



**HAL**  
open science

# Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ

Aymen Ben Mabrouk Ben Mabrouk

► **To cite this version:**

Aymen Ben Mabrouk Ben Mabrouk. Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ. Autre. Université de Grenoble; Université de Sfax (Tunisie), 2011. Français. NNT: 2011GRENI089 . tel-00721813

**HAL Id: tel-00721813**

**<https://theses.hal.science/tel-00721813>**

Submitted on 30 Jul 2012

**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.



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **IMEP2/ Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Et de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE SFAX

Spécialité : **Chimie**

Présentée par

**« Aymen BEN MABROUK »**

Thèse dirigée par « **Naceur BELGACEM** » et  
codirigée par « **Sami BOUFI** »

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés  
Papetiers de Grenoble (France)**  
dans l'**École Doctorale « Ingénierie, Matériaux, Mécanique,  
Energétique, Environnement, Procédés, Production »**  
et de **Laboratoire « Sciences des matériaux et  
d'environnement »** de la **Faculté des Sciences de Sfax  
(Tunisie)**

## **Elaboration de nanocomposites a base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ**

Thèse soutenue publiquement le « **25 juillet 2011** »,  
devant le jury composé de :

**M Ali KALLEL**

Professeur, Faculté des sciences Sfax (Tunisie), Président

**M, Mustapha MAJDOUB**

Professeur, Faculté des sciences Monastir (Tunisie), Rapporteur

**M Alessandro GANDINI**

Professeur Université Averio (Portugal), Rapporteur

**M Albert MAGNIN**

Directeur de Recherche CNRS – Grenoble (France), Membre

**M Sami BOUFI**

Professeur, Faculté des sciences Sfax (Tunisie), Membre

**M Naceur BELGACEM**

Professeur de Grenoble INP – Pagora (France), Membre



## Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de collaboration entre trois laboratoires de recherche : Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) à l'école internationale du papier et de la communication imprimée et des biomatériaux (INP-Pagora) Grenoble (France), laboratoire de Rhéologie Grenoble (France) et Laboratoire des Sciences des Matériaux et d'Environnement) du Département de Chimie de la faculté des sciences de Sfax (Tunisie).

Ce travail a été réalisé sous la direction de Professeur Sami BOUFI, Professeur Naceur Belgacem et Professeur Albert Magnin.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements au Professeur Sami Boufi, pour son encadrement efficace, sa présence continuelle, son soutien et ses conseils qui m'ont favorablement impressionné sur le plan humain et scientifique. J'ajouterai une mention spéciale à cet homme pour sa capacité à dénicher instantanément les cotés sombres et vaseux des résultats.

Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur Naceur Belgacem, directeur de Laboratoire de Génie des procédés Papetiers (LGP2) Grenoble (France), ainsi que le Professeur Albert Magnin, directeur du laboratoire de Rhéologie Grenoble (France), pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires, et m'avoir procuré l'aide et l'appui permanents pour accomplir ce travail. Je les remercie vivement pour leurs soutiens amicaux et leurs hautes qualités humaines.

Je voudrais remercier Professeur Alessandro Gandini, Professeur à l'Université Aveiro – Portugal ainsi que Professeur Mustapha Majdoub, Professeur à la Faculté des Sciences Monastir, 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.

J'exprime mes remerciements au Professeur Ali Kallel, Professeur à la faculté des Sciences Sfax, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien sans la contribution de nombreuses personnes que nous tenant à remercier vivement. Je veux citer Cécile Bruzzese, technicien du laboratoire LGP2 et Hélène Galliard, l'ingénieur de recherche avec qui j'ai discuté pendant de longues

heures les détails techniques et la manipulation des appareils, notamment le rhéomètre et la zétamètre.

Un grand merci à tous les techniciens, thésards, post-docs et assimilés que j'ai rencontré à Pagora et au laboratoire de Rhéologie au cours de ces trois années.

Je terminerai en remerciant toute l'équipe de notre laboratoire MESLab.

## **Dédicaces**

Du plus profond de mon cœur et avec tout le respect que je leurs dois,  
je dédis sincèrement ce travail :

A mes chers parents pour leur affection et soutien,

A mes chers frères et sœurs,

A tous ceux que nous aimons et surtout qui nous aiment.

## *AVANT PROPOS*

- Nom et Prénom de l'auteur : **BEN MABROUK Aymen**

- Intitulé du travail : **Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ**

- Encadrant :

• nom, prénom et grade : **Professeur BOUFI Sami**

• laboratoire et institution : **Laboratoire des Sciences des matériaux et environnement (MESLab), Faculté des Sciences de Sfax – Tunisie.**

- Coencadrant :

• nom, prénom et grade : **Professeur Belgacem Naceur**

• laboratoire et institution : **Laboratoire de Génie des Procédé Papeterie (LGP2), Ecole internationale du papier et de la communication imprimée et des biomatériaux (INP-Pagora) Grenoble – France.**

• nom, prénom et grade : **Professeur Magnin Albert**

• laboratoire et institution : **Laboratoire de Rhéologie Grenoble – France.**

- Lieux de réalisation des travaux (laboratoires, institution,...) :

• **Laboratoire des Sciences des matériaux et environnement (MESLab), Faculté des Sciences de Sfax – Tunisie**

• **Laboratoire de Génie des Procédé Papeterie (LGP2), (INP-Pagora) Grenoble – France.**

• **Laboratoire de Rhéologie Grenoble – France.**

- Période de réalisation du travail de thèse : **Janvier 2008 jusqu'au 25 Juillet 2011**

- Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :

<b>Président</b>	Ali Kallel	Professeur Faculté des sciences Sfax
<b>Rapporteur</b>	Mustapha Majdoub	Professeur Faculté des Sciences Monastir
<b>Rapporteur</b>	Alessandro Gandini	Professeur Université Aveiro -Portugal
<b>Examineur</b>	Albert Magnin	Directeur de Recherche CNRS - Grenoble
<b>Directeur de thèse</b>	Sami Boufi	Professeur Faculté des sciences Sfax

**Directeur de thèse** Naceur Belgacem Professeur de Grenoble INP – Pagora

- Cadres de coopération (ou de soutien) : Thèse en co-tutelle entre l'Université de Sfax (Tunisie) et l'Institut Polytechnique de Grenoble (France).

- Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications,...) :

**Publications :**

➤ **A1**

Preparation of poly(styrene-co-hexylacrylate)/cellulose whiskers nanocomposites via miniemulsion polymerization.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, 2946–2955 (2009)

*Aymen Ben Elmabrouk*, Thielemans Wim, Alain Dufresne, Sami Boufi

➤ **A2**

Preparation of Nanocomposite Dispersions Based on Cellulose Whiskers and Acrylic Copolymer by Miniemulsion Polymerization: Effect of the Silane Content  
Polymer Engineering and Science 51, 62–70 (2011).

*Aymen Ben Mabrouk*, Hamid Kaddami, Albert Magnin, Mohamed Naceur Belgacem, Alain Dufresne, Sami Boufi

➤ **A3**

Melt rheology of nanocomposites based on acrylic copolymer and cellulose whiskers  
Composites Science and Technology 71, 818–827 (2011)

*Aymen Ben Mabrouk*, Albert Magnin, Mohamed Naceur Belgacem, Sami Boufi

➤ **A4**

Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization

Journal of Colloid and Interface Science, 363 (2011) 129 – 136.

*Aymen Ben Mabrouk*, Manuel Rei Vilar, Albert Magnin, Mohamed Naceur Belgacem, Sami Boufi

## Participation au colloque international

- Participation au premier Colloque Franco-Maghrébien sur les Membranes ET Films composites par affiche intitulée: « Préparation de dispersion de nanocomposite à base de whiskers de cellulose et de copolymère acrylique par polymérisation en miniémulsion »  
Monastir 26 – 28 Mars 2009.  
**Aymen Ben Mabrouk**, Hamid Kaddami, Alain Dufresne, Sami Boufi.
  
- Participation au XII colloque international macromoléculaires et au 7<sup>ème</sup> symposium international sur les polymères naturels et composites par affiche intitulé : « Preparation of nanocomposite dispersions based on cellulose whiskers and acrylic copolymer by miniemulsion polymerization : effect of the silane content ».  
Gramado, Brazil 7 – 10 Septembre 2010  
**BEN MABROUK A.**, KADDAMI H., MAGNIN A., BELGACEM M.N., DUFRESNE A., BOUFI S.
  
- Participation au 16ème Journées Nationales de Chimie, organisées par la Société Chimique de Tunisie par une communication orale intitulée : « Elaboration de nanocomposites à base de copolymères acrylique et de whiskers de cellulose par polymérisation en miniémulsion »  
Yasmine Hammamet, Tunisie 19 – 22 Décembre 2010  
Sami Boufi, **A. Ben Mabrouk**, M.N. Belgacem
  
- Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine  
« SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WHISKERS/POLYMER NANOCOMPOSITE LATEX PARTICLES USING MINIEMULSION POLYMERIZATION  
Saint Petersburg, Russia, June 21-24. 2011.  
**A. Ben Mabrouk**, M. Rei Vilar, A. Magnin, M. N. Belgacem, S. Boufi
  
- Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine



« MELT RHEOLOGY OF NANOCOMPOSITE BASED ON ACRYLIC COPOLYMER  
AND CELLULOSE WHISKERS

Saint Petersburg, Russia, June 21-24. 2011.

**A. Ben Mabrouk**, A. Magnin, M. N. Belgacem, S. Boufi.

## **Sommaire**

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Aperçu bibliographique**

Introduction.....	5
A. La cellulose.....	6
I. Structure chimique de la cellulose.....	7
II. Configuration et structure moléculaire de la cellulose.....	10
1. Configuration.....	10
2. Organisation et structure cristalline.....	11
III. Hiérarchie de structure dans la cellulose native.....	15
1. Structure des microfibrilles de cellulose.....	15
2. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi végétale.....	20
IV. Autres constituants de la paroi cellulaire végétale.....	22
1. La lignine.....	23
2. Les hémicelluloses.....	24
V. Préparation des whiskers de cellulose.....	28
1. Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.....	28
2. Paramètres affectant le traitement par hydrolyse acide de la cellulose.....	29
3. Morphologies et dimensions des nanocristaux de cellulose.....	30
4. Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose.....	32
5. Les propriétés thermiques des renforts cellulosiques.....	33
B. Modification chimique de la cellulose.....	34
I. Généralité.....	34
II. Réactivité et accessibilité de la cellulose.....	34
III. Estérification de la cellulose.....	35
IV. Oxydation de la cellulose.....	36
V. Organosilanes.....	36
VI. Greffage des polymères.....	38
C. Nanocomposites à matrices organiques et à bases de whiskers de cellulose.....	39
I. Définitions.....	39
II. Propriétés attendues des nanocomposites.....	40
III. Procédés d'élaborations des nanocomposites.....	41
IV. Facteurs influençant les propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites.....	43
1. Morphologie et dispersion du renfort.....	43
2. Effet hydrodynamique.....	43
3. L'interaction renfort / matrice.....	44
4. Interaction charge / charge.....	44
Conclusion.....	45
Référence :.....	47

## Chapitre I : Matériels et méthodes

Introduction.....	56
A. Matériaux.....	56
I. Les nanoparticules cellulosiques.....	56
II. Produits chimiques.....	56
B. Techniques de caractérisations et appareillages.....	57
I. Granulométrie laser.....	57
1. Généralité.....	57
2. Appareillage :.....	59
II. Mesure du potentiel zêta.....	59
1. Principe et mobilité électrophorétique.....	59
2. Préparation de l'échantillon.....	60
III. Mesure de l'extrait sec.....	61
IV. Analyses morphologiques et structurales.....	61
1. Microscopie électronique à balayage environnementale.....	61
2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	62
3. Microscopie à force atomique (AFM).....	62
4. Microscopie électronique a effet de champ (FES-EM).....	63
5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	64
V. Analyse thermique.....	65
VI. Analyses mécaniques.....	66
1. Essais mécaniques en traction.....	66
2. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	67
VII. Propriétés rhéologiques.....	71
1. Comportement rhéologique en régime dynamique (faibles déformations).....	71
2. Appareillage.....	72
VIII. Propriétés optiques.....	73

## Chapitre II : Whiskers de cellulose : préparation et caractérisation

Introduction.....	75
A. Etude morphologique de la fibre d'alfa.....	76
I. Généralités sur l'Alfa.....	76
II. Analyse morphologique de la fibre d'alfa .....	77
III. Conclusion.....	83
B. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu d'alfa .....	83
I. Extraction à la soude.....	83
II. Blanchiment .....	83
III. Hydrolyse acide des fibres d'alfa .....	84
C. Caractérisation des nanocristaux de celluloses issues d'alfa .....	86
I. Analyse par microscope électronique à transmission (MET) .....	86
II. Observation par AFM.....	87
III. Analyse par spectroscopie RMN : .....	87
IV. Analyse des propriétés électrocinétiques des whiskers .....	88
D. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu du palmier dattier .....	89
Conclusion .....	92
Références.....	93

### Chapitre III : Préparation des matériaux nanocomposites à base de whiskers par polymérisation en miniémulsion

Introduction.....	95
A. Principes généraux de la polymérisation en miniémulsion .....	97
B. Procédure expérimentale.....	100
I. Etudes préliminaires : réalisation d'une polymérisation en miniémulsion modèle....	101
II. Préparation des nanocomposites à base des whiskers de cellulose .....	106
C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite.....	109
I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers ....	110
II. Influence de l'extrait sec.....	111
III. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers.....	112
IV. Effet de l'incorporation du silane sur la stabilité des dispersions de nanocomposites : .....	114
IV.1. Evolution de la taille des particules en fonction du taux de MPS .....	114
IV.2. Analyse par microscope électronique à transmission (MET).....	116
IV.3. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	119
V. Conclusion : .....	120
D. Caractérisation des films de nanocomposites .....	120
I. Analyse morphologique.....	121
II. Analyse thermique.....	122
III. Caractérisations des propriétés mécaniques.....	127
III.1. Analyse mécanique dynamique .....	127
1. Effet de la présence du silane sur les propriétés thermomécaniques.....	127
a- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques de la matrice.....	127
b- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques du film de nanocomposites .....	132
2. Etude comparative entre les propriétés thermomécaniques des films nanocomposites à base de whiskers d'alfa et du palmier dattier .....	140
III.2. Essai de traction.....	145
E. Analyse par RMN des films de nanocomposites .....	147
I. Analyse par RMN de la matrice seule .....	148
I.1. Suivi par RMN <sup>13</sup> C CP/MAS du film de copolymère et de la partie gel .....	148
I.2. Suivi par RMN <sup>29</sup> Si CP/MAS de la partie gel .....	151
I.3. suivi par RMN <sup>13</sup> C liquide de la partie sol.....	152
I.4. Conclusion :.....	154
II. Analyse par RMN du film de nanocomposite.....	155
II.1. Caractérisation de la partie sol par RMN liquide .....	155
1. Suivi par RMN <sup>29</sup> Si.....	155
2. Suivi par RMN <sup>13</sup> C .....	156
II.2. Caractérisation du film de nanocomposite et de la partie gel par RMN CP/ MAS .....	159
1. Suivi par RMN <sup>29</sup> Si CP/MAS.....	159
2. Suivi par RMN <sup>13</sup> C CP/MAS .....	161
II.3. Conclusion.....	165
Conclusion : .....	166
References.....	168

## **Chapitre IV : Etude du comportement rhéologique des films nanocomposites**

Introduction.....	170
A. Comportement rhéologique de la matrice de référence.....	172
I. En absence de MPS .....	172
II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques de la matrice de référence .....	174
B. Comportement rhéologique des films de nanocomposites en régime linéaire .....	179
I. Evolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux des whiskers .....	180
II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques des films de nanocomposites .....	184
III. Effet du taux de MPS sur le seuil de percolation .....	192
C. Effet du taux de MPS sur l'étendu du comportement linéaire .....	196
Conclusion .....	201
Références .....	203

## **Chapitre V : Nouvelle stratégie de préparation des nanocomposites par polymérisation in situ**

Introduction.....	206
A. Problématique : .....	208
B. Procédure expérimentale.....	208
I. Etudes préliminaires .....	209
II. Préparation des nanocomposites à base des whiskers de cellulose .....	211
C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite.....	214
I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers ....	215
II. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers .....	216
III. Evolution du nombre de particules en fonction du taux des whiskers .....	219
IV. Etude électrocinétique.....	222
a- Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des whiskers après l'addition du tensioactif cationique .....	222
b- Evolution du potentiel- $\zeta$ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux de whiskers .....	224
c- Conclusion.....	226
V. Analyse par microscope électronique à émission de champ (FE-SEM).....	228
D. Caractérisation de films de nanocomposites.....	231
I. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC.....	231
II. Analyse mécanique dynamique.....	233
III. Etude du Comportement rhéologique à l'état fondu des nanocomposite .....	238
IV. Propriété optique.....	243
Conclusion.....	245
Références .....	247
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>248</b>



## **Liste des abreviations**

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

- AFM : Microscopie à force atomique
- AIBN : 2,2-azobis(isobutyronitrile)
- AGU : Anhydroglucopyranose
- C12-Cl : Chlorure de dodécyl pyridinium
- C16-Cl : Chlorure d'hexadécyl pyridinium
- DSC : Calorimétrie à balayage différentiel
- DMA : Analyse mécanique dynamique
- DP : Degré de polymérisation
- Eq : Equation
- FE-SEM : microscope électronique à émission de champ
- MET : Microscopie Electronique en Transmission
- MEB : Microscopie Electronique à balayage
- CP/MAS : Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning
- T : température

## **Introduction générale**

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Ces matériaux, où les dimensions des particules sont dans le domaine du nanomètre, ont en général des performances supérieures à celle des matériaux composites traditionnels, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques et leurs tenues thermique en raison de la dispersion homogène des particules de taille nanométrique et de la bonne comptabilité entre la matrice et la nanocharge.

L'usage de très petites particules, ayant des dimensions nanométriques permet de remplacer une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales. En effet, Lorsque la dispersion des nanocharges est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes modifie les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres. En outre, des quantités en nanocharge de 2 à 5 % en masse peuvent se traduire par des propriétés mécaniques semblables à celle des composites conventionnels ayant de taux de renfort de 30 à 40 % en mass.

Durant ces derniers années, la prise de conscience de la société vis-à-vis de l'environnement a incité à l'utilisation de matériaux issus de la biomasse qui soient plus facilement dégradables après leur cycle de vie, et donc mieux respectueux de l'environnement. Ainsi, l'utilisation des charges cellulosiques attire une attention particulière par de nombreux laboratoires qui cherche à valoriser ces matériaux pour accroître leur valeur ajoutée et pouvoir, ainsi, les utiliser dans différentes applications.

L'hydrolyse acide contrôlé de ces fibres de cellulose 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...). Ces nanorenforts cellulosiques, correspondant à la structure ultime des fibres cellulosiques, sont constitués par un assemblage très cristallin d'une vingtaine de mailles de cristallites de cellulose, où les chaînes de cellulose sont parfaitement filiformes et allongées selon l'axe de la macromolécule. Ils ont un pouvoir renforçant exceptionnel et forment un réseau rigide particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice.

L'objectif principal de la thèse a été d'utiliser les nanoparticules de cellulose comme charge de renfort dans une matrice polymérique et d'explorer les propriétés morphologiques, structurales, thermiques et mécaniques des matériaux nanocomposites résultants. Dans ce contexte, on va s'intéresser à préparer des dispersions de nanocomposites avec une teneur en whiskers qui varie de 4 à 6% en masse. Pour ce faire, nous allons adopter la polymérisation en miniémulsion comme procédé de polymérisation. Durant ce procédé, la polymérisation aura lieu au sein des microgouttelettes qui sont initialement formées par sonification du mélange monomère-eau et stabilisées par un tensioactif et en présence d'agent hydrophobe permettant de limiter le processus de mûrissement d'Oswald. Ce dernier présente l'inconvénient de provoquer la fusion progressive des petites et des grosses gouttelettes. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions de nanocomposite sous forme d'un seul pot capable de subir un processus de filmification à température ambiante.

Le manuscrit présenté ici comporte cinq chapitres. Une étude bibliographique est d'abord abordée, où on a présenté la structure et les propriétés des fibres cellulosiques et la méthode permettant la préparation des nanocristaux cellulosiques ainsi que leurs morphologies. Après un rappel concernant les principales modifications chimiques de la cellulose, nous présentons les résultats de quelques travaux antérieurs envisageant la préparation des matériaux nanocomposites ainsi que leurs propriétés obtenues.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principales techniques de caractérisation et d'analyse qui ont été employées et les conditions dans lesquelles ces mesures ont été menées.

Le deuxième chapitre est consacré, en premier lieu, à une étude morphologique des fibres d'alfa afin d'établir l'organisation des tissus des parois cellulaires qui les forment. Ensuite, nous détaillerons le protocole expérimental adopté pour la préparation des whiskers de cellulose. Enfin, ces whiskers ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses comme la RMN solide, évolution de son potentiel zêta, AFM et TEM.

L'objectif du troisième chapitre étant de préparer des dispersions stables de nanocomposites à base de copolymères acryliques et de nanofibres de cellulose. On commence, tout d'abord, par des essais préliminaires afin de définir notre protocole expérimental permettant de préparer une dispersion stable. L'effet de l'incorporation des nanocristaux de cellulose sur les différentes caractéristiques des dispersions obtenues en terme, d'évolution de la stabilité de la dispersion ainsi que la distribution des nanocristaux au niveau des particules de polymère a

été étudié. L'effet de l'ajout d'un agent de couplage de type silane sur la stabilité de la dispersion préparée a été également abordé. Après cette phase d'élaboration, des films de nanocomposites solides, obtenus à partir de ces dispersions, seront prêts pour caractériser leurs propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques en recourant à diverses techniques d'analyses telles que le microscope électronique à balayage, l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la RMN de solide. Une comparaison entre les nanorenforts cellulosiques issus d'alfa et du palmier dattier sera présentée

Dans le quatrième chapitre, une étude du comportement rhéologique, à l'état fondu, des films nanocomposites a été menée. Une analyse rhéologique en mode dynamique a été conduite à travers des mesures du module de conservation  $G'$ , du module de perte  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  des nanocomposites à l'état fondu. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre opérant en mode dynamique.

Dans le cinquième chapitre, nous proposons une nouvelle approche pour préparer des dispersions stables de nanocomposites à matrice polyméthacrylate de butyle et à base de nanofibres de celluloses en recourant à une technique de polymérisation en miniémulsion in situ, présence d'un tensioactif cationique. Le tensioactif cationique permet de favoriser l'accrochage des whiskers sur les particules de polymère sans affecter la stabilité des dispersions obtenues. Nous intéressons, en premier lieu, à une caractérisation complète des dispersions obtenues a été menée en utilisant différentes techniques de caractérisations physico-chimiques. En particulier, le recours au microscope électronique à effet de champs a permis de pouvoir observer les whiskers de cellulose et de montrer clairement leur disposition par rapport aux particules de polymère. En deuxième lieu ; nous reporterons les résultats de la caractérisation des films de nanocomposites obtenus.

## **Aperçu bibliographique**

Introduction.....	5
A. La cellulose .....	6
I. Structure chimique de la cellulose .....	7
II. Configuration et structure moléculaire de la cellulose .....	10
1. Configuration .....	10
2. Organisation et structure cristalline .....	11
III. Hiérarchie de structure dans la cellulose native.....	15
1. Structure des microfibrilles de cellulose.....	15
2. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi végétale .....	20
IV. Autres constituants de la paroi cellulaire végétale.....	22
1. La lignine .....	23
2. Les hémicelluloses .....	24
V. Préparation des whiskers de cellulose.....	28
1. Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.....	28
2. Paramètres affectant le traitement par hydrolyse acide de la cellulose .....	29
3. Morphologies et dimensions des nanocristaux de cellulose .....	30
4. Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose.....	32
5. Les propriétés thermiques des renforts cellulosiques .....	33
B. Modification chimique de la cellulose .....	34
I. Généralité.....	34
II. Réactivité et accessibilité de la cellulose .....	34
III. Estérification de la cellulose .....	35
IV. Oxydation de la cellulose.....	36
V. Organosilanes.....	36
VI. Greffage des polymères .....	38
C. Nanocomposites à matrices organiques et à bases de whiskers de cellulose.....	39
I. Définitions.....	39
II. Propriétés attendues des nanocomposites .....	40
III. Procédés d'élaborations des nanocomposites .....	41
IV. Facteurs influençant les propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites....	43
1. Morphologie et dispersion du renfort .....	43
2. Effet hydrodynamique .....	43
3. L'interaction renfort / matrice.....	44
4. Interaction charge / charge.....	44
Conclusion .....	45
Référence : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>



## **Introduction**

Ce chapitre se focalise sur l'état des connaissances actuelles sur la cellulose, sa structure chimique et ses différents niveaux structuraux d'organisation. Nous nous attacherons, tout d'abord, à présenter les caractéristiques de la cellulose en décrivant ses structures chimiques et cristallines et à rappeler l'organisation de la cellulose en microfibrilles.

Nous nous intéresserons plus particulièrement, par la suite, à présenter la méthode de préparation des nanocristaux cellulosiques et à rappeler les principaux facteurs permettant d'obtenir des suspensions stables de ces nanofibres ainsi que la morphologie des nanocristaux obtenus.

Après un rappel concernant les principales modifications chimiques de la cellulose, nous présentons les résultats de quelques travaux antérieurs envisageant la préparation des matériaux nanocomposites ainsi que les propriétés obtenues de ces matériaux.

## A. La cellulose

Bien que la cellulose a été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées.

La cellulose est un biopolymère semi-cristallin très abondant sur terre qui représente plus de 50% de la biomasse. Elle forme le squelette rigide d'une grande variété d'espèces et spécialement les végétaux (bois, coton, lin, chanvre,...) et constitue le composant majeur des parois végétales dont il constitue entre 30 et 90 % sec. On la retrouve également dans le monde animal et plus particulièrement dans l'enveloppe externe d'animaux marins, les tuniciers.

Le tableau 1 résume la composition en cellulose de quelques fibres naturelles.

*Tableau 1: Composition en cellulose de quelques fibres naturelles [1]*

<b>Fibre</b>	<b>(%) cellulose</b>
Coton	82.7
Jute	64.4
Lin	64.1
Ramie	68.6
Sisal	65.8

Ce polymère constitue une ressource naturelle de matière renouvelable, biodégradable et disponible de part le monde. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres pour le textile ou le papier ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers [2,3]. Sa production annuelle crée lors de la photosynthèse des végétaux est estimée à  $10^{10}$  -  $10^{11}$  de tonnes [4].

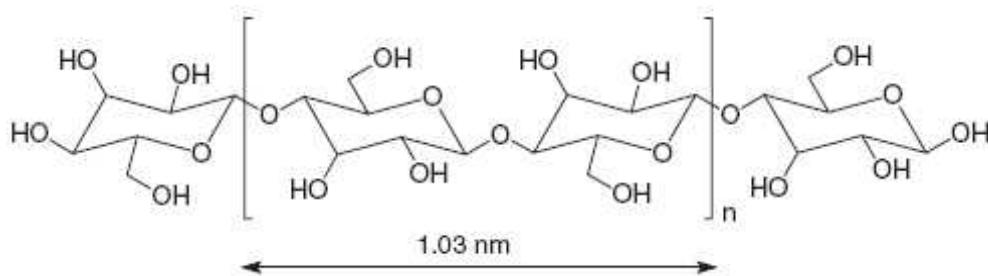
L'intérêt porté à ce biopolymère est le résultat d'une structure très spécifique que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Les propriétés de la cellulose et de ses dérivés sont déterminées par la longueur des chaînes, les interactions inter- et intra-moléculaires et la répartition des groupes fonctionnels.

C'est pour cette raison que les études concernant ce polymère d'origine naturelle constituent encore un thème de recherche d'actualité, malgré un nombre élevé de travaux déjà disponible et une vaste connaissance déjà acquise.

## I. Structure chimique de la cellulose

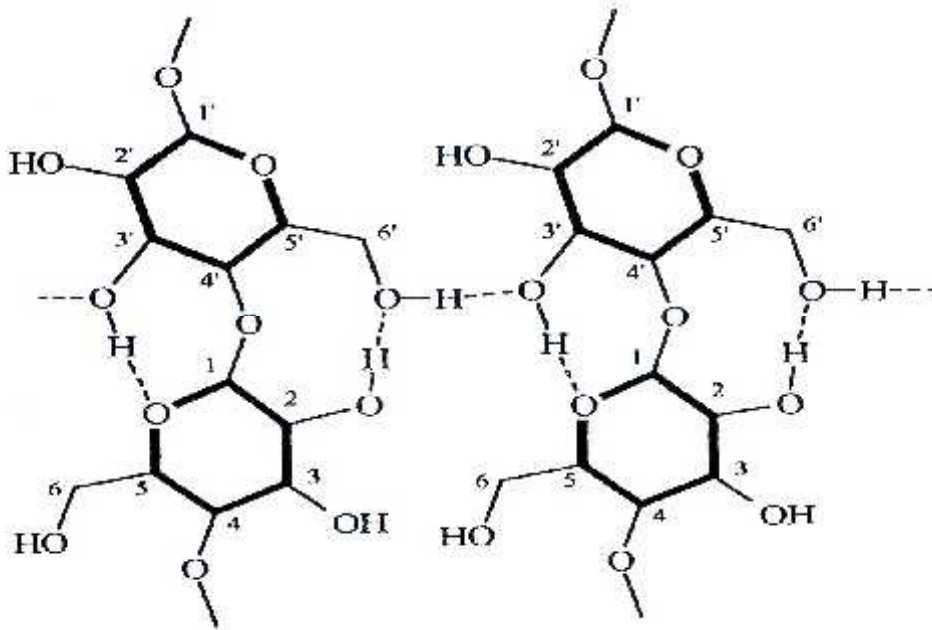
La composition chimique élémentaire de la cellulose a été déterminée en 1839 par le chimiste français Anselme PAYEN [5]: 44% carbone, 6% hydrogène et le reste étant de l'oxygène. La formule de base de cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) ne sera établie que bien plus tard en 1913 [6], grâce à l'avènement de techniques puissantes d'analyses de structures, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie IR.

Des expériences de dégradation chimique partielle de la cellulose ou de dérivés cellulosiques [7] ont abouti à la création de la structure primaire de la cellulose comme homopolymère linéaire composé d'un enchaînement d'unités D-glucopyranose ayant des OH libres sur les positions 2, 3 et 6 et liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ - (1 $\rightarrow$ 4) [8]. La longueur du motif est environ de 10.3 Å. Les motifs répétitifs sont reliés par condensation de la fonction hydroxyle du carbone 1 de la première unité à celle du carbone 4 de la seconde. Cet enchaînement se répète tout au long de la chaîne macromoléculaire (Figure 1).



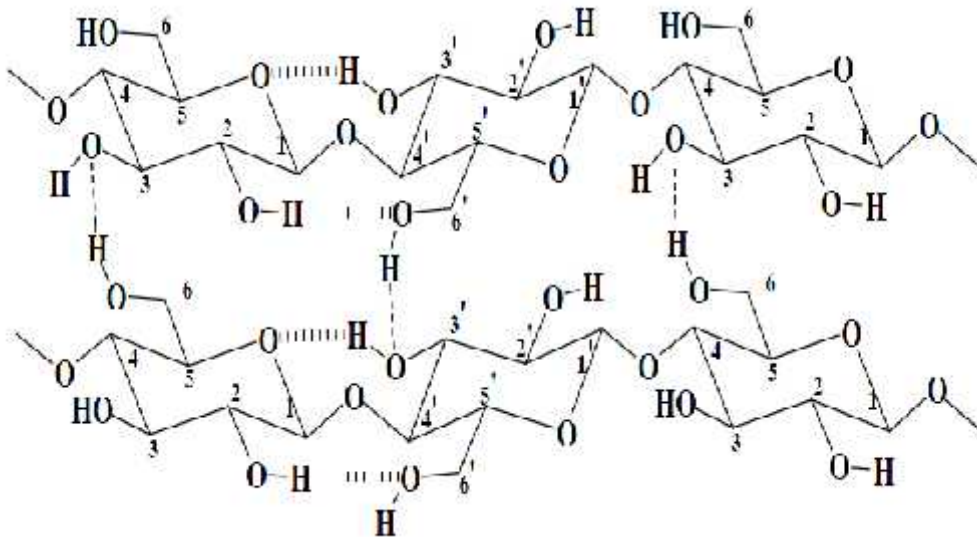
*Figure 1: Structure macromoléculaire de la cellulose*

Au niveau conformationnel, les motifs pyranoses adoptent une forme chaise, toutes les fonctions hydroxyles sont en positions équatoriales et le plan des unités de rang pair est tourné de 180° environ par rapport des unités de rang impair, ce qui stabilise cette conformation par établissement de liaisons hydrogènes (Figure 2)



**Figure 2:** Structure spatiale d'une unité cellobiose (dimère) selon Calstrom [9]

La disposition des hydroxyles libres des glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire ce qui lui confère une certaine rigidité, et des liaisons intermoléculaires qui relient plusieurs macromolécules et les maintiennent disposées parallèlement (Figure 3). Ainsi, l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo cristallin et permet la formation de microfibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau. Pratiquement, la fraction cellulosique est considérée comme étant le résidu insoluble après l'extraction complète des autres polysaccharides de la paroi.



**Figure.3:** Liaison hydrogène intra et inter moléculaires dans la cellulose

La cellulose est, donc, une macromolécule à très longue chaîne stéréo régulière formée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation, DP, dépend beaucoup de l'origine de la cellulose ainsi que du traitement subi au cours de son extraction. Le tableau 2 révèle que selon l'espèce végétale, le DP peut varier de quelques centaines à des millions d'unités de glucose.

**Tableau 2:** Degrés de polymérisation ( $DP_n$ ) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

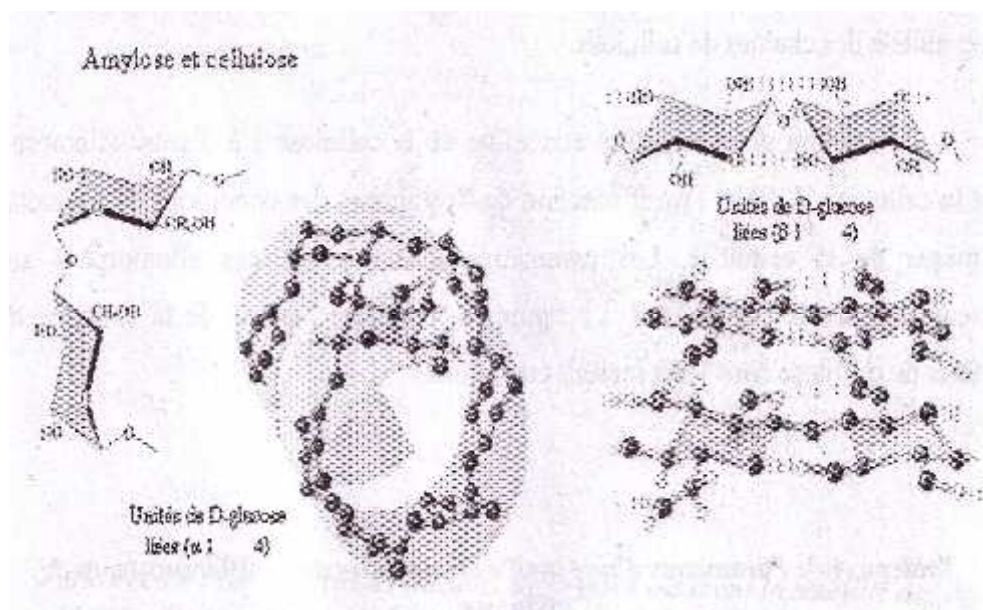
Origine de la cellulose	DP	Référence
Fibres de coton (paroi primaire)	2000 à 6000	[10]
Fibres de coton (paroi secondaire)	13000 à 14000	[11]
Lin, Chanvre, ramie	10000	[11]
Bois de Bouleau	10000	[12]
Bois de l'Épicéa	8000	[12]
Pulpe de Betterave (parenchyme)	800 à 7500	[12]

## II. Configuration et structure moléculaire de la cellulose

### 1. Configuration

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de très nombreuses unités de D-AnhydroGlucoPyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles : 2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces fonctions hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle. En conséquence, les hydrogènes du cycle se trouvent en position axiale et lui permettant ainsi d'avoir une extension maximale.

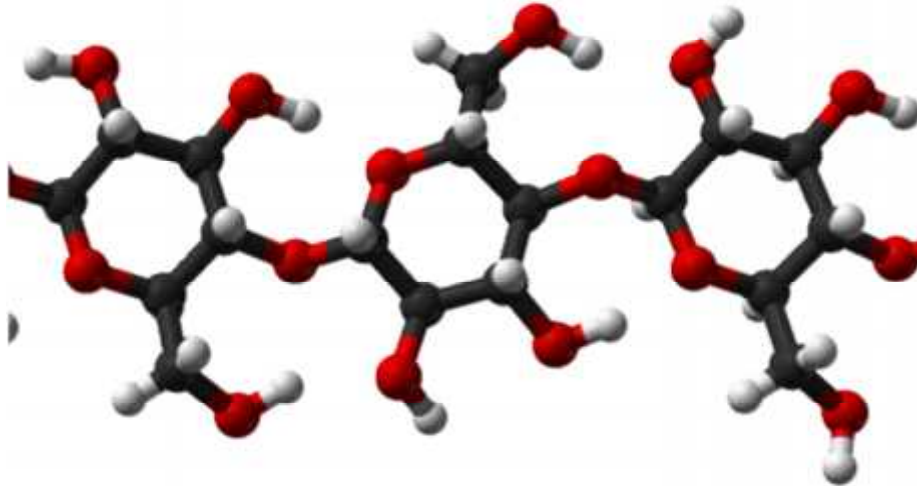
La forme  $\beta$  s'explique par le fait que les groupements OH primaires et secondaires sont situés du même côté du plan du cycle, par opposition à la forme  $\alpha$  qui correspond au cas où les groupements  $-OH$  et  $-CH_2-OH$  sont situés de part et d'autre du cycle (Figure 4). Ces deux formes :  $\alpha$  et  $\beta$  diffèrent, en particulier, par leur pouvoir rotatoire [13].



**Figure 4:** Différence entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$  de l'enchaînement glucosidique.

Le retournement alterné des unités de glucose dans la molécule de cellulose favorise la formation des liaisons hydrogène entre les monomères, et minimise la répulsion entre les groupements OH. Par ailleurs, l'enchaînement  $\beta$  de la liaison glycosidique entre carbone C1

et C4 assure la planéité de la chaîne de la cellulose. La figure. 5 présente la structure spatiale de la cellulose et met en évidence les liaisons hydrogènes responsables de sa forte cohésion.

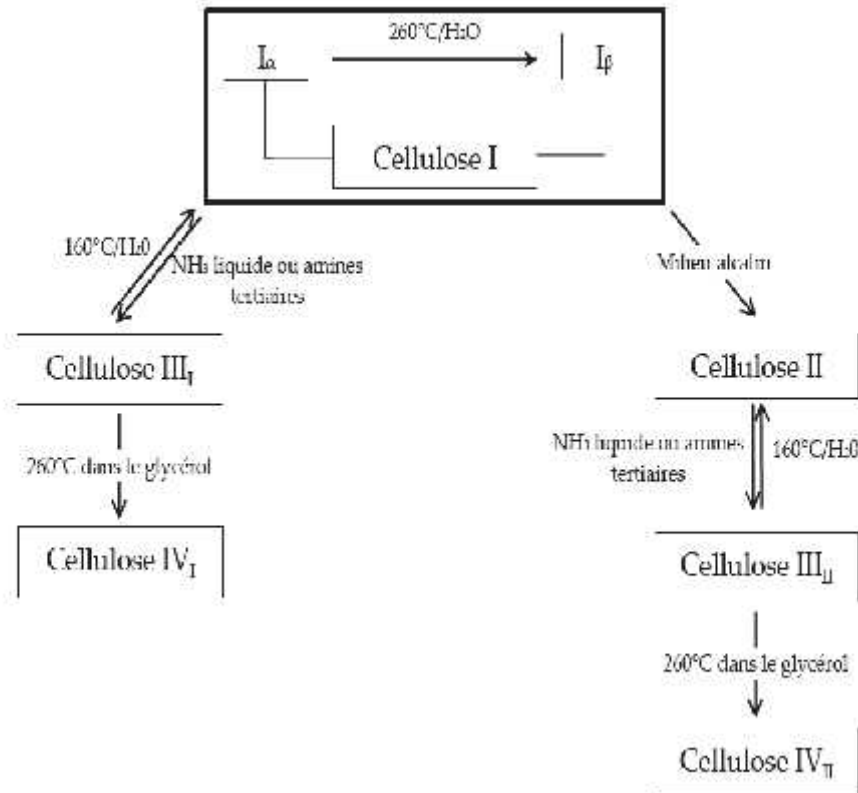


*Figure 5: Structure spatiale de la cellulose [14].*

## **2. Organisation et structure cristalline**

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  $^{13}\text{C}$  à l'état solide, la diffraction des neutrons,...

La cellulose existe sous diverses formes appelées allomorphes. Ces formes diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques (par exemple la solubilité, la densité, la température de fusion) et dans une plus grande mesure par leur forme cristalline. En effet, six allomorphes pour la cellulose (I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, IV<sub>II</sub>) ont été mis en évidence [15]. 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 6). On pourra consulter les travaux de Klemm [16], pour de plus amples informations sur la structure, les propriétés et les différentes phases de transformation de la cellulose.



**Figure 6:** Relations entre les différents allomorphes de cellulose. [17]

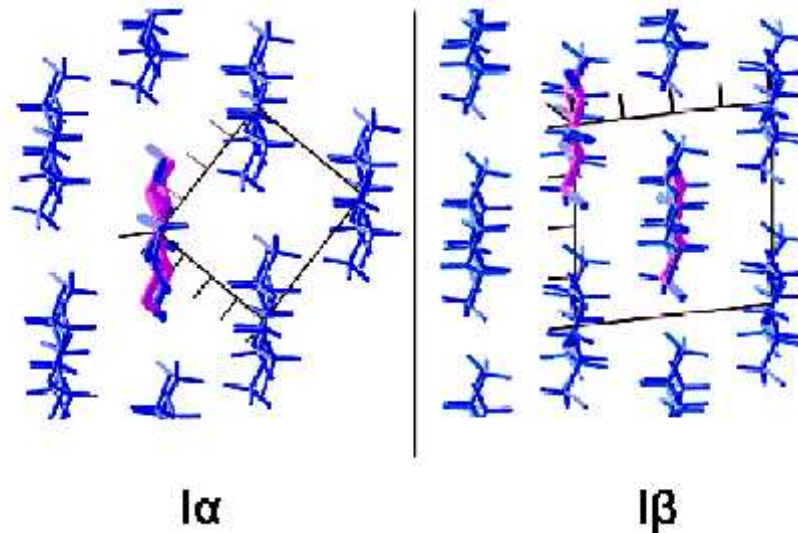
La structure de la cellulose native déterminée par diffraction des rayons X avait été décrite comme une maille monoclinique contenant deux chaînes de cellulose [18]. Une première attribution des pics obtenus en CP/MAS  $^{13}\text{C}$  RMN a été réalisée par Earl et VanderHart (1981) [19]. Plus tard, des expériences de RMN du solide avec polarisation croisée ( $^{13}\text{C}$  CP/MAS) réalisées par Atalla et *al.* (1984; 1985) ont montré que la cellulose de type I est un composite de deux formes cristallines:  $\text{I}\alpha$  et  $\text{I}\beta$  [20, 21]. L'attribution des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de ces deux formes cristallines a notamment été précisée par Kono et *al.* (2002) [22].

La proportion des deux allomorphes  $\text{I}\alpha$  et  $\text{I}\beta$  varie suivant l'origine de la cellulose considérée. On retrouve principalement de la phase  $\text{I}\alpha$  chez les celluloses produites par des organismes dits primitifs comme les algues ou les bactéries alors que la cellulose  $\text{I}\beta$  se trouve principalement dans les celluloses produites par des plantes supérieures (coton, bois...) et des animaux comme dans l'enveloppe d'animaux marins [23 – 28].

Des caractérisations par diffraction électronique sur la cellulose de paroi cellulaire d'algue (Sugiyama et *al.*, 1991) [29, 30] combinées à des expériences de diffraction des rayons X



(Finkenstadt et Millane, 1998) [31] 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 (Figure 7).



*Figure 7: Représentation schématique des mailles élémentaires de la cellulose I $\alpha$  et I $\beta$  [29 - 31]*

La cellulose II est obtenue par traitement de la cellulose I dans une solution de soude. Ce traitement est appelé mercerisation d'après le nom de son inventeur en 1844, Mercer [32].

Le taux de conversion de la cellulose I en cellulose II dépend de la cristallinité de la cellulose, de la concentration en soude, du temps et de la température de la réaction. Cette forme cristalline (cellulose II) a un arrangement antiparallèle des chaînes de cellulose dans la maille cristalline. Cet arrangement permet l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons hydrogènes que celui présent dans la cellulose native, expliquant ainsi la meilleure stabilité de ce polymorphe.

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.

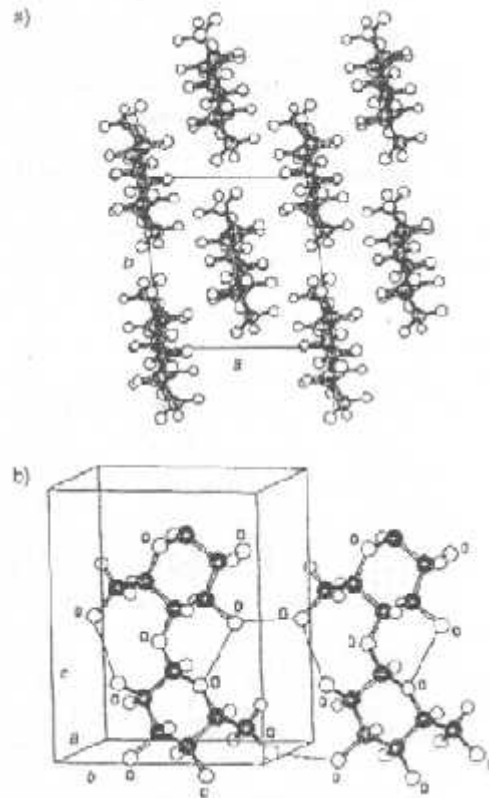
La cellulose III<sub>I</sub> ou la très mystérieuse cellulose III<sub>II</sub> portée à haute température (260°C) dans le glycérol se transforme en cellulose IV<sub>I</sub> ou IV<sub>II</sub> (Hess, 1941) [33, 34]. Cette dernière peut également venir de la mercerisation de cellulose I menée à haute température (supérieure à 90°C).

Des études plus récentes de diffraction des électrons ont montré que la cellulose IV pouvait être assimilée à une forme désordonnée de la cellulose I [35]. Elle se rencontre aussi à l'état natif, par exemple, dans les parois primaires du coton et de certains champignons [36]. Ces résultats ont été confirmés récemment par des études basées sur des expériences de diffraction des rayons X et de RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (Wada, 2004) [37, 38].

Les paramètres cristallins de ces allomorphes sont rassemblés dans le tableau 3. La figure 8 montre l'aspect de la structure des chaînes de cellulose dans leurs mailles cristallines.

*Tableau 3: Paramètres de la maille cristalline des différents allomorphes de la cellulose.*

<b>Polymorphe</b>	<b>Maille</b>	<b>a (nm)</b>	<b>b (nm)</b>	<b>c (nm)</b>	<b>Angles (°)</b>	<b>Réf</b>
I $\alpha$	Triclinique	0.593	0.674	1.036	$\alpha : 67, \beta : 117, \gamma : 99$	[39]
I $\beta$	Monoclinique	0.801	0.817	1.036	$\alpha : 67, \beta : 97.3, \gamma : 99$	[40]
II	Monoclinique	0.801	0.904	1.036	$\alpha : 67, \beta : 117.1, \gamma : 99$	[41]
III	Monoclinique	1.025	0.788	1.034	$\alpha : 67, \beta : 122.4, \gamma : 99$	[42]
IV	Monoclinique	0.801	0.812	1.034	$\alpha : 67, \beta : 120, \gamma : 99$	[43]

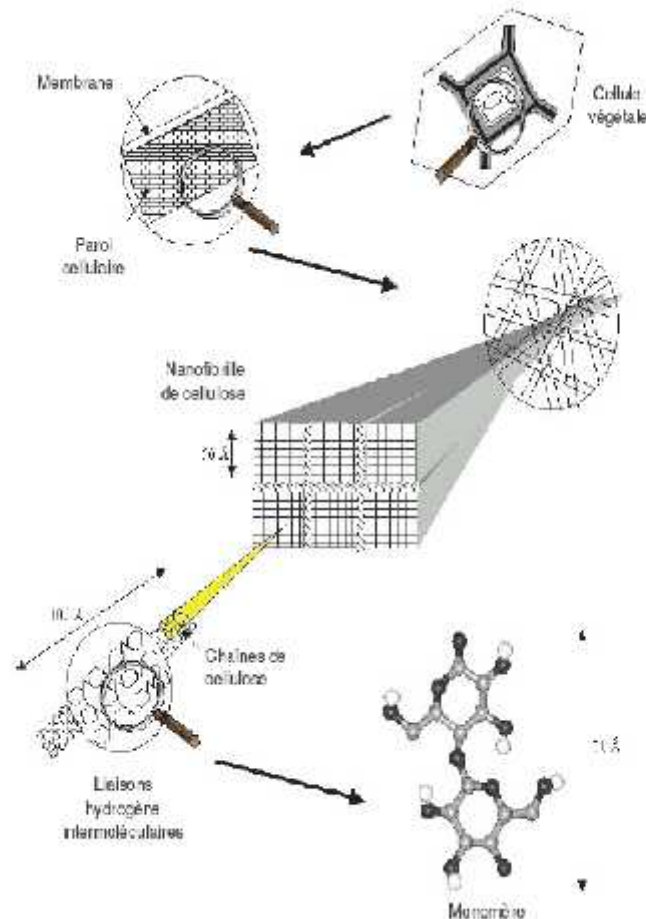


**Figure 8:** Les différentes liaisons hydrogènes assurant la stabilité des deux formes allomorphiques de la cellulose: (a) cellulose I et (b) cellulose II [44]

### III. Hiérarchie de structure dans la cellulose native

#### 1. Structure des microfibrilles de cellulose

La cellulose se présente sous forme de longues chaînes biosynthétisées et cristallisées simultanément, parallèles entre elles et assemblées en nanofibrilles [45, 46]. L'arrangement de ces nanofibrilles dépend fortement de leur origine [47]. Dans le cas des végétaux, les nanofibrilles sont associées entre elles pour constituer les parois cellulaires [48]. Ces dernières sont faites d'un enchevêtrement de nanofibrilles de cellulose incluses dans une matrice amorphe d'hémicellulose, de pectine, de lignine et de protéines (Figure 9).



**Figure 9 :** Représentation schématique de la hiérarchie de structure à laquelle participe la molécule de cellulose native dans les parois de cellules végétales [49]

La deuxième moitié du XIX siècle a vu le développement d'une théorie sur la nature des structures dans les membranes des cellules végétales observées en lumière polarisée. On parle d'un assemblage en micelles constituées de particules dont la cohésion est assurée par une matrice adhésive d'hémicelluloses [50]. 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 (cristallines) distribuées dans les microfibrilles séparées par des régions plus désordonnées (amorphe).

La cristallinité de la cellulose, qui correspond à la proportion de régions ordonnées (zones cristallines), varie considérablement avec son origine et avec les traitements physiques et chimiques auxquels elle a été soumise (voir Tableau 4).

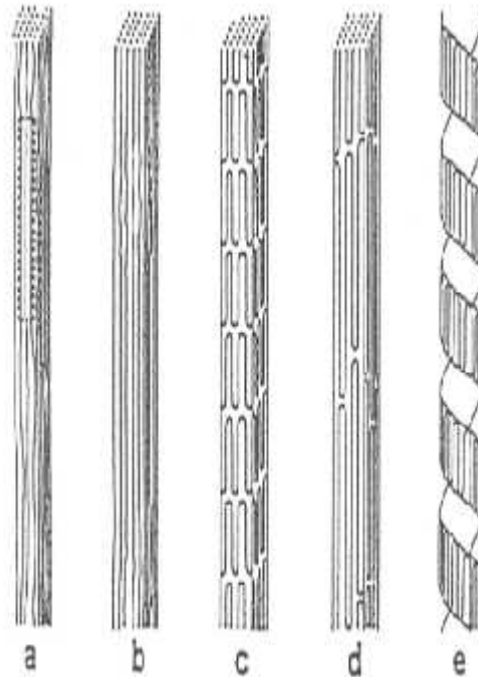
**Tableau 4: Taux de cristallinité de la cellulose [51]**

	Coton	Pulpe de bois	Coton mercerisé	Cellulose régénérée
Taux de cristallinité (%)	73	60	51	35

La nature microfibrillaire de la cellulose a été établie au moyen de la microscopie électronique (Frey-Wyssling et *al.*, 1948 ; Preston et *al.*, 1948) [52,53]. La description de l'arrangement des chaînes à l'intérieur des microfibrilles a été réalisée en faisant appel aux plusieurs modèles proposés comme le montre la figure 10. On peut les regrouper en deux catégories :

- Les modèles à chaînes étirées (Figure 10.a et 10.b),
- Les modèles à chaînes repliées (Figure 10.c, 10.d et 10.e).

Les modèles à chaînes repliées ont été rapidement contestés à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles qui révèle une absence de périodicité le long de l'axe de fibre [54]. Une étude des propriétés mécaniques des fibrilles de cellulose [55] et la détermination du DP en fonction de la longueur de l'échantillon indiquent clairement que les chaînes de cellulose existent sous une forme étirée dans le cristal.



**Figure 10:** Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille

Modèle à chaînes étirées :

**a** : frange micellaires [56] ;

**b** : frange chaînes étendues avec alternance de zones paracrystallines et cristallines [57]

Modèle à chaînes repliées :

**c** : arrangement de chaînes repliées [58] ;

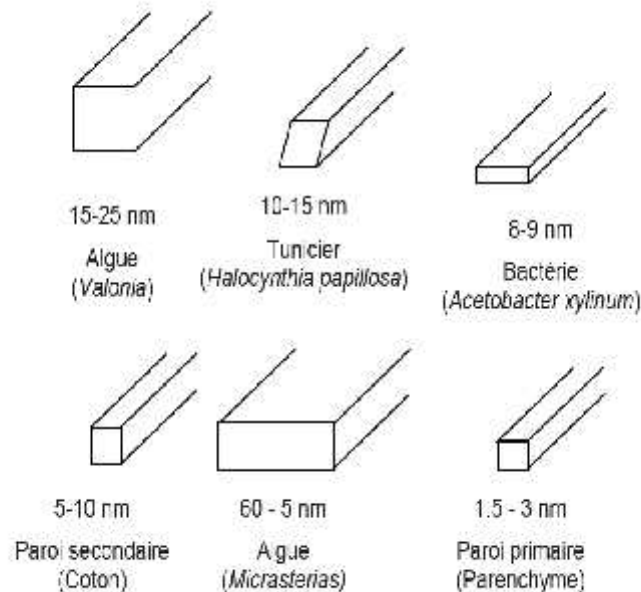
**d** : conformation en chaînes entremêlées [59] ;

**e** : arrangement en serpentins de chaînes repliées [60].

Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que la forme, la taille et la cristallinité des microfibrilles variaient selon l'origine de la cellulose [61]. 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 tandis que leur longueur peut atteindre quelques dizaines de micromètres.

Des observations de coupes de parois préparées par ultramicrotomie ont montré que la section des microfibrilles de *Valonia* était généralement rectangulaire [62] alors que celles des

tuniciers a plutôt la forme de parallélogramme [63]. Les caractéristiques morphologiques de microfibrilles de différentes origines sont représentées sur la **figure 11**.



**Figure 11:** Morphologie des microfibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.

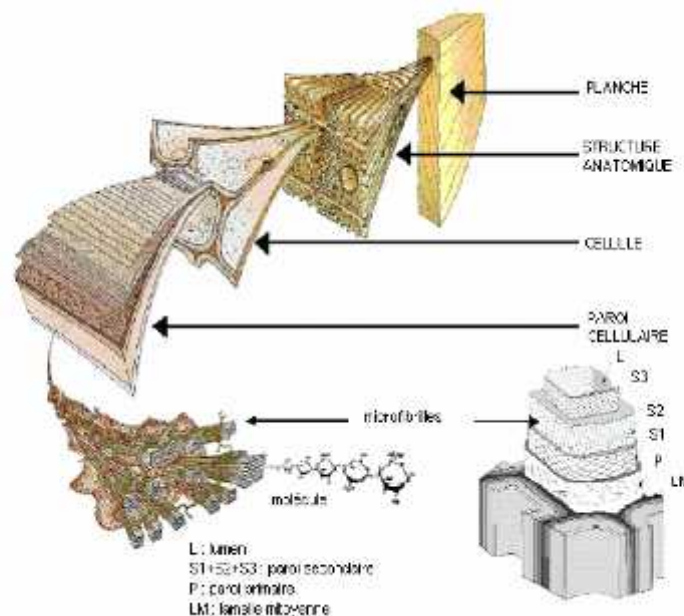
Plusieurs études, menées à l'échelle sub-microscopique, faisant appel à la diffraction des rayons X aux grands angles (Fink et *al.*, 1987) [64] et aux petits angles (Grigoriev et Chmielewski, 1998) [65], aux expériences de RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (Earl et VanderHart, 1981) [19] et aux tests de traction sur des fibres de cellulose (Ishikawa et *al.*, 1997) [66] ont souligné le caractère discontinu des microfibrilles. On trouve des zones dans lesquelles l'organisation cristalline est détruite.

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 est de l'ordre de quelques % chez l'algue *Valonia* qui possède des microfibrilles de grande section (15 - 25 nm), de 30 à 35 % chez les linters de coton d'une section de 7 nm et de 65 à 70 % environ dans les parois primaires qui possèdent de très fines microfibrilles (1,5 – 3 nm).

## 2. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi végétale

La cellule végétale est enrobée par une paroi cellulaire rigide formée de microfibrilles qui assure, dans la plante, de nombreuses fonctions mécaniques, physiologiques et morphologiques. Les microfibrilles de cellulose constituent donc 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 et activités physiologiques de la cellule. Ces différents composants organisés de façon très hiérarchique conduisent à une structure aux propriétés remarquables.

La disposition et l'orientation des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la cellule permettent de définir de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule (le lumen), trois couches intimement associées [67,68] : la lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. Ces trois couches cellulaires se caractérisent par la prédominance de parois secondaires rigides. Toutefois, l'épaisseur, la composition et l'architecture des différentes couches pariétales sont variables en fonction de la cellule, du tissu et de l'organe et évoluent au cours de la maturation de la cellule et de la plante. La figure 12 représente les différentes couches de la paroi cellulaire du bois.



**Figure 12:** Structure des fibres de bois (observations multi échelles: d'après Harrington, 1998 [69])



**La lamelle moyenne** : partie commune, de caractère hydrophile, située entre deux cellules voisines dont le rôle est d'assurer la cohésion entre les cellules. Son épaisseur varie de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ . La lamelle moyenne est riche en pectine et dépourvue de cellulose.

**La paroi primaire** : la plus mince (0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ), constituent la seule enveloppe fibrillaire des cellules en croissance et montre une grande plasticité. Elle présente une structure biphasique, où les microfibrilles de cellulose sont dispersées dans une matrice amorphe fortement hydratée composée de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines. L'armature cellulosique ne montre pas un arrangement organisé. La paroi cellulaire primaire est composée de 9-25% de cellulose, 25-50% d'hémicellulose, 10-35% de pectines et 10% de protéines [70].

**La paroi secondaire** : composante majoritaire des fibres est très épaisse (1 à 5  $\mu\text{m}$ ). Elle est constituée d'un réseau fibrillaire de cellulose cristalline et d'hémicellulose. Elle se distingue par son abondance en cellulose et l'orientation particulière des microfibrilles de cellulose dans chacune des sous-couches. La paroi cellulaire secondaire est composée de 40-80% de cellulose, 10-40% d'hémicellulose et 5-25% de lignine [70].

Contrairement à la paroi primaire, les microfibrilles s'ordonnent suivant un angle donné par rapport à l'axe de la cellule. En fonction de l'orientation des fibrilles de cellulose, trois régions distinctes sont définies (S1, S2, S3). Ces fibrilles de cellulose ont une orientation déterminée qui change rythmiquement et varie d'une strate à l'autre.

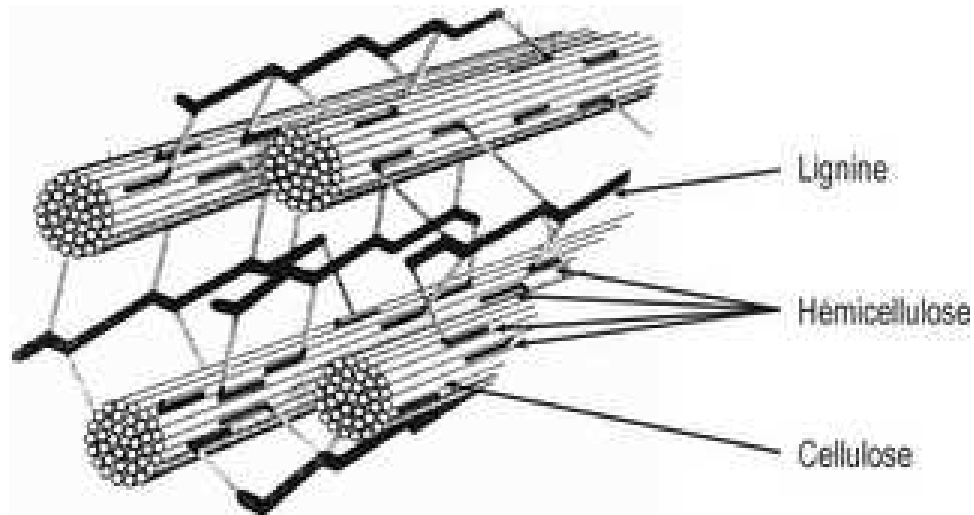
→ La paroi externe S1 est mince (0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ ) et dans laquelle les fibrilles sont enroulées en hélices parallèles et de sens opposés (une couche dans un sens, l'autre couche croisée).

→ La paroi centrale S2 est de loin la plus épaisse (0,5 à 8  $\mu\text{m}$ ). Les fibrilles sont disposées en hélices parallèles et la rigidité de la fibre dépend de l'épaisseur de cette paroi.

→ La paroi interne S3 (appelée paroi tertiaire) est mince (0,04 à 0,1  $\mu\text{m}$ ) et voisine du lumen. Entre les fibres, il existe des espaces qui sont partiellement remplis par de la lignine et des hémicelluloses.

#### IV. Autres constituants de la paroi cellulaire végétale

Dans la nature, la cellulose est toujours associée à d'autres polymères (Figure 13), la lignine et les hémicelluloses en quantité importante et d'autres substances naturelles, les pectines, les cires, l'eau en faible quantité (Tableau 5). Le bois contenant des teneurs importantes en cellulose, constitue la réserve de base des fibres cellulosiques.



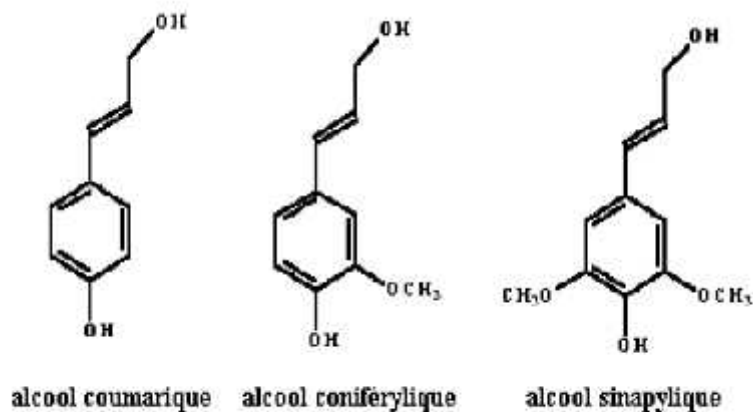
*Figure 13: Association de la cellulose à la lignine et à l'hémicellulose [71]*

*Tableau 5: Composition chimique des fibres de cellulose issues de différentes origines [72]*

Composantes (%)	Coton	Jute	Lin	Ramie	Sisal	Bois
<b>Cellulose</b>	82.7	64.4	64.1	68.6	65.8	40 – 50
<b>Hémicellulose</b>	5.7	12	16.7	13.1	12	25 – 40
<b>Pectine</b>	5.7	0.2	1.8	1.9	0.8	-
<b>Lignine</b>	-	11.8	2	0.6	9.9	15 – 35
<b>Cires</b>	0.6	0.5	1.5	0.3	0.3	-
<b>Eau</b>	11	11.1	13.9	15.5	11.2	-

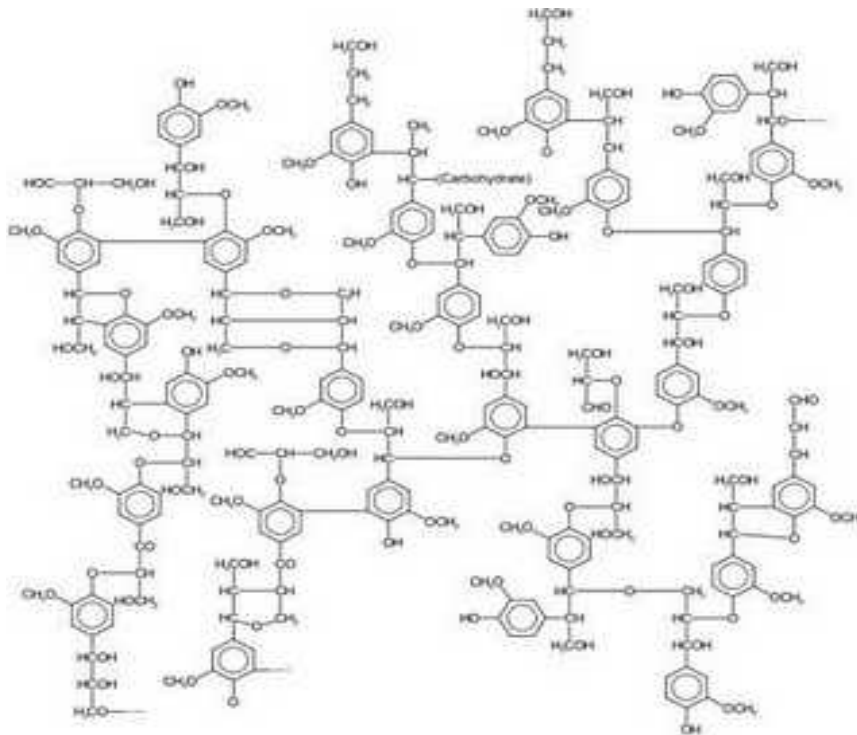
## 1. *La lignine*

Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure complexe qui varie en fonction de l'espèce végétale, de l'âge, des conditions climatiques environnantes, etc... La lignine est un polymère tridimensionnel à structure complexe dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et sinapylique (Figure 14). Leurs structures tridimensionnelles sont très variées et largement fonction de l'espèce végétale. Toutefois, toutes les lignines sont composées par des polyphénols qui confèrent résistance et hydrophobie à la matrice. Elles forment un réseau incrustant la matrice pariétale.



**Figure 14:** Représentation des trois unités composantes la lignine

La structure présentée sur la figure 15 [73] représente un exemple générique de macromolécule de lignine illustrant les différents modes d'enchaînement des motifs monomères. Il est important de souligner que dans les végétaux, la lignine est liée aux autres polysaccharides par des connexions qui, bien que sporadiques, améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette comptabilisation est assurée par les hémicelluloses.



