ces microfibrilles ont des diamètres de 20 à 200 Å pour des longueurs pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de microns (Chanzy, 1990).

Bien que l'utilisation de fibres macroscopiques de cellulose comme charges de polymères synthétiques existe déjà industriellement, l'emploi de microfibrilles ou de microcristaux reste encore limité au laboratoire malgré le grand potentiel qu'ils peuvent présenter en terme de propriétés mécaniques.

Le processus d'estérification détaillé dans le chapitre IV a pour objectif principal d'apporter une modification des propriétés physicochimiques de substrats cellulosiques d'une façon simple. La modification des propriétés de ces substrats est nécessaire pour améliorer leur compatibilité avec des matrices thermoplastiques classiques apolaires. En effet, lors de leur incorporation dans ces matrices, on rencontre souvent des problèmes d'agrégation du renfort (Maldas et Kotka, 1993) et de manque d'adhérence entre renforts et matrice. Ces phénomènes sont à l'origine d'un affaiblissement des propriétés mécaniques. D'autre part leur grande affinité avec l'eau peut générer des problèmes de stabilité dimensionnelle (risque de délaminage) ainsi qu'une perte drastique des propriétés mécaniques.

La connaissance des aspects structuraux de l'estérification des microfibrilles que nous avons acquise dans la première partie de ce travail nous a amené à envisager une application possible dans le domaine des nanocomposites. En effet, l'estérification semble pouvoir pallier à ces problèmes par le remplacement des hydroxyles de la cellulose (responsable de son affinité avec l'eau) par des chaînes aliphatiques qui vont amener une diminution de la tension de surface. En effet, au cours de cette étude, une observation particulièrement intéressante a pu être faite dans le cas des microfibrilles : l'estérification procède à partir de la surface des microfibrilles et dans les zones amorphes en laissant un cœur cristallin pratiquement intact. En début de réaction, seuls les hydroxyles de surface sont modifiés. Il nous est donc apparu possible, en estérifiant les microfibrilles de manière ménagée de préparer des objets possédant un cœur cellulosique cristallin intact, gardant de bonnes propriétés mécaniques et une surface convertie en ester de cellulose, présentant une plus grande affinité vis-à-vis de polymères apolaires.

Les matériaux composites obtenus seront caractérisés par :

- observation au microscope optique ce qui permettra de réaliser une première observation de l'apport du traitement en terme de dispersion de la charge.

- analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous permettra d'étudier la cristallinité des matériaux composites.
- analyse mécanique dynamique afin d'obtenir des informations sur les modules élastiques, les modules visqueux et les phénomènes de relaxation de nos composites.
- essais de traction qui permettront de comparer les seuils d'élasticité, la ténacité, ainsi que le module d'Young.

VI. 1. Etude de la mise en œuvre des composites

VI. 1. 1. Caractéristiques des constituants

Pour ce travail, nous avons choisi d'estérifier des microfibrilles issues de pâte de bois en raison de leur plus grande disponibilité et de leur facteur de forme particulièrement intéressant. Ces dernières ont été modifiées avec du chlorure de palmitoyl suivant la réaction chimique décrite en figure VI-1 (cf chapitre 4).

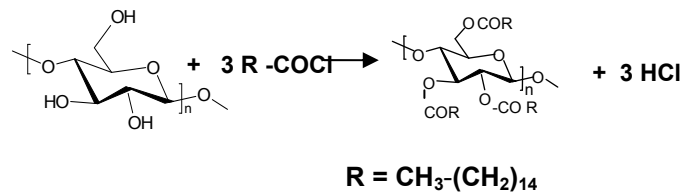


Figure VI-1. Réaction d'estérification de la cellulose avec le chlorure de palmitoyl

Les microfibrilles ont été estérifiées selon trois couples temps/températures de réactions différents ce qui a permis d'obtenir des substrats présentant trois degrés de substitution différents. Des travaux sur l'oxydation de microfibrilles issues de pulpe de betterave ont montré que l'oxydation de la totalité des hydroxyles C6 de leurs surfaces représentait un degré d'oxydation de 0,23 (Montanari et al., 2005). Nous avons donc testé des microfibrilles présentant des DS de cet ordre de grandeur afin d'avoir qualitativement une monocouche d'esters de cellulose uniquement en surface.

Le pourcentage en masse de produit greffé sur les microfibrilles calculé à partir du DS déterminé par RMN du solide est donné dans le tableau VI-1 pour les trois niveaux d'estérification. Il nous semble en effet plus judicieux pour ce chapitre consacré aux matériaux composites de parler en terme de masse plutôt qu'en DS.

Tableau VI-1 : Taux de greffage des microfibrilles estérifiées utilisées pour la réalisation de matériaux composites et pourcentages correspondants (p/p) calculés suivant la formule définie en partie expérimentale (II.3.3.)

DS (RMN du solide)	Pourcentage en masse de greffons dans le substrat final
0,09	11%
0,15	18%
0,42	39%

Le polyéthylène basse densité a été choisi comme matrice principalement pour deux raisons :

- ✓ C'est un polymère de grande diffusion qui possède un module d'Young relativement faible, donc pour lequel il serait intéressant d'incorporer un renfort.
- ✓ Sa similitude chimique avec les chaînes aliphatiques greffées laisse espérer une amélioration de la compatibilité entre les deux phases du composite. Lai et *al.* (2003) ont comparé différentes résines maléisées pour améliorer la compatibilité de composites PE/farine de bois. Alors que l'ajout de PE maléisé améliore la compatibilité à l'interface, l'utilisation du MAPP ne s'accompagne pas d'une amélioration des propriétés mécaniques. Les auteurs justifient ces résultats par la différence de structure chimique entre le PE et le PP qui ne permet pas une bonne adhérence à l'interface.

Pour bien comprendre cette étude, il convient de faire la distinction entre taux de cellulose et taux de greffons.

- le taux de cellulose est la proportion en masse de cellulose introduite dans le matériau qui sera ici de 6, 12 ou 18% en poids.
- la fraction de greffons correspond au pourcentage en masse de matière greffée sur les microfibrilles estérifiées et augmente logiquement avec le taux de greffage.

Ainsi le tableau VI-2 présente les taux en masse des différents composants présents dans les échantillons testés.

Tableau VI-2 : Taux en masse des différents composants dans les matériaux composites mis en œuvre et testés.

Aucun traitement			Taux de greffons 11%			Taux de greffons 18%			Taux de greffons 39%		
% PE	% cellulose	% greffons	% PE	% cellulose	% greffons	% PE	% cellulose	% greffons	% PE	% cellulose	% greffons
94,0	6,0	0,0	93,3	6,0	0,7	92,7	6,0	1,3	90,3	6,0	3,7
88,0	12,0	0,0	86,5	12,0	1,5	85,4	12,0	2,6	80,6	12,0	7,4
82,0	18,0	0,0	79,8	18,0	2,2	78,0	18,0	4,0	70,9	18,0	11,1

Ces différentes morphologies permettront de mettre en évidence les influences du taux de cellulose et du taux de greffon (pour un même taux de cellulose).

VI. 1. 2. Mise en œuvre des composites

Comme la cellulose est un matériau très hydrophile, les substrats ont été étuvés 12h à 60°C avant la mise en œuvre. Ce pré-traitement permet tout d'abord d'assurer une teneur en eau dans les substrats relativement constante entre les différents essais (la teneur en eau de la cellulose variant fortement avec les conditions d'hygrométrie). D'autre part, la présence d'eau dans les fibres peut engendrer des problèmes de ségrégation à l'interface des composites et une évaporation de l'eau pendant la mise en œuvre pourrait générer des bulles d'air.

Trois étapes interviennent dans la mise en œuvre des échantillons :

- ✓ le passage dans un malaxeur pour disperser les renforts dans la matrice
- ✓ la mise en forme dans un moule de type « plaque » placé entre les plateaux d'une presse chauffante.
- ✓ le refroidissement

Le temps de mélange a été fixé à 20 minutes : les 5 premières minutes permettent la fusion du PE puis on ajoute les renforts et le mélange est poursuivi pendant 15 minutes. Ce temps n'a pas été optimisé mais de simples observations visuelles du compound en cours de mélange nous ont permis de conclure qu'une augmentation de ce temps ne permettait pas une amélioration de la dispersion.

Afin que chaque échantillon connaisse une histoire thermique similaire (et qu'il possède donc des morphologies similaires), les conditions de préparation des échantillons de PE sans renfort seront identiques à celles des échantillons chargés soit 20 minutes de mélange.

L'étude des températures de mise en œuvre a été réalisée sur le PE sans renfort. Des premières expériences de mise en œuvre réalisées à 140°C ne nous ont pas permis d'obtenir des échantillons corrects. En effet, à 140°C, on pouvait apercevoir des granulés mal fondus à certains endroits de l'échantillon en sortie de Brabender et des bulles d'air sur les plaques moulées car à cette température, le PE est encore très visqueux ce qui rend difficile l'évacuation de l'air pendant le moulage. Différentes températures ont donc été testées et la température de 180°C a été retenue car elle donnait les meilleurs résultats en termes d'aspect.

Pour les premiers essais réalisés, les échantillons étaient laissés dans le moule pour le refroidissement. Dans ces conditions, le retour à la température ambiante prend environ 1h. Compte tenu de ces très lentes cinétiques de refroidissement, le polymère présentait un taux de cristallinité extrêmement élevé. La faible épaisseur de nos échantillons combinée à ce taux élevé de cristallinité entraînait une certaine fragilité des matériaux. De nombreuses amorces de rupture sont ainsi apparues lors de la découpe pour réaliser les éprouvettes.

Le refroidissement des échantillons à l'air libre a également été testé. Des problèmes de reproductibilité ont été observés car d'une part, il était extrêmement difficile de sortir l'échantillon chaud du moule sans le déformer et d'autre part, le refroidissement à l'air libre est fortement influencé par la température extérieure et les mouvements d'air dans l'environnement de l'échantillon. Pour ces raisons, les échantillons ont été refroidis par immersion dans l'azote liquide ce qui a permis d'avoir des échantillons ductiles avec une bonne reproductibilité. La reproductibilité en terme de vitesse de refroidissement est importante car elle conditionne fortement le taux de cristallinité et donc les propriétés mécaniques du matériau composite.

VI. 1. 3. La dispersion

C'est l'étape clef de l'élaboration puisqu'elle a pour but de proscrire tout agrégat de la microstructure du composite, ces agrégats étant néfastes pour les propriétés finales du composite (voir chapitre I). L'acide stéarique a déjà été utilisé avec succès pour améliorer les propriétés de dispersion de fibres végétales dans des matrices apolaires (Raj *et al.*, 1989). Nous espérons donc que le greffage d'un chlorure de palmitoyle à la surface des microfibrilles parvienne aux mêmes résultats. Des observations réalisées au microscope optique en transmission ont permis de caractériser cette dispersion sur des films composites de différentes compositions. (Figure VI-2).

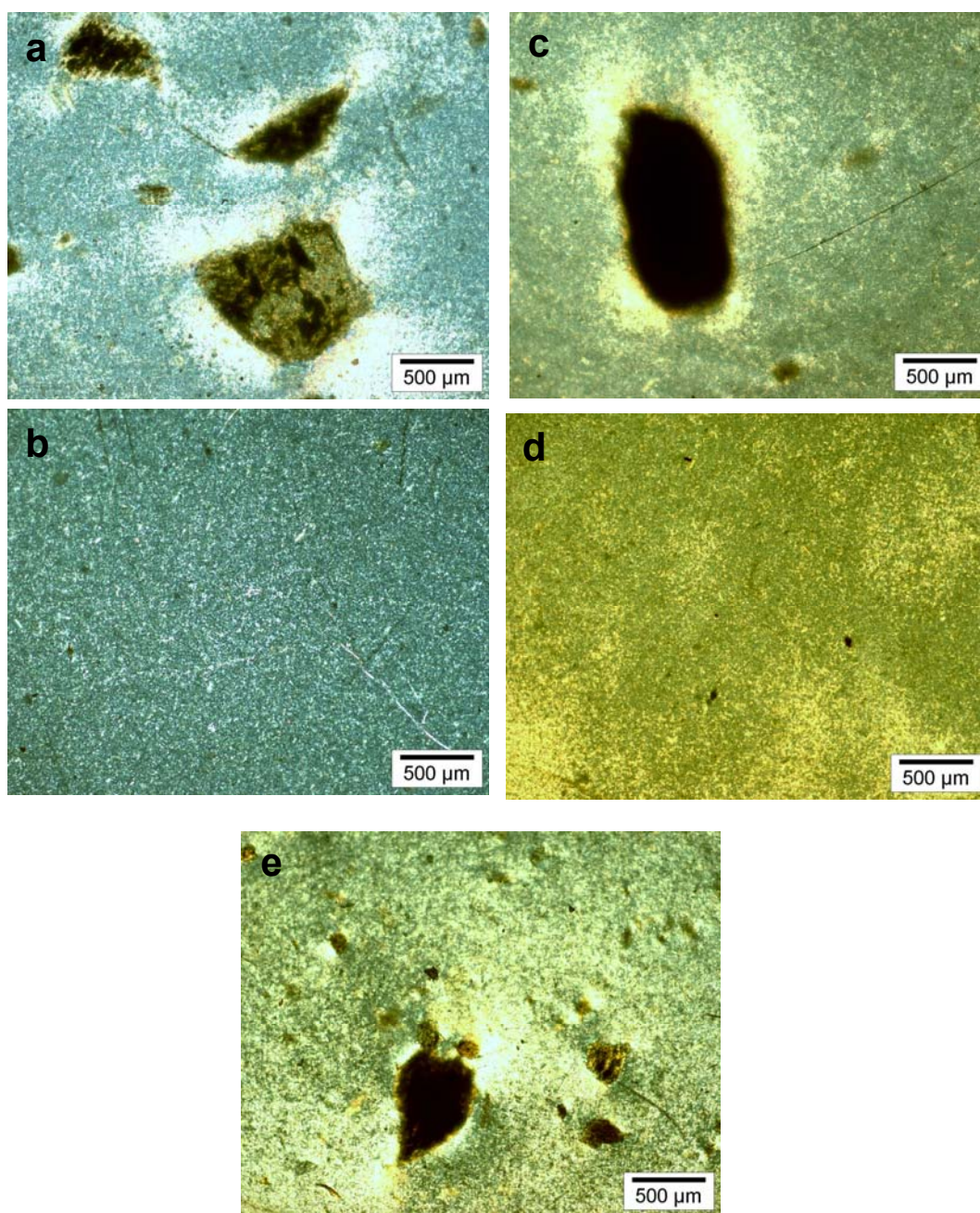


Figure VI-2 Clichés de microscopie optique en transmission pour des matrices de PE renforcées par 6% de cellulose et 0% de greffon (cliché a), 6% de cellulose et 18% de greffon (cliché b), 12% de cellulose et 0% de greffon (cliché c), 12% de cellulose et 18% de greffon (cliché d), 12% de cellulose et 11% de greffon (cliché e).

La figure VI-2 montre une nette différence d'apparence entre les matériaux à base de microfibrilles estérifiées à hauteur de 18% de greffons (clichés b et d) et ceux à base de microfibrilles non traitées (clichés a et c) ou possédant seulement 11% de greffons (cliché e). Alors que les derniers présentent de forts agglomérats de l'ordre du millimètre, la dispersion

des microfibrilles estérifiées à 18% semble homogène dans le matériau (à l'échelle du microscope optique).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer que le greffage de longues chaînes aliphatiques à la surface des microfibrilles permette une amélioration de la dispersion :

- Le greffage des chaînes aliphatiques s'accompagne d'une disparition de fonctions hydroxyles et donc une diminution des sites capables de créer des liaisons hydrogènes. Or ces dernières sont bien connues pour favoriser les agrégats renfort/renfort.
- Les longues chaînes aliphatiques présentent une structure chimique proche de celle du polyéthylène : on peut donc s'attendre à obtenir une affinité matrice/renfort plus grande favorisant ainsi la dispersion.
- Finalement, on peut supposer que l'encombrement stérique et le désordre générés par le greffage de relativement gros substituants favorisent une meilleure dissociation des microfibrilles de cellulose.

L'estérification à une teneur de 11% de greffons (cliché e) montre une diminution de la taille des agrégats avec le traitement par rapport aux composites réalisés avec des microfibrilles non traitées (cliché b). Ce taux de greffons n'est cependant pas suffisant pour assurer une dispersion correcte des microfibrilles. Il existe donc un taux de greffage minimum à partir duquel la dispersion est significativement meilleure et ce taux de greffons est compris entre 11 et 18%, soit des DS de 0,09 et 0,15 respectivement. Il n'est donc *a priori* pas nécessaire de substituer l'intégralité des hydroxyles de surface (DS aux alentours de 0,26).

Il est intéressant de noter que l'efficacité du traitement sur la dispersion s'observe lors de la mise en œuvre. Alors que des agrégats sont observables à l'œil nu dans le cas des microfibrilles non traitées même pour des temps de malaxage très élevés, les microfibrilles fortement estérifiées semblent se disperser de façon pratiquement instantanée.

VI. 2. Les propriétés des composites

VI. 2. 1. Les propriétés thermiques

Après des caractérisations microscopiques de la dispersion, nous allons à présent étudier le comportement des différents composites lors d'un cycle thermique en DSC. Dans le cas des polymères semi-cristallins comme le PE, cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes de cristallisation (pic exothermique) et de fusion (pic endothermique) de la phase cristalline. Une variation des températures de fusion ou de cristallisation peut indiquer un changement de morphologie du polymère et éventuellement amener des informations quant à la compatibilité entre fibres et renforts. Le taux de cristallinité peut également être amené à évoluer avec la présence de charges. Dans la mesure où ce taux peut avoir une influence notable sur les propriétés thermomécaniques des matériaux, il est important d'évaluer sa variation au préalable des tests mécaniques.

Le cycle de température de l'essai (cf II.2.11.1) comprend une première montée en température suivie d'un refroidissement puis d'une deuxième montée en température. La première montée est représentative du matériau qui a été testé mécaniquement. La deuxième montée en température présente l'avantage de pouvoir s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon.

Les valeurs mesurées dans le cadre de ce travail sont :

- la température de cristallisation anisotherme notée T_c , déterminée au onset et au sommet du pic exothermique.
- la température de fusion, notée T_f , déterminée au onset et au sommet du pic endothermique.
- le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité en masse est déterminé par la relation :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty}$$

ΔH_m est l'enthalpie de fusion de l'échantillon composite déterminée par intégration du pic de fusion lors de la première ou de la deuxième montée en température.

ΔH_∞ est l'enthalpie de fusion d'un échantillon de PE 100% cristallin. Les valeurs pour le PE rapportées dans la littérature sont diverses : 293 J/g (Czornyj, 1977), 288 J/g (Brandrup, 1989), 280 J/g (Mark, 1999). Nous prendrons ici arbitrairement une valeur de 280 J/g.

Récemment, des études combinées de DSC et de diffraction des RX ont montré la fiabilité de la détermination du taux de cristallinité pour un PE (quelle que soit sa densité) par cette équation. (Mirabella et Bafna, 2002).

VI. 2. 1. 1. Cristallinité des matériaux composites.

Pour le calcul de la cristallinité, la teneur effective en polyéthylène de chaque échantillon est prise en compte. Le taux de cristallinité avec l'enthalpie de fusion mesurée en première montée de température a été calculé afin de connaître la cristallinité des échantillons après la mise en œuvre (figure VI-3).

Les tableaux de calculs correspondants sont disponibles dans l'annexe VII.

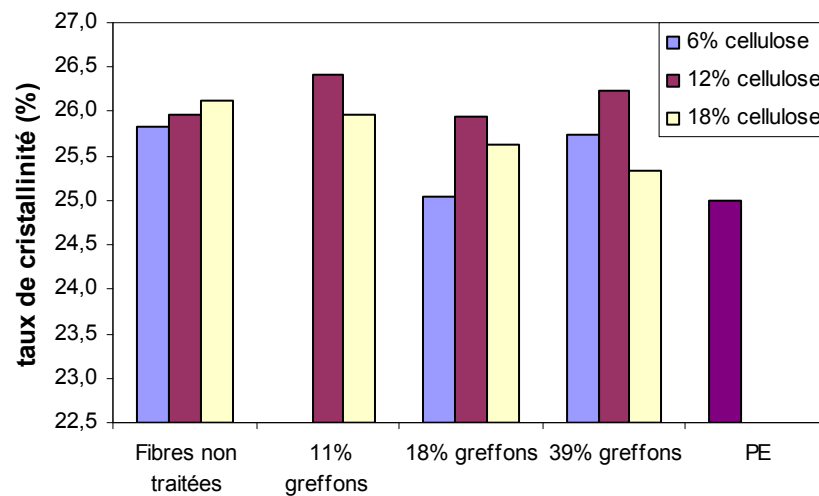


Figure VI-3 : Taux de cristallinité des différents composites mesurés lors de la première montée en température.

Ces résultats montrent que le taux de cristallinité des échantillons étudiés varie entre 25 et 26,4 % lors de la première montée en température. Cet écart est relativement faible ce qui nous permet de s'affranchir du facteur « cristallinité » dans l'interprétation des résultats à venir, sur les propriétés thermomécaniques des échantillons.

VI. 2. 1. 2. Effet du taux de renforts et greffons sur la cristallisation

La figure VI-4 présente l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la quantité de cellulose et de greffons sur les microfibrilles, mesuré lors de la deuxième montée en température. Contrairement à la mesure de la cristallinité lors de la première montée en température qui nous permet d'évaluer le taux de cristallinité des échantillons après la mise en œuvre, la mesure lors de la deuxième montée en température permet de s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon (refroidissement) ce qui permet d'appréhender l'effet du taux de renfort et du taux de greffons sur la cristallinité de l'échantillon.

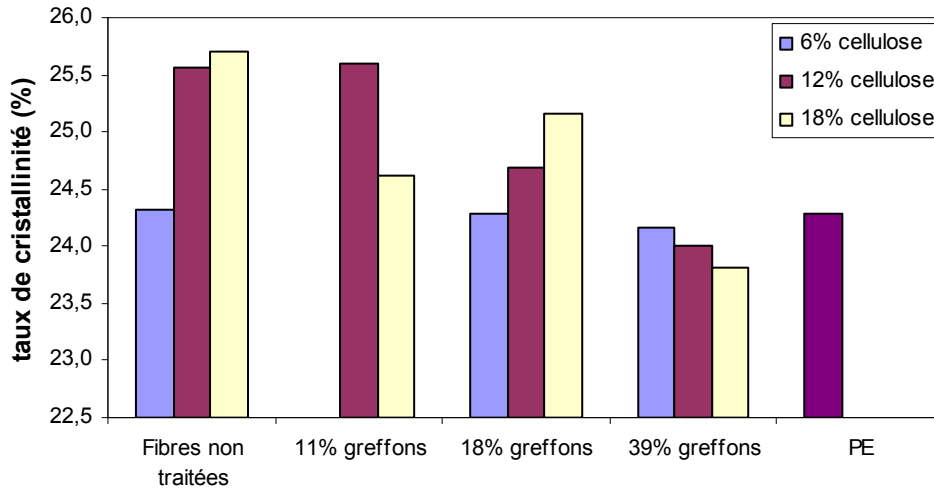


Figure VI-4 : Taux de cristallinité des différents composites mesurés lors de la deuxième montée en température.