*Figure 15: Représentation de la macromolécule « Lignine » [73]*

La lignine se localise autour des fibres lignocellulosiques et essentiellement dans la paroi primaire de la fibre. Elle constitue le ciment du tissu fibreux. Ce polymère est hétérogène par la nature des monomères et des liaisons inter monomères.

Compte tenu de la structure particulière de la lignine qui induit une grande rigidité de la macromolécule et une sensibilité à la lumière, une délignification des fibres celluloses est nécessaire pour assurer la permanence des propriétés de la cellulose.

## **2. Les hémicelluloses**

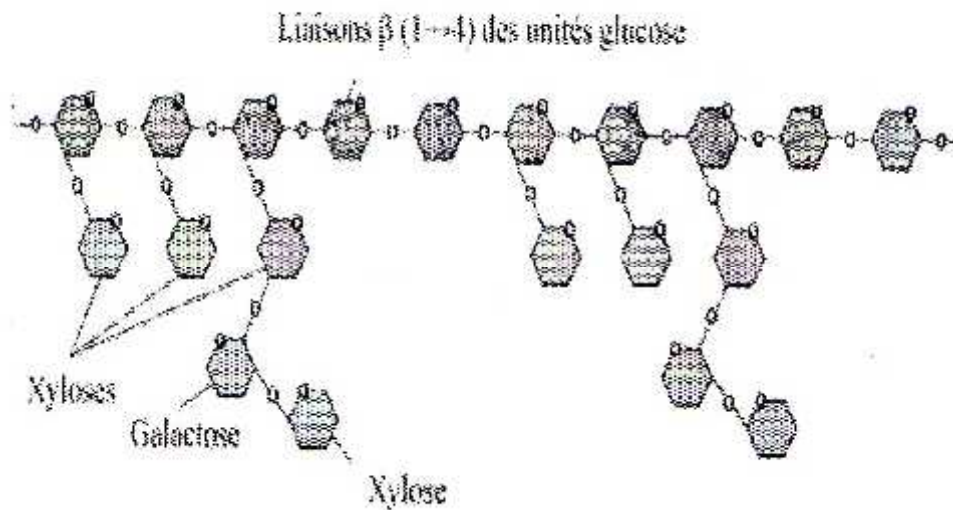
Les hémicelluloses sont des polysaccharides communément présents dans les végétaux. Elles sont constituées par un enchaînement de différents sucres, tels que les pentoses et les hexoses. Les hémicelluloses sont souvent ramifiées et leur degré de polymérisation ne dépasse pas 150.

La variation de ces composés selon l'origine, le tissu ou le type cellulaire et selon le stade de maturation des tissus, génère une grande diversité structurale. On les classe alors en [74] :

- Homopolysaccharides : glucanes, xylanes, mannanes...

- Hétéropolysaccharides : xyloglucanes, arabinoxylanes, glucomannanes, glucuronoxylanes, glucuronoarabinoxylanes,...

La figure 16 présente quelques structures typiques de fragments de xylènes des hémicelluloses. Contrairement au cas de la cellulose, l'absence de réseau cristallin les rend plus réactives que celle-ci. Les hémicelluloses sont situées principalement dans la paroi primaire.

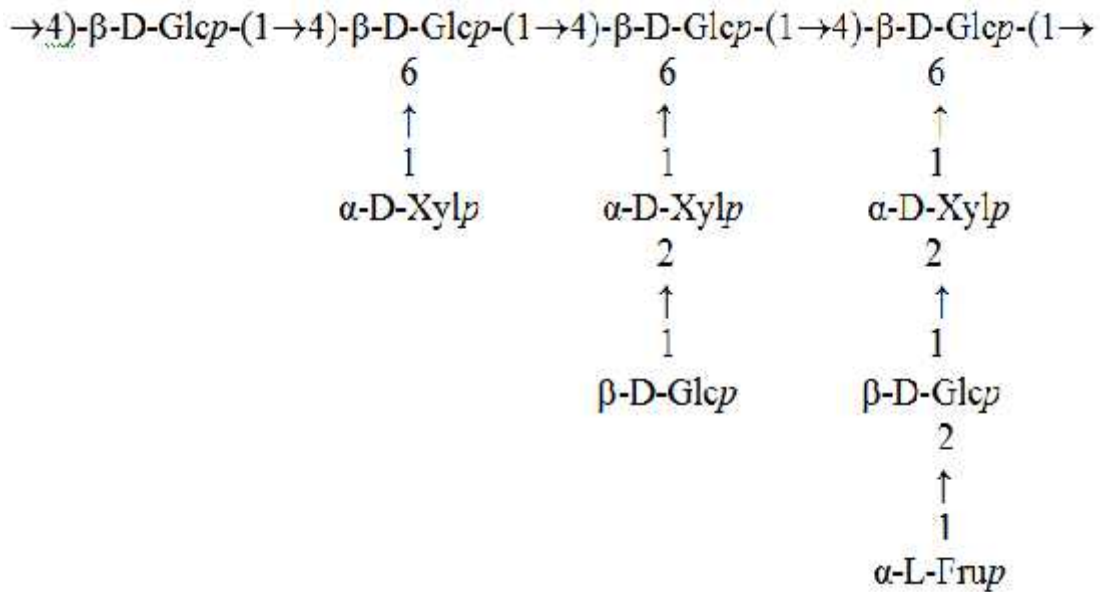


**Figure 16:** Structure des hémicelluloses [75]

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans les solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution de 10 % de soude est nécessaire pour extraire l'ensemble des hémicelluloses

#### a. Xyloglucanes

Les xyloglucanes constituent la famille prédominante des hémicelluloses. Leur chaîne principale est formée de résidus glucose liés en  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4). Sur cette chaîne principale sont greffées des chaînes latérales constituées soit uniquement des résidus xylose, soit d'un disaccharide [xylose  $\rightarrow$  galactose], soit encore d'un trisaccharide [xylose  $\rightarrow$  galactose  $\rightarrow$  fructose] [76].



### b Xylanes

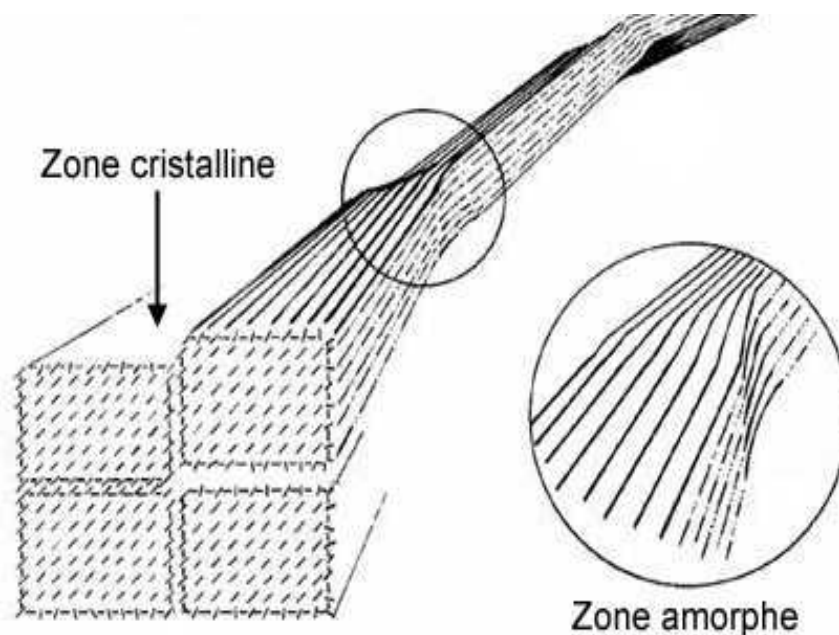
Les xylanes sont principalement considérés comme constituants de la paroi secondaire où ils servent de matrice amorphe entre les fibres de cellulose. Il s'agit d'un polymère linéaire formé d'unités D-xylopyranose liées essentiellement en  $\beta(1 \rightarrow 4)$ , et moins fréquemment en  $\beta(1 \rightarrow 3)$ , avec des branchements plus ou moins réguliers. Ces chaînes latérales contiennent souvent de l'arabinose (arabinoxyle) et/ou de l'acide 4-O-méthylglucuronique ou de l'acide glucuronique en quantité plus ou moins importante (glucuronoarabinoxylanes, glucuronoxylylanes).

Les xylanes sont les polysaccharides non-cellulosiques les plus abondants dans la majorité des angiospermes où ils représentent 20 à 30 % du poids sec des tissus. Ils sont principalement considérés comme constituants de la paroi secondaire où ils servent de matrice amorphe entre les fibrilles de cellulose. Ils sont aussi rencontrés dans les plantes monocotylédones, surtout dans la paroi primaire des cellules cultivées *in vitro* (rosier, érable...) [77].



## V. Préparation des whiskers de cellulose

La préparation des suspensions colloïdales des whiskers dans l'eau a été décrite en détail dans la littérature [79,80]. Un traitement par hydrolyse acide sert à éliminer les zones amorphes, qui représentent les défauts de structure des microfibrilles, et à ne garder que les zones cristallines qui sont mises en suspension dans l'eau [81,82]. Les sources de cellulose les plus utilisées sont les suivantes : valonia (algue) [83], coton [84], pulpe de bois [85] et pulpe de betterave [86,87]. La figure 17 est une représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et amorphes le long d'une microfibrille.



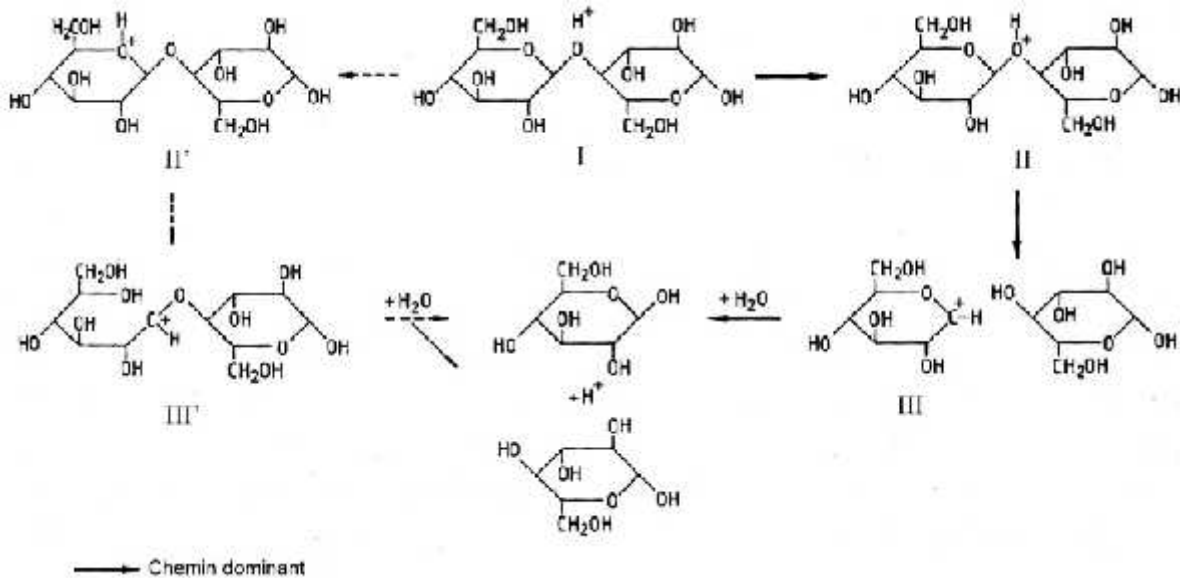
*Figure 17: Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille, d'après Rowland et Robert [88]*

### 1. Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose

La liaison glycosidique  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) est particulièrement sensible à l'hydrolyse. Le mécanisme réactionnel de cette hydrolyse est schématisé sur la figure 18. 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, créant ainsi une nouvelle extrémité réductrice [89].



**Figure 18:** Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose [89]

En évitant la dégradation des domaines cristallins de la cellulose, l'hydrolyse acide ménagée des microfibrilles permet d'obtenir des nanocristaux individuels allongés appelés "whiskers" [90,91]. Ces derniers sont plus courts que les microfibrilles mais ils possèdent la même largeur [92].

## 2. Paramètres affectant le traitement par hydrolyse acide de la cellulose

Les caractéristiques géométriques des whiskers de cellulose dépendent énormément de l'origine des microfibrilles de cellulose et des conditions d'hydrolyses telles que le type et la concentration de l'acide, la température, la durée et le traitement ultrasonore.

Les nanocristaux de cellulose peuvent être préparés en utilisant divers types d'acides. Les études de l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Araki et al [93] ont montrée que la charge de la surface est un paramètre clé qui contrôle les interactions interwhiskers aussi que

le comportement rhéologiques des suspensions de nanocristaux. La stabilité de ces suspensions dépend des dimensions des particules dispersées, leurs polydispersités de taille et des charges des surfaces. L'utilisation de l'acide sulfurique permet d'obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables de nanocristaux individuels [94 - 96]. 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 nanocristaux dans un milieu aqueux. Ces suspensions sont stables et ne présentent aucune précipitation ou sédimentation. Au contraire, les traitements de la cellulose avec l'acide chlorhydrique produisent généralement des suspensions instables ayant une tendance à flocculer. La quantité de groupements carboxyles est trop faible pour éviter la floculation des nanocristaux obtenus. Il est également possible de préparer des nanocristaux 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 [97,98].

Généralement, l'étape d'hydrolyse est insuffisante pour obtenir des nanocristaux indépendants. Les whiskers obtenus ne sont pas nécessairement individualisés. On observe des objets comprenant plusieurs unités cristallines accolées latéralement *via* des liaisons hydrogène et/ou des forces d'interactions de type van der Waals. Ces unités peuvent parfois être séparées par un traitement de sonification qui casse ces liaisons faibles sans rompre les liaisons covalentes primaires au sein des cristaux. Ceci permet d'améliorer la dispersion et la stabilité des suspensions [92].

Le degré de cristallinité de la cellulose dans les organismes ainsi que les dimensions des microfibrilles variant d'une espèce à l'autre, des nanocristaux de morphologies différentes peuvent être préparés [60]. Ainsi les microfibrilles de cellulose d'algues et de tuniciers sont très cristallines (80 à 95 %) et donnent des nanocristaux de quelques micromètres de long [54]. Au contraire, les microfibrilles de bois ont une cristallinité nettement plus faible et donnent des nanocristaux de ayant une longueur de l'ordre de la centaine de nanomètres [99].

### ***3. Morphologies et dimensions des nanocristaux de cellulose***

La caractérisation des nanocristaux a été réalisée en utilisant différentes techniques telles que la microscopie électronique en transmission (MET) [100 - 102], la diffusion des rayons X ou

des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS pour small-angle X-ray scattering et SANS pour small-angle neutron scattering) [103], RMN [86, 104] et la microscopie à force atomique (AFM) [105]. Le tableau 6 rassemble les tailles mesurées pour des nanocristaux issus des sources de cellulose les plus couramment employées, en indiquant la technique utilisée.

**Tableau 6:** Dimensions de whiskers de cellulose issus de différentes sources [106]

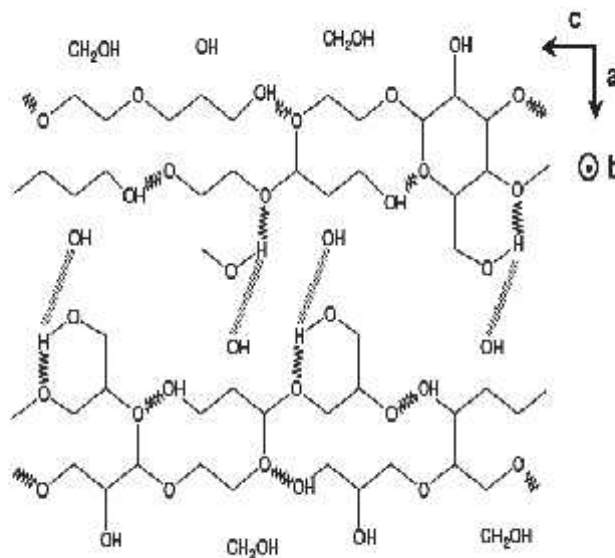
Source de la cellulose	Technique	Longueur	Dimensions transverses
Coton	MET	100-150 nm	5-10 nm
	MET	70-170 nm	7 nm
	DDL	225 nm	15 nm
	AFM	150-210 nm	5-11 nm
Bois	MET	180 ± 75 nm	3,5 nm
	MET	100-200 nm	5 nm
	AFM	141 ± 6 nm	5,0 ± 0,3 nm
Tuniciers	MET	1 µm	10-20 nm
	MET	1-3 µm	15-30 nm
	SANS	-	8,8 x 18,2 nm <sup>2</sup>
	DDL	1,16 µm	16 nm
Bactéries	MET	0,1 à 1-2 µm	10 x 50 nm <sup>2</sup>
Valonia ( algue)	MET	> 1 µm	10 à 20 nm

Quelle que soit l'origine de la cellulose, les nanocristaux préparés par hydrolyse présentent une forte dispersion en longueur [107, 108]. Celle-ci est probablement liée à la distribution hétérogène des régions amorphes et à l'organisation compacte des microfibrilles de cellulose dans les parois ainsi qu'aux conditions d'hydrolyse [109].

Des études ont montré qu'il est possible de réduire la polydispersité des whiskers de cellulose par fractionnement. Dong et al. [109] ont montré par MET qu'après séparation de phase d'une suspension isotrope obtenu par augmentation de la concentration (par évaporation de l'eau), les whiskers les plus courts se retrouvent dans la phase isotrope et les plus longs dans la phase anisotrope. De Souza Lima et Borsali [110] ont fractionné en trois phases une suspension de whiskers de tunicine très polydisperse par ultracentrifugation en utilisant un gradient de saccharose. Les trois fractions ont une distribution en taille différente avec une importante réduction de la polydispersité.

#### 4. Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose

Les liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires gouvernent les propriétés mécaniques et la stabilité thermique de la cellulose cristalline. Dans le cristal de cellulose, les chaînes macromoléculaires sont liées par des liaisons hydrogènes intermoléculaires suivant l'axe *a*, formant ainsi un feuillet. Ces feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van der Waals selon l'axe *b* [111]. La cellulose cristalline est donc un matériau présentant une forte anisotropie dans le plan (*ab*) perpendiculaire à l'axe des chaînes *c* (Figure 19).



**Figure 19:** Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter- et intra-moléculaires dans la cellulose native

Les propriétés mécaniques des cristaux de cellulose ont suscité l'intérêt de nombreux auteurs. De nombreux auteurs ont cherché à déterminer les constantes élastiques de la cellulose cristalline soit de manière expérimentale, soit par simulation. Ainsi, le module d'Young dans l'axe des chaînes (axe  $c$ ) des cristaux de cellulose (autrement appelés whiskers de cellulose de par leur forme allongée et droite) a été estimé par diffraction des rayons X entre 120 et 138 GPa selon les auteurs [112 - 114]. En prenant en compte la présence de liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires, Kroon-Batenbur et al. [115] et Tashiro et Kobayashi [116] ont utilisé une approche théorique qui a abouti, respectivement, à des valeurs de 136 et 167 GPa pour la cellulose native. En négligeant les liaisons hydrogène, ces mêmes auteurs calculent des valeurs de module de 89 et 70 GPa, respectivement.

Tashiro et Kobayashi [116] et à nouveau Tashiro [117] ont également estimé l'anisotropie des propriétés mécaniques dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. Le module d'Young est estimé à 54 GPa suivant l'axe  $a$ , le long duquel s'établissent des liaisons hydrogène intermoléculaires. Le long de l'axe  $b$ , où seules existent des interactions de Van der Waals, le module est estimé à 15 GPa.

### ***5. Les propriétés thermiques des renforts cellulosiques***

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 est observée. Ce phénomène est d'autant plus important que le temps de chauffage ou les températures sont élevés.

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 [118]. Ces propriétés thermiques limitent les températures de mise en œuvre possibles et empêche leur utilisation en tant que renforts de matrices nécessitant des températures de mise en œuvre supérieures à 250°C (polyamides, polyesters, polycarbonates ...).

## **B. Modification chimique de la cellulose**

### **I. Généralité**

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 [119]. Parmi les applications visées lors de la modification chimique des renforts celluloses, on peut citer l'effort porté sur la comptabilisation 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 cellulosiques, couramment appelés agents de greffage et/ou agents de couplage dans la littérature, sont très nombreux, allant des petites molécules permettant de rendre hydrophobe 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 [120, 121].

### **II. Réactivité et accessibilité de la cellulose**

La cellulose se caractérise essentiellement par ses groupements hydroxyles abondants susceptibles d'être exploités pour une modification de la structure macromoléculaire de la cellulose à travers des réactions de greffage ou de condensation qui vont modifier ses propriétés. L'exploitation de ces groupements pour entreprendre des modifications chimiques constitue une chimie à part de la cellulose. Les liaisons hydrogènes intra- et inter-

moléculaires conjuguées aux forces de van Der Waals conditionnent les propriétés chimiques et physiques de la cellulose.

Dans le cas de l'analyse de surface par la réactivité chimique de la cellulose, les nombreuses études de l'équipe de Rowland [122] partent du principe que seuls les hydroxyles de surface peuvent réagir avec un agent chimique extérieur spécifique.

Les auteurs en ont déduit que les groupements OH (en C2) sont pratiquement tous stables, contrairement à des groupements OH (en C3) qui le sont d'autant moins que la cristallinité de l'échantillon est importante. Les groupements OH (en C6) possèdent une réactivité intermédiaire, directement liée à l'état cristallin de la cellulose étudiée. Ainsi, les trois hydroxyles ont une accessibilité identique dans une cellulose amorphe. On retrouve cette différence entre des celluloses hautement cristallines telles que la Valonia [123] et des celluloses très peu ou pas cristallines [124].

Les réactions chimiques possibles avec la cellulose sont les mêmes que celles que l'on peut obtenir avec les alcools. On retrouve principalement les réactions d'oxydation, d'estérification, d'éthérisation et des réactions de copolymérisation et/ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples.

### **III. Estérification de la cellulose**

Les principaux travaux sont consacrés aux groupements hydroxyles de nanocristaux 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.

Les modifications chimiques en profondeur permettent de rendre la cellulose thermoplastique. Néanmoins, il existe des traitements de surface de la cellulose nécessitant soit une étape d'activation par une réaction d'estérification suivie du traitement de surface, soit une estérification (correspondant dans ce cas au traitement de surface). La réaction est limitée à la surface en choisissant les conditions de greffage appropriées (solvant non gonflant, température et pression modestes, force ionique faible, etc.).

Pour former l'ester, la réaction la plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide, c'est à dire : l'anhydride d'acide, l' chlorure d'acide ou l'ester de cet acide.

## IV. Oxydation de la cellulose

Les oxycelluloses sont les produits de l'oxydation de la cellulose. Cette oxydation réduit sa taille (DP). C'est l'un des problèmes rencontrés lors du blanchiment du coton et des fibres lignocellulosiques. En milieu acide ou neutre, l'oxydation de la cellulose donne des celluloses oxydées de type réducteur. En milieu alcalin, un nombre important de groupes d'acide se forme. La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C2, C3 et C6 et il s'en suit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde en C6 peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. Ce processus peut se poursuivre sur les aldéhydes en C2 et /ou en C3 pour aboutir à la formation de cétone. Si le processus se poursuit, il conduit à une dépolymérisation de la cellulose et donc à une réduction des masses molaires. Par exemple la cellulose microcristalline est obtenue par oxydation acide suivie d'une dégradation alcaline [125].

Il existe un grand nombre de méthodes pour oxyder sélectivement un alcool secondaire en présence d'un alcool primaire, mais relativement peu d'entre elles décrivent l'oxydation sélective des alcools primaires sans affecter les alcools secondaires. On retient, parmi les rares oxydations hydrosolubles capables d'atteindre de tels objectifs, l'oxydation catalysée par le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyde ou TEMPO. Ces médiateurs chimiques des réactions d'oxydation sont eux même générés *in situ* par oxydation des radicaux nitroxydes.

## V. Organosilanes

Les silanes ont connu un développement considérable durant ces dernières années, en raison de l'extrême diversité de la structure du groupement organophile et grâce aux propriétés chimiques particulières des groupements alcoxysilanes qui permettent aux silanes de se greffer à la surface des substrats portant des groupements hydroxyles. Les silanes constituent une famille de produits ayant pour formule  $R-Si-(OR')_3$ , où R est un groupement organophile pouvant comporter diverses fonctions et R' est le plus souvent un groupement méthyle ou éthyle.

Les silanes sont employés comme agent de couplage pour améliorer la compatibilité et l'adhésion, à travers l'interface, des polymères avec d'autres substances [126, 127]. Ils



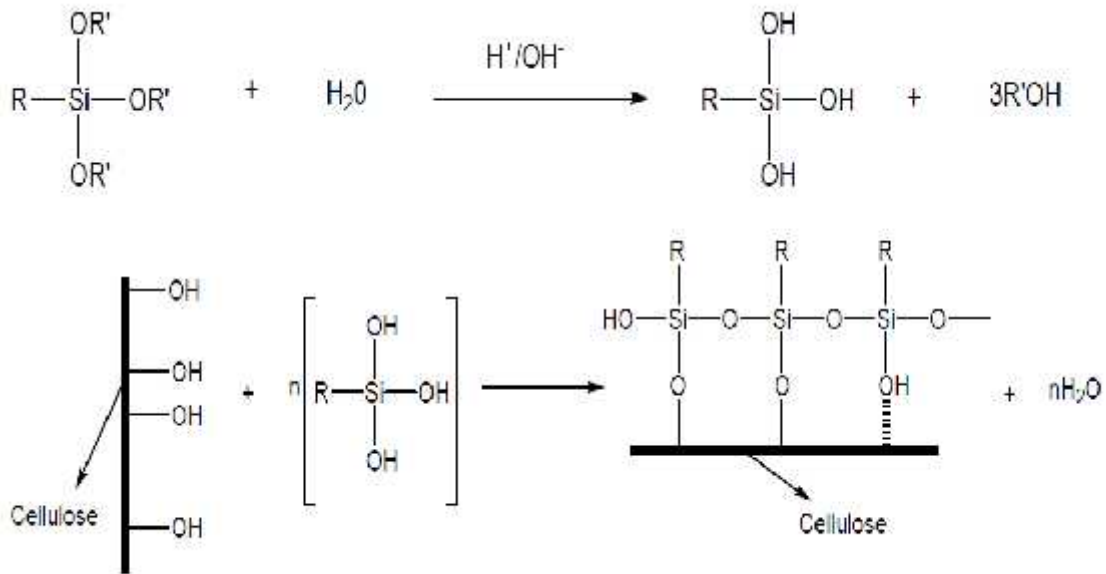
trouvent des applications dans les adhésifs, les mastics et constituent un élément primordial dans les formulations d'ensimage des fibres de verre [128, 129].

La présence des silanes à la surface des fibres de verres est un moyen très efficace pour accroître leur adhésion à une matrice polymère et améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites [130]. Leur présence permet également de réduire la sensibilité du composite vis-à-vis de l'eau [131, 132]. La présence de groupements hydroxyles permet d'induire un greffage irréversible à la surface à travers la formation d'un pont siloxane résistant chimiquement, mais également à travers une réaction de polycondensation superficielle qui permet de générer un réseau polysiloxane.

Le recours aux silanes pour la modification de la surface des substrats organiques est peu étudié [133, 134]. Dans le cas particulier de la cellulose, les études menées ont essentiellement porté sur l'impact du traitement des fibres par les silanes sur les propriétés mécaniques des matériaux composites [135, 136].

En milieu aqueux, les groupements alkoxy (OR') des molécules silanes sont le siège d'une réaction d'hydrolyse et de condensation ou d'auto-condensation (Figure 20). Des études très approfondies sur la chimie des silanes montrent que cette réaction peut être catalysée par un acide ou une base [137, 138]. En se basant sur ces études et en se référant aux travaux menés sur les fibres de verres, plusieurs travaux ont proposé un mécanisme réactionnel aboutissant à la configuration des molécules de silane à la surface des chaînes cellulosiques schématisée dans la Figure 20. Ces travaux ont ensuite étudié l'influence du greffage des silanes sur les propriétés mécaniques des matériaux composites.

Dans ces travaux, la formation d'une liaison covalente entre les molécules de silanes et la surface de cellulose est prise en considération. De ce fait, et en présence des silanes réactifs vis-à-vis des matrices organiques, les composites à fibres modifiées par ce type d'agent de couplage présentent une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux finaux.



*Figure 20: Réactions de greffage des silanes sur la cellulose [137, 138].*

Par la présence du groupement R dans la structure des silanes, diverses matrices organiques thermoplastiques [139, 140] et thermodurcissables [141, 142] ont été employées dans l'élaboration de composites à renfort cellulosique.

D'autres travaux ont testé l'effet de la présence du silane sur l'adhésion entre la fibre de bois et une matrice PVC. Les propriétés mécaniques des composites à base de ces deux matériaux ont été améliorées. Cet effet bénéfique se traduisait essentiellement par l'augmentation de la résistance à la rupture du matériau à base des fibres modifiées,

## VI. Greffage des polymères

Parmi les méthodes développées pour améliorer les propriétés mécaniques, une première approche est la méthode de polymérisation. 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 activée et 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 [143], le méthyle méthacrylate [144] et le styrène [145].

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 [146].

## **C. Nanocomposites à matrices organiques et à bases de whiskers de cellulose**

### **I. Définitions**

Les 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'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre.

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 [147, 148]. Cet effet est attendu par la taille nanométrique des objets et de la distance entre nanoparticules (nano-objets) proche de la dimension d'une macromolécule [149].

On peut distinguer trois types de nano-objets suivant leur facteur de forme :

- Les nano-objets iso dimensionnels lorsque les trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de silice sphérique.
- Les nano-objets tubulaires lorsque deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone.

- Les nano-objets lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires, ses dimensions latérales variant de 0,1 à quelques microns.

## II. Propriétés attendues des nanocomposites

Par introduction des nanocharges, les propriétés avantageuses d'un nanocomposite comparées à celles d'un polymère renforcé par des charges conventionnelles ont été démontrées [150 - 152]. En effet, les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m<sup>2</sup>/g lorsque la dispersion est optimale. Par conséquent, différentes améliorations du comportement physique des polymères peuvent être alors attendues et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %).

Tout d'abord, la dimension nanométrique des renforts étant inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible, la transparence du polymère est maintenue si la dispersion des particules à l'échelle unitaire est obtenue.

Des nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges. 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 dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [152]. 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).

Une augmentation de la tenue thermique des nanocomposites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. La température de déformation sous charge peut être considérablement augmentée et par conséquent les températures d'utilisation du nanocomposite sont considérablement accrues. Ainsi, L'usage du nanocomposite est tout à fait approprié pour les pièces soumises aux températures auxquelles les polymères ordinaires se ramollissent et perdent toutes leurs propriétés mécaniques.

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [153]. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite polyamide / argile, l'addition de seulement 2 % d'argile diminue de moitié le coefficient de

perméabilité à la vapeur d'eau. La même évolution de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène est observée [154]. De la même façon, la perméabilité du poly ( $\epsilon$ -caprolactame) a été réduite en introduisant 4.8% en volume de silicate [155]

### III. Procédés d'élaborations des nanocomposites

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- le mélange dans le polymère fondu,
- la polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules,

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent dans le domaine du nanocomposite à base de nanofibres de cellulose consiste à mélanger la matrice polymérique, souvent sous la forme de latex ou de suspension aqueuse (pour les polymères solubles dans l'eau), avec une suspension de nanofibres de cellulose diluée. Une fois étalée en films, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules [156, 157]. Toutefois, cette procédure présente de nombreux inconvénients :

- Il est difficile de le transposer à l'échelle industrielle,

- La durée nécessaire pour la formation du film est élevée en raison de la faible concentration de la suspension aqueuse en whiskers, généralement inférieure à 1% (w/w),
- La répartition non homogène des nanofibres dans le film nanocomposite préparé peut être observée [158],
- Aucune liaison covalente entre la matrice organique et les nanofibres ne pourrait être envisagée [159].

Par rapport aux méthodes conventionnelles, la polymérisation *in situ* de monomères en présence de nanofibres de cellulose permet de contrôler mieux l'homogénéité de nanocomposite et le degré d'interaction entre la matrice et le nanofibre. La polymérisation aura lieu au sein des microgouttelettes initialement formées par sonification du mélange monomère-eau et stabilisées par la présence de tensioactif en proportion plus faible que dans le procédé en émulsion. De plus, la présence d'agent hydrophobe permet de limiter le processus de mûrissement d'Oswald, évitant ainsi la fusion progressive des petites et des grosses gouttelettes.

La polymérisation en miniémulsion a été jugée comme un moyen intéressant pour obtenir des particules nanocomposites [160-161] et elle a été l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [162-164]. En effet, la nucléation des particules se produit principalement dans les gouttelettes de monomère et le transport du monomère dans la phase aqueuse est réduit. Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que l'incorporation de nanofibres de cellulose n'affecterait pas significativement l'évolution de la polymérisation ainsi que la stabilité des dispersions obtenues. Ce procédé de polymérisation a donné des résultats très satisfaisants en présence des nanoparticules inorganiques de type silice ou plaquettes de silicate. En effet, des paires asymétriques de particules nanocomposites de polystyrène et de la silice ont été préparés par polymérisation en mini émulsion en une seule étape pour la première fois par Weili et al. [165]. Zhou et al. [166] ont synthétisé des microsphères hybrides en mode multicouche core-shell SiO<sub>2</sub>/polystyrène/TiO<sub>2</sub> par polymérisation en mini émulsion en utilisant un amorceur cationique et un tensioactif. Zhaohui et Yulin ont synthétisé une suspension aqueuse stable de composite à base de polystyrène et de nanoargile [167]. Un nouveau système hybride de laponite encapsulé par le polystyrène a été développé par Qunhui et al. [168] avec un taux de 5% d'argile en faisant appel à une approche de polymérisation en mini émulsion.

## IV. Facteurs influençant les propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites

Nous allons par la suite présenter des travaux illustrant les différents facteurs influençant les propriétés mécaniques dans le cadre des nanocomposites à éléments de renfort d'origines végétales, en particulier : la morphologie des particules, leur dispersion et la qualité de l'interface.

### 1. Morphologie et dispersion du renfort

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

L'ampleur de cette interface est également déterminée par la qualité de la 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.

### 2. Effet hydrodynamique

L'effet de renfort d'une particule rigide sphérique est donné par l'équation de Guth et Gold [169] :

$$E = E_0(1 + 2.5V_r + 14.1V_r^2) : \text{Eq. 1}$$

Avec :

$E$  et  $E_0$  sont respectivement les modules du composite et de la matrice, et  $V_r$  la fraction volumique de renfort. Cette équation est basée sur la relation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5V_r) : \text{Eq. 2}$$

Avec ;

$\eta$  et  $\eta_0$  sont les viscosités de la suspension et de la matrice, respectivement. Cette dernière équation n'est valable que pour des systèmes fortement dilués. Guth et Gold ont généralisé le concept d'Einstein en ajoutant un terme quadratique qui tient compte des interactions entre les particules.

### ***3. L'interaction renfort / matrice***

Finalement, le paramètre prédominant en termes de propriétés mécaniques est probablement l'interaction renfort/matrice. En effet, les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waals) ou chimique (liaison covalente), en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le mélange initial. De bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon efficace de la matrice aux fibres [170] et obtenir ainsi des composites avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance, rigidité,...).

Ce 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, le plus souvent apolaire. Des modifications chimiques ou physiques sur ces renforts sont donc souvent requises pour obtenir des composites de qualité.

### ***4. Interaction charge / charge***

Les variations des propriétés dynamiques seraient régies par la formation d'un réseau entre les charges. Ce réseau peut résulter de fortes interactions, de nature physique ou chimique, entre les charges, tel est le cas des whiskers de cellulose et de la silice non modifiée.



## Conclusion

Les nanoparticules sont à l'origine d'une activité scientifique importante, aussi bien sur le plan fondamental que pour leurs perspectives d'application. En particulier, l'incorporation de ces particules au sein des polymères, conduit à une classe de matériaux appelés : nanocomposite, dont les performances dépassent de loin ceux des composites conventionnels.

L'usage de très petites particules, ayant des dimensions nanométriques permet de remplacer une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales. En effet, Lorsque la dispersion des nanocharges est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes modifie les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres. En conséquence le comportement du nanocomposite est considérablement affecté. Ainsi, 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.

Les whiskers ont un pouvoir renforçant exceptionnel et forment un réseau rigide particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice. En effet, L'incorporation de ces nanocristaux dans différentes matrices polymères, à des taux qui n'excèdent pas 5% en masse, donne lieu à des nanocomposites qui permettent d'atteindre en terme de module et de contraintes à la rupture des performances équivalentes à des composites à base de fibres de verre comportant un taux de renfort de l'ordre de 60% en masse. Tous les travaux dédiés aux nanocomposites, à base de nanocristaux de cellulose ont révélé qu'en présence d'un taux de 5 à 6% en masse, on assiste, par rapport à la matrice seule, à une multiplication du module du matériau par un facteur allant de 20 à 60 (selon le facteur de forme des nanocristaux) et par un facteur allant de 10 à 20 en ce qui concerne la contrainte de rupture. Cette amplification notable des propriétés mécaniques mérite qu'on accorde un intérêt particulier à cette classe de matériaux.

Dans ce contexte, on va s'intéresser à préparer des dispersions de nanocomposites avec une teneur en whiskers qui varie de 4 à 6% en masse. Pour ce faire, nous allons adopter la polymérisation en miniémulsion comme procédé de polymérisation. Durant ce procédé, la polymérisation aura lieu au sein des microgouttelettes qui sont initialement formées par sonification du mélange monomère-eau et stabilisées par un tensioactif et en présence d'agent

hydrophobe permettant de limiter le processus de mûrissement d'Oswald. Ce dernier présente l'inconvénient de provoquer la fusion progressive des petites et des grosses gouttelettes. Une fois étalée, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules.

Dans tout matériau nanocomposite, la matrice et le nanorenfort doivent être compatibles et avoir des propriétés complémentaires. Comme les nanofibres naturelles sont rarement compatibles avec les matrices polymériques, une modification de leur surface s'avère nécessaire. L'essence dans ces modifications, notamment chimiques, est de permettre d'établir de véritables liaisons covalentes entre nanofibre et matrice par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui assure le pont entre les deux composants et transmet les contraintes dans les deux sens.

---

**References:**

- [1]: Bledzki, A.K. and Gassan, J., "Composite reinforced with cellulose based fibers". *Progress in Polymer Science*, (1999), 24, 221-274.
- [2]: Marchessault R. H., Sundararajan P. R., : "Cellulose" The Polysaccharides Ed : G.O. Aspinall, *Academic Press, New York*, (1983), 2, 11-95.
- [3] : Chanzy H., Péguy A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, (1980), 18, 1137-1144.
- [4] Hon, D. N. S. Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose* (1994), 1 (1), 1-25.
- [5] : Brongniart A., Peleaze T.T et Dumas A.B., *Compte rendu*, (1839), 8, 51-53.
- [6] : Willstätter R., Zechmeister L. *Zur Kenntnis der hydrolyse von cellulose. I. Ber.*, (1919), 46, 2401-2412.
- [7] Fredenberg K., *Zur Kenntnis der cellulose. Ber.*, (1961), 548, 767-772.
- [8]: Chu, S.S.C., Jeffrey, G.A., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, (1968), 24, 830-8
- [9]: Clastrom D., *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, (1957), 3, 669-673.
- [10] : Marx-Figini, M., *J. Polym. Sci.*, (1969), 28, 57-67.
- [11]: Goring, D.A.I., Timell, T.E., *Tappi*, (1962), 45 (6), 454-460.
- [12]: Dinand, E., Université Joseph Fourier : Grenoble (1997).
- [13]: Wardrop A.B., in "the formation of wood in forest trees", *Academic Press, New York*. (1964), 405-456.
- [14]: Fengel. D., "Ideas on ultrastructural organization of cell-wall components". *J. Polymer science: Part C36*, (1971), 383-392.
- [15] : Isogai A., *Cellul Polym, Blend Compos. Ed.*, Gilbert R.D., Hanser Publishers, Munich. (1994), 1-24.
- [16]: Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A., "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angewandte Chemie-International*, (2005), 44(22), 3358-3393.
- [17]: Nishiyama, Y., Chanzy, H., Wada, M., Sugiyama, J., Forsyth, V.T., and Langan, P., "The crystal structure and hydrogen bonding of cellulose polymorphs". *Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, (2003): p. CELL-037.
- [18]: Gardner K.H., Blackwell J., *Biopolymers*, (1974), 13, 1975.
- [19]: Earl W.L., VanderHart D.L., *Macromolecules* (1981), 14, 570.
- [20]: Atalla R.H., VanderHart D.L., *Science*, (1984), 223, 283.
- [21]: Atalla R.H., Whitmore R.E., Vanderhart D.L., *Biopolymers*, (1985), 24, 421

- [22]: Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai M., *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, 7506-7511.
- [23]: Vanderhart D.L., Atalla R.H., "Studies of microstructure in native celluloses using  $^{13}\text{C}$  NMR", *Macromolecules*, (1984), 17, 1465-1472
- [24]: Debzi E.M., Chanzy H., Sugiyama J., Tekely P., Excoffier G., "the  $\text{I}_\alpha \rightarrow \text{I}_\beta$  transformation of highly crystalline cellulose by annealing in various mediums". *Macromolecules* (1997), 24, 6816-6822.
- [25]: Sugiyama J., Vuong R., Chanzy H., "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall", *Macromolecules* (1991), 24, 4168-4175
- [26]: Wada M., Sugiyama J., Okano T., "Native celluloses on the basis of the two crystalline phase ( $\text{I}_\alpha/\text{I}_\beta$ ) system". *J. Appl. Polym. Sci.* (1993), 49, 1491-1496.
- [27]: Belton P.S., Tanner S.F., Cartier N., Chanzy H., "High resolution solid state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose", *Macromolecules*, (1989), 22, 1615-1617.
- [28]: Imai T., Sugiyama J., "Nanodomains of  $\text{I}_\alpha$  and  $\text{I}_\beta$  cellulose in algal microfibrils", *Macromolecules*, (1998), 31, 6275-6279.
- [29]: Sugiyama J., Persson J., Chanzy H., *Macromolecules*, (1991), 24, 2461-6.
- [30]: Sugiyama J., Chanzy H., Maret G., *Macromolecules*, (1992), 25(16), 4232-4234.
- [31]: Finkenstadt V. L., Millane R. P., *Macromolecules*, (1998), 31, 7776-7783.
- [32]: Kolpak F.J., Weih M., Blackwell J., *Polymer*, (1978), 19, 123-31.
- [33]: Hess, K., Kiessig H., *Z. Physik. Chem.*, (1941), B49, 235.
- [34]: Hess, K., Mahl, H., Gütter, E., *Kolloid-Z.*, (1957), 155, 1-19.
- [35]: Chanzy H., Imada K., Vuong R., *Protoplasma*, (1978), 94, 299-306.
- [36]: Chanzy H., Imada K., Mollard A., Vuong R., Barnoud F., *Protoplasma*, (1979), 100, 303-316.
- [37]: Wada, M.; Kondo, T.; Okano, T. *Polymer Journal*, (2003), 35(2), 155-159.
- [38]: Wada, M., Heux, L., Sugiyama, J., *Biomacromolecules*, (2004), 5(4), 1385-1391.
- [39]: Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H., Langan P., *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 14300-14306.
- [40]: Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H., *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124 (31), 9074-9082.
- [41]: Kolpak F.J., Weih M., Blackwell J., *Macromolecules*, (1976), 9, 273-278.
- [42]: Sarko A., Southwick J., Hayashi J., *Macromolecules*, (1976), 9, 857-863.
- [43]: Gardiner E.S., Sarko A., *Can. J. Chem.*, (1985), 63 (1), 173-180.
- [44]: Von Nageli. C., Die starkekoner, *Pflanzenphysiologische Untersuchungen*, Die starkekoner 2, (1998).

- [45]: Benziman M., Haigler C.H., Brown R.M.J., White A.R., Cooper K.M., "Cellulose biogenesis: polymerization and crystallization are coupled processes in *Acetobacter xylinum*", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1980), 77, 6678-6682.
- [46]: Itoh T., Brown R.M.J., The assembly of cellulose microfibrils in *Valonia macrophysa* Kuz, *Planta* (1984), 160, 372-381.
- [47]: Neville A.C., Biology of fibrous composites, *New York: Cambridge University Press*, (1993).
- [48]: Vincent J.F.V., From cellulose to cell, *The journal of Experimental Biology*, (1999), 202, 3263-3268.
- [49]: CERMAV, Glyco 3D [on line], available on [http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/ressources/cellulose/com2nu/figures/fig\\_19.html](http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/ressources/cellulose/com2nu/figures/fig_19.html).
- [50] : Hon D.N.S., *Cellulose*, (1994), 1 (1), 1-25.
- [51]: Hon, D.N.-S., "Chemical modification of lignocellulosic materials". *Marcel Dekker Inc. ed., New York* (1996). 370.
- [52]: Frey-Wyssling A. Mühlethaler K., Wyckoff R.W.G., *Experientia*, (1948), 4, 475-476.
- [53]: Preston, R.D., Nicolai, E., Reed, R., Millard, A., *Nature*, (1948), 162, 665-667.
- [54]: Bonard R., "Kolloidstrukturen in verstreuten Hochpolymeren". *Kolloid-Z*, (1966), 211, 14- 33.
- [55]: Mark R.E., Kaloni P.N., Tang R.C., Gillis P.P., *Science*, (1969), 164, 72-73.
- [56]: Kratky O., Mark H., *Z. Physik, Chem.*, (1937), B36, 129-139.
- [57]: Hess K., Mahl H., Gutter E., *Kolloid-Z.*, (1957), 155, 1-19.
- [58]: Dolmetsch H., Dometsch H., *Kolloid-Z.*, (1962), 185 (2), 106-119.
- [59]: Mark-Figini M., Schulz G.V., *Naturwissenschaften*, (1966), 53 (18), 466-474.
- [60]: St. John Manley R., *Proc. Can Wood Chem. Symp.*, (1965), 1963, 248-249.
- [61]: Chanzy H., *Ellis Horwood Ltd.* (1990).
- [62] : Sassi J.-F., Chanzy H., *Cellulose*, (1995), 2, 111-127.
- [63]: Van Daele Y., Revol J.F., Gaill F., Goffinet G., *Biology of the Cell*, (1992), 76, 87-96.
- [64] : Fink H.P., Philipp B., Paul D., Serrima R., Paakkari T., *Polymer*, (1987), 28, 1265.
- [65] : Grigoriev H., Chmielewski A.G., *J.Membr.Sci.*, (1998), 142, 87-95.
- [66]: Ishikawa A., Okano T., Sugiyama J., *Polymer*, (1997), 38, 463-468.
- [67] : Robert, D. Catesson A. M., *Biologie Végétale: caractéristiques et stratégie évolutive des plantes. Organisation végétative. Doin, Paris*, (2000).
- [68]: Philipp, B., Jacopian, V., Loth, F., Hirte, w., Schulz, G., Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose. In : *Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis*, Washington, D.C. (1979).

- [69]: Harrington J.J., *MicroFibril Angle in Wood*. Ed B.G Butterfield, IAWA/IUFRO, New Zealand, (1998).
- [70]: Bidlack J., Malone M., Benson R., Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants, *Proc. Okla. Acad. Sci.*, (1992), 72, 51-56
- [71]: Fengel D., "Ideas on ultrastructural organization of cell-wall components", *J. Polymer science*, (1971), Part C36, 383-392.
- [72]: Gassan J., Bledzki A.K., *Die Angew Makromol Chem*, (1996), 236, 129-138.
- [73]: Antoinne C.O'sullivan, "Cellulose: the structure slowly unravels", Departement of chemistry and School of Agriculture and Forrestry Sciences, University of wales, Bangor, Gwynedd, LL 57 2UW, UK, (1997).
- [74]: Dudkin, M.S., *Khim. Drev.*, (1969), 3, 19-20.
- [75]: Wardrop A.B., in "The formation of wood in forest trees", *Academic Press, New York*, (1964), 405-456.
- [76]: Takahisa, H., *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant Mol. Biol*, (1989), 40, 136-168.
- [77]: Whistler, R.L., Chen, C.C., *I. Fiber Sci. Technol.*, (1991), 11, 287-319.
- [78]: Stephan, A.M., the polysaccharides, *G.O., Aspinall Ed.*, (1983), 98-193.
- [79]: Wise, L. E.; Murphy, M.; D'Addiecco, A. A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses. *Paper Trade J.* (1946), 122, 35-43.
- [80]: Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, (1959), 184, 632-633.
- [81]: Battista, O. A.; Coppick, S.; Howsmon, J. A.; Morehead, F. F.; Sisson, W. A. Level-off degree of polymerization: relation to polyphase structure of cellulose fibers. *Ind. Eng. Chem.* (1956), 48, 333-335.
- [82]: Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Koch, J. M. Hydrodynamics properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *J. Colloid Sci.* (1961), 16, 327-344.
- [83]: Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Revol, J. F. On the polarity of cellulose in the cell wall of *Valonia*. *Planta* (1994), 193, 260-265.
- [84]: Revol, J. F.; Godbout, L.; Dong, X. M.; Gray, D. G.; Chanzy, H.; Maret, G. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites phase separation and magnetic field orientation. *Liq. Cryst.* (1994), 16 (1), 127-134.
- [85]: Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* (1992), 14 (3), 170-172.
- [86]: Heux, L.; Dinand, E.; Vignon, M. R. Structural Aspects in Ultrathin Cellulose Microfibrils followed by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* (1999), 40 (2), 115-124.
- [87]: Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Paillet, M.; Dufresne, A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules* (2004), 37 (11), 4313-4316.
- [88]: Rowland, S.P. and Roberts, E.J., *J. Polym. Sci. Part A*, (1972), 10, 2447-2461.

- [89]: Philipp, B., Jacopian, V., Loth, F., Hirte, w., Schulz, G., Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose. In : Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Washington, D.C. (1979).
- [90]: Battista O.A., Cappick S., Howemon J.A., Morehead F.F., Sisson W.A., *Ind. Eng. Chem.* (1956), 48, 333.
- [91]: Marchessault R.H., Morehead F.F., Koch J.M., *J. Colloid Sci.*, (1961), 16, 327-344.
- [92]: Orts W.J., Godbout L., Marchessault R.H., Revol J.F., *Macromolecules*, (1998), 31, 5717-5725.
- [93]: Isogai A.; Kato Y. "Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation". *Cellulose*, (1998), 5 (3), 153-164.
- [94]: Marchssault R.H., Morehead F.F., Walter N.M., *Nature*, (1959), 184, 632-633
- [95]: Revol J.F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G., *Int. J. Biol. Macromol.*, (1992), 14, 170-172.
- [96]: Revol J.F., Godbout L., Dong X.M., Gray D.G., Chanzy H., Maret G., *Liq. Cryst.*, (1994), 16, 127-134.
- [97]: Araki J., Wada M., Kuga S., *Langmuir*, (2001), 17, 21.
- [98] : Montanari S., Roumani M., Heux L., Vignon M.R., *Macromolécules*, (2005), 38, 1665- 1671
- [99]: Fengel, D., Wegener, G., *Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions, New York*, (1984).
- [100]: Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. "Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose". *Cellulose* (1998), 5 (1), 19-32.
- [101] : Sassi J. F. 'Etude ultrastructurale de l'acétylation de la cellulose. Application à la préparation de nanocomposites'. Ph.D. Thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, France, (1995).
- [102]: Sassi J. F.; Chanzy H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose* (1995), 2 (2), 111-127.
- [103]: Nishiyama Y.; Langan P.; Chanzy H. 'Preparation of tunicin cellulose I-beta samples for X-ray and neutron diffraction'. *Fibre Diffract. ReV.* (2003), 11, 75-78.
- [104]: Kono H.; Yunoki S.; Shikano T.; Fujiwara M.; Erata T.; Takai M. CP/MAS 13C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of the CP/MAS 13C NMR spectrum of the native cellulose. *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124 (25), 7506-7511.
- [105]: Backer A. A.; Helbert W.; Sugiyama J.; Miles M. J. New Insight into Cellulose Structure by Atomic Force Microscopy Shows the IR Crystal Phase at Near-Atomic Resolution. *Biophys. J.* (2000), 79 (2), 1139-1145.
- [106] : Elazzouzi S., Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires, thèse CERMAV, (2006).
- [107]: 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. (1995), 5, 251- 258.
- [108]: Dong X.M., Revol J.-F., Gray D.G., *Cellulose*, (1998), 5, 19-32.

- [109]: Battista, O.A. and Smith, P.A., *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, **(1962)**, 54, 20-29.
- [110] : De Souza Lima M.M., Borsali R., *Langmuir*, **(2002)**, 18, 992.
- [111]: Garden KH, Blackwell J., The structure of native cellulose, *Biopolym.*, **(1974)**, 13, 1975-2001.
- [112]: Sakurada I., Nukushina Y., Ito T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, *J. Polym. Sci* **(1962)**, 57, 651-660.
- [113]: Matsuo M., Sawatari C., Iwai Y., Ozaki F., Effect of determination distribution and crystallinity on the measurement by X-ray diffraction of the crystal lattice moduli of cellulose I and II, *Macromolecules*, **(1990)**, 23, 3266-3275.
- [114]: Nishino T., Takano K., Nakamae K., Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **(1995)**, 33, 1647-1651.
- [115]: Kroon-Batenburg L.M.J., Kroon J., Northolt M.G., Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibres, *Polym. Commun.* **(1986)**, 27, 290-292.
- [116]: Tashiro K., Kobayashi M., Theoretical evaluation of three – dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds, *Polymer*, **(1991)**, 32, 1516-1526.
- [117]: Tashiro K., Molecular theory of mechanical properties of crystalline polymers, *Prog. Polym. Sci.* **(1993)**, 18, 377-435.
- [118]: KIM D., NISHIYAMA Y.; WADA M.; KUGA S.; OKANO T., Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood, *Holzforschung ISSN 0018-3830 CODEN HOLZAZ*, **(2001)**, vol. 55, n°5, 521-524.
- [119]: KLEMM D., PHILIPP B., HEINZE T., HEINZE U., WAGENKNECHT W., *Comprehensive cellulose chemistry : functionalization of cellulose* **(1998)**.
- [120]: Elizabeth V., Kenneth R. S., Equilibrium Contact Angle for Polymer/Polymer Interfaces, *Macromolecules*, **(1995)**, 28 (18), 6349–6353.
- [121]: Yulia L., Dilip G., Anna C. B., Effect of Copolymer Architecture on the Efficiency of Compatibilizers, *Macromolecules*, **(1995)**, 28 (18), 6278–6283.
- [122]: Rowlad S.P., Roberts E.J., Bose J.L., *J. Polym. Sci.*, **(1971)**, 9, 1431-1440.
- [123] : Verlhac C., Dédier J., Chanzy H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **(1990)**, 28, 1171-1177.
- [124]: Tasker S., Badyal J.P.S., *Polymer*, **(1994)**, 35, 4717-4721.
- [125]: Gilbert R.D. and Kadla J.F., "Cellulose modification", in *Polymer Modification*. **(2000)**, 21.
- [126]: Matuana L.M., Woodhams R.T., Balatinecz J.J., Park, C., *Polymer composites*, **(1998)**, 19, 446-455.
- [127]: Sah A., Castricum H.L., Bliet A., Blank D.H.A., Elshof J.E., *Journal of Membrane science*, **(2004)**, 243, 125-132.
- [128]: Mattson B., Aksmes E., Huse J., Tveten C., Redford K., Stori A., *Composites Interfaces*, **(1996)**, 4, 77-94.
- [129]: Chiang C.H., Ishida H., Koing J.L., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **(1980)**, 74, 396.



- [130]: Daniels M.W., Francis L.F., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **(1989)**, 205, 191.
- [131]: Bascom W.D., *J. Adesion*, **(1970)**, 2, 161.
- [132]: Mukherjea R.N., Pal S.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **(1983)**, 28, 3023.
- [133] : Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B., Sodhi R.N.S., *Wood. Sci. Technol.*, **(1999)**, 33, 259-270.
- [134]: Valadez G.A., Cervantes U., Olayo R., Herrera-Franco P., *Composites : Part B : Engineering*, **(1999)**, 30, 321-331.
- [135]: Felix J.M., Gatenholm P., Schreiber H.P., *Polymer Composites*, **(1993)**, 14(6), 449.
- [136] : Abdelmouleh M., Boufi S., Ben Salah A., Belgacem M.N., Gandini A., *Langmuir*, **(2002)**, 18, 3203.
- [137]: Puluddeman E.P., In: Silane coupling agents. *2nd ed. New York. Plenum*, **(1991)**.
- [138]: Rochow E.G., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, "The Chemistry of Silicon", Chapitre 15. **(1973)**, 9.
- [139]: Valadez G.A., Cervantes U., Olayo R., Herrera-Franco P., , *Composites : Part B: Engineering*, **(1999)**, 30, 321-331.
- [140] : Herrera-France P., Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc M., *Comp. Engng, Part B*, **(1997)**, 28, 331-343.
- [141]: Matuana L.M., Woodhams R.T., Balatinecz J.J., Park C., *Polymer Composites*, **(1998)**, 19, 4, 446-455.
- [142]: Singh B., Gupta M., Verma A., *Polym Comp.*, **(1986)**, 17, 910-918.
- [143] : Safonov V. V., *Khimicheskie Volokna*, **(1991)**, (4), 32-4.
- [144]: Ghosh P., Biswas S., Datta C., *J Mater Sci*, **(1989)**, 24, 205-212.
- [145]: Maldas D., Kokta B.V., Daneaulf C., *J Appl Polym Sci.*, **(1989)**, 37, 751.
- [146]: 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.
- [147]: Novak B.M., *Adv. Mater.*, **(1993)**, 5, 422.
- [148]: Mark J.E., *Polym. Eng. Sci.*, **(1996)**, 36, 2905.
- [149]: Krishnamoorti R, Vaia RA. Eds. *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC*, **(2001)**.
- [150]: Ray SS, Bousmina M. *Polymer Nanocomposites and Their Applications; American Scientific: Stevenson Ranch, CA*, **(2006)**.
- [151]: Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. *J. Compos. Mater.* **(2006)**, 40, 1511-1575.
- [152] : Flandin L., Bidan G., Brechet Y., Cavaillé J.Y., *Polym. Compos.*, **(2000)**, 21, 165-174.

- [153]: Alexandre M., Dbois P., Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, proprerties and uses of new class of materials. *Mater. Sci. Eng. Repports*, (2000), 28, 1-63.
- [154]: Yano K., Usuki A., Okada A. et al, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A*. (1993), 31, 2493-2498.
- [155]: Miessersmith P.B., Giannelis E.P. Synthesis and barrier properties of pol(e-carolactone)-layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A*. (1995), 33, 1047-1057.
- [156]: M.N. Angles and A. Dufresne, *Macromolecules*. (2000), 33, 8344.
- [157]: M. Roohani, Y. Habibi, M.N. Belgacem, G. Ebrahim, A.N. Karimi, and A. Dufresne, *Eur. Polym. J.* (2008), 44, 2489.
- [158] Helbert W, Cavaille J-Y, Dufresne A. *Polym. Compos.* (1996), 17, 604-611
- [159]: W. Helbert, J.Y. Cavaille', and A. Dufresne, *Polym. Compos.* (1996), 17, 604.
- [160]: K. Landfester, F. Tiarks, H. Hentze, and M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* (2000), 1, 201.
- [161]: S. Lelu, C. Novat, A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, *Polym. Int.* (2003), 52, 542.
- [162]: Brochier Salon MC, Gerbaud G, Makki A, Bruzzese C, Boufi S, V Belgacem MN, *Magnetic Resonance in Chemistry*, (2007), 45, 473-483
- [163]: Brochier Salon MC, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Gandini A, *J. Coll. Interface science*, (2005), 289, 249-261.
- [164]: Brochier Salon MC, Blaye PA, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2008), 312, 83-91
- [165]: Weili Q, Yilong W, Ping H, Hong X, Hongchen G, Donglu S, *Langmuir* (2008), 24, 606-608
- [166] : Zhou J, Chen M, Qiao X, Wu L. *Langmuir* (2006), 22, 10175-10179
- [167]: Zhaohui T, Yulin D, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2641-2645
- [168]: Qunhui S, Yulin D, Zhong LW. *Macromol. Mater. Eng.* (2004), 289, 288-295
- [169]: Guth E., *J. Appl. Phys.*, (1945), 16(January), 20-25.
- [170]: 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.

## **Chapitre I : Matériels et Méthodes**

---

Introduction .....	56
A. Matériaux .....	56
I. Les nanoparticules cellulosiques .....	56
II. Produits chimiques .....	56
B. Techniques de caractérisations et appareillages .....	57
I. Granulométrie laser .....	57
1. Généralité .....	57
2. Appareillage : .....	59
II. Mesure du potentiel zêta .....	59
1. Principe et mobilité électrophorétique .....	59
2. Préparation de l'échantillon .....	60
III. Mesure de l'extrait sec .....	61
IV. Analyses morphologiques et structurales .....	61
1. Microscopie électronique à balayage environnementale.....	61
2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	62
3. Microscopie à force atomique (AFM).....	62
4. Microscopie électronique a effet de champ (FES-EM).....	63
5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	64
V. Analyse thermique.....	65
VI. Analyses mécaniques .....	66
1. Essais mécaniques en traction .....	66
2. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	67
VII. Propriétés rhéologiques .....	71
1. Comportement rhéologique en régime dynamique (faibles déformations).....	71
2. Appareillage .....	72
VIII. Propriétés optiques .....	73

## **Introduction**

Ce chapitre sera consacré à la présentation des produits utilisés dans ce travail et leurs caractéristiques et aux techniques d'analyse aux quelles on a recouru pour la caractérisation des dispersions et des films de nanocomposites préparés.

## **A. Matériaux**

### **I. Les nanoparticules cellulosiques**

Deux types de nanofibres de cellulose sont utilisés dans ce travail : les nanofibres alfa et les nanofibres de palmier dattier. Les nanocristaux de cellulose sont obtenus à partir de la cellulose native par une hydrolyse acide, qui élimine les parties amorphes. Le protocole expérimental adopté pour la préparation des whiskers à partir de ces deux types de celluloses natives ainsi que leurs caractérisations seront décrit dans le chapitre II.

### **II. Produits chimiques**

Différents produits chimiques de haut degré de pureté (>99%), fournis par Aldrich, ont été utilisés dans ce travail.

- Styène : monomère,
- 2-éthylhexyle acrylate : monomère,
- Méthacrylate de butyle : monomère,
- Héxadécane : agent hydrophobe,
- Dioctylsulfano succinate de sodium : tensioactif anionique,
- Chlorure de dodécyl pyridinium (C12-Cl) : tensioactif cationique,
- Chlorure d'hexadécyl pyridinium (C16-Cl) : tensioactif cationique,
- 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) : amorceur,
- $\gamma$ -methacryloxypropyl triethoxysilane (MPS) : agent de couplage.

## B. Techniques de caractérisations et appareillages

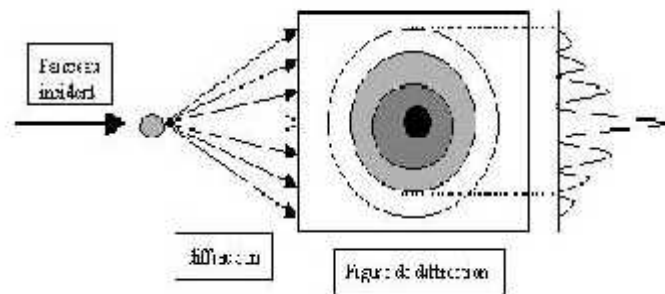
### I. Granulométrie laser

#### 1. Généralité

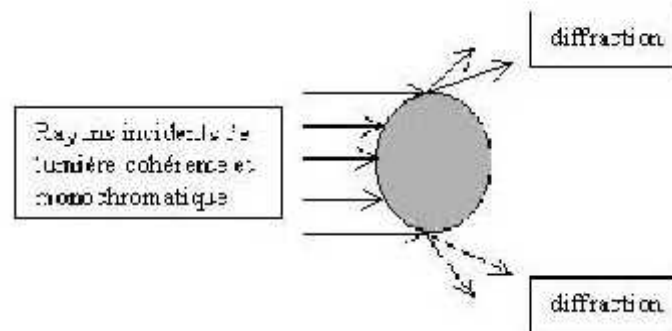
La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes :

- On considère des particules sphériques non poreuses et non opaques,
- Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde,
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire,
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelque soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des images de diffraction. Selon Fraunhofer (Figure I.1 et I.2), l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport de propagation sera faible.

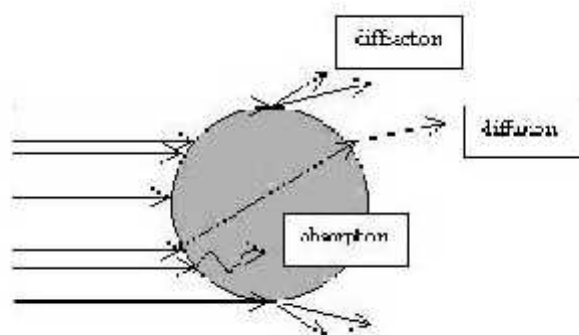


*Figure I. 1: Principe de la théorie de Fraunhofer*



*Figure I. 2: Diffraction de la lumière par une particule*

La théorie ci-dessus est cependant limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieures à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie, qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé comme illustré en figure I.3. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de la dispersion.



*Figure I. 3: Diffraction et diffusion de la lumière par une particule*

## 2. Appareillage :

La taille des particules a été déterminée à l'aide d'une granulométrie laser (Malvern Zetasizer Nano S, Malvern Instruments, Malvern, UK). Cette technique est équipée d'un faisceau laser de 18 mm de diamètre qui est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium Néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance. Les suspensions de particules qui doivent être analysées sont d'abord diluées, avec une solution de KCl  $10^{-3}$  M, puis mises en circulation (cisaillement continu) dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principale. Les intensités reçues aux différents angles par photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par calcul des matrices inverses.

Le résultat de calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser.

## II. Mesure du potentiel zêta

### 1. Principe et mobilité électrophorétique

Le potentiel zêta a été déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique en utilisant la technique d'électrophorèse laser Doppler.

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules en suspension, possédant une charge électrique, sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces de frottement subies par les particules tendent à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre entre ces deux forces opposées est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Connaissant cette vitesse, ainsi que l'intensité du champ électrique appliqué, on peut déterminer la mobilité électrophorétique de la particule en suspension, moyennant la relation suivante :

$$U_E = \frac{V}{E} \quad \text{Eq I.1}$$

$U_E$  : mobilité électrophorétique de la particule en suspension,

$V$  : vitesse de la particule en suspension,



$E$  : intensité du champ électrique appliqué.

La mesure de la mobilité électrophorétique  $U_E$  permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta moyennant la relation d'Henry.

Etant donné que chaque particule en suspension est entourée d'un nuage d'ions et de contre ions formant la double couche électrique, la relation (1) peut s'écrire :

$$\frac{V}{E} = U_E = \frac{Q}{6\pi a \eta} \quad \text{Eq I.2}$$

$Q$  : charge effective sur la particule,

$a$  : rayon de la particule,

$\eta$  : viscosité du milieu.

La charge effective résulte à la fois de la charge à la surface et de la charge dans la double couche électrique. Si  $1/K$  désigne l'épaisseur de la double couche électrique, alors le nombre  $K.a = a / (1/K)$  mesure effectivement la proportion de la taille de la particule par rapport à l'épaisseur de la double couche. C'est un nombre sans unité et dépend également de la forme des particules. Ceci implique que la charge effective  $Q$  peut être estimée moyennant quelques approximations. En effet, pour des potentiels zêta inférieurs à 30 mV, la relation (2) peut s'écrire :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(Ka)}{6\pi \eta} \quad \text{Eq I.3} \quad \text{Loi de Henry}$$

$\zeta$  : potentiel zêta,

$U_E$  : mobilité électrophorétique,

$\varepsilon$  : Constante diélectrique,

$\eta$  : viscosité.

## 2. Préparation de l'échantillon

On prépare une suspension extrêmement diluée en particules (de l'ordre de 0,01% en poids), pour qu'elles puissent ignorer la présence de leurs plus proches voisins. Les mesures ont été

effectuées à une force ionique de  $5.10^{-3}$  M. Cette condition est nécessaire afin de maintenir la force ionique sensiblement la même durant les mesures.

### **III. Mesure de l'extrait sec**

L'extrait sec correspond à la teneur en matière active non volatile. Sa détermination permet de vérifier que la polymérisation a été ou non menée jusqu'à son terme. L'extrait sec du latex est déterminé automatiquement à l'aide d'un dessiccateur halogène. Le principe de cet appareil consiste à chauffer à l'aide d'une lampe halogène l'échantillon de latex et de suivre en continu la perte en poids. L'essai s'arrête quand le poids ne change plus au bout d'un certain temps.

### **IV. Analyses morphologiques et structurales**

#### **1. Microscopie électronique à balayage environnementale**

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique, le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

Les images MEB ont été obtenues avec l'appareil ESEM Quanta 200 (FEI) équipé avec une platine Peltier motorisée ( $-5^{\circ}\text{C} + 55^{\circ}\text{C}$ ), une caméra infra-rouge, un micro-injecteur et un micro-manipulateur. C'est un microscope électronique environnemental. La résolution des images peut aller jusqu'à  $3584 \times 3094$  pixels (16 bits). Il est aussi possible avec cet appareil de réaliser des tests en micro analyse X sur ces échantillons.

Le mode de préparation du plot dépend de la nature des échantillons. Dans le cas d'un film composite, les surfaces observées sont obtenues par cryofracture, après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. Dans tous les cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.

## **2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet.

Le contraste des échantillons a été augmenté par coloration négative. Il s'agit d'une technique simple et rapide à mettre en œuvre. On utilise un colorant liquide à base d'atomes lourds (acétate d'uranyle) résistant aux électrons, et donc permettant une observation à de forts grossissements. Une goutte de suspension diluée est tout d'abord déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film mince de carbone et ayant subi un traitement d'effluage pendant 30 s. Après une minute, l'excès de liquide est absorbé avec du papier filtre et une goutte de colorant est déposée. Le colorant vient mouiller le film de carbone et l'échantillon. On attend une minute et de la même façon que précédemment, on absorbe l'excès de colorant. Observé par MET, l'objet plus léger que le colorant apparaît comme une zone claire dans un fond sombre.

L'observation par MET a été effectuée à l'aide d'un microscope Philips CM200, avec une tension d'accélération de 80 et 100 kV pour les whiskers et les latex synthétisés respectivement.

## **3. Microscopie à force atomique (AFM)**

Les images AFM ont été enregistrées en mode contact (Taping Mode) avec un microscope Nanoscope IIIa digital instruments, en atmosphère ambiante et à la température ambiante. Le silicium sonde avec une constante de ressort de 12-103 N/m et une fréquence de résonance dans la gamme de 200 - 400 kHz ont été employés.

Pour des observations d'AFM, la suspension aqueuse de whiskers de cellulose a été diluée à 0,01 mg ml<sup>-1</sup> avec de l'eau distillée. Une gouttelette de la suspension a été déposée sur une feuille de mica et l'eau a été évaporée dans les conditions ambiantes.

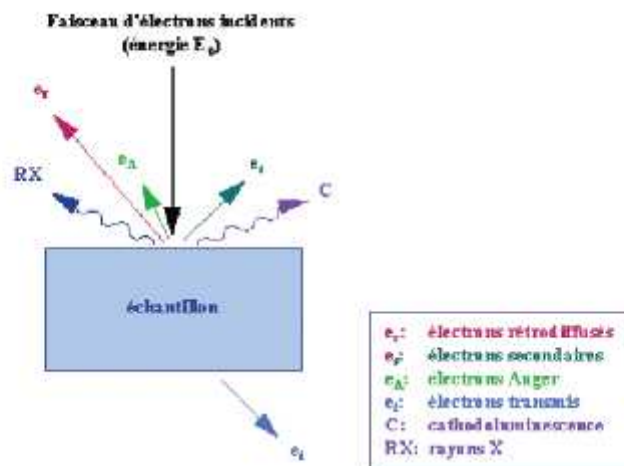
#### 4. Microscopie électronique a effet de champ (FES-EM)

Cette technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure I.4) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon à analyser par l'intermédiaire de bobines magnétiques. L'interaction de ce faisceau avec la surface à observer induit l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone avec le balayage du faisceau d'électrons primaires, permet de photographier la surface analysée.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. Chaque type d'électrons fournit une information particulière sur le système. Les électrons secondaires permettent d'obtenir la morphologie de la surface de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés donnent des indications sur la nature chimique des éléments présents, et les rayonnements X permettent entre autre de déterminer la structure cristallographique de l'échantillon.



**Figure I. 4:** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

## 5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est l'une des formes de spectroscopie les plus largement utilisées dans de nombreux domaines scientifiques (chimie, biologie, physique). Cette technique permet d'étudier les propriétés des molécules possédant des noyaux magnétiques caractérisés par un moment angulaire de spin non nul. Les informations fournies par les spectres de RMN renseignent sur l'environnement électronique des noyaux observés.

### → En phase liquide : RMN $^{13}\text{C}$ et RMN $^{29}\text{Si}$

Les spectres  $^{13}\text{C}$  ainsi que les spectres  $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Unity 400 équipé d'une sonde QNP. Les échantillons sont mis en solution dans de l'acétone deutéré (30 mg dans 0,5 ml de solvant, tube de diamètre 10 mm) et les spectres sont enregistrés à 25 °C.

Les spectres Distortion Enhancement by Polarisation Transfert (DEPT) sont obtenus avec une séquence « DEPT 135 » ( $\phi = 135^\circ$ ). Ils permettent de différencier les carbones en fonction de leur nature : les carbones quaternaires n'apparaissent pas sur le spectre, les carbones  $-\text{CH}$  et  $-\text{CH}_3$  ont des signaux positifs tandis que les carbones  $-\text{CH}_2$  ont des signaux négatifs.

### → En phase solide CP/MAS

### RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN à l'état solide avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zirconium.

La fréquence de rotation est de l'ordre de 12 KHz. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de contact de 1 ms, un temps d'acquisition (AQ) de 25 ms et un délai entre chaque impulsion de 5 s.

### RMN $^{29}\text{Si}$

Les analyses ont été réalisées avec une vitesse de rotation de l'ordre de 5 KHz, un temps de relaxation est de 5 s et un temps de contact 2.5 ms.

## **V. Analyse thermique**

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation) des matériaux macromoléculaires. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique  $C_p$  au cours de la transition vitreuse.

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et la référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme.

Le bilan des échanges s'écrit donc :

$$Q = mC_p\Delta T, \text{ Eq I.4}$$

$Q$  : quantité de chaleur échangée en joule (J) ;

$m$  : masse de l'échantillon en gramme (g) ;

$\Delta T$  : différence de température en Kelvin (K).

$C_p$  : capacité calorifique (J/g.K)

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés avec l'appareil PYRIS™ Diamond DSC (Perkin-Elmer, Waltham, MA). Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- Rampe de température de 10°C/min,
- Gamme de température : -30 °C à 100 °C,
- Courant de balayage : Azote (N2),

Masse de l'échantillon : 2 à 5 mg.

Un logiciel d'analyse fourni avec l'appareil permet d'analyser et de traiter les données obtenues afin d'en déterminer les grandeurs Thermodynamiques liées aux différentes transitions.

## **VI. Analyses mécaniques**

### **1. Essais mécaniques en traction**

#### **Généralité**

A une température donnée, les propriétés mécaniques des polymères peuvent être déterminées en observant la déformation d'un échantillon à vitesse constante. On mesure alors la contrainte résultante soit :

$$\sigma = \frac{F}{S} ; \text{Eq. I.5}$$

Avec F la force appliquée et S la surface.

La déformation  $\varepsilon$  de l'échantillon est définie par :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}, \text{Eq I.6}$$

Dans le cas de solide élastique parfait dit solide de Hooke, la contrainte est liée à la déformation par une relation de linéarité : Pour la traction :

$$\sigma = E\varepsilon, \text{ Eq I.7}$$

Avec E le module de Young (Pa).

Les polymères sont des matériaux complexes qui ne sont pas soumis seulement aux lois comportementales de type Hooke. Cette loi n'est valable que dans une zone dite linéaire et réversible de la courbe de contrainte déformation. Au-delà d'un certain seuil, ou seuil de plasticité, le matériau polymère se déforme de manière non linéaire et irréversible en fonction de la contrainte appliquée. Cette manipulation permet donc une étude globale du comportement d'un polymère.

### **Dispositif :**

Le comportement mécanique aux grandes déformations du film de polymère renforcé avec différents taux de whiskers a été analysé avec une machine « Zwick Universal Testing » avec une cellule de charge de 500. . Des mesures ont été effectuées à 25 °C et avec une vitesse de traverse de 10mm/min. Les éprouvettes sont des haltères de longueur initiale 50 mm, de largeur 10 mm et d'épaisseur 0.5 mm pour les nanocomposites. La distance initiale entre les mors est de 10 mm.

L'appareil donne accès à la force F (N) en fonction de l'allongement  $e$  (mm).

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. La contrainte à la rupture  $\sigma_R$  (MPa) et la déformation à la rupture  $\varepsilon_R$  (%) ont été reportées pour chaque échantillon.

## **2. Analyse mécanique dynamique (DMA)**

L'analyse mécanique dynamique est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse. La



contrainte dynamique remplace la contrainte statique souvent utilisée dans les tests de traction simple.

Elle permet d'analyser des phénomènes :

- de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse,
- de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés.

Les composantes élastiques et viscoélastiques de la déformation peuvent alors être enregistrées en fonction de la température à une fréquence fixe ou vice versa.

Généralement, les données accessibles sont les modules de conservation ( $E'$ ,  $G'$ ) et de perte ( $E''$ ,  $G''$ ) ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique  $\tan \delta$ . Ce paramètre, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Dans cette expérience, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation périodique variant sinusoïdalement avec le temps :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t, \text{ avec } \omega \text{ est la pulsation, Eq I.8}$$

Pour des déformations de faible amplitude, cette contrainte est engendrée par une contrainte variant également sinusoïdalement, de même période, mais déphasée dans le temps d'un angle  $\delta$  :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \text{ Eq I.9}$$

Le développement de la contrainte sinusoïdale permet d'accéder aux différents modules caractéristiques du matériau :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta, \text{ Eq I.10}$$

La contrainte se décompose en deux termes dont l'un est en phase avec la déformation et l'autre en quadrature de phase. La composante en phase régit la partie élastique du matériau considéré. L'autre composante décrit le comportement visqueux. Le module de Young est déterminé par le rapport contrainte/déformation traduisant la loi de Hooke :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \text{ Eq I.11}$$

On peut ainsi déterminer les modules de conservation et de perte en posant :

$$\text{Module de conservation : } E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \text{ Eq I.12}$$

$$\text{Module de perte : } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta, \text{ Eq I.13}$$

Et par conséquent la tangente de l'angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{E''}{E'}, \text{ Eq I.14}$$

Ainsi, la contrainte s'exprime par :

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t, \text{ Eq I.15}$$

On utilise généralement des notations complexes :

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}, \text{ Eq I.16}$$

par conséquent la déformation est du même type :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}, \text{ Eq I.17}$$

Le module de Young est complexe et s'exprime donc par :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = E' + i \cdot E'', \text{ Eq I.18}$$

Le module de Young du matériau peut se calculer par la relation :

$$E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}, \text{ Eq I.19}$$

En DMA, on distingue différentes zones qui permettent de caractériser ou d'identifier les matériaux polymères. Ainsi :

- A température basse ( $T \ll T_g$ ), le matériau est sous forme d'un solide vitreux avec un module élevé de l'ordre du GPa.
- En continuant à chauffer, des relaxations secondaires correspondant à des mouvements locaux des unités constitutives des chaînes principales peuvent être observées. Ce sont les transitions  $\beta$  et  $\gamma$  qui se manifestent souvent par une légère chute du module.
- Lorsqu'on approche la transition vitreuse, on observe la transition  $\alpha$  ou relaxation principale du matériau. Elle se manifeste par une baisse considérable du module de conservation (de quelques GPa à quelques MPa pour un polymère amorphe). Du fait de l'élévation de la température, le matériau passe d'une zone où la mobilité des chaînes est réduite à un domaine où toutes les molécules peuvent se mouvoir activement.
- Au delà de  $T_g$ , la déformation du matériau est d'origine entropique. C'est l'état caoutchoutique et le module dépend de la température. Les macromolécules commencent à se désenchevêtrer. Dans cette gamme de température, il est possible de différencier les familles de polymères (thermoplastiques amorphes ou semicristallins et thermodurcissables).
- En continuant à chauffer le matériau ( $T \gg T_g$ ), deux phénomènes peuvent se manifester selon la présence ou non de nœuds de réticulation chimique :
  - pas de nœuds de réticulation chimique, le matériau passe à l'état fluide (écoulement) : c'est le cas des thermoplastiques ;
  - avec des nœuds de réticulation, le matériau ne s'écoule pas et le module reste à peu près stable jusqu'à la dégradation du matériau.

### **Appareillage :**

L'analyse mécanique dynamique est aussi une méthode d'analyse thermique qui permet de déterminer les grandeurs thermomécaniques des matériaux. L'appareil utilisé est le « PYRIS<sup>TM</sup> Diamond DMA (Perkin-Elmer, Waltham, MA) ». L'acquisition des données est effectuée avec un logiciel fourni avec l'appareil. Les conditions de mesures sont :

- Pourcentage de déformation appliquée : 0,01 %,
- Vitesse de chauffe : 2 C/min,

- Gamme de température : - 30 – 100°C,
- Courant de balayage : Air et Azote,
- Fréquence : 1 Hz,
- Mode de traction.

## VII. Propriétés rhéologiques

La caractérisation des propriétés rhéologiques de nos échantillons a été effectuée suivant deux types de sollicitations.

Balayages en déformation: L'échantillon est soumis à un échelon de déformations à fréquence et température constantes. Ce test permet de s'assurer que les valeurs de déformation, qui seront appliquées pour les essais suivants, restent dans le domaine des petites déformations et que l'échantillon est sollicité dans sa zone linéaire.

Balayage en fréquence: L'échantillon est soumis à un échelon de fréquences à déformation et température constantes. Le domaine accessible est de  $10^{-2}$  à 100 rad/s.

### 1. Comportement rhéologique en régime dynamique (faibles déformations)

Lorsqu'une déformation de cisaillement sinusoïdale est appliquée à un matériau présentant un comportement viscoélastique linéaire, la contrainte correspondante est également sinusoïdale, mais présente un déphasage  $\delta$ . On peut définir la déformation  $\gamma(t)$  et la contrainte  $\sigma(t)$  par les relations :

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \sigma(t) &= \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}, \text{ Eq I.20} \end{aligned}$$

Où  $\gamma_0$  et  $\sigma_0$  sont les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte, respectivement et  $t$  est le temps.

Le module complexe  $G^*$  est défini à tout instant comme le rapport de la contrainte sur la déformation, soit :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta}, \text{ Eq I.21}$$

Ce module de cisaillement peut se décomposer en une partie réelle  $G'$ , appelé module de conservation, et une partie imaginaire  $G''$  appelé module de perte :

$$G^* = G' + iG'', \text{ avec } G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta, \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{Eq I.22}$$

Le module de conservation ( $G'$ ) correspond à la composante « élastique » de la réponse, il traduit ainsi l'énergie stockée dans le matériau et donc recouvrable.

Le module de perte ( $G''$ ) correspond à la composante « visqueuse » de la réponse.

Le facteur de perte se définit comme le rapport du module de perte sur le module de conservation :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq I.23}$$

Si  $G''(W) \ll G'(W)$  le comportement est essentiellement élastique et  $\tan \delta = 0$ .

Si  $G''(W) \gg G'(W)$  le comportement est essentiellement visqueux et  $\tan \delta = \frac{\pi}{2}$ .

La viscosité complexe  $\eta^*$ , qui peut se décomposer en une partie réelle  $\eta'$  et une partie imaginaire  $\eta''$ , peut également être définie à partir des modules complexes :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'', \text{ avec } \eta' = \frac{G'}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Eq I.24}$$

## 2. Appareillage

Le comportement rhéologique du matériau nanocomposite a été caractérisé dans un rhéomètre ARES à contrainte imposée (Stress-Tech) en mode oscillatoire à des températures de 180°C et 190 °C. La géométrie utilisée est un plan-plan de diamètre 10 mm et d'entrefer 1 mm. Les modules élastiques  $G'$  et  $G''$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,01 rad/s.

## **VIII. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques de nos films nanocomposites ont été évaluées par mesures de transmittance dans le domaine visible ( $\lambda$  varie de 400 à 800 nm) à l'aide d'un spectromètre UV. Tous les échantillons ont été normalisés à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

## **Chapitre II : Whiskers de cellulose : préparation et caractérisation**

---

Introduction .....	75
A. Etude morphologique de la fibre d'alfa.....	76
I. Généralités sur l'Alfa .....	76
II. Analyse morphologique de la fibre d'alfa.....	77
III. Conclusion.....	83
B. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu d'alfa.....	83
I. Extraction à la soude .....	83
II. Blanchiment .....	83
III. Hydrolyse acide des fibres d'alfa .....	84
C. Caractérisation des nanocristaux de celluloses issues d'alfa.....	86
I. Analyse par microscope électronique à transmission (MET) .....	86
II. Observation par AFM.....	87
III. Analyse par spectroscopie RMN :.....	87
IV. Analyse des propriétés électrocinétiques des whiskers.....	88
D. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu du palmier dattier .....	89
Conclusion.....	92
Références .....	93



## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude morphologique afin d'établir la constitution et l'organisation des tissus des parois cellulaires qui forment la fibre d'alfa. L'analyse morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans une deuxième partie nous exposerons le protocole expérimental adopté pour la préparation des whiskers de cellulose issus d'alfa. La caractérisation de ces whiskers a été réalisée en recourant à divers techniques comme la RMN solide et le microscope électronique à transmission (MET) et à force atomique (AFM).

Enfin, nous présenterons la méthode de préparation des whiskers du palmier dattier ainsi que quelques observations obtenues par MET et AFM de ce type de nanofibre, en se basant sur des travaux antérieurs.

## A. Etude morphologique de la fibre d'alfa

Dans cette première partie, nous nous intéresserons, tout d'abord, à l'étude morphologique de la fibre d'alfa, afin d'établir l'organisation des tissus des parois cellulaires qui la forment. Pour ce faire, nous faisons appel à des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB).

### I. Généralités sur l'Alfa

L'Alfa (de l'arabe halfa), ou Sparte (*Stipa tenacissima*) est une plante, à tige cylindrique, herbacée vivace de la famille des poacées, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la Méditerranée : Afrique du Nord en Tunisie à Kasserine, Maroc, Algérie et Libye, et Europe du Sud (Espagne, Italie). Cette espèce, disposant de feuilles effilées, pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes « nappes » dans les régions d'aridité moyenne (Figure II.1).



*Figure II. 1 : Touffes d'alfa*

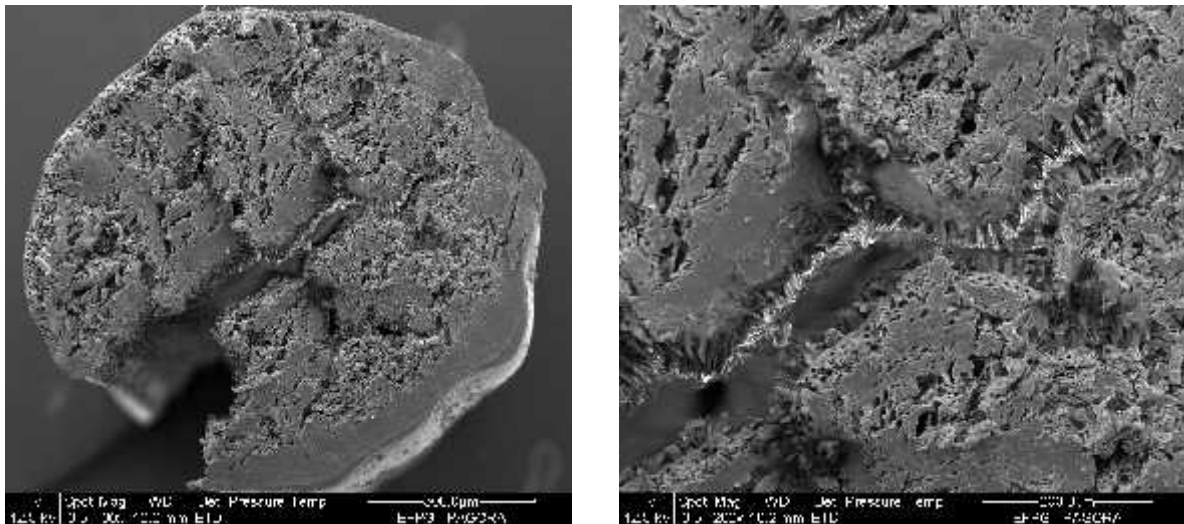
L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres. Elle représente une matière première bien connue de l'industrie papetière qui sert à fabriquer des papiers de qualité impression écriture.

Dans notre travail, nous nous intéressons à extraire des nanorenforts cellulosiques à partir de cette plante pour élaborer des matériaux nanocomposites. Pour ce faire, nous allons focaliser notre attention, tout d'abord, sur une étude morphologique de la fibre d'Alfa afin d'établir la l'organisation des tissus des parois cellulaires de ces fibres.

## II. Analyse morphologique de la fibre d'alfa

Une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser la constitution et l'organisation des parois cellulaires au sein des fibres d'Alfa. Pour ce faire, des échantillons ont été découpés transversalement et longitudinalement, en prenant soin de ne pas altérer leur état natif.

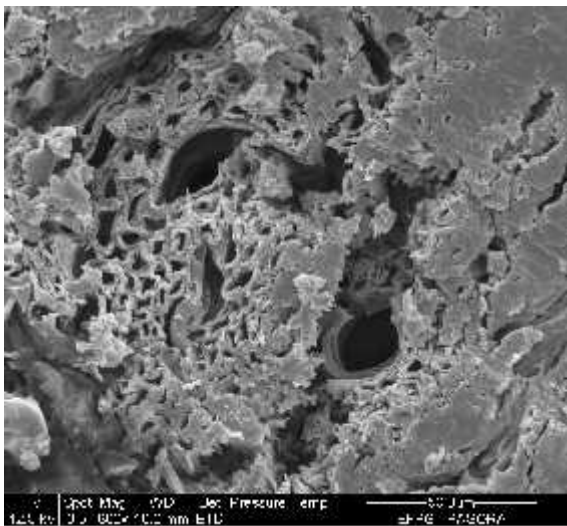
L'observation par microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale (Figure II.2) de la fibre d'alfa a permis de mettre en évidence la structure interne de la tige de l'alfa. En effet, elle montre nettement la présence d'une fonte profonde non rectiligne.



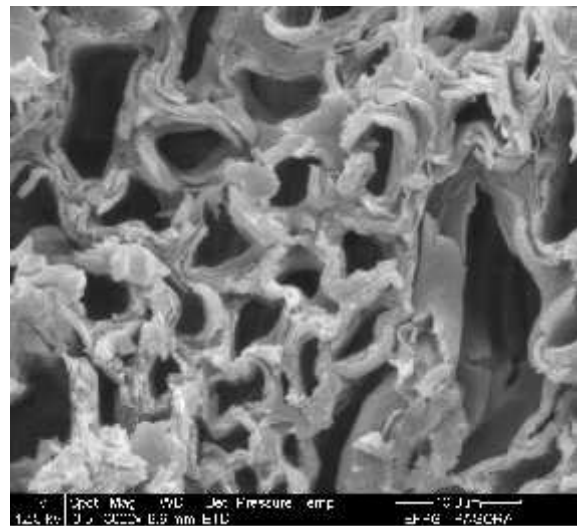
*Figure II. 2: Coupe transversale de la tige de l'alfa*

Des observations au MEB des grossissements plus importants ont permis de remonter, d'une façon plus détaillée, la structure et l'organisation cellulaire au sein des fibres de l'alfa. En effet, on y trouve les différents tissus qui constituent les principaux composants dans cette plante, à savoir les vaisseaux libéro-ligneux (Figure II.3 (a et b)) et les fibres de sclérenchyme (ou cellules longues ou cellules matures) (Figure II.4 (a, b et c)).

Dans l'Alfa, on observe des paquets de vaisseaux conducteurs enveloppés dans un faisceau de fibres (ou entourés par des fibres). La largeur d'un vaisseau peut atteindre 5  $\mu\text{m}$  (Figure II.4-c).

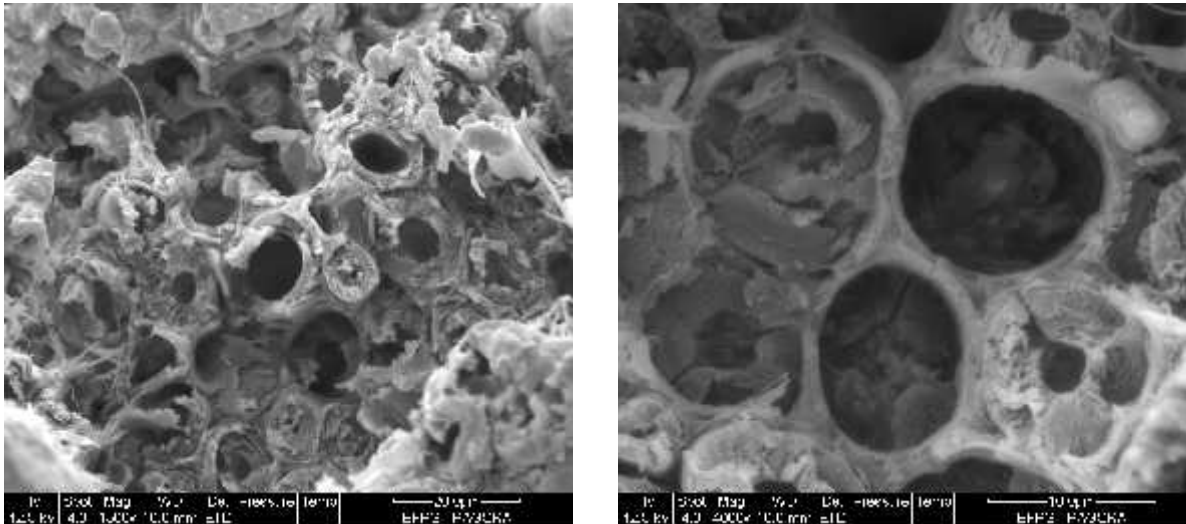


(a)



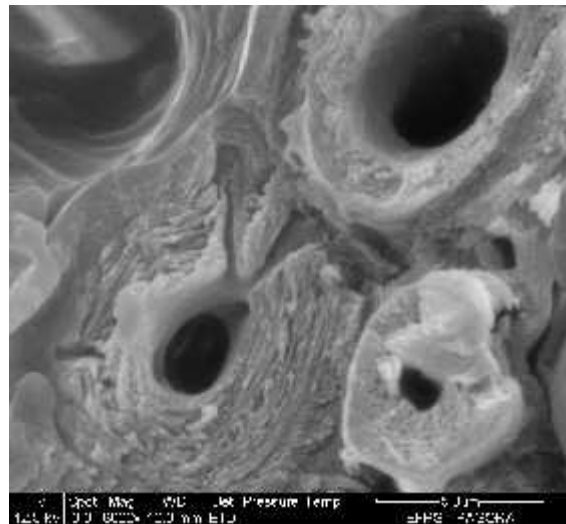
(b)

**Figure II. 3:** Micrographies MEB de la coupe transversale de la tige d'Alfa : vue détaillée des vaisseaux libéro-ligneux



(a)

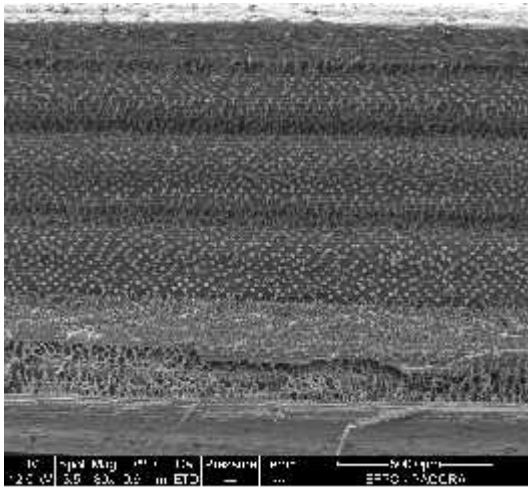
(b)



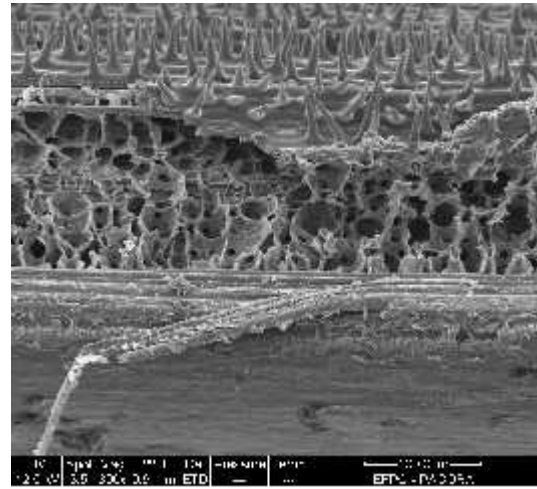
(c)

**Figure II. 4:** Micrographies MEB de la coupe transversale de la tige d'Alfa : vue détaillée des fibres de sclérenchyme

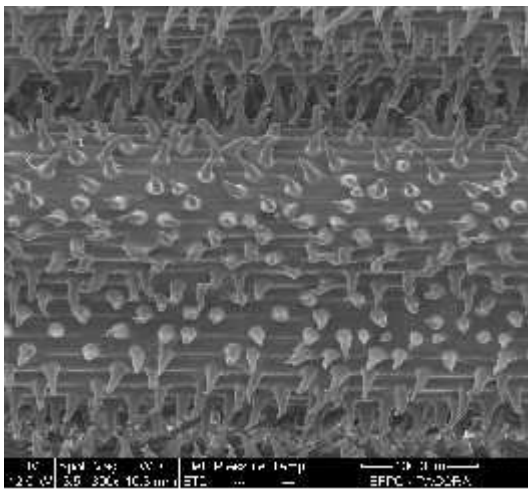
En outre, les analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage, de la surface interne de la fibre traversant la masse de la fibre, révèlent que celle-ci possède une structure bien particulière, comme le détaille la figure II.5. En effet, ces analyses montrent la présence de dépôts de matière inorganique avec des formes assaillantes assez spectaculaires. L'analyse chimique de ce dépôt a montré qu'il s'agit d'une matière siliceuse comme l'indique la figure II.6, qui présente les éléments chimiques présents dans la zone scrutée.



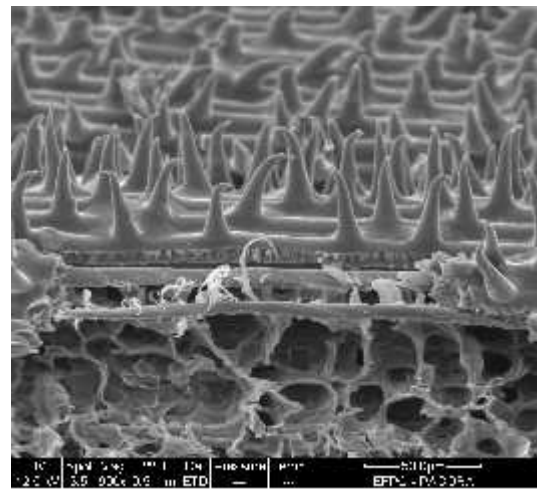
(a)



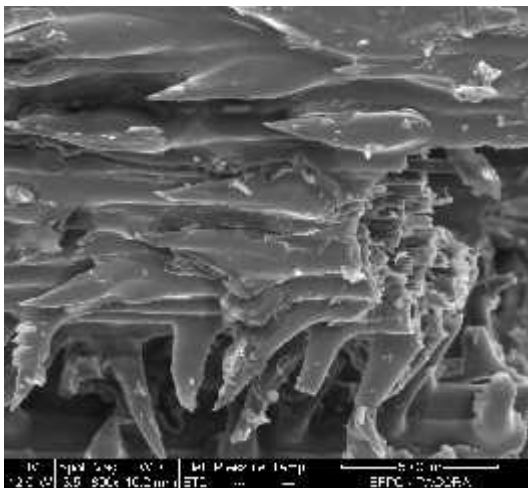
(b)



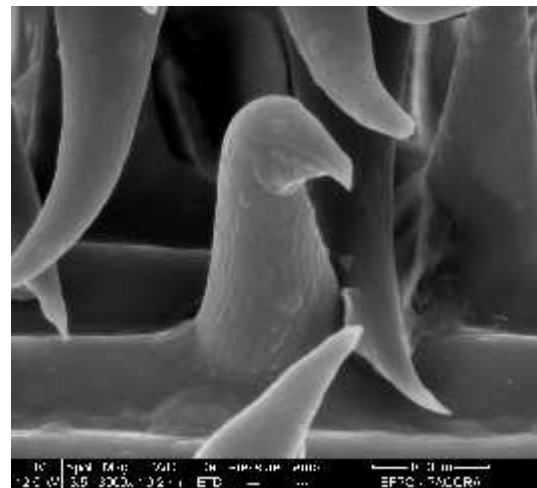
(c)



(d)

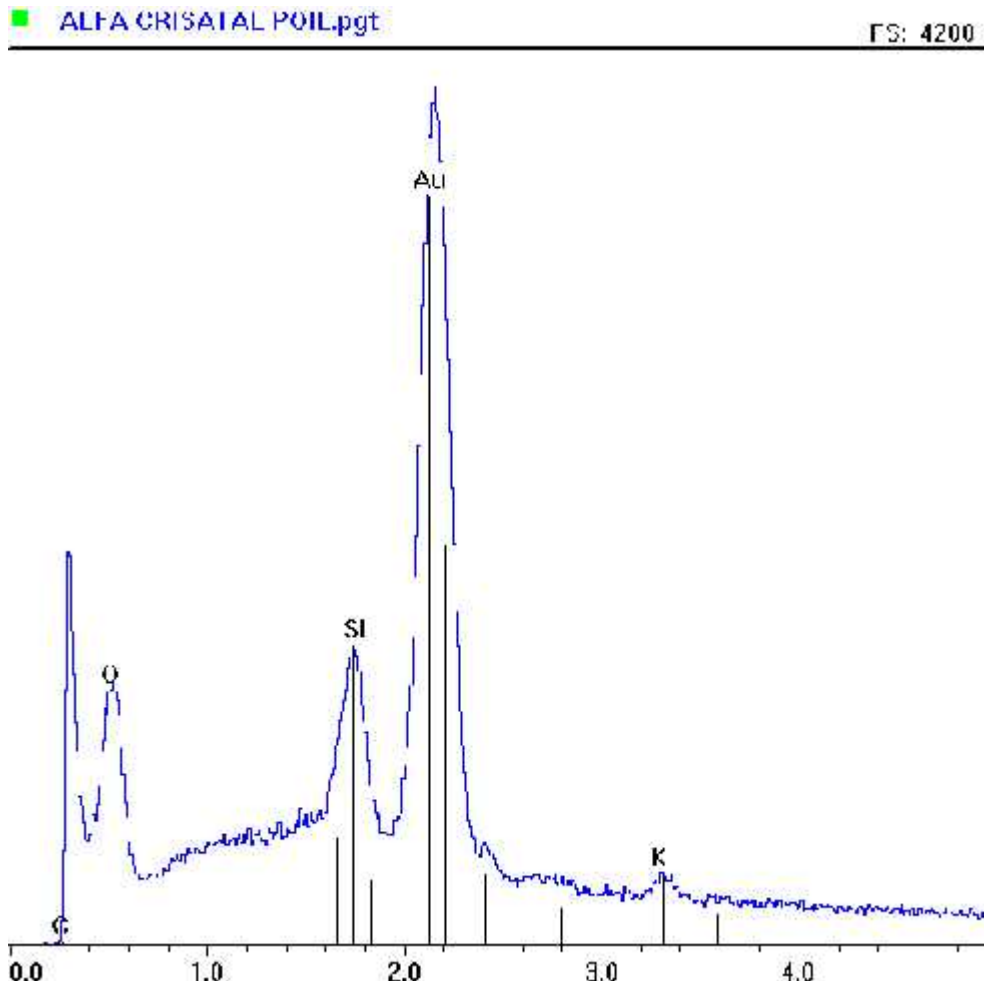


(d)



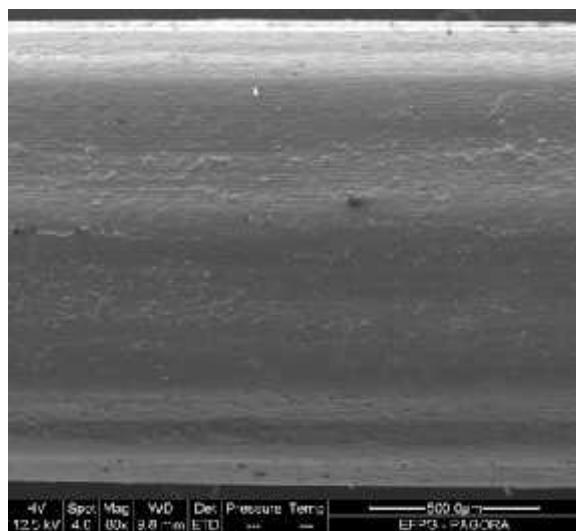
(e)

*Figure II. 5: Analyse détaillée par MEB de la surface interne de la fente de la tige de l'alfa*

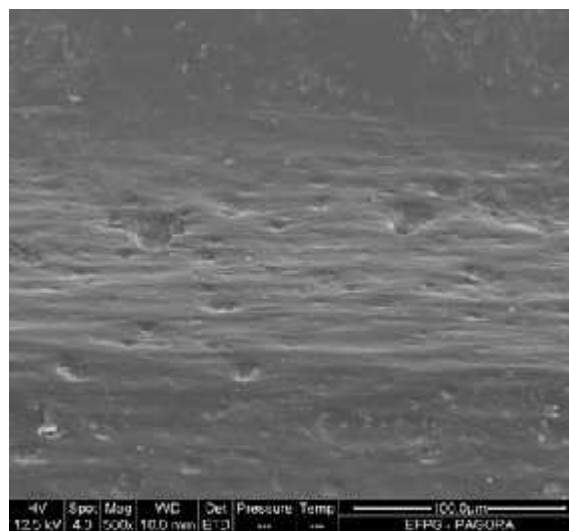


*Figure II. 6: Caractérisation par EDX de la composition chimique du dépôt siliceux de la surface*

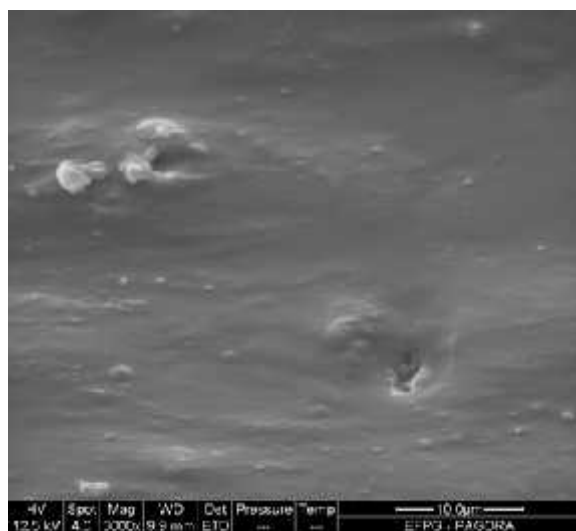
La Figure II.7 présente les observations au MEB de la surface externe de la tige de l'alpha à différents grossissements. Elle met en évidence la présence des stomates de tailles et de distribution assez hétérogènes. Ces stomates jouent un rôle très important dans le phénomène de la photosynthèse et de la respiration de la plante.



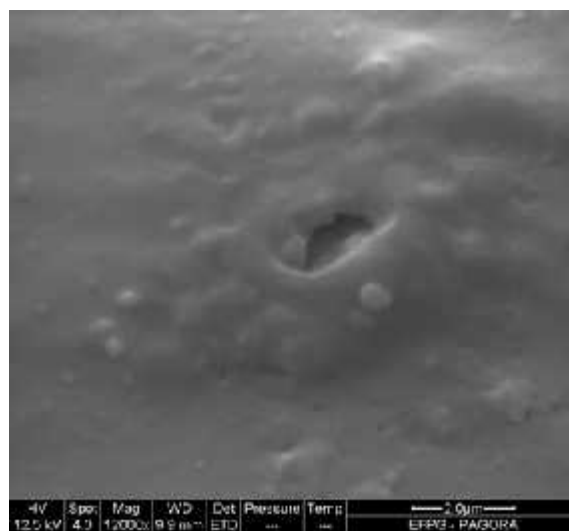
(a)



(b)



(c)



(d)

*Figure II. 7: Caractérisation par MEB de la surface externe de la tige de l'alpha. Mise en évidence des stomates*



### **III. Conclusion**

L'observation par microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale ou longitudinale de la tige d'alfa montre nettement les différents tissus qui constituent les composants principaux dans la fibre d'alfa, à savoir les fibres de sclérenchyme (ou cellules longues ou encore cellules matures) et des vaisseaux libéro-ligneux. En outre, Cette analyse a permis de montrer que les tiges de l'alfa sont, en réalité, des feuilles enfermées sur elle-même. Leur surface interne est assez particulière et couverte d'un dépôt minéral siliceux de structure particulière.

### **B. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu d'alfa**

Les nanocristaux de cellulose ont été extraits à partir des fibres d'alfa selon un protocole présenté sur la figure. II.8 et qui est inspiré des travaux de Wise et al. [1] et Marchessault et al. [2]. 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  $\text{SO}_3^-$  à la surface des whiskers. Les forces de répulsion électrostatique qui s'exercent entre ces groupements permettent leur dispersion dans l'eau.

#### **I. Extraction à la soude**

Les fibres d'alfa ont été soumis à différents traitements de purification afin d'en extraire la cellulose. Tout d'abord, les fibres d'alfa nettoyées à l'eau sont traitées par une solution aqueuse de NaOH à 5 % en masse, à 70 °C pendant une heure sous agitation mécanique. Les fibres sont ensuite filtrées et rincé à l'eau distillée. Le traitement à la soude a été répété jusqu'à ce que la solution ne se décolore pas d'une manière significative.

#### **II. Blanchiment**

Après lavage à l'eau distillée, les fibres sont blanchis trois fois, sous agitation et pendant 2 h à 80°C dans un mélange constitué d'une solution de chlorite de sodium à 1,7 % en masse et d'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). La teneur en alfa était d'environ 5% en masse.

Ce traitement permet l'élimination de toutes les incrustations organiques de la paroi (lignine) grâce au pouvoir oxydant du chlorite de sodium. A la fin, la suspension est filtrée puis lavée

abondamment à l'eau. L'opération est répétée jusqu'à ce que les fibres de cellulose deviennent blanches.

### **III. Hydrolyse acide des fibres d'alfa**

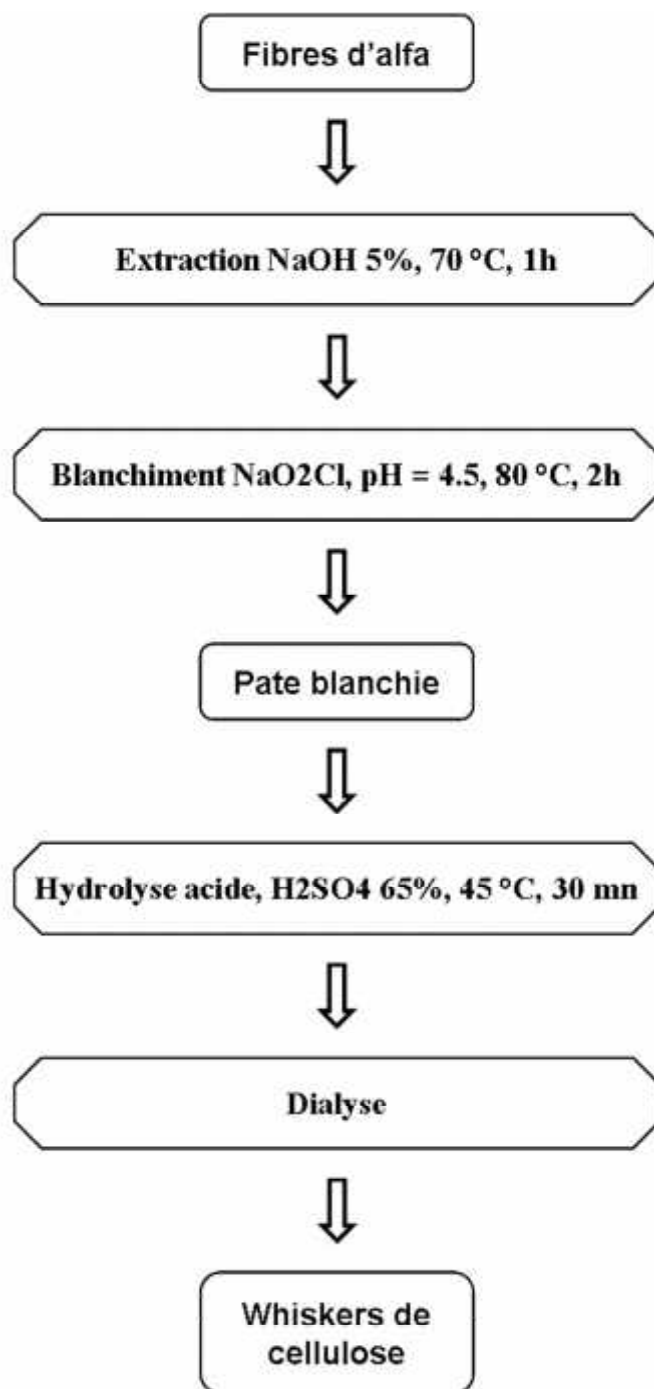
1000 ml d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 65 % en masse est versée dans un bécher, placé dans un bain-marie à 45°C. Après stabilisation de la température de la solution, on ajoute 50 g de fibres d'alfa blanchis et secs.

La solution est homogénéisée par agitation mécanique pendant 30 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe du blanc à une teinte beige au bout d'environ 5 minutes pour évoluer vers une couleur jaune en fin d'hydrolyse. Le rôle de l'acide dans cette étape est de détruire la phase amorphe de la cellulose pour obtenir de nanocristaux de cellulose et donner de meilleures dispersions de whiskers de cellulose. Les nanocristaux de cellulose sont isolés les uns des autres par l'intermédiaire des ions sulfates à leur surface.

Après 30 minutes d'hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 30 minutes à 11000 tr/min, afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite dispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11000 tr/min pendant 30 minutes. Cette étape est répétée plusieurs fois jusqu'à neutralisation de la solution.

Le culot obtenu est ensuite dispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11000 tr/min pendant 30 minutes. Cette étape est répétée plusieurs fois jusqu'à neutralisation de la solution. Les nanocristaux constituant le culot final sont dispersés dans de l'eau distillée. La suspension est alors placée dans une membrane à dialyse et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit stable. Cette opération dure trois à quatre jours et il est nécessaire de changer le bain d'eau distillée trois fois par jour. La dispersion de cellulose est ensuite traitée par ultrason afin de mieux disperser les nanocristaux de cellulose.

La suspension finale est conservée au réfrigérateur après addition de quelques gouttes de chloroforme afin d'éviter le développement bactérien.



*Figure II. 8: Protocole expérimental suivi pour l'extraction des nanocristaux de cellulose à partir des fibres d'alfa*

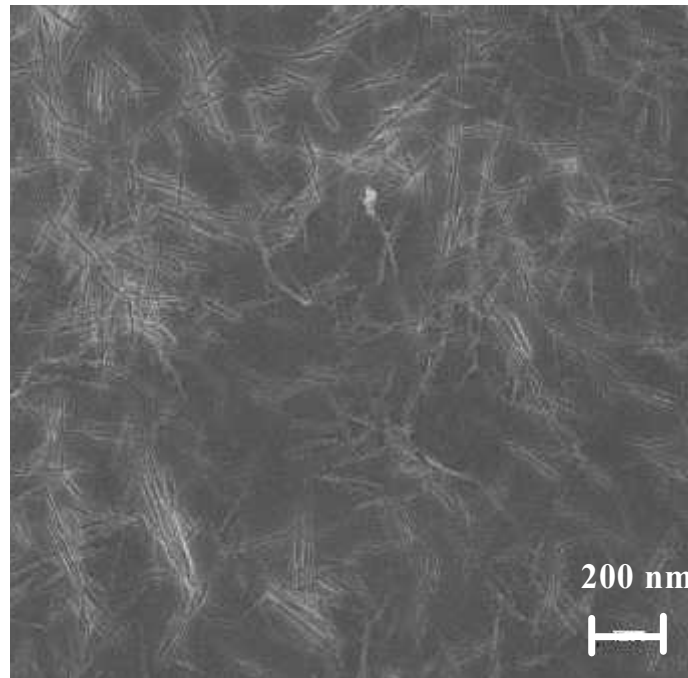
## C. Caractérisation des nanocristaux de celluloses issues d'alfa

### I. Analyse par microscope électronique à transmission (MET)

Afin d'avoir une idée sur l'individualisation et la taille des cristaux, nous avons réalisé des observations en microscopie électronique en transmission de nos échantillons.

La photo MET d'une suspension des whiskers est reportée sur la figure II.9. L'examen de cette micrographie montre des bâtonnets en forme d'aiguille qui sont généralement isolés les uns aux autres, bien qu'on puisse noter la présence de quelques agrégats. On explique cette individualisation de ces nanocristaux par la présence des charges négatives à la surface des cristaux ( $\text{SO}_3^-$ ), qui favorise leur répulsion. Ces groupements ( $\text{SO}_3^-$ ) à la surface des nanofibres résultent de l'hydrolyse acide par l'acide sulfurique.

La détermination des dimensions des whiskers de halfa a été réalisée en mesurant la longueur et la largeur de plusieurs bâtons sur l'image obtenue par MET. En effet, on trouve que la longueur et la largeur moyenne des whiskers ont été estimées à environ de  $200 \pm 20$  et  $10 \pm 2$  nm, respectivement, ce qui donne un facteur de forme moyen autour de 20.

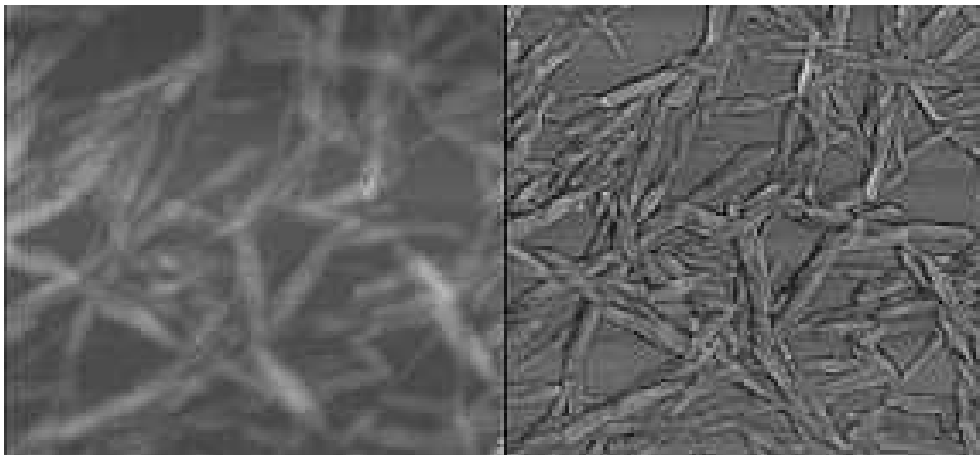


*Figure II. 9: Observation par microscope électronique à transmission des whiskers de cellulose issus d'alfa*

## II. Observation par AFM

Nous avons utilisé aussi la microscopie à force atomique (AFM) dans le but d'étudier la morphologie des nanocristaux de celluloses issues du halfa

L'imagerie par AFM de whiskers de cellulose (Figure II.10)) a révélé une forme arrondie mais elle est plus large que celle observée avec l'analyse TEM. Ces images sont tout à fait similaires à celle obtenues par Kvien et al [3] avec des différentes sources de cellulose.



*Figure II. 10: Observation en microscopie à force atomique (AFM) d'une suspension de whiskers de cellulose d'alfa*

## III. Analyse par spectroscopie RMN :

La RMN  $^{13}\text{C}$  est une technique très appropriée pour la caractérisation des whiskers de cellulose. Le spectre RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de ces nanocristaux fait apparaître les pics caractéristiques du squelette vers (104 – 107 ppm), (82 – 89 ppm), (70 – 77 ppm) et (62 – 67 ppm) relatifs aux carbones  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_2 / \text{C}_3 / \text{C}_5$  et  $\text{C}_6$  (Figure II.11).

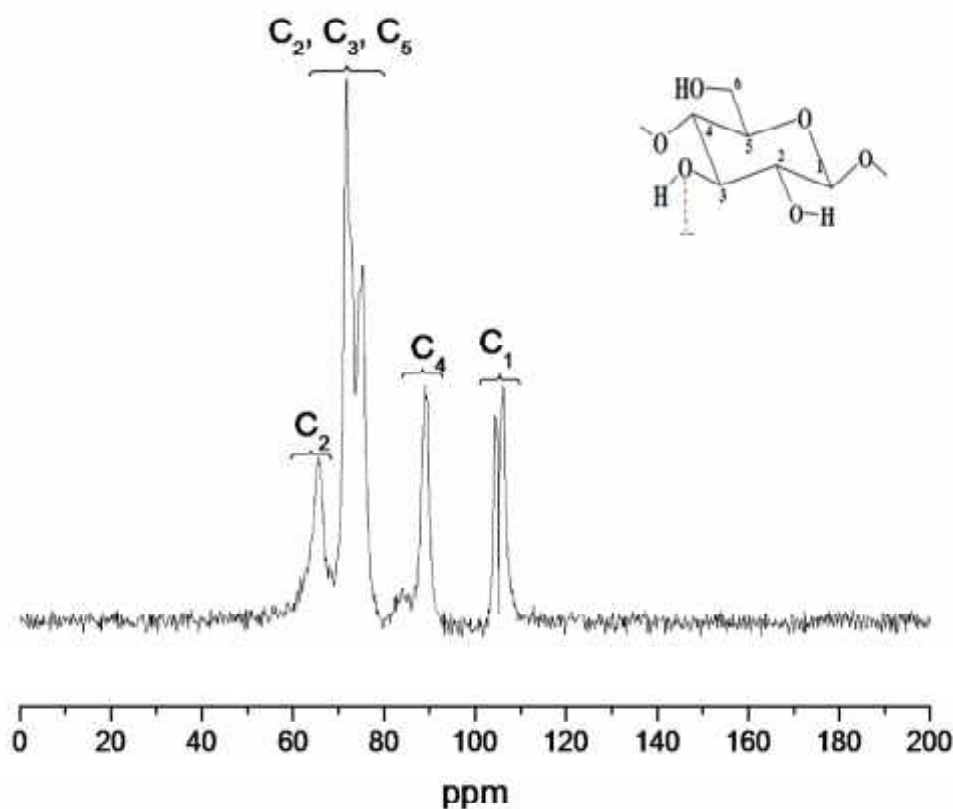
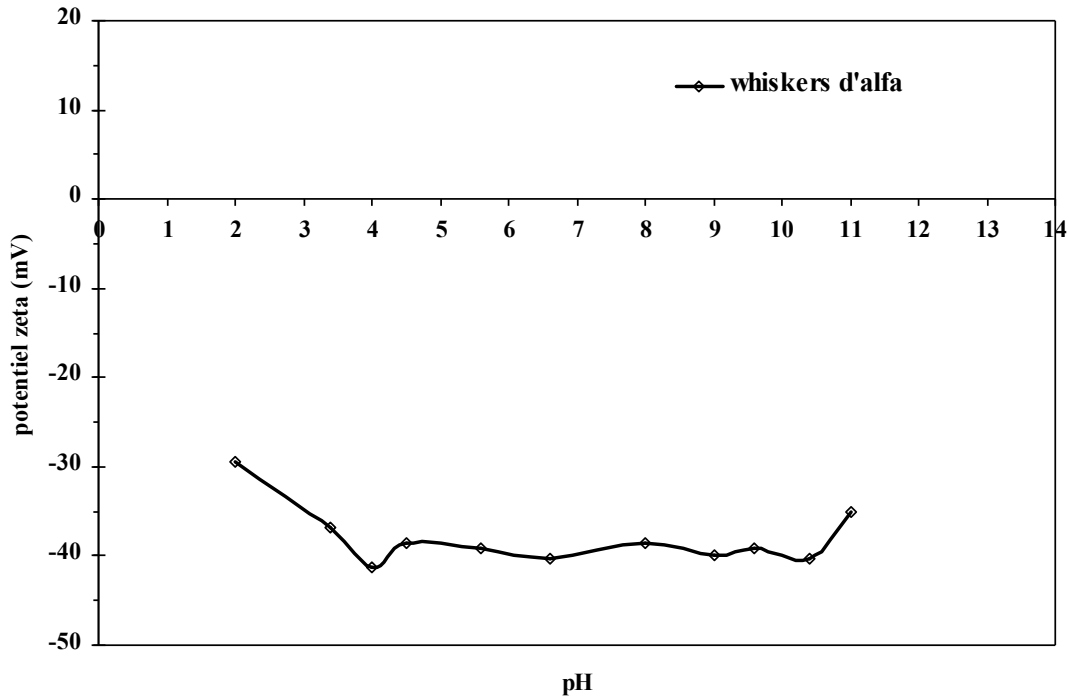


Figure II. 11: Spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  des whiskers de cellulose issus d'alfa

#### IV. Analyse des propriétés électrocinétiques des whiskers

Afin de caractériser les propriétés de surface du solide, nous avons alors entrepris une étude électrocinétique des suspensions aqueuse contenant des whiskers. Ces mesures permettent de déterminer un potentiel, dit potentiel zêta, caractéristique de la double couche électrique à l'interface entre le solide et la solution aqueuse plus ou moins chargée en électrolyte. L'effet du pH ou la force ionique du milieu liquide sur le potentiel zêta permet d'obtenir des informations sur le type d'interaction des ions de la solution avec la surface chargée du solide. En outre, la connaissance de cette valeur mesurée est une indication de la force répulsive présente, et peut servir à prédire la stabilité à long terme du produit.



*Figure II. 12: Evolution du potentiel zéta d'une suspension aqueuse de whiskers en fonction de pH*

L'examen de la figure II.12, traduisant l'évolution du potentiel- $\zeta$  d'une suspension aqueuse, contenant environ 2 % en masse de whiskers, montre un potentiel de l'ordre de  $-40$  mV quelque soit la valeur de pH. Ces valeurs négatives du potentiel donnent suffisamment de stabilisation électrostatique pour assurer la stabilisation de la suspension aux cours du stockage durant une longue durée. Ces charges négatives proviennent du traitement à l'acide sulfurique qui permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des nanocristaux. Les forces de répulsion électrostatique qui s'exercent entre ces groupements permettent leur dispersion dans l'eau.

#### **D. Préparation des suspensions de whiskers de cellulose issu du palmier dattier**

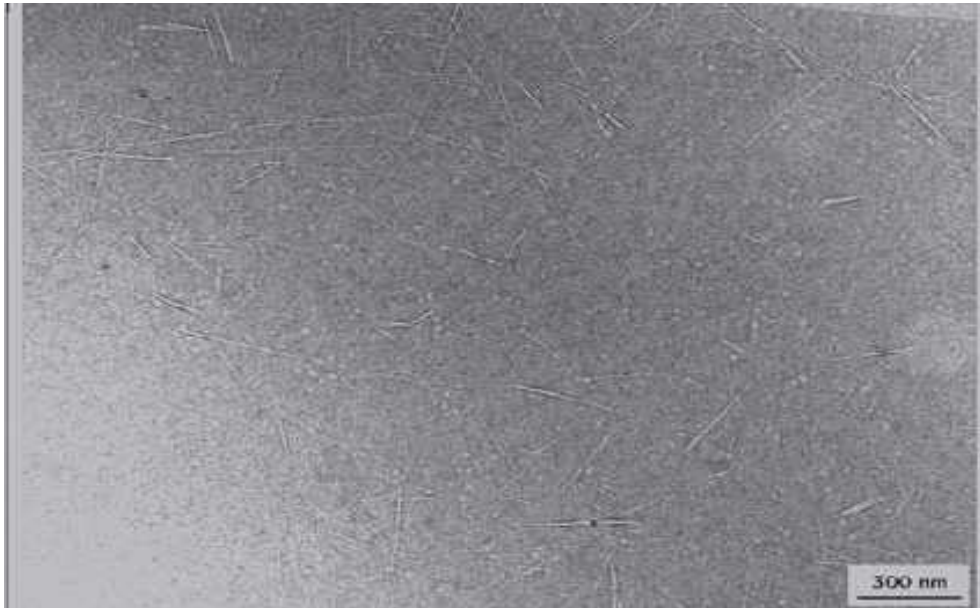
Les ulves du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) ont été utilisées comme source originale de cellulose. La méthode de préparation des whiskers, à partir de la cellulose native issue du palmier dattier, a été largement étudiée dans les travaux de Bendahou A. et al [4].

L'extraction des nanocristaux de cellulose à partir du palmier dattier commence par une étape d'extraction des protéines, de blanchiment et d'une hydrolyse acide. Environ 100 g de parois végétales nettoyées et broyées grossièrement sont extraits dans un Soxhlet à reflux par un mélange azéotropique éthanol / toluène (62/38 v/v), afin d'éliminer les pigments, les lipides, les cires et toutes les substances solubles dans les solvants organiques. Les fibres dépigmentées ont été ensuite séchées à 80 °C pendant 2 heures. Après broyage humide dans un mixeur, les fibres subissent trois fois une extraction dans une solution d'hydroxyde de sodium à 3 %. Après lavage à l'eau distillée, l'échantillon est blanchi trois fois avec du chlorite de sodium dans un tampon acétate à pH=4,8.

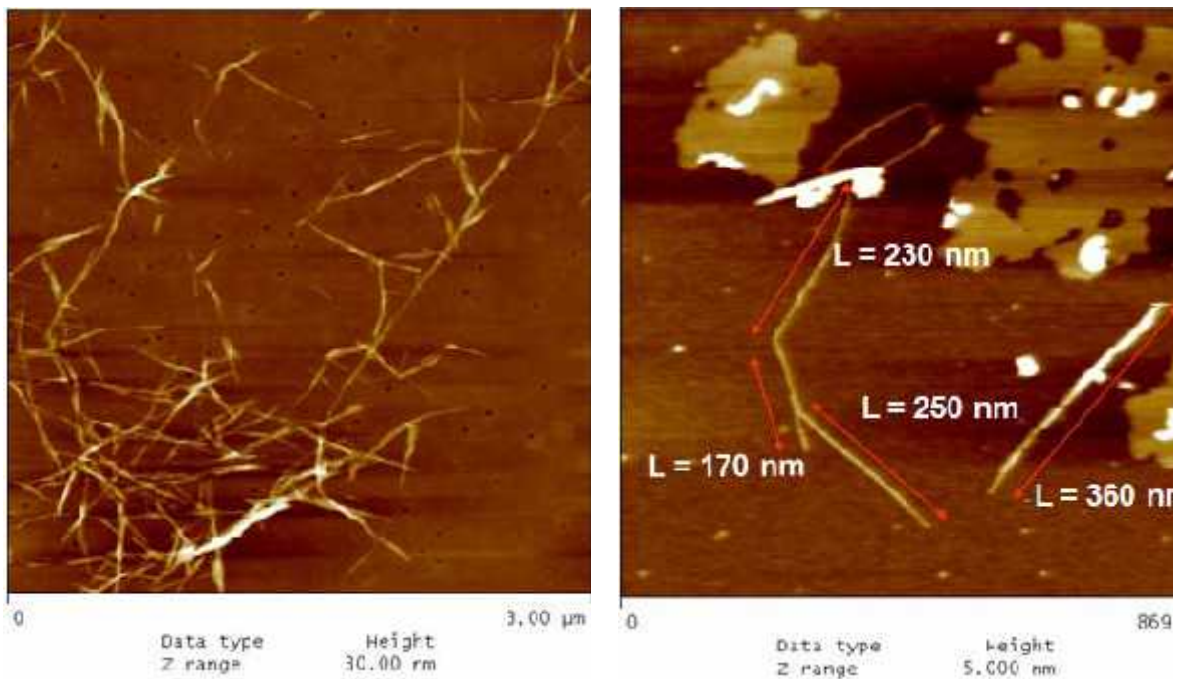
Les nanocristaux sont obtenus au cours d'une deuxième étape d'hydrolyse acide. 1000 ml d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 65 % sont versés dans un ballon tricol, placé dans un bain-marie à une température de 45 °C. Après stabilisation de la température de la solution, on procède à l'hydrolyse en ajoutant 50 g de pâte blanche de cellulose. La dispersion est homogénéisée par agitation mécanique à 260 tr/min pendant 45 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe du blanc à une teinte jaune au bout d'environ 5 minutes pour évoluer vers une couleur marron en fin d'hydrolyse. Après 45 minutes d'hydrolyse, la suspension est centrifugée, plusieurs fois avec l'eau distillé, afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Ensuite, la suspension de whiskers est placée dans une membrane à dialyse et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit stable. Enfin, la dispersion de cellulose est traitée par ultrason afin de mieux disperser les nanocristaux de cellulose.

Les figures II.13 et II.14 présentent des photos prises, respectivement, par microscopie électronique en transmission et par microscopie à force atomique d'une suspension de whiskers de palmier dattier. L'examen de ces deux figures montre des bâtonnets de whiskers isolés les uns aux autres. En outre, on trouve que la longueur et la largeur moyenne des whiskers ont été estimées à environ de 280 et 6 nm, respectivement, ce qui donne un facteur de forme moyen autour de 47.





**Figure II. 13:** Micrographie prise à la microscopie électronique en transmission d'une suspension de whiskers de cellulose issu du palmier dattier [4]



**Figure II. 14:** Observation en microscopie à force atomique (AFM) d'une suspension de whiskers de cellulose du palmier dattier [4]

## Conclusion

Dans cette première partie du travail, on a réussi à la mise en place d'un protocole expérimental permettant la préparation des suspensions aqueuses stables de whiskers de cellulose issues d'alfa. Nous commençons, tout d'abord, par une étude morphologique de la fibre d'alfa en recourant à des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB). Ensuite, les whiskers obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) et à force atomique (AFM), RMN solide et aussi par mesure du potentiel zêta.

Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) montrent que les nanocristaux de cellulose sont présents sous forme des bâtonnets isolés dont la longueur moyenne des whiskers est égale à 200 nm et la largeur moyenne égale 10 nm. Le facteur de forme moyen est de 20.

L'étude de l'évolution du potentiel- $\zeta$  d'une suspension aqueuse de whiskers en fonction de pH, montre un potentiel négatif, de l'ordre de  $-40$  mV, quelque soit la valeur de pH. Ces valeurs négatives du potentiel donnent suffisamment de stabilisation électrostatique pour assurer la stabilisation de la suspension.

Etant donné que le facteur de forme des whiskers extraits à partir du palmier dattier, qui vaut 47, est plus grand que celui des whiskers extraits à partir d'alfa, nous nous sommes intéressé de faire une étude comparative entre ces deux types de nanofibres.