Les résultats de la figure VI-4 montrent que le taux de cristallinité des échantillons étudiés varie peu avec la teneur en cellulose ainsi que le taux de greffage sur les fibres. Les taux de cristallinité sont légèrement plus faibles que lors de la première montée en température et s'échelonnent de 24% à 26%.

Les microfibrilles non traitées semblent favoriser la cristallisation. L'introduction de ces dernières dans le polymère peut générer au niveau de l'interface des sites sur lesquels vont pouvoir s'initier la cristallisation : ce phénomène de nucléation hétérogène est thermodynamiquement plus facile que la nucléation homogène ce qui explique le taux de cristallinité plus élevé. Cet effet s'estompe avec l'introduction de greffons.

Pour compléter l'analyse, les températures de cristallisation pour chacun des composites réalisés ont été mesurées à partir des courbes DSC. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Evolution de la température de cristallisation pour des composites présentant différentes teneurs en cellulose et en greffons.

Tc onset	NT	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	111,0		109,8	109,8	110,0
12% cellulose	112,1	110,5	110,9	109,8	
18% cellulose	112,2	115,7	113,0	109,8	

Le tableau VI-3 montre d'une part que les composites à base de microfibrilles pas ou peu estérifiées présentent des températures de cristallisation plus élevées que la matrice et d'autre part que ces températures augmentent avec le pourcentage de cellulose. Ceci confirme l'effet nucléant des microfibrilles particulièrement visible quand celles-ci sont non ou

peu traitées ce qui est cohérent avec les taux de cristallinité mesurées pour ces composites. A contrario, les composites à base de microfibrilles fortement estérifiées ont des températures de cristallisation pratiquement identiques à celle du PE. Nous avons également observé que ces composites avaient des taux de cristallinité proche de celui de la matrice. Le traitement des microfibrilles bloque donc leur effet nucléant sur le PE.

La figure VI-5 présente les courbes de DSC de la première montée en température du PE seul et des composites à différentes teneurs en cellulose et en greffons.

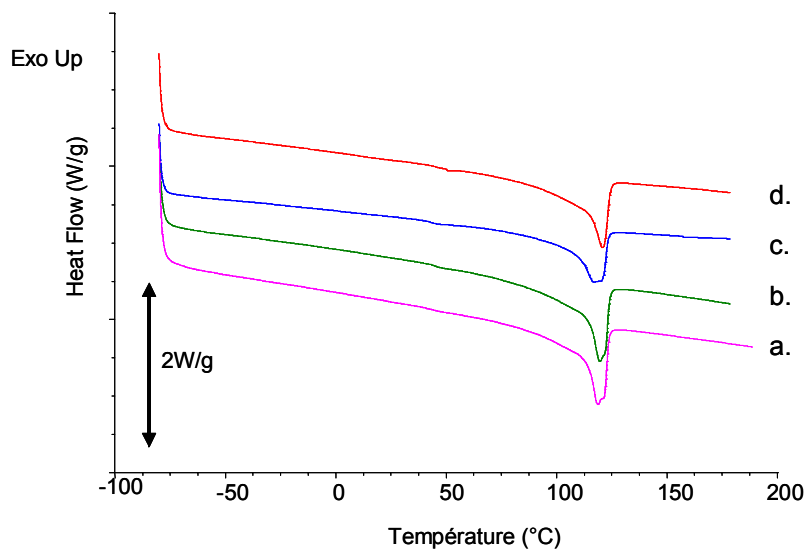


Figure VI-5 : Courbes DSC obtenues pour la première chauffe pour du PE seul (a), d'un composite chargé à 12 % de cellulose-taux de greffons de 39% (b), d'un composite chargé à 18% de cellulose-taux de greffons de 18% (c) et d'un composite chargé à 6% de microfibrilles de cellulose non traitées

La figure VI-5 montre une variation de la forme des pics de fusion. Alors que le PE seul et la majorité des composites réalisés présentent un pic avec une double composante, celui du composite renforcé à 39% de greffons et 12% de cellulose est relativement fin. Un pic avec des multiples composantes est généralement attribué à l'existence d'une structure multiphasique ou à des procédés de recristallisation ou de réorganisation qui aurait lieu pendant la chauffe (Karger-Kocsis, 1995). Il est possible que dans le cas des microfibrilles fortement estérifiées la mobilité dans le matériau soit suffisante pour que cette réorganisation se fasse à température ambiante et ne soit ainsi pas visible lors de la première montée en température en DSC.

L'étude des températures de fusion n'a pas révélé de différences significatives entre les différents composites : elles sont toutes comprises entre 117,4 et 118,2°C. La légère augmentation des températures de fusion par rapport au PE d'origine peut être interprétée comme une différence de capacité calorifique entre les échantillons composés uniquement

de PE et ceux composés de PE chargé (Quilin et *al.*, 1993). Il est donc difficile d'obtenir plus d'informations à partir des températures de fusion.

VI. 2. 2. Les propriétés mécaniques

VI. 2. 2. 1. Les caractérisations par analyse mécanique dynamique

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. Ce comportement peut être étudié par analyse mécanique dynamique et va nous donner des informations sur l'effet de renfort (ou augmentation de la rigidité, module E') ainsi que sur les phénomènes de relaxation (E'' , $\tan \delta$)

VI. 2. 2. 1. 1. Effet du taux de greffons des microfibrilles et du taux de cellulose sur les composites

Des analyses en spectrométrie mécanique dynamique ont été effectuées sur les composites afin d'étudier leurs comportements lors de sollicitations dans le domaine linéaire.

Effet de la teneur en cellulose

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence du taux de cellulose (6, 12 et 18%) sur le module d'Young et du taux de greffons (11%, 18% et 39% de greffon).

Les tracés du logarithme des modules de conservation, E' , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz sont présentés sur les figures VI-6, VI-7, respectivement pour des taux de greffon dans le matériau composite de 0 et 39% et pour des taux de cellulose de 6, 12 et 18%.

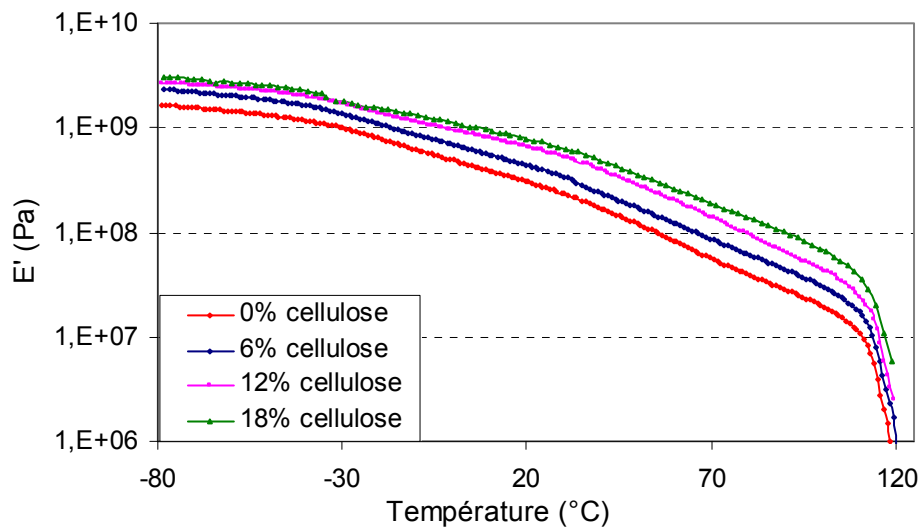


Figure VI-6 : Evolution du module E' pour du PEbd et des composites PE renforcés avec des microfibrilles non traitées

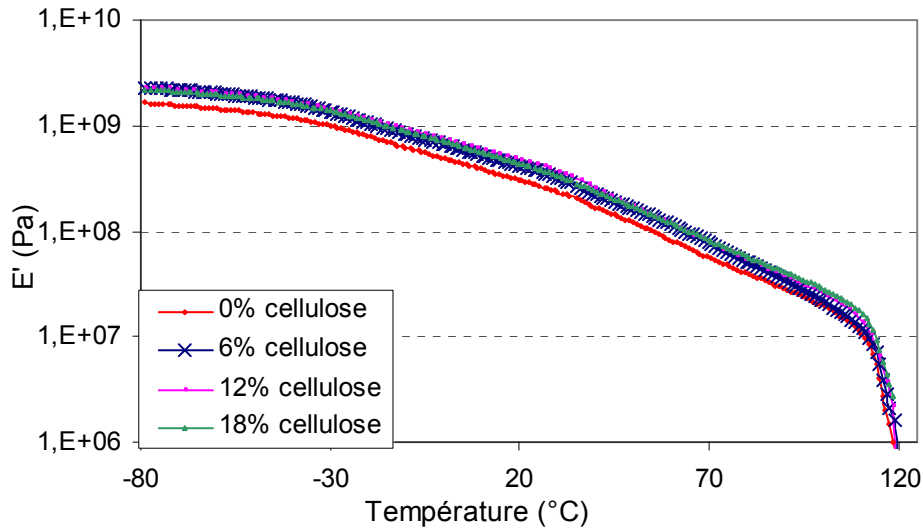


Figure VI-7 : Evolution du module E' pour du PEbd et des composites PE renforcés avec des microfibrilles estérifiées avec un pourcentage de masse de greffon de 39%

L'évolution du module de conservation E' en fonction de la température du polyéthylène non chargé est typique de celle des polymères thermoplastiques semi cristallins. Cependant, le début de la relaxation principale du polyéthylène (β) étant inférieure à la gamme de température testée pour ces essais (l'appareil DMA utilisé pour ces tests ne permet pas de travailler à des températures inférieures à -80°C), nous ne pouvons donc pas observer intégralement le plateau obtenu classiquement à l'état vitreux. On observe ainsi une lente décroissance de E' suivi d'un effondrement observé autour de 120°C . Les régions cristallines dans le PE non chargé que l'on peut considérer comme des nœuds physiques, permettent aux matériaux de conserver un module significatif après la relaxation de la phase amorphe. Au dessus de 120°C , le module chute de façon irrémédiable à cause de la fonte de ces zones cristallines.

L'étude des modules élastiques des figures VI-6 et VI-7 met en évidence le comportement classique d'un polymère souple auquel des particules rigides sont incorporées. Cet effet est naturellement d'autant plus important que le taux de renfort dans l'échantillon est élevé. Nous avons constaté cette évolution pour tous les taux de greffons étudiés. Cependant, le renforcement amené par les microfibrilles est d'autant plus appréciable que la teneur en greffons est faible et que la température de sollicitation est élevée. En effet, pour les microfibrilles non traitées, les courbes correspondant aux trois taux de charge sont bien distinctes sur toute la gamme de température étudiée (figure VI-6) alors que pour les microfibrilles greffées à hauteur de 39%, elles tendent à se confondre (figure VI-7). Ce phénomène suggère un effet de plastification amené par les greffons.

Effet de la teneur en greffons

Pour illustrer cet effet, nous avons représenté sur les figures VI-8 et VI-9 l'évolution du module pour différents taux de greffons et à taux de cellulose constant de 12% et 18%.

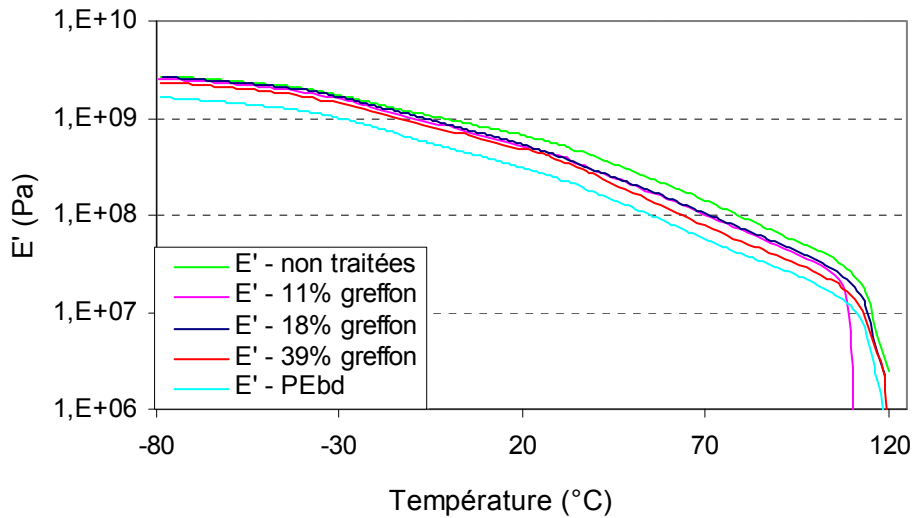


Figure VI-8 : Evolution du module E' pour du PEbd et des composites PE renforcés avec 12% de microfibrilles de cellulose, non traitées et avec un pourcentage en masse de greffon de 0, 11, 18 et 39%.

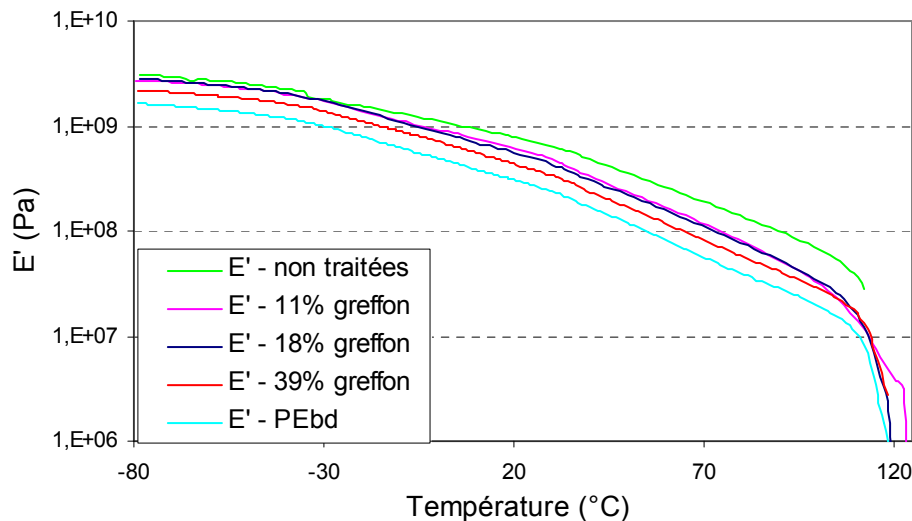


Figure VI-9 : Evolution du module E' pour du PEbd et des composites PE renforcés avec 18% de microfibrilles de cellulose, non traitées, ou estérifiées avec un pourcentage en masse de greffon de 0, 11, 18 et 39%.

Il est particulièrement net que plus l'échantillon contient de greffons, plus l'effet de renfort de la cellulose est diminué. Rappelons ici que les pourcentages de renfort ont été calculés à partir de la quantité de cellulose non modifiée, le pourcentage de greffons venant s'ajouter à celui de la cellulose. Ces greffons jouent donc un rôle plastifiant au sein de la matrice. La baisse de rigidité observée à plus hautes températures peut également provenir de la fusion des greffons.

Synthèse des effets de renfort

La figure VI-10 représente l'évolution des modules d'Young en fonction du taux de greffons pour deux températures et deux teneurs en cellulose.

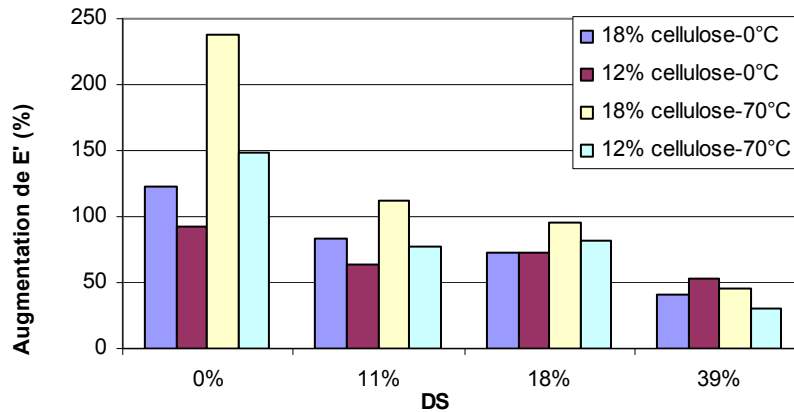


Figure VI-10 : Effet de la teneur en greffon sur l'augmentation du module élastique par rapport au module élastique du PE seul.

Comme il était déjà apparent pour les courbes d'évolution du module, l'estérification de surface de la cellulose tend à diminuer l'amplitude du renfort (qui présente cependant des valeurs minimales de plus de 30% d'augmentation). Cependant, il ne ressort pas de linéarité apparente quant à l'effet de plastification du greffon. L'effet du renfort est également moins notable à températures plus élevées.

VI. 2. 2. 1. 2. Analyse du comportement en relaxation

L'étude en DMA permet également d'observer les phénomènes de relaxation des matériaux à partir des point d'inflexion les plus visibles, soit à partir de la courbe du module visqueux (E''), soit à partir de celle de $\tan \delta$ (E''/E'). Les processus de relaxation du polyéthylène impliquent plusieurs types de mouvements moléculaires (cf paragraphe I.3.2.3.). Nous nous intéresserons ici uniquement à la relaxation α et à la relaxation située vers -30°C qui est spécifique au PE ramifié .

Les figures VI-11 VI-12 représentent les courbes E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température pour différents taux de greffons en considérant un taux de cellulose de 18% (figure VI-11) et pour différents taux de cellulose en considérant un taux de greffons de 18% (figure VI-12).

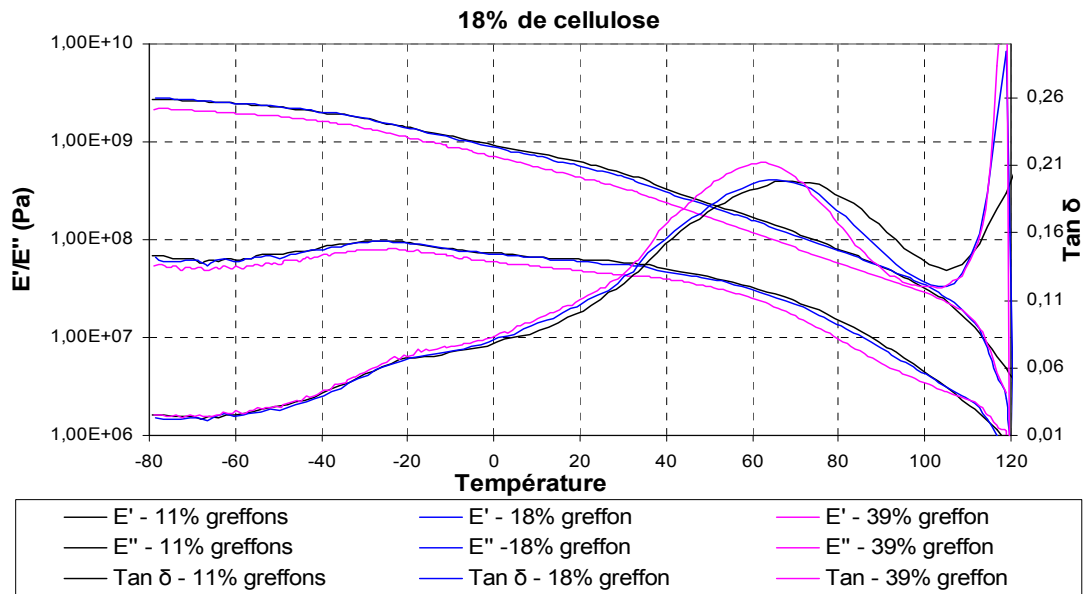


Figure VI-11 : Evolution des modules E' et E'' et de $\tan \delta$ pour des composites PE renforcés avec 18% de microfibrilles de cellulose et estérifiées avec un pourcentage en masse de greffon de 11%, 18% et 39%.

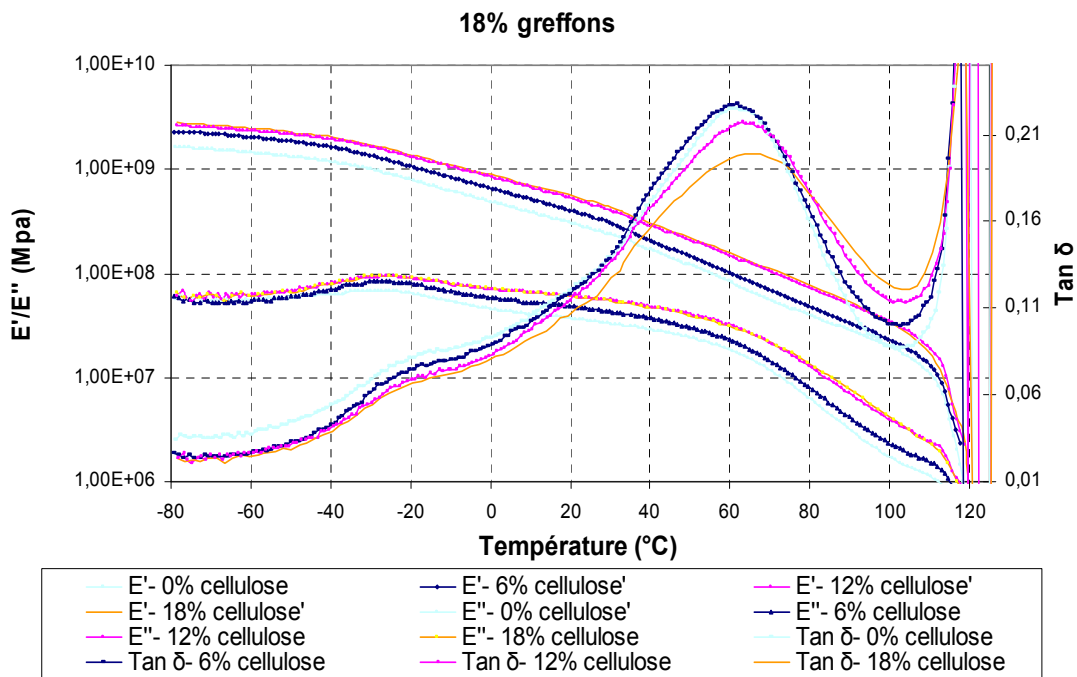


Figure VI-12: Evolution des modules E' et E'' et de $\tan \delta$ pour des composites PE renforcés avec des microfibrilles estérifiées avec un pourcentage en masse de greffon de 18%

Deux relaxations apparaissent sur les courbes de E'' et de $\tan \delta$:

- Une première transition dont la température varie entre -20 et -17°C suivant les composites considérés qui correspond à une relaxation liée

aux ramifications de ce polyéthylène. Cette relaxation se visualise plus facilement sur la courbe de E'' .