Dans les chapitres suivant, les whiskers de cellulose issues du palmier dattier ainsi que d'alfa vont être utilisés comme charge de renfort dans une matrice polymérique. Ensuite la morphologie et les propriétés mécaniques, thermomécaniques et rhéologiques de ces matériaux nanocomposites seront étudiées.

## Références

- [1]: Wise L.E.; Murphy M.; D'Addiecco A.A.; *Pap.Trad J.*, (1946), 122, 35.
- [2]: Marchessault R.H.; Morehead F.F.; Walter N.M.; *Nature*, (1959), 184, 632.
- [3]: Yeum J.; Sun Q.; Deng Y. *Macromol Mater Eng*, (2005), 290, 78.
- [4]: A. Bendahou, Y. Habibi, H. Kaddami, and A. Dufresne, *J. Biobased Mat. Bioenergy.*, (2009),3, 81.

**Chapitre III : Préparation des matériaux nanocomposites  
à base des whiskers par polymérisation en miniémulsion**

Introduction .....	95
A. Principes généraux de la polymérisation en miniémulsion .....	97
B. Procédure expérimentale .....	100
I. Etudes préliminaires : réalisation d'une polymérisation en miniémulsion modèle ...	101
II. Préparation des nanocomposites à base de whiskers de cellulose .....	106
C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite .....	109
I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers ...	110
II. Influence de l'extrait sec .....	111
III. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers .....	112
IV. Effet de l'incorporation du silane sur la stabilité des dispersions de nanocomposites : .....	114
IV.1. Evolution de la taille des particules en fonction du taux de MPS .....	114
IV.2. Analyse par microscope électronique à transmission (MET) .....	116
IV.3. Analyse par microscopie à force atomique (AFM) .....	119
V. Conclusion : .....	120
D. Caractérisation des films de nanocomposites .....	120
I. Analyse morphologique .....	121
II. Analyse thermique .....	122
III. Caractérisations des propriétés mécaniques .....	127
III.1. Analyse mécanique dynamique .....	127
1. Effet de la présence du silane sur les propriétés thermomécaniques .....	127
a- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques de la matrice .....	127
b- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques du film de nanocomposites .....	132
2. Etude comparative entre les propriétés thermomécaniques des films nanocomposites à base de whiskers d'alfa et du palmier dattier .....	140
III.2. Essai de traction .....	145
E. Analyse par RMN des films de nanocomposites .....	147
I. Analyse par RMN de la matrice seule .....	148
I.1. Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS du film de copolymère et de la partie gel .....	148
I.2. Suivi par RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS de la partie gel .....	151
I.3. suivi par RMN $^{13}\text{C}$ liquide de la partie sol .....	152
I.4. Conclusion : .....	154
II. Analyse par RMN du film de nanocomposite .....	155
II.1. Caractérisation de la partie sol par RMN liquide .....	155
1. Suivi par RMN $^{29}\text{Si}$ .....	155
2. Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ .....	156
II.2. Caractérisation du film de nanocomposite et de la partie gel par RMN CP/ MAS 159	
1. Suivi par RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS .....	159
2. Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS .....	161
II.3. Conclusion .....	165
Conclusion : .....	166
References .....	168

## Introduction

Dans ce chapitre, les whiskers de cellulose vont être utilisées comme nanocharges de renfort dans une matrice polymérique. L'objectif étant de préparer des dispersions stables de nanocomposites à base de copolymères acryliques et de nanofibres de cellulose, dont le taux peut atteindre 8% en masse. Les dispersions ont été obtenues par polymérisation en miniémulsion en présence des nanofibres. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions de nanocomposite sous forme d'un seul pot capable de subir un processus de filmification à température ambiante. Les applications potentielles de ces dispersions peuvent concerner le domaine des peintures et des adhésifs à base d'eau. Par ailleurs, une telle approche permet également d'envisager la préparation de nanocomposites à base de whiskers de cellulose aptes à être transformés par extrusion ou injection après avoir récupéré le polymère par coagulation ou lyophilisation.

Dans ce chapitre, on commence tout d'abord par des essais préliminaires afin de définir notre protocole expérimental permettant de préparer une dispersion de nanocomposite à matrice polymérique et à base de whiskers de cellulose. Nous passerons ensuite à l'étude de l'influence de whiskers sur le cours de la réaction de polymérisation. A ce stade, notre objectif est, donc, de déterminer les effets de l'incorporation des nanocristaux de cellulose sur les différentes caractéristiques de la dispersion obtenue en étudiant :

- L'évolution de la stabilité de la dispersion et des tailles des particules ;
- L'évolution de la distribution des nanocristaux au niveau des particules de polymères ;
- La qualité de la dispersion et de la distribution des nanocristaux de cellulose dans la dispersion
- La concentration maximale en polymères et en nanocristaux permettant de maintenir la stabilité de la dispersion.
- L'effet de l'ajout d'un agent de couplage de type silane sur la stabilité de la dispersion préparée.

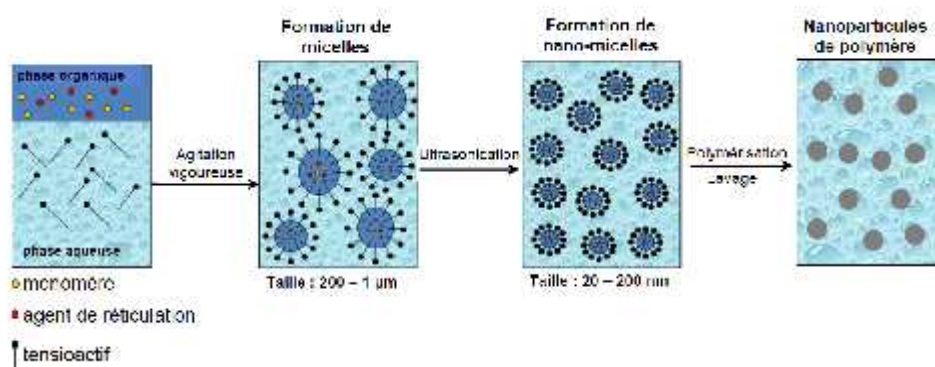
Après cette phase d'élaboration, des films solides ont été obtenus à partir de ces dispersions. Les matériaux nanocomposites obtenus seront caractérisés par :

- Observation au MEB ce qui permettra de donner une idée sur la distribution et la dispersion des nanocharges au sein de la matrice.
- Analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous permettra d'étudier la transition vitreuse des matériaux nanocomposites.
- Analyse mécanique dynamique afin d'obtenir des informations sur les modules élastiques, les modules visqueux et les phénomènes de relaxation de nos nanocomposites.
- Essais de traction qui permettront de comparer les seuils d'élasticité, la ténacité, ainsi que le module d'Young.
- Analyse par RMN permettant d'expliquer le type d'interaction whiskers – silane – copolymère.

## A. Principes généraux de la polymérisation en miniémulsion

La formulation et l'application des nanoparticules de polymère bénéficient d'une grande popularité dans le monde de la recherche et de l'industrie [1,2]. Une des méthodes pour obtenir des dispersions de nanocomposite consiste en une procédure de polymérisation particulière: la polymérisation en miniémulsion [1]. Même si cette récente technique n'est pas aussi répandue que la polymérisation en émulsion, elle s'est avérée plus efficace dans la préparation de particules stables de nanocomposites dans de l'eau. Elle conduit à des dispersions avec des tailles de particules comprises entre 50 et 500 nm et présente des avantages spécifiques, en particulier une meilleure maîtrise des distributions en tailles et en compositions.

Dans la procédure de préparation d'une mini-émulsion, deux phases liquides non miscibles sont fortement agitées (Figure III.1).



*Figure III. 1: Mécanisme de la polymérisation en miniémulsion*

La phase organique contient les monomères fonctionnels, un initiateur radicalaire de polymérisation et un agent hydrophobe (pour éviter le phénomène du mûrissement d'Ostwald) [1]. La phase aqueuse contient un tensioactif. Pendant l'agitation et grâce à cette dernière, la phase organique se disperse dans l'eau sous forme de gouttelettes. La taille des micelles varie entre 200 nm et 1 µm.

Après traitement par sonification [3], les micelles deviennent plus homogènes du point de vue de leur forme, et leur diamètre est réduit entre 20-200 nm (nano-micelles).



Les nano-gouttelettes ainsi formées, stabilisées par l'agent hydrophobe, sont ensuite polymérisées par décomposition thermique de l'amorceur, permettant ainsi de transformer les gouttelettes de monomère en particules de polymère, qui seront à l'image ou la réplique des gouttelettes. La forme et la taille de ces nanosphères ne changent pas après polymérisation et ce contrairement à la polymérisation en émulsion. En effet, dans ce cas, la taille des particules est établie par la cinétique des processus d'émulsification, par la température ou la quantité de l'initiateur. Ces facteurs ont peu d'importance dans la polymérisation en mini-émulsion où la taille des particules est essentiellement déterminée par le processus de dispersion de la phase organique dans l'eau, et par la stabilité des micelles [4].

Au cours de la sonification, la taille des gouttelettes diminue constamment jusqu'à atteindre un équilibre. Au début de l'homogénéisation, la polydispersité des gouttelettes est encore assez élevée, mais par une série de fusions et fissions, la valeur de polydispersité diminue. La mini-émulsion atteint un état stable appelé état stationnaire où la valeur de polydispersité devient constante (Figure III.2).

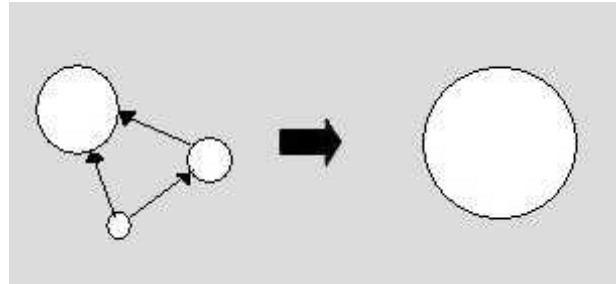


**Figure III. 2:** Représentation schématique du processus d'homogénéisation par ultrasons (US) [5]

La taille des gouttes diminue et, par conséquent, l'ensemble de l'interface micellaire augmente. La tension superficielle qui est sensible à la variation de la surface à l'interface phase organique / l'eau, augmente avec le temps de sonification pour atteindre une valeur de saturation correspondant à l'état stationnaire. Après le processus d'homogénéisation, les très petites gouttelettes formées ne sont pas dans un état thermodynamique stable, donc elles essaient d'augmenter leur taille par deux mécanismes : croissance par mûrissement d'Ostwald et croissance par coalescence [6 - 9].

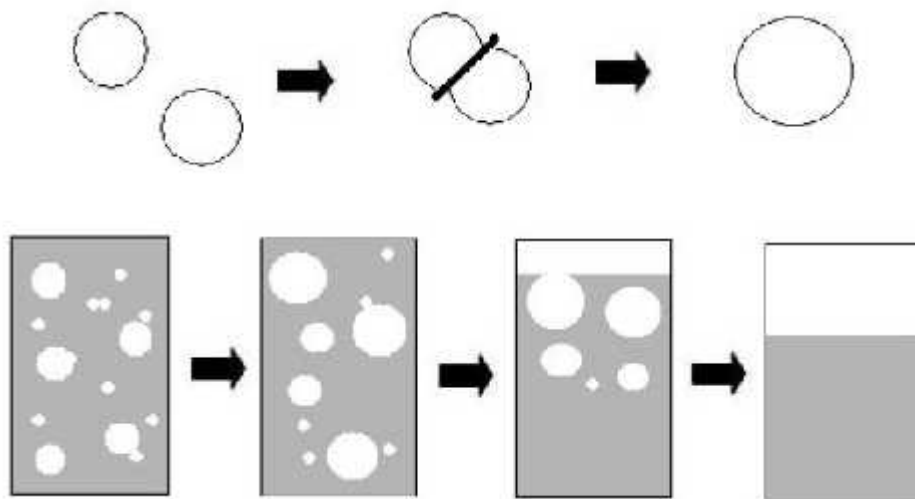
Le mûrissement d'Ostwald (Figure III. 3), qui est un phénomène irréversible, consiste en un transfert des molécules (dans notre cas : monomères) d'une gouttelette à une autre par

diffusion à travers la phase dispersante. Ce processus s'effectue toujours de façon à vider (et à faire disparaître) les petites gouttelettes au profit des plus grandes, qui sont plus stables thermodynamiquement. En effet, pour un volume de phase dispersée donné, le passage de gouttelettes à des gouttelettes plus grandes entraîne une diminution de leur nombre et une diminution de l'interface globale du système.



**Figure III. 3 :** Phénomène de mûrissement d'Ostwald

La coalescence (Figure III. 4), irréversible, résulte de la rupture du film interfaciale entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ.

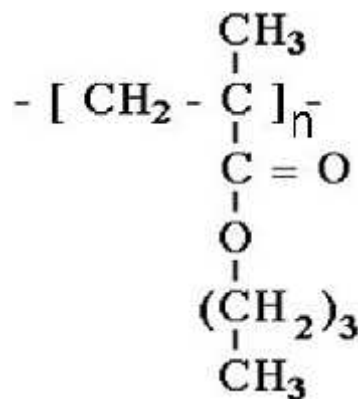


**Figure III. 4:** Phénomène de coalescence

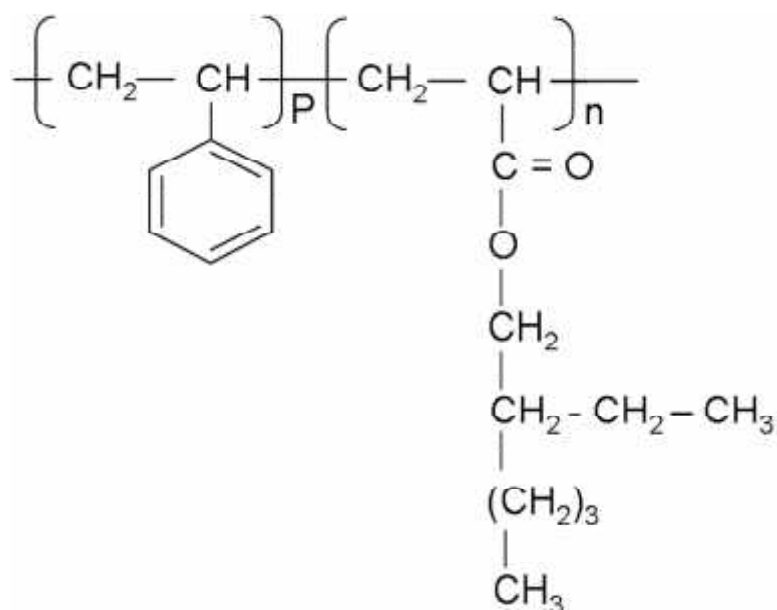
La suppression de ces deux processus est nécessaire pour la réalisation d'une mini-émulsion stable. La coalescence peut être contrôlée par l'usage efficace d'un agent tensioactif. Le mûrissement d'Ostwald peut être supprimé de manière efficace par l'ajout d'un agent hydrophobe [5]. Différentes molécules peuvent être utilisées comme hydrophobe pour supprimer le mûrissement d'Ostwald. La molécule standard la plus utilisée est l'hexadécane. L'agent hydrophobe permet de créer une pression osmotique qui va s'opposer à la diffusion du monomère des petites gouttelettes au plus grosses du à la pression de Laplace.

## B. Procédure expérimentale

Avant l'introduction de nanocharges dans nos systèmes, il nous a paru indispensable d'étudier les dispersions polymériques non chargés afin de mettre en point un protocole de synthèse des nanocomposites. Plusieurs paramètres nous ont permis de choisir le type de polymère à utiliser, la matrice devant être amorphe, en solution aqueuse et de Tg proche de l'ambiante afin de faciliter le processus de filmification par coalescence à température ambiante. Nous avons choisi deux systèmes de monomère dont les propriétés satisfont toutes ces conditions. Le premier polymère synthétisé est un polyméthacrylate de butyle dont sa structure chimique est représentée sur la figure III. 5. Par contre, la structure chimique de deuxième copolymère synthétisé est représentée sur la figure III. 6. C'est un copolymère statistique de poly (styrène-*co*-éthylhexyle acrylate) dont la composition est 65 % de styrène et 35 % de 2-éthylhexyleacrylate. La distribution statistique des deux monomères est assurée par les valeurs des rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  des deux monomères ( $r_1 = 0.007$  pour le styrène et  $r_2 = 0.005$  pour l'éthylhexyle acrylate) [10].



*Figure III. 5: Représentation de polyméthacrylate de butyle*



*Figure III. 6: Représentation poly (styrène-éthylhexyle acrylate) statistique*

La matrice polymérique a été synthétisée par polymérisation en miniémulsion afin d'obtenir des particules de latex de diamètre voisin de celui des bâtonnets de whiskers.

L'étude des systèmes de polymérisations non chargés passe avant tout par un bon contrôle de la réaction de polymérisation : c'est pourquoi nous avons débuté l'étude expérimentale par un suivi cinétique de cette réaction et de la stabilité de la miniémulsion avant et après la polymérisation.

### **I. Etudes préliminaires : réalisation d'une polymérisation en miniémulsion modèle**

Les conditions de polymérisation en mini-émulsion (phase organique dans l'eau) sont caractérisées par la présence d'eau et du tensioactif nécessaire pour la formation des micelles.

L'hexadécane est employé pour stabiliser la miniémulsion en réduisant le mûrissement d'Ostwald. Dans toutes les préparations, le taux de chaque constituant présent dans le mélange a été calculé par rapport au monomère.

La phase organique contient l'hexadécane et le système de monomère utilisé. La phase aqueuse contient 3% de dioctylsulfano succinate de sodium en solution comme tensioactif

anionique. Cette proportion du surfactant a été choisie la plus faible possible et suffisante pour maintenir la stabilité de la miniémulsion.

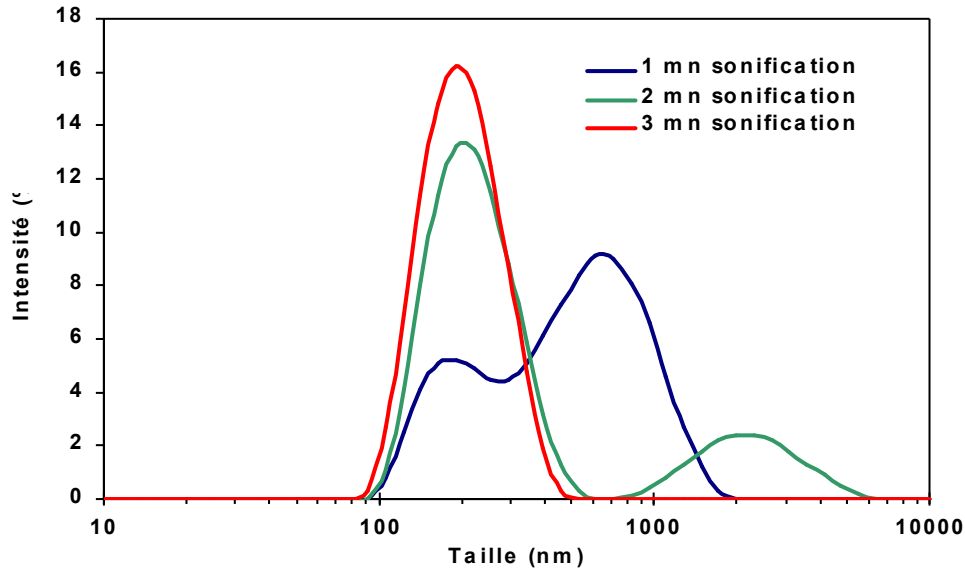
La préparation de la mini-émulsion consiste à émulsifier la phase organique dans la suspension aqueuse par forte agitation durant 10 mn. L'émulsion ainsi obtenue est mise sous sonification à l'aide d'une tige de sonification à fin d'obtenir une miniémulsion très stable.

Dans notre étude, les quantités d'hexadécane et du surfactant ainsi que la durée de sonification ont été optimisées à fin d'obtenir des miniémulsions stables sur une longue durée de décantation (c'est-à-dire aucune séparation de deux phases visibles à l'œil). Le tableau III. 1 résume les différentes valeurs des paramètres utilisées pour établir les conditions optimales.

**Tableau III. 1:** Valeurs utilisées pour optimiser la polymérisation en miniémulsion

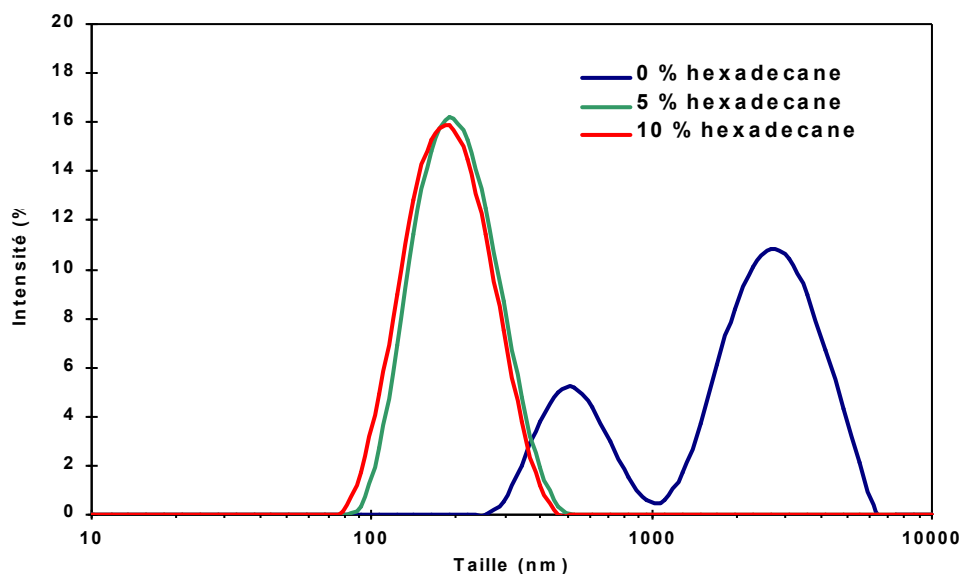
% tensioactif (%)	% hexadécane (%)	Durée de sonification (mn)
3	0	1
	5	2
	10	3

L'analyse des tailles des gouttelettes des miniémulsions avant la polymérisation, mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS), nous a permis de déterminer la valeur du diamètre moyen des gouttelettes, ainsi que leur distribution. Comme le montre la figure III. 7, pour une faible durée de sonification de 1 mn, les gouttelettes générées ont deux distributions de taille assez larges. En augmentant la durée de sonification, les tailles des gouttelettes diminuent et tendent d'être uniformes. Ainsi, une durée de sonification de 3 mn est suffisante pour obtenir une miniémulsion de taille de gouttelettes uniforme.



**Figure III. 7:** Evolution de la distribution de la taille des gouttelettes en fonction de la durée de sonification

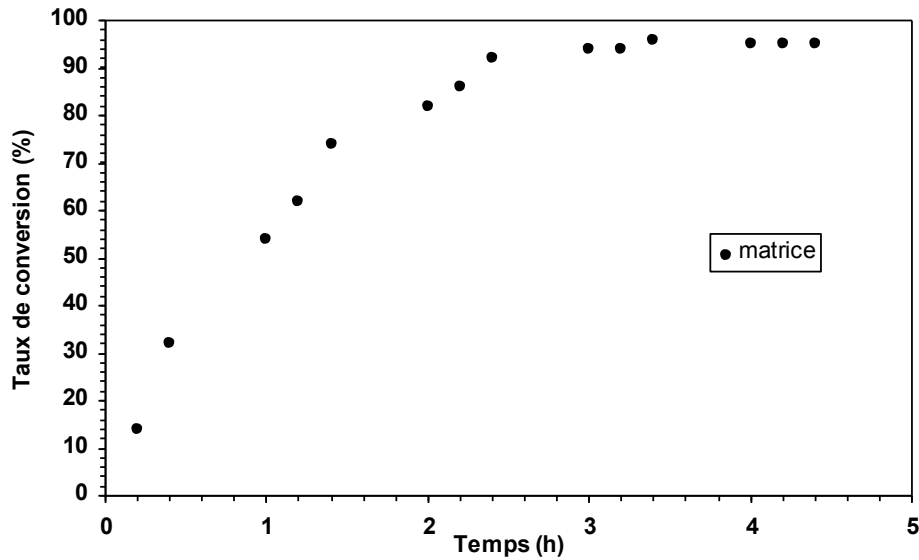
La figure III. 8 traduit la distribution de taille des gouttelettes des miniémulsions préparées à différents taux d'hexadécane. Une seule distribution est obtenue en travaillant en présence d'hexadécane à un taux allant de 5 et 10 % par rapport au monomère. Cependant, en absence de cet agent hydrophobe, on note la présence de deux distributions larges avec une taille plus importante. Ainsi, dans la suite de cette étude, nous fixons le taux d'hexadécane dans la miniémulsion à 5% en masse. La taille plus importante des gouttelettes en présence et en absence d'hexadécane montre clairement l'effet de cet additif sur le processus de déstabilisation des gouttelettes de la phase organique à travers le murissement d'Oswald.



**Figure III. 8:** Evolution de la distribution de la taille des gouttelettes en fonction du taux d'hexadécane

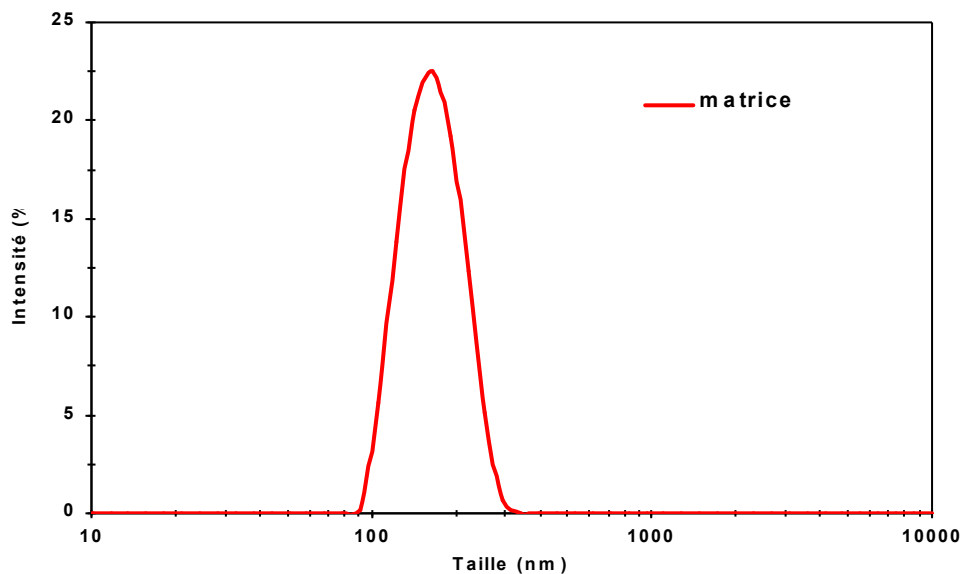
En outre, on a étudié la stabilité de la miniémulsion au cours du temps. En effet, l'analyse des tailles des gouttelettes, en absence de whiskers, révèle que leur taille (95 nm) ne dépasse pas 110 % de celle de la gouttelette générée par sonification et est conservée pendant 2 h à température ambiante (taille égale à 85 nm). Ce résultat confirme sans doute que les gouttelettes constituent le lieu où la polymérisation se produit et qu'ils sont assez stables par rapport au processus de mûrissement d'Ostwald au cours de la polymérisation.

Enfin, après l'optimisation de ces trois paramètres, toutes les réactions de polymérisation sont conduites à 70°C sous agitation magnétique, en présence de 3 % d'AIBN comme amorceur. Une étude cinétique montre que la réaction de polymérisation nécessite 3 heures de synthèse. En effet, l'examen de la courbe traduisant l'évolution du taux de conversion en fonction de la durée de la polymérisation (Figure III. 9) montre que la réaction est totale après 3 heures. Ainsi, Toutes les réactions de polymérisation sont conduites pendant 3 heures.



*Figure III. 9: Evolution du taux de conversion de monomère en fonction du temps au cours de la polymérisation en miniémulsion en absence de whiskers*

La taille des particules d'une dispersion préparée a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière et vaut 158 nm. L'examen de la courbe traduisant la distribution de la taille des particules (Figure III. 10) montre l'existence d'une seule distribution centrée autour de cette valeur (158 nm).



*Figure III. 10: Distribution de la taille de particule d'une dispersion*



A travers ces travaux préliminaires, nous avons réussi à établir les meilleures conditions permettant la préparation d'une dispersion stable par polymérisation en miniémulsion. Dans ce qui suit, on s'intéressera à incorporer les whiskers dans les miniémulsions à fin de préparer des dispersions de nanocomposites stables.

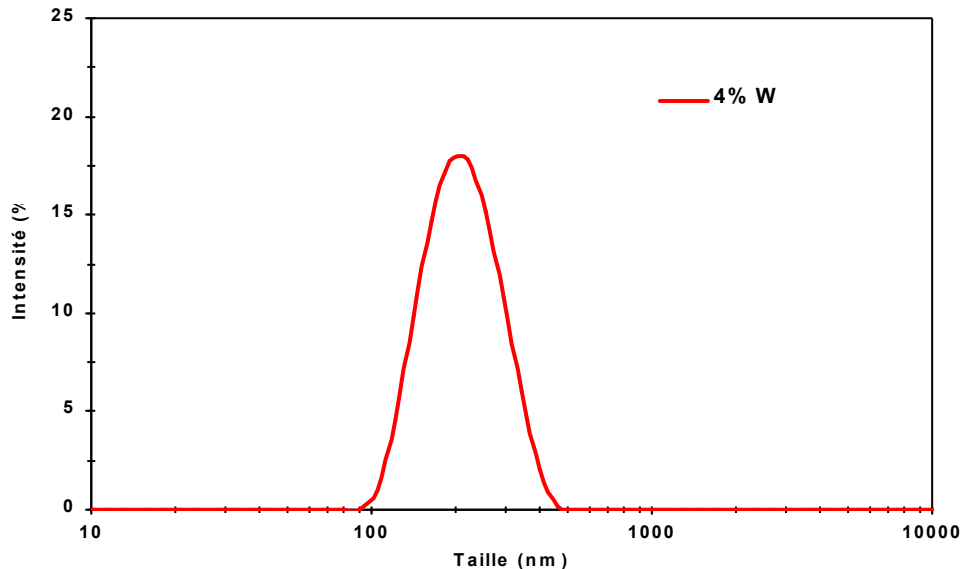
## II. Préparation des nanocomposites à base de whiskers de cellulose

Le tableau III. 2 présente une formulation type d'une polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers de cellulose. La phase organique contient 5% d'hexadécane et le système de monomère. La phase aqueuse a été préparée en ajoutant, à la température ambiante, 3 % de tensioactif anionique (dioctylsulfano succinate de sodium) dissout préalablement dans 30 g d'une suspension de whiskers de cellulose. La mise en suspension des whiskers nécessite en général l'emploi d'une sonification permettant l'individualisation des bâtonnets en cassant les agrégats. Lorsque la polymérisation a été effectuée en présence de  $\gamma$ -méthacryloxypropyle triéthoxysilane, le silane a été ajouté à la suspension avant l'introduction du tensioactif. Avant d'ajouter le monomère, le pH de la suspension a été contrôlé et si nécessaire ajusté à 7.

**Tableau III. 2:** Recette type d'une mini-émulsion en présence des nanocristaux de cellulose

Additifs	Pourcentage par rapport au monomère (%)
Styrène-ethylhexylacrylate	100
Hexadécane	5
AIBN	3
Nanocristaux	0 - 5
MPS	0 - 5
Tensioactif	3
Eau	400

La préparation de la mini-émulsion consiste à émulsifier la phase organique dans la suspension de nanocristaux de cellulose par forte agitation durant 10mn. Une miniémulsion très stable est obtenue après 3 mn de sonification. L'examen de la courbe traduisant la distribution de la taille des particules d'une miniémulsion contenant 4 % de whiskers (Figure III. 11) montre l'existence d'une seule distribution de taille.



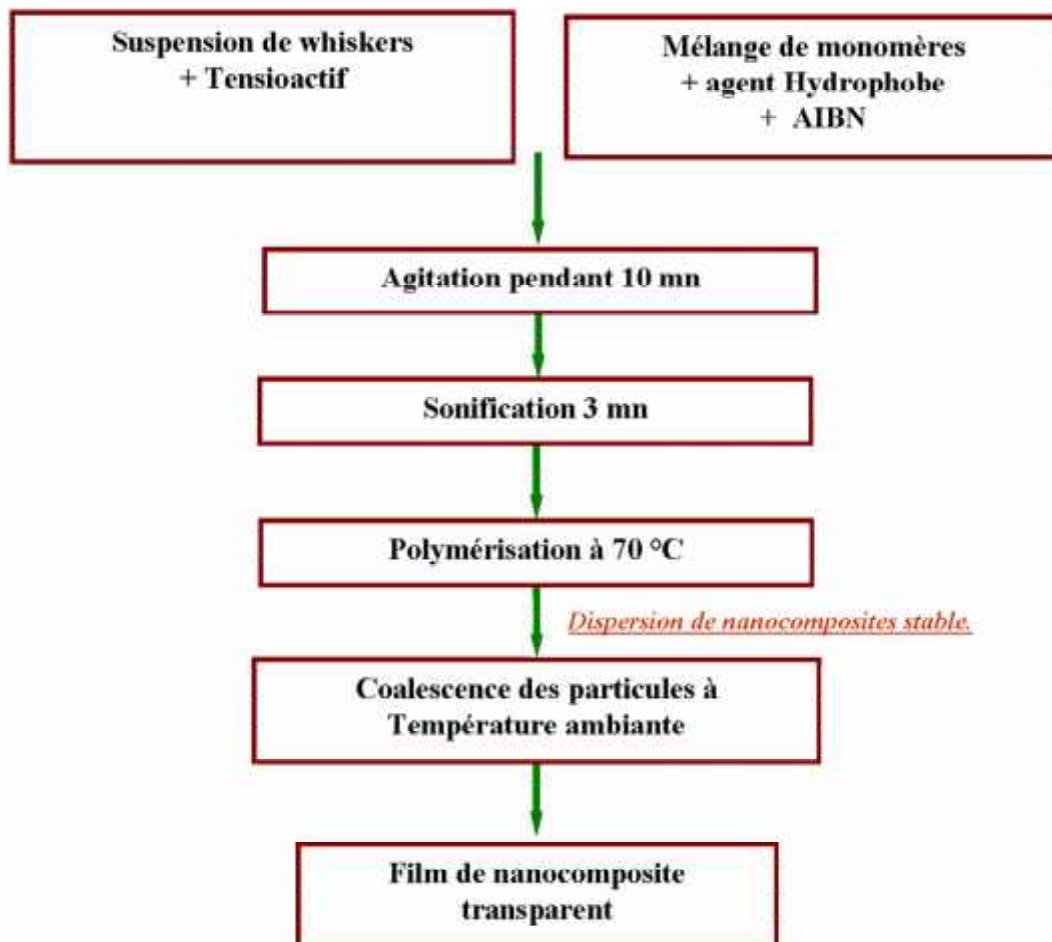
**Figure III. 11:** Distribution de la taille des gouttelettes d'une miniémulsion contenant 4 % de whiskers en masse

En outre, on a étudié la stabilité de la mini-émulsion au cours du temps. Cette étude a révélé, qu'en présence de 4% de whiskers, la taille moyenne (140 nm) ne dépasse pas 110 % de celle des gouttelettes générées par sonification et que conservé pendant 2 h à température ambiante (taille égale à 152 nm). Ce résultat confirme bien la stabilité de la miniémulsion tout au long de la durée de la réaction de polymérisation.

Une fois la polymérisation achevée, la dispersion obtenue est stockée dans un pot en plastique étanche afin de la caractériser par mesure de la taille de particules et par des observations microscopiques.

Les films nanocomposites, d'épaisseur finale d'environ 400  $\mu\text{m}$ , ont été préparés en coulant la dispersion dans un moule en Téflon afin de permettre un démoulage facile des films qui présentent un fort pouvoir d'adhésion. La filmification se fait ensuite à température ambiante

pendant 10h. La Tg du copolymère est de l'ordre de 30°C. Dans ces conditions, l'évaporation de l'eau s'effectue avec une cinétique lente, ce qui limite la présence de défauts (fissures) dans les films et évite un séchage uniquement en surface, favorisée par une évaporation trop rapide. Afin de compléter la maturation des films coalescés, les nanocomposites sont ensuite chauffés à une température de 60° pendant 2 heures. Ce mode de préparation nous a permis d'obtenir des films transparents et homogènes pour des différents taux de nanorenforts. La procédure expérimentale que nous avons suivie est présentée sur la figure III. 12.



**Figure III. 12:** Schéma général d'élaboration des films de nanocomposites à base de copolymères acryliques renforcés par des whiskers de cellulose

La figure III. 13. (a) présente des images prises à l'aide d'un appareil photo numérique des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de whiskers, après stockage durant 3 mois. Des films transparents ont été obtenus après évaporations de l'eau (Figure III. 13. (b)).



**Figure III. 13:** Images prises à l'aide d'un appareil photo numérique :  
 (a) dispersions de nanocomposites contenant différents taux de whiskers,  
 (b) films transparents obtenus après évaporations de l'eau

Les matériaux nanocomposites sont prêts pour caractériser leurs propriétés morphologiques, optiques, thermiques, mécaniques et thermomécaniques.

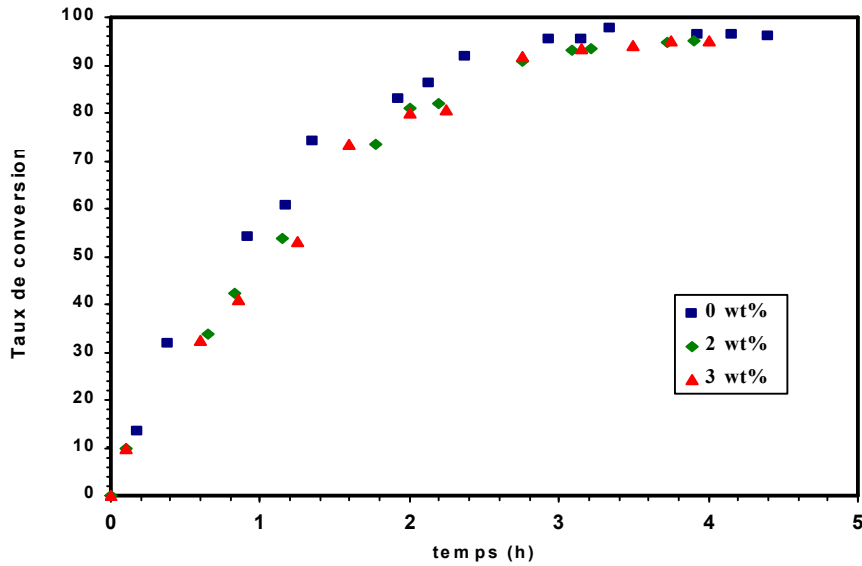
### C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite

Les effets de l'incorporation des whiskers de cellulose sur la stabilité de la dispersion obtenue ont été étudiés en examinant l'évolution de la taille des particules de polymère en fonction du taux de nanocharges ajoutés. En outre, des observations microscopiques par MET et AFM ont permis de mettre en évidence la distribution des whiskers au sein des particules de polymères.

## **I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers**

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de la présence des whiskers de cellulose sur la cinétique de la polymérisation. Les résultats présentés dans la figure III.14 confirment que la présence des nanocharges n'influe pas l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation. Quelque soit la teneur en nanofibres, la durée de la réaction n'excède pas 3 heures, le plateau de conversion n'évolue plus. Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus lors de la réalisation d'une polymérisation en émulsion ou en miniémulsion en présence des particules minérales ou nanoargiles. En effet, dans ce cas, la présence des nanoparticules minérales réduit à la fois la conversion finale du monomère et la vitesse de réaction [11, 12].

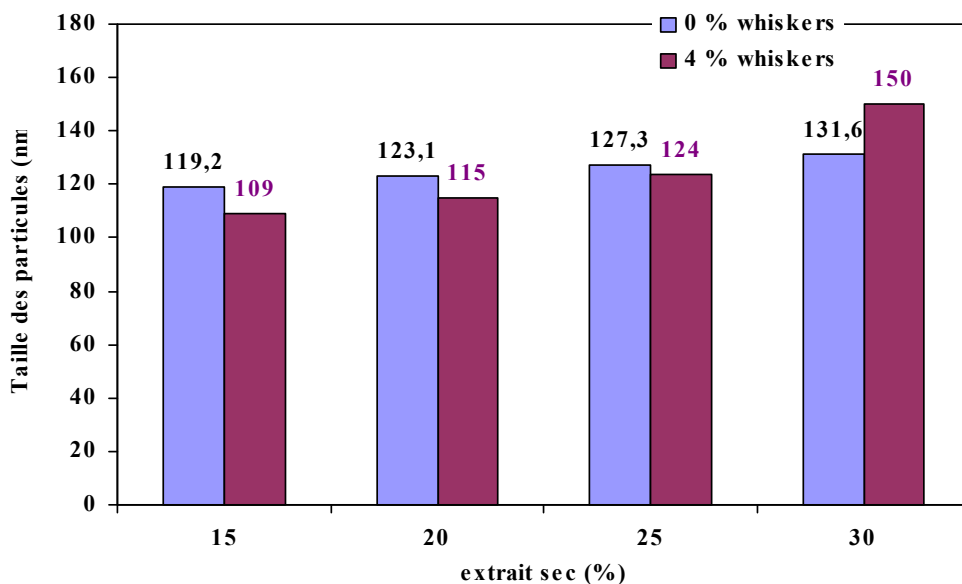
Si on exclut toute interaction possible entre les radicaux en cours de formation et les nanofibres, et l'absence d'agglomération des gouttelettes induites par ces nanocharges, on peut s'attendre qu'il n'y ait aucun effet sur la cinétique de réaction étant donné que les gouttelettes de monomère constituent le principal lieu de la réaction de polymérisation. Cependant, l'augmentation de la taille des gouttelettes avec le pourcentage des whiskers reflète une certaine interaction entre les gouttelettes et les whiskers. Ces interactions devraient donc se produire vers la fin de la réaction de polymérisation, dès l'instant où la plupart des gouttelettes ont été polymérisées, de façon que la cinétique de la réaction ne soit pas affectée. En plus, les nanocristaux de cellulose ne contiennent pas des groupements fonctionnels qui risquent de perturber la stabilité des radicaux en cours de croissance.



**Figure III. 14:** Evolution du taux de conversion de la dispersion au cours de la polymérisation en absence et en présence des whiskers issus d'alfa (2 et 3 % en masse)

## II. Influence de l'extrait sec

Dans un second temps, on a examiné l'effet du taux de polymère (extrait sec) sur la taille des particules.



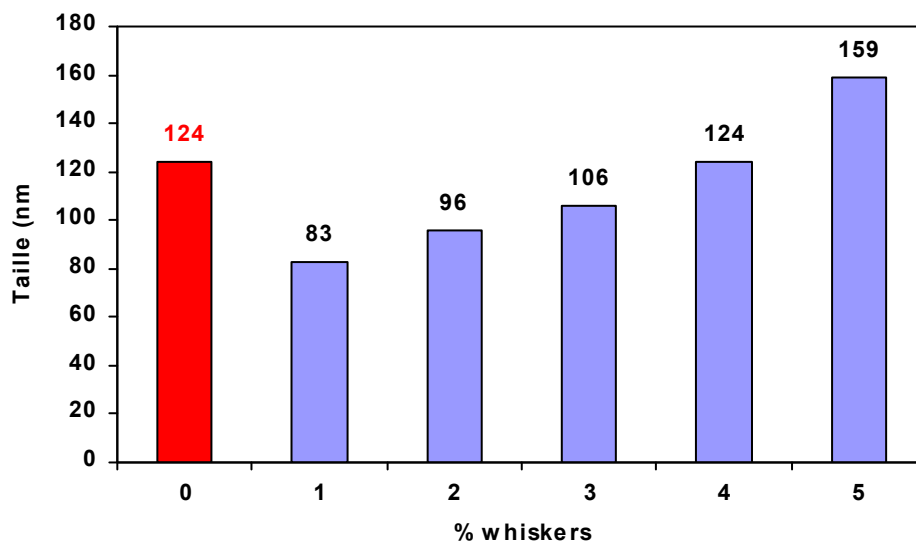
**Figure III. 15:** Evolution de la taille des particules de polymère en fonction de l'extrait sec de la dispersion, en absence et en présence de 4 % whiskers de cellulose du palmier dattier. Le taux de MPS est de 2 %.

L'analyse des résultats de la Figure III-15, montre qu'en l'absence de whiskers, les dispersions obtenues sont relativement stables jusqu'à un extrait sec de 30%. La taille des particules reste pratiquement constante avec une valeur moyenne d'environ 120 nm. Cependant, en présence de 4% de whiskers en masse, des dispersions stables ont été obtenues avec un extrait sec de 25%. La granulométrie de ces dispersions varie de 110 à 120 nm et aucune trace d'agglomération n'a été détectée au cours de la polymérisation. Au delà de cet extrait sec, la taille des particules commence à croître conduisant à la formation des agrégats à la fin de la polymérisation. Pour cette raison toutes les réactions de polymérisations testées dans la suite de ce travail, ont été réalisées avec un extrait de 25% en masse.

La stabilité de dispersions de nanocomposites a été suivie pendant plusieurs mois et aucun changement important dans la distribution de la taille des particules n'a été détecté.

### III. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers

La figure III. 16 montre l'évolution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose du palmier dattier incorporés dans la miniémulsion. On remarque une croissance continue de la taille des particules avec la teneur en nanofibres. En effet, la taille des particules passe de 83 à 160 nm pour un taux de whiskers variant de 1 à 5% en masse.



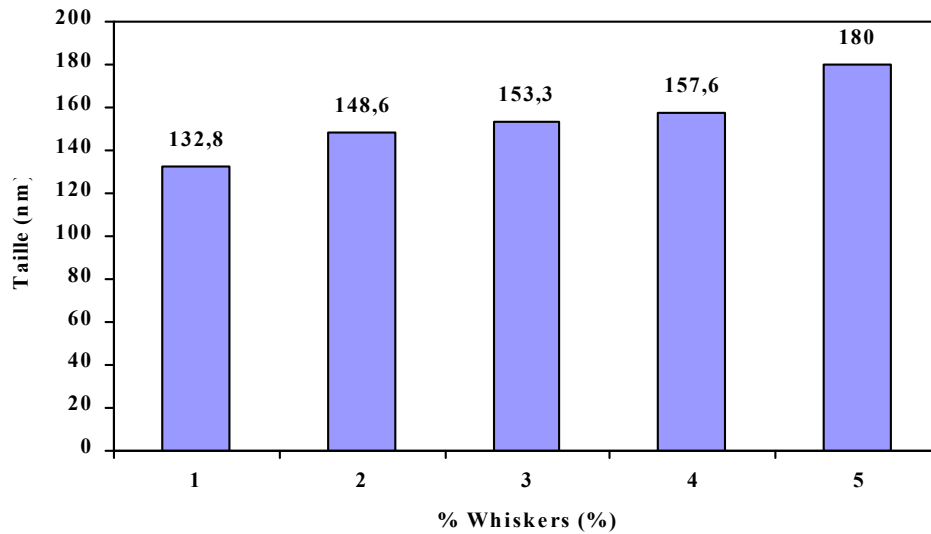
**Figure III. 16:** Evolution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose du palmier dattier incorporés dans la dispersion.

Toutefois, on observe qu'en absence de whiskers, la dispersion présente une granulométrie plus élevée (environ 124 nm) que celles obtenues en présence d'une faible teneur en whiskers ce qui suggère qu'à faible teneur, c'est-à-dire inférieur à 3%, les whiskers de cellulose sont susceptibles de contribuer à une stabilisation de particules, probablement par l'effet de Pickering [13]. On explique ce phénomène par le caractère hydrophile des nanofibres qui peuvent stabiliser les émulsions huile / l'eau. En effet, la stabilité des particules de polymère obtenue en présence d'un taux de whiskers inférieur à 2% en masse pourrait s'expliquer par la partie adsorbée des nanofibres de cellulose sur les particules de gouttelettes de monomère ou de polymère donnant, ainsi, à un effet barrière stérique supplémentaire. On peut également envisager que la présence des whiskers de cellulose favorise l'adsorption du tensioactif sur les gouttelettes et retardent leur désorption, ce qui renforce la stabilité de la dispersion colloïdale. Cet aspect fait l'objet d'investigation plus poussé dans un travail à part.

Cependant, pour un pourcentage de 4% en masse, la quantité de whiskers devient suffisamment élevée pour permettre la formation d'un réseau tridimensionnel de nanofibres de cellulose liées par des fortes liaisons hydrogène. Ce taux critique dépend évidemment du facteur de forme des nanoparticules en forme de bâtonnet. La formation de ce réseau de percolation aide le rapprochement des gouttelettes et des particules de polymère en favorisant leur coalescence.

D'autre part, on a examiné l'effet de l'incorporation des whiskers de cellulose issus d'alfa sur la stabilité de la stabilité d'une dispersion à base de polyméthacrylate de butyle (Figure III. 17). On note aussi que l'accroissement du pourcentage de nanoparticules s'accompagne par une augmentation de la taille des particules. En effet, la taille des particules passe de 132 à 180 nm pour un taux de whiskers variant de 1 à 5% en masse.





**Figure III. 17:** Evolution de la taille des particules de polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose d'Alfa incorporés dans la dispersion

#### **IV. Effet de l'incorporation du silane sur la stabilité des dispersions de nanocomposites :**

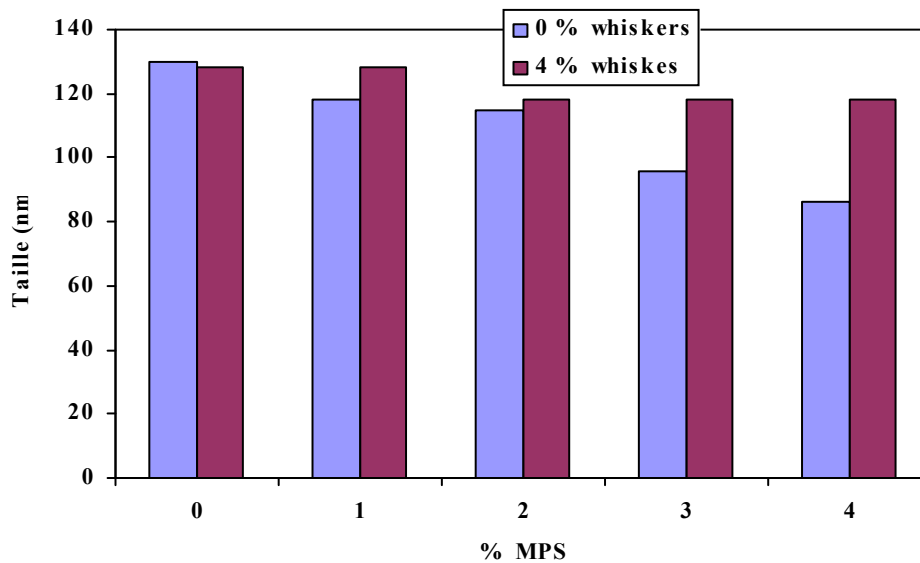
Dans le but de favoriser l'accrochage des nanofibres sur les particules de polymère, nous avons fonctionnalisé les particules de polymère par des groupements silanol, et exploiter ces groupements pour accrocher les whiskers de cellulose sur les particules de polymère. L'idée de recourir aux fonctions silanol, découle d'une part sur les travaux antérieurs de l'équipe sur l'interaction silane-cellulose [14, 15], et d'autre part sur la possibilité d'insérer chimiquement les fonctions silanol au sein de la structure du copolymère à travers l'utilisation d'un silane qui porte dans sa partie organique une double liaison capable de copolymériser avec les monomères acryliques. Par ailleurs, en se référant aux travaux antérieurs, il est apparu que la polymérisation en miniémulsion est une voie intéressante pour préparer des particules de polymère fonctionnalisées par des groupes silanols qui demeurent stables au cours du temps [16, 17].

##### ***IV.1. Evolution de la taille des particules en fonction du taux de MPS***

Le premier aspect que nous avons étudié est l'effet de la teneur en MPS sur la stabilité de la dispersion de polymère et sur l'évolution des tailles des particules. La figure III. 18 présente

l'évolution de la taille des particules de polymère en fonction de la teneur en MPS en absence et en présence de 4% de whiskers de palmier dattier. Il est clair qu'en absence de whiskers, l'ajout de MPS jusqu'à 4% en masse diminue la taille des particules. Ceci est probablement associé aux groupements silanol en surface qui contribuent à renforcer la stabilité à travers des effets stériques. En effet, la conduite de la polymérisation à pH neutre favorise l'hydrolyse rapide des groupements ethoxy et retardent leur auto condensation durant la polymérisation. Une fois hydrolysé, le caractère hydrophile du monomère va favoriser son accumulation à l'interface monomère-eau de façon à favoriser l'orientation des groupements silanols vers la phase continue (eau). Une fois accrochée à la surface des particules de polymère, ces groupements vont rester stables et ne subissent une condensation qu'après évaporation de l'eau et rapprochement des particules de polymère.

Cependant, lorsque la polymérisation a été effectuée en présence de 4% en masse de whiskers, on trouve que la taille des particules se stabilise autour de 115 nm pour un taux de MPS variant entre 2 et 4% en masse.



**Figure III. 18:** Evolution de la taille des particules de polymère en fonction du taux de MPS, en absence et en présence de 4% whiskers du palmier dattier

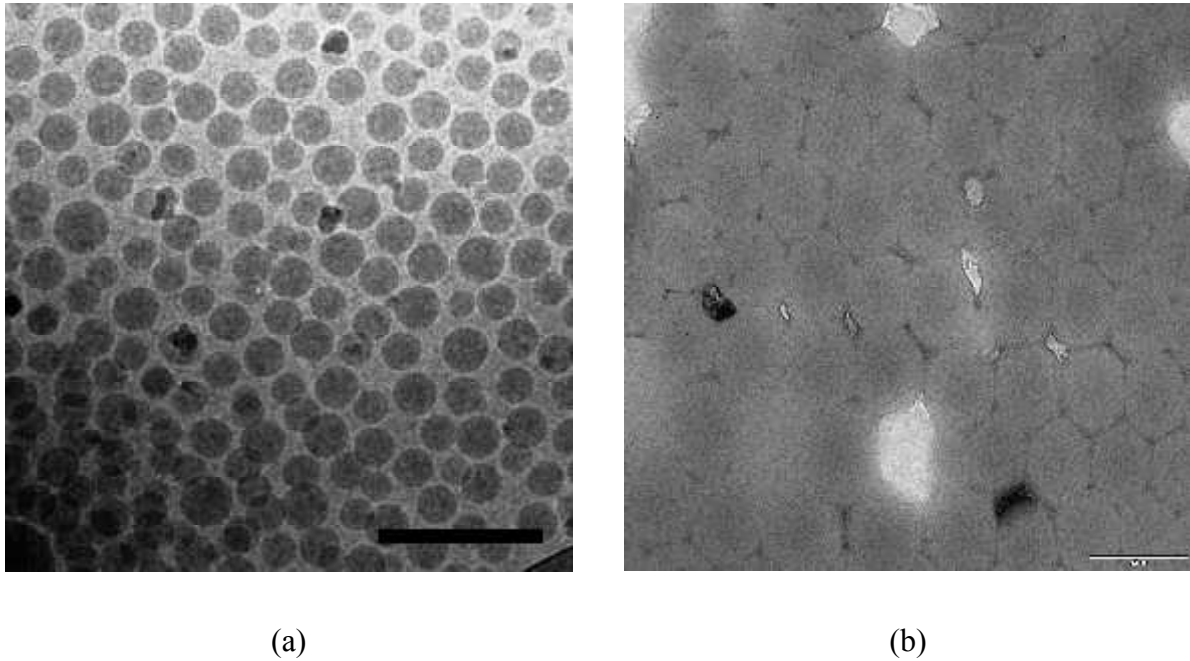
## ***IV.2. Analyse par microscope électronique à transmission (MET)***

Pour mettre en évidence l'état de dispersion des whiskers et leur degré d'adhésion aux particules de polymère, nous avons cherché à réaliser des observations microscopiques qui permettent d'imager les whiskers. Cependant, ces observations n'ont pas été faciles à réaliser et de nombreux essais ont été menés avant de pouvoir réussir à observer quelques choses.

Les observations au MET directement à partir d'une goutte diluée de la dispersion n'ont pas permis de discerner les whiskers, comme le montre les images de la figure III. 19 (b). Il est vraisemblable que la différence de contraste n'est pas suffisante pour assurer l'observation sans faire appel à un traitement avec l'acétate d'uranyle. Or ceci n'a pas pu être réalisé car le service dans lequel les essais ont été réalisés n'utilise plus ce type de réactif radioactif.

Dans une autre série d'expérience, nous avons pu réussir à observer les whiskers en réalisant une préparation des échantillons par cryo-évaporation de façon à figer la structure et empêcher la formation des agglomérats. Les images présentées dans les figures III. 19 et III. 20 montrent un exemple de micrographies MET des dispersions de particules de polymères en absence et en présence des whiskers de cellulose d'alfa.

Le cliché (Figure III.19 (a)) pris pour une dispersion de référence, qui ne contient pas de whiskers, montre que les particules de polymères sont uniformes et individuelles. La taille moyenne de ces particules varie de 90 à 110 nm. Cette valeur est en accord avec celles déterminées à partir des mesures par granulométrie laser.

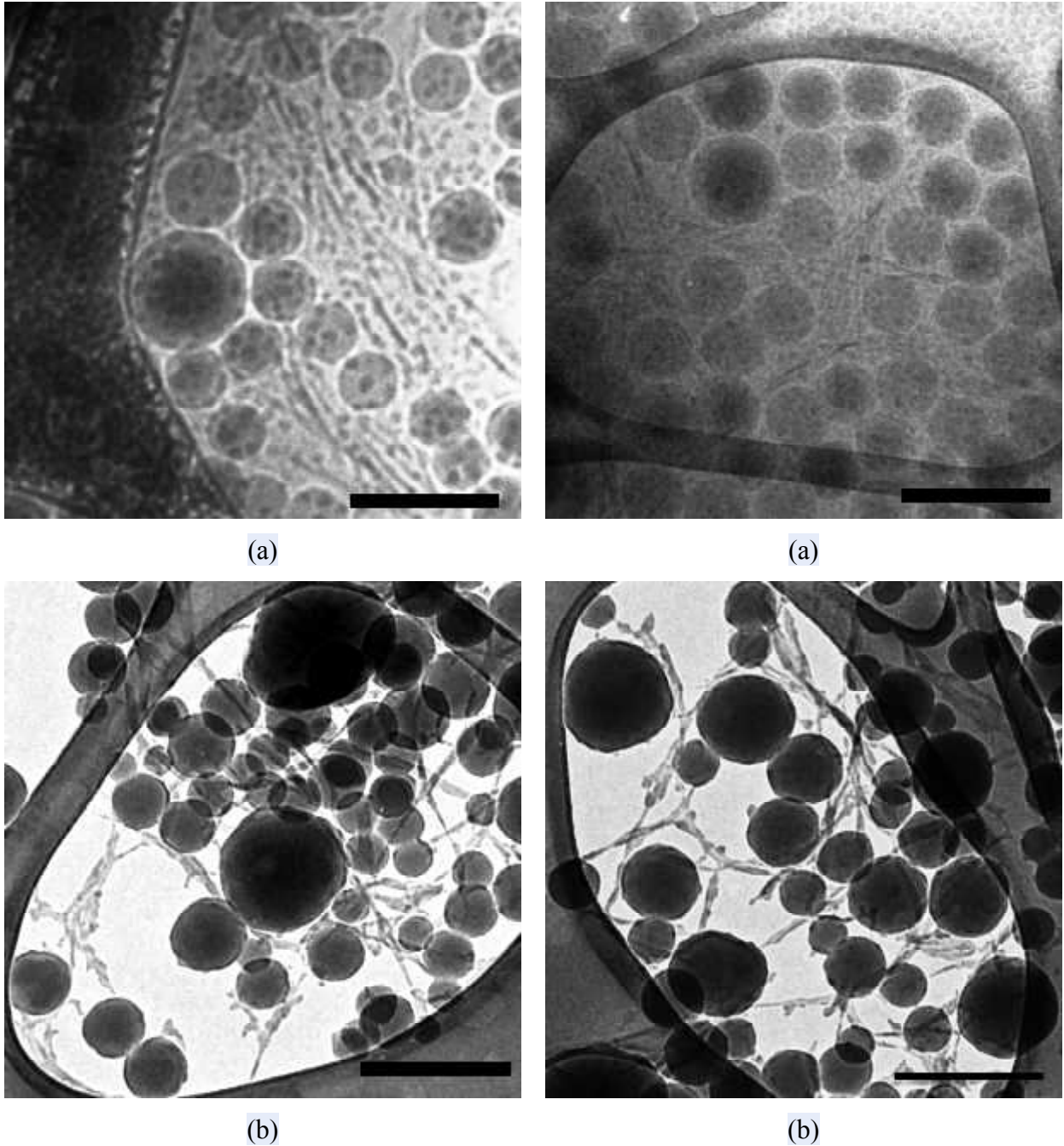


**Figure III. 19:** Observation par microscope électronique à transmission de dispersion de particules de polymères (a) en absence des nanofibres et en absence de MPS. (b) en présence de whiskers

L'image MET présentée dans la figure III.20 (a) montre que l'incorporation de 2% en masse de whiskers permet d'obtenir une distribution en taille des particules plus étroite. Le diamètre de ces particules varie de 120 à 170 nm. Les whiskers semblent s'agréger autour des particules pour former un réseau tridimensionnel de nanofibres interconnectés entraînant ainsi la formation de coagulat. L'augmentation du taux de whiskers fait croître la taille et la forme de ces réseaux ce qui entraîne l'agrégation des particules. Ce résultat explique bien l'augmentation de la quantité des coagulats pour une teneur en whiskers qui dépasse les 4% en masse.

Cependant, l'addition d'un agent de couplage de type silane fonctionnalisé (MPS) empêche le phénomène d'agglomération des particules de polymères et permet une meilleure répartition des whiskers autour des particules. Les observations par MET (Figure III.20 (b)) montrent qu'en présence du silane, une proportion importante de whiskers semble être mieux liée à la surface des particules de polymères par des interactions physiques (peut être aussi chimiques) avec les groupes silanols localisés à la surface des particules. En effet, compte tenu des conditions expérimentales dans lesquelles le silane a été utilisé (suspension de whiskers en contact avec le silane pendant 2h à pH 4 – 5), cet agent de couplage subit une

hydrolyse favorisant ainsi l'accumulation des groupes silanols sur la surface des particules, en raison de leurs caractères hydrophiles, après leurs copolymérisations avec les 2 monomères le styrène et le 2-éthylhexyle acrylate.

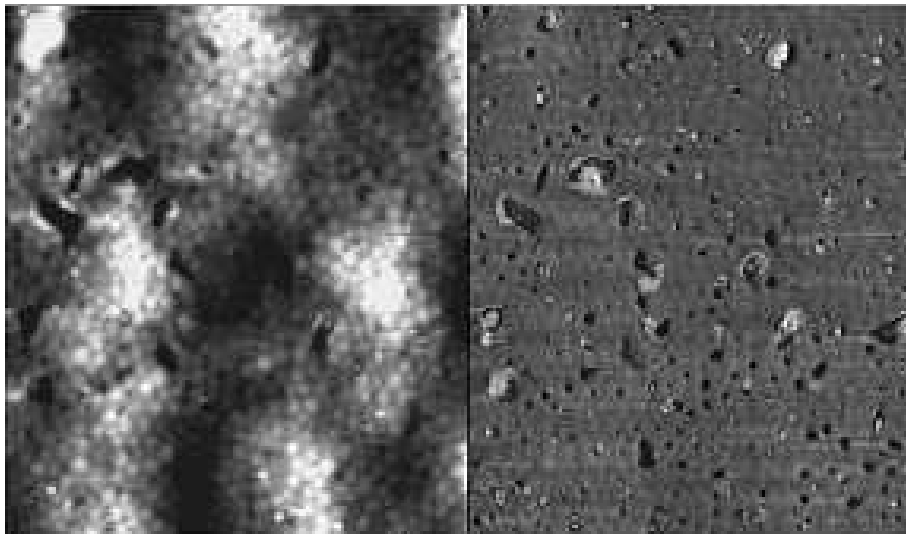


**Figure III. 20:** Observation par microscope électronique à transmission (a) de dispersion de nanocomposites contenant 2% en masse de nanocristaux d'alfa, (b) dispersion de nanocomposite contenant 2% de nanocristaux d'alfa, en présence de silane.

### ***IV.3. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)***

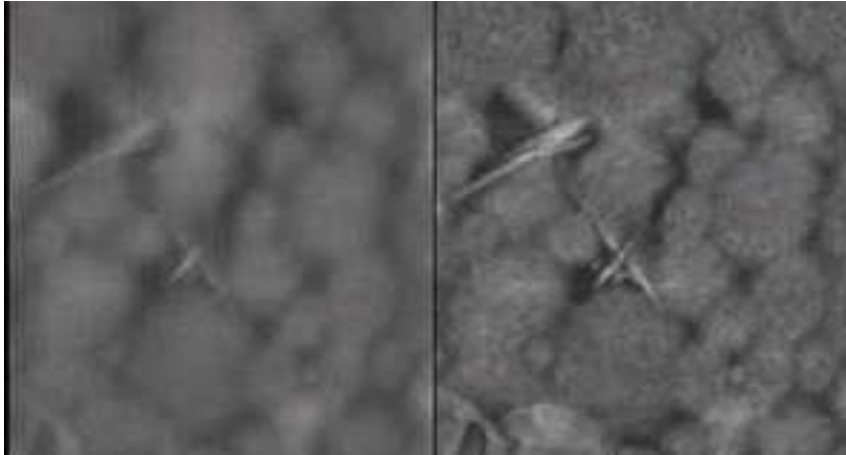
Nous avons également utilisé la microscopie à force atomique (AFM) dans le but d'étudier la distribution des nanocristaux de celluloses issues d'alfa dans la dispersion. Les figures III. 21 et III. 22 montrent des micrographies AFM des dispersions de particules de polymères en absence et en présence des nanofibres.

Le cliché (Figure III.21) pris pour une dispersion de référence juste avant la coalescence des particules montre des particules de polymères sphériques qui sont monodisperses.



***Figure III. 21:*** Observation par microscopie à force atomique d'une dispersion de particules de polymère en absence des nanofibres

La figure III.22 est une observation par AFM d'une dispersion de nanocomposite, contenant 1% en masse de whiskers et 2% MPS, prise au cours de la coalescence. On observe des particules de polymères de différentes tailles autour des quelles quelques nanofibres individuels ont été dispersés. Ces observations ont été réalisés au laboratoire "Materials +Technologies" à San Sebastián, en Espagne. Vu la lourdeur de l'expérience et l'extrême délicatesse à réaliser les observations à partir d'une dispersion liquide, nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser des observations à des taux de whiskers plus élevés.



*Figure III. 22: Observation par microscopie à force atomique d'une dispersion de nanocomposites contenant 1% en masse de nanocristaux et 2% MPS.*

## **V. Conclusion :**

Des dispersions de nanocomposites à base de whiskers de cellulose extrait du palmier dattier ont été préparées par polymérisation en miniémulsion. Dans cette partie, nous avons montré que l'incorporation des nanowhiskers de cellulose s'accompagne par une augmentation de taille des particules de polymères. En outre, la présence de MPS empêche le phénomène d'agrégation des particules et favorise l'accrochage des nanofibres autour des particules.

Dans la suite, on s'intéressera à étudier les propriétés des films de nanocomposites préparées à partir de ces dispersions.