- Une seconde, qui se manifeste sous la forme d'un pic de la courbe de $\tan \delta$ situé entre 65 et 76°C qui correspond à la relaxation α . Cette relaxation correspond à des réarrangements associés à la phase cristalline.

Une diminution de la température relative à la relaxation α est observée avec l'augmentation de la quantité de greffons (figure V-11). La température de relaxation la plus élevée étant pour le composite à base de microfibrilles non traitées (non représenté). Une baisse des températures de relaxation peut être due à une augmentation de la mobilité dans l'échantillon ce qui semble cohérent avec une augmentation de la quantité de greffons. On note une augmentation de l'intensité du pic de $\tan \delta$ correspondant à cette relaxation particulièrement pour 39% de greffons (figure VI-11).

Des comportements strictement identiques sont observés pour la relaxation située à -20°C, relaxation associée aux chaînes latérales du polymère. Cependant, cette relaxation étant de plus faible intensité, l'évolution des phénomènes est moins facilement perceptible.

La figure V-12 montre une augmentation de ces deux températures de relaxation avec l'augmentation du taux de cellulose. Une baisse de l'intensité de ces relaxations accompagne également l'augmentation du taux de cellulose. Comme précédemment, l'effet est plus facilement discernable sur la relaxation α comparée à celle ayant lieu à température plus faible. L'incorporation des microfibrilles engendre donc une diminution de la mobilité dans l'échantillon d'autant plus importante que la quantité de cellulose dans le composite est élevée. On peut supposer que les possibilités de mouvement des chaînes de PE sont restreintes à proximité de la surface des microfibrilles. Cet effet est plus important pour les microfibrilles non traitées (ou présentant un taux de greffage faible) alors que la mobilité amenée par les greffons dans le cas des composites réalisés avec les microfibrilles les plus estérifiées masque pratiquement ce phénomène.

Deux effets opposés sont donc observés pour la relaxation de ces composites:

- une diminution de la mobilité avec l'incorporation de cellulose
- et une augmentation de la mobilité avec le taux de greffons qui semble jouer le rôle d'un plastifiant.

VI. 2. 2. 2. Comportement aux grandes déformations

Afin de compléter cette étude, les propriétés mécaniques aux grandes déformations des matériaux composites PE/ microfibrilles ont été étudiées à température ambiante. Ces essais de traction ont permis la détermination du module élastique, du seuil d'écoulement élastique ainsi que de la contrainte et de l'allongement à la rupture.

Ces analyses vont permettre d'évaluer la ténacité des matériaux composites (leur résistance aux chocs). Cette propriété dépend principalement de la qualité de dispersion. C'est cette propriété qui est le plus souvent affectée par l'incorporation de charges (cf chapitre I). La présence d'agrégats beaucoup plus rigides que la matrice dans laquelle ils sont inclus est à l'origine de concentrations de contraintes pouvant provoquer une rupture prématurée du matériau. Ils confèrent un caractère très fragile aux composites.

VI. 2. 2. 2. 1. Observation des éprouvettes après traction

Une simple observation visuelle des éprouvettes correspondant aux différents composites après traction permet d'estimer la fragilité du matériau. La figure VI-13 regroupe les photos d'éprouvettes après essais de traction pour les différents composites étudiés.

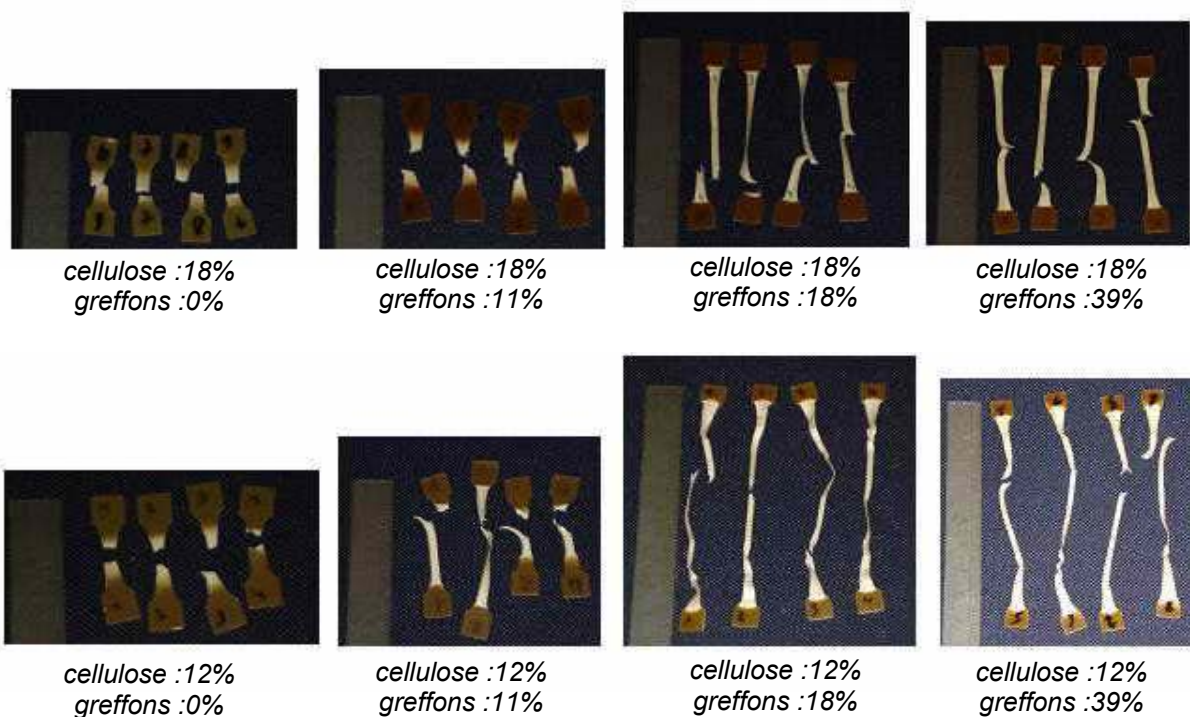


Figure VI-13 : Photos des éprouvettes après traction pour des composites présentant différents taux de cellulose et de greffons.

La figure VI-13 montre l'existence d'une différence fondamentale en terme de ténacité entre les différents composites. Pour un taux de cellulose équivalent, l'allongement à la rupture des éprouvettes augmente considérablement avec la quantité de greffon.

L'estérification de la cellulose permet une très bonne dispersion des charges, le matériau est alors relativement homogène avec très peu d'agrégats ce qui permet d'atteindre des allongements à la rupture importants. Au contraire, les microfibrilles pas (ou peu estérifiées) forment des agrégats rigides qui vont être le lieu de concentrations de contraintes et d'initiation de fissures qui vont provoquer la rupture prématurée du matériau. La présence d'agrégats pour ces composites est par ailleurs confirmée par les observations réalisées au microscope optique (figures VI-2 et VI-3). Les composites avec un traitement à 11% de greffons, qui présentaient de petits agrégats en observation au microscope, présentent un comportement fragile. La quantité de chaînes greffées n'est pas suffisante pour assurer une dispersion homogène quand le taux de cellulose dans le composite est élevé comme le montre le faible allongement des éprouvettes réalisées à partir du composite à 18% de cellulose et 11% de greffons.

VI. 2. 2. 2. Allures générales des courbes de traction

Effet de la teneur en greffons

Les courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation (valeurs nominales) sont représentées sur les figures VI-14 et VI-15 pour des composites avec respectivement 12 et 18% de cellulose.

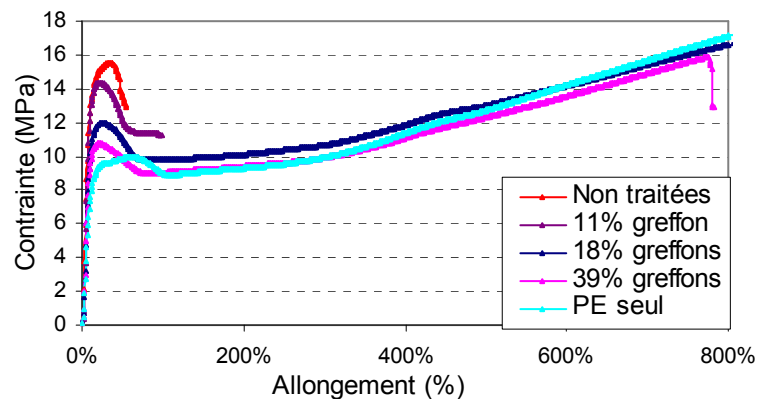


Figure VI-14 : Courbes de traction pour des composites chargés avec 12 % de cellulose non estérifiée, estérifiée avec 11%, 18 et 39% de greffons.

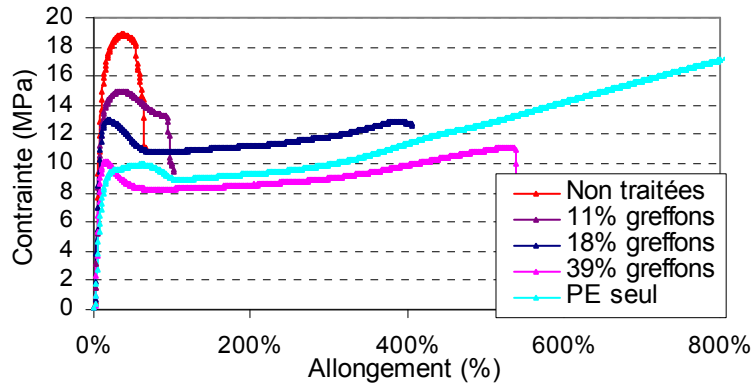


Figure VI-15 : Courbes de traction pour des composites chargés avec 18 % de cellulose non estérifiée, estérifiée avec 11%, 18 et 39% de greffons.

Les courbes générales de traction présentées dans les figures VI-15 et VI-16 montrent une augmentation de l'allongement à la rupture avec le taux de greffons particulièrement spectaculaire. Les courbes de traction pour les composites à base de microfibrilles non estérifiées ou peu estérifiées sont typiques de celles de matériaux fragiles avec une rupture qui intervient dès le début du domaine plastique pour des allongements à la rupture faibles. La capacité de dispersion amenée par les greffons permet d'obtenir des allongements à la rupture équivalents à celui du PE seul pour des teneurs en cellulose de 12% (figure VI-14). L'ampleur de cet effet est un peu moindre à 18% (figure VI-15).

Effet de la teneur en cellulose

Les courbes de traction en fonction de la teneur en cellulose sont représentées sur les figures VI-16, VI-17 et VI-18 pour des composites avec respectivement 0, 18 et 39% de greffons.

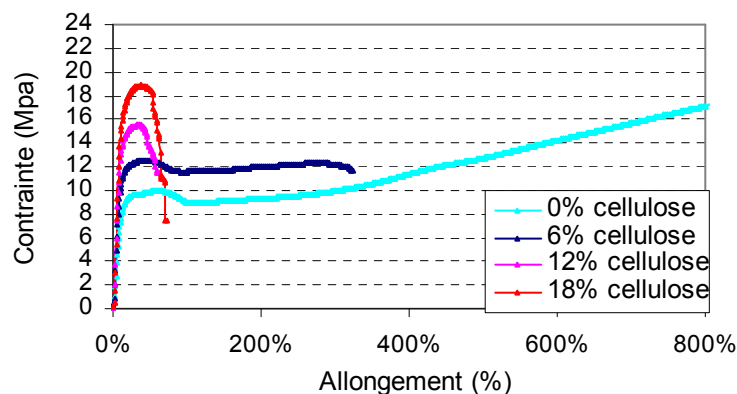


Figure VI-16 : Courbes de traction pour des composites chargés de microfibrilles non traitées avec 0, 6, 12 et 18 % de cellulose.

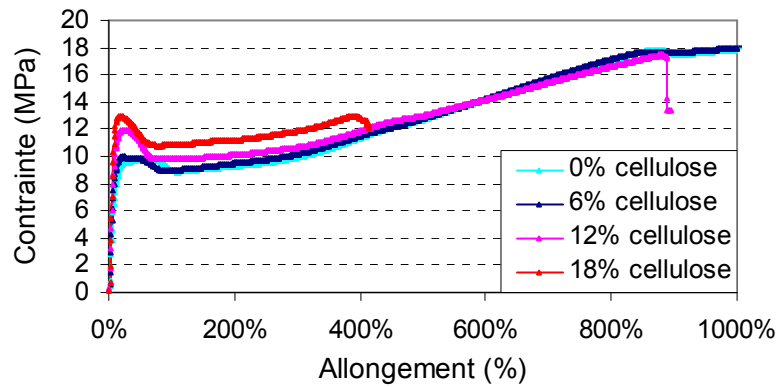


Figure VI-17 : Courbes de traction pour des composites chargés de microfibrilles estérifiées avec 18% de greffons avec 0, 6, 12 et 18 % de cellulose.

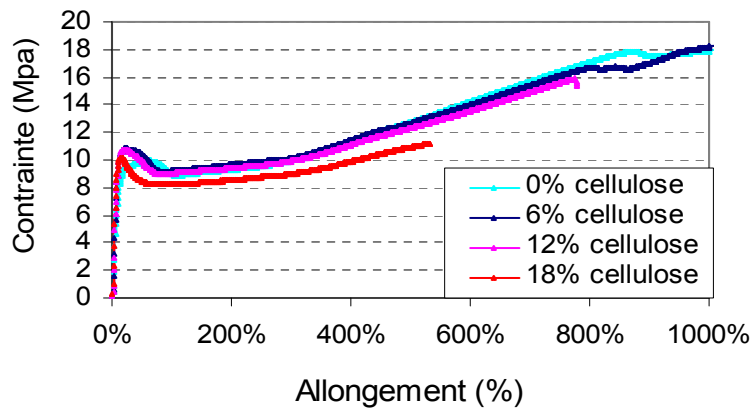


Figure VI-18 : Courbes de traction pour des composites chargés de microfibrilles estérifiées avec 39% de greffons avec 0, 6, 12 et 18 % de cellulose.

Les figures VI-16, 17 et 18 montrent que l'augmentation du taux de cellulose s'accompagne d'une augmentation du module d'Young, d'une augmentation de la contrainte à la limite élastique ainsi que d'une diminution de l'allongement à la rupture. Les microfibrilles non traitées renforcent le matériau de manière régulière avec l'augmentation du taux de cellulose, alors que pour des composites avec des taux de greffons élevés (figure VI-18), les courbes de traction pour les différents taux de cellulose sont pratiquement superposées. Ainsi pour 39% de greffon, l'effet de renfort est encore de l'ordre de 10% au niveau de la limite élastique, mais il tend à être négligeable une fois dans le domaine plastique.

VI. 2. 2. 2. 3. La ténacité

Afin de quantifier ce phénomène, la ténacité des matériaux obtenus a été calculée comme l'aire sous la courbe de traction. Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour obtenir la rupture du matériau. Les résultats sont exprimés dans la figure VI-19 (l'unité n'est pas spécifiée, elle correspond à une contrainte multipliée par un allongement).

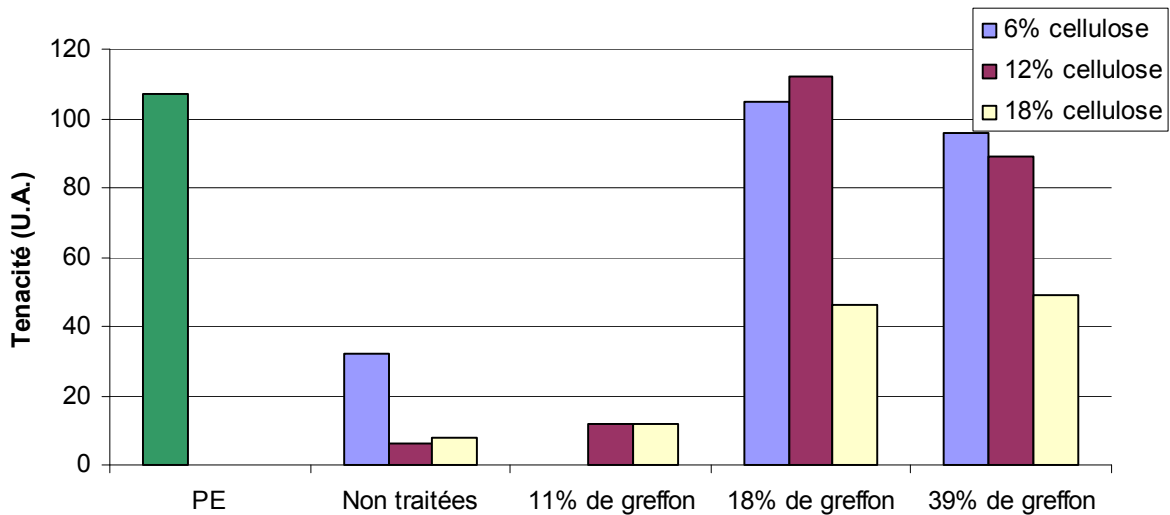


Figure VI-19 : Ténacité des échantillons composites calculée par intégration de la courbe de traction (unité arbitraire).

Cet histogramme montre bien que les échantillons traités sont systématiquement plus tenaces que ceux contenant des fibres non traitées. Le caractère très fragile des échantillons faiblement greffés est également particulièrement notable ce qui confirme que pour être efficace et permettre une bonne dispersion, le traitement doit atteindre un seuil minimum de greffage. A titre d'exemple, pour des composites renforcés avec 12% de cellulose, l'augmentation de la quantité de greffons de 11 à 18% permet une augmentation de la ténacité d'un facteur 10.

Cependant, même lorsque les échantillons sont suffisamment greffés, une quantité importante de renforts conduit malgré tout à une diminution de la ténacité due aux interactions renfort/renfort (figure VI-13).

VI. 2. 2. 2. 4. Les modules d'Young et leurs écart-types.

Pour terminer l'analyse en traction, les modules d'Young ainsi que leurs écarts types ont été déterminés par régression linéaire de la partie élastique de la courbe de traction. Ces données sont représentées sur les figures VI-20, 21, 22.

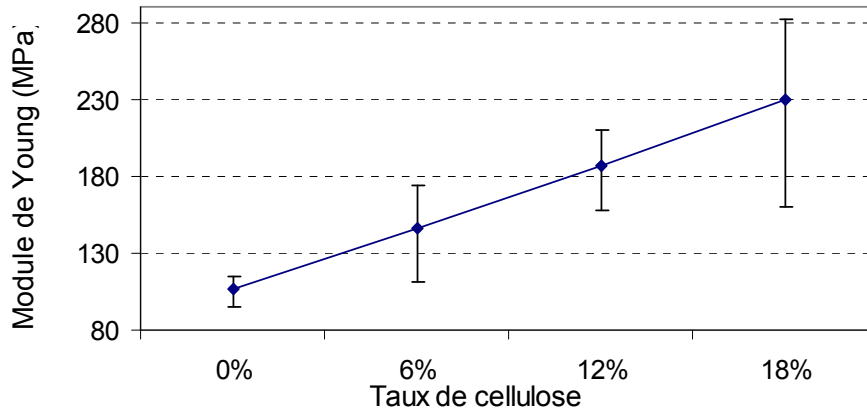


Figure VI-20 : Modules d'Young avec les incertitudes de mesures pour des composites non chargés et chargés avec 6, 12 et 18 % de cellulose non estérifiée.

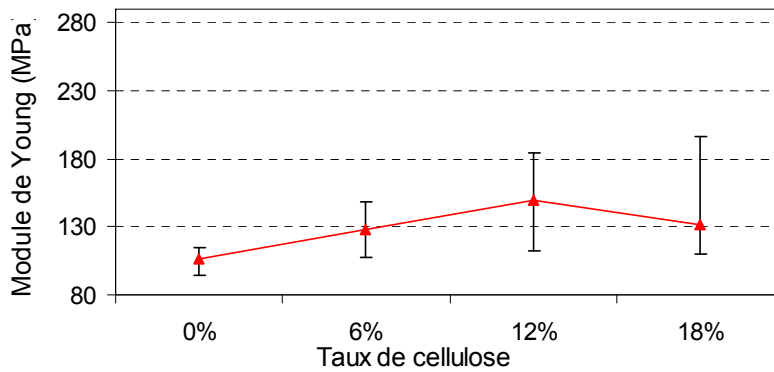


Figure VI-21 : Modules d'Young avec les incertitudes de mesures pour des composites non chargés et chargés avec 6, 12 et 18 % de cellulose estérifiée avec 18 % de greffons.

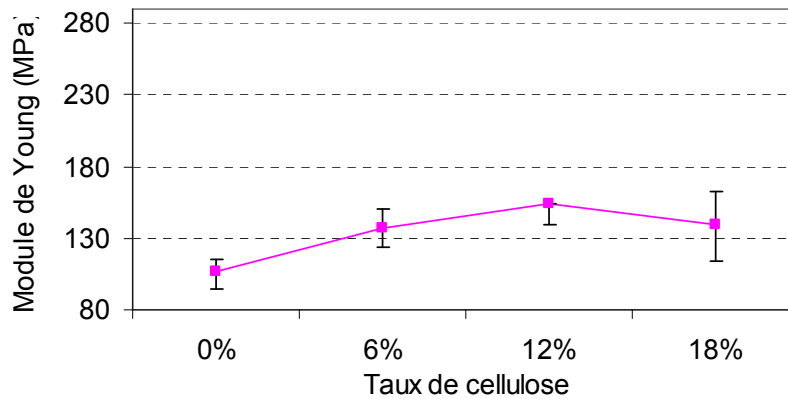


Figure VI-22 : Modules d'Young avec les incertitudes de mesures pour des composites non chargés et chargés avec 6, 12 et 18 % de cellulose estérifiée avec 39% de greffons.

La figure VI-20 montre que l'augmentation du module d'Young se fait de façon linéaire avec la teneur en cellulose pour les microfibrilles non traitées. Pour les microfibrilles traitées (figure VI-21 et VI-22), l'augmentation du module n'est pas régulière avec le taux de cellulose, en raison des effets inverses renfort/plastification provoqués par les couples microfibrilles/greffons discutés précédemment.

Sur le graphique figurent également les barres représentant les écarts-type pour chaque série de mesure, sachant que chaque point du graphe représente la moyenne des résultats sur 5 éprouvettes. Ces écarts sont très faibles pour les échantillons contenant plus de 18% de greffon (figures VI-21 et VI-22), ce qui traduit une bonne homogénéité des matériaux testés. Pour les échantillons non greffés (figure VI-20), les écarts-type sont plus importants en raison de la présence d'agglomérats de microfibrilles qui provoquent des concentrations de contraintes et donc des ruptures beaucoup plus aléatoires.

Les mêmes constatations peuvent être faites sur l'évolution du seuil d'écoulement élastique avec la teneur en cellulose et en greffons.

VI. 3. Conclusion

L'ensemble des caractérisations sur les composites réalisés à partir de microfibrilles estérifiées donnent des résultats cohérents qui permettent d'établir des conclusions claires quant à l'intérêt de l'estérification des microfibrilles pour les applications nanocomposites. En premier lieu, l'estérification des microfibrilles de cellulose apporte une amélioration significative de la qualité de la dispersion. L'homogénéité du matériau se traduit par des ténacités élevées et de faibles valeurs d'écart-type sur les propriétés mécaniques mesurées. L'absence d'agrégat sur les clichés de microscopie optique confirme cette bonne dispersion.

L'incorporation de microfibrilles estérifiées permet une amélioration très nette des caractéristiques mécaniques du PE. Les augmentations de module d'élasticité et du seuil d'écoulement peuvent atteindre 40% tout en conservant un allongement à la rupture et une ténacité tout à fait acceptables. Ce compromis renfort/ténacité est particulièrement difficile à obtenir dans les matériaux nanocomposites.

Il existe cependant un optimum de taux de greffage qui correspond aux effets opposés entre les propriétés renfort apportées par les microfibrilles et la plastification amenée par le greffon. En dessous de cet optimum, la dispersion des microfibrilles n'est pas assurée, les matériaux sont fragiles. En revanche, une augmentation excessive de la quantité de greffons va entraîner une plastification importante du matériau se traduisant par une diminution de l'effet de renfort. Dans notre système composite PE/ microfibrilles, cet optimum de greffage est à environ 18%.

Il semble d'autre part exister un optimum en terme de teneur en renfort (cellulose). En effet, à partir de 18% de cellulose, le matériau devient beaucoup plus fragile et sa ténacité est presque divisée par deux par rapport à 12% de cellulose.

Au regard de ces résultats, l'estérification des microfibrilles, développée dans le chapitre IV, semble ouvrir d'intéressantes perspectives dans le domaine des nanocomposites. Cette voie de synthèse permet de modifier la surface de substrats

cellulosiques de façon simple. Les modifications apportées à ces substrats permettent leur utilisation en tant que renfort de matrice apolaire comme le polyéthylène. L'amélioration de la rigidité mécanique du matériau se fait tout en conservant de bonnes propriétés en terme de résistance aux chocs et d'allongement à la rupture.

Par manque de temps, des essais mécaniques sur ces matériaux conditionnés à différents degrés d'hygrométrie n'ont pas pu être réalisés. Mais, l'estérification des microfibrilles et les propriétés d'hydrophobie des microfibrilles mises en évidence par les analyses thermiques (V.4.2.1.) laissent espérer une conservation des propriétés mécaniques du matériau en présence d'eau ainsi qu'une conservation de sa stabilité dimensionnelle.

Conclusion

Au cours de ce travail, un procédé de modification chimique de la cellulose par des chlorures d'acides gras a été étudié. Ce procédé novateur consiste en une estérification de la cellulose par un procédé, qui respecte a priori un certain nombre de principe de la chimie verte, comme l'absence de solvant ou le caractère renouvelable du substrat et des réactifs.

La première partie de ce travail a consisté à étudier l'effet de ce procédé à partir d'une dépose directe du réactif dans le cadre du traitement d'hydrophobisation de surface de papiers. La morphologie compacte et préhensible de ce substrat nous a permis la mise en place d'un test simple basé sur la mesure des surfaces de papiers traités. Ces mesures couplées à des dosages par HPLC ont permis l'évaluation expérimentale des rendements de la réaction ainsi que des cinétiques de diffusion et de greffage. Parallèlement à cette approche expérimentale, une modélisation a été réalisée, ce qui nous a permis une meilleure compréhension du phénomène de diffusion/réaction et une identification des paramètres intervenant dans ce procédé comme par exemple, l'hydrolyse du réactif.

Ce procédé de greffage de la cellulose, qui permet une modification chimique à l'échelle de la fibre de cellulose, a du être adapté pour le traitement de l'élément structural de base des fibres de cellulose : les microfibrilles, traitées sous la forme de suspensions lyophilisées. Les modifications apportées au procédé devaient tenir compte des différences importantes entre ces deux types de substrats cellulosiques en terme de surface potentiellement accessible au réactif, d'échelles et d'applications envisagées. Différentes géométries de réacteur et conditions expérimentales ont été testées avant de pouvoir obtenir des rendements d'estérification quantitatifs, les problèmes principaux étant d'assurer la diffusion efficace du réactif et l'évacuation des produits de réaction (essentiellement le chlorure d'hydrogène). Après avoir optimisé le procédé sur les microfibrilles issues de pâte de bois, une étude cinétique de la réaction d'estérification sur les microfibrilles a pu être réalisée. Un bon accord entre les différentes techniques de caractérisations utilisées pour quantifier le degré d'avancement de la réaction (spectroscopie RMN du solide, spectroscopie FTIR, gravimétrie) a pu être observé.

Dans une troisième partie, le procédé développé pour le traitement de microfibrilles de cellulose a été élargi à d'autres substrats mieux définis dans le but d'appréhender des changements de morphologie et de structures dans le substrat cellulosique suite à l'estérification. Des aérogels de cellulose bactérienne ainsi que des suspensions lyophilisées de whiskers de tunicier et de coton ont ainsi été estérifiés avec différents degrés de substitution. Des caractérisations par mesure de la surface spécifique (BET) et par MEB nous ont permis de qualifier la morphologie des substrats étudiés et d'expliquer les

différences de réactivité constatées entre ces derniers. Des caractérisations par RMN du solide, par diffraction des rayons X et par DSC ont montré une progression de l'estérification de la surface des cristallites au cœur cristallin. L'estérification de ces échantillons à des degrés de substitution relativement élevés (supérieurs à 1) s'est accompagnée de l'apparition de nouveaux signaux sur les courbes de DSC et sur les clichés de diffraction. Ces observations ont pu être reliées à de nouvelles structures cristallines provenant de l'estérification comme la cristallisation des chaînes latérales, la présence d'une phase cristalline liquide. Un modèle de l'ultrastructure de ces esters de cellulose a ainsi pu être proposé. Cette réaction constitue donc une méthode efficace d'estérification des polysaccharides.

La dernière partie de ce manuscrit a concerné le renfort de polyéthylène par des microfibrilles estérifiées. Des observations par microscopie optique ont montré que le traitement des microfibrilles assure une très bonne dispersion de ces dernières dans la matrice apolaire. Une amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites comme le module d'Young ou la contrainte à la rupture a pu être obtenue par l'ajout de ces renforts cellulosiques. L'homogénéité des matériaux réalisés avec des substrats traités se traduit par des ténacités et des allongements très élevés par rapport à ceux obtenus pour la matrice renforcée avec des microfibrilles non estérifiées. Le taux de greffage optimum pour les microfibrilles introduites dans ces nanocomposites est un compromis entre les propriétés renfort apportées par les microfibrilles et l'effet plastifiant et non agrégeant amené par le greffon.

Au regard de ces résultats, le procédé d'estérification sans solvant (étudié et optimisé en fonction du substrat) a permis de modifier avec succès, et de façon relativement simple et écologique les propriétés physicochimiques de divers substrats cellulosiques d'origine naturelle. La morphologie, la structure ainsi que les objectifs de la modification sont autant de paramètres qui déterminent le degré d'avancement de la réaction. Alors qu'un degré de substitution de 0,001 est suffisant pour conférer des propriétés d'hydrophobie à des substrats comme le papier, un degré de substitution supérieur à 0,1 est nécessaire pour assurer la dispersion de microfibrilles dans une matrice apolaire.

Ce procédé est encore très récent et les études potentielles qui peuvent en découler sont nombreuses. Une des propriétés que nous n'avons pas étudiée est la très probable résistance à l'humidité de ces systèmes que laisse supposer de nombreux indices comme la forte décroissance de l'eau adsorbée. Il serait néanmoins intéressant de compléter l'étude par des essais mécaniques sur les matériaux conditionnés à différents degrés d'hygrométrie afin d'évaluer leur potentiel en présence d'eau. Enfin, la versatilité de cette méthode de

greffage permet d'envisager de multiples applications dans le domaine des nanocomposites, élargi à bien d'autres matrices que les polyoléfinés. L'utilisation de réactif bifonctionnel capable de réagir d'une part avec les renforts et d'autre part avec la matrice se révélerait potentiellement intéressant pour améliorer les propriétés mécaniques. Enfin, en dehors des aspects liés aux matériaux de structure, la possibilité de modifier en surface des aérogels de haute surface spécifique ouvre la voie à de potentielles applications comme la catalyse ou le support de réactions enzymatiques. Cette méthode d'estérification pourrait bien entendu être étendue à d'autres substrats cellulosiques et à des réactifs présentant des longueurs de chaînes différentes, ou possédant des fonctionnalités réactives.

Néanmoins, de nombreux aspects restent à clarifier concernant les mécanismes de cette réaction et la caractérisation des structures obtenues. Afin de compléter la compréhension et la connaissance de la structure de ces esters de cellulose, des traitements plus poussés de spectres RMN du solide mieux définis devraient permettre de comparer les réactivités des différentes phases de la cellulose et des différentes structures, en particulier les réactivités des zones amorphes ou cristallines, des différents allomorphes de cellulose native. De même, des méthodes de caractérisations comme le MET et l'AFM permettraient d'avoir des informations utiles pour valider le modèle.

Le rôle de la diffusion des réactifs au sein des structures cellulosiques de taille nanométrique n'a également pas été abordé. Une comparaison avec les résultats obtenus par dépôt de réactif serait vraisemblablement fructueuse. Le changement d'échelle lié aux dimensions de ces deux types de substrats rend cependant la tâche relativement ardue.

Un autre aspect qui n'a été que peu exploré au cours de cette étude est l'optimisation des conditions d'obtention des aérogels ou des lyophilisats. Là encore, de nombreuses possibilités d'investigation sont ouvertes et la maîtrise de la structure des substrats de départ est très certainement un point clé pour le développement d'applications potentielles ou la recherche de spécificités nouvelles. La grande diversité des substrats cellulosiques disponibles, leur diversité morphologique et les nombreuses possibilités de variation de structure laisse espérer un grand nombre d'applications potentielles.

Références bibliographiques

- Anderson, J. R., Boudard, M., *Springer-Verlag, Berlin*, **1981**, 171.
- Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Nature*, **1958**, 182, 1659.
- Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Nature*, **1959**, 182, 1802.
- Angles, M.N., Dufresne, A., *Macromolecules*, **2001**, 34, 2921.
- Arai, K., Sano, S., Satoh, H., *J Mater Chem 2*, **1992**, 1257.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., *Colloids Surf. A*, **1998**, 142, 75.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., *J. Wood Sci.*, **1999**, 45, 258.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., *Langmuir*, **2001a**, 17, 21.
- Araki, J., Kuga, S., *Langmuir*, **2001b**, 17, 4493.
- Atalla, R.H., VanderHart, D.L., *Science*, **1984**, 223, 283.
- Atalla, R.H., Whitmore, R.E., Vanderhart, D.L., *Biopolymers*, **1985**, 24, 421.
- Audren, P., Ronarc'h, D., *J. of Appl. Phys.*, **1986**, 60(3), 946.
- Azizi, S.M.A.S., Alloin, F., Sanchez, J.Y., Dufresne, A., *Polymer*, 2004, **45**, 4149.
- Battista, O. A., Coppick, S., Howsmon, J. A., Morehead, F.F., Sisson, W. A., *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 333.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M. et Gray, D.G., *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 1048.
- Belgacem, M.N., Bataille, P., Sapieha, S., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 53, 379.
- Belton, P.S., Tanner, S.F., Cartier, N., Chanzy, H., *Macromolecules*, **1989**, 22, 1615.
- Bisanda, E.T.N., Ansell, M.P., *J Mater Sci.*, **1992**, 27, 1690.
- Bledzki, A.K., Reihmane, S., Gassan, J., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 59(8), 1329.
- Bledzki, A.K., Gassan, J., *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24, 221-274.
- Boisset, C., Chanzy, H., Henrissat, B., Lamed, R., Shoham, Y., Bayer, E. A., *Biochem. J.*, **1999**, 340(3), 829-835.
- Bonard, R., *Kolloid-Z*, **1966**, 211, 14-33.
- Bonini, C., *Thèse : Mise en évidence du rôle des interactions fibre/fibre et fibre/matrice dans des nanocomposites à renfort cellulosique et matrice apolaire (atactique et isotactique) ; CERMAV, 2000.*
- Boyer, R.F., *J. of Polym. Sci.*, **1975**, 189.
- Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook* , **1989**.

- Bras, J., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., Glasser, W.,** *Cellulose*, **2007**, 14(4), 367-374.
- Brown, A. J.,** *J.A.C.S.*, **1886**, 49, 172-187.
- Brown, R.M., Jr., Willison, J.H.M., Richardson, C.L.,** *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1976**, 73, 4565.
- Brown, R.M. Jr.,** *Pure Appl. Chem.*, **1996**, A33 (10), 1345-1373.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.,** *JACS*, **1938**, 60, 309.
- Buchanan, C.M., Hyatt, J.A., Lowman, D.W.,** *Macromolecules*, **1987**, 20, 2750.
- Buchanan, C.M., Gardner, R.M., Komarek, R.J.,** *J. Appl. Polym. Sci.* 47, **1993**, 1709-1719.
- Buchanan, C.M., Gedon, S.C, White, A.W., Wood, M.D.,** *Macromolecules*, **1993**, 26, 2960-2967.
- Buras, E. M. Jr., Hobart, S. R., Hamalainen, C., Cooper, A. S. Jr.,** *Textile Research J.*, **1957**, 27, 214-222.
- Candy, L., Vaca-Garcia, C., Borredon, E.,** *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2005**, 82(4), 271-277.
- Cavaille, J.Y., Chanzy, H., Fleury, E., Sassi, J.F.,** *PCT Int. Appl.*, **1997**, 20.
- Chanzy, H., Imada, K., Vuong, R.,** *Protoplasma*, **1978**, 94, 299-306.
- Chanzy, H., Imada, K., Mollard, A., Vuong, R., Barnoud, F.,** *Protoplasma*, **1979**, 100, 303-316.
- Chanzy, H., Henrissat, B.,** *FEBS Lett*, **1985**, 184, 285-288.
- Chanzy, H.,** *In Cellulose sources and exploitation (Kennedy, J.F., Philipps, G.O. et Williams, P.A. eds) Ellis Horwood Limites*, **1990**, 3.
- Charlton, W., Haworth, W.N., Peat, S.,** *J.Chem. Soc.*, **1926**, 89-101.
- Chu, S.S.C., Jeffrey, G.A.,** *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **1968**, 24, 830-838.
- Colom, X., Carrasco, F., Pages, P., Canavate, J.,** *Compos. Sci. and Technol.*, **2003**, 63(2), 161-169.
- Costa, T.H.S., Carvalho, D.L., Souza, D.C.S., Coutinho, F.M.B., Pinto, J.C., Kotka, B.V.,** *Holzforschung*, **2001**, 55(5), 521-524.
- Czornyj G., Wunderlich B.,** *J. of Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **1977**, 15, 1905.
- Dalvaeg, H., Klason, C., Stroemvall, H. E.,** *Int. J. Polymer Mater.*, **1985**, 11(1), 9-38.
- Dawsey, T.R.,** *Cellul. Polym. Bends Compos.*, **1994**, 157-171.
- Debzi, E.M., Chanzy, H., Sugiyama, J., Tekely, P., Excoffier, G.,** *Macromolecules*, **1991**, 24(26), 6816-6822.
- De Gennes, P.G.,** *Macromolecules*, **1980**, 13(5), 1069-75.

De Souza Lima, M.M., Wong, J.T., Paillet, M., Borsali, R. et Pecora, R., *Langmuir*, 2003, 19, 24-29.

De Oliveira, W., Glasser, W.G., *Cellulose*, 1994, 35(9), 1977-85.

De Paola, E., Samain, D., Condoret, J.S., *Brevet Français FR 2810263*, 2001.

DeWulf, P., Jores, K., Vandamme, E., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996, 67, 376-380.

Diamantoglou, M., Kundinger, E.F., In: J.F. Kennedy, G.O. Philips, P.A. Williams and L. Picullel, Editors, *Cellulose and cellulose derivatives, Physicochemical aspects and industrial applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 1995, 141.

Dolmetsch, H., *Kolloid-Z*, 1962, 185, 106-119.

Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J.-F., Gray, D.G., *Langmuir*, 1996, 12, 2076.

Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D.G., *Cellulose*, 1998, 5, 19-32.

Dubief, D., Samain, E., Dufresne, A., *Macromolecules*, 1999, 32, 5765.

Dufresne, A., Kellerhals, M.B., Wittold, B., *Macromolecules*, 1999, 32, 7396.

Dufresne, A., *Compos. Interfaces*, 2000, 7, 53.

Earl, W.L., VanderHart, D.L., *Macromolecules* 1981, 14, 570.

Edgar, K.J., Bogan, R.T., *US Patent* 5, WO 9620960, 1996, 52.

Edgar, K.J., Pecorini, T.J., Glasser, W.G., In: T. Heinze and W.G. Glasser, Editors, *Cellulose derivatives: modification, characterization, and nanostructures. ACS Symposium Series 688*, Washington DC, 1998, 38-60.

Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26(9), 1605-1688.

Eichhorn, S.J., Baillie, C.A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P., Dufresne, A., Entwistle, K.M., Herraro-Franco, P. J., Escamilla, G.C., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., Rials, T.G., Wild, P.M., *J. Materials Sci.*, 2001, 36, 2107.

Elazzouzi, S., *Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires*, thèse CERMAV, 2006.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., *Biomacromolecules*, 2008, 9(1), 57 - 65;

El-Saied, Houssni, Basta, Altaf H., Gobran, Riad H., *Polym.-Plast Technol. Eng.* ; 2004, 43 (3), 797.

Engelhart, J., *Carbohydrates in Europe*, 1995, 12, 5.

English, B., Youngquist, J.A., Krzysik, A.M., *Cellul. Polym., Blends Compos.*, 1994, 115.

- Favier, V., Canova, G.R., Cavaille, J.Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., *Polym. Adv Technol.*, **1995a**, 6, 351.
- Favier, V., Cavaille, J.Y., Dufresne, A., Canova, G., Favier, S., Shrivastava, S., *Proceedings of the International Conference on Composite Materials, 10th, Whistler, B. C.*, Aug. 14-18, **1995b**, 5, 251-258.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y., *Macromolecules*, **1995c**, 28, 6365.
- Favier, V., Canova, G.R., Shrivastava, S.C., Cavaille, J.Y., *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, 37, 1732.
- Fekete, E., Pukanszky, B., Toth, A., Bertoli, I., *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1990**, 135, 200.
- Felix, J.M., Gatenholm, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 609.
- Fengel, D., Wegener, G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter, Berlin - New York*, **1984**, 97.
- Fink, H.P., Philipp, B., Paul, D., Serrima, R., Paakkari, T., *Polymer*, **1987**, 28, 1265.
- Finkenstadt, V. L., Millane, R. P., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7776-7783.
- Flandin, L., Bidan, G., Brechet, Y., Cavallé, J.Y., *Polym. Compos.*, **2000**, 21, 165-174.
- Fleck, E.G., Battista, O.A., *Acetylated products, Brevet US 3109743*, **1963**.
- Fratzl, P., *Phys J.*, **2002**, 1, 49-55.
- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C., Rocha, R.M.A., *Cellulose*, **2005**, 12(5), 449-458.
- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C., Belgacem, M.N., Gandini, A., *J. Appl. Poly. Sci.*, **2006**, 100(2), 1093-1102.
- French, A. D., Miller, D.P., Aabloo, A., *Int. J. Biol. Macromol.*, **1993**, 15 (1), 30-36.
- Frey-Wyssling, A. Mühlethaler, K., Wyckoff, R.W.G., *Experientia*, **1948**, 4, 475-476.
- Frey-Wyssling, A., *Science*, **1954**, 119, 80-82.
- Friese, H., Hess, K., *Zur cellobiosebildung ; III. Mitteilung über die Acetolyse der Cellulose, Ann.*, **1927**, 456, 38-54.
- Fu, Q., Men, Y., Strobl, G., *Polymer*, **2003**, 44(6), 1941-1947.
- Fukuda, T., Takada, A., Miyamoto, T., *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, **1994**, 3, 47-70.
- Ganicheva, S. I., Bystrova, E. S., Lotsmanova, E. M., *R. J. Appl. Chem.*, **2004**, 77(7), 1172-1177 et 1186-1191
- Ganster, J., Fink, H.S., *Cellulose*, **2006**, 13, 271-280.
- Gardner, K.H., Blackwell, J., *Biopolymers*, **1974**, 13, 1975.

- Gassan, J., Bledzki, A.K.,** *Composites Part A*, **1997**, 28, 1001-1005.
- Gatenholm, P., Bertilsson, H., Mathiasson, A.,** *J Appl Polym Sci*, **1993**, 49, 97-208.
- Gatenholm, P.,** *In Lignocellulosic-Plastics Composites*, A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini (Eds.), USP, UNESP, Sao Paulo, **1997**, 53-59.
- Gauthier, R., Joly, C., Coupas, A.C., Gauthier, H., Escoubes, M.,** *Polymer Composites*, **1998**, 19, 287.
- Gay, D.,** *Matériaux composites, 3ème édition revue et augmentée*, Hermès, Paris, **1991**.
- Genung, L.B., Mallatt, R.C.,** *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, 13, 369-374.
- George, J., Garkhail, S.K., Wieland, B., Peijs, T.,** *In Natural Polymer and Composites*, L.H.C. Mattoso, A. L. Leao, and E. Frollini (Eds.), USP, UNESP, Sao Carlos, **2000**, 408-413.
- Ghosh, P., Biswas, S., Datta, C.,** *J Mater Sci*, **1989**, 24, 205-212.
- Giannelis, E.P.,** *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 29.
- Glasser, W.G., McCartney, B. K., Samaranayake G.,** *Biotechnol. Prog.*, **1994**, 10, 214-219.
- Glasser, W.G., Ravindran, G., Jain, R.K., Samaranayake, G., Todd, J.,** *Biotechnol. Prog.*, **1995**, 11, 552-557.
- Glasser, W.G., Taib, R., Jain, R.K., Kander, R.,** *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 73(7), 1329-1340.
- Glegg, R. E., Ingerick, D. F., Parmeter, R. R., Salzer, J. T., Warburton, R. S.,** *J. Polym. Sci.*, **1968**, 6(4), 745-773.
- Glotin, M., Mandelkern, L.,** *J. Polym. Sci*, **1983**, 21(1), 29-43.
- Goa, S., Zeng, Y.,** *J Appl Polym Sci.*, **1993**, 47, 2065.
- Gordon, R.G.,** *Process for treating cellulose, Brevet US 4107426*, **1978**.
- Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Saulnier, L., Thibault, J.F.,** *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie*, **1999**, 2, 75-78.
- Goussé, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., Fleury, E.,** *Polymer*, **2002**, 43, 2645.
- Granja, P.L., Pouységu, L., Petraud, M., De Jéso, B., Baquey, C., Barbosa, M.A.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 3341-3353.
- Grigoriev, H., Chmielewski, A.G.,** *J.Membr.Sci.*, **1998**, 142, 87-95.
- Gulmine, J. V., Akcelrud, L.,** *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(3), 553-562.
- Happey, F.,** *Journal of the Textile Institute*, **1950**, 41, 381-402.