## **D. Caractérisation des films de nanocomposites**

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'influence de la présence des nanofibres sur la mobilité des chaînes de polymère. Ainsi, des mesures complémentaires, effectuées par DSC, MEB, DMA, essais de traction et de RMN ont été réalisées afin de révéler d'éventuelles variations de mobilité moléculaire des chaînes à proximité de la surface des nanocharges, que ce soit à une échelle locale (interphase) ou globale (matrice polymérique). Pour ce faire, des films de nanocomposites ont été préparés à partir des dispersions élaborées. Par la suite, Les propriétés optiques, morphologiques, thermiques, mécaniques et thermomécaniques ont été étudiées.

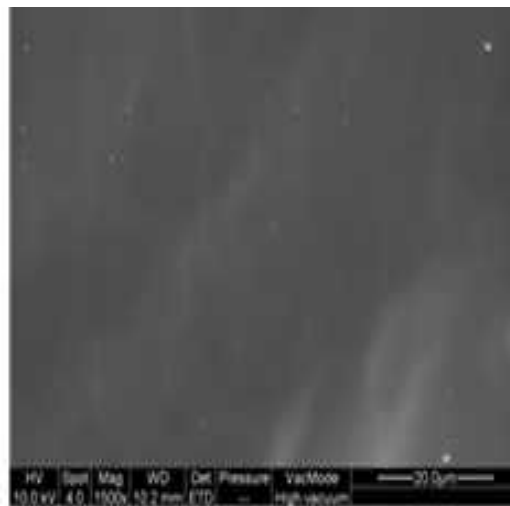
## I. Analyse morphologique

La distribution et le degré de dispersion des nanorenforts dans la matrice sont des paramètres clés pour espérer un effet de renforcement des propriétés mécaniques des matériaux.

La qualité de la distribution des nanocristaux de cellulose dans la matrice polymérique a été évaluée grâce à l'observation par MEB des faciès de rupture d'un film non chargé (Figure III. 23 (a)) et de films nanocomposites renforcés avec 3 et 4 % de whiskers (Figures III. 23 (b) et (c)).

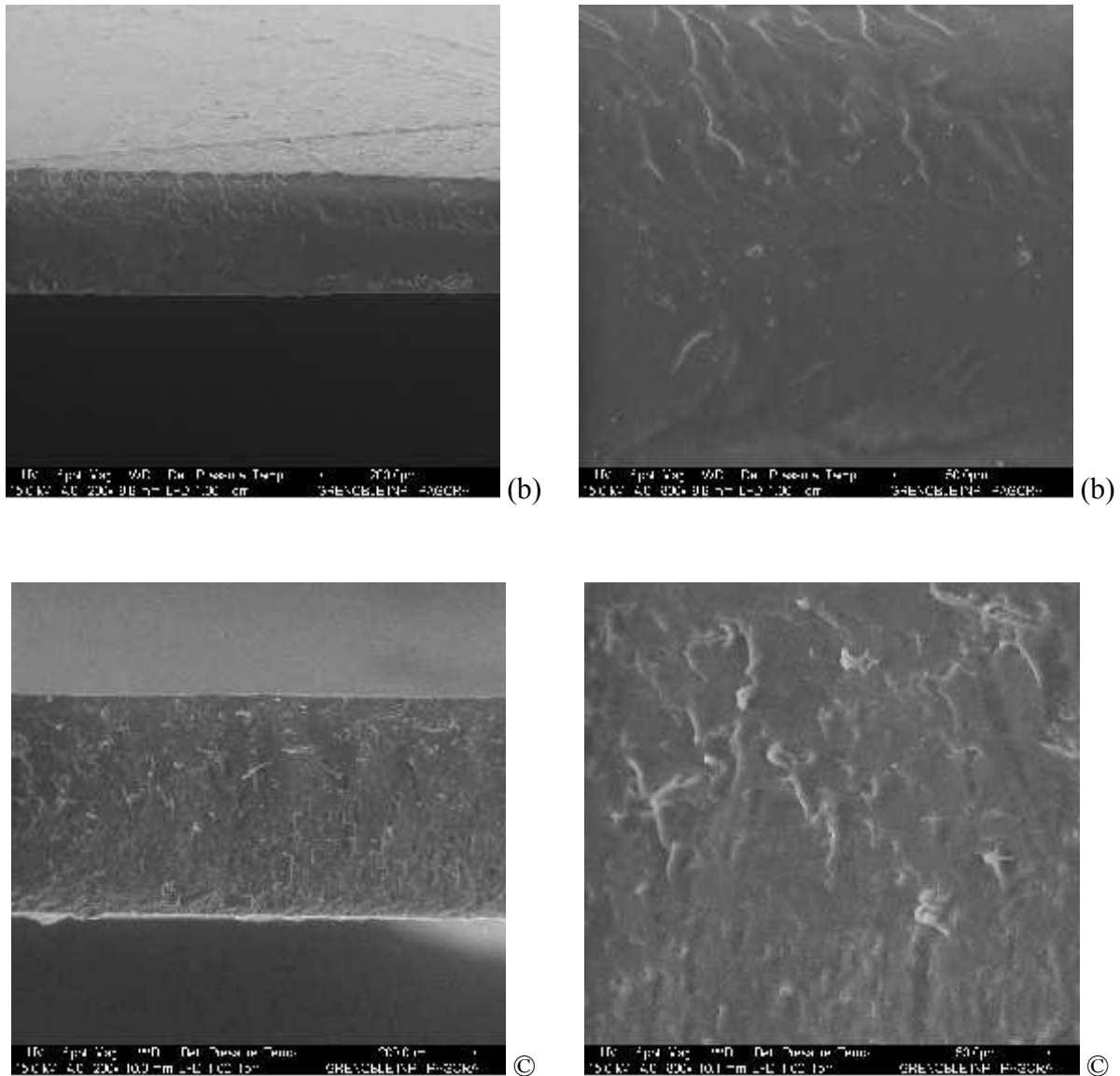
La surface du film de copolymère non renforcé (Figure III. 23) est lisse et uniforme alors que celle des films nanocomposites (Figures III. 23 (b) et (c)) met en évidence des hétérogénéités pouvant correspondre à un mode de rupture fragile plus marqué pour les composites. La rugosité des faciès de rupture est d'autant plus prononcée que le taux de whiskers est important.

Même si nous observons des agrégats de l'ordre du micromètre, le terme "nanocomposites" convient cependant pour désigner le système copolymère (styrène - acrylique) / whiskers de cellulose. Les agrégats sont en effet constitués de particules primaires de l'ordre du nanomètre.



(a)





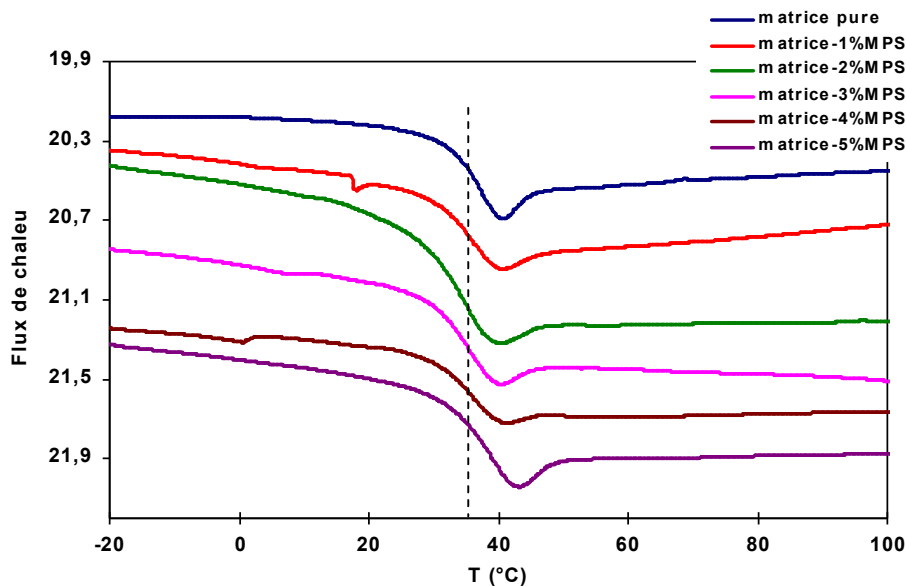
**Figure III. 23:** Micrographies MEB des faciès de rupture des films à base de copolymère styrène – acrylique : (a) non renforcé, et renforcé par (b) 3% et (c) 4 % en poids de nanowhiskers de cellulose.

## II. Analyse thermique

L'analyse thermique regroupe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux basées sur l'étude des variations des propriétés physiques en fonction de la température. Elle étudie le comportement des matériaux à l'échelle macroscopiques. L'analyse de la réponse permet de mettre en évidence les phénomènes de transition vitreuse, cristallisation, fusion, etc.), et d'en apporter une interprétation microscopique.

Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à 10°C/min afin d'observer l'influence de l'addition des nanocharges cellulosiques sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et sur la variation de la chaleur spécifique ( $\Delta C_p$ ) associée à la transition vitreuse du polymère.

Afin de mieux comprendre l'effet de la présence de l'agent de couplage sur la mobilité des chaînes macromoléculaires, nous avons étudié le comportement de la matrice seule lors d'un cycle thermique en DSC à fin de suivre l'influence du taux de MPS sur la transition vitreuse. Les thermogrammes DSC correspondant aux films de poly (styrène – éthylhexyle acrylate) contenant différents taux de MPS sont reportés sur la figure III. 24.



**Figure III. 24:** *Thermogrammes DSC des films de copolymère styrène – éthylhexyle acrylate contenant différents taux de MPS.*

L'évolution des caractéristiques thermiques de ces matériaux en fonction du taux de MPS est donnée dans le Tableau III. 3. On note une légère augmentation de la température de transition vitreuse de 32°C à 35 °C entre 0 et 5 % MPS. En fait, on s'attendait à un effet d'accroissement plus important, compte tenu de l'effet du MPS à engendrer un effet de post-réticulation à travers les fonctions alkoxy, une fois le film formé et la totalité de l'eau évaporée. Ce résultat pourrait être expliqué par l'accumulation préférentielle de l'agent de couplage à la surface des particules, créant ainsi un effet de jonction uniquement dans les

zones de contact entre les particules, épargnant ainsi la matrice. Ce résultat sera confirmé ultérieurement par analyse RMN

**Tableau III. 3:** Valeurs des températures de transition vitreuse et des variations de la capacité calorifique obtenues par des mesures DSC des films de copolymère styrène – éthylhexyle acrylate contenant différents taux de MPS.

% MPS	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/g.K)
0	32	0.28
1	33	0.24
2	32	0.28
3	33	0.29
4	35	0.29
5	35	0.29

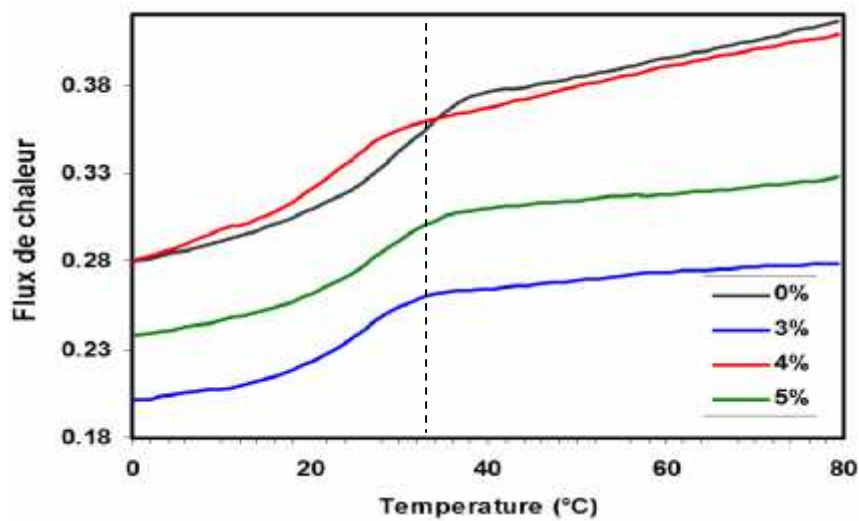
Les thermogrammes DSC correspondant aux matériaux nanocomposites à matrice copolymère acrylique et whiskers de cellulose issues d'alfa et du palmier dattier sont reportés respectivement sur les deux figures III. 25 et III. 26 Les caractéristiques thermiques de ces nanomatériaux à base de nanofibres d'alfa et du palmier dattier sont données respectivement dans les tableaux III. 4 et III. 5.

L'analyse de l'évolution de la température de transition vitreuse, Tg, en fonction du taux de whiskers d'alfa (Tableau III. 4) montre que cette température ne semble pas varier. Elle est de l'ordre de 26 à 30°C. Cette valeur est proche de celle obtenue théoriquement à partir de la

relation de Fox :  $\frac{1}{T_g} = \sum \left( \frac{X_i}{T_{g_i}} \right)$  avec  $X_i$ : fractions pondérales des monomères,  $T_{g_i}$

température de transition vitreuse des homopolymères correspondants exprimée en Kelvin. Elle est égale à 25°C pour le mélange de monomères styrène / éthylhexyle acrylate 66% / 34%. Ce résultat confirme encore une fois la distribution statistique du styrène et de 2-éthylhexyle acrylate dans la chaîne macromoléculaire. De même, la variation de la capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) n'est pas affectée de manière significative par la présence des nanocharges. Ainsi, on peut conclure que les interactions entre la matrice polymérique et les whiskers de cellulose ne sont pas suffisamment importantes pour affecter la mobilité des chaînes macromoléculaires et donc la température de transition vitreuse de copolymère dans le

composite. Cette indépendance indique que l'incorporation des nanofibres au sein de la matrice ne conduit à aucun effet de restriction de la mobilité des segments de chaîne par effet de confinement, même si on a observé par analyse mécanique dynamique une certaine restriction de la mobilité de la chaîne, donnant lieu à un élargissement et la réduction du pic de  $tg\delta$  (voir la section consacrée à l'étude DMA). Cet écart peut être dû à la localisation des nanofibres sur la surface des particules dans la miniémulsion, ce qui empêche qu'ils soient parfaitement dispersés de façon homogène dans la matrice polymérique après l'évaporation de l'eau et la coalescence des particules.

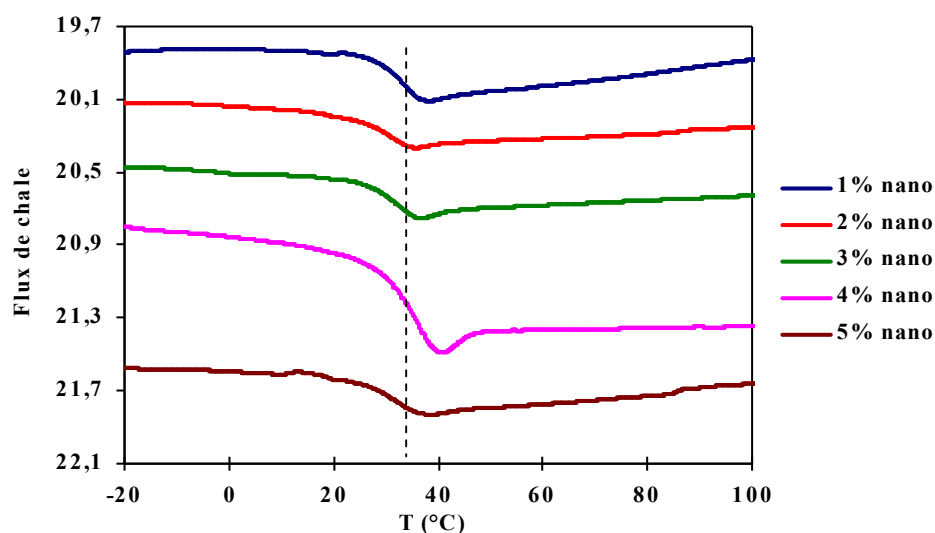


**Figure III. 25:** *Thermogrammes DSC des films à base de copolymère styrène – éthylhexyle acrylate non renforcés et renforcés par des whiskers de cellulose issus d'alfa*

**Tableau III. 4 :** *Valeurs des températures de transition vitreuse et des variations de la capacité calorifique obtenues par des mesures DSC des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers d'alfa*

Quantité whiskers (%Wt)	T <sub>g</sub> (°C)	$\Delta C_p$ (J/g.K)
0	30	0.068
2	28	0.06
3	26	0.05
4	26	0.05
5	28	0.06

Des résultats similaires ont été observés en opérant avec des whiskers issus du palmier dattier (Figure III. 26 et Tableau III. 5). En effet, Une seule transition vitreuse a été observée dans la gamme de température 30 - 35 °C pour tous les échantillons et la valeur de Tg ainsi que la variation de la capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) sont indépendantes de la teneur en nanocharge.



**Figure III. 26:** Thermogrammes DSC des films à base de copolymère styrène – éthylhexyle acrylate non renforcés et renforcés par des whiskers de cellulose issus du palmier dattier

**Tableau III. 5:** Valeurs des températures de transition vitreuse et des variations de la capacité calorifique obtenues par des mesures DSC des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers du palmier dattier

% whiskers	% MPS	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/g.K)
0	1	33	0.229
1		32	0.31
2		29	0.24
3		30	0.24
4		32	0.27
5		31	0.24

### III. Caractérisations des propriétés mécaniques

#### III.1. 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. L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique très appropriée pour analyser les propriétés viscoélastiques du polymère et accéder à toutes les relaxations moléculaires du matériau. Cette technique permet également d'analyser avec précision les évolutions des propriétés de rigidité en fonction de la température à travers le module de conservation  $E'$ .

Des analyses mécanique dynamique ont été effectuées sur les matériaux nanocomposites afin d'étudier leurs comportements lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Nous allons, dans un premier temps, étudier l'influence du taux de MPS sur le comportement du matériau nanocomposite. Dans un deuxième temps, on réalise une étude comparative entre les propriétés thermomécaniques des films de nanocomposites obtenus à partir des whiskers de cellulose issus d'alfa et du palmier dattier.

##### 1. *Effet de la présence du silane sur les propriétés thermomécaniques*

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe C. IV, la présence d'un agent de couplage de type silane permet, d'une part, d'empêcher le phénomène d'agrégation des nanofibres et d'autre part favorise l'accrochage des nanofibres autour des particules de polymère par l'intermédiaire des groupes silanols localisés à la surface des particules. Nous allons examiner, dans un deuxième temps, l'influence de cet agent sur les propriétés viscoélastiques des films nanocomposites préparés. Pour se faire, nous commençons notre étude par analyser le comportement viscoélastique du film de copolymère, en absence de whiskers, en fonction du taux de MPS. Par la suite, on examine l'évolution du comportement du matériau nanocomposite en fonction du taux de whiskers sur le comportement du matériau nanocomposite en présence de 1% (taux faible) et 3 % de MPS (taux élevé). Enfin, on traite le cas d'un matériau contenant 4 % whiskers et différents taux de MPS.

##### a- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques de la matrice

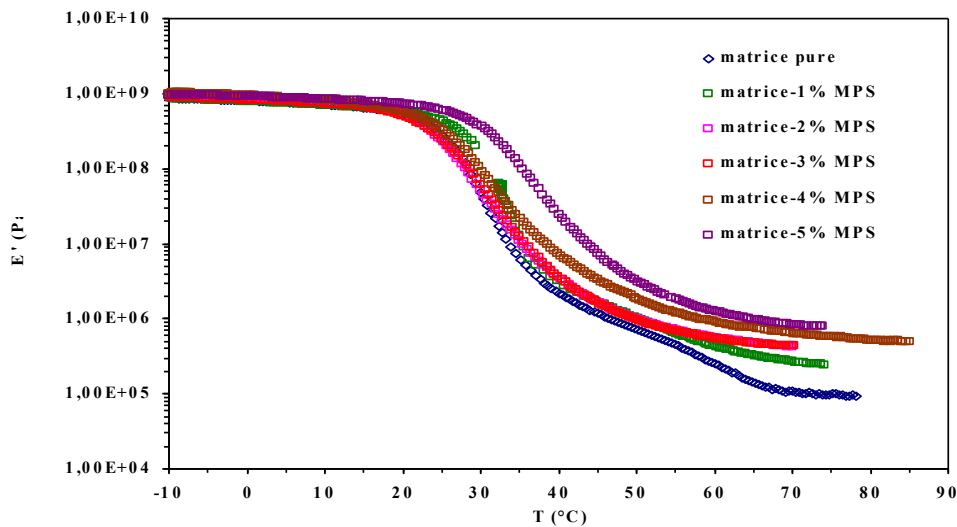
Pour illustrer l'effet de la présence de silane sur la mobilité des chaînes macromoléculaires, nous avons étudié tout d'abord, par DMA, les propriétés viscoélastiques des films du

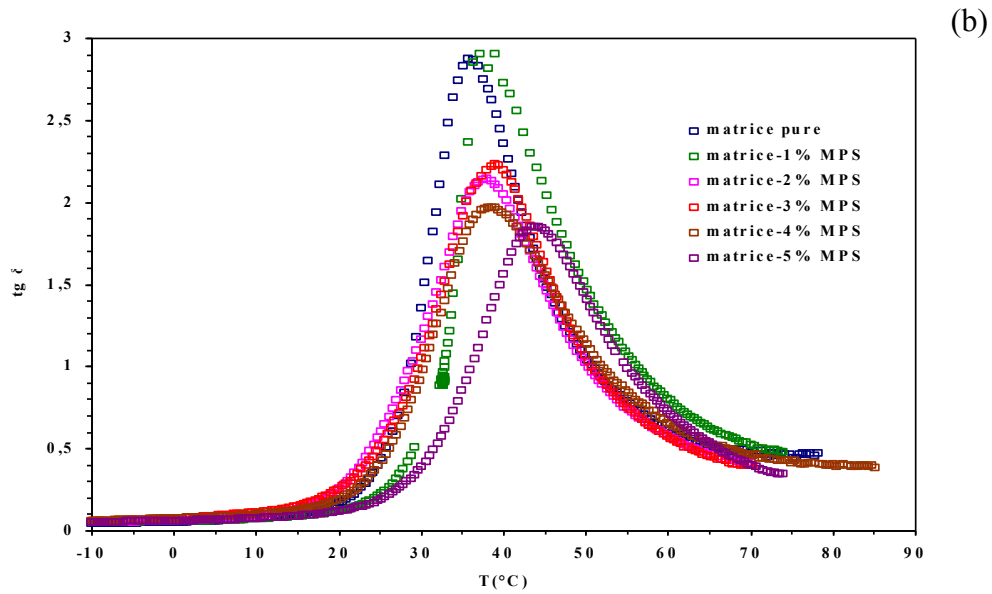
copolymère (styrène – éthylhexyle acrylate) contenant différents taux de MPS et obtenus après évaporation de l'eau et coalescence des particules de polymère.

L'évolution du module de conservation,  $E'$ , et l'angle de perte,  $\text{tg}\delta$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz est représentée sur la figure III. 27. Le module vitreux a été normalisé pour tous les échantillons pour éviter les problèmes de décalage vertical résultant de l'incertitude liée à la mesure des dimensions de l'échantillon.

Le comportement de toutes les matrices est typique d'un polymère thermoplastique amorphe. Le module de conservation reste globalement relativement constant avec une valeur de l'ordre de 1 GPa à l'état vitreux puis il diminue de plus de 3 décades. Cette forte diminution correspond à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau. Ensuite, le module atteint un plateau correspondant à l'état caoutchoutique. L'examen de la figure III. 27a révèle que l'addition de MPS se traduit par une élévation du module, du plateau caoutchoutique et de la température de transition vitreuse du matériau testé.

(a)

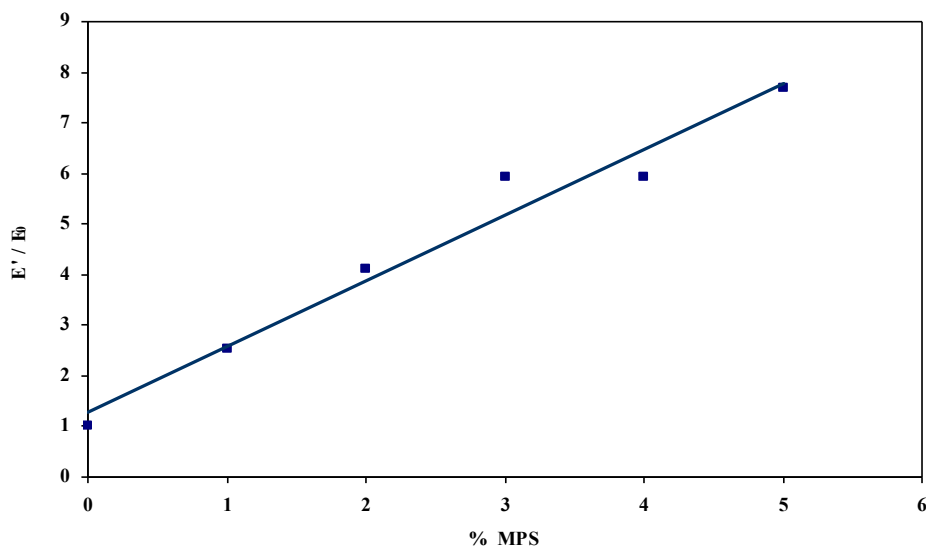




**Figure III. 27:** Evolution (a) du module de conservation  $E'$  et (b) de la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ), en fonction de la température à 1 Hz pour des films de copolymère styrène – acrylique contenant différent taux de MPS

En effet, une augmentation du module de relaxation des films par un facteur de 7, par comparaison à la matrice de départ, a été relevée en présence d'un taux de 5 % de MPS en masse et à une température de 70 °C (Figure III. 28). Cette élévation du module au dessus de la température de transition vitreuse est expliquée par la réaction de réticulation entre les fonctions silanols qui peuvent se produire après l'élimination totale de l'eau et la formation du film.





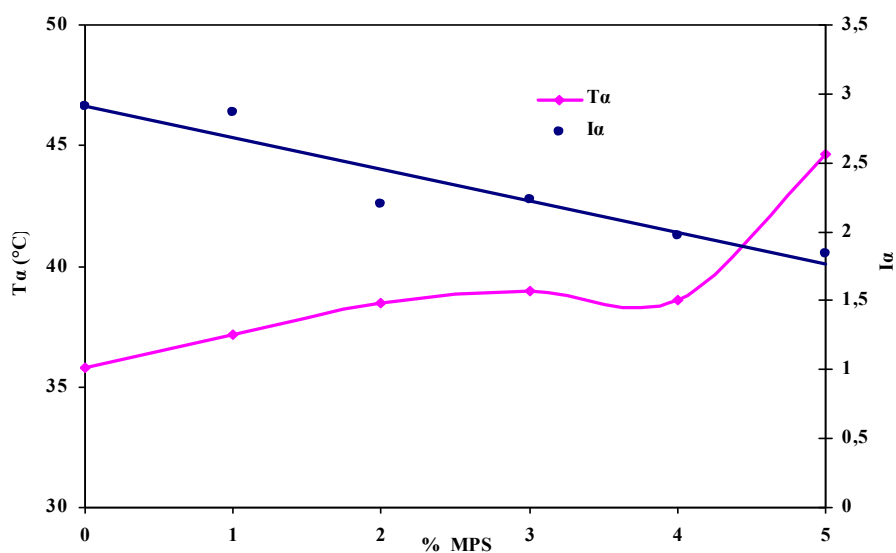
**Figure III. 28:** Evolution du module de conservation  $E'$ , à une température de 70 °C, pour des films de copolymère styrène – acrylique contenant différent taux de MPS

La variation de l'angle de perte ( $\text{tg } \delta$ ) en fonction de la température (Figure III. 27(b)) montre un écart entre les températures de relaxation principale de la matrice pure et celle qui contient l'agent de couplage MPS. Ce processus de relaxation, qui se situe dans une gamme de température entre 33 et 44°C, est associé aux mouvements coopératifs des segments de chaînes. Les températures de relaxation ( $T\alpha$ ) et les intensités des pics ( $I\alpha$ ) sont présentés dans le Tableau III. 6. En augmentant le taux de MPS, on note, d'une part, une élévation des températures de relaxations ( $T\alpha$ ) et d'autre part une diminution de l'intensité des pics ( $I\alpha$ ) (Figure III. 29). Ces deux effets sont en accord avec l'évolution du module de conservation signalé précédemment. Cependant, les mesures DSC ne montrent pas une élévation significative de la  $T_g$  ce qui est en désaccord avec les résultats de DMA. On explique le changement de la position de la température de relaxation par le fait que la réaction de réticulation ne se produit pas uniformément dans l'ensemble de la matrice et les groupes silanols sont principalement accumulés et localisés autour des zones de coalescence des particules de polymères. Ainsi, la présence d'une faible proportion de MPS permet d'apporter un effet de rigidification du film après formation, qui permet de compenser la fragilisation liée à la présence de zone avec une faible inter-diffusion des chaînes de polymère. Cet aspect est très important dans les applications de latex de polymère, notamment dans le domaine des peintures et des adhésifs. Dans le domaine des peintures, cet effet va se traduire par une

meilleure tenue du film, notamment à l'abrasion humide, et dans le domaine des adhésifs, cela se traduit par un accroissement de la résistance mécanique de l'assemblage.

**Tableau III. 6:** Valeurs des température ( $T\alpha$ ) et des intensités ( $I\alpha$ ) du pic de  $\tan \delta$  associé à la relaxation principale  $\alpha$  des films de copolymère styrène – acrylique contenant différent taux de MPS

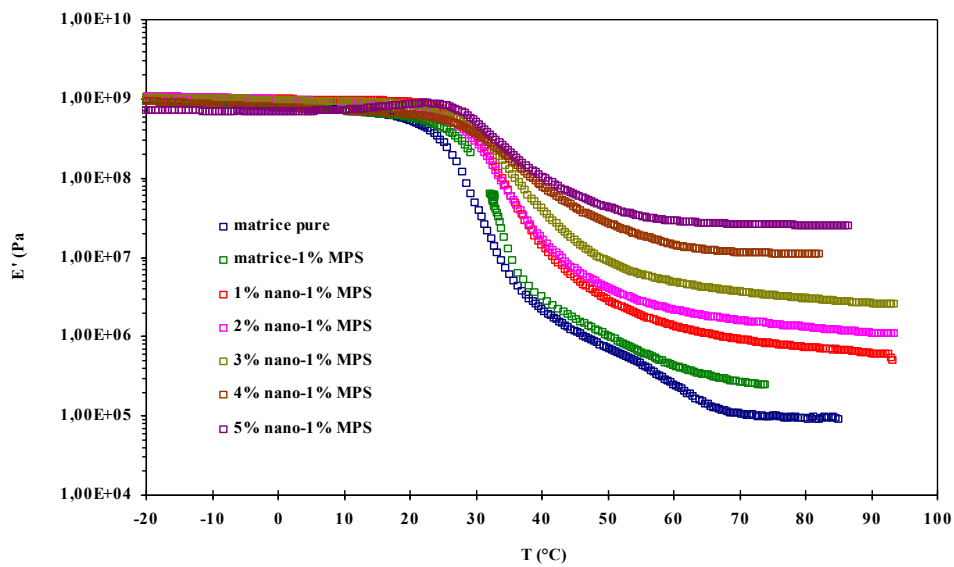
% MPS	$I\alpha$	$T\alpha$ (°C)
0	2.91	35.8
1	2.87	37.2
2	2.20	38.5
3	2.24	39.0
4	1.97	38.6
5	1.84	44.7



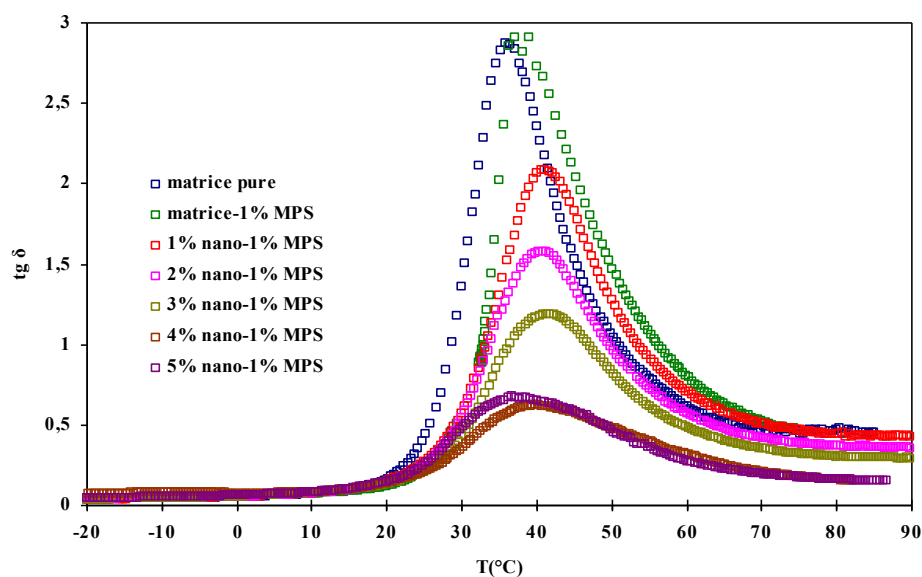
**Figure III. 29:** Evolution des températures ( $T\alpha$ ) et des intensités ( $I\alpha$ ) du pic de  $\tan \delta$  en fonction du taux de MPS

*b- Effet du taux de MPS sur les propriétés thermomécaniques du film de nanocomposites*

Dans un deuxième temps, nous avons consacré notre étude sur l'effet de l'incorporation de MPS sur l'évolution des propriétés viscoélastiques des films de nanocomposites à base de whiskers de cellulose issus du palmier dattier. Les résultats de DMA obtenus pour des films nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers et contenant 1 et 3 % MPS en masse sont reportés sur la Figure III. 30 et la figure III. 31 respectivement.

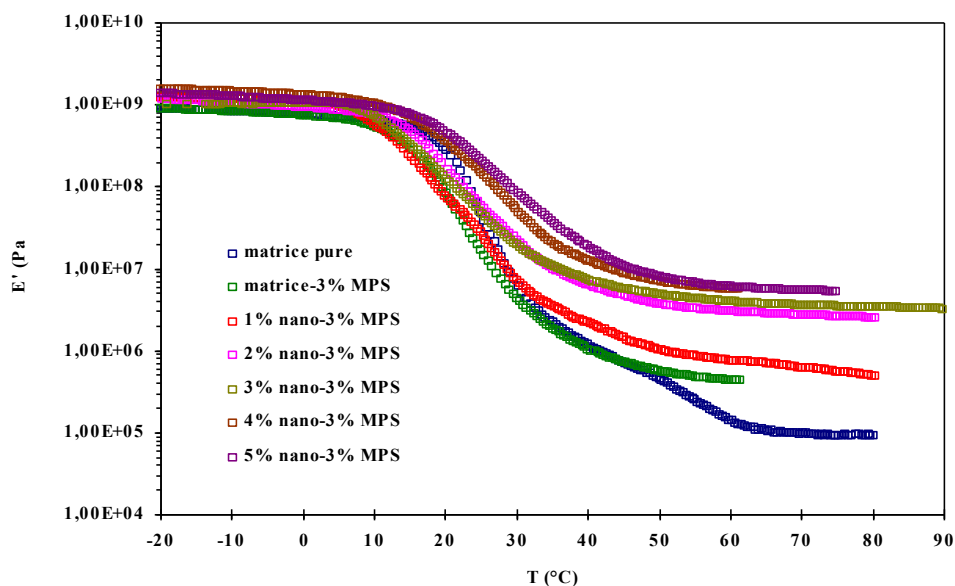


(a)

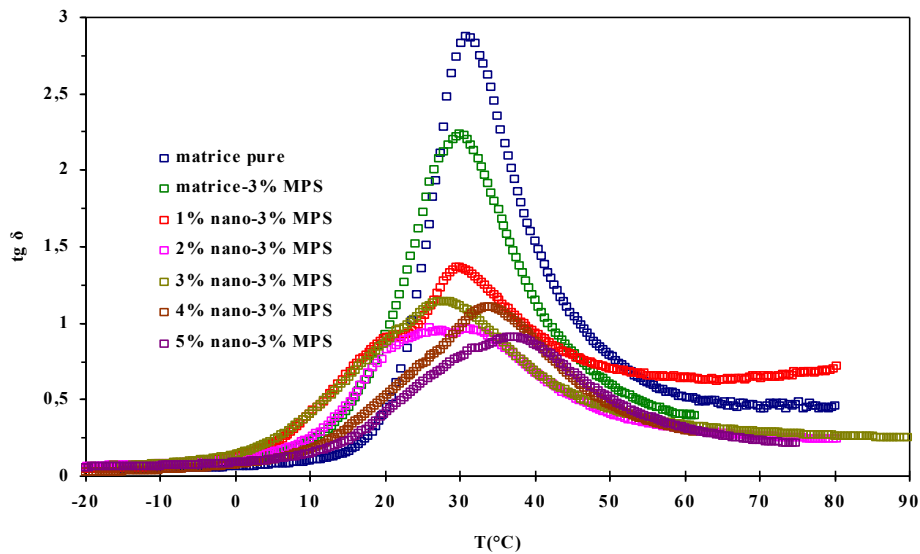


(b)

**Figure III. 30:** Evolution (a) du module de conservation  $E'$  et (b) de la tangente de l'angle de perte ( $\text{tg } \delta$ ), en fonction de la température à 1 Hz pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et en présence de 1% MPS



(a)



(b)

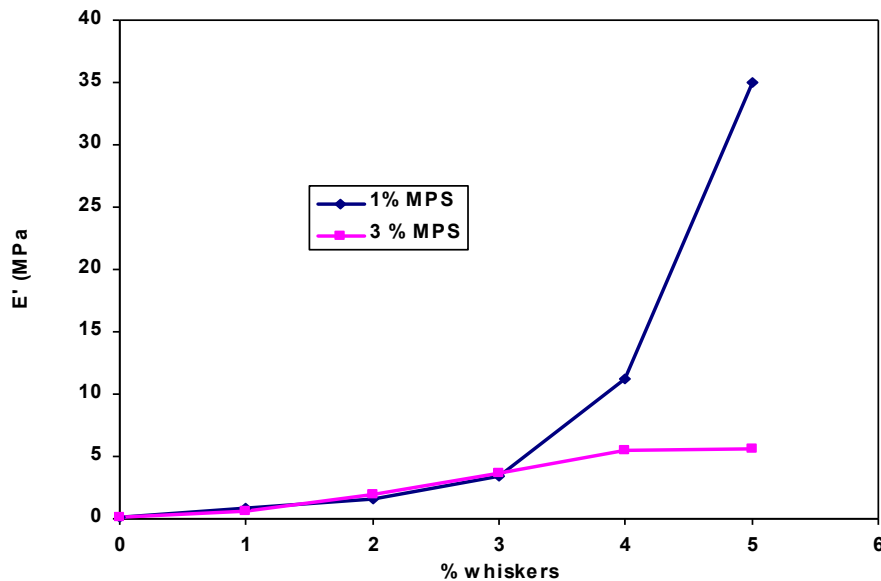
**Figure III. 31:** Evolution (a) du module de conservation  $E'$  et (b) de la tangente de l'angle de perte ( $\text{tg } \delta$ ) en fonction de la température à 1 Hz pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différents taux de whiskers du palmier et en présence de 3% MPS

A basse température, la matrice est à l'état vitreux et le module de conservation ne présente aucune évolution significative quand on fait varier le taux de whiskers ainsi que le pourcentage de MPS. Par contre, la présence de nanocristaux de cellulose se traduit par un effet de renfort mécanique significatif à des températures supérieures à la  $T_g$ .

Au dessus de 3% de whiskers, l'effet de renforcement des nanoparticules est très affecté par la teneur en MPS. En effet, l'examen de la courbe traduisant l'évolution du module de relaxation, à une température de 70 °C, des films nanocomposites en fonction du taux de whiskers et en présence de 1 et 3 % MPS montre que l'effet de renforcement sur les propriétés mécaniques est très important pour des faibles taux de MPS (Figure III. 32). Cet effet de renfort élevé, observé pour 1 % MPS, est similaire à celui reporté dans la littérature, et s'explique par l'occurrence du processus de percolation mécanique des nanocristaux de cellulose qui forment un réseau rigide grâce à des fortes interactions de liaisons hydrogènes entre les whiskers adjacents au delà du seuil de percolation [18 – 20]. Il est à noter que ce seuil critique se confond bien avec la valeur théorique, qui est égale à 1,6% en volume, basée

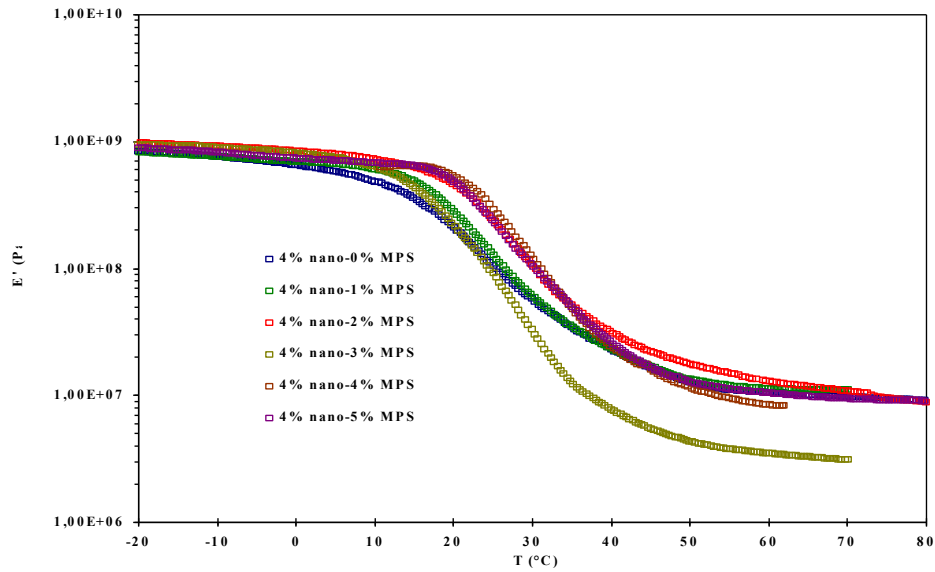
sur la relation établie par Ueda et Taya [21]  $V_{percolation} = \frac{0.7}{L/d}$ , avec L et d sont respectivement

la longueur moyenne et le diamètre des whiskers. Dans notre cas, L et d sont respectivement 280 nm et 6 nm (valeurs basées sur les observations TEM). Cependant, un comportement différent est observé quand la polymérisation est conduite en présence de 3% de MPS. En effet, contrairement à une évolution exponentielle du module, on assiste plutôt à une évolution linéaire en fonction du taux de nanorenfort, comme il apparaît sur la Figure III. 32.



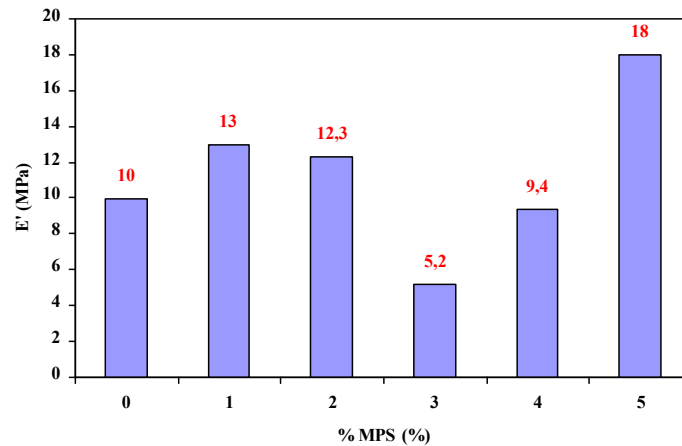
**Figure III. 32:** Evolution du module de conservation  $E'$ , à une température de 70 °C, des films de nanocomposites copolymère renforcés avec différent taux de whiskers et en présence de 1 et 3 % MPS.

Pour mieux comprendre l'effet du taux de MPS sur l'évolution du module de conservation au dessus de la température de transition vitreuse, des essais de DMA supplémentaires sont effectuées sur des échantillons de nanocomposites contenant 4 % whiskers et différents taux de MPS (dans une gamme de 0 à 5 %) (Figure III. 33).



**Figure III. 33:** Evolution (a) du module de conservation  $E'$  en fonction de la température à 1 Hz pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec 4% de whiskers et contenant différents taux de MPS

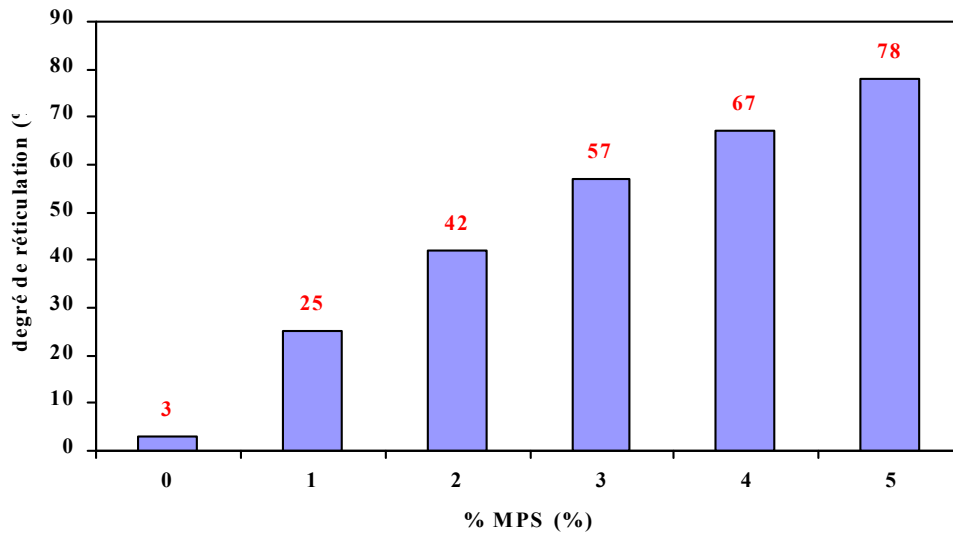
L'examen de la figure III. 34, traduisant l'évolution du module de conservation  $E'$  du matériau nanocomposite en fonction du taux de MPS à une température de 50°C, révèle que le module  $E'$  reste à peu près constant à 12 – 13 MPa pour un taux de MPS de 1 à 2 %, mais atteint une valeur minimale, égale à 5.2 MPa, en présence de 3 % MPS. Enfin, le module augmente de nouveau si on dépasse 4 % MPS et atteint 18 MPa pour 5 % MPS.



**Figure III. 34:** Evolution du module de conservation  $E'$  du matériau nanocomposite (contenant 4 % whiskers) en fonction du taux de MPS à une température de 50°C

Pour expliquer l'effet de la teneur en silane sur l'évolution de la rigidité du matériau nanocomposite, l'hypothèse suivante a été proposée : pour un pourcentage de MPS inférieur à 2%, le silane est principalement localisé sur la surface des particules de polymère, ce qui n'empêche pas la formation d'un réseau percolant. Par contre, au dessus de 3 % MPS, il semble que le silane est, à la fois, localisé sur la surface des particules de polymère et s'accumule également sur les nanofibres de cellulose. Cette fraction de silane absorbée peut empêcher, ainsi, les nanofibres adjacents à maintenir un contact suffisant pour établir des interactions hydrogènes avec les groupes hydroxyles adjacents. Par conséquent, la possibilité de formation d'un réseau rigide percolant est fortement amoindrie voire même exclue. Toutefois, il est connu que la présence de MPS dans les chaînes macromoléculaires va apporter une réticulation irréversible qui peut se produire après élimination totale de l'eau et la formation du film, ce qui explique l'élévation du module de conservation pour un taux de MPS supérieur à 4 %, ce résultat est confirmé par l'accroissement du taux de gel du film selon la teneur d'agent de couplage (Figure III. 35).





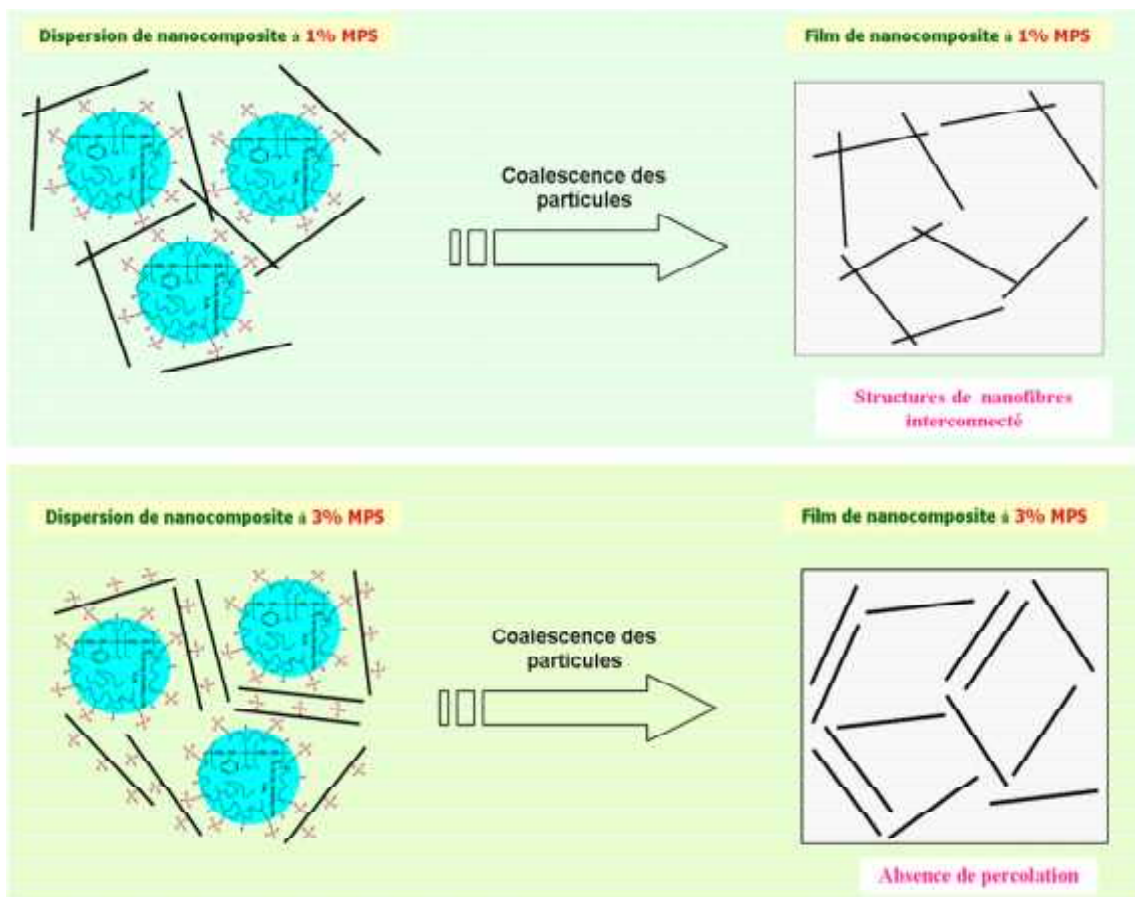
**Figure III. 35:** Evolution du taux du gel de réticulation en fonction du pourcentage de MPS présent dans le matériau nanocomposite.

En outre, l'examen des figures (III. 30 b et III. 31. b) montre bien l'effet de l'incorporation des whiskers sur l'évolution de l'angle de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température à différents taux de MPS. En effet, pour 1% MPS, on note (i) une diminution continue de l'intensité des pics, associés à la relaxation  $\alpha$  des chaînes des polymères. Ceci est liée à l'abaissement de l'amplitude de la chute de module de conservation  $E'$ , (ii) le déplacement de ces pics vers des températures plus élevées et (iii) un élargissement du pic qui semble indépendant du taux de nanofibre. Le second effet est en désaccord avec ce qui est couramment observé dans la littérature pour les films nanocomposites qui sont préparés en mélangeant une suspension diluée de whiskers avec une dispersion du latex [22]. Généralement, on observe un déplacement du pic vers des températures plus basses qui est lié à un effet de couplage mécanique. Cette différence obtenue au niveau des résultats est probablement liée aux modes de préparations des films de nanocomposites (mélange physique simple ou polymérisation in situ) qui peuvent influencer les interactions entre les nanocharges et la matrice.

La présence des groupes silanols peut augmenter le degré d'interaction entre les whiskers et les liaisons hydrogènes formées entre la matrice et les groupes hydroxyles des nanofibres. Cependant, le fait que les mesures de DSC ont révélées l'indépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en whiskers, nous laisse supposer que cette interaction est localisée dans l'interface whiskers – matrice.

En augmentant le pourcentage de MPS à 3 % MPS en masse, on n'observe pas une évolution nette de la température de transition vitreuse. Par contre, on note une diminution de la température de relaxation par rapport à celle d'une matrice pure contenant 3 % MP. En outre, les intensités des pics ne subissent pas un abaissement notable comme le cas de 1 % MPS. Il est également intéressant de noter que les pics de  $tg \delta$  sont plus larges que ceux des films de la matrice pure et des nanocomposites préparés avec 1 % MPS.

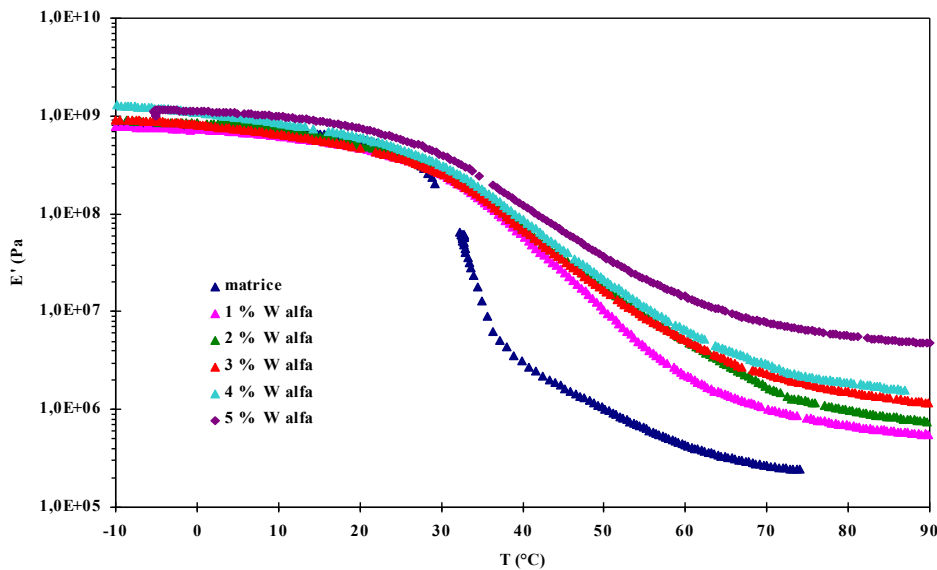
La figure 36 représente une illustration schématique de notre hypothèse concernant l'arrangement des whiskers autour des particules de polymères en fonctions du taux de MPS



**Figure III. 36 :** Illustration schématique de l'arrangement des whiskers autour des particules de polymères en fonction du taux de MPS

## 2. Etude comparative entre les propriétés thermomécaniques des films nanocomposites à base de whiskers d'alfa et du palmier dattier

La figure III. 37 montre l'évolution des modules de conservation,  $E'$ , et de la tangente de l'angle de perte,  $\text{tg } \delta$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, pour des taux de whiskers d'alfa de 0 à 5% et en présence de 1 % MPS.



**Figure III. 37:** Evolution du module  $E'$  en fonction de la température pour des nanocomposites à bases d'acrylique et à différents taux de nanocristaux de celluloses d'alfa : 0, 1, 2, 3, 4 et 5% en masse. Taux de MPS égale à 1%.

Le comportement de la matrice non chargée est typique d'un polymère amorphe. Pour une température inférieure à la température de transition vitreuse, la matrice est à l'état vitreux et le module de conservation  $E'$  diminue légèrement avec la température mais reste globalement relativement constant avec une valeur de l'ordre de 1 GPa. Une diminution marquée de plus de 3 décades est observée autour de 30 °C, correspondant à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau. Cette transition s'accompagne par un maximum au niveau du thermogramme  $E''$  qui se situe vers 30 °C. Cette valeur est en accord avec les mesures obtenues en DSC.

L'examen des différentes courbes de la figure III. 37 montre que les modules des matériaux nanocomposites ne subissent pas une évolution significative dans le domaine vitreux et ils

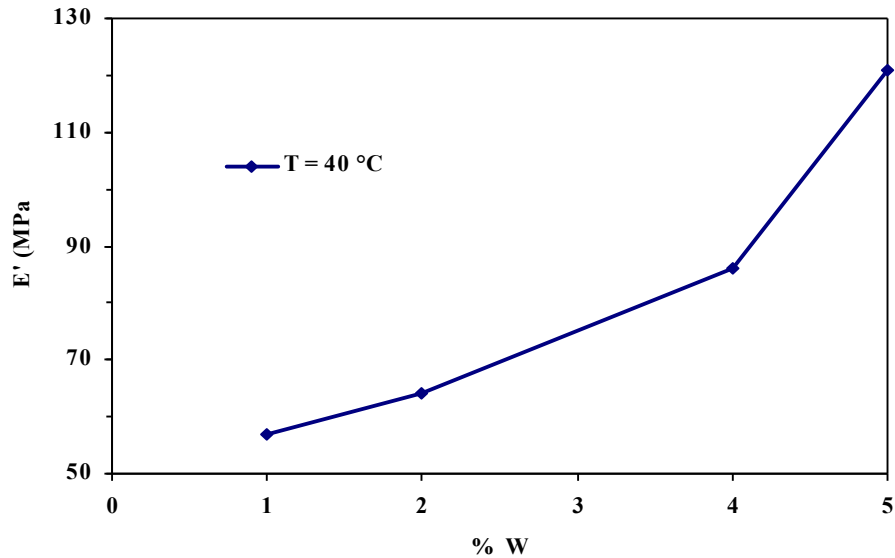
sont équivalent à la matrice de polymère pure qui se situe vers 1 GPa. Par contre, Au niveau du plateau caoutchoutique, on note un accroissement significatif directement lié au taux des nanowiskers. En effet, les modules de relaxation à une température de 50°C des films nanocomposites contenant 1, 2, 4 et 5 % en masse sont de l'ordre de 10, 19, 25 et 40 MPa, respectivement. En outre, nous notons que le plateau caoutchoutique est maintenu sur une large plage de température en présence des whiskers, même à une faible teneur. Ceci signifie que l'introduction des nanorenforts permet d'empêcher le phénomène de fluage par plastification.

L'amélioration significative de l'effet de renforcement, pour un taux de whiskers supérieur à 1% en masse, est une conséquence de la valeur du facteur de forme de whiskers d'Alfa qui est

relativement élevée (environ 20). La relation  $P_t = \frac{0.7}{L/d}$  [23] permet de calculer le seuil de

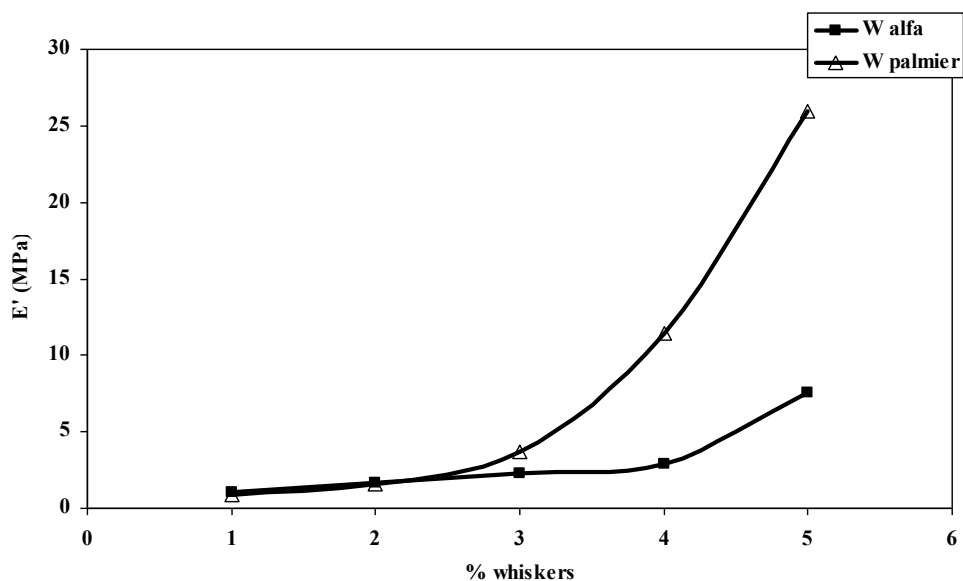
percolation, qui est égale dans notre cas 3.5% en volume. Au de là de cette concentration critique, un phénomène de percolation mécanique des nanowiskers de cellulose qui forment un réseau rigide et continu de nanoparticules cellulosiques liées par liaison hydrogène peut avoir lieu [24]. La formation de ce réseau continu peut être affectée par la taille des particules de polymère. En effet, les particules agissent comme des domaines impénétrables aux nanocristaux lors de la formation du film en raison de leur viscosité élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la taille des particules et / ou le facteur de forme de whiskers conduit à l'accroissement du volume non occupé par ces nanocristaux. Par conséquent, on assiste à une diminution du seuil de percolation [25].

En plus de leur effet de renforcement, les whiskers agissent comme source d'enchevêtrements physiques qui maintiennent les chaînes macromoléculaires et empêchent leurs glissements. En effet, les modules de relaxation à une température de 40°C des films nanocomposites contenant 1, 2, 4 et 5% massiques de whiskers de cellulose sont de l'ordre de 57, 64, 86 et 122 MPa, respectivement. L'examen de ces valeurs montre que E' augmente rapidement pour un pourcentage supérieur à 3%. Cet effet pourrait être dû à un phénomène de percolation qui forme un réseau tridimensionnel de nanofibres interconnectés. La Figure III. 38 présente l'évolution du module de conservation caoutchoutique à T = 40 °C (E' 40°C) du matériau nanocomposite en fonction du taux de whiskers de cellulose d'alfa.



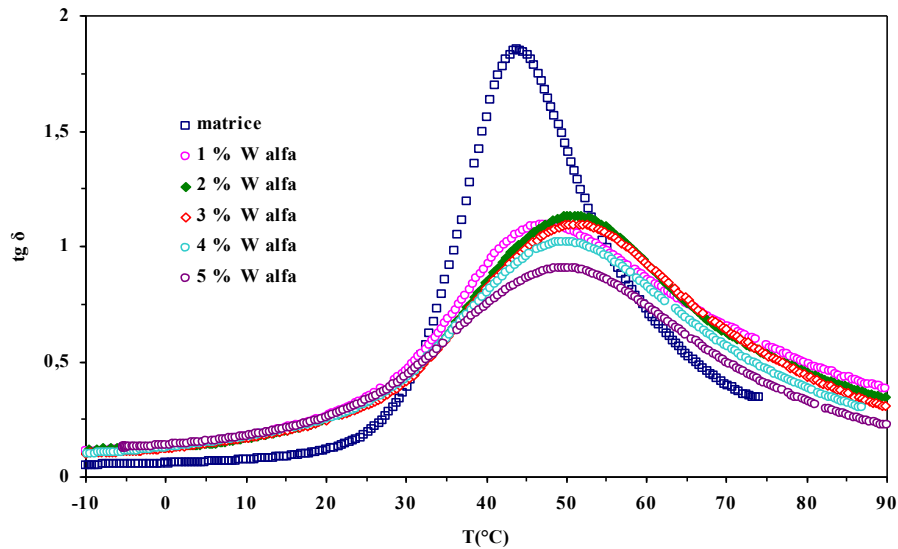
**Figure III. 38:** Module de conservation caoutchoutique à  $T = 40\text{ °C}$  ( $E'_{40\text{°C}}$ ) des matériaux nanocomposites copolymère / nanocristaux de cellulose issus de alfa en fonction de la fraction massique de nanocristaux

Dans un deuxième temps, on a étudié l'effet du type des whiskers sur les propriétés viscoélastiques du nanomatériau. La figure III. 39 présente l'évolution du module de conservation caoutchoutique à  $T = 70\text{ °C}$  ( $E'_{70\text{°C}}$ ) des matériaux nanocomposites à base des whiskers de cellulose issus d'Alfa et du palmier dattier. En comparaison avec les nanocomposite à base des whiskers d'Alfa, le renforcement mécanique, à des températures supérieures à  $T_g$ , est plus important pour les nanocomposites à base des whiskers du palmier dattier. Cette différence peut être interprétée par la différence du facteur de forme des deux nanorenforts. En effet, les facteurs de forme des whiskers d'Alfa et du palmier dattier sont respectivement 20 et 47 ce qui permet de déduire, respectivement, des seuils de percolation 3.5 % et 1.6 % en volume. Ainsi, l'augmentation du facteur de forme conduit à une diminution du seuil de percolation et donne lieu à des fortes interactions entre les nanofibres cellulosiques. En conséquence, un réseau plus rigide ayant des propriétés viscoélastiques sont plus importantes se forme.



**Figure III. 39:** Comparaison des modules de conservation caoutchoutique à  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $E'_{70\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ) des matériaux nanocomposites à base des whiskers d'Alfa et du palmier dattier, en fonction de la fraction massique des whiskers

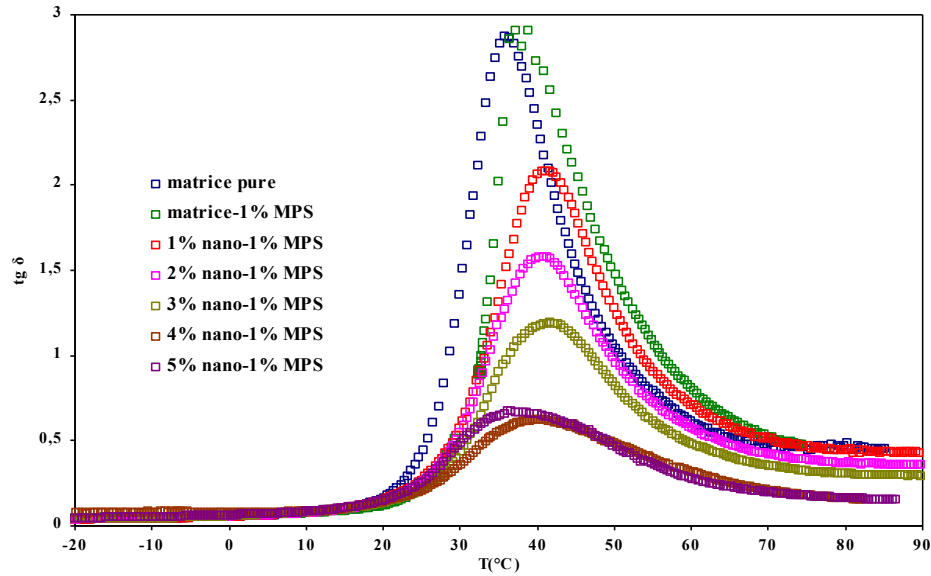
La figure III. 40 montre les tracés de la tangente de l'angle de perte,  $\text{tg } \delta$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, pour des taux de whiskers d'alfa de 0 à 5% et en présence de 1 % MPS.



**Figure III. 40:** Evolution du facteur de perte  $tg\delta$  en fonction de la température pour des nanocomposites à bases de polyméthacrylate de butyle et à différents taux de nanocristaux de cellulose d'Alfa: 0, 1, 2, 3, 4 et 5% en masse.

L'évolution de  $tg\delta$  se caractérise par un pic situé dans la gamme de température de la transition vitreuse, associée à la relaxation principale ( $\alpha$ ) des chaînes polymères. L'examen des courbes traduisant l'évolution de la tangente de l'angle de perte,  $tg\delta$ , en fonction du pourcentage de whiskers (figure III. 40) montre que tous les matériaux nanocomposites ainsi que la matrice pure présentent les mêmes températures de relaxation autour de 30 $^{\circ}C$ . On observe un élargissement et une réduction notable des intensités des pics ( $I_{\alpha}$ ) de  $tg\delta$  lors de l'addition de nanocristaux. Cette chute est liée, d'une part, à une diminution du nombre de chaîne mobiles pouvant participer à la relaxation et d'autre part à une diminution de l'amplitude de la chute de  $E'$  associée à  $T_g$ .