- Hatakeyama, T., Nakamura, K., Hatakeyama, H., *Thermochimica Acta*, **2000**, 233-239, 352-353.
- Haworth, W. N., *Nature*, **1925**, 116-430.
- Haworth, W. N., Learner, A., *JACS*, **1928**, 619-625.
- Heinrich, J., Mischnick, P., *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **1999**, 37, 3011-3016.
- Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Henning Kull, A., Klohr, E.A., Koch, W., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 627-631.
- Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M., Yamanaka, S., *J. Biotechnol.*, **1997**, 57, 29-37.
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., Sandberg, K. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 37, 797-813.
- Hess, K., Kiessig H., *Z. Physik. Chem.*, **1941**, B49,235.
- Hess, K., Mahl, H., Gütter, E., *Kolloid-Z*, **1957**, 155, 1-19.
- Heux, L., Dinand, E., Vignon, M.R., *Carbohydr. Polym.*, **1999**, 40, 115-124.
- Heux, L., Bonini, C., PCT 2000077088, **2000**.
- Heux, L., Chauve, G., Bonini, C., *Langmuir*, **2000**, 16, 8210.
- Hill, D.J.T., Le, T.T., Darveniza, M., Saha, T., *Polym Degrad and Stability*, **1995**, 48, 79-87.
- Hode, E.F., Swanson, J.W., Becher, J.J., *J. Phys.Chem.*, **1958**, 62, 1036-9.
- Honjo, G., Watanabe, M., *Nature*, **1958**, 181, 326-328.
- Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R., *Polym. Bull.*, **1982**, 8, 163-170.
- Horii, F., Yamamoto, H., Kitamaru, R., Tanahashi, M., Higuchi, T., *Macromolecules*, **1987**, 20, 2946-2949.
- Hsu, W. P., Levon, K., Ho, K. S., Myerson, A. S., Kwei, T. K.; *Macromolecules*, **1993**, 26 (6), 1318.
- Hua, L., Flodin, P., Rönnhult, T., *Polym Comp.*, **1987**, 8(3), 203.
- Iguchi, M., Salak, J.I., Budhiono, A., *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35, 261.
- Irvine, J.C., Hirst, E.L., *J. Chem. Soc.*, **1922**, 121, 1585.
- Ishikawa, A., Okano, T., Sugiyama, J., *Polymer*, **1997**, 38, 463-468.
- Isogai, A., In Cellulosic Polymer, Blends and Composites (Gilbert, R.D. éd.), Hanser Publishers, Munich, **1994**, 1-24.
- Isogai, A., *Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14*, **2000**, 599-625.

- Iwata, T., Azuma, J., Okamura, K., Muramoto M., Chun, B., *Carbohydr Res.*, **1992**, 244, 277.
- Iwata, T., Fukushima, A., Okamura, K., Azuma, J., *J Appl Polym Sci* 65, **1997**, 1511-1515.
- Jandura, P., Kokta, B.V., Riedl, B., *J.of Appl.Polym. Sci*, **2000a**, 78(7), 1354-1365.
- Jandura, P., Riedl, B., Kokta, B.V., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000b**, 70, 387-394.
- Jandura, P., Kotka, B.V., Riedl, B., *J. Reinf.Plast. Compos.*, **2001**, 20(8), 1354-1365.
- Jayme G., *Wochenbl. Papierfabr.*, **1944**, 6, 187.
- Jin, H.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S., *Colloids. Surf.A*, **2004**, 240(1-3), 63-67.
- Jodin, P., *Le Bois, Matériau d'Ingénierie, Association pour la recherche sur le bois en Lorraine*, Nancy, France, **1994**.
- Joly, N., Granet, R., Krausz, P., *J.of Appl.Polym. Sci, Part A: Polymer Chem.*, **2004**, 43(2), 407-418.
- Jonas, R., Farah, L.F., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, 59, 101.
- Joseph, K., Mattoso, L.H.C., Toledo, R.D., Thomas, S., Carvalho, L.H., Pothen, L., Kala, S., James, B., *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites, USP, UNESP, Embrapa, Sao Carlos*, **2000**, 159.
- Junji, W., Hirofumi, O., Ichitaro, U., Akihiro, A., *Macromolecules*, **1985**, 18, 2141-2148.
- Karger-Kocsis, J., *Polypropylene Blends, Vol. 2, Chapman and Hall, London*, **1995**.
- Kausch, H.H., Gensler, R., Grein, C., Plummer, C.J.G., Scaramuzzino, P., *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1999**, B38(5 & 6), 803-815
- Khazanchi, A.C., Saxena, M., Rao, T.C., *Textile Composites in Building Constructions*, **1990**, 69-76.
- Kim, D.Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., *Holzforshung*, **2001**, 55(5), 521-524.
- Kimura, S., Laosinchai, W., Itoh, T., Cui, X., Linder, C.R. et Brown, J.R.M., *The Plant Cells*, **1999**, 11, 2075-2085
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, 1st ed., Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim*, **1998**, 130-155.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, 1st ed., Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim*, **1998**, 31-71.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(22), 3358-3393.
- Kline, D.E., Sauer, J.A., Woodward, A.E., *J.of Polym. Sci*, **1956**, 22, 455-62.

- Klug, H.P., Alexander, L.E.,** *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New-York, 1954*, 491, 716.
- Koaska, P.M., Kawano, Y., Petri, H. M., Fantini, C.A. Petri, D.F.S.,** *J. Appl. Poly. Sci.*, **2007**, 103, 402.
- Kokta, B.V., Chen, R., Daneault, C., Valade, J.L.,** *Polym. Compos.*, **1983**, 4(4), 229.
- Kolpak, F.J., Weih, M., Blackwell, J.,** *Polymer*, **1978**, 19, 123-131.
- Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T., Takai, M.,** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7506-7511.
- Krässig, H.A.,** *Cellulose-Structure, Accessibility, and Reactivity, Gordon and Breach, Amsterdam, 1993*.
- Krzysik, A. M., Youngquist, J. A.,** *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1991**, 11(4), 235-40.
- Kwatra, H.S., Caruthers, J.M., Tao, B.Y.,** *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2647-2651.
- Lai, S-M., Yeh, F-C., Wang, Y., Chan, H-C., Shen, H-F.,** *J. App. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 487-496.
- Langan, P., Nishiyama, Y., Chany, H.,** *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9940.
- Lecloux, A.,** *Catal. Sci. Technol.*, **1981**, 2, 171-230.
- Lecloux, A.J.,** *Catal. Sci. Technol*, **1985**, 603-625.
- Levchik, S., Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., Avidano, M.,** *Polym Degrad. Stab.*, 61, **1995**, 507-511.
- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavaille, J.Y.,** *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 2732.
- Ljungberg, N., Cavaille, J.-Y., Heux, L.,** *Polymer*, **2006**, 47(18), 6285-6292.
- Lu, J.Z., Wu, Q., McNabb, H.S.Jr.,** *Wood and Fiber Science*, **2000**, 32(1), 88-104
- Lu, X., Brown, N.,** *J. Mater. Sci.*, **1990**, 25, 29-34.
- Lustiger, A., Markham, R.L.,** *Polymer*, **1983**, 24, 1647-1654.
- Lyatskaya, Y., Gersappe, D., Balazs, A.C.,** *Macromolecules*, **1995**, 28(18), 6278-83.
- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneault, C.,** *J Appl Polym Sci.*, **1989**, 37, 751.
- Maldas, D.; Kokta, B. V.,** *Composite Interfaces*, **1993**, 1(1), 87-108.
- Malm, C.J., Mench, J.W., Kendall, D.L., Hiatt, G.D.,** *J. Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 684-691.
- Malm, C. J., Barkey, K. T., May, D. C., Lefferts, E. B.,** *J. Ind. Eng.Chem.*, **1952**, 44, 2904-9.
- Mansson, P., Samuelson, B.,** *Svensk Papperstidning*, **1981**, 84(3) R15-R16.

Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., *Nature*, **1959**, 184, 632-633.

Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Koch, J. M., *J. Colloid Sci.*, **1961**, 16, 327-344.

Marchessault, R.H., Sundararajan, P.R.; *Polysaccharides*, **1983**, 2, 11-95.

Maréchal, Y., Chanzy, H., *J. Mol. Struct.*, **2000**, 183-196, 523.

Maréchal, Y., *J. Chem Phys.*, **1987**, 87, 6344.

Mark, J.E., *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, 36, 2905.

Mark, R.E., Kaloni, P.N., Tang, R.C., Gillis, P.P., *Science*, **1969**, 164, 72-73.

Mark, J. E., *Polymers Data Handbook*, **1999**.

Marson, G.A., El Seoud, O.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 74, 1355-1360.

Marx-Figini, M., Schultz, G.V., *Naturwissenschaften*, **1966**, 53, 466-474.

Matsuo, M., Sawatari, C., Iwai, Y., Ozaki, F., *Macromolecules*, **1990**, 23, 3266-3275.

Matsumura, H., Glasser, W.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 2254-2261.

McCormick, C. L., Lichatowich, D. K., *J. Polym. Sci.*, **1979**, 17(8), 479-84.

McCormick, C.L., Shen, T.C., *Organic Coatings and Plastics Chemistry*, **1981**, 45, 335-338.

McCormick, C. L., Middleton, J. C., *Polymeric Materials Science and Engineering*, **1987**, 57, 700-3.

Mercer, J., *Brevet US 564311*, **1896**.

Meyer, K.H., Misch, L.L., *Helv. Chim. Acta*, **1937**, 20, 232-245.

Michaud, F., *Rhéologie de panneaux composites Bois/Thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage, Thèse, université Laval/université Bordeaux I*, **2003**.

Michell, A.J., Willis, D., *Appita*, **1978**, 31(3), 347.

Mieck, K.P., Nechwatal, A., Knobelsdorf, C., *Angew Makromol Chem.*, **1995**, 225:37-49.

Miller, A.F. Donald, A.M., *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 510-517.

Milosavljevic, I., Oja, V., Suuberg, E.M., *Ind Eng Chem Res.*, **1996**, 35(3), 653-62.

Mirabella, F. M.; Bafna, A. A., *Polymer Preprints*, **2002**, 43(2), 1043-1044

Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., *Macromolecules*, **2005**, 38, 1665-1671.

Morooka, T., Norimoto, M., Yamada, T., Shiraishi, N., *Wood Res.*, **1983**, 69, 61-70.

- Morooka, T., Norimoto, M., Yamada, T., Shiraishi, N., *J Appl Polym Sci.*, **1984**, 29, 3981-3990.
- Muggli, R., Elias, H. G., Mühlethaler, K., *Makromol. Chem.*, **1969**, 121, 290-294.
- Mühlethaler, K., *J. Polym. Sci., Part C.*, **1969**, 28, 305-316.
- Nakano, T., *Holzforschung*, **1994**, 48, 318-324.
- Narisawa, I., Yee, A.F., *Mater. Sci. Technol.*, **1993**, 12, 699-765.
- Newman, R.H., Hemmingson, J. A., *Holzforschung*, **1990**, 44(5), 351-355.
- Newman, R.H., *J. Wood Chem. Technol.*, **1994**, 14(3), 451-66.
- Newman, R.H., *Solide state NMR*, **1999**, 15(1), 21-29.
- Nishino, T., Takano, K., Nakamae, K., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1995**, 33, 1647-1651.
- Nishiyama, Y., Kim, U.J., Kim, D.Y., Katsumata, K.S., May, R.P., Langan, P., *Biomacromolecules*, **2003**, 1013-1017.
- Nordin, S.B., Nyren, J.O., Back, E.L., *Textile Research Journal*, 44 (2), **1974**, 152.
- Novak, B.M., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 422.
- Ohta, Y., Yasuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1994**, 32(13), 2241-9.
- Okada, A., Usuki, A., *Mater. Sci. Eng. C*, **1995**, 3, 109.
- Orts, W.J., Godbout, L., Marchessault, R.H., Revol, J.F., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5717-5725.
- Osso, D., Tillement, O., Fleurentin, P., Guichard, J.L., *Rapport CST 99/001 CAP Sciences & Techniques, Dombasle, France*, **1999**.
- Otto, A.H., *Starch/Stärke*, **1994**, 46, 257-262.
- Panaitescu, D.M., Donescu, D., Bercu, C., Vuluga, D.M., Iorga, M., Ghiurea, M., *Polym. Eng. Sci.*, **2007**, 1228-1234.
- Pastrova, I., Botto, R.E., Arisz, P.E., Boon, J.J., *Carbohydrate Res*, **1994**, 262(1), 27-47.
- Payen, A., *Compt. Rend.*, **1838**, 7, 1052-1125.
- Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6(6), 490-508.
- Peydecastaing, J., Bras, J., Vaca-Garcia, C., Borredon, M. E., Iftimie, N., Giurginca, M., Meghea, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, **2006**, 448, 717-724.
- Peydecastaing, J., Girardeau, S., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., *Cellulose*, **2005**, 13, 95-103.

- Philipp, B., Jacopian, V., Loth, F., Hirte, W., Schulz, G.,** *In: Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Washington, D.C. 1979.*
- Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S.,** *J. of Physical Physics, 1973, 59(2), 569-590.*
- Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., Benson, R.S.,** *J. Polym. Sci., 1984, 22(3), 407-48.*
- Porro, F.; Bedue, O.; Chanzy, H.; Heux, L.,** *Biomacromolecules, 2007, 8(8), 2586-2593*
- Preston, R.D., Nicolai, E., Reed, R., Millard, A.,** *Nature, 1948, 162, 665-667.*
- Preston, R.D., Cronshaw, J.,** *Nature, 1958, 181, 248-250.*
- Qiu, W., Zhang, F., Endo, T., Hirotsu, T.,** *J. Appl. Poly. Sci., Vol. 87, 2003, 337-345.*
- Quilin, D. T., Caulfield, J.A., Koutski, A.,** *J. Appl. Polym. Sci., 1993, 50, 1187.*
- Raheel, M.,** *In Man-made Fibers. Their Origin and their Development, Seymour, R.B., Porter, R.S., eds., Elsevier Applied Science, London & New York, 1993, 142-168.*
- Raj, R.G., Kokta, B.V., Maldas, D., Daneault, C.,** *J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37, 1089-1103.*
- Raj, R.G., Kokta, B.V., Daneault, C.,** *J Appl Polym Sci., 1990, 40, 645.*
- Raj, R.G., Kokta, B.V.,** *Polym Engng Sci., 1991, 31(18),1358.*
- Ramsden, M.J., Blake, F.S.R.,** *Wood Sci. Technol.31, 1997, 45.*
- Ray, P.K., Chakravarty, A.C., Bandyopadhyay, S.B.,** *J Appl Polym Sci, 1976, 20, 1765.*
- Raymond, L.; Morin, F. G.; Marchessault, R. H.,** *Carbohydr Res 1993, 246, 331–336.*
- Regiani, A.M., Frollini, E., Marson, G.A., El Seoud, O.A.,** *Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil, 1998, 235-239.*
- Revol, J.F.,** *Carbohydr. Polym., 1982, 2, 123-134.*
- Revol, J.F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R.H., Gray, D.G.,** *Int. J. Biol. Macromol., 1992, 14, 170-172.*
- Revol, J.F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H., Maret, G.,** *Liq. Cryst., 1994, 16, 127-134.*
- Richter, G.A.,** *Tappi J., 1957, 40, 429-441.*
- Roumani, M.,** *Modification Chimique de Surface de Cristaux de Cellulose : Oxydation TEMPO et Couplage avec des amines. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.*
- Rowel, R.M., Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., Jacobson, R.E.,** *Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites : Problems and Opportunities, Lignocellulosic-Plastics Composites, A.L. Leao, F.X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1997, 23-52.*
- Rowell, R.M.,** *In Science and Technology of Polymers and Advanced Materials, Edited by P.N. Prasad et al., Plenum Press, New York, 1998, 717-732.*

- Rowland, S.P., Roberts, E.J., Bose, J.L., Wade, C.P.,** *Polym. Sci. Polym. Chem*, **1971**, 9(6), 1623-33.
- Rowland, S.P., Roberts, E.J.,** *J. Polym. Sci. Part A*, **1972**, 10, 2447-2461.
- Rowland, S.P., Bertoniere, N.R.,** *Cellul. Chem. Its Appl.*, **1985**, 112-37.
- Rowland, S.P., Howley, P.S.,** *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1988**, 26(7), 1769-78.
- Saechtling, H.,** *International plastics handbook. München: Hanser*, **1987**.
- Safonov, V. V.,** *Khimicheskie Volokna*, **1991**, (4), 32-4.
- Saheb, D. Nabi; Jog, J. P.,** *Advances in Polymer Technology*, **1999**, 18(4), 351-363.
- Samain, D.,** *Method for treating a solid material to make it hydrophobic, the material obtained and its use. Brevet PCT WO 9908784*, **1999**.
- Samain, D.,** *Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, brevet EP1007202*, **2000**.
- Samaranayake, G., Glasser, W.G.,** *Carbohydr Polym*, **1993**, 79-86.
- Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Sanchez, J.Y., El Kissi, N., Dufresne, A.,** *Macromolecules*, **2004**, 37(4), 1386-1393.
- Sassi, J.F., Chanzy, H.,** *Cellulose*, **1995**, 2, 111-127.
- Sassi, J.F.,** *Etude ultrastructurale de l'acétylation de la cellulose. Applications à la préparation de nanocoposites, thèse de doctorat, CERMAV, Grenoble*, **1995**
- Satgé, C.,** *Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, thèse de doctorat n° 43-2002, Université de Limoges*, **2002**, 211.
- Satgé, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J., Petit, C.,** *Carbohydr. Polym.*, **2002**, 49, 373-376.
- Schützenberger, P.,** *Compt Rend*, **1865**, 61, 485.
- Sealey, J.E., Samaranayake, G., Todd, J.G., Glasser, W.G.,** *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1996**, 34, 1613-1620.
- Segal, L.,** *Applied Spectroscopy*, **1964**, 18(4), 107-10.
- Segal, L.,** *High Polymers*, **1971**, 5(Pt. 5), 719-39.
- Semsarzadeh, M.A., Lotfali A.R., Mirzadeh, H.,** *Polym Comp*, **1984**, 5(2), 2141-2142.
- Semsarzadeh, M.A.,** *Polym Comp*, **1986**, 7(2), 23-25.
- Senso, A., Franco, P., Oliveros, F., Minguillon, C.,** *Carbohydr. Res.*, **2000**, 329, 367-376.
- Serad, G.A.,** *Fibers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, New York*, **1985**, 3, 200-226.

- Shan, A.N., Lakkard, S.C.,** *Fibre Sci Technol*, **1981**, 15, 41.
- Shimizu, Y., Hayashi, J.,** *Sen-i Gakkaishi* **1988**, 44, 451.
- Sing, K.S.W.,** *Surface Area Determination. Everett, D.H., Ottewill, R.H., Eds. Butterworths, London, 1970*, 25.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J.,** *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57(4), 603-619
- Siemienwaska, T.,** *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-625.
- Soares, S., Ricardo, M.P.S., Jones, S., Heatley, F.,** *Europ. Polym. J.*, **2001**, 37, 737.
- Souza Lima, M.M., Borsali, R.,** *Macromol. Rapid Comm.*, **2004**, 25, 771.
- Sprague, B.S., Riley, J.L., Noether, H.D.,** *Textile Res. J.*, **1958**, 28, 275-287.
- Sridhar, M.K., Basavarajappa, G.,** *Indian J., Text Res.*, **1982**, 7(9), 87.
- St John Manley, R.,** *Nature*, **1964**, 204, 1155-1157.
- Staudinger, H.,** *Ber.*, **1926**, 59, 3019-3043.
- Staudinger, H., Döhle, W., Heick, O.,** *J. prakt. Chem*, **1942**, 161, 191-218.
- Staudinger, H., Döhle, W.,** *Makromol. Chem.*, **1953**, 9, 188-192.
- Stehling, F.C., Mandelkern, L.,** *Macromolecules*, **1970**, 3(2), 242-52.
- Stipanovic, A.J., Sarko, A.,** *Macromolecules*, **1976**, 9, 851-857.
- Sugiyama, J., Persson, J., Chanzy, H.,** *Macromolecules*, **1991**, 24, 2461-6.
- Sugiyama, J., Chanzy, H., Maret, G.,** *Macromolecules*, **1992**, 25(16), 4232-4234.
- Suljovrujic, E.,** *Polymer*, **2002**, 43(22), 5969-5978.
- Takada, A., Fujii, K., Watanabe, J., Fukuda, T., Miyamoto, T.,** *Macromolecules*, **1994**, 27, 1651-1653.
- Takaragi, A., Minoda, M., Miyamoto, T., Liu, H.Q., Zhang, L.N.,** *Cellulose*, **1999**, 6, 93-102.
- Tanghe, L. J., Genung, L. B., Mench, J. W.,** *Methods in Carbohydrate Chemistry*, **1963**, 3, 193-8.
- Tashiro, K., Kobayashi, M.,** *Polymer*, **1991**, 32, 1516-1523.
- Tasker, S., Badyal, J. P. S., Backson, S. C. E., Richards, R. W.,** *Polymer*, **1994**, 35(22), 4717-21.
- Terech, P., Chazeau, L. et Cavaille, J.Y.,** *Macromolecules*, **1999**, 32, 1872-1875.