Des résultats similaires ont été observés en opérant avec des whiskers issus du palmier dattier (Figure III. 41). En effet, on note une diminution continue et un élargissement de l'intensité des pics ( $I_{\alpha}$ ) et de  $tg\delta$  lors de l'ajout des whiskers. Notons que, à taux de nanorenfort équivalent à 5% en masse, l'amplitude du pic de relaxation  $\alpha$  est plus faible pour les nanocomposites à base des whiskers du palmier dattier en comparaison avec ceux issus d'alfa. Cet effet résulte probablement du plus haut facteur de forme des whiskers du palmier dattier, qui vaut 47, par comparaison à ceux d'alfa qui vaut 20.



**Figure III. 41:** Evolution du facteur de perte  $tg\delta$  en fonction de la température pour des nanocomposites à bases d'acrylique et à différents taux de nanocristaux de cellulose issus du palmier dattier: 0, 1, 2, 3, 4 et 5% en masse. Taux de MPS est égal à 1%.

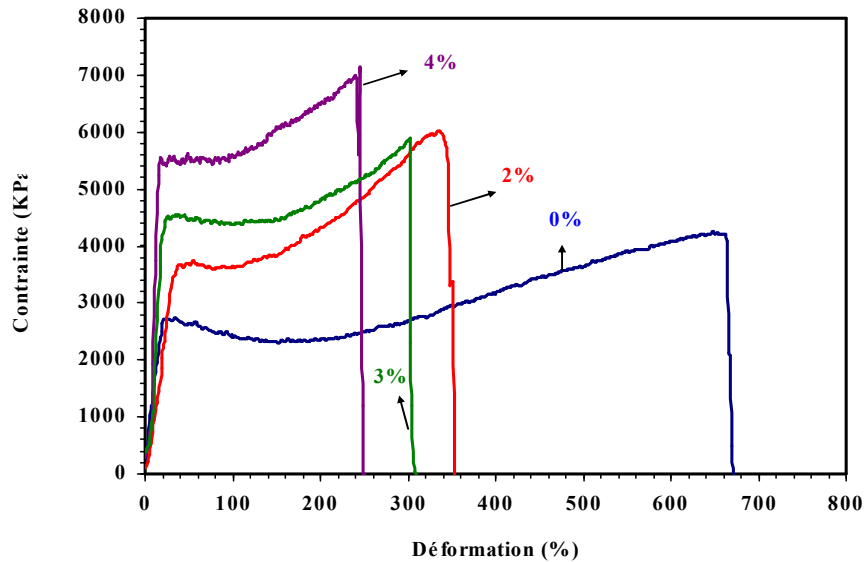
### III.2. Essai de traction

Les propriétés mécaniques en traction aux grandes déformations des matériaux nanocomposites à base de copolymère acrylique et de nanocristaux de cellulose extrait de l'alfa ont été étudiées à température constante et maintenue à 20°C. Les courbes représentant la contrainte en fonction de déformation sont présentées sur la Figure III. 42.

Les caractéristiques mécaniques déterminées à partir de ces expériences sont reportées dans le Tableau III.7. L'évolution de la déformation et de la contrainte à la rupture ainsi que le module d'Young en fonction du taux de charge est représentée sur la figure III. 43. On remarque que les valeurs de la déformation à rupture diminuent alors que celles associées à la contrainte à la rupture et au module de traction augmentent lorsque le pourcentage de nanocristaux de cellulose augmente. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les whiskers de cellulose. En effet, la matrice pure présente un comportement élastique avec une déformation à la rupture importante qui peut atteindre environ 700%. L'addition de nanocristaux conduit à une diminution significative de l'allongement à la rupture. En conséquence, une réduction du domaine plastique du matériau composite est observée. D'après la figure III. 42, on peut constater que l'allongement maximal



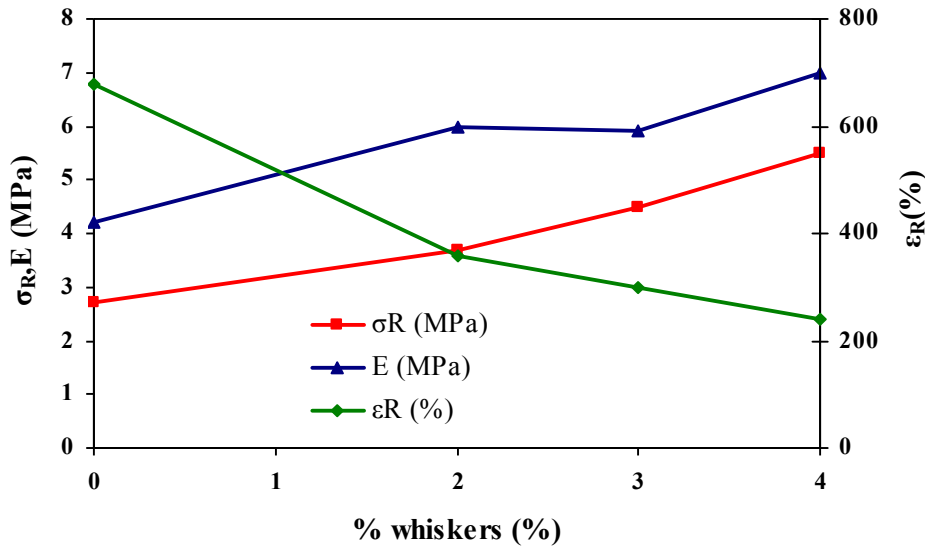
à la rupture chute vers 200% pour un taux de whiskers de 4% en masse. La contrainte à la rupture du matériau augmente également avec le taux de nanorenfort, ce qui est en accord avec l'effet de renforcement important apporté par les nanowiskers de cellulose. Ce résultat est en accord avec des travaux déjà publiés [26, 27].



**Figure III. 42:** Courbes typiques d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (comportement en traction à  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers.

**Tableau III. 7:** Propriétés mécaniques des films de nanocomposites obtenues grâce aux essais de traction : contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ), déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ) et module d'Young ( $E$ ) : effet de taux de whiskers.

Quantité de whiskers (wt%)	$\epsilon_R$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$E$ (MPa)
0	$680 \pm 10$	$2.7 \pm 0.1$	$4.2 \pm 0.2$
2	$360 \pm 10$	$3.7 \pm 0.2$	$6 \pm 0.3$
3	$300 \pm 10$	$4.5 \pm 0.25$	$5.9 \pm 0.3$
4	$240 \pm 10$	$5.5 \pm 0.3$	$7 \pm 0.35$



**Figure III. 43:** Evolution de la déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ), la contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ) et du module d'Young ( $E'$ ) en fonction du taux de whiskers

## E. Analyse par RMN des films de nanocomposites

Les progrès considérables acquis dans le domaine de la RMN du solide ont permis à cette technique spectroscopique de s'affirmer dans le domaine de l'analyse des solides, en permettant en particulier de disposer d'informations structurales qui ne peuvent être fournies par aucune autre technique.

Dans le cadre d'une étude portant sur la compréhension des interactions whiskers – silane – copolymère et surtout afin de répondre à notre hypothèse concernant l'accrochage du silane sur les whiskers de cellulose, des expériences en RMN du solide et liquide ont été effectuées. En effet, selon le type d'interactions entre le copolymère et nanocharges on peut obtenir :

- du polymère chimiquement lié, ou chimie-sorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- du polymère physique-sorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce copolymère reste soluble et par conséquent extractible.

La technique la plus simple permettant de mettre en évidence si le polymère lié ou non est la technique d'extraction. Elle consiste à extraire un film de nanocomposite, de composition 4 %

whiskers et 3 % MPS, sous reflux pendant 24 heures avec le THF afin d'éliminer tout le polymère soluble (extractible). Après ce traitement, on obtient deux fractions :

- une première fraction désignée par « partie gel » est le précipité obtenu qui sera récupéré par centrifugation. On le sèche sous vide jusqu'à élimination totale du solvant.
- Une deuxième partie désigné par « partie sol » qui correspond à la partie du polymère soluble, qui sera récupérée après élimination de la partie gel et évaporation totale du solvant. ..

Ainsi, il est intéressant pour chacun de ces trois échantillons (film de nanocomposite, partie gel et sol) de faire, d'une part, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  afin de contrôler la présence de MPS ainsi que l'état des atomes de silicium (T0, T1, ...), et d'autre part vérifier la présence de cellulose par la RMN  $^{13}\text{C}$ . Pour se faire, on caractérisera le film de nanocomposite et la partie gel par la RMN solide. Dans ce cas, les échantillons ont été broyés pour un meilleur conditionnement des rotors. Cependant, on travaillera en RMN liquide concernant la partie sol.

Dans ce qui suit, nous traitons, tout d'abord, le cas du film de copolymère seul en présence de 1 et de 3% MPS. Ensuite, on prendra le cas d'un matériau nanocomposite contenant 3 % de whiskers et 3 % MPS.

## **I. Analyse par RMN de la matrice seule**

### ***I.1. Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS du film de copolymère et de la partie gel***

Les compositions chimiques des deux films de copolymère contenant 1% et 3% MPS (avant extraction) ainsi que leurs parties gel ont été évaluées par RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. L'examen des spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  des deux échantillons (Figure III. 44 et Figure III. 45) révèle qu'ils sont très similaires et montrent bien les signaux du polystyrène et du polyéthylhexyle acrylate. Les pics obtenus à 11- 14, 23 – 30, 45 – 50, 68 et 175 ppm correspondent respectivement aux groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{C=O}$  de l'unité d'éthylhexyle acrylate. Les pics relatifs au styrène apparaissent vers 45 – 50, 128 et 145 ppm, correspondant respectivement aux groupements  $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_{2-6}$ .

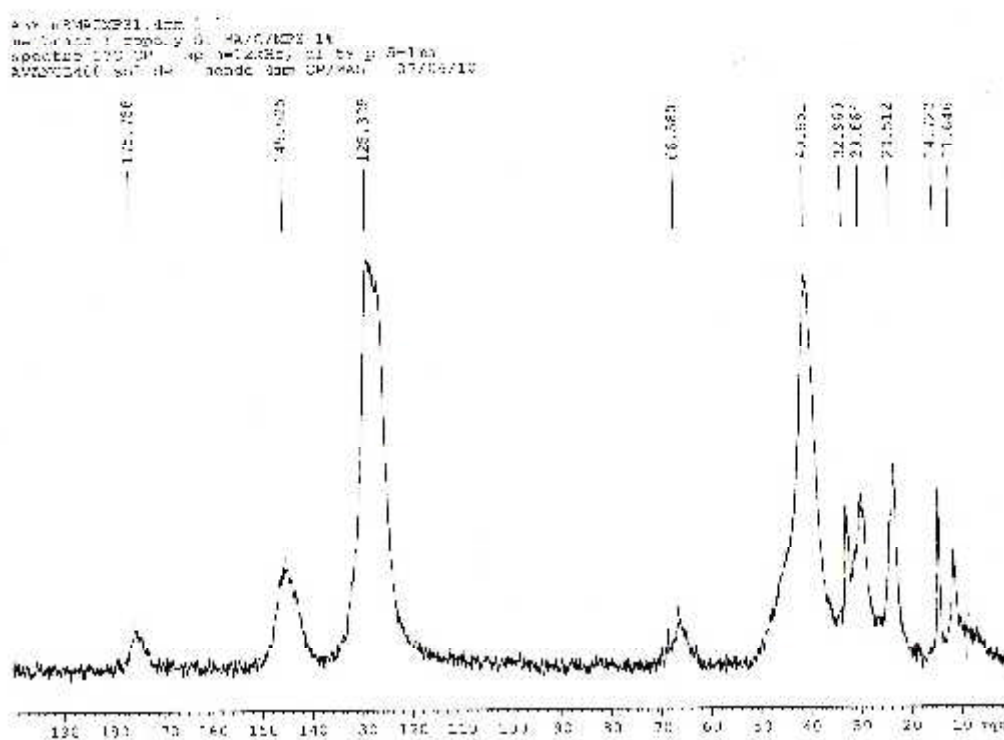


Figure III. 44: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS du film de copolymère (1 et 3 % MPS)

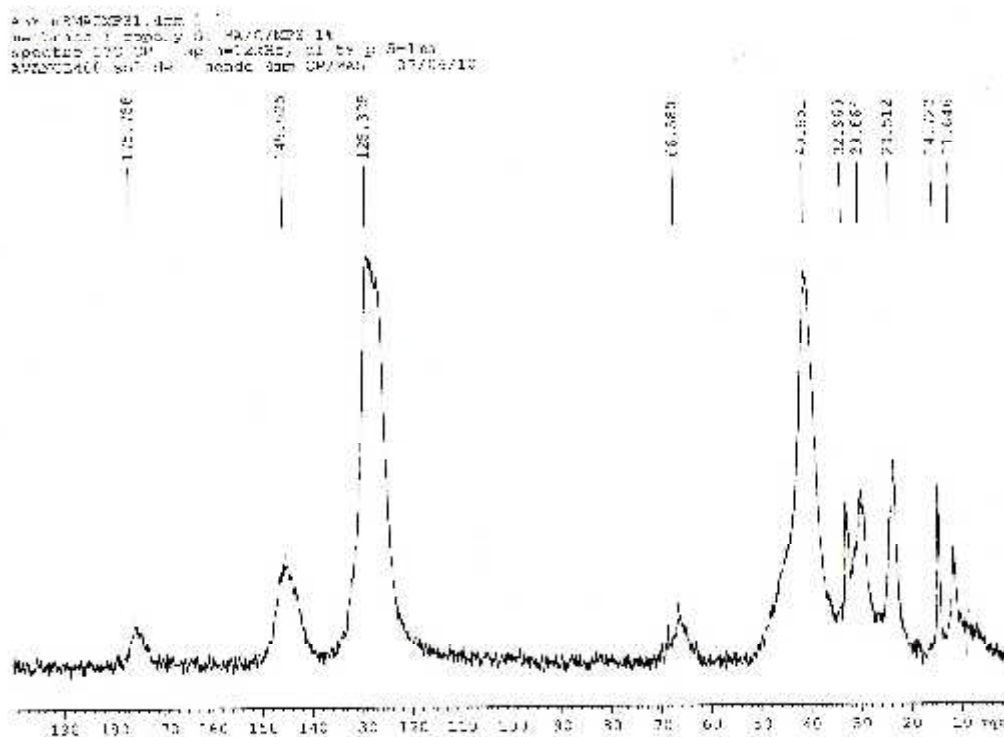


Figure III. 45: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de la partie gel film de copolymère (1 et 3 % MPS)

Les tableaux III. 8 et III. 9 résument les différentes valeurs des intégrales obtenues pour chaque pic et testés durant dix durées de contact T<sub>cp</sub> différents. L'aire du signal de résonance des carbones des groupements relatifs aux unités styrène et éthylhexyle acrylate permet de déterminer les fractions massiques des monomères constituant le copolymère. En examinant ces intégrales, on trouve un rapport de 1 éthylhexyle acrylate pour 3 styrènes dans la partie gel ainsi que dans le film de la matrice. Ce résultat est en accord avec la procédure expérimentale adoptée et confirme la distribution statique du styrène et de 2-éthylhexyle acrylate dans la chaîne macromoléculaire.

**Tableau III. 8 :** Valeurs des intégral pour les différents pics obtenus dans le spectre RMN <sup>13</sup>C CP/MAS du film de copolymère contenant 1 et 3 % MPS (différents valeurs de T<sub>cp</sub>)

ppm	175	145	128	87	45-40	30	23	14	11	
T <sub>cp</sub>	C=O, EHMA	C1 Sty	C2-6 Sty	CH <sub>2</sub> EHMA	CH-CH <sub>2</sub> Sty EHMA	CH <sub>2</sub> EHMA	CH <sub>2</sub> EHMA	CH <sub>3</sub> EHMA	CH <sub>3</sub> EHMA	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3%
0,5	6,663	31,066	231,954	20,265	210,784	67,907	48,324	10,101	12,066	1
1,0	13,458	50,131	220,376	17,262	200,608	70,121	47,423	13,607	15,060	2
<b>1,5</b>	<b>15,371</b>	<b>53,039</b>	<b>203,102</b>	<b>16,069</b>	<b>181,451</b>	<b>65,058</b>	<b>45,515</b>	<b>15,847</b>	<b>16,909</b>	3
2,0	17,158	52,252	180,523	14,835	157,131	60,031	42,537	17,097	16,696	4
2,5	15,902	49,533	160,488	12,161	138,528	53,115	38,400	17,371	16,379	5
3,0	14,272	42,998	140,437	8,801	117,058	50,376	30,614	17,367	15,071	6
3,5	13,411	38,137	123,327	8,498	101,600	45,421	31,730	17,065	14,542	7
5,0	9,646	23,388	84,671	5,601	65,789	37,821	21,570	15,425	10,166	8
8,0	4,752	10,137	38,516	2,930	30,864	26,505	10,612	9,390	3,971	9
10,0	3,020	6,002	22,880	0,773	10,850	21,934	8,005	7,329	3,840	10

échantillon à 1% MPS										
1,5ms	1,571	7,076	34,527	2,124	28,874	10,959	6,637	7,926	2,228	1%

quantitativité pour p15=1,5ms										
1,5ms	90%	100%	88%	79%	86%	93%	94%	91%	100%	

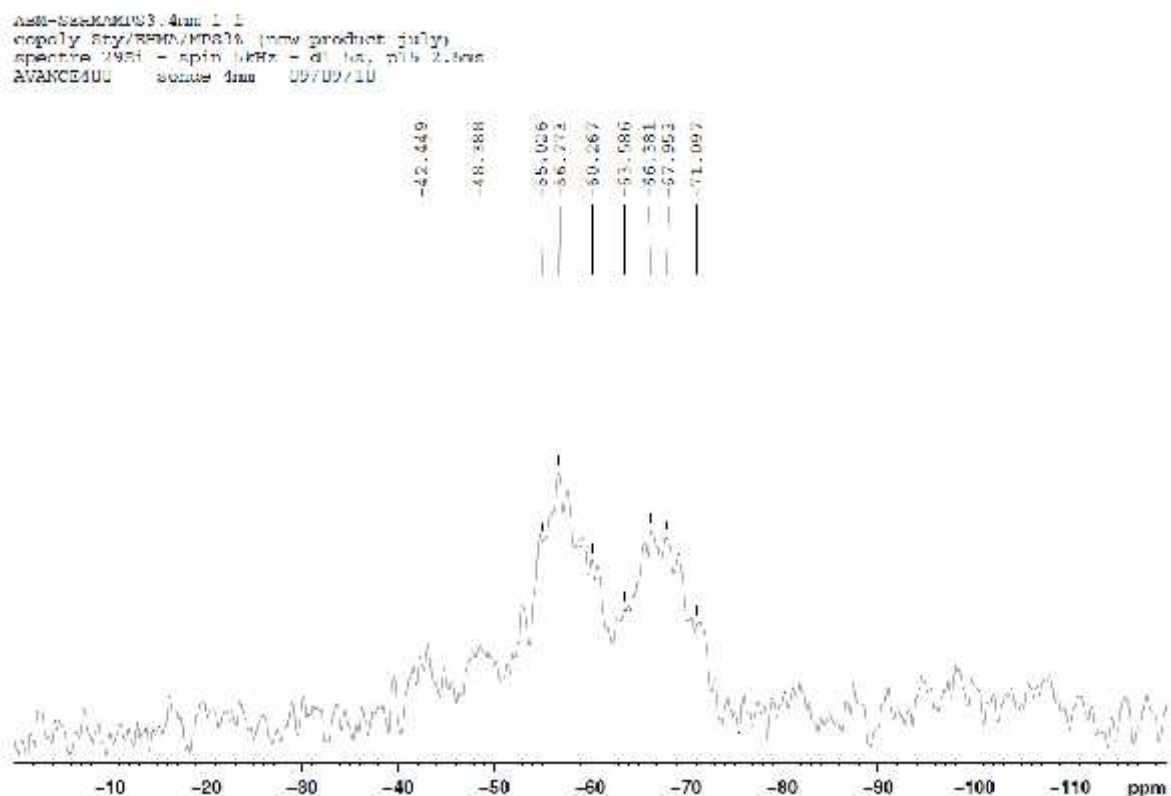
Nbre du C	1EHMA	1 Sty	5 Sty	1 EHMA	2 Sty 3 EHMA	2 EHMA	2 EHMA	1 EHMA	1 EHMA	
1,5ms	1,607	7,076	39,432	2,679	33,542	11,810	7,047	2,114	2,228	1%
17,158	53,039	231,954	20,265	210,784	70,121	48,324	17,371	16,909	3%	

**Tableau III. 9 :** Valeurs des intégral pour les différents pics obtenus dans le spectre RMN  $^{13}C$  CP/MAS de la partie gel contenant 1 et 3 % MPS (différents valeurs de  $T_{cp}$ )

ppm	175	145	128	67	45-40	30	23	14	11	
$T_{CP}$	C=O EHMA	C1 Sty	C2-6 Sty	CH2 EHMA	CH-CH2 Sty EHMA	CH2 EHMA	CH2 EHMA	CH3 EHMA	CH3 EHMA	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1%
0,5	1,075	5,612	36,637	2,871	32,787	6,791	5,918	1,342	1,824	1
1,0	1,725	7,526	35,041	2,437	30,401	6,232	6,071	1,769	2,200	2
1,5	2,127	8,293	35,327	2,154	29,165	6,303	6,168	2,127	2,427	3
2,0	2,462	8,952	34,918	2,036	28,608	6,088	6,172	2,558	2,885	4
2,5	2,626	9,332	34,910	1,821	28,007	5,813	6,171	2,738	2,913	5
3,0	2,678	9,358	35,171	1,769	28,040	5,777	6,011	2,814	3,008	6
3,5	2,742	9,244	35,181	1,808	27,534	5,767	6,049	3,095	3,128	7
5,0	2,910	9,000	35,118	1,728	27,401	5,571	5,935	3,491	3,274	8
8,0	2,905	7,410	32,401	1,485	24,190	5,082	4,985	3,707	3,074	9
10,0	1,919	5,845	24,770	0,767	18,192	3,950	3,410	3,120	2,571	10
échantillon à 3% MPS										
1,5ms	2,194	8,017	35,581	2,627	31,225	6,434	6,528	2,088	2,341	3%
quantitatvité pour p15=1,5ms										
1,5ms	73%	89%	96%	75%	90%	93%	100%	61%	74%	
Nbre de C	1EHMA	1 Sty	5 Sty	1 EHMA	2 Sty 3 EHMA	2 EHMA	2 EHMA	1EHMA	1EHMA	
	2,910	9,358	36,637	2,871	32,787	6,791	6,172	3,491	3,274	1%
	3,000	9,046	36,900	3,503	34,746	6,932	6,533	3,426	3,159	3%

## I.2. Suivi par RMN $^{29}Si$ CP/MAS de la partie gel

Le spectre RMN du  $^{29}Si$  CP/MAS de la partie gel extraite d'un film de copolymère contenant 3% MPS en masse est présenté sur la figure III. 46.



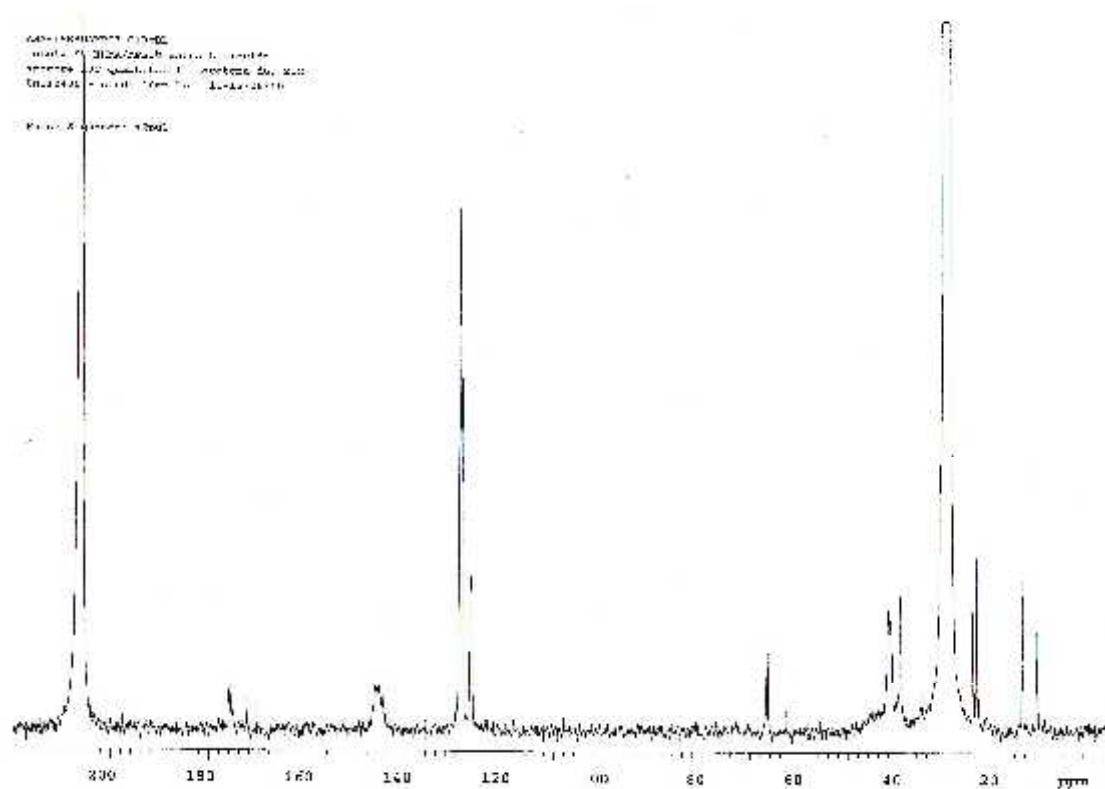
**Figure III. 46:** Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS de la partie gel (3% MPS)

Le spectre de la partie gel fait apparaître les quatre pics T0, T1, T2 et T3 du Si qui apparaissent vers  $-43$ ,  $-48$ ,  $-60$  et  $-70$  ppm respectivement. L'examen de ces quatre pics révèle que les T0 et les T1, qui présentent les extrémités de chaînes, sont très minoritaires alors que les T2 et les T3 sont très majoritaires. Par conséquent, on peut conclure que le MPS est essentiellement sous forme des chaînes linéaires  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , accompagnées des unités tridimensionnelles.

### ***1.3. suivi par RMN $^{13}\text{C}$ liquide de la partie sol***

Le spectre RMN de la fraction sol a été enregistré dans l'acétone deutéré (acétone- $\text{d}_6$ ). La figure III. 47 représente le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  obtenu pour la fraction soluble contenant 1 % MPS. L'examen du spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon montre bien les signaux du polystyrène et du polyéthylhexyle acrylate. Les pics obtenus à 11- 14, 23 – 30, 45 – 50, 68 et 175 ppm correspondent respectivement aux groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{C}=\text{O}$  de l'unité d'éthylhexyle acrylate. Les pics relatifs au styrène apparaissent vers 45 – 50, 128 et 145 ppm et correspondent respectivement aux groupements  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_{2-6}$ .

Le tableau III. 10 résume les différentes valeurs des intégrales obtenues pour chaque pic. En examinant ces intégrales, on trouve un rapport d'environ 1 motif éthylhexyle acrylate pour 3 unités styrènes.



**Figure III. 47:** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de la partie sol (1% MPS)

**Tableau III. 10 :** Valeurs des intégral pour les différents pics obtenus dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de la partie sol (1% MPS)

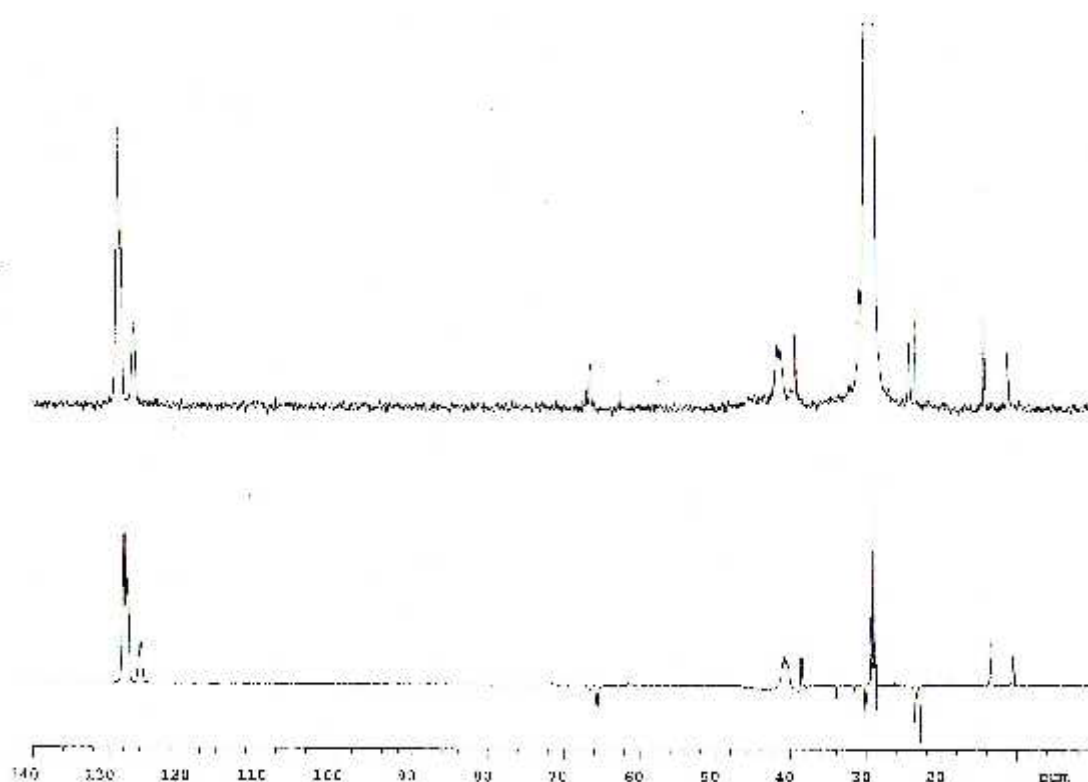
ppm	175	145	128	68	45-40	30 - 11
intégrale	1.1	3	14.5	0.79	10.4	5.7

Cependant, les déplacements chimiques des pics relatifs au MPS ainsi que ceux correspondant à l'éthylhexyle acrylate sont très proches, ce qui rend difficile de détecter la présence de silane avec le spectre carbone. Pour ce faire, nous avons effectué un carbone DEPT 135. Il permet de différencier les carbones en fonction de leurs natures : les carbones quaternaires



n'apparaissent pas sur le spectre, les carbones CH et CH<sub>3</sub> ont des signaux positifs tandis que les carbones CH<sub>2</sub> ont des signaux négatifs.

Le spectre DEPT 135 de MPS se distingue de celui de l'éthylhexyle acrylate par la présence des pics négatifs, entre 7 et 14 ppm, relatifs aux CH<sub>2</sub> du groupe propyle. Ainsi, l'absence des signaux négatifs entre 7 et 14 ppm sur le spectre DEPT 135, d'un film de copolymère contenant 3% MPS, montre bien que la partie sol ne contient pas de MPS (Figure III. 48).



**Figure III. 48:** *Superposition de spectre RMN <sup>13</sup>C et de spectre DEPT 135 de la partie sol (3% MPS)*

#### ***1.4. Conclusion :***

En conclusion, si on résume les résultats obtenus en RMN du <sup>13</sup>C et du <sup>29</sup>Si on trouve qu'en silicium le gel contient le silane essentiellement sous forme des chaînes linéaires -O-Si-O-Si-O-, accompagnées des unités tridimensionnelles. Par contre, en carbone on montre que les fractions sol et gel contiennent un copolymère statistique de poly (styrène-co-éthylhexyle acrylate) dont la composition est de 65 % de styrène et de 35 % de 2-éthylhexyleacrylate. Ce résultat est en accord avec le protocole expérimental suivi lors de la préparation puisqu'on a

utilisé un mélange de monomères styrène / éthylhexyle acrylate de 66 / 34 %. Puisque la partie sol ne contient que du copolymère styrène - acrylique, en recourant au spectre carbone DEPT 135 de cette fraction, on peut donc en conclure que le MPS n'est bien présent que dans la partie gel.

## II. Analyse par RMN du film de nanocomposite

### II.1. Caractérisation de la partie sol par RMN liquide

#### 1. Suivi par RMN $^{29}\text{Si}$

La présence de MPS dans la partie sol a été contrôlée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  liquide. Pour cela, l'échantillon a été auparavant dissous dans l'acétone deutéré. Le spectre obtenu est présenté sur la figure III. 49. L'examen du spectre montre toujours un bruit de fond important et on ne détecte pas aucun signal associé à la présence éventuelle de l'atome du silicium. Par conséquent, on peut conclure l'absence des dérivés de silane dans la partie sol.

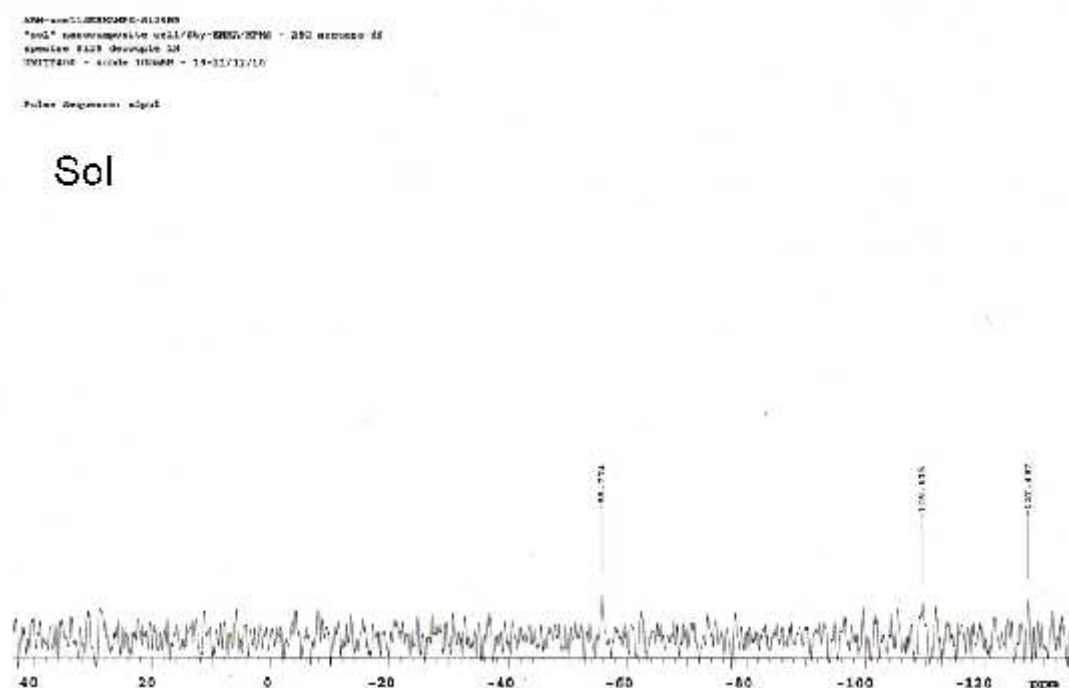


Figure III. 49: Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide de la partie sol

## 2. *Suivi par RMN <sup>13</sup>C*

La présence de cellulose dans la partie sol a été contrôlée par RMN du <sup>13</sup>C liquide. L'examen du spectre RMN du <sup>13</sup>C de l'échantillon (Figure III. 50) montre bien les signaux du polystyrène et du polyéthylhexyle acrylate et on ne détecte aucune trace de macromolécule cellulosique (absence de signal entre 105 et 70 ppm). Les pics obtenus à 11- 14, 23 – 30, 45 – 50, 68 et 175 ppm correspondent respectivement aux groupements CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> et C=O de l'unité d'éthylhexyle acrylate. Les pics relatifs au styrène apparaissent vers 45 – 50, 128 et 145 ppm, correspondant respectivement aux groupements CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> et C<sub>2-6</sub>.

Le tableau III. 11 résume les différentes valeurs des intégrales obtenues pour chaque pic. En examinant ces intégrales, on trouve un rapport d'environ 1 motif d'éthylhexyle acrylate pour 3 unités de styrène. Ce résultat est en accord avec le protocole expérimental suivi lors de la préparation puisqu'on a utilisé un mélange de monomères styrène / éthylhexylacrylate de 66 / 34 %.

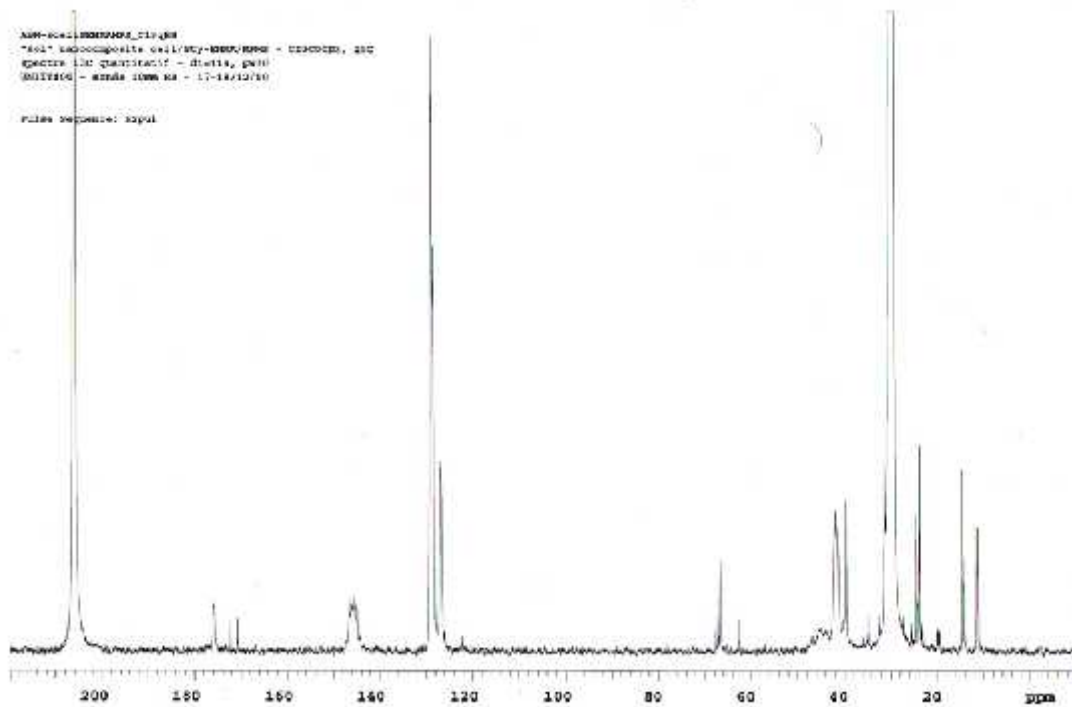


Figure III. 50: Spectre RMN <sup>13</sup>C liquide de la partie sol

**Tableau III. 11** : Valeurs des intégral pour les différents pics obtenus dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de la partie sol

ppm	175	145	128	68	45-40	30	23	20	14	11
intégrale	1	2.62	13.49	1.08	7.63	3.18	2.39	0.15	1.04	0.91

Cependant, il est difficile de détecter la présence de MPS avec le spectre carbone puisque les pics du MPS ont des déplacements chimiques très proches de ceux de l'éthylhexyle acrylate. Dans ce cas, il sera intéressant d'effectuer un carbone DEPT 135 qui permet d'inverser les signaux selon la nature du carbone (pas de carbone quaternaire,  $\text{CH}_2 < 0$ ,  $\text{CH} > 0$  et  $\text{CH}_3 > 0$ ) afin de distinguer entre les pics d'éthylhexyle acrylate et du MPS. En effet, en présence de MPS, on attendrait d'avoir sur le spectre DEPT 135 des pics négatifs pour les  $\text{CH}_2$  du groupe propyle, notamment en ce qui concerne le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du silicium qui est le seul pic qui se distingue de ceux de l'éthylhexyle acrylate. Le déplacement chimique de celui-ci peut être compris entre 7 et 14 ppm. Cependant, le spectre DEPT 135 de notre échantillon analysé (Figure III. 51) montre clairement qu'entre 0 et 22 ppm il n'y a que des  $\text{CH}_3$ . Par conséquent, on peut conclure que la partie sol ne contient pas de MPS.

En conclusion, Les informations obtenues jusqu'à présent des spectres RMN liquide ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$ ) montre bien que la partie sol correspond seulement au copolymère (styrène-éthylhexyle acrylate) sans cellulose et sans MPS.



## II.2. Caractérisation du film de nanocomposite et de la partie gel par RMN CP/MAS

### 1. Suivi par RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS

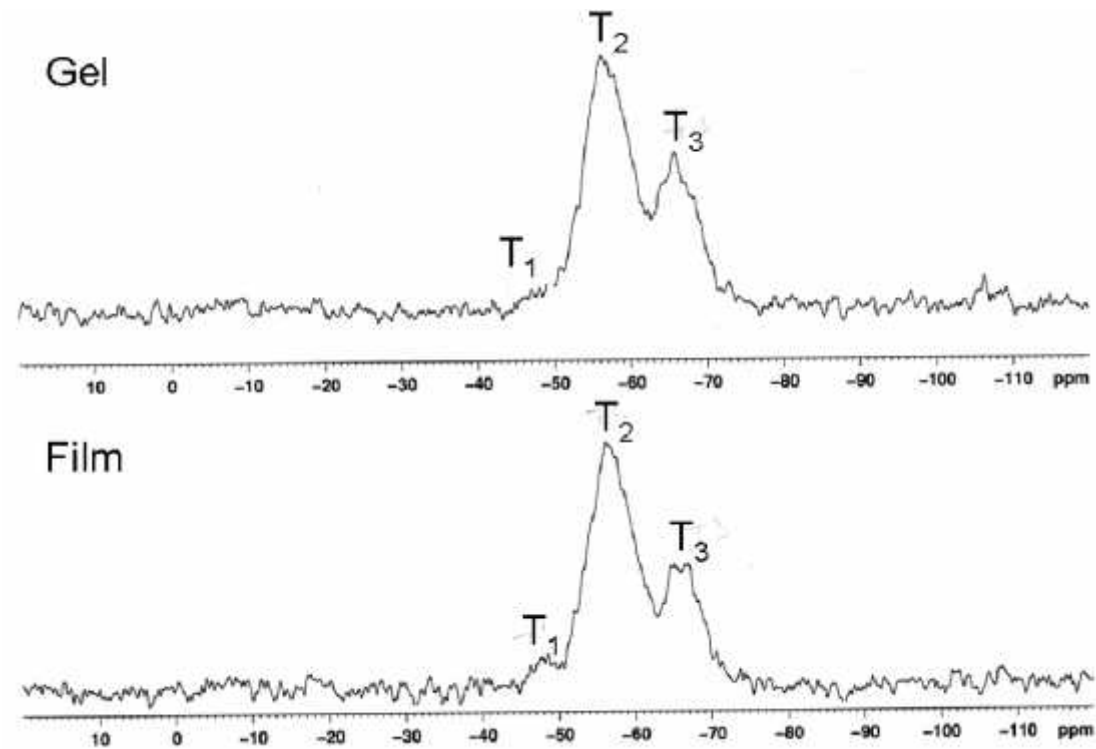
Grâce à la valeur de spin de  $\frac{1}{2}$  du noyau  $^{29}\text{Si}$ , le silicium peut être analysé par RMN de la même manière que le  $^1\text{H}$  ou le  $^{13}\text{C}$ , en donnant des pics dont les déplacements chimiques sont très sensibles à l'environnement chimique du silicium.

Les études menées sur les gels ont montré que les spectres RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  font apparaître trois familles de pics distincts notés T1, T2 et T3 apparaissant vers -48, -60 et -70 ppm, respectivement (Tableau III. 12). Ces pics traduisent divers états de condensation de la liaison Si-O.

**Tableau III. 12:** Différents pics en RMN  $^{29}\text{Si}$  associés aux environnements du silicium

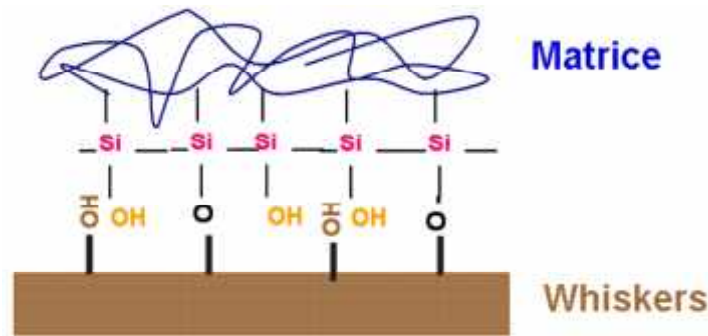
Symbole	Structure	Déplacement (ppm)
T <sub>0</sub>	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \end{array}$	- 43
T <sub>1</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}' \\   \\ \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{Si} \quad \text{OR} \\   \\ \text{OR} \end{array}$	- 48
T <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{Si} \\   \\ \text{OR} \end{array}$	-60
T <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \end{array}$	- 70
R : OCH <sub>3</sub> , OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , H.		

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  CP / MAS du film de nanocomposite contenant 4 % whiskers et 3 % MPS en masse ainsi que sa partie gel sont présentés sur la Figure III. 52.



**Figure III. 52:** Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS du film de nanocomposite et de la partie gel

Le spectre du film de nanocomposite fait apparaître les trois pics T1, T2 et T3 du Si. L'examen de ces trois pics révèle que les T1, qui présentent les extrémités de chaînes, sont très minoritaires alors que les T2 sont très majoritaires. Par conséquent, on peut conclure que le MPS est essentiellement sous forme des chaînes linéaires  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , accompagnées de quelques unités tridimensionnelles. Ainsi, les possibilités d'accrochage du MPS sur la cellulose sont favorisées. La figure III. 53 est une présentation schématique de la structure adoptée par le MPS au sein du film de nanocomposite.



**Figure III. 53:** Représentation schématique de la structure adoptée par le MPS au sein du film de nanocomposite

L'allure du spectre RMN du solide  $^{29}\text{Si}$  de la partie gel du film nanocomposite est très similaire à celle du film entier, à savoir une majorité d'unités T2 accompagnées d'unités T3. En effet, les extrémités de chaînes T1 sont plus difficilement détectables et la proportion de T3 a augmenté un peu. Cette modification observée est probablement due au traitement à chaud pour la préparation des deux fractions.

Les résultats de cette étude confirment donc que le MPS est localisé uniquement dans la partie gel. Ce qui renforce l'hypothèse de l'accumulation préférentielle du MPS autour des particules de polymère.

## 2. Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS

La présence de cellulose dans le film nanocomposite ainsi que dans la partie gel a été contrôlée par RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. Les spectres obtenus du film et de la fraction gel sont, respectivement, présentés sur les figures III. 54 et III. 55. L'examen de ces deux spectres révèle qu'ils sont très similaires et montre bien les signaux du copolymère styrène / éthylhexyleacrylate, ainsi que les pics correspondant à la cellulose (présence de signal entre 105 et 70 ppm). Les pics obtenus à 11- 14, 23 – 30, 45 – 50, 68 et 175 ppm correspondent respectivement aux groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{C=O}$  de l'unité éthylhexyle acrylate. Les pics relatifs au styrène apparaissent vers 45 – 50, 128 et 145 ppm, correspondant respectivement aux groupements  $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_{2-6}$ . Les autres pics relatifs à la résonance des six carbones de la cellulose sont :  $\text{C}_1$  (104 – 107 ppm),  $\text{C}_4$  (82 – 89 ppm),  $\text{C}_2 / \text{C}_3 / \text{C}_5$  (70 – 77 ppm) et  $\text{C}_6$  (62 – 67 ppm). Cependant, La présence du silane est très difficile à détecter dans le spectre de carbone puisque les pics du MPS sont similaires à ceux de l'éthylhexyle acrylate.



Le tableau III. 13 résume les différentes valeurs des intégrales obtenues pour chaque pic et testés durant trois durées de contact  $T_{cp}$  différents (1, 2 et 4 ms). En examinant ces intégrales, on déduit la composition des deux composés :

- Pour le film : on trouve un rapport de 1 groupement éthylhexyle acrylate pour 3 unités styrènes et 0.2 motif cellulose,
- Pour le gel : on trouve un rapport éthylhexyle acrylate/styrènes/cellulose de 1/3/0.25.

Ce résultat est en accord avec le protocole expérimental suivi lors de la préparation puisqu'on a utilisé un mélange de monomères styrène/éthylhexylacrylate de 66/34 et contenant 4% whiskers.

En comparant la composition du film original et de la partie gel, on constate que cette dernière est un peu plus concentrée en cellulose. Ceci est expliqué par le fait que la partie sol, extraite du film, comprenait essentiellement le copolymère styrène – acrylique, à priori sans cellulose d'après les spectres RMN du  $^{13}C$  et ni du MPS d'après l'étude RMN du  $^{29}Si$ . En conclusion, il apparaît clair que d'une part les nanowhiskers de cellulose sont localisés dans la partie gel qui provient à son tour de la présence du MPS. La présence de la cellulose dans la partie gel uniquement, signifie que les nanowhiskers de cellulose sont liés à l'agent de couplage MPS, vraisemblablement autour des particules de polymère.

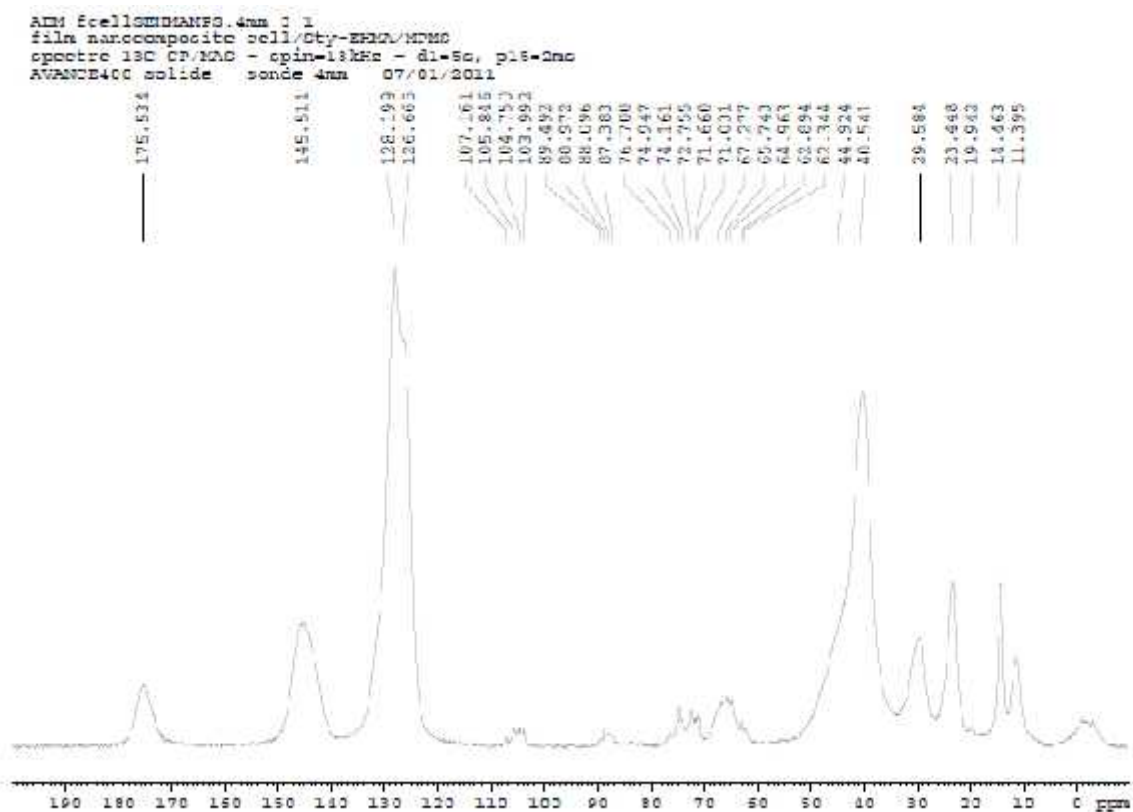


Figure III. 54: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS du film de nanocomposite

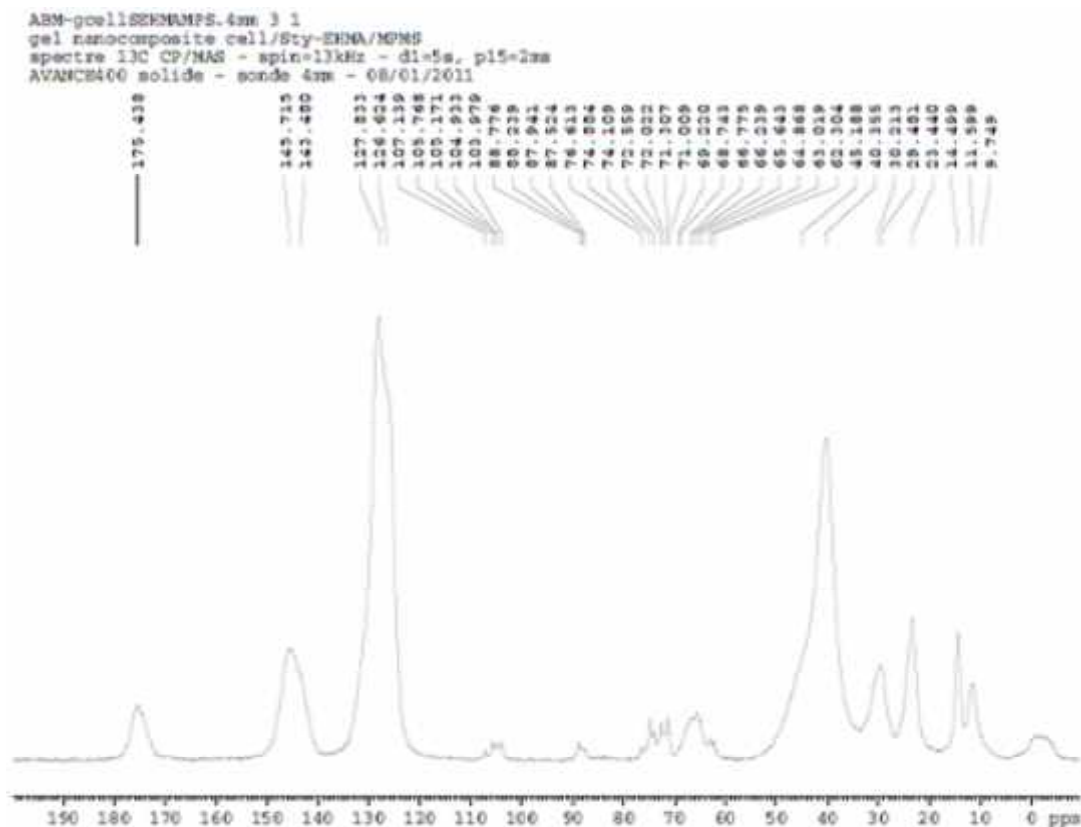


Figure III. 55: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de la partie gel

Tableau III. 13 : Valeurs des intégral pour les différents pics obtenus dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS du film nanocomposite et de la partie gel ( $T_{cp} = 1, 2$  et  $4$  ms)

Ppm	175	145	128	107-104	89-82	77-70	68	67-62	45-40	30	23	20	14	11
groupement	C=O EHA	C1 Sty	C2-6 Sty	C1 cell	C4 cell	C2, C3, C5 cell	CH2 EHA	C6 cell	CH CH2 Sty EHA	CH2 EHA	CH2 EHA	CH3 MPS	CH3 EHA	CH3 EHA
Tcp (ms)	<i>gel nanocomposite - spin = 13kHz</i>													
1	1	3,039	13,969	0,286	0,254	0,796	1,065	0,313	12,102	2,534	2,518		0,948	1,048
2	1	2,898	10,943	0,228	0,181	0,667	0,791	0,222	9,147	1,821	1,881		0,958	0,962
4	1	2,515	9,566	0,286	0,285	0,725	0,707	0,221	7,626	1,496	1,578		1,019	0,957
	<i>film nanocomposite - spin = 13kHz</i>													
2	1	2,888	10,329	0,195	0,178	0,580	0,780	0,186	8,777	1,845	1,698	0,187	1,003	0,960

### ***II.3. Conclusion***

En conclusion, si on résume les résultats obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  on trouve qu'en silicium le film donne un signal quasi équivalent à celui du gel avec une légère augmentation de la quantité de MPS pour le gel. Par contre, En carbone la partie gel présente une concentration en cellulose un peu plus importante que le film. Puisque la partie sol ne contient que du copolymère styrène - acrylique, en l'absence de signal silicium, on peut donc en conclure que le MPS est bien accroché sur les whiskers de cellulose.

## **Conclusion :**

Des dispersions stables de nanocomposites à base de copolymères acryliques et de nanofibres de cellulose ont pu être obtenues par un procédé de polymérisation en miniémulsion. Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation de ces dispersions de nanocomposites.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des dispersions de nanocomposites. L'analyse des tailles de particules par la technique de diffusion de la lumière a montré que la distribution des tailles des particules de polymère est assez étroite et se situe entre 100 à 400 nm, selon le taux de nanofibres. Il a été montré que la présence des nanowiskers s'accompagne d'un accroissement de la taille des particules.

L'addition d'un agent de couplage de type silane fonctionnalisé a permis d'empêcher le phénomène d'agrégation des particules de polymère tout en favorisant la réticulation postérieure du film. L'analyse par microscope électronique à transmission (TEM) a montré qu'en absence d'agent de couplage de type silane les nanofibres de cellulose s'agrègent autour des particules entraînant ainsi la formation de coagulat. L'ajout d'une proportion contrôlée de silane permet d'empêcher ce phénomène et de favoriser l'accrochage des nanofibres autour des particules, réduisant ainsi les risques d'agglomération des particules.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés la caractérisation des films nanocomposites renforcés par des whiskers de cellulose. Les propriétés thermomécaniques de ces matériaux ont été étudiées par analyse mécanique, analyse mécanique dynamique (DMA) et par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Les thermogrammes DSC révèlent que la température de transition vitreuse,  $T_g$ , ne semble pas varier par l'incorporation des whiskers de cellulose, elle se situe entre 26 à 30°C. De même, la variation de la capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) n'est pas affectée de manière significative par la présence des nanocharges. Par conséquent, les interactions entre la matrice polymérique et les whiskers de cellulose ne sont pas suffisamment importantes pour affecter la mobilité des chaînes macromoléculaires.

L'analyse par DMA a montré que l'incorporation des nanofibres s'accompagne par un effet de renforcement notable dans le domaine caoutchoutique. Ainsi, le module augmente d'une façon importante quand le taux de nanofibre dépasse 1%. Cet effet bien connu est attribué à

un phénomène de percolation entre les nanofibres de cellulose. En revanche, dans le domaine vitreux, le module ne subit pas une évolution significative et se situe vers 1 GPa. L'effet de renforcement sur les propriétés mécaniques est d'autant plus important pour des taux de MPS inférieurs à 2%. Pour expliquer l'effet de la teneur en silane sur l'évolution de la rigidité du matériau nanocomposite, on a proposé que pour un taux de MPS égale à 1 %, le silane est principalement localisé sur la surface des particules du polymère, ce qui n'empêche pas la formation d'un réseau percolant. Par contre, au dessus de 3 % MPS, il semble que le silane est, à la fois, localisé sur la surface des particules de polymère et absorbé sur la surface des nanofibres de cellulose. Cette fraction de silane absorbée peut minimiser les interactions entre les nanofibres adjacents et par conséquent empêche la formation d'un réseau percolant.

Le recours à la technique spectroscopique RMN nous a permis, d'une part, de confirmer la distribution statique du styrène et de 2-éthylhexyle acrylate dans la chaîne macromoléculaire ; et d'autre part de comprendre les différents types d'interactions whiskers – silane – matrice. De plus, cette étude nous a confirmée notre hypothèse concernant l'accrochage du MPS sur les whiskers de cellulose. En effet, nous avons montré, par analyses RMN du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$  liquide, que la partie sol contient seulement le copolymère sans MPS et sans cellulose. Par contre, les analyses RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS et du  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS du film de nanocomposite et de sa fraction gel montrent la présence du copolymère, des whiskers et du MPS.

Les propriétés mécaniques en traction des films de nanocomposites montrent que la déformation à la rupture diminue alors que les valeurs de la contrainte à la rupture et celles du module de traction augmentent avec l'augmentation du pourcentage de nanocristaux de cellulose.

## References

- [1] : Landfester K., *Annual Review of Materials Research*, (2006), 36, 231-279.
- [2]: Sudol E.D., El-Aasser M.S., in: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Eds: John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1997), 699-722.
- [3]: Ye L., Mosbach K., *Anal. Commun.*, (1999), 36, 35.
- [4]: Landfester K., Bechthold N., Tiarks F., Antonietti M., *Macromolecules*, (1999), 32, 5222-5228.
- [5]: Landfester K., *Macromol. Rapid. Commun.*, (2001), 22, 896-936.
- [6]: Binks, B. P., *Emulsions - Recent advances in understanding*. In *Modern aspect of emulsion science*, Binks, B. P., Ed. *The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, (1998); 1-55.
- [7]: Cabane, C., *La stabilité colloïdale des latex*. In *Les latex synthétiques*, Daniel, J.-C.; Pichot, C., Eds. *Lavoisier*: (2006);17-46.
- [8]: Kabalnov, A. *Journal of Dispersion Science and Technology* (2001), 22, (1), 1-12.
- [9]: Antonietti, M.; Landfester, K. *Prog. Polym. Sci.* (2002), 27, (4), 689-757.
- [10]: Rao VL, Babu GN. 'Copolymerization of styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate with c-methacryloxypropyl trimethoxy silane'. *Eur Polym J*, (1989), 25, 605.
- [11]: Moustafa AB, Hakim AA, Mohamed GA. *J. Appl. Polym. Sci.* (1997), 63, 239.
- [12]: Yeum J, Sun Q, Deng Y. *Macromol. Mater. Eng.* (2005), 290, 78.
- [13]: S.U. Pickering, *J. Chem. Soc. Commun.* (1907), 91, 2001.
- [14]: Abdelmouleh M., Boufi S., ben Salah A., Belgacem M. N., Gandin A.: Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose, *Langmuir*, (2002), 18 (8), 3203–3208
- [15]: Marie-Christine B. Salon, Guillaume Gerbaud, M. Abdelmouleh, Cécile Bruzzese, Sami Boufi, Mohamed N. Belgacem Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR,; *Magnetic Resonance in Chemistry* (2007), 45, 6, 473–483.
- [16]: S.W. Zhang, S.X. Zhou, Y.M. Weng, and L.M. Wu, *Langmuir.*, (2006), 22, 4674.
- [17] : I. Marcu, E.S. Daniels, V.L. Dimonie, C. Hagiopol, J.E. Roberts, and M.S. El-Aasser, *Macromolecules*. (2003), 36, 328.
- [18] : Bendahou A., Habibi Y., Kaddami H., *J. Biobased Mat. Bioenergy*, (2009), 3(1), 81-90.
- [19] : Favier V., Chanzy H., Cavaille J.Y., *Macromolecules*, (1995), 28(18), 6365-6367.
- [20] : Angles M.N., Dufresne A., *Macromolecules*, (2000), 33(22), 8344-8353
- [21]: N. Ueda and M. Taya, *J. Appl. Phys.*, (1986), 60, 459.
- [22] : Dufresne A., *Compos. Interfaces*, (2000), 7(1), 53-67.
- [23] : Helbert W, Cavaille J-Y, Dufresne A. *Polym. Compos.* (1996), 17, 604-611.
- [24] : Bendahou A., Habibi Y., Kaddami H., *J. Biobased Mat. Bioenergy*, (2009), 3(1), 81-90
- [25] : Azizi Samir MAS, Alloin F, Sanchez J-Y, Dufresne A. *Polymer* (2004), 45, 4033-4041
- [26] : A. Bendahou, H. Kaddami, A. Dufresne, Y. Habibi and M. Raihane., "Matériaux nanocomposites a base des whiskers de cellulose issues du palmier dattier." *Roumanian Journal of Chemistry*, (2009), 54(7), 571–575
- [27]: Abdelkader Bendahou, Hamid Kaddami and Alain Dufresne. "Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposite". *European Polymer Journal* (2010), 46 (4), 609-620.

**Chapitre IV : Etude du comportement rhéologique des films nanocomposites**



Introduction .....	170
A. Comportement rhéologique de la matrice de référence.....	172
I. En absence de MPS .....	172
II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques de la matrice de référence .....	174
B. Comportement rhéologique des films de nanocomposites en régime linéaire .....	179
I. Evolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux des whiskers.....	180
II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques des films de nanocomposites .....	184
III. Effet du taux de MPS sur le seuil de percolation .....	192
C. Effet du taux de MPS sur l'étendu du comportement linéaire .....	196
Conclusion.....	201
Références .....	203

## Introduction

Bien que les études sur les propriétés physiques et mécaniques des nanocomposites à base de whiskers de cellulose aient fait l'objet d'un intérêt croissant sur le plan industriel et académique durant ces dernières années [1–4], on ne trouve, d'après notre connaissance, aucune étude portée sur le comportement rhéologique à l'état fondu de ces nanocomposites.

L'étude des propriétés rhéologiques des nanocomposites, notamment leur comportement viscoélastique a non seulement une importance pratique, liée à leur mise en œuvre, mais a aussi un intérêt scientifique, car elle peut être utilisée comme une sonde de la microstructure des nanocomposites investigués et elle permet d'évaluer l'état de dispersion des nanorenforts à l'état fondu. En effet, leurs réponses viscoélastiques linéaires et non linéaires vont dépendre fortement de nombreux paramètres, comme la nature des nanocharges (taille, forme), leur fraction volumique, leur distribution au sein de la matrice ainsi que des interactions particules – particules et whiskers – polymère. Ces paramètres provoquent non seulement une augmentation de la viscosité, mais également des phénomènes particuliers comme, par exemple, l'existence d'un seuil d'écoulement, un comportement thixotrope, rhéofluidifiant. Il est bien connu que l'inclusion de particules solide dans une matrice polymère souple permet de modifier les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres par la proximité d'une surface solide. Mais l'énorme aire interfaciale nanocristaux - matrice permet de modifier les propriétés de la matrice dans une fraction significative du volume totale. On ne disperse plus des inclusions très rigides et denses dans une matrice plus molle pour faire un mélange relativement rigide et relativement léger, mais on se sert plutôt de l'interface inclusion-matrice pour modifier les propriétés de la matrice et la rendre plus rigide, sans modifier sa densité. En d'autres termes, on a remplacé une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales. En particulier, les propriétés rhéologiques à l'état fondu devront également subir une évolution considérable.

Dans le chapitre précédent, nous avons réussi à préparer des dispersions stables de nanocomposites à matrice copolymère acrylique et à base des whiskers de cellulose par polymérisation en miniémulsion. On a montré que l'efficacité de renforcement avec les whiskers dépend de la quantité de MPS. En effet, cet agent de couplage facilite l'accrochage des nanofibres sur les particules de polymères.

Dans le présent, nous comptons comprendre la relation entre le comportement rhéologique et la microstructure des nanocomposites en fonction de l'état de dispersion des whiskers de cellulose, leur degré d'interaction avec les chaînes de polymères et la distribution du silane dans les particules de polymère.

Dans le présent travail, les comportements rhéologiques, à l'état fondu, des nanocomposites préparés par polymérisation en miniémulsion ont été étudiés en termes de module de conservation  $G'$ , module de perte  $G''$  et de viscosité complexe  $\eta^*$  en utilisant un rhéomètre opérant en mode dynamique. Des films de nanocomposites contenant des quantités croissantes de whiskers de cellulose ont été préparés par coulage dans moule en téflon et évaporation de l'eau des dispersions de nanocomposites synthétisées par polymérisation in situ, en présence de trois différents niveaux de MPS comme agent de couplage, à savoir, 0%, 1% et 3 % en masse.