- Thibault, J.F., Saulnier, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74, 3040-3045.
- Thiebaud, S., *Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: Obtention de nouveaux matériaux*, thèse de doctorat n °1087, Toulouse, **1995**.
- Thiebaud, S., Borredon, M.E., *Bioresource Technol.*, **1995**, 52, 169-173.
- Tosh, B., Saikia, C.N., Dass, N.N., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 37, 345-352.
- Trejo-O'reilly, J.A., Cavaille, J.Y., Gandini, A., *Cellulose*, **1997**, 4, 305-320.
- Turbak, A.F., El-Kafrawy, A., Snyder, F.W., Auerbach, A.B., *US Patent 4*, **1981**, 302, 252.
- Vaca-Garcia, C., « *Étude de la réactivité de la cellulose et de déchets lignocellulosiques sur des acides gras et des esters d'acides gras en milieu hétérogène solide-liquide. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes* », thèse de doctorat n °1379, INP de Toulouse, **1997**, 222.
- Vaca-Garcia C., Thiebaud, S., Borredon, M.E., Gozzelino, G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 315-319.
- Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., Gaseto, A., *Cellulose*, **2001**, 8, 225-231.
- Vaca-Garcia, C., Gozzelino, G., Glasser, W. G., Borredon, M. E., *J. Polym. Sci. Part B*, **2003**, 401, 281-288.
- Vaca-Garcia, C. ; ME Borredon, *Bioresource Technol.*, **1999**, 70, 135-142.
- Valentin, R., Horga, R., Bonelli, B., Garrone, E., Di Renzo, F., Quignard, F., *Macromol. Symp.*, **2005**, 230, 71-77.
- Valentin, R., Horga, R., Bonelli, B., Garrone, E., Di Renzo, F., Quignard, F., *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 877-882.
- Valentin, R., Horga, R., Bonelli, B., Garrone, E., Di Renzo, Quignard, F. , *Biomacromolecules*, **2007**, 8(11), 3646-3650
- Van Daele, Y., Revol, J.F., Gaill, F., Goffinet, G., *Biology of the Cell*, **1992**, 76, 87-96.
- VanderHart, D.L., Atalla, R.H., *In : The Structures of Celluloses. Atalla R.H. (ed) ACS Symp. Ser.*, **1987**, 340, 88-118.
- VanderHart, D.L., Atalla, R.H., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1465-1472.
- Vietor, R.J., Mazeau, K., Lakin, M., Perez, S., *Biopolymers*, **2000**, 54, 342-354.
- Vigo, T.L., Sschinvala, N., *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, 10, 311-320.
- Vitt, E., Shull, K. R., *Macromolecules*, **1995**, 28(18), 6349-53.
- Wada, M.; Kondo, T.; Okano, T. *Polymer Journal*, **2003**, 35(2), 155-159.
- Wada, M., Heux, L., Sugiyama, J., *Biomacromolecules*, **2004**, 5(4), 1385-1391.

- Wagner, H.D.**, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 4*, Wiley Interscience, Hoboken, N. J., **2003**, 104.
- Wagner, M. H., Yamaguchi, M., Takahashi, M.**, *J. Rheol.*, **2003**, 47(3), 779-793.
- Wang, P., Tao, B.Y.**, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1994**, 52, 755-761.
- Watanabe, J., Ono, H., Uematsu, I., Abe, A.**, *Macromolecules*, **1985**, 18(11), 2141-8.
- Westerlind, B.S., Berg, J.C.**, *J Appl Polym Sci.*, **1988**, 36, 523.
- Williamson, S.L., McCormick, C.L.**, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **1998**, A35, 1915-1927.
- Willstätter, R., Zechmeister, L.**, *Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. I. Ber.*, **1913**, 46, 2401-2412.
- Woodhams, R.T., Thomas, G., Rodgers, D.K.**, *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24 (5), 1166-1171
- Yamagishi, T., Fukuda, T., Miyamoto, T., Yakoh, Y., Takashina, Y., Watanabe, J.**, *Liq. Cryst.*, **1991**, 10 (4), 467-473.
- Yamamoto, H., Horii, F., Odani, H.**, *Macromolecules*, **1989**, 22(10), 4230.
- Yamanaka, S., Ishihara, M., Sugiyama, J.**, *Cellulose*, **2000**, 7, 213.
- Yamanaka, S., Watanabe, K., Suzuki, Y.**, *European Patent*, **1990**, A2 (396), 344.
- Young, R.A.**, *Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, Lignocellulosic-Plastics Composites*, A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini (Eds.), USP, UNESP, Sao Paulo, **1997**, 1-21.
- Zadorecki, P., Flodin, P.**, *J Appl Polym Sci.*, **1986**, 31, 1699.
- Zadorecki, P., Rönnhult, T.**, *J Polym Sci. Polym. Chem.*, **1986**, 24, 737.
- Zafeiropoulos, N.E., Baillie, C.A., Matthews, F.L.**, *Proceedings of the 9th European Conference on Composite Materials, Brighton, June 2000*.
- Zafeiropoulos, N. E., Baillie, C. A., Matthews, F. L.**, *Composites, Part A*, **2001**, 32A(3-4), 525-543.
- Zafeiropoulos, N.E., Williams, D.R., Baillie, C.A., Matthews, F.L.**, *Composites, Part A*, **2002**, 33A(8), 1083-1093.
- Zeronian, S.H., Kawabata, H., Alger, K.W.**, *Text Res Inst*, **1990**, 60(3),179-183.
- Zeronian, S.H.**, *J Appl Polym Sci.*, **1991**, 47, 445-461.
- Zhurkov, S.N., Kuksenko, V.S.**, *International Journal of Fracture*, **1975**, 11(4), 629-639.

Annexes

Annexe I : Tableaux récapitulatifs de différentes publications traitant du renfort des polymères par des fibres végétales

Les tableaux AI-1 et AI-2 présentés ci-après regroupent différentes publications traitant des matériaux composites à base de fibres végétales. Le classement se fait, tout d'abord par polymère puis en fonction du procédé et de la nature des fibres employées. Un bref aperçu des préoccupations des auteurs y est associé. Le tableau AI-1 se rapporte à des mélanges composites fréquemment étudiés alors que le tableau AI-2 correspond à des mélanges moins fréquents.

Tableau AI-1 : Récapitulatif des publications traitant des composites courants à base de fibres

Polymère	Procédé	Renfort	spécificités	Auteurs
PE	Mélange	fibres de bois	greffage, conditions extrêmes	<i>Kotka et al 1986</i>
			propriétés thermiques	<i>Oladipo et al 1999</i>
		farine de bois	modification, pptés physiques	<i>Beshay et al 1985</i>
			résistance au feu	<i>Oladipo et Wichman 1999</i>
PE	Réseau fibreux	fibres de bois	pptés mécaniques	<i>Yam et al 1998</i>
			effets des procédés	<i>Bledzki et al 1998a</i>
		farine de bois	adhésion, élastomère, DMTA	<i>Oksman et Lindberg 1998</i>
			MAPP, T° d'extrusion sur pptés	<i>Myers et al 1993</i>
cellulose	MAPE, MAPP, SEBS-MA	<i>Lai et al 2003</i>		
	agents, pptés physiques	<i>Dalvåg et al 1985</i>		
PE	Mélange	fibres de bois	rhéologie (acide cellulosique ester)	<i>Jandura et al 2001</i>
			comportement de gonflement, MA	<i>Mishra et Naik 1999</i>
		lignocellulosiques	différents traitements d'interface	<i>Colom et al 2003</i>
			stratifié « air laid »	<i>Faessel 1999</i>
PE	Réseau fibreux	déchets agricoles	comportement de gonflement, MA	<i>Mishra et Naik 1999</i>
		lignocellulosiques	papier : interactions, IGC	<i>Chtourou et al 1997</i>
		fibres naturelles	hybride (fibre de verre) : pptés (T°)	<i>Kalaprasad et al 2000</i>
		papier	encapsulation, pptés, photos	<i>Marchessault et al 1979</i>
PET	Réseau fibreux	fibres de bois	(MDF/PF) pptés méca + stabilité	<i>Yang et al 1994</i>
		fibres naturelles	(MDF/PF) déformation, moulage ciguë + PF pptés physiques	<i>Yang et Sasaki 1994</i> <i>Youngquist et al 1992</i>
PP	Mélange	fibres de bois	(MAPP, silane) + pptés + %bois	<i>Coutinho et Costa 1999</i>
			effets des fibres,	<i>Stark et Sanadi 2000</i>
			interface, modification, pptés	<i>Kazayawoko et al 1999ab</i>
			(PP+MAPP), pptés, plan factoriel	<i>Costa et al 2000</i>
			« electron beam », pptés (T°)	<i>Czvikovszky 1996</i>
			MAPP, pptés (T°), cristallinité	<i>Sain et al 1994</i>
		farine de bois	Effets de tailles (mesh)	<i>Stark 1997</i>
			effets de tailles, facteur de forme	<i>Stark et Sanadi 2000</i>
			effet fibres, pptés (MAPP)	<i>Myers et al 1991</i>
			MAPP, T° d'extrusion sur pptés	<i>Myers et al 1993</i>
			pptés, morpho, MAPP, élastom	<i>Oksman et Clemons 1998</i>
			pptés (MAPP)	<i>Krzysik et al 1991</i>
cellulose (fibres)	Silane, MAPP, Melt Index	<i>Ichazo et al 2001</i>		
	Concentration en bois, MAPP	<i>Côté 2002</i>		
	fibres, fracture	<i>Clemons et al 1999</i>		
	morpho+pptés DMTA, DSC	<i>Amash et Zugenmaier 2000</i>		
	fibres naturelles	Kenaf, injection, pptés	<i>Sanadi et al 1995</i>	
	hybride (verre), noix de coco, pptés	<i>Rozman et al 1999</i>		
PP	Réseau fibreux	fibres de bois	Flax, interface IGC, Xray, acétylat°	<i>Zafeiropoulos et al 2002</i>
			Sisal, problèmes de dégradations	<i>Jayaraman 2003</i>
		papier recyclé	Sisal, agents, zone transcristalline	<i>Joseph et al 2003ab</i>
			fibres naturelles	NMT, pptés, T°, autres renforts

Pptés : propriétés, T° : température, Morpho : morphologie, Acétylat° : acétylation, Elastom : élastomère, méca : mécaniques, MA : anhydride maléique, SA : anhydride succinique, MAPP : polypropylène maléaté, MAPE : polyéthylène maléaté, SEBS-MA : styrène-éthylène/butylène tribloc copolymère greffé avec de l'anhydride maléique, PP : polypropylène, PE : polyéthylène, PET : polyéthylène téréphthalique, IGC : chromatographie gazeuse inverse, DMTA : analyse dynamique thermomécanique, DSC : analyse enthalpique différentielle, MDF : panneau de fibres de moyenne densité, PF : phénol formaldéhyde, Melt Index : indice de fusion, Xray : analyse aux rayons X, NMT : matelas naturel renforçant un thermoplastique, Hybride : composite hybride possédant 3 constituants principaux

végétales (Michaud, 2003)

Tableau A1-2 : Récapitulatif des publications traitants des composites moins courant à base de fibres végétales (Michaud, 2003)

Polymère	Procédé	Renfort	spécificités	Auteurs
PVC	Mélange	farine de bois	effets bois, pptés, tenue à l'eau	<i>Takatani et al 2000</i>
		fibres de cellulose	greffage, adhésion	<i>Canché-Escamilla et al 1999</i>
PS	Mélange	fibres de bois	interface, acétylation, adhésion	<i>Liu et al 1994</i>
			sorption de carbone	<i>Doroudiani et Kortschot 1999</i>
			effets « coating »	<i>Maldas et Kotka 1990</i>
		farine de bois	effets procédés (sciure)	<i>Bledzki et al 1999</i>
			thermoplasticisation, DMTA (sciure)	<i>Hon et Chao 1993</i>
			pptés méca, xanthation	<i>Kotka et al 1983</i>
cellulose	pptés, %bois	<i>Klason et al 1984</i>		
	effets bois, pptés, tenue à l'eau	<i>Takatani et al 2000</i>		
	MA (%)	<i>Aranguren et al 2000</i>		
PS	Réseau	pâte à papier	pptés, %	<i>Klason et al 1984</i>
			pptés, capacité de formage	<i>Gomez-Bueso et al 1999a</i> <i>Gomez-Bueso et al 1999b</i>
Styrène	Mélange	fibres de bois	MA, pptés + DMTA, adhésion	<i>Simonsen et al 1998</i>
Polyester	Mélange	fibres naturelles	ppté, compare verre, mica	<i>Sanadi et al 1985</i>
			Jute, pptés méca (époxy)	<i>Shah et Lakkad 1981</i>
		fibres de bois	biopolymère, pptés	<i>Peterson et al 2002</i>
Polyester	Réseau	fibres naturelles	pptés dynamiques (jute)	<i>Saha et al 1999</i>
PMMA	Mélange	cellulose (fibres)	pptés matrice rigide	<i>Canché-Escamilla et al 2002</i>
			greffage	<i>Canché-Escamilla et al 1999</i>
		sciure de bois	MA, GMA, pptés (eau), images	<i>Timar et al 1999</i>
MMA		fibres de bois	pptés méca, T°, humidité	<i>Khan et Idriss 1993</i>
		fibres de bois	traitement, silane, pptés	<i>Elvy et al 1995</i>
PF	Réseau	fibres naturelles	hybride (banane/verre)	<i>Seena et al 2002</i>
			adhésion, effets fibres	<i>Agrawal et al 2000</i>
			(palmier à huile), silane, alkali, cristallisation; pptés	<i>Sreekala et al 2002</i>
Epoxy		jute	absorption d'eau, pptés méca	<i>Costa et D'Almeida 1999</i>
		jute/verre	Anisotropie thermique des fibres naturelles, DMTA	<i>Cichocki et Thomason 2002</i>

Pptés : propriétés, Méca : mécaniques, DMTA : analyses dynamiques thermomécaniques, MA : anhydride maléique, GMA : méthacrylate de glycidyle, PVC : polychlorure de vinylic, PS : polystyrène, PMMA : poly (méthacrylate de méthyle), MMA : méthyle méthacrylate, PF : phénol formaldéhyde

Références bibliographiques se rapportant aux tableaux AI-1 et AI-2:

- Agrawal R, Saxena, N.S., Sharma, K.B., Thomas, S., *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, A277, 77-82.
- Amash, A., Zugenmaier, P., *Polymer*, **2000**, 41, 1589-1596.
- Bledzki, A.K., Gassan, J., Theis, S., *Mech. Comp. Mater.*, **1998**, 34(6), 563-568.
- Bledzki, A.K., Sperber, V., Theis, S., Gassan, J., Nishibori, S., *Inter. Polym. Sci. Tech.*, **1999**, 26(6), T/1-T/4.
- Canché-Escamilla, G., Cauich-Cupul, J.I., Mendizabal, E, Puig, J.E, Vasquez-Torres, H., Herrera- Franco, P.J., *Compos. Part A : App. Sci. Manuf.*, **1999**, 30, 349-359.
- Canché-Escamilla, G., Rodriguez-Laviada, J., Cauich-Cupul, J.I, Mendizabal, E., Puig, J.E, Herrera- Franco, P.J, *Compos. Part A: App. Sci. Manuf.*, **2002**, 33, 539-549.
- Chtourou, H., Riedl, B., Kotka, B.V., *Tappi J.*, **1997**, 80(4), 141-151.
- Cichocki, F.R.J., Thomason, J.L., *Compos. Sci. Tech.*, **2002**, 62, 669-678.
- Clemons, C.M., Caulfield, D.F., Giacomini, A.J., *J. Elast. & Plast.*, **1999**, 31(4), 367-378.
- Colom, X., Carrasco, F., Pagès, P., Cañavate, J., *Compos. Sci. Tech.*, **2003**, 63, 161-169.
- Compos. Part A34*, **2003**, 253-266.
- Costa, F.H.M.M., D'Almeida, J.R.M., *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **1999**, 38(5), 1081-1094.
- Costa, T.H.S., Carvalho, D.L., Souza, D.C.S., Coutinho, F.M.B., Pinto, J.C., Kotka, B.V., *Polym. Test.*, **2000**, 19, 419-428.
- Côté, N., Composite Bois-Plastique, *Influence de la concentration en bois et en agent liant sur les propriétés physico-mécaniques du matériau. Mémoire de Maîtrise de l'Université Laval, Département des sciences du bois, Québec, 2002.*
- Coutinho, F.M.B., Costa, T.H.S., *Polym. Test.*, **1999**, 18(8), 581-587.
- Czvikovszky, T., *Radiat. Phys. Chem*, **1996**, 47(3), 425-430.
- Dalvåg, H., Klason, C., Stromvall, H.E., *Inter. J. Polym. Mater.*, vol 11, **1985**, 9-38.
- Doroudiani, S., Kortschot, M.T., *Sorption of carbon dioxide in wood-fiber/polystyrene composites. SPE ANTEC*, **1999**.
- Elvy, S.B., Dennis, G.R., Ng, Loo-Teck, *J. Mater. Process. Tech.*, **1995**, 48, 365-372.
- Faessel, M., *Mise en forme de panneaux de fibres de bois par insertion de polymère thermoplastique. Mémoire de DEA de l'Université Bordeaux I, France, 1999.*
- Geimer, R.L., Clemons, C.M., Wood, J.E.J., *Wood Fib. Sci.*, **1993**, 25(2), 163-169.
- Gomez-Bueso, J., Westin, M., Torgilsson, R., Olesen, P.O., Simonson, R., *Holz als Roh- und Werk-*, **1999**, 57, 178-184.
- Gomez-Bueso, J., Westin, M., Torgilsson, R., Olesen, P.O., Simonson, R., *Holz als Roh- und Werk-*, **1999**, 57, 433-438.
- Hon, D.N.S, Chao, W.Y., *J. App. Polym. Sci.*, **1993**, 50, 7-11.
- Ichazo, M.N., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R., Candal, M.V., *Compos. Struct.*, **2001**, 54, 207-214.
- Jandura, P., Kotka, B.V., Riedl, B., *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2001**, 20(8), 1354-1365.
- Jayaraman, K., *Compos. Sci. Tech.*, **2003**, 63, 367-374.

- Kalaprasad, G., Pradeep, M., Pavithran, T., *Compos. Sci. Tech.*, **2000**, 60, 2967-2977.
- Kazayawoko, M., Balatinecz, J.J., Matuana, L.M., *J. Mater. Sci.*, **1999**, 34, 6189-6199.
- Khan, M.A., Idriss Ali, M., *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **1993**, 32(1&2) 5-13.
- Klason, C., Kubat, J, Strömvall, H.E., *Inter. J. Polymeric Mater.*, **1984**, 10, 159-187.
- Kotka, B.V, Daneault, C., Beshay, A.D., *Polym.Compos.*, **1986**, 7(5), 337-348.
- Kotka, B.V., Chen R., Daneault, C., Valade, J.L., *Polym. Compos.*, 4(4), **1983**, 229-232.
- Krzysik, A.M., Youngquist, J.A., *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **1991**, 11, 235-240.
- Krzysik, A.M., Youngquist, J.A., Myers, G.E., Chahyadi, I.S., Kolosick, P.C., *Proc. of Wood Adhesives symposium 1990*, Madison, USA, Forest Products Laboratory, **1991**, 183.
- Lai, S.M., Yeh, F.C., Wang, Y., Chan, H.C., Shen, H.F., *J. App. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 487-496.
- Liu, F.P., Wolcott, M.P., Gardner, D.J., Rials, T.G., *Interfaces*, 1994, 2(6), 419-432.
- Mahlberg, R., Paajanen., L., Nurmi, A., Kivisto, A., Koskela, K., Rowell, R.M., *Holz als Roh- und Werk-*, **2001**, 59, 319-326.
- Maldas, D., Kotka, B.V., *J. App. Polym. Sci.*, **1990**, 40, 917-928.
- Marchessault, R.H., Fisa, B., Revol, J.F., *ACS Symp Ser*, **1979**, 10, 147-158.
- Mishra, S., Naik, J.B., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **1999**, 38(5), 1051-1058.
- Myers, G.E., Chahyadi, I.S., Gonzalez, C., Coberly, C.A., In M.P Wolcott, ed. *Wood fiber/polymer composites : fundamental concepts, processes, and materials options. Proc. 1st Wood Fiber-Plastic Composite Conference, Madison, WI*, **1993**, 49-56
- Myers, G.E., Chahyadi, I.S., Coberly, C.A., Ermer, D.S., *Inter.J. Polymeric Mater*, **1991**, 15, 21-44.
- Oksman, K., Clemons, C., *J. App. Polym. Sci.*, **1998**, 67, 1503-1513.
- Oksman, K., *App. Compos. Mater.*, **2000**, 7, 403-414.
- Oladipo, A.B, Wichman, I.S, Beck, J.V, **1999**, 33(5), 480-495.
- Riedl, B., Dubois, J., *Wood, In Fourth Int. Conf. on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, Wisconsin, USA, 12-14 may* **1997**.
- Rozman, H.D, Tay, G.S., Kumar, R.N., Abubakar, A., Ismail, H., *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **1999**, 38(5), 997-1011.
- Sain, M.M., Kotka, B.V., Imbert, C., *Polym. Plastic Technol. Eng.*, **1994**, 33(1), 89-104.
- Sanadi, A.R., Prasad, S.V., Rohatgi, *J. Sci. Indus. Res.*, **1985**, 44, 437-442.
- Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., Jacobson, R.E., Rowell, R.M., *I&EC Research*, **1995**, 34(5), 1889-1896.
- Seenaa, J., Sreekala, M.S., Oommen, Z., Koshy, P., Thomas, S., *Compos. Sci. Tech.*, **2002**, 62(14), 1857-1868.
- Shah, A.N., Lakkad, S.C., *Fib. Sci. and Technol.*, **1981**, 15, 41-46.
- Simonsen, J., Jacobsen, R., Rowell, R., *J. App. Polym. Sci.*, **1998**, 68, 1567-1573.
- Sreekala, M.S., Jayamol, G., Kumaran, M.G, Jabu, T., *Compos. Sci. Tech.*, **2002**, 62, 339-353.
- Star, N.M., Sanadi, A.R., *May 25-26, Toronto, Ontario Canada. Materials and Manufacturing Ontario*, **2000**, 14.