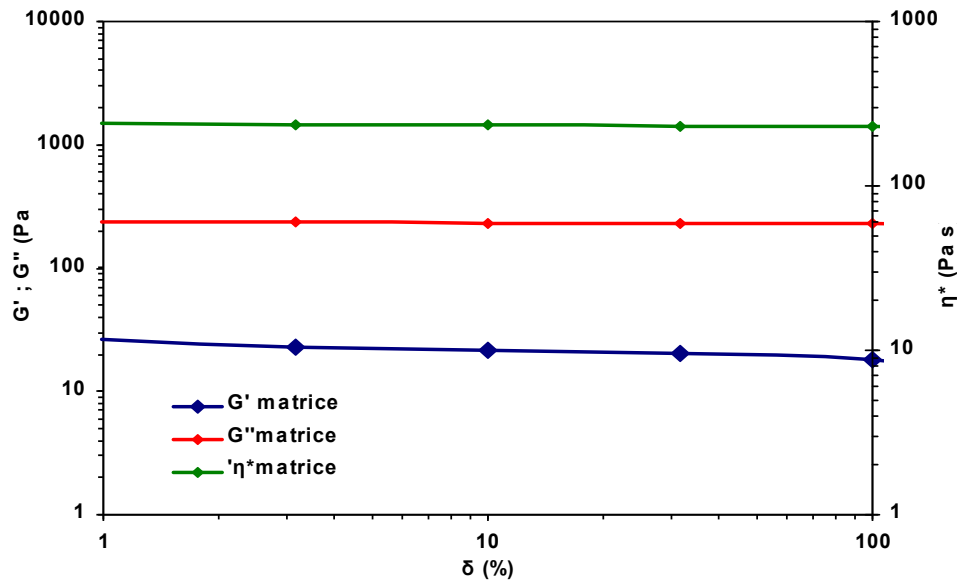
Tous les tests de caractérisation rhéologiques des films de nanocomposites ont été effectués en domaine linéaire. On parle de viscoélasticité linéaire lorsque la déformation totale d'un matériau peut être décomposée comme la somme des termes élastiques et visqueux indépendants. Les études ont été menées à l'état fondu à une température de 180°C.

La détermination du domaine linéaire s'effectue par l'observation de l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  sous l'effet d'une déformation croissante. Une diminution de ces grandeurs indique la limite de la déformation acceptable. En effet, le concept de la viscoélasticité linéaire sous entend que l'état de système observé n'évolue pas quelque soit la déformation appliquée.

## A. Comportement rhéologique de la matrice de référence

### I. En absence de MPS

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude du comportement rhéologique à l'état fondu, de la matrice seule, à faibles contraintes pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire. Pour ce faire, nous avons étudié l'évolution du module élastique  $G'$ , module de perte  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la déformation, à une fréquence de 0.1 rad/s, pour la matrice seule (Figure IV.1). L'examen de ces trois courbes montre que ces trois grandeurs sont indépendantes de la déformation et par conséquent le comportement de la matrice seule est viscoélastique linéaire sur toute la gamme testée.

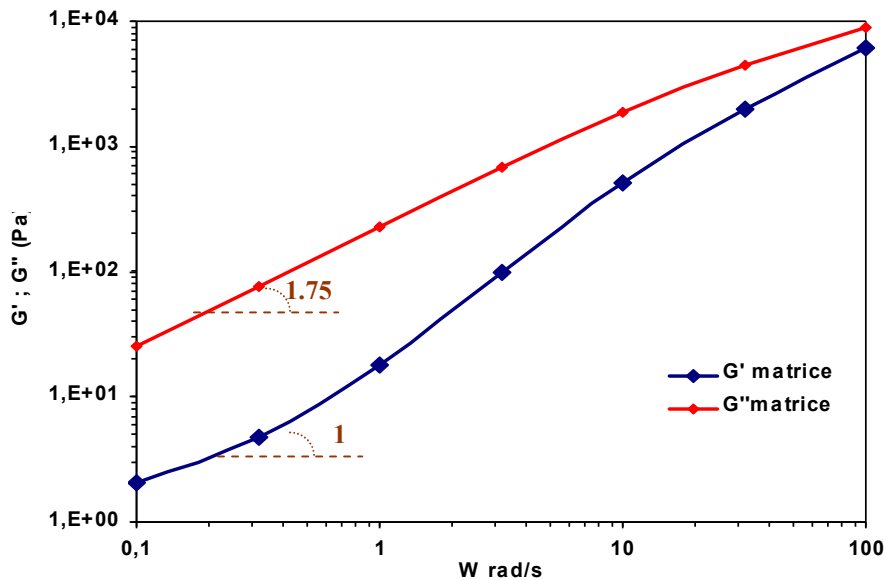


*Figure IV. 1 : Evolution du module élastique  $G'$ , du module de perte  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  de la matrice de référence en fonction du taux de déformation ( $T = 180^\circ\text{C}$ )*

Le comportement rhéologique de la matrice en fonction de la fréquence a été réalisé pour des fréquences allant de 0.1 à 100 rad/s. Pour se placer dans le domaine linéaire, la valeur de déformation appliquée est maintenue à 3 %, quelle que soit la fréquence, et ce pour tous les échantillons étudiés.

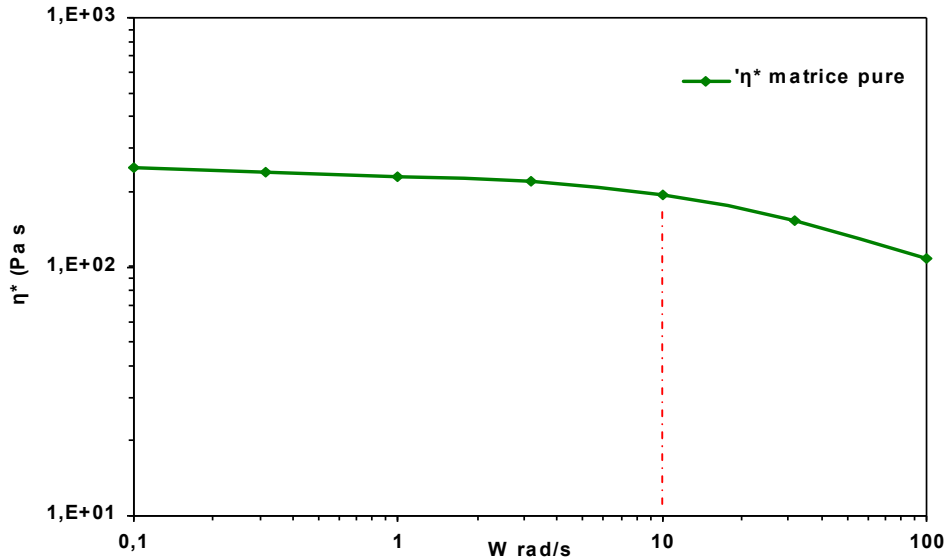
Les figures IV.2 et IV.3 présentent respectivement les résultats de l'évolution des modules ( $G'$ ,  $G''$ ) ainsi que de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour la matrice seule.

Comme le montre la figure IV.2, le comportement de la matrice seule, en absence de MPS, est dominée par le caractère liquide puisque le module de perte  $G''$  reste toujours supérieur au module de conservation  $G'$  sur toute la gamme de fréquences testées : à basse fréquence les modules  $G'$  et  $G''$  présentent une pente de 1.75 et 1 respectivement. Ces exposants de relaxation sont inférieurs aux valeurs attendues théoriquement ( $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega^1$ ) et elles peuvent être attribuées à des effets de polydispersité du degré de polymérisation de la matrice polymérique [5].



**Figure IV. 2:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  de la matrice seule en fonction de la fréquence ( $T = 180$  °C)

L'examen de la courbe traduisant l'évolution de la viscosité dynamique ( $\eta^*$ ) de la matrice seule en fonction de la fréquence montre clairement l'existence d'un plateau newtonien pour des fréquences inférieures à 10 rad/s suivi d'un comportement rhéofluidifiant à des fréquences plus élevées (Figure IV.3).



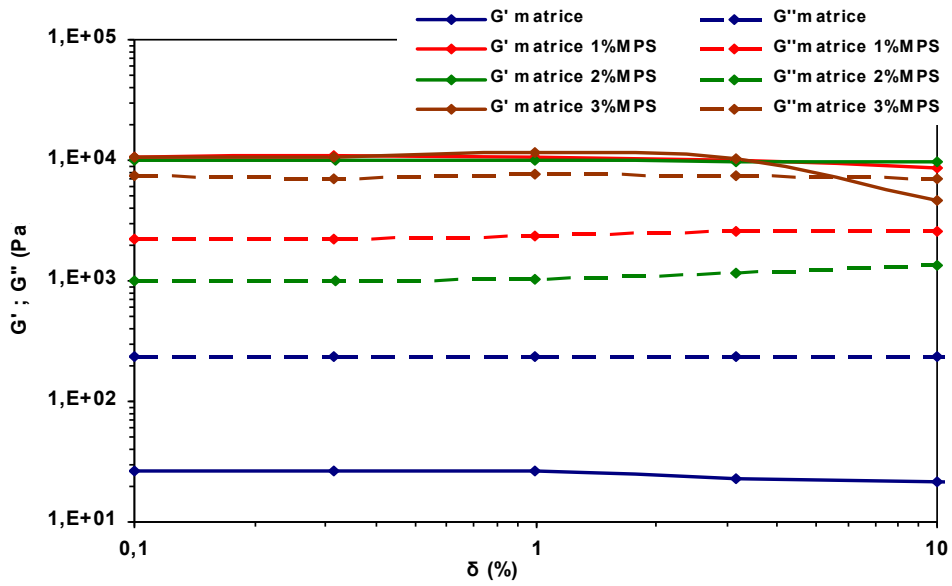
*Figure IV. 3: l'évolution de la viscosité dynamique ( $\eta^*$ ) de la matrice pure en fonction de la fréquence ( $T = 180$  °C)*

## II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques de la matrice de référence

Afin de mieux comprendre l'effet de la présence de l'agent de couplage sur la mobilité des chaînes macromoléculaires, nous avons étudié, dans un deuxième temps, le comportement rhéologique des films de copolymère styrène – acrylique contenant 0, 1, 2 et 3 % MPS en masse.

L'analyse du comportement viscoélastique linéaire nécessite une étude préalable pour déterminer le domaine linéaire dans lequel les propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\eta^*$ ) sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur critique de la déformation. La détermination du domaine linéaire de nos échantillons a été effectuée sur toutes les matrices contenant différents taux de MPS.

La Figure IV.4 présente l'évolution de  $G'$  et de  $G''$  en fonction du taux de déformation, à une fréquence de 0.1 rad/s, pour la matrice réalisée avec différents taux de MPS. L'examen de ces deux modules montre que l'utilisation d'un taux de déformation de l'ordre de 0.3 % permet de se placer dans le domaine linéaires.



**Figure IV. 4:** Evolution du module élastique  $G'$ , du module de perte  $G''$  de la matrice de référence en fonction du taux de déformation et en présence de 0, 1, 2, et 3 % MPS ( $T = 180^\circ C^\circ$ )

Nous présentons sur les Figure IV.5 et IV.6 respectivement l'évolution des 2 modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour des films de copolymères styrène – acrylique contenant 0, 1, 2 et 3 % MPS. Il est à signaler que le module visqueux  $G''$  évolue, en fonction de la fréquence, de façon similaire à l'évolution du module élastique  $G'$  (vis-à-vis de la teneur en silane).

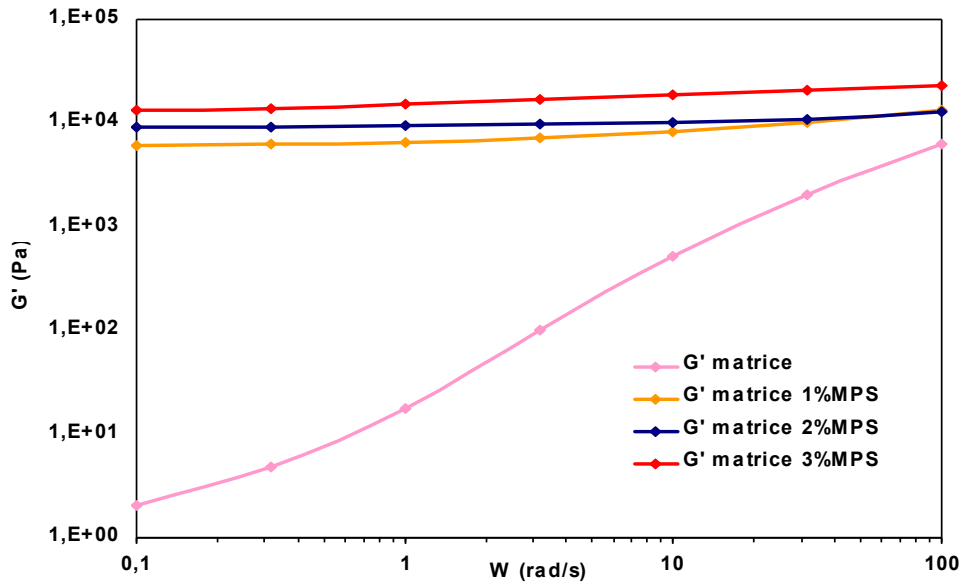


Figure IV. 5: Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique contenant différent taux de MPS.

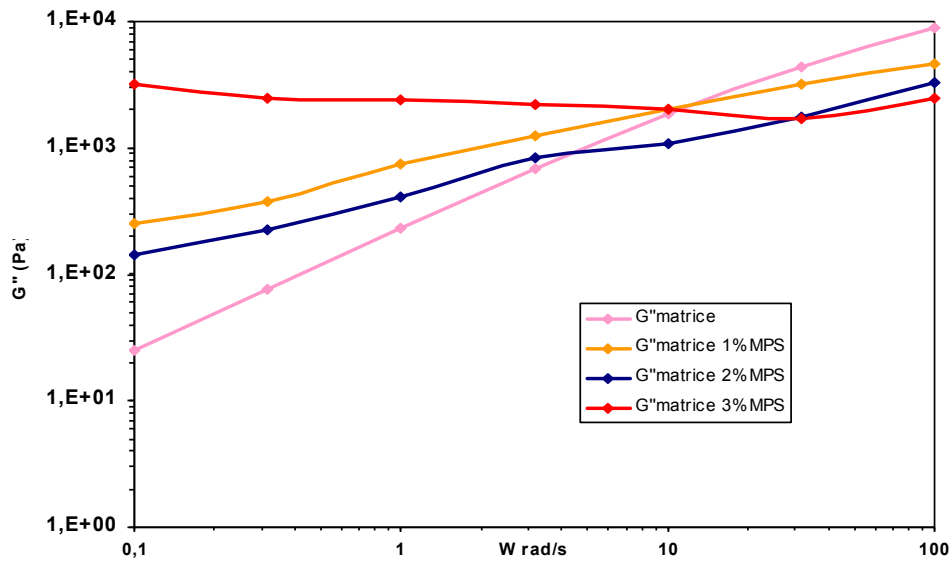
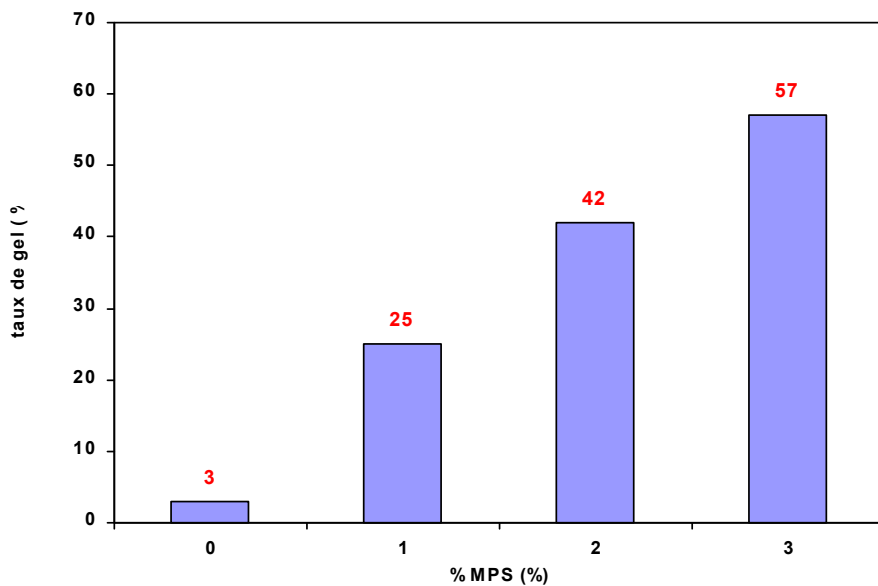


Figure IV. 6: Evolution du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique contenant différent taux de MPS.

L'exploitation des différentes courbes de modules montrent que l'ajout de MPS dans la matrice polymérique fait passer le comportement du système étudié d'un caractère fluide viscoélastique ( $G'' > G'$  quelque soit  $w$ ) en absence de MPS, vers un caractère solide



viscoélastique ( $G'' < G'$  quelque soit  $\omega$ ), et ceci même à faible taux de MPS (1% MPS). En effet, lorsque le silane est ajouté, nous observons, d'une part, une très forte croissance des modules dynamiques pour des faibles fréquences de sollicitation. Et d'autre part, la position du point de croisement entre  $G'$  et  $G''$  sont déplacés progressivement vers des fréquences plus élevées et par conséquent le temps de relaxation du système augmente fortement avec le pourcentage de MPS. Ce qui signifie que le degré de mobilité des chaînes est de plus en plus restreint par la présence de MPS. On note, également l'apparition d'un plateau au niveau des modules de cisaillement  $G'$  et  $G''$  sur toute la gamme des fréquences testées. Ce qui signifie que la présence du silane fait passer le polymère d'un caractère fluide à un caractère solide. De par la structure chimique du MPS et son accumulation autour des particules de polymère lors du processus de polymérisation, comme il a été démontré dans le chapitre II, les groupements silanols vont subir une condensation, donnant naissance à un réseau siloxane, une fois la totalité de l'eau a été évaporée. Ce réseau va induire une réticulation de la matrice, confirmée par l'accroissement du taux de gel du film avec la teneur d'agent de couplage dans la matrice seule (Figure IV.7).

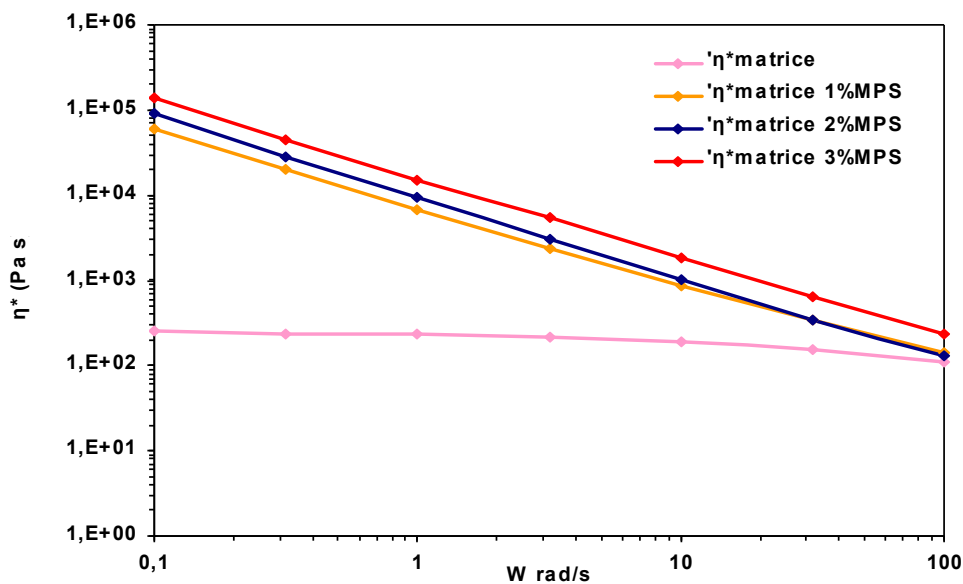


**Figure IV. 7:** Evolution du taux du gel de réticulation en fonction du pourcentage de MPS présent dans la matrice seule.

La figure IV.8 traduit l'évolution de la viscosité complexe, à une température de 180 °C, en fonction de la fréquence pour des films de copolymères contenant différent taux de MPS.

L'examen de ces courbes révèle que quelque soit le % MPS ajouté, la viscosité suit la même évolution en fonction de la fréquence. Une valeur, très élevée pour les faibles valeurs de fréquence, puis diminue linéairement avec une pente de -1. Ainsi, la matrice présente un comportement solide aux basses fréquences, par contre elle se comporte comme un fluide rhéofluidifiant à hautes fréquences. Ce comportement est expliqué par un couplage opérant entre les groupements alcoxysilane et les segments des chaînes macromoléculaires. En effet, ces groupements alcoxysilanes portent des groupes fonctionnels susceptibles de copolymériser avec les monomères acryliques où vinyliques ce qui va gêner par conséquent la mobilité des chaînes de polymères par l'intermédiaire de la formation des liaisons  $-Si-O-Si-$  entre les chaînes adjacentes [6 - 8]. Aux faibles fréquences, l'interaction agent comptabilisant (silane) / segments de chaînes macromoléculaires est examinée alors qu'aux hautes fréquences c'est la mobilité macromoléculaire est analysée.

En outre, un accroissement du taux de MPS au-delà de 1% ne semble pas affecter considérablement le comportement rhéologique, comme le montre la Figure IV-8.



**Figure IV. 8 :** Evolution de la viscosité complexe, à une température de 180 °C, en fonction de la fréquence pour des films de copolymères contenant différent taux de MPS (T = 180 °C)

On peut se poser la question ; comment un taux aussi faible d'un agent de réticulation puisse entraîner un tel effet d'accroissement de la viscosité et du degré d'élasticité à l'état fondu. En

effet, en se rapportant aux études antérieures sur l'effet de la copolymérisation des silanes fonctionnalisés avec des monomères vinyliques en solution ou en émulsion, il s'avère que pour observer des effets de réticulation, un taux de silane compris entre 5 à 10% doit être introduit. En outre, compte tenu des rapports de réactivité [9] pour l'éthylhexyle acrylate et le MPS, qui vaut respectivement  $r_1 = 0.005$  et  $r_2 = 0.007$ , et ceux pour le styrène et le MPS, qui vaut  $r_1 = 0.45$  et  $r_2 = 0.9$  respectivement, il est prévu que les unités de MPS doivent être incorporées dans les chaînes de copolymères. Toutefois, si on considère l'hydrolyse de MPS, le rapport de réactivité signalé précédemment n'a pas de sens dans le cas d'une polymérisation hétérogène effectuée dans l'eau comme une phase continue. Dans ces conditions, le silane va s'accumuler aux interfaces des gouttelettes eau / monomère sous forme d'un dérivé partiellement hydrolysé tant que l'eau demeure présent [10]. Après évaporation de l'eau, les particules de latex fonctionnalisées se rapprochent les unes aux autres et les groupes silanols entrent en contact et ils subissent une auto-condensation conduisant ainsi à la formation des ponts entre les particules de polymères. Ainsi, même un taux aussi faible que 1% va entraîner des effets de pontage localisé autour des particules de polymère, qui vont donner naissance à une post réticulation ultérieure.

## **B. Comportement rhéologique des films de nanocomposites en régime linéaire**

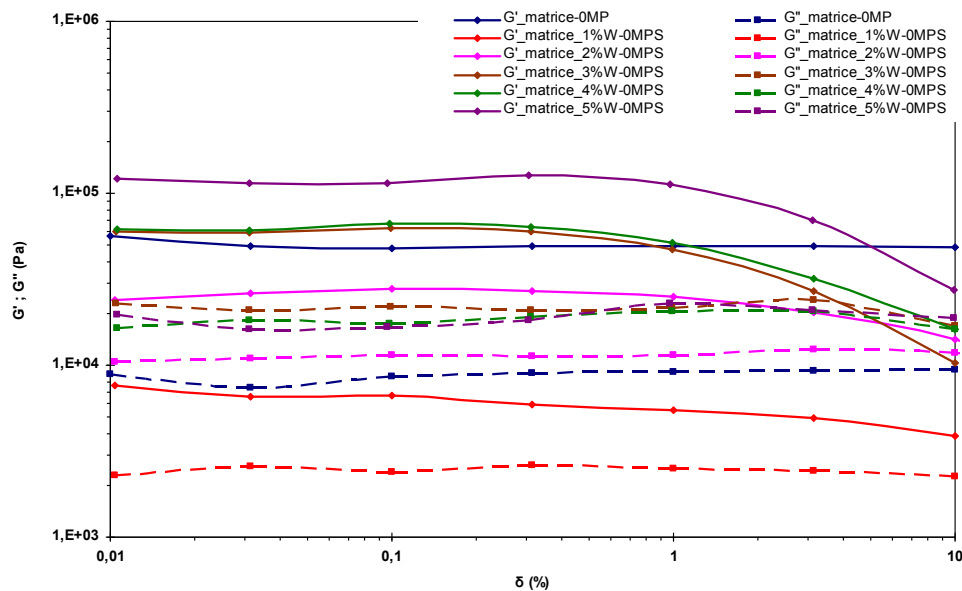
Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. L'analyse du comportement viscoélastique a souvent permis de mieux appréhender les structures et les relations responsables du renforcement des polymères par les nanorenforts. La rhéologie est un outil pour sonder indirectement la formation de réseau physique susceptible de se former en présence des nanoparticules. Par ailleurs, cette approche est souvent la clef dans la compréhension et l'amélioration de la mise en œuvre des polymères.

Des analyses rhéologiques dynamiques ont été effectuées sur les matériaux nanocomposites afin d'étudier leurs comportements lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Nous allons, dans un premier temps, étudier l'influence de l'incorporation des whiskers de cellulose sur le comportement du matériau nanocomposite. Dans un deuxième temps, on réalise une étude sur l'effet du taux de MPS sur l'évolution des propriétés rhéologiques des films de copolymère styrène – acrylique renforcées avec 1, 2, 3, 4 et 5 % en masse de whiskers.

## I. Evolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux des whiskers

Le comportement rhéologique des films de nanocomposites, contenant différent taux de whiskers, en fonction de la fréquence a été étudié à faibles contraintes pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire. Comme toute étude en cisaillement dynamique (viscoélasticité linéaire), cette étape est précédée par la recherche du domaine du comportement linéaire de nos échantillons.

La figure IV.9 présente l'évolution des modules dynamique ( $G'$ ,  $G''$ ) aux basses déformations ( $\delta < 10\%$ ) pour des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers de cellulose. L'examen de ces deux modules montre que l'utilisation d'un taux de déformation de l'ordre de 0.3 % permet de se placer dans le domaine linéaire.



**Figure IV. 9:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  en fonction du taux de déformation pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et sans MPS ( $T = 180^{\circ}C^{\circ}$ )

Nous présentons sur les Figures IV.10 et IV.11 l'évolution des 2 modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence de sollicitation pour des films de copolymères styrène – acrylique renforcés avec différents taux de whiskers.

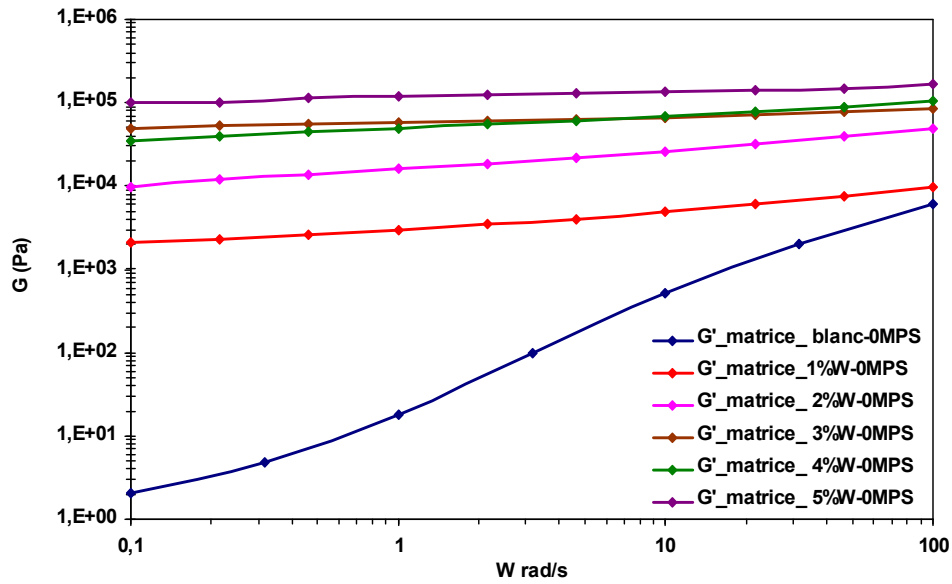


Figure IV. 10: Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et sans MPS ( $T = 180^\circ C^\circ$ )

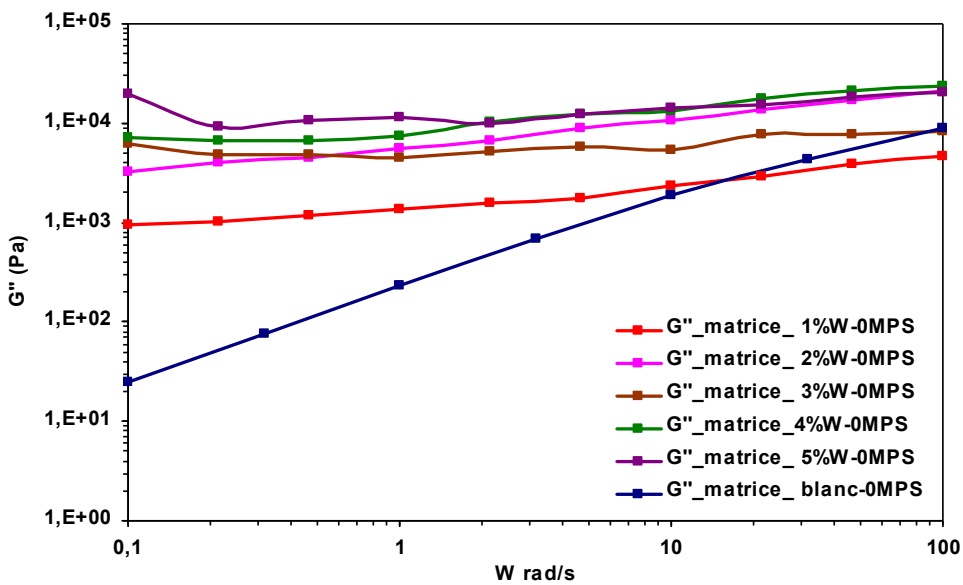
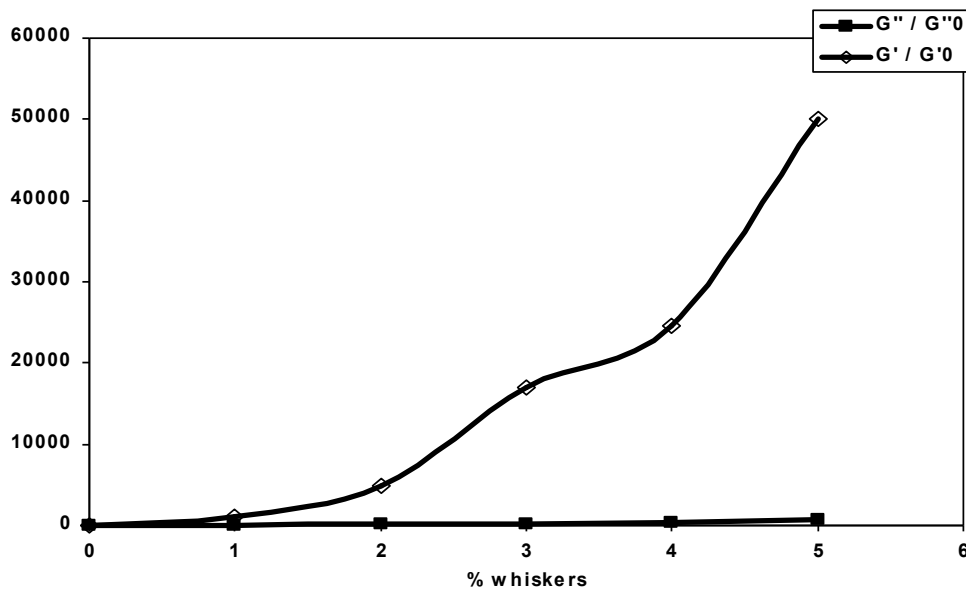


Figure IV. 11: Evolution du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et sans MPS ( $T = 180^\circ C^\circ$ )

Les mesures de rhéométrie dynamique, dans le domaine linéaire, montrent qu'il est communément admis que la présence de charges dans une matrice polymère Newtonienne a une influence sur les modules viscoélastiques  $G'$ ,  $G''$ .

En absence des nanoparticules, on observe une zone d'écoulement à basse fréquence se traduisant par des évolutions des modules en fonction de la fréquence telles que  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$ , typique d'un comportement de liquide. L'incorporation de whiskers de cellulose conduit à une augmentation des modules dynamiques ( $G'$  et  $G''$ ) et une disparition progressive de la zone d'écoulement. Il est à noter que le module élastique  $G'$  est plus sensible aux changements structuraux dans la matrice polymérique après incorporation des whiskers que celui du module visqueux  $G''$  comme il apparaît clairement sur la figure IV-12. Par ailleurs, la valeur de  $G'$  et de  $G''$  à basse fréquence devient presque indépendante de la fréquence. Ceci traduit une évolution du comportement viscoélastique d'un état dominé par le caractère liquide à un état dominé par le caractère solide élastique.



**Figure IV. 12:** Evolution des rapports  $G'/G'_0$  et  $G''/G''_0$  en fonction du taux de whiskers (fréquence de sollicitation égale à 0.1 rad / s)

Il est clair qu'un faible taux de whiskers, de l'ordre de 1 % en masse, est largement suffisant pour entraîner une évolution considérable sur  $G'$  et  $G''$  et d'entraîner une transition entre un comportement quasi-liquide à quasi-solide. Cette transition se traduit par une augmentation

significative du module  $G'$  à basse fréquence. Cet effet s'explique par la formation d'un réseau tridimensionnel entre les whiskers-whiskers mais également whiskers-polymère qui restreint les mouvements des chaînes macromoléculaires et accroît leur temps de relaxation. Par conséquent, durant le temps de sollicitation, les chaînes de polymère n'ont pas suffisamment de temps pour se réorganiser et la matrice s'apparente donc à une phase rigide.

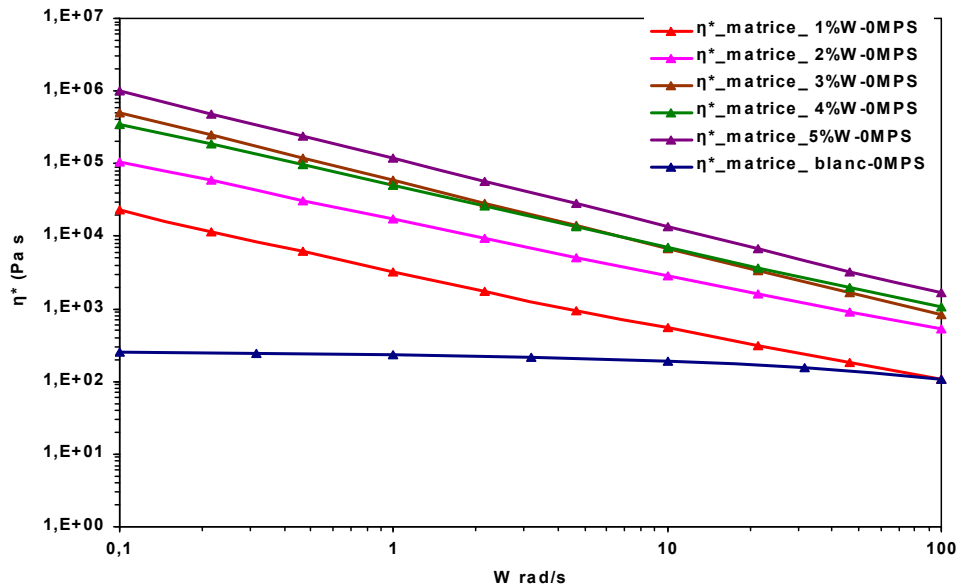
En outre, on note que l'effet du taux des nanofibres dans la matrice de est plus faibles aux hautes fréquences que les basses fréquences, ce qui est prévisible puisque l'accroissement de la fréquence réduit le temps de sollicitation auquel sera soumis les chaînes.

Pour une sollicitation imposée de faible amplitude, la réponse provient de mouvements de segments des chaînes macromolécules sensible à un encombrement local crée par la présence des nanofibres. Cette sensibilité se traduit par l'augmentation du module de conservation  $G'$  ainsi que le module de perte  $G''$  et par la chute de la dépendance de ces deux modules par rapport à la fréquence de sollicitation. On observe alors l'apparition d'un plateau dans ce domaine qui se déplace verticalement avec le taux de whiskers incorporés.

Par contre, pour une sollicitation imposée de grande amplitude, la réponse provient de mouvements des macromolécules les unes par rapport aux autres, et non plus de segments de chaînes. Ces mouvements sont d'une part moins sensibles à l'encombrement local créé par les nano-charges et ils provoquent d'autre part la désorientation initiale des nanofibres dans le but de minimiser leur encombrement. Ce comportement se traduit par une courbe d'écoulement classique du polymère.

Lorsque le taux de whiskers devient plus important, la perturbation de la mobilité des chaînes créées par les nanofibres devient plus importante et le plateau observé aux faibles fréquences de sollicitation pour les modules  $G'$  et  $G''$  devient plus intense et s'élargi vers les fréquences élevées. L'apparition d'un plateau pour  $G'$  suggère la formation d'un réseau interconnecté entre les nanorenforts et la matrice, ce qui augmente les interactions fortes existant entre les whiskers de cellulose et la matrice polymérique. Ainsi, un réseau percolant de nanofibres cellulosiques interconnectés lié par des liaisons hydrogène fortes est susceptible de se produire, au delà du seuil de percolation, et de restreindre davantage la mobilité des chaînes de polymère [11 – 12].

La figure IV.13 traduit l'évolution de la viscosité complexe, à une température de 180 °C, en fonction de la fréquence pour des films de copolymères renforcés avec différents taux de whiskers de cellulose.



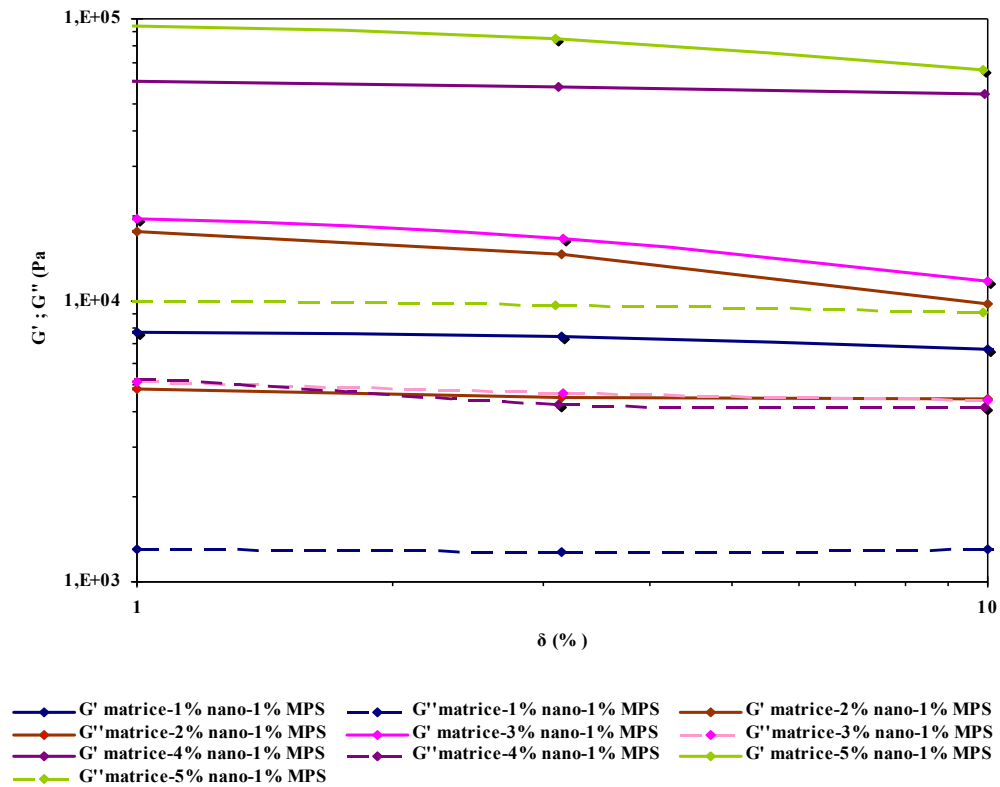
**Figure IV. 13:** Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymères contenant différent taux de whiskers ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )

L'examen de ces courbes superposées (Figure IV.13) montre que l'insertion des whiskers provoque une perte du plateau newtonien, l'apparition d'un seuil d'écoulement et donne lieu à un caractère rhéofluidifiant. En effet, l'ajout des nanofibres de cellulose perturbe l'écoulement des chaînes macromoléculaires et entraîne une augmentation significative de la viscosité complexe par rapport à celle de la matrice, essentiellement du à l'augmentation de la composante élastique du matériau. Cette augmentation diminue d'importance à des fréquences élevées et la viscosité du nanocomposite tend vers celle de la matrice lorsque le taux de whiskers est inférieur à 2 %. Par contre, elle diverge pour des teneurs en whiskers plus élevés (supérieurs à 2 % en masse). Ce phénomène est vraisemblablement lié à la formation d'un réseau percolant entre les whiskers, au-delà d'un taux de 2% de whiskers.

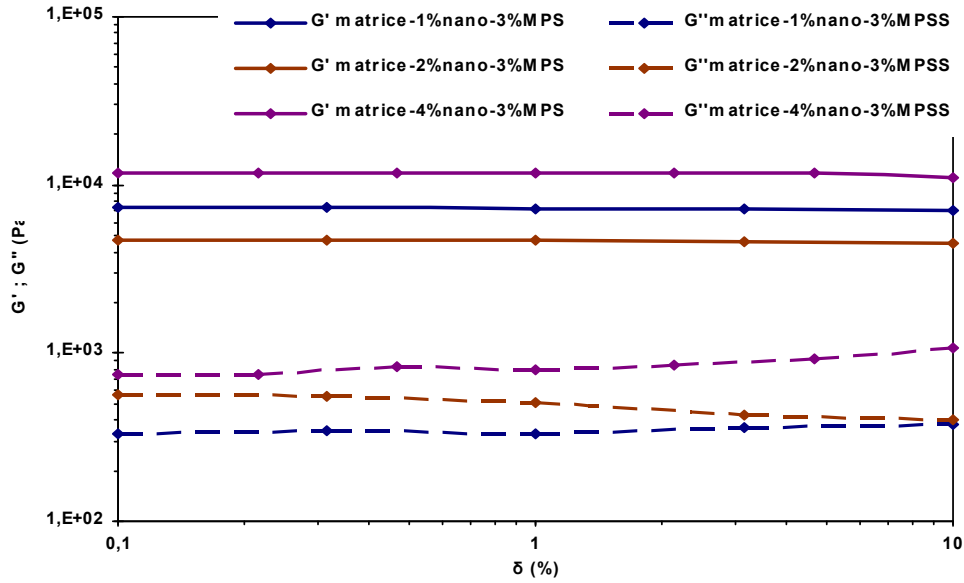
## II. Effet du taux de MPS sur les propriétés rhéologiques des films de nanocomposites



Les figures, IV.14 et IV.15 présentent l'évolution des modules dynamique ( $G'$ ,  $G''$ ) aux basses déformations ( $\delta < 10\%$ ) pour des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers de cellulose et en présence de 1 et 3 % MPS respectivement. Afin de rester dans le domaine linéaire, nous avons choisi d'appliquer une déformation faible de l'ordre de 0.3 %.

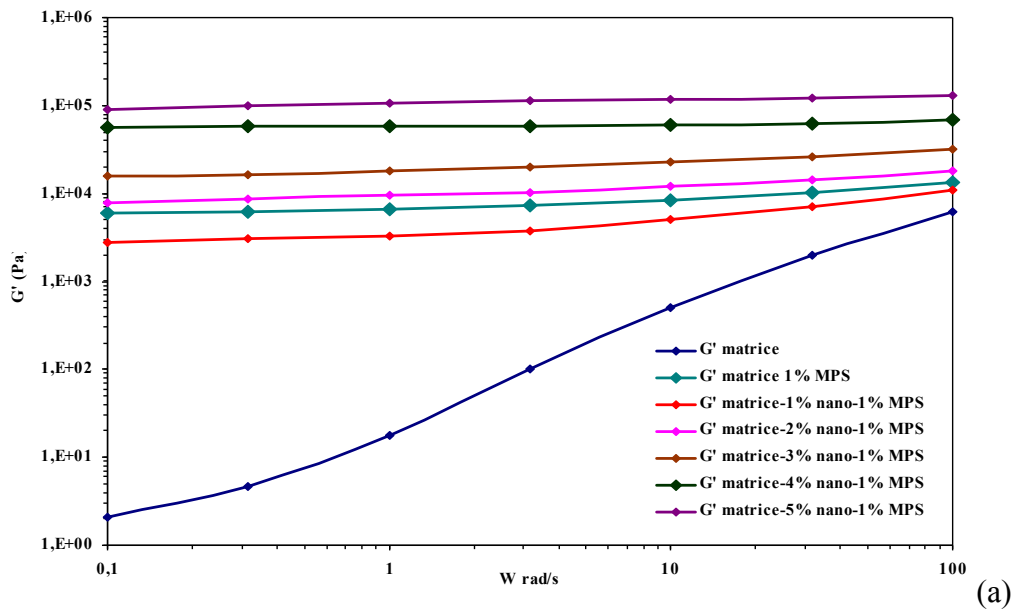


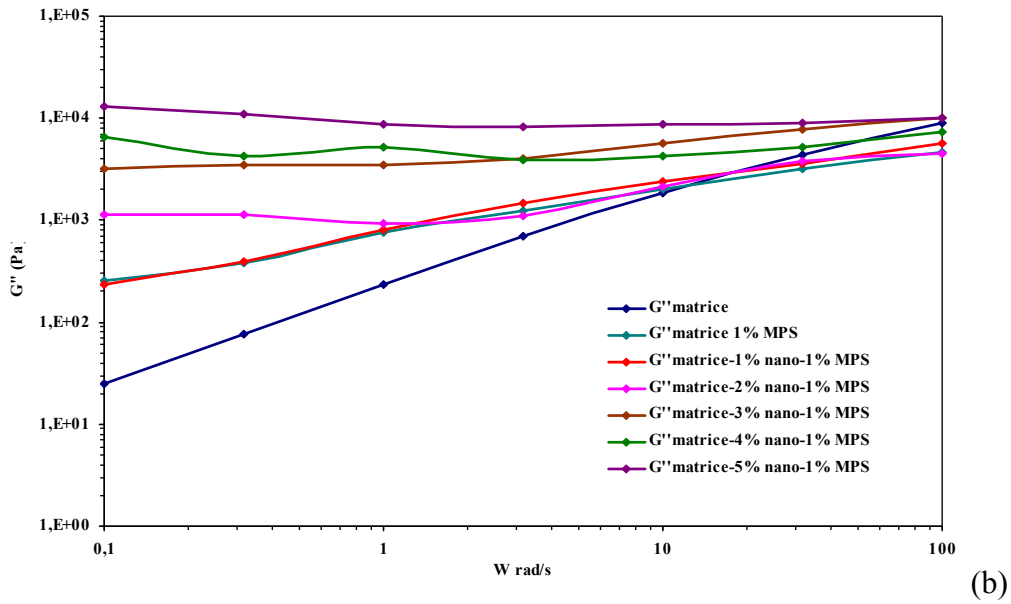
**Figure IV. 14:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  en fonction du taux de déformation pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et en présence de 1 % MPS ( $T = 180^\circ\text{C}$ )



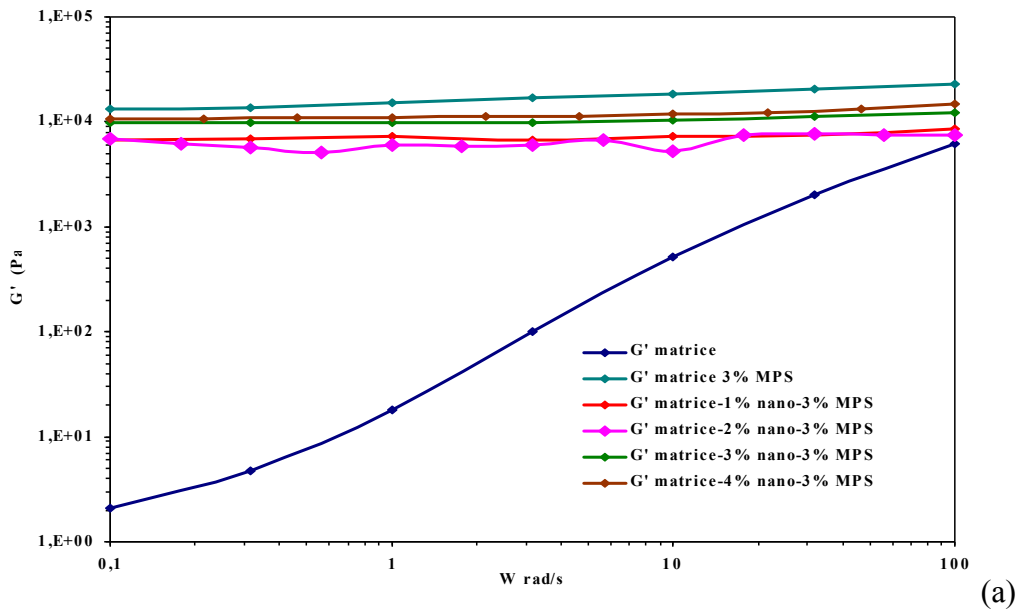
**Figure IV. 15:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  en fonction du taux de déformation pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et en présence de 3 % MPS ( $T = 180^{\circ}C^{\circ}$ )

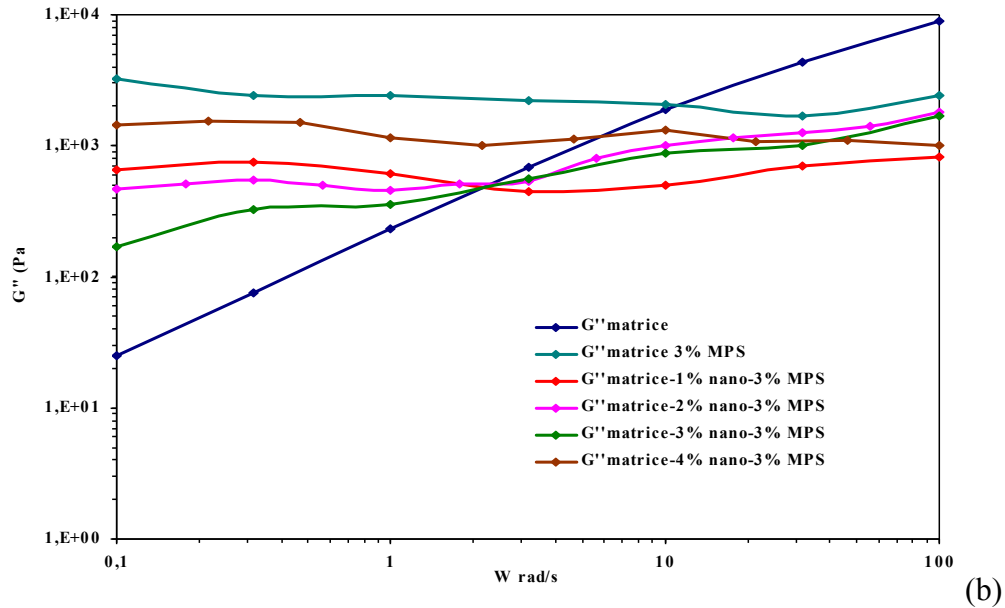
Nous présentons sur les Figures IV.16 et IV.17 l'évolution des deux modules dynamiques ( $G'$  et  $G''$ ) en fonction de la fréquence de sollicitation pour des films de nanocomposites en présence de 1 et 3 % MPS en masse, respectivement.





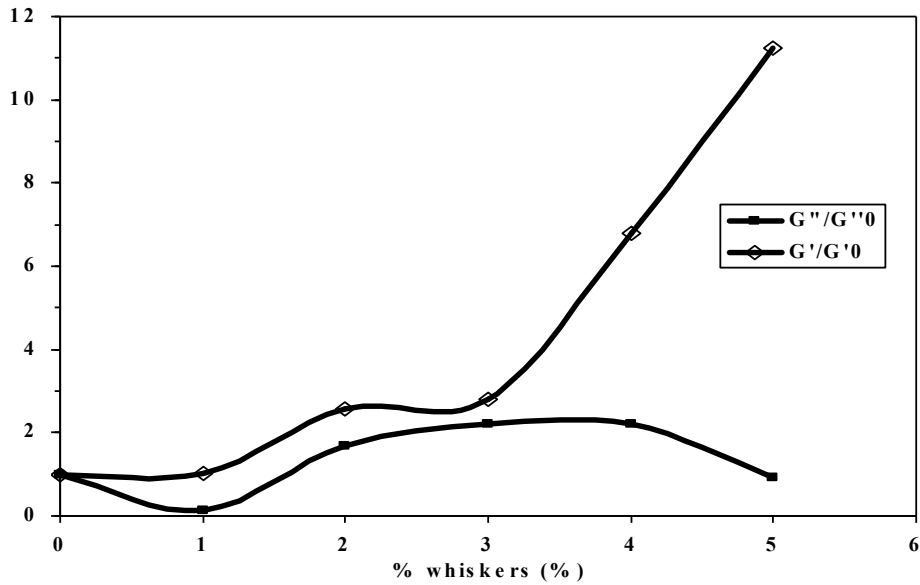
**Figure IV. 16:** Evolution (a) du module élastique  $G'$  et (b) du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux whiskers du palmier et en présence de 1 % MPS ( $T = 180^{\circ}\text{C}^{\circ}$ )





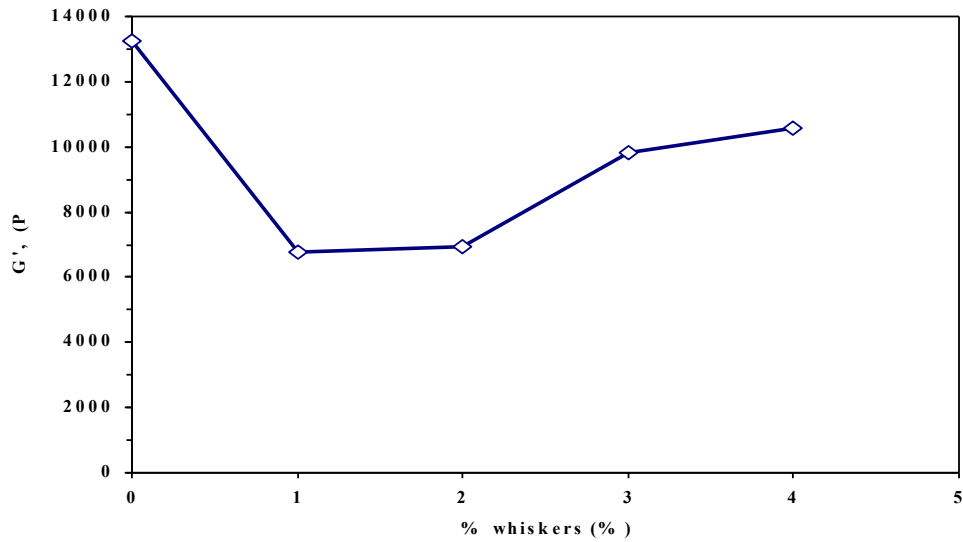
**Figure IV. 17:** Evolution (a) du module élastique  $G'$  et (b) du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différents taux whiskers du palmier et en présence de 3 % MPS ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ )

L'examen de la figure IV.16 montre qu'en présence d'un taux de 1% de MPS, l'évolution des modules dynamique ( $G, G''$ ) en fonction de la fréquence semble être similaire à ceux des nanocomposites préparés en absence de MPS. En effet, on note, en présence de 1 % MPS, une augmentation régulière des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  avec le pourcentage des whiskers incorporé. Le module  $G'$  augmentant plus rapidement que  $G''$  (Figure IV.18), sa valeur devient supérieure au module  $G''$  à basse fréquence et il devient presque indépendant de la fréquence. On observe alors une transition d'un comportement de type liquide visqueux caractéristique de la matrice à un comportement de type solide viscoélastique qui est généralement attribué à l'apparition d'un réseau tridimensionnel formé par les nanoparticules. La figure IV.18 présente l'évolution des rapports des modules  $G'/G'_0$  et  $G''/G''_0$  pour une fréquence de 0.1 rad/s en fonction du taux de whiskers et en présence de 1 % MPS.



**Figure IV. 18:** Evolution des rapports  $G''/G'0$  et  $G'/G'0$  en fonction du taux de whiskers et en présence de 1 % MPS (fréquence de sollicitation égale à 0.1 rad / s)

Cependant, on observe que l'ajout des whiskers n'a pas provoqué un changement significatif dans les valeurs de  $G'$  dans le cas des films de nanocomposites préparés en présence de 3 % MPS. En effet, la figure IV.19 traduisant l'évolution du module élastique  $G'$  des films de nanocomposites, pour une fréquence de 0.1 rad/s et en présence de 3 % MPS révèle, d'une part, que le module de conservation  $G'$  est multiplié par un facteur de 2 pour un taux de whiskers variant de 1 à 4% en masse. Et d'autre part, les modules  $G'$  des films de nanocomposites demeurent toujours inférieurs à celui de la matrice de départ contenant 3 % MPS, ce qui semble un résultat inattendu.



**Figure IV. 19:** Evolution du module élastique  $G'$  en fonction du taux de whiskers et en présence de 3 % MPS (fréquence de sollicitation égale à 0.1 rad / s)

Les figures IV.20 et IV.21 traduisent l'évolution de la viscosité complexe, à une température de 180 °C, en fonction de la fréquence pour des films de copolymères renforcés avec différents taux de whiskers de cellulose et préparés en présence de 1 et 3 % MPS respectivement.

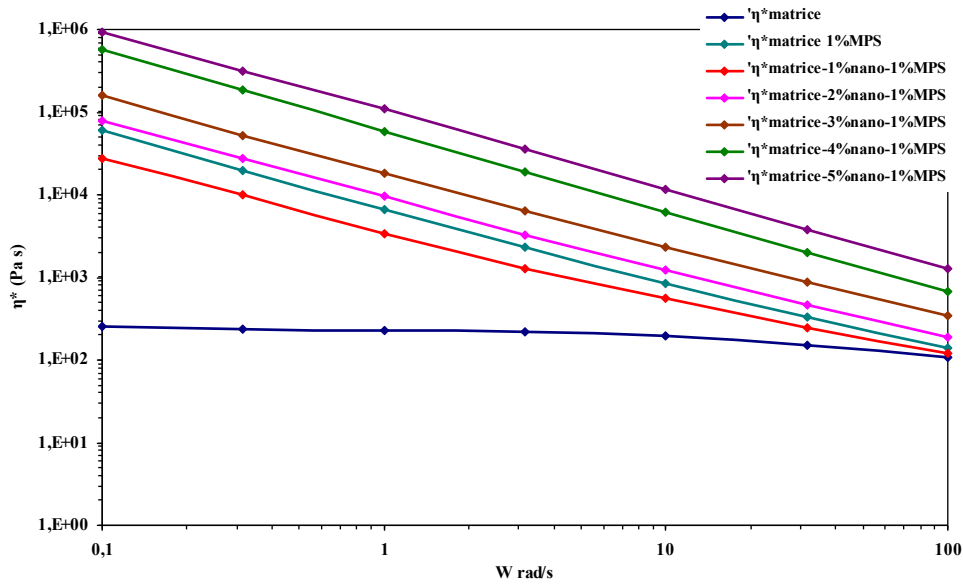


Figure IV. 20: Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymères contenant différent taux de whiskers et en présence de 1 % MPS ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )

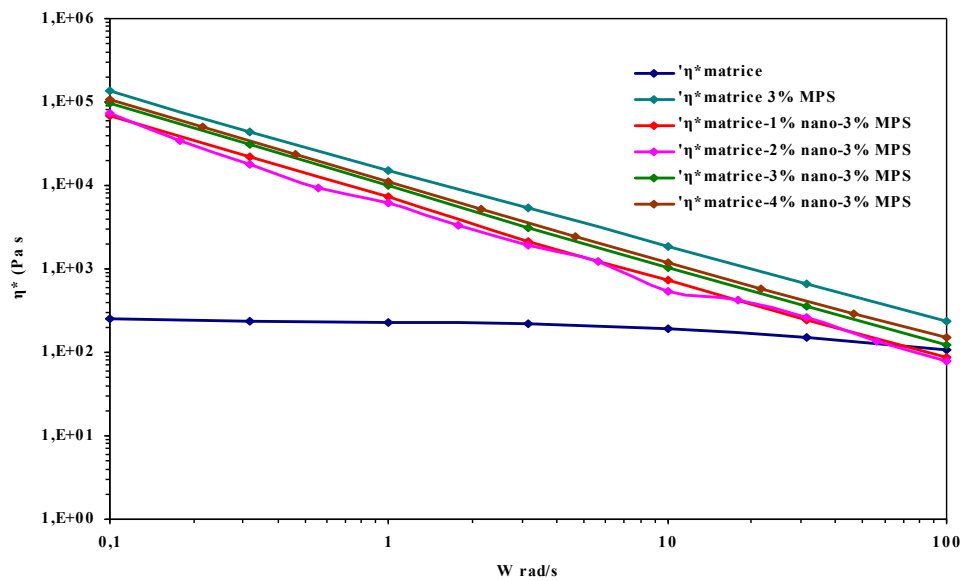


Figure IV. 21: Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour des films de copolymères contenant différent taux de whiskers et en présence de 3 % MPS ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Des résultats similaires à celles obtenues sans MPS ont été observés en opérant avec 1 % MPS (Figure IV.20). En effet, on obtient des droites, décroissante et de pente égale à (-1), qui sont presque parallèles les unes aux autres. L'insertion des whiskers engendre le décalage des

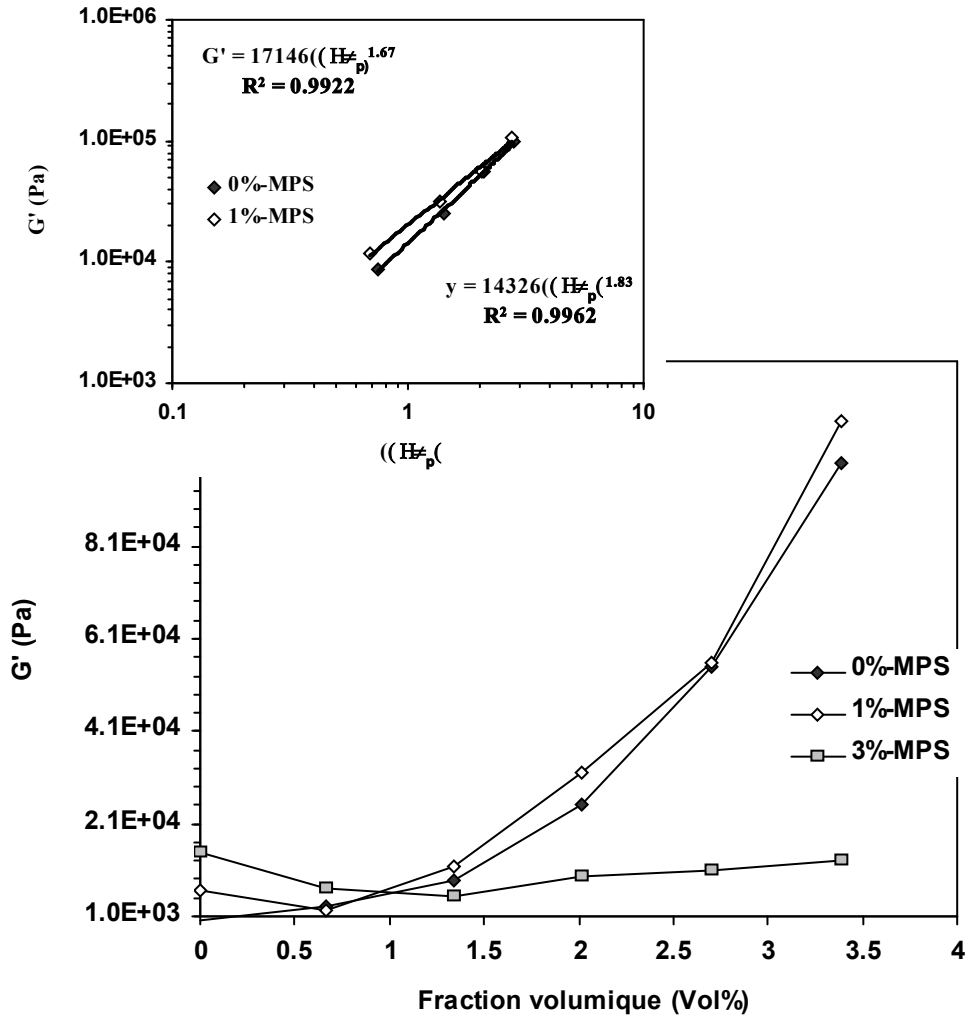
valeurs de la courbe viscosité vers des valeurs supérieures. Aux basses fréquences, la viscosité complexe  $\eta^*$  diverge, par contre elle converge vers celle de la matrice pour des fréquences élevées, et ceci pour un taux de nanofibre inférieur à 2 % en masse. Au delà de 2 % de whiskers en masse, la viscosité diverge (pour des fréquences élevées) suite de la formation d'un réseau de nanocharges interconnectés au dessus du seuil de percolation.

Concernant les nanocomposites contenant 3% de MPS en masse, la présence des whiskers n'a pas conduit à une évolution de la viscosité complexe même par rapport à la matrice de référence. (% whiskers varie de 1 % à 4 en masse) (Figure IV.21). On obtient des droites, décroissante et presque parallèle; qui sont très proches les uns aux autres. Cette augmentation, est inférieure à celle observée pour les nanocomposites préparés en présence de 0% et 1% MPS, ce qui confirme une autre fois l'absence d'un réseau de whiskers interconnecté. En outre, il est intéressant de noter que la viscosité dynamique de la matrice contenant 3 % MPS est toujours supérieure à celle des nanocomposites renforcés avec 1, 2, 3, et 4 % de whiskers en masse. On explique ce résultat par l'accumulation d'une proportion des molécules de MPS sur la surface des whiskers ce qui empêche la formation d'un réseau percolant. L'inhibition des interactions whiskers-whiskers est également à l'origine de la chute dramatique du pouvoir de renforcement dans le domaine caoutchoutique [13 – 15]. Des résultats similaires ont été reportés dans le cas des nanocomposites whiskers-amidon plastifié, où l'accumulation de plastifiant hydrophile autour des whiskers empêche la formation d'un réseau percolant au sein de la matrice [16 – 17]. Un effet similaire a été signalé dans le cas des whiskers modifiés chimiquement par greffage de chaîne organique hydrophobe [18 – 19].

### III. Effet du taux de MPS sur le seuil de percolation

Pour pouvoir mieux interpréter l'influence du taux de silane sur le comportement rhéologique à l'état fondu, une étude complémentaire du module de conservation  $G'$  a été effectuée en fonction de la fraction volumique des whiskers à fin de déterminer le seuil de percolation  $\phi_c$ . Nous avons présenté sur la figure IV.22 l'évolution du module de conservation  $G'$  en fonction de la fraction volumique de nanofibre cellulosique introduit en présence de 0, 1 et 3 % MPS. Dans ce cas, le module de conservation a été mesuré pour une fréquence de sollicitation de 0.1 rad/s.





*Figure IV. 22: Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la fraction volumique des whiskers pour des films de nanocomposites préparés en présence de 0, 1, et 3 % MPS.*

La valeur de seuil de percolation peut être déterminée par l'application d'une loi de percolation qui relie le module  $G'$  en fonction de la fraction volumique whiskers selon l'équation :

$$G' \propto (\Phi - \phi_c)^n ; \text{ avec } \phi > \phi_c$$

$\Phi$  : fraction volumique de whiskers,

$\phi_c$  : seuil de percolation,

$n$  : indice de percolation.

L'analyse des courbes de la figure IV-22, révèle que le seuil de percolation se situe vers 0.6 à 0.8% en volume (correspondant à une fraction massique de l'ordre de 1 à 1,5. %) pour un taux de MPS de 0 et 1% MPS respectivement (Figure IV. 22). Les exposants correspondants des lois de puissance  $n$  sont égaux à 1,8 et 1,7, respectivement.

Cependant, un comportement différent est observé quand la polymérisation est conduite en présence de 3% de MPS. En effet, contrairement à une évolution exponentielle du module, on assiste plutôt à une évolution linéaire en fonction de la fraction volumique de nanorenfort, ce qui suggère qu'aucune percolation entre les nanoparticules et la matrice n'a été produite. L'évolution linéaire traduit un simple effet d'additivité des modules. Cette différence au niveau du comportement rhéologique nous conduit à penser que l'organisation des nanofibres de cellulose au sein de la matrice polymérique dépend énormément du taux de MPS présent.

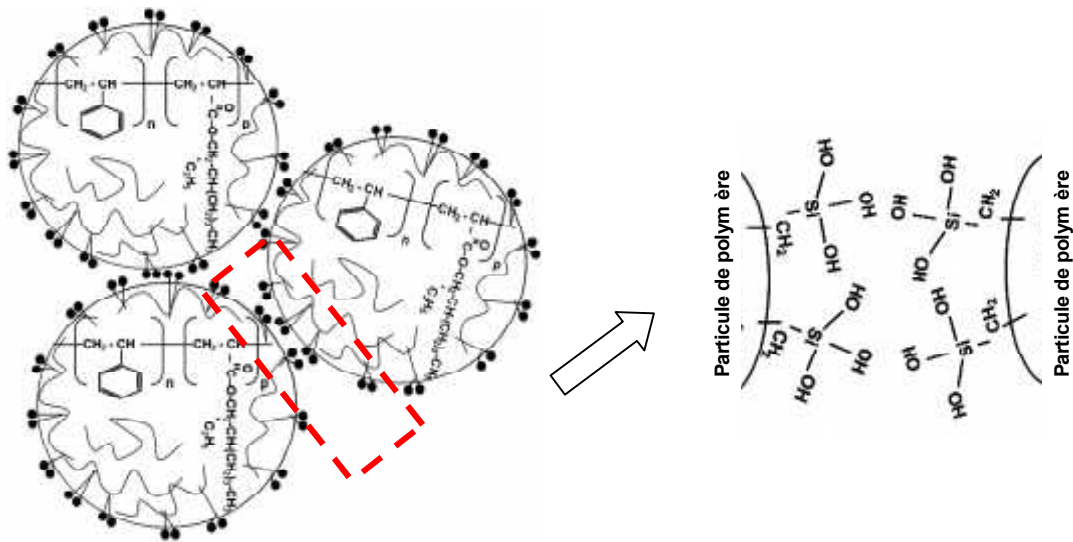
Pour expliquer l'effet de la teneur en silane sur l'évolution des propriétés rhéologiques du matériau nanocomposite, on doit évoquer le mécanisme qui justifie que le silane empêche le réseau de percolation de se former.

Compte tenu de la structure du MPS, on peut s'attendre à ce que son extrémité méthacrylique va réagir avec l'un des deux monomères du copolymère styrène – éthylhexyle acrylate en cours de croissance, tandis que en présence de l'eau, les groupements alkoxy seront plus susceptible de subir une réaction d'hydrolyse conduisant à l'obtention des fonctions silanols réactifs. Ainsi, Le MPS est situé principalement sur la surface des particules, avec une fonction organique méthacrylique orientée dans les micelles et des groupes silanols orientés vers la phase aqueuse. Cette hypothèse concerne plus particulièrement les dispersions préparées avec une faible teneur en MPS (1% MPS). Dans ce cas, l'ancrage des whiskers sur les particules de polymère est facile. En effet, les connexions physiques qui en découlent, grâce à une interaction hydrogène avec les groupes hydroxyles de la surface des nanofibres cellulosiques, donne une distribution uniforme de ces nanofibres au sein de la matrice et réduit le risque d'agglomération et d'accumulation des faisceaux de whiskers.

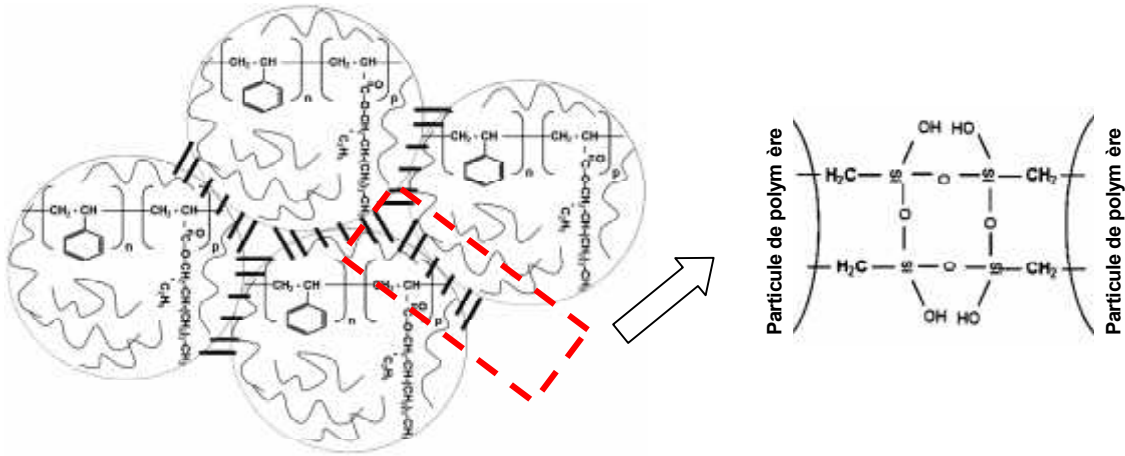
Cependant, pour des teneurs supérieures à 1% MPS, une certaine proportion du silane hydrolysé reste dans la phase aqueuse et elle sera adsorbé sur la surface des whiskers par l'intermédiaire d'une interaction hydrogène. Au cours de la polymérisation, le MPS adsorbé peut ensuite subir une homopolymérisation, empêchant ainsi les nanofibres adjacents à maintenir un contact suffisant pour établir des interactions hydrogène avec les groupes

hydroxyles adjacents, et de former un réseau rigide percolant. De ce fait, si on considère que la surface latérale du MPS hydrolysé est d'environ  $9 \text{ \AA}^2$ , valeur basée sur le logiciel ACD/3D, alors la quantité de MPS nécessaire pour couvrir les particules de polymère avec un diamètre d'environ 120 nm, pourrait être estimée d'environ 2% par rapport la phase de polymère. Au-dessus de ce taux, le silane ajouté est considéré en excès.

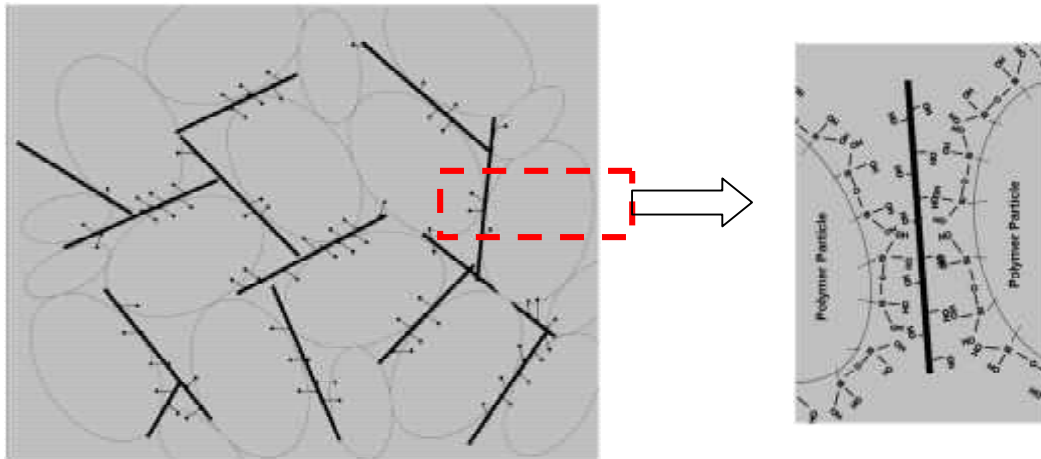
Il est également intéressant à noter que pour un taux de 1 % en masse de whiskers et en présence de 1% MPS, la valeur de  $G'$  est inférieure à celle de la matrice de référence contenant le même pourcentage de MPS. Nous expliquons ce phénomène par l'adsorption d'une certaine quantité de MPS sur les nanofibres cellulosiques, réduisant ainsi la quantité de silanes disponibles pour couvrir les surfaces des particules. La figure IV.23 représente une illustration schématique de la distribution des whiskers autour des particules de polymère.



(a) Dispersion des particules de polymère



(b) Processus de coalescence des particules



(c) Formation de film de copolymère en présence des whiskers

*Figure IV. 23: illustration schématique de la distribution des whiskers autour des particules de polymère.*

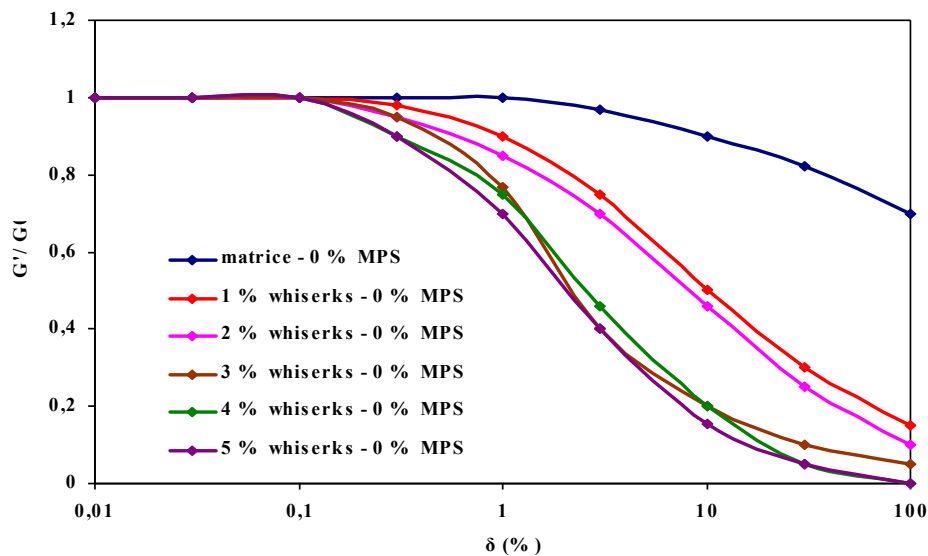
### C. Effet du taux de MPS sur l'étendu du comportement linéaire

En vue de mieux sonder le réseau des nanorenforts, nous avons étudié comment évolue l'étendu du domaine linéaire selon le taux de whiskers et de MPS. Dans le cas des nanocomposites, cet aspect est important et contribue à analyser le degré de cohésion du réseau des nanorenforts. Ce phénomène appelé effet Payne [20] est observé dans le cas des

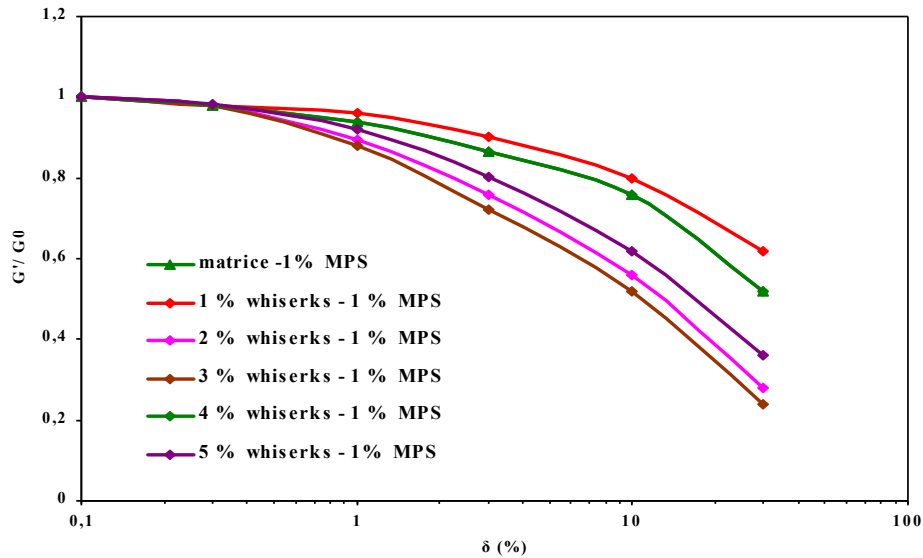
nanocomposites est caractérisé par l'apparition de la non linéarité du comportement viscoélastique à faible taux de déformation. Un tel comportement est absent pour la matrice seul et présent dans la plus part des nanocomposites comme l'exemple des nanocomposites à base de caoutchouc naturel renforcés par le noir de carbone.

Dans le but de mieux décrire l'écart entre les deux zones linéaires et non linéaires du comportement viscoélastiques de nos échantillons, les valeurs des modules élastiques  $G'$  ont été normalisées à faible taux de déformation par rapport à celles de la région linéaire. Cette normalisation se justifie par le fait que dans cette gamme de taux de déformation, le film nanocomposite montre une valeur constante du module élastique  $G'$ .

Les figures IV.24 et IV.25 présentent la superposition des courbes modules élastique  $G'$  - taux de déformation ( $\delta$ ) normalisées des films de nanocomposites en présence de 0 et 1% MPS respectivement.



**Figure IV. 24:** Evolution du module élastique normalisé ( $G'/G'_0$ ) en fonction du taux de déformation pour des films de copolymère styrène - acrylique renforcés avec différent taux de whiskers et en absence de MPS ( $T = 180$  °C)



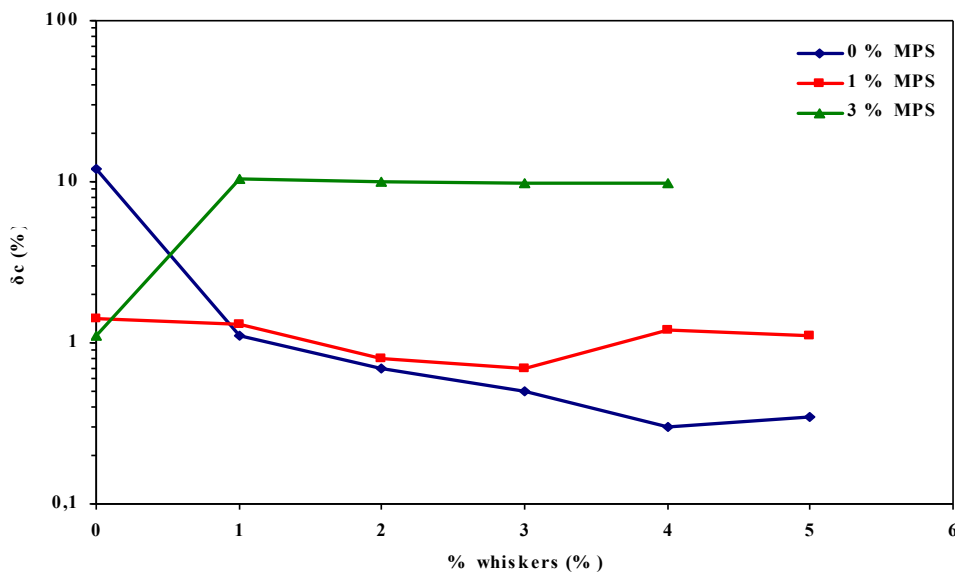
**Figure IV. 25:** Evolution du module élastique normalisé ( $G'/G'_0$ ) en fonction du taux de déformation pour des films de copolymère styrène – acrylique renforcés avec différent taux de whiskers et en présence de 1 % MPS ( $T = 180$  °C)

Il est clair d'après les figures IV.24 et IV.25, que les modules élastiques de nos échantillons présentent une région linéaire jusqu'à un certains taux de déformation critique. Cette linéarité au niveau du comportement rhéologique sera perdue à des taux de déformations élevées. En outre, on remarque que l'étendue du domaine linéaire est fortement restreinte par la présence des nanoparticules. En effet, le domaine linéaire du comportement viscoélastique de la matrice seule s'étend jusqu'à 40 % de déformation, par contre ce domaine diminue régulièrement avec l'incorporation des whiskers cellulosiques dans le cas des films nanocomposites préparés avec 0 et 1 % MPS. Il est à noter que la perte de la linéarité du comportement viscoélastique est souvent observée dans le cas des matrices polymériques renforcées par des divers types de nanocharges tels que l'argile [21], fumée de silice [22], les nanotubes de carbone [23].

En se référant à la littérature, ces phénomènes peuvent être expliqués par différents mécanismes locaux liés à la modification de la structure du réseau des nanocharges formé au sein de la matrice [24]. Ainsi, on peut considérer que la chute du module de conservation est une conséquence des ruptures des liaisons whiskers – matrice mais également whiskers – whiskers, des glissements des points d'adsorption des chaînes sur la nanofibres (augmentant

ainsi leur longueur entre ces points et donc leur possibilité conformationnelles) et de la modification des réseaux d'enchevêtrements des chaînes de polymères.

On définit, la déformation critique ( $\delta_c$ ) comme le point de transition à la quelle on observe une transition du comportement viscoélastique d'un état linéaire vers un état non linéaire. Sur la figure IV.26, on superpose les courbes traduisant l'évolution des valeurs de la déformation critique en fonction du taux de whiskers pour les nanocomposites préparés avec 0, 1 et 3 % MPS.



**Figure IV. 26:** Evolution de la déformation critique  $\delta_c$  en fonction du taux de whiskers et en présence de 0, 1 et 3 % MPS ( $T = 180$  °C).

L'examen de ces courbes montre, d'une part, qu'en absence de whiskers, l'ajout de silane réduit considérablement l'étendu du domaine linéaire par rapport à celui de la matrice seule. Nous imputons la diminution du taux de déformation critique pour la matrice en présence de MPS à la destruction du réseau résultant du pontage entre les particules de polymère une fois le film se forme et la totalité de l'eau a été éliminée.

Cependant, en présence de whiskers, le comportement diffère selon le taux de MPS. En effet, alors qu'en absence de MPS,  $\delta_c$  diminue avec le taux de renfort et se stabilise aux alentours de 0,6% pour un taux de whiskers de 4%. Tandis qu'en présence de 1 % MPS, on remarque, tout d'abord, une chute de  $\delta_c$  et elle atteint 0.7 % pour 3 % en masse de whiskers, puis elle

remonte de nouveau à 2.5 % au dessus de ce taux. Cette diminution de  $\delta_c$  avec le pourcentage de nanofibre est liée à la formation d'un réseau percolant entre les whiskers, très sensible à la déformation. Ainsi, une déformation qui dépasse 1% entraîne une destruction irréversible du réseau qui explique la chute importante du module.

En revanche, l'obtention des taux de déformation critique  $\delta_c$  élevées ( $> 10\%$ ) et proche à celle de la matrice, en présence de 3 % MPS, suggère l'absence de toutes formes de réseau de nanocharges. On explique ce résultat par la présence d'une fraction des molécules de MPS absorbées sur la surface des nanofibres qui empêche la formation des liaisons hydrogènes entre les whiskers adjacents et réduit les interactions nanocharges – nanocharges ainsi que la formation d'un réseau percolant.



## Conclusion

Des mesures de rhéométrie dynamique à l'état fondu, dans le domaine linéaire, ont été effectuées sur des films de nanocomposite à base de copolymère styrène – acrylique et de whiskers, préparées par polymérisation en miniémulsion en présence de 0, 1 et 3 % MPS. La matrice seule présente un comportement typique d'un polymère linéaire qui se traduit par une zone d'écoulement à basse fréquence se traduisant par des évolutions des modules en fonction de la fréquence telles que  $G' \propto \omega^2$  et  $G'' \propto \omega$ , typique d'un comportement de liquide. Il est à signaler qu'une faible quantité d'un agent couplage de type silane, de l'ordre de 1% en masse, est suffisante de faire passer le comportement de la matrice seule d'un caractère fluide viscoélastique ( $G'' > G'$  quelque soit  $\omega$ ) vers un caractère solide viscoélastique ( $G'' < G'$  quelque soit  $\omega$ ). Ce comportement solide a été attribué à la formation d'un réseau résultant de la condensation des groupes silanols, autour des particules, une fois le film s'est formé et la totalité de l'eau est évaporé. L'incorporation des whiskers conduit à une augmentation des modules et une disparition progressive de la zone d'écoulement. Le module  $G'$  augmente plus rapidement que  $G''$  et devient de plus en plus élevé. Dans ce cas on observe une transition d'un comportement visqueux à un comportement solide, et ceci à partir d'un faible taux de whiskers (1% en masse). Cette évolution est liée à un ralentissement de la mobilité des chaînes de la matrice induit par la présence des nanorenfort. Cependant, l'évolution du module  $G'$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  du film nanocomposite dépendent notablement du taux de MPS incorporée.

En absence de MPS et à un taux de 1% de MPS, l'incorporation des whiskers entraîne une augmentation croissante de  $G'$  avec le % des whiskers qui est attribué à la formation de réseau percolant des whiskers. Cependant, en présence de 3% de MPS, l'incorporation des whiskers ne semble pas affecter considérablement la valeur de  $G'$ . Cet effet a été expliqué par l'impossibilité des whiskers d'établir un réseau percolant en présence de 3% de MPS. En outre, l'étude de la non linéarité du comportement viscoélastique des films de nanocomposites confirme bien l'effet du pourcentage de silane sur l'étendu du domaine linéaire en fonction du taux de whiskers.

La diminution de la valeur de la déformation critique avec le taux de whiskers, à faible taux de MPS (0 et 1 % an masse), est en accord avec la formation d'un réseau percolant susceptibles d'augmenter la rigidité de polymère. Par conte, l'obtention des taux de

déformation critique  $\delta_c$  supérieurs à 10 % et proches à celle de la matrice, en présence de 3 % MPS, suggère l'absence de toutes formes de réseau de nanocharges.

## Références

- [1] : Favier V, Canova GR, Cavaille JY, Chanzy H, Dufresne A, Gauthier C. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polym Adv Technol* (1995);6:351–5.
- [2]: Azizi Samir MAS, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their applications in nanocomposites field. *Biomacromolecules* (2005);6:612–26.
- [3]: Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers vs. microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules* (2009);10: 425–32.
- [4]: Gindl W, Keckes J. All cellulose nanocomposite. *Polymer* (2005), (462):10221–5.
- [5]: Ferry JD. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York: Wiley; (1980).
- [6] Zhang SW, Zhou SX, Weng YM, Wu LM. Synthesis of silanol-functionalized latex nanoparticles through miniemulsion copolymerization of styrene and methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Langmuir* (2006);22:4674–9.
- [7]: Marcu I, Daniels ES, Dimonie VL, Hagiopol C, Roberts JE, El-Aasser MS. Incorporation of alkoxysilanes into model latex systems: vinyl copolymerization of vinyltriethoxysilane and n-butyl acrylate. *Macromolecules* (2003);36: 328–32.
- [8] : Guo TY, Xi C, Hao GJ, Song MD, Zhang BH. Preparation and properties of room temperature self-crosslinking poly(MMA-co- BA-co-St-co-VTES) latex film. *Adv Polym Technol* (2005); 24(4), 288–95.
- [9]: Rao VL, Babu GN. Copolymerization of styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate with  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxy silane. *Eur Polym J* (1989);25, 605.
- [10]: Brochier SMC, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Gandini A. Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions. *J Colloid Interf Sci* (2005); 289, 249–61.
- [11]: Favier V, Chanzy H, Cavaille JY. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* (1995); 28(18), 6365–72.
- [12] : Bendahou A., Habibi Y., Kaddami H., *J. Biobased Mat. Bioenergy*, (2009), 3(1), 81-90
- [13]: Angles MN, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2 mechanical behavior. *Macromolecules* (2001); 34(9), 2921–31.
- [14]: Gopalan NK, Dufresne A, Gandini A, Belgacem MN. Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* (2003); 4(6), 1835–42.
- [15]: Grunert M, Winter WT. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *J Polym Environ* (2002), 10(1–2), 27–30.
- [16]: Ingvild Kvien, Junji Sugiyama, Martin Votrubeč and Kristiina Oksman Characterization of starch based nanocomposites, *Journal of Materials Science*, (2007), 42, (19), 8163-8171.
- [17]: Aji P. Mathew and Alain Dufresne, Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers; *Biomacromolecules*, (2002), 3 (3), 609–617.

- [18] Angles MN, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2 mechanical behavior. *Macromolecules* (2001), 34(9), 2921–31.
- [19]: Gopalan NK, Dufresne A, Gandini A, Belgacem MN. Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* (2003), 4(6), 1835–42.
- [20]: Payne AR. Reinforcement of elastomers. New York: *Interscience*; (1965).
- [21]: Wan T, Clifford MJ, Gao F, Bailey AS, Gregory DH, Somsunan R. Strain amplitude response and the microstructure of PA/clay nanocomposites. *Polymer* (2005), 46, 6429–36.
- [22]: Meera AP Said S, Grohens Y, Thomas S. Nonlinear viscoelastic behavior of silicafilled natural rubber nanocomposites. *J Phys Chem C* (2009);113, 1, 7997–8002.
- [23]: Abbasi S, Carreau PJ, Derdouri A, Moan M. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate. *Rheol Acta* (2009);48:943–59.
- [24]: Frohlich J, Niedermeier W, Luginsland HD. The effect of filler–filler and filler– elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites: Part A* (2005), 36: 449–60.

**Chapitre V : Nouvelle stratégie de préparation des nanocomposites par polymérisation in situ**

Introduction .....	206
A. Problématique : .....	208
B. Procédure expérimentale .....	208
I. Etudes préliminaires .....	209
II. Préparation des nanocomposites à base des whiskers de cellulose .....	211
C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite .....	214
I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers ....	215
II. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers .....	216
III. Evolution du nombre de particules en fonction du taux des whiskers .....	219
IV. Etude électrocinétique .....	222
a- Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des whiskers après l'addition du tensioactif cationique.....	222
b- Evolution du potentiel- $\zeta$ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux de whiskers.....	224
c- Conclusion.....	226
V. Analyse par microscope électronique à émission de champ (FE-SEM) .....	228
D. Caractérisation de films de nanocomposites .....	231
I. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC .....	231
II. Analyse mécanique dynamique.....	233
III. Etude du Comportement rhéologique à l'état fondu des nanocomposite.....	238
IV. Propriété optique .....	243
Conclusion.....	245
Références .....	247

## Introduction

Dans le chapitre III, nous avons réussi à préparer des dispersions de nanocomposites à base de whiskers de cellulose en recourant au procédé de polymérisation en miniémulsion et en utilisant un tensioactif anionique. Nous avons examiné l'effet de la présence d'un agent de couplage de type silane sur la stabilité de ces dispersions ainsi que sur la distribution des nanofibres au sein de la matrice polymérique. Il a été montré que les propriétés thermomécaniques rhéologiques dépendent notablement du taux de l'agent de couplage.

Dans la présente étude, nous proposons une nouvelle approche pour préparer, en une seule étape, des dispersions stables de nanocomposites capable de subir un processus de filmification à température ambiante, par coalescence. L'approche utilisée consiste à faire appel à un tensioactif cationique, dans le but d'assurer la stabilité de la dispersion, mais également de promouvoir l'accrochage des nanofibres de cellulose sur les particules de polymère à travers des interactions électrostatiques

Pour ce faire, nous allons commencer, tout d'abord, notre étude par des essais préliminaires dans le but de définir notre protocole expérimental permettant de préparer une dispersion de nanocomposites stable contenant différents taux de whiskers cellulosiques. Celle-ci sera suivie de l'étude de l'influence de la présence des whiskers sur le cours de la réaction de polymérisation. A ce stade, on s'intéressera à l'analyse des effets de l'incorporation des nanocristaux de cellulose sur les différentes caractéristiques de la dispersion obtenue en étudiant :

- L'évolution des tailles des particules des gouttelettes juste avant la polymérisation ;
- L'évolution de la stabilité de la dispersion et des tailles des particules du polymère;
- L'évolution des propriétés électrocinétiques des dispersions de nanocomposites ;
- L'état de dispersion des whiskers et leur degré d'adhésion aux particules de polymère,
- Le taux maximal en nanocristaux permettant de maintenir la stabilité de la dispersion.

Après cette phase d'élaboration, des films solides ont été obtenus à partir de ces dispersions.

Les matériaux nanocomposites obtenus seront caractérisés par :

- Analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous permettra d'étudier la transition vitreuse des matériaux nanocomposites,
- Analyse mécanique dynamique afin d'obtenir des informations sur les modules élastiques, les modules visqueux et les phénomènes de relaxation moléculaire
- Analyse des propriétés rhéologiques à l'état fondu des films de nanocomposites ;
- Analyse des propriétés optiques des films de nanocomposites afin d'évaluer leur transparence et mettre en évidence la qualité de la dispersion des nanocharges au sein de la matrice.



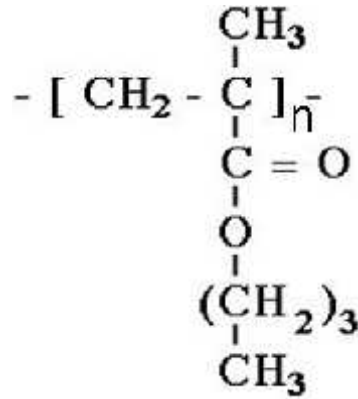
## **A. Problématique :**

Le terme de miniémulsion décrit une émulsion « phase organique dans l'eau » de taille submicronique et stable sur des périodes s'étalant de quelques heures à plusieurs mois. Cette émulsion est constituée de gouttelettes finement divisées (50- 500 nm) et relativement homogènes en taille et en composition. Celles-ci vont être stabilisées contre la dégradation physique par l'ajout d'un agent tensioactif en prévention des phénomènes de coalescences et d'un agent hydrophobe pour ralentir le mûrissement d'Ostwald. Ainsi, ces gouttelettes deviennent les sites privilégiés de nucléation et de polymérisation, et le besoin de transport de monomère à travers la phase aqueuse est minimisé. Cela signifie que dans une miniémulsion parfaite, il y'a un rapport 1 : 1 entre les gouttelettes initiales de monomères et les particules finales de polymères, donc une taille de particule invariante au cours de la réaction de polymérisation. Le fait de déplacer le site de nucléation au niveau des gouttelettes présente un grand intérêt : cela nous laisse penser qu'il est possible d'accrocher les whiskers celluloseux, qui sont chargés négativement, autour des gouttelettes de monomères stabilisées par un tensioactif cationique et ceci par l'intermédiaire d'une attraction électrostatique entre les deux charges opposées.

Compte tenu du fait que lors d'une polymérisation en miniémulsion, la taille finale des particules est, dans un cas idéal, identique à celle des gouttelettes de monomère, cela nous laisse penser que les whiskers restent ancrer sur la surface des particules de polymères après la polymérisation et la stabilité de la dispersion n'est pas affectée.

## **B. Procédure expérimentale**

Dans cette étude, on a choisi le polyméthacrylate de butyle comme matrice polymérique. Ce polymère est amorphe et la valeur de sa température de transition vitreuse  $T_g$ , proche de l'ambiante, facilite le processus de filmification par coalescence à la température ambiante. Cette matrice polymérique a été synthétisée par polymérisation en miniémulsion afin d'obtenir des particules de latex de diamètre voisin de celui des bâtonnets de whiskers. Sa structure chimique est représentée sur la figure V.1.



*Figure V. 1: Représentation de polyméthacrylate de butyle*

## I. Etudes préliminaires

Les conditions de polymérisation en miniémulsion (huile dans eau) sont caractérisées par la présence d'eau et du tensioactif cationique nécessaire pour la formation des micelles. L'hexadécane est employé pour stabiliser la miniémulsion en réduisant le mûrissement d'Ostwald.

La phase organique contient l'hexadécane et le méthacrylate de butyle. La phase aqueuse contient les whiskers en suspension et le tensioactif cationique en solution. Dans toutes les préparations, le taux de chaque constituant présent dans le mélange a été calculé par rapport au monomère.

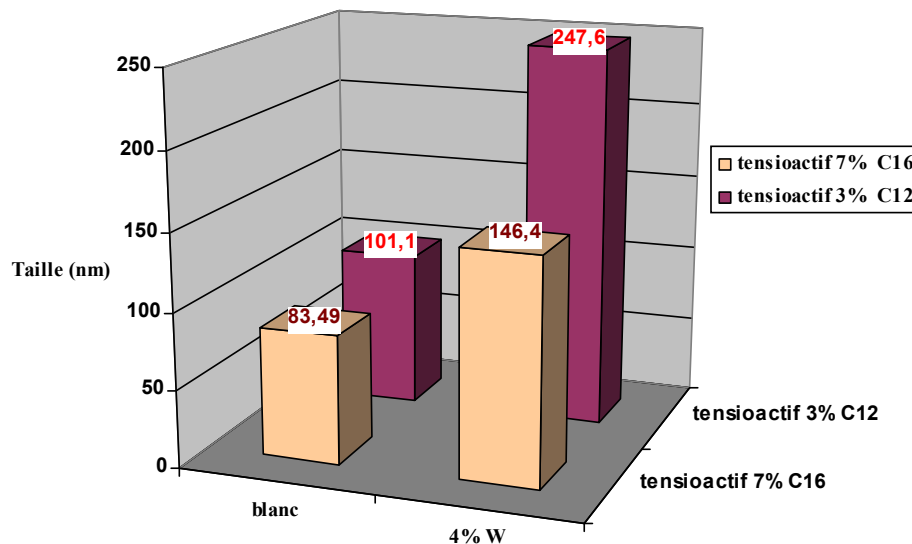
La préparation de la miniémulsion consiste à émulsifier la phase organique dans la suspension aqueuse par forte agitation mécanique durant 10 mn. L'émulsion ainsi obtenue est mise sous sonification à l'aide d'une sonde à ultrason afin d'obtenir une miniémulsion très stable. La durée de sonification ainsi que la proportion d'hexadécane ont été fixées, respectivement, à 3 mn et 5 % en masse, en se basant sur les résultats d'optimisation du procédé obtenus dans le chapitre III.

Dans un premier temps, on s'est intéressé à étudier un système chargé, contenant 4 % en masse de whiskers, afin d'obtenir des miniémulsions stables sur une longue durée de décantation (c'est-à-dire aucune séparation de deux phases visibles à l'œil) et des dispersions de nanocomposites ne présentant aucune trace d'agglomération. Pour ce faire, plusieurs essais préliminaires ont été effectués en modifiant la structure et la quantité utilisée du tensioactif

cationique. Les deux tensioactifs cationiques utilisés dans notre travail sont respectivement le chlorure de dodécyl pyridinium (C12-Cl) et le chlorure d'hexadécyl pyridinium (C16-Cl).

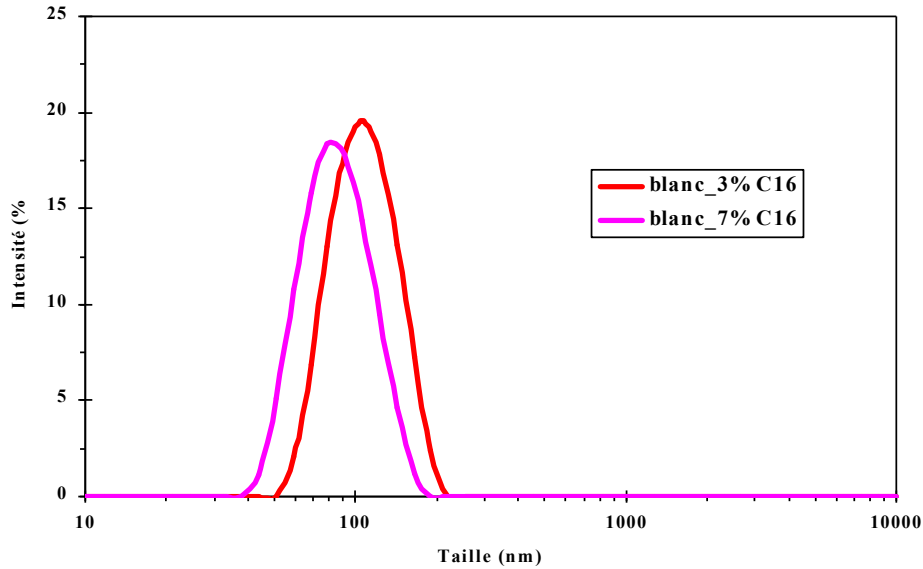
Cette première étude révèle que des quantités de 3% et 7% en masse, respectivement de C12-Cl et C16-Cl, sont suffisantes pour maintenir la stabilité d'une miniémulsion contenant 4 % en masse de whiskers et d'obtenir une dispersion de nanocomposite stable.

Les tailles des particules de ces deux dispersions, mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS), nous a permis de déterminer la valeur du diamètre moyen des particules, ainsi que leur distribution. Comme le montre la figure V.2, la taille de particules des dispersions préparées en présence de 4 % en masse de whiskers vaut 146 et 247 nm, respectivement, pour 7 % de C16-Cl et 3 % de C12-Cl en masse.



**Figure V. 2:** Evolution de la taille des particules de la dispersion, en absence et en présence de 4 % whiskers de cellulose. Effet de type de tensioactif cationique.

Dans un deuxième temps, la taille des particules des dispersions, préparées en absence de whiskers, a été mesurée par diffusion de la lumière et montre que celles-ci ont des tailles de 83 et 101 nm, respectivement, pour les émulsions contenant 7 % de C16-Cl et 3 % de C12-Cl, comme le montre la Figure V.3.



*Figure V. 3: Distribution de la taille de particule d'une dispersion (essai blanc). Effet du type de tensioactif cationique*

Parallèlement, une étude cinétique montre que la réaction de polymérisation est achevée au bout de 90 min environ. Ainsi, dans la suite de nos travaux, toutes les réactions de polymérisations sont conduites durant une durée de 120 min.

A travers ces travaux préliminaires, nous avons réussi à établir les meilleures conditions permettant la préparation d'une dispersion stable par polymérisation en miniémulsion en utilisant un tensioactif cationique. Dans ce qui suit, on s'intéressera à incorporer les whiskers dans les miniémulsions afin de préparer des dispersions de nanocomposites stables. Il est à signaler que dans le reste de cette étude, nous avons utilisé le chlorure de dodécyl pyridinium (C12-Cl) comme agent tensioactif cationique.

## II. Préparation des nanocomposites à base des whiskers de cellulose

Le tableau V.1 présente une formulation type d'une polymérisation en miniémulsion en présence de whiskers de cellulose. La phase organique contient 5% d'hexadécane et le méthacrylate de butyle. La phase aqueuse a été préparée en ajoutant, à la température ambiante, 3 % de tensioactif cationique (C12-Cl) dissout préalablement dans 30 g d'une suspension de whiskers de cellulose. En général, la mise en suspension des whiskers nécessite l'emploi d'une sonification permettant l'individualisation des bâtonnets en cassant les agrégats. La sonification permet, d'une part de désagréger les whiskers et d'autre part de

fragmenter les gouttelettes pour atteindre des tailles nanométriques. Le pH de l'émulsion est contrôlé avant la polymérisation et ajusté à 7 au besoin.

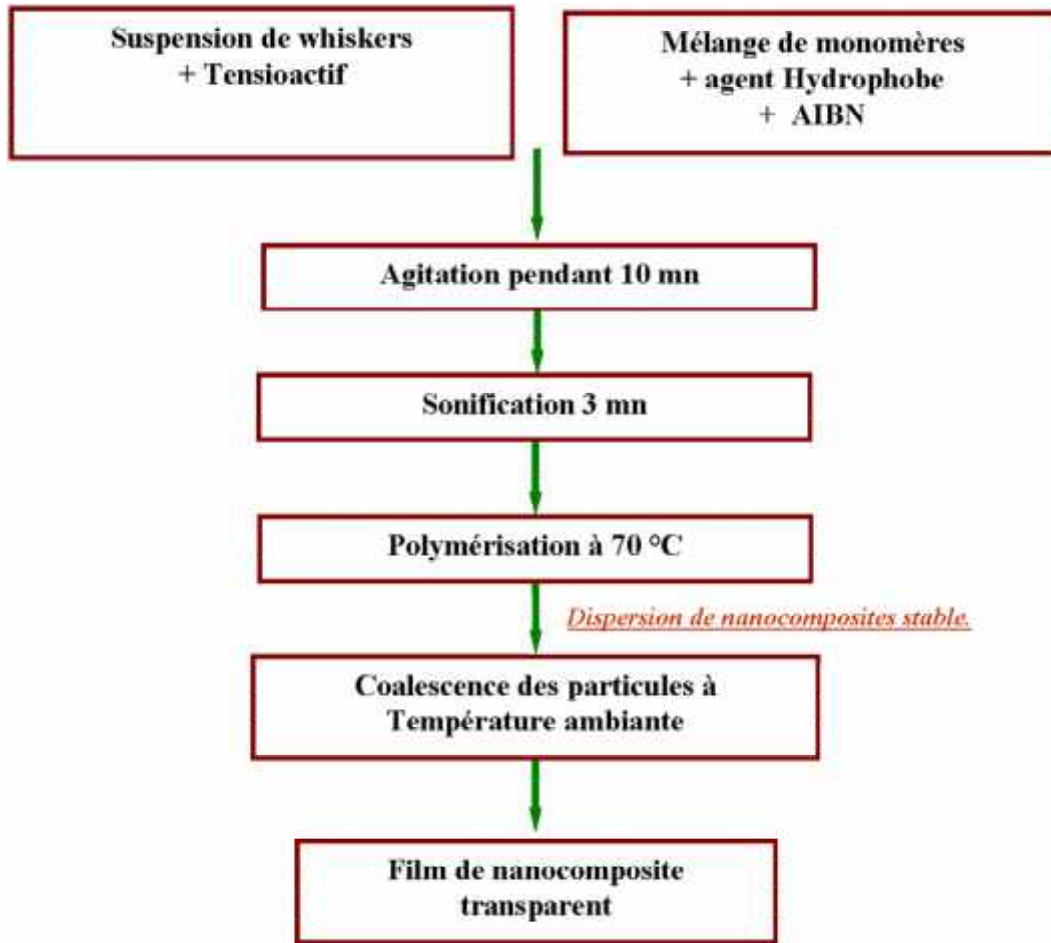
*Tableau V. 1 : Recette type d'une miniémulsion en présence des nanocristaux de cellulose*

<b>Additifs</b>	<b>Pourcentage par rapport au monomère (%)</b>
Méthacrylate de butyle	100
Hexadécane	5
AIBN	3
Nanocristaux	0 – 5
Chlorure de dodécyl pyridinium	3
Eau	400

La préparation de la mini-émulsion consiste à émulsifier la phase organique dans la suspension de nanocristaux de cellulose par forte agitation durant 10 mn. Une miniémulsion très stable est obtenue après 3 mn de sonification.

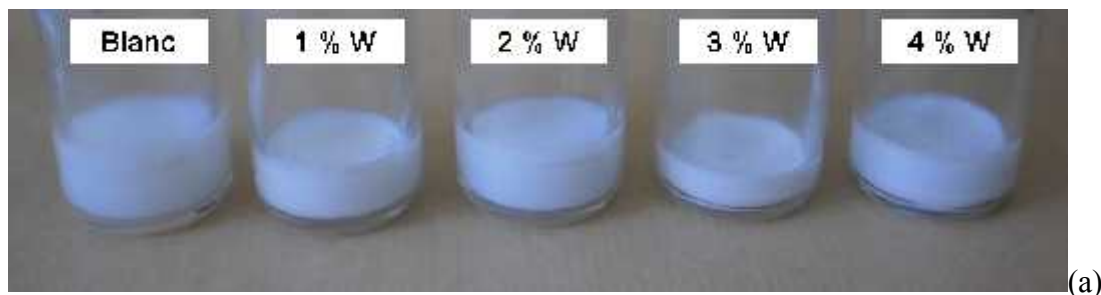
Une fois la polymérisation achevée, la dispersion obtenue est stockée dans un pot en plastique étanche afin de la caractériser par des observations microscopiques ainsi que par mesure de la taille de particules et du potentiel zêta.

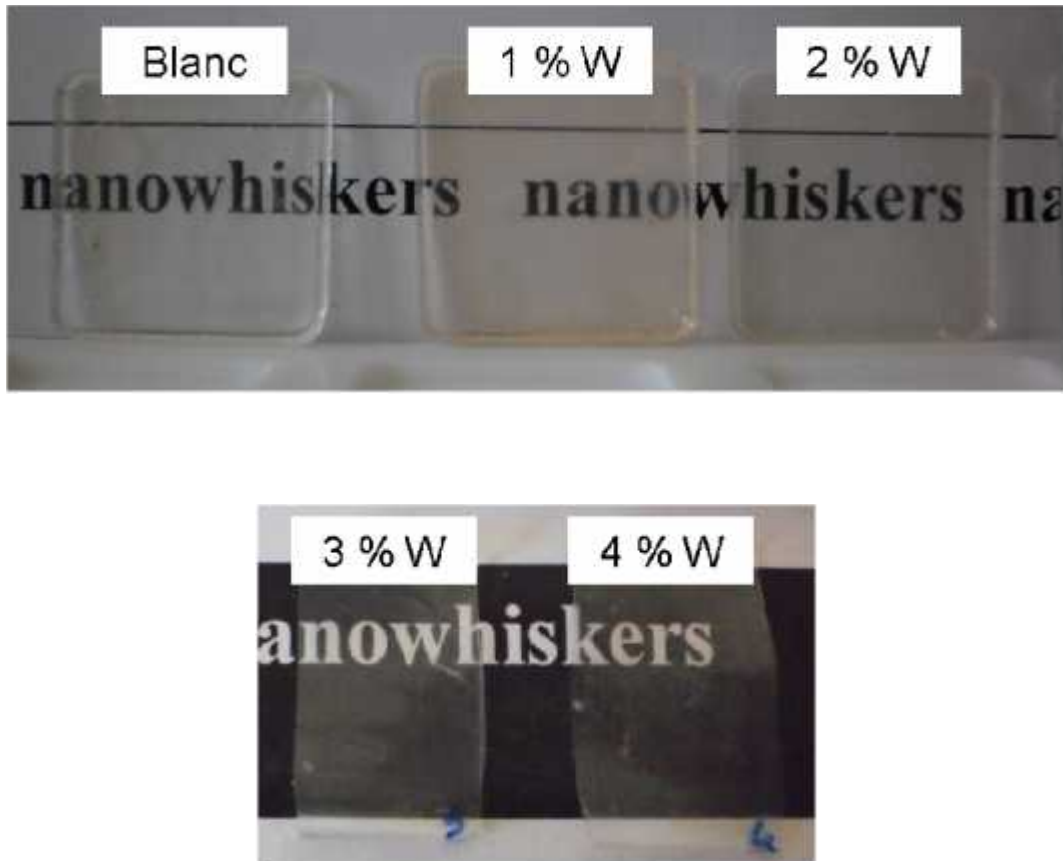
Les films nanocomposites, d'épaisseur finale d'environ 400  $\mu\text{m}$ , ont été préparés en coulant la dispersion dans un moule en Téflon. La filimification se fait ensuite à température ambiante pendant 10 h. Ensuite, les nanocomposites sont chauffés à une température de 60° pendant 2 heures afin de compléter la maturation des films coalescés. Ce mode de préparation nous a permis d'obtenir des films transparents et homogènes pour des différents taux de nanorenforts. La procédure expérimentale que nous avons suivie est présentée sur la figure V.4.



**Figure V. 4:** Schéma général d'élaboration des films de nanocomposites à base de méthacrylate de butyle renforcés par des whiskers de cellulose issus d'alfa

La figure V.5 (a) présente des images prises à l'aide d'un appareil photo numérique des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de whiskers. La stabilité de ces dispersions de nanocomposites a été suivie pendant plusieurs mois et aucun changement important dans la distribution de la taille des particules n'a été détecté. Des films transparents ont été obtenus après évaporations de l'eau (Figure V.5. (b)).





**Figure V. 5:** Images prises à l'aide d'un appareil photo numérique :  
(a) dispersions de nanocomposites contenant différents taux de whiskers,  
(b) films transparents obtenus après évaporations de l'eau

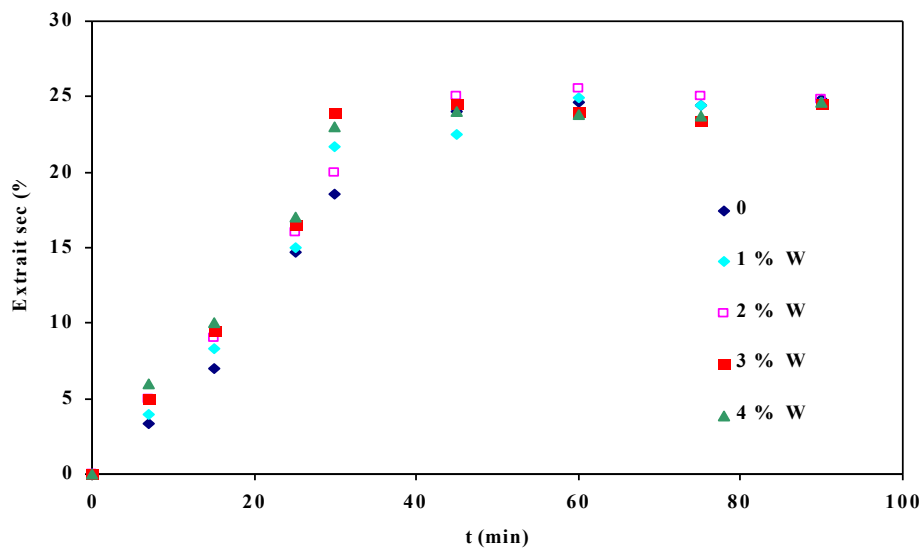
Les matériaux nanocomposites sont prêts pour être caractérisés en termes de propriétés morphologiques, optiques, thermiques, thermomécaniques et rhéologiques.

### **C. Caractérisations des dispersions de nanocomposite**

Les effets de l'incorporation des whiskers de cellulose sur la stabilité de la dispersion obtenue ont été étudiés en examinant l'évolution de la taille ainsi que le potentiel zêta des particules de polymère en fonction du taux de nanocharges ajoutés. En outre, des observations par microscope électronique à émission de champ (FE-SEM) ont permis de mettre en évidence l'état de dispersion des whiskers et leur degré d'adhésion aux particules de polymère.

## I. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des whiskers

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de la présence des whiskers de cellulose sur la cinétique de la polymérisation. Les résultats présentés dans la figure V.6 confirment que la présence des nanocharges n'influe pas l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation. Quelque soit la teneur en nanofibres, la durée de la réaction n'excède pas 2 heures, le plateau de conversion n'évolue plus.



**Figure V. 6:** Evolution de l'extrait sec de la dispersion au cours de la polymérisation en absence et en présence des whiskers issus d'alfa (1, 2, 3 et 4 % en masse)

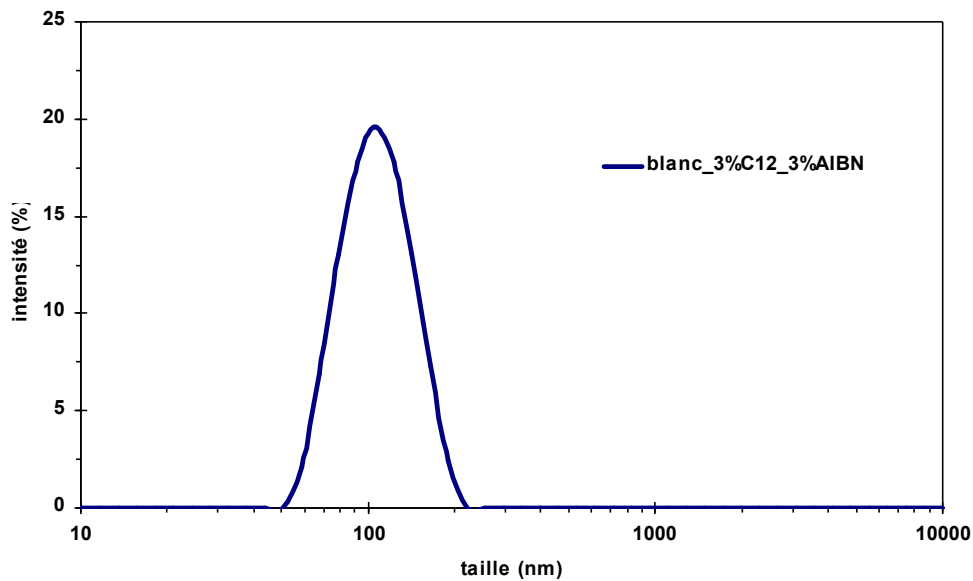
Puisque les gouttelettes de monomère constituent le principal lieu de la réaction de polymérisation, on peut exclure toute interaction possible entre les radicaux en cours de formation et les nanofibres. En outre, l'absence d'agglomération des gouttelettes induites par ces nanocharges nous laisse s'attendre qu'il n'y ait aucun effet sur la cinétique de réaction. Toutefois, l'augmentation de la taille des particules de polymère avec le taux de whiskers et l'apparition d'une seconde population de particules de taille élevée suggère qu'un processus d'agrégation partiel a eu lieu durant la polymérisation, induit par la présence des whiskers. Ceci nous amène à entreprendre une étude plus poussée sur l'évolution des tailles et leur distribution avec le taux de nanocharges.



## II. Evolution de la taille des particules en fonction du taux des whiskers

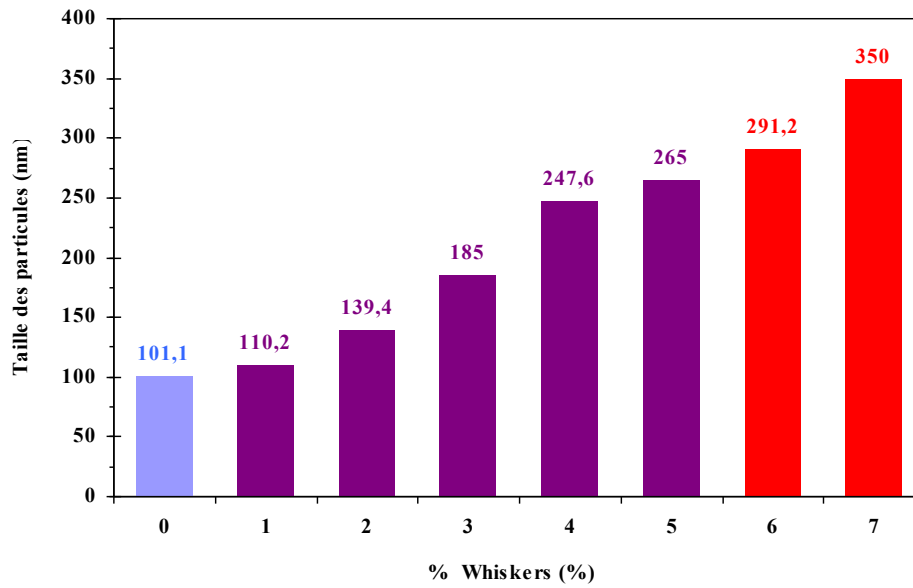
Les tailles des particules des dispersions préparées, mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS), nous a permis de déterminer la valeur du diamètre moyen des gouttelettes, ainsi que leur distribution.

En absence des whiskers, la taille moyenne des particules d'une dispersion préparée vaut 100 nm. L'examen de la courbe traduisant la distribution de la taille des particules (Figure V.7) montre l'existence d'une seule distribution centrée autour de cette valeur (100 nm).



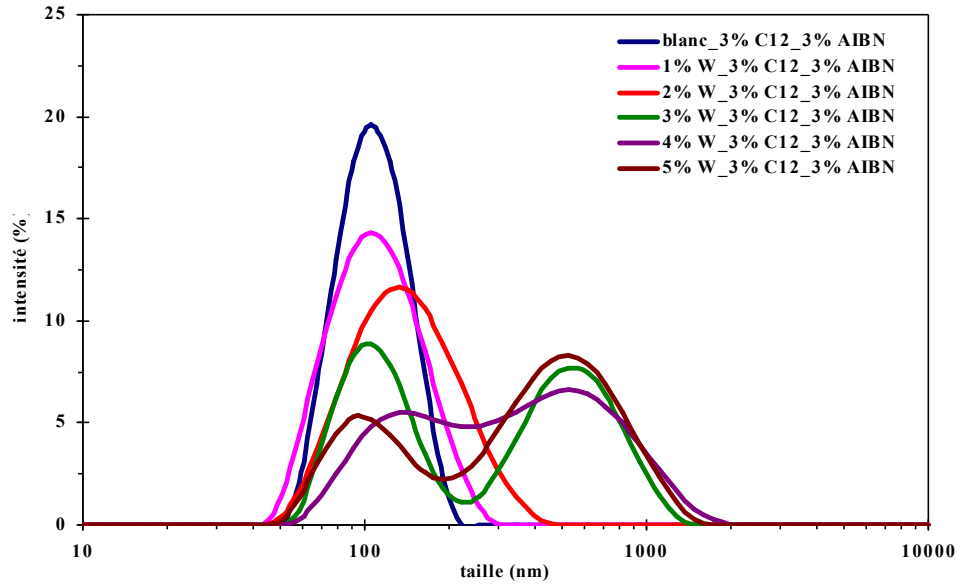
*Figure V. 7 : Distribution de la taille de particule d'une dispersion (essai blanc)*

Toutefois, l'examen de la figure V.8, traduisant l'évolution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose d'alfa incorporés dans la miniémulsion, révèle une croissance continue de la taille des particules avec le taux des whiskers. En effet, la taille moyenne des particules est passée de 110 à 265 nm pour un pourcentage de nanofibres variant de 1 à 5 % en masse. Au delà de 5 %, il est indispensable de travailler avec 6 % en masse d'agent tensioactif cationique (C12-Cl) afin d'éviter la formation de coagulat et de préparer des dispersions de nanocomposites stables. Dans ces conditions, la granulométrie moyenne des particules vaut 290 et 350 respectivement pour une teneur massique en whiskers de 6 et 7 %.



*Figure V. 8: Evolution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose d'alfa incorporés dans la dispersion*

La figure V.9 traduit la distribution de taille des particules des dispersions préparées à différents taux des whiskers. Dans le cas d'une dispersion contenant une teneur de whiskers inférieur à 2 % par rapport au monomère, un seul pic est observé. Au delà d'une teneur de 2%, on note la présence de deux distributions centrées, respectivement, autour de 110 à 140 nm et de 500 à 600 nm.

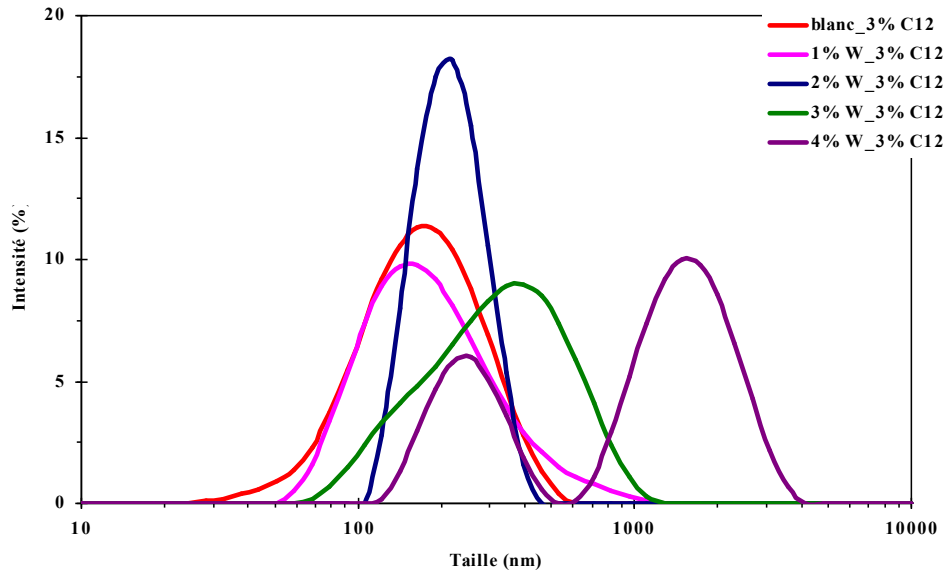


**Figure V. 9:** Distribution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de whiskers de cellulose d'alfa.

Il est bien connu que la présence des charges négatives sur les whiskers provient des groupes sulfates ( $\text{SO}_3^-$ ) formées pendant le processus d'hydrolyse [1]. En absence des whiskers, les gouttelettes de la miniémulsion, générées après l'étape de sonification, sont uniformes et stabilisées par le tensioactif cationique. On obtient, ainsi, une dispersion de polymère avec un faible indice de polydispersité et une taille de particule qui vaut 110 nm. Cependant, en présence des nanofibres, les phénomènes changent. En effet, en raison de leur charge négative, les nanofibres vont s'absorber spontanément sur la gouttelette à travers des interactions électrostatiques entre les têtes cationiques des molécules de tensioactif et le site anionique existant sur la surface de whiskers. La neutralisation partielle des charges qui en résulte va provoquer une agrégation partielle de façon à atteindre une couverture de surface en agent tensioactif minimale pour conserver la stabilité colloïdale. Par ailleurs, pour des tailles de particules inférieures à 120 nm, on ne peut exclure que les whiskers adsorbés sur des gouttelettes de monomère n'entraînent une coalescence partielle induit par les interactions entre des whiskers. Quand la taille des gouttelettes dépasse un certain seuil, la courbure des gouttelettes devienne suffisante pour empêcher ce phénomène d'interaction.

Ces deux hypothèses sont justifiées par le fait que les mesures des distributions des tailles des particules des gouttelettes font apparaître également deux populations de taille, comme le

montre la Figure V.10. Ceci confirme que la coalescence partielle a eu lieu dès l'étape de l'émulsification.



*Figure V. 10: Distribution de la taille des gouttelettes des miniémulsions en fonction du taux de whiskers de cellulose d'alfa.*

Il est important de noter qu'un petit décalage vers des valeurs plus élevées dans la taille des gouttelettes par rapport à la taille des particules de polymères est observé. Ce décalage peut être dû à la désorption du tensioactif ainsi que de la dissolution du monomère dans la phase aqueuse suite à la dilution de l'échantillon avant de faire la mesure DLS. Ce phénomène a été minimisé en utilisant comme solution de dilution, une solution contenant 0.5% de tensioactif et 1% de monomère. Ceci confirme également que la distribution de la taille n'a pas varié au cours de la réaction de polymérisation. Par conséquent, on peut conclure que les gouttelettes de monomère constituent le principal lieu de la réaction de polymérisation et que les phénomènes d'agréations ont été minimisés.

### III. Evolution du nombre de particules en fonction du taux des whiskers

Connaissant la taille des particules de polymère et celui des whiskers, on peut procéder à un calcul de l'évolution du rapport entre le nombre des particules de polymère et ceux des whiskers.

En considérant les particules de polymère sphérique, et en assimilant les whiskers à des bâtonnets cylindriques, les relations suivantes peuvent être établies : Le nombre de particules de polymère  $N_p$  s'écrit :

$$N_p = \frac{m_p}{\rho_p \frac{4}{3} \pi R_p^3} \text{ Eq 1;}$$

Avec :

$\rho_p = 1.1 \text{ g cm}^{-3}$  : densité de polyméthacrylate de butyle à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$m_p$  : masse de polymère par mL de dispersion,

$R_p$  : rayon hydrodynamique d'une particule de polymère.

Le nombre des bâtonnets de whiskers de cellulose par mL de dispersion contenant un %W de whiskers:

$$N_w = \frac{\%W \times m_p}{\rho_w \pi d^2 L} \text{ Eq 2 ;}$$

Avec :

% W : % whiskers par rapport au polymère,

$\rho_p = 1.5 \text{ g cm}^{-3}$  : densité des whiskers de cellulose,

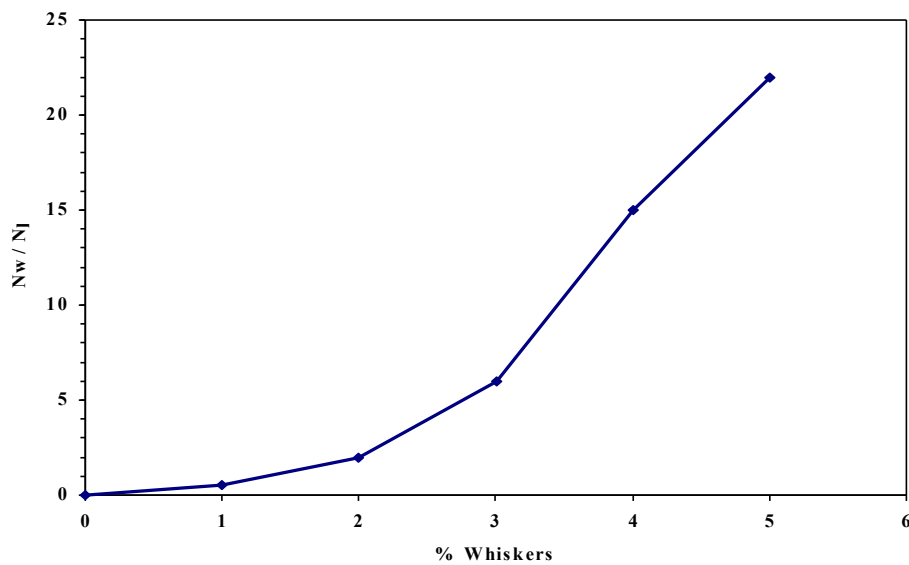
L et d sont les dimensions d'un bâtonnet de whiskers, respectivement ( $L = 150 \pm 20 \text{ nm}$  et  $d = 10 \pm 2 \text{ nm}$ )

Sachant que les valeurs de  $R_p$  ont été déterminées expérimentalement par diffusion dynamique de la lumière (DLS), on peut déduire le  $N_p$  et le  $N_w$  de chaque dispersion de nanocomposite préparée. Le tableau V.2 présente le nombre de particules de polymères ainsi que le nombre des bâtonnets de whiskers présents dans des dispersions de nanocomposites, contenant 0, 1, 2, 3, 4 et 5 % en masse de whiskers.

**Tableau V. 2:** Calcul du nombre de particules de polymères ( $N_p$ ) ainsi que le nombre de bâtonnets de whiskers présent dans d'une dispersion de nanocomposites

% whiskers	0	1	2	3	4	5
Diamètre particule (nm)	101	110	140	185	250	265
$N_p$	4.6 E+14	3.6 E+14	1.7 E+14	7.5 E+13	3.0 E+13	2.6 E+13
$N_w$	1.4 E+14	1.4 E+14	2.8 E+14	4.2 E+14	4.44 E+14	5.6 E+14
$N_w / N_p$	0	0.5	2	6	15	20

L'examen de la courbe traduisant l'évolution du rapport  $N_w/N_p$  en fonction du taux de whiskers incorporés (figure V.11) révèle qu'au delà de 2% en masse de whiskers, le nombre de nanofibres de cellulose devient plus élevé que celui des particules des polymères. A titre d'exemple, à 5 % de whiskers, chaque particule de polymère est entourée par 20 bâtonnets de whiskers.



**Figure V. 11:** Evolution du rapport