- Stark, N.M., *Proceedings of Functional Fillers, December 8-10. Intertech Conference, San Diego, CA, 1997.*
- Stark, N.M., Sanadi, A.R., *May 25-26, Toronto, Ontario Canada. Materials and Manufacturing Ontario, 2000, 14.*
- Takatani, M., Ito, H., Ohsugi, S., Kitayama, T., Saegusa, M., Kawai, S., Okamoto, T., *Holzforschung, 2000, 54, 197-200.*
- Timar, M.C., Maher, K., Irle, M., Mihai, M.D, *Proc. of the Third Panel Products Symposium, Llandudno, Wales, UK, 1999.*
- Yam, K., Kalyankai, V., Selke, S., Lai, C. *ANTEC, 1998, 1809-1811.*
- Yang, P., Sasaki, H., *Mem.Fac.Educ.Kumamoto Univ. Nat. Sci., 1994, 43,125-131.*
- Yang, P., Sasaki, H., Pulido, O., Abdul-Kader, R., *Mem.Fac.Educ.Kumamoto Univ. Nat. Sci., 1994, 43,117-123.*
- Yoon, H.U., *In Proc. of the 4th International Conference on Wood Fiber-Plastic Composites, Madison, USA, 12-14 mai 1997, 306.*
- Youngquist, J.A., Krzysik, A.M., Muehl, J.H., Carll, C., *Forest Prod. J., 1992, 42(6), 42-48.*
- Zafeiropoulos, N.E., Williams, D.R., Baillie, C.A., Matthews, F.L., *Compos. Part A, 2002, 1083-1093.*

Annexe II : Démonstration de l'équation de Clausius Clapeyron

Les potentiels chimiques de deux phases en équilibre sont égaux. Si l'on considère des variations infinitésimales de la pression et de la température telles que les deux phases restent en équilibre, quand les conditions varient le long de la frontière de phase, les potentiels chimiques restent égaux. Ainsi, les variations du potentiel chimique des deux phases doivent être égales et on peut écrire :

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

Or, d'après les équations de la thermodynamique :

$$dG = V dP - S dT$$

Et rappelons que le potentiel chimique μ n'est autre que l'énergie de Gibbs molaire.

Il vient donc : $d\mu = -S_m dT + V_m dp$, relation applicable pour chaque phase.

Il s'ensuit que :

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

$S_{\alpha,m}$ et $S_{\beta,m}$ étant les entropies molaires des deux phases en équilibre α et β et $V_{\alpha,m}$ et $V_{\beta,m}$ leurs volumes molaires.

D'où,

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT$$

et par réarrangement, on obtient l'équation de Clapeyron :

$$dp/dT = \Delta S / \Delta V$$

où $\Delta S = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}$ et $\Delta V = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}$.

L'équation de Clapeyron est une formulation exacte de la pente de la frontière de phase. Elle s'applique à tout équilibre de phases de tout corps pur et donc au cas qui nous intéresse ici qui est l'équilibre liquide-vapeur.

L'entropie de vaporisation à la température T est égale à $\Delta_{\text{vap}}H/T$, et l'équation de Clapeyron écrit plus spécifiquement pour la frontière liquide-vapeur devient :

$$dp/dT = \Delta_{\text{vap}}H/(T^* \Delta_{\text{vap}}V)$$

Le volume molaire d'un gaz étant nettement plus grand que celui d'un liquide, on peut écrire que $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(\text{g})$.

De plus, si on suppose que le gaz se comporte comme un gaz parfait, l'équation de Clapeyron devient :

$$dp/dT = \Delta H_{\text{vap}}/(T(RT/p))$$

qui par réarrangement donne l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$d \ln p/dT = \Delta H_{\text{vap}}/RT^2$$

Annexe III : Calcul du coefficient d'évaporation (k_{ev}) dans le cas d'une évaporation dans un milieu semi-infini

Dans le cas d'un milieu semi-infini, l'évaporation peut se schématiser selon la figure AIII-1:

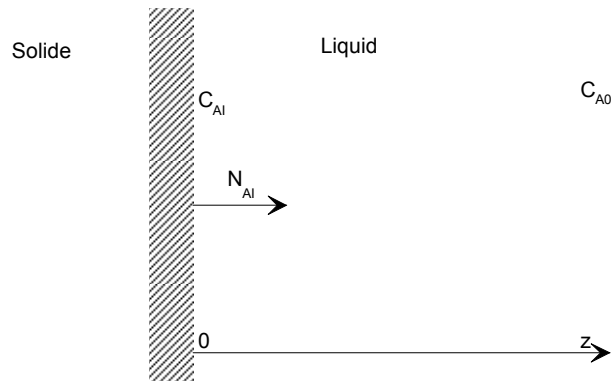


Figure AIII-1 : Schéma de l'évaporation dans un milieu semi-infini

On a :

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

Les conditions limites sont:

$$\forall z \quad t = 0 \quad C_A = C_{A0}$$

$$\forall t \quad z = 0 \quad C_A = C_{Ai}$$

$$\forall t \quad z \rightarrow \infty \quad C_A = C_{A0}$$

Cette équation est résolue par la méthode de LAPLACE et on obtient :

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_{Ai} - C_{A0}} = 1 - \operatorname{erf}(X) \quad \text{avec} \quad X = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{et} \quad \operatorname{erf}(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-u^2} du$$

avec D , le coefficient de diffusion (m^2/s)

La densité de flux à l'interface est donnée par $N_{Ai} = -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0}$.

Ainsi, en dérivant l'expression précédente,

$$\text{avec} \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial C_A}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial z}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial X} = (C_{A0} - C_{AI}) \frac{\partial[\operatorname{erf}(X)]}{\partial X} = (C_{A0} - C_{AI}) \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2}$$

$$\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial z}\right)_{z=0} = (C_{A0} - C_{AI}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{Dt}}$$

Ainsi, $N_{AI} = (C_{AI} - C_{A0}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

On peut donc définir par identification $k_{ev} = \left(\frac{D}{t\pi}\right)^{0,5}$

Annexe IV : Calcul de la concentration moyenne de réactif à l'état vapeur sur la surface de diffusion

Pour le calcul de la valeur moyenne de la concentration en réactif sous forme vapeur, il est nécessaire de reprendre l'expression du flux de diffusion en r :

$$\varphi_r = -D 2\pi \cdot r \cdot e_p \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_r$$

Si l'on considère la diffusion en régime quasi-stationnaire, on peut écrire que :

$$\varphi_r = \varphi_{r+dr}$$

avec $\varphi_{r+dr} = -D 2\pi \cdot (r + dr) \cdot e_p \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}$

où e_p représente l'épaisseur du papier, D le coefficient de diffusion en m^2/s et C la concentration de produit à l'état gazeux exprimée en mol/m^3 .

Des formules (5), (6) et (7), il résulte: $r \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_r = (r + dr) \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}$

que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} = \frac{r \left(\frac{dC}{dr} \right)_r - r \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}}{dr}$$

donc

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} = \frac{d}{dr} \left(r \left(\frac{dC}{dr} \right) \right)$$

En intégrant par rapport à r, on obtient :

$$K = -r \cdot \left(\frac{dC}{dr} \right)$$

Si on appelle la variable r^* car r représente le rayon de la surface hydrophobe au temps t , il vient :

$$K = -r^* \cdot \left(\frac{dC}{dr^*} \right)$$

$$\Rightarrow C(r^*) = K \ln(r^*) + A$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } r^* = r_0, C = C_0 \text{ et à } r^* = r, C = 0$$

Elles permettent de définir A et K :

$$K = C_0 / (\ln(r/r_0))$$

Et

$$A = \frac{C_0 \cdot \ln r}{\ln \frac{r}{r_0}}$$

La concentration de l'espèce réactive en phase gazeuse à r^* a donc la forme suivante :

$$C(r^*) = C_0 \left(1 - \frac{\ln \frac{r^*}{r_0}}{\ln \frac{r}{r_0}} \right)$$

Nous allons maintenant déterminer la valeur de la concentration en espèce réactive moyennée sur la surface de diffusion.

$$C_{av} = \frac{1}{S} \int_S C_0 \left(1 - \frac{\ln \frac{r^*}{r_0}}{\ln \frac{r}{r_0}} \right) 2\pi \cdot r^* dr^*$$

$$C_{av} = \frac{1}{\pi(r^2 - r_0^2)} \int_{r_0}^r - \frac{C_0}{\ln \frac{r}{r_0}} \ln \frac{r^*}{r} 2\pi \cdot r^* dr^*$$

$$C_{av} = \frac{2}{(r^2 - r_0^2)} \frac{C_0}{\ln \frac{r_0}{r_0}} \int_{r_0}^r \ln \frac{r^*}{r} r^* dr^*$$

On intègre ensuite par la méthode de l'intégration par partie en posant

$$u(r^*) = \ln(r^*/r) \text{ et } v'(r^*) = r^*$$

donc, $u'(r^*) = 1/r^*$ et $v(r^*) = r^{*2}/2$

$$\int u(r)v'(r) = [u(r)v(r)] - \int u'(r)v(r)dr$$

Et donc :

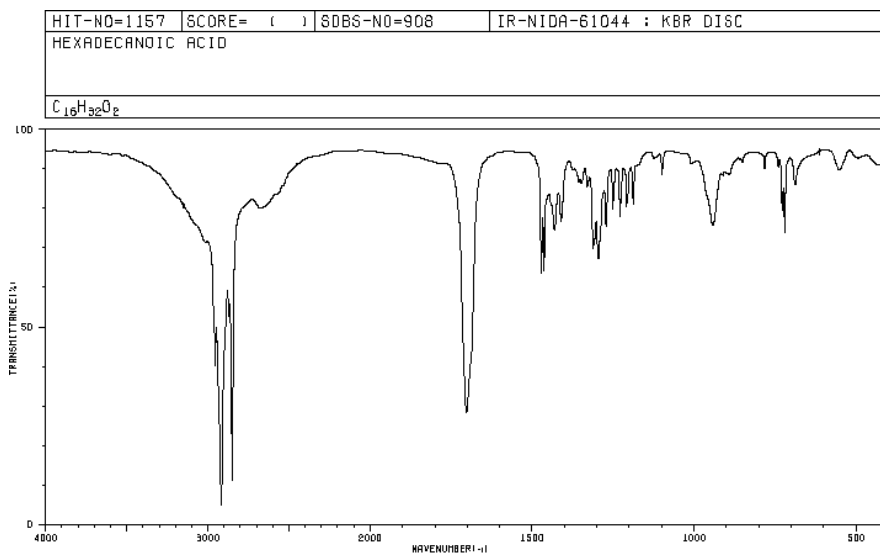
$$C_{av} = \frac{2}{(r^2 - r_0^2)} \frac{Co}{\ln \frac{r_0}{r}} \left[\frac{r^{*2}}{2} \ln \frac{r^*}{r} - \frac{r^*}{4} \right]_{r_0}^r$$

On obtient après simplification :

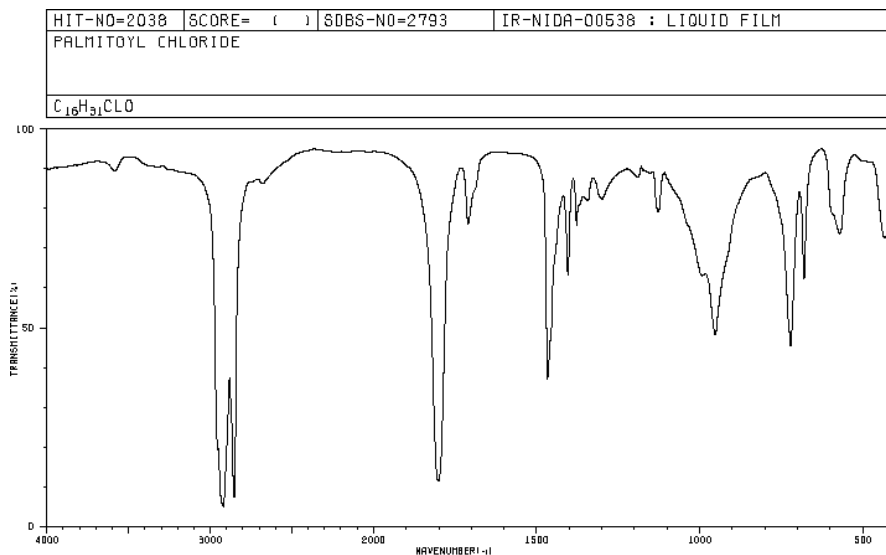
$$C_{av} = \frac{1}{2(r^2 - r_0^2)} \frac{Co}{\ln \frac{r_0}{r}} (-r^2 + 2.r_0^2 \ln r - 2r_0^2 \ln r_0 + r_0^2)$$

Annexe V : Spectres FTIR de l'acide palmitique et du chlorure de palmitoyle

V. 1. Spectre de l'acide palmitique



V. 2. Spectre du chlorure de palmitoyle



Annexe VI : Optimisation de la purification post-estérification

Nous avons utilisé deux techniques pour la purification de nos échantillons :

- ✓ Dégazage par action combinée de la température et du vide
- ✓ Extraction au soxhlet.

VI. 1. Dégazage sous vide

Après l'estérification, les microfibrilles ont été purifiées par dégazage. Ce post-traitement consiste à étuver les microfibrilles estérifiées à 150°C pendant 6h sous un vide de 150 mbar. Afin d'étudier l'efficacité de ce dégazage, les microfibrilles ont été caractérisées avant et après ce post traitement par RMN du solide, FTIR et gravimétrie.

VI. 1. 1. Caractérisation par spectroscopie RMN

La figure AVI-1 représente les spectres RMN de microfibrilles estérifiées 4h à 170°C et de ces mêmes microfibrilles après un traitement de dégazage dans les conditions décrites ci-dessus.

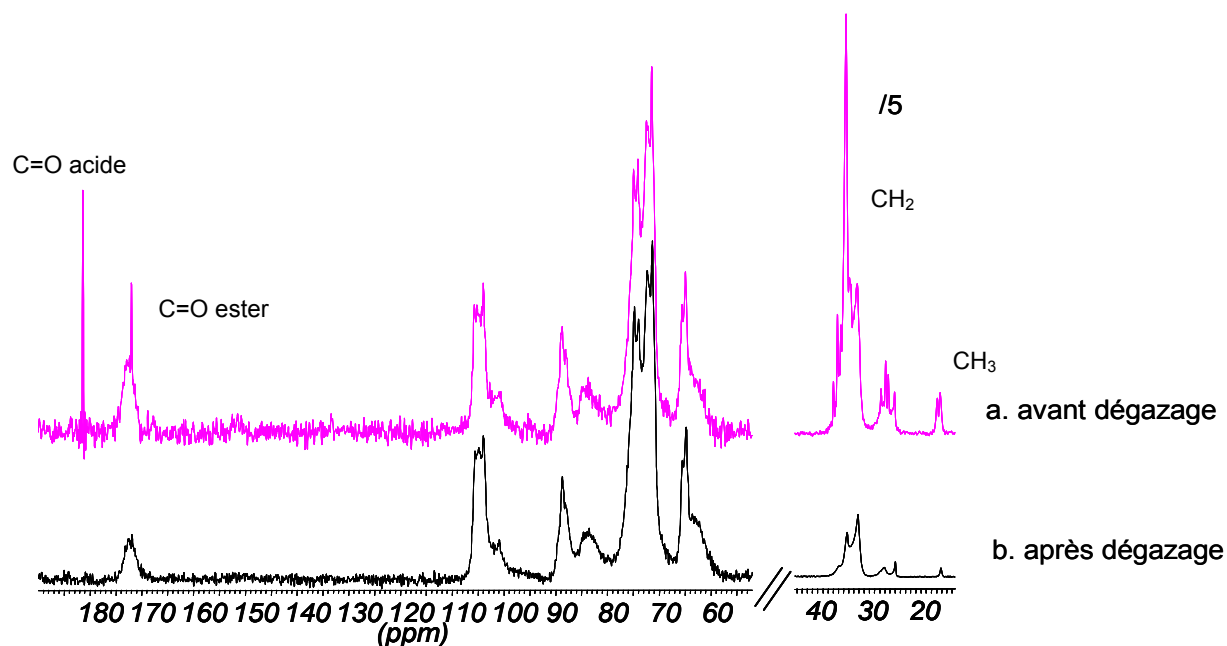


Figure AVI-1 : Spectres RMN de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C avant (a) et après (b) dégazage. La zone spectrale entre 10 et 45 ppm a été réduite d'un facteur 5 pour des raisons de lisibilité.

Le post-traitement de dégazage entraîne plusieurs modifications du spectre RMN des microfibrilles:

- La disparition du pic fin centré à 180 ppm
- La diminution de la surface du pic à 172 ppm avec en particulier la disparition de la composante fine
- La très forte diminution de la surface des massifs des CH₂ et CH₃ situés entre 14 et 40 ppm.

Le pic fin à 180 ppm a été attribué à l'acide palmitique. Sa disparition ainsi que la diminution des massifs relatifs au CH₂ et CH₃ montrent que le dégazage permet d'éliminer l'acide palmitique adsorbé sur les microfibrilles. D'autre part, la réduction de la surface du pic à 172 ppm semble indiquer la disparition d'un autre produit, probablement un produit de dégradation du réactif qui serait également adsorbé sur le substrat cellulosique. Il est fort probable que l'élimination de ce produit soit également responsable de la diminution drastique du massif correspondant aux carbones aliphatiques, diminution d'une ampleur trop importante pour être attribuée à la disparition de l'acide palmitique seul. Nous n'avons pas pour l'instant déterminé la structure exacte de ce produit de dégradation. Il est important de noter que la présence de ce produit de dégradation peut fausser la quantification du degré de substitution car son signal se superpose à celui de l'ester de cellulose.

Outre l'aspect quantitatif, ces deux spectres présentent des différences notables en terme de largeur de bandes. En effet, l'échantillon avant dégazage présente des raies très fines. La finesse de ces raies laisse supposer qu'elles appartiennent à une phase très mobile.

VI. 1. 2. Caractérisation par spectroscopie FTIR

L'efficacité du lavage peut également être étudiée par spectroscopie FTIR. La figure AVI-2 représente les spectres FTIR de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C avant et après dégazage.

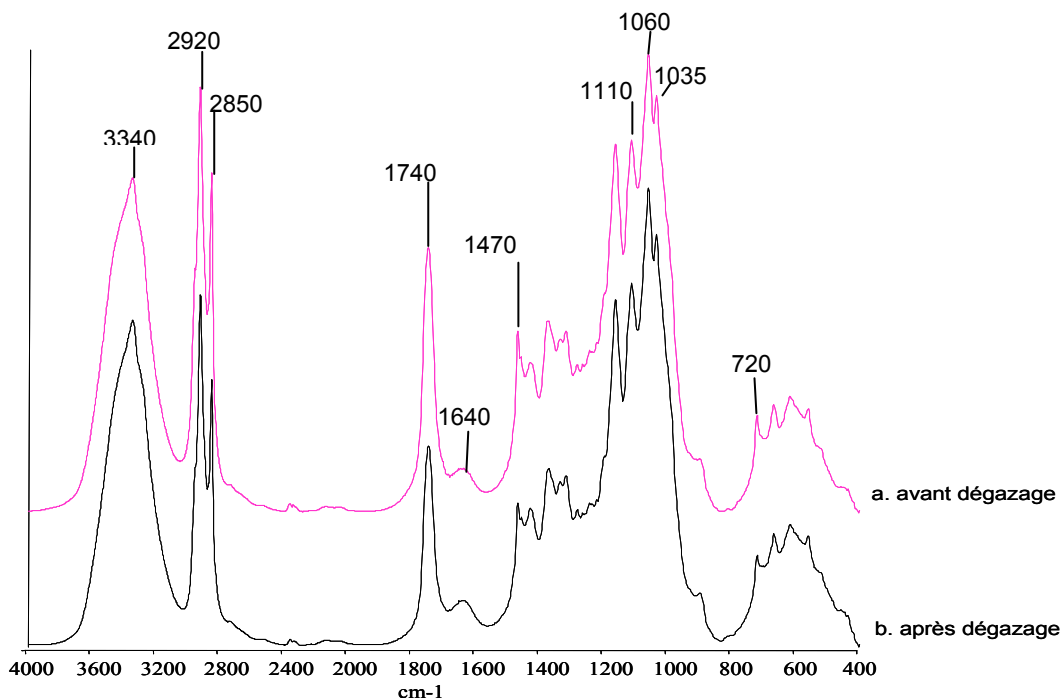


Figure AVI-2 : Spectres FTIR de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C avant (a) et après (b) dégazage.

Le dégazage entraîne une diminution de la bande représentative de la fonction carbonyle à 1740 cm^{-1} . La spectroscopie FTIR présente l'inconvénient de ne pas permettre une différenciation aisée entre des composés différents présentant une fonction chimique identique. Par exemple, les vibrations de valence d'une fonction carbonyle d'un ester, d'une cétone ou d'un aldéhyde sont très proches. Il est ainsi difficile de savoir si la diminution de la bande à 1740 cm^{-1} correspond à la baisse de la quantité d'esters de cellulose ou à l'évaporation pendant l'étape de dégazage de produits non greffés issus de la dégradation du chlorure de palmitoyle.

La baisse d'intensité de cette bande s'accompagne de la baisse d'intensité d'autres bandes :

- la bande à 1470 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H.
- les bandes à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison CH_2 symétrique et asymétrique
- la bande à 720 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation hors du plan des CH_2 .

Par contre, la bande à 3340 cm^{-1} (caractéristique des fonctions hydroxyles), la petite bosse située à 1640 cm^{-1} (caractéristique de la teneur en eau des microfibrilles) ainsi que les bandes situées à 1110 , 1060 et 1035 cm^{-1} (qui représentent respectivement les vibrations de la liaison C-O des alcools attachés aux carbones 2, 3 et 6) ne sont pas affectées par le

dégazage. La stabilité de ces bandes laisse penser qu'il n'y a pas eu de modifications de la quantité d'esters greffés pendant le dégazage puisque d'une part le nombre de fonctions alcools ne semble pas avoir augmenté et d'autre part, l'hydrophobie de l'échantillon reste constante. La baisse de l'intensité de la bande à 1740 cm^{-1} semble ainsi être due à l'évaporation d'un produit adsorbé et non à une baisse de la quantité d'esters.

VI. 1. 3. Caractérisation par DSC

VI.1. 3. 1 Caractérisation du chlorure de palmitoyle et de ses produits de dégradation

Au vu des spectres RMN et FTIR, le dégazage semble être une méthode de lavage relativement efficace. Cependant, ces techniques de caractérisations ne sont pas suffisantes pour nous assurer d'un lavage complet des microfibrilles. En effet, la spectroscopie FTIR et dans une moindre mesure la RMN, ne permettent pas de différencier les fonctions carbonyles appartenant aux esters des fonctions carbonyles d'autres composés.

De ce fait, nous avons eu recours à une autre technique pour vérifier le bon lavage des microfibrilles estérifiées : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Afin de vérifier l'efficacité du dégazage par DSC, l'étude des températures caractéristiques du réactif pur et de ses produits de dégradation s'est avérée indispensable. Les fiches-produit fournisseurs indiquent une température de fusion comprise entre 11 et 14°C pour le chlorure de palmitoyle et une température de fusion entre 61 et $62,5^\circ\text{C}$ pour l'acide palmitique, qui est le produit de dégradation attendu du chlorure de palmitoyle.

Afin d'avoir la valeur de l'enthalpie de fusion, ce produit a été caractérisé par DSC (figure AVI-3). La température de fusion est de 62°C et l'enthalpie de fusion est de $212,1\text{ J/g}$.

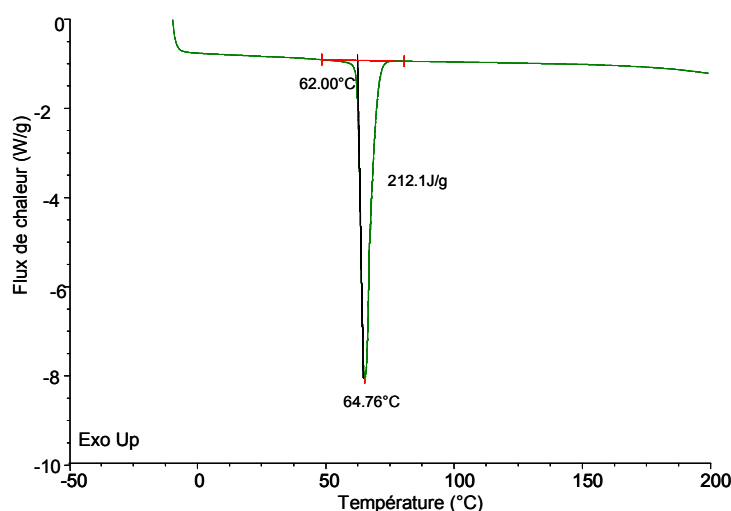


Figure AVI-3 : Courbes DSC de l'acide palmitique (1^{ère} montée en température).

Pour simuler la dégradation thermique subie par le chlorure de palmitoyle pendant un traitement d'estérification, ce réactif a été étuvé pendant 13h à 160°C sous un vide de 100 mbar. Après ce traitement thermique, le réactif prend une couleur brune et devient solide à température ambiante.

Une simulation de dégradation par hydrolyse du chlorure de palmitoyle a également été réalisée : le réactif a été laissé au contact de l'air pendant 24h. Le réactif hydrolysé devient lui aussi solide à température ambiante. La figure AVI-4 montre les courbes DSC obtenues pour ces produits dégradés.

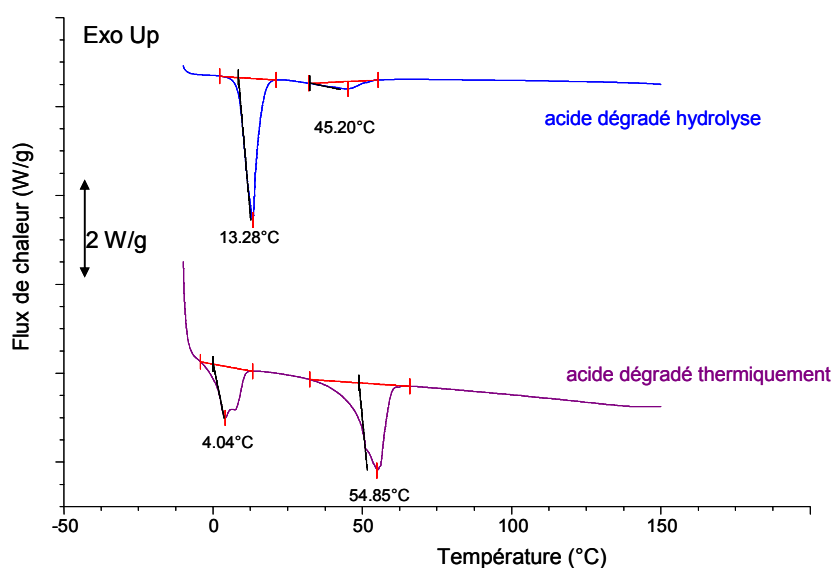


Figure AVI-4 : Courbes DSC du chlorure de palmitoyle dégradé par voie thermique et par voie hydrolytique (1^{ère} montée en température -10°C/min).

Le réactif dégradé par action de l'eau présente deux pics de fusion : un majeur situé à 13°C et un beaucoup plus faible situé aux environs de 45°C.

Le réactif dégradé par voie thermique présente deux pics de fusion du même ordre de grandeur situés à 4°C et 54°C.

Plusieurs composés de dégradation différents peuvent donc être envisagés suivant le mode de dégradation.

Dans les deux cas, les pics aux basses températures (4 et 13°C) pourraient être attribués à la fusion du réactif non dégradé car ces températures sont proches de la température de fusion du chlorure de palmitoyle. Par contre, il est vraisemblable que les pics situés aux températures plus élevées (45 et 54°C) appartiennent à des produits de dégradation du réactif. Comme ces températures sont inférieures à la température de fusion de l'acide palmitique, on peut supposer que ces produits ne sont pas de l'acide palmitique pur mais un « mélange » de différents composés de dégradation. La largeur des pics et leurs épaulements pourraient confirmer cette hypothèse.

En outre, les courbes DSC de ces produits lors de la deuxième montée en température (non représentées) présentent les mêmes pics, décalés d'environ 2°C vers les basses températures et avec des surfaces légèrement plus faibles. L'évaporation du produit pendant le 1er cycle en température pourrait être à l'origine de la diminution de l'aire de ces pics. Une dégradation supplémentaire pendant la première montée en température pourrait expliquer la légère baisse des températures de fusion.

VI. 1. 3. 2 Caractérisation du lavage des microfibrilles par DSC.

La figure AVI-5 présente les courbes DSC pour des microfibrilles traitées à 170°C pendant différents temps : 2, 4, 8 et 24h et dégazées pendant 6h à 150°C/150 mbar.

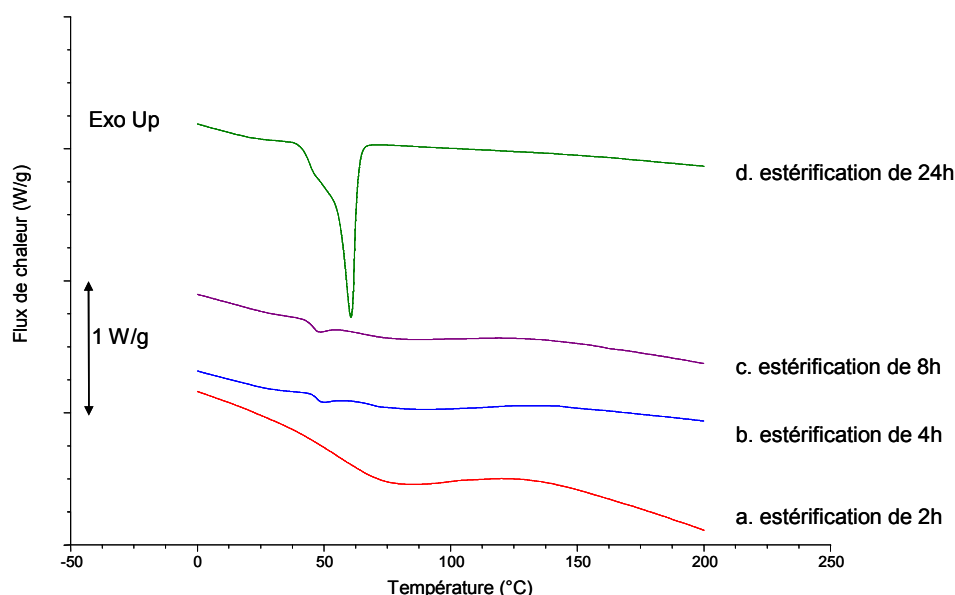


Figure AVI-5 : Courbes DSC de microfibrilles estérifiées à 170°C pendant 2h (a), 4h (b), 8h (c) et 24h (d). Les microfibrilles ont été dégazées pendant 6h après l'estérification (1^{ère} montée en température).

Pour des temps de traitement suffisamment faibles, le dégazage de 6h permet un bon lavage de l'échantillon. En effet, la courbe des microfibrilles traitées pendant 2 h ne montre aucun signe de fusion du réactif ou d'un de ses produits de dégradation. Par contre, pour des temps de traitement plus longs, les thermogrammes présentent un pic relativement large situé vers 50°C dont la surface augmente avec le temps de traitement. Ce pic se superpose à celui observé sur la courbe du chlorure d'acide dégradé thermiquement : il est donc raisonnable de penser qu'il s'agisse de ce produit de dégradation.

Pour des temps de traitement relativement longs, la quantité de réactif adsorbé est plus importante, un dégazage de 6h n'est donc pas suffisant pour enlever la totalité du produit adsorbé.

La figure AVI-6 présente les courbes DSC de microfibrilles traitées pendant 4h à 170°C :

- Avant dégazage
- Après un dégazage de 4h à 150°C sous 150 mbar
- Après un dégazage de 6h à 150°C sous 150 mbar.

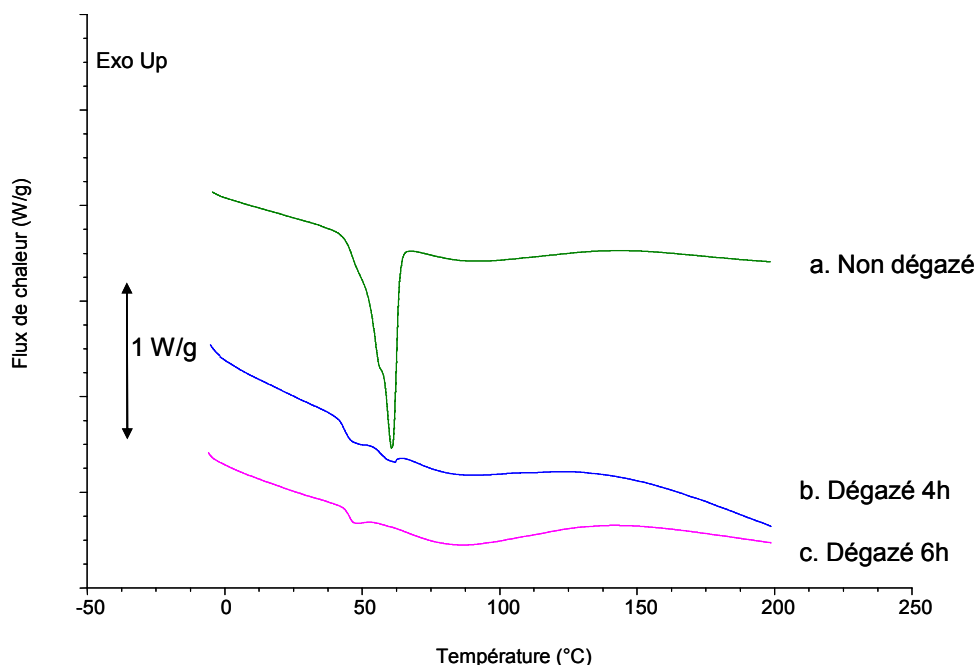


Figure AVI-6 : Courbes DSC de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C avant dégazage (a), après un dégazage de 4h à 150°C/150 mbar (b), après un dégazage de 6h 150°C/150 mbar(c) (1^{ère} montée en température -10°C/min).

Les microfibrilles non dégazées présentent un pic relativement large débutant à 50°C. Au cours du dégazage, on observe une diminution puis une disparition de ce pic. Cependant, un autre pic, plus petit, situé à 47°C reste présent sur les courbes des échantillons dégazés. Il s'agit probablement ici encore d'un produit de dégradation. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la fusion du « chlorure d'acide dégradé thermiquement » est décalée vers les basses températures lors de la deuxième montée en température de DSC. On peut supposer que le produit continue d'être dégradé pendant l'expérience de DSC et qu'il présente donc une température de fusion plus faible.

VI. 2. Lavage au soxhlet

Dans le cas d'estérification à haute température ou pendant des temps relativement longs, une méthode de lavage plus efficace que le dégazage s'est avérée nécessaire. Les microfibrilles estérifiées ont ainsi été lavées par des soxhlets à l'acétone pendant 48h. L'efficacité de ce lavage a été étudiée par DSC. La figure AVI-7 représente les

thermogrammes de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C et lavées soit par dégazage de 6h à 150°C/150 mbar, soit par soxhlet acétone.

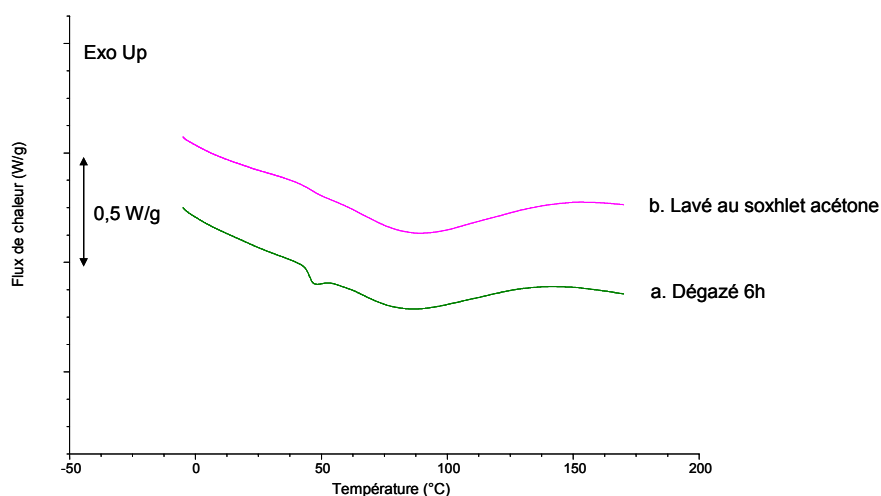


Figure AVI-7 : Courbes DSC de microfibrilles estérifiées pendant 4h à 170°C après dégazage de 6h à 150°C/150 mbar (a) et après un lavage par soxhlet acétone de 48h (b) (1^{ère} montée en température-10°C/min).

Les microfibrilles lavées par dégazage présentent un léger pic situé à 50°C attribué au réactif dégradé thermiquement. En revanche, les microfibrilles lavées par un soxhlet acétone de 48h ne présentent pas ce pic ce qui confirme l'efficacité du lavage par soxhlet.

La figure AVI-8 représente les spectres RMN pour des microfibrilles estérifiées pendant 2h à 190°C.

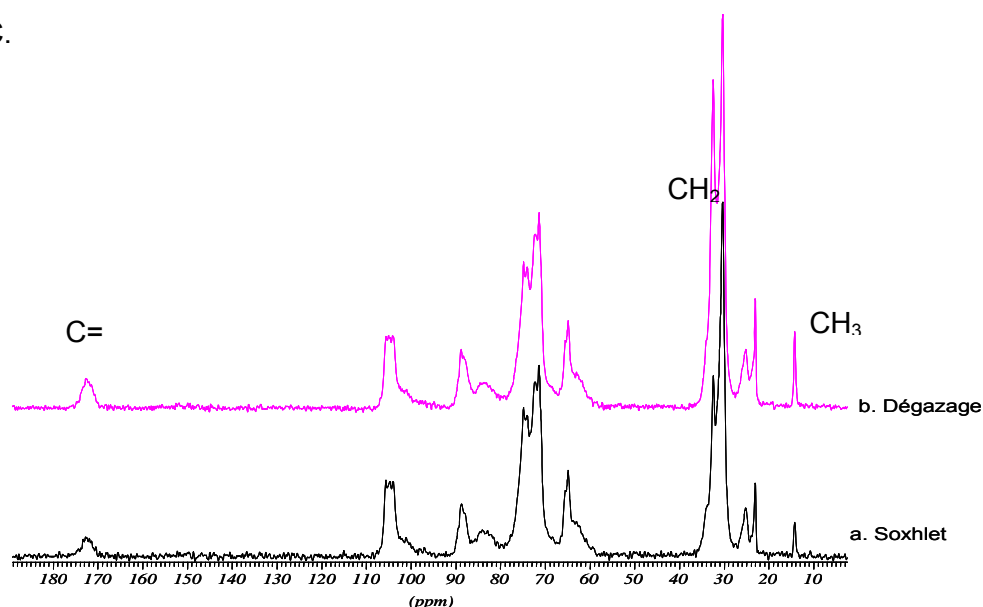


Figure AVI-8 : Spectres RMN du solide de microfibrilles estérifiées pendant 2h à 190°C après un lavage par soxhlet acétone de 48h (a) et après dégazage de 6h à 150°C/150 mbar (b)

Le pic de la fonction C=O situé à 172 ppm ainsi que les pics relatifs au CH₂ et CH₃ de la chaîne aliphatique sont plus importants pour les microfibrilles lavées par dégazage que

ceux des microfibrilles lavées par soxhlet. Les DS calculés à partir de ces spectres par intégration du pic relatif à la fonction carbonyle normalisé par rapport au pic du C1 (cf méthode (a) du paragraphe IV.1.2.3.) sont différents pour les deux types de lavage. Le DS vaut 0,31 pour les microfibrilles dégazées alors qu'il est de 0,2 pour les microfibrilles lavées par soxhlet. L'échantillon dégazé est mal lavé ce qui conduit à une surestimation du DS. Le calcul du DS par déconvolution du massif C1-C1' (méthode (d) du paragraphe IV.1.2.3.) donne la même valeur de DS pour les deux types de lavage : 0,21. Cette méthode de calcul permet donc d'estimer un DS correct en s'affranchissant du lavage.

En conclusion, pour des échantillons de DS supérieurs à 0,1, un lavage au soxhlet semble préférable au dégazage afin d'enlever la totalité du réactif adsorbé.

L'analyse par DSC est une méthode efficace pour s'assurer du bon lavage des échantillons.

Annexe VII : Calculs des taux de cristallinité des composites réalisés à partir de microfibrilles de cellulose

Le taux de cristallinité a été calculé pour les première et deuxième montées en températures.

VII. 1. Taux de cristallinité mesuré lors de la première montée en température

Afin de déterminer le taux de cristallinité, l'enthalpie de fusion a été mesurée que les courbes DSC avec le logiciel TA Universal Analysis (tableau AVII-1 pour la première montée en température et AVII-4 pour la deuxième montée en température). La teneur en polyéthylène pour chacun des composites est reportée dans le tableau AVII-2.

Le taux de cristallinité a ensuite été calculé à partir des valeurs d'enthalpie (cf paragraphe II.11.1) en tenant compte de la teneur effective en polyéthylène (tableau AVII-3 pour la première montée en température et AVII-5 pour la deuxième montée en température).

Tableau AVII-1 : Enthalpie de fusion calculée avec le logiciel TA Universal Analysis (en J/G)

% de cellulose en masse dans le PE	Fibres non traitées	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	68		65	65	70
12% cellulose	64	64	62	59	
18% cellulose	60	58	56	50	

Tableau AVII- 2 : Pourcentage de polyéthylène par échantillon

% de cellulose en masse dans le PE	Fibres non traitées	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	94,00%	93,26%	92,68%	90,16%	100,00%
12% cellulose	88,00%	86,52%	85,37%	80,33%	
18% cellulose	82,00%	79,78%	78,05%	70,49%	

Tableau AVII-3 : Taux de cristallinité corrigé par la teneur effective en polyéthylène (Hypothèse: enthalpie de fusion d'un cristal pur de polyéthylène: 280 J/G)

% de cellulose en masse dans le PE	Fibres non traitées	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	25,8		25,0	25,7	25,0
12% cellulose	26,0	26,4	25,9	26,2	
18% cellulose	26,1	26,0	25,6	25,3	

VII. 2. Taux de cristallinité mesuré lors de la deuxième montée en température

Tableau AVII-4 : Enthalpie de fusion calculée avec le logiciel TA Universal Analysis (en J/G)

% de cellulose en masse dans le PE	Fibres non traitées	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	64		63	61	68
12% cellulose	63	62	59	54	
18% cellulose	59	55	55	47	

Tableau AVII-5 : Taux de cristallinité corrigé par la teneur effective en polyéthylène (Hypothèse: enthalpie de fusion d'un cristal pur de polyéthylène: 280 J/g)

% de cellulose en masse dans le PE	Fibres non traitées	11% greffons	18% greffons	39% greffons	PE
6% cellulose	24,3		24,3	24,2	24,3
12% cellulose	25,6	25,6	24,7	24,0	
18% cellulose	25,7	24,6	25,2	23,8	

Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant.

Application aux matériaux nanocomposites.

Mots clés : estérification, cellulose, microfibrilles, whiskers de cellulose, synthèse sans solvant, renforcement des matériaux composites

L'estérification est une méthode connue pour contourner les difficultés liées à la mise en œuvre de la cellulose (faible compatibilité avec les matériaux apolaires, agrégation, hydrophilie). Notre étude a ainsi porté sur le développement d'un procédé en phase gazeuse (sans solvant) permettant le greffage de chlorure d'acide gras sur les hydroxyles de la cellulose. L'étude de cette réaction s'est faite à différentes échelles: de la fibre aux whiskers de cellulose. En premier lieu, le procédé a été étudié pour l'hydrophobisation du papier. Le développement d'une modélisation en parallèle des résultats expérimentaux a permis d'appréhender les cinétiques de diffusion et de greffage impliquées. L'estérification a ensuite été élargie à des substrats possédant de plus grandes surfaces spécifiques : les microfibrilles issues de pâte de bois, les whiskers (coton, tunicier) et la cellulose bactérienne. Les mesures du degré d'avancement de la réaction par RMN du solide et par gravimétrie ont montré que la densité de greffage était influencée non seulement par les conditions expérimentales mais également par la nature des substrats. Sous certaines conditions, une substitution pratiquement complète est possible. Les changements de morphologie et de structure induits par la réaction ont été étudiés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et calorimétrie différentielle à balayage. Des caractérisations par analyse mécanique dynamique (DMTA) et par des tests de traction ont montré que l'incorporation de microfibrilles dérivatisées permet une amélioration significative des propriétés mécaniques d'un polyéthylène sans diminution majeure de sa résilience.

Investigation of a new solvent-free method for esterification of cellulose.

Application in nanocomposite materials

Key words : esterification, cellulose, microfibrils, cellulose whiskers, solvent-free synthesis, composite reinforcement

An interesting way to circumvent problems linked to use of cellulose (high hydrophilicity, low compatibility with non-polar polymers) is esterification. In this work, we describe the use of a novel solvent-free chemical pathway for grafting of fatty acid chlorides on to the hydroxyls of cellulose. This reaction was applied at different scales: from fibre to whiskers. In a first step, the process was studied on the hydrophobization of paper. The development of a modelling based on experimental results allows the estimation of the kinetics of diffusion and grafting and so a better understanding of the process. Then, the process was enlarged to other cellulose substrates with higher specific surfaces: microfibrils of wood pulp, bacterial cellulose and cotton and tunicate whiskers. The progress of the esterification was quantified by solid-state NMR and by gravimetric method. The grafting density depends not only on the nature of the substrate but also on the experimental conditions. An almost totally esterification could be achieved in specific conditions. The structural and morphological changes of the substrate at various degrees of grafting were assessed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry. The characterizations by dynamic mechanical thermal analysis and by tensile tests showed that the incorporation of esterified microfibrils allows an improvement of the strength of polyethylene without a significant diminution of its tenacity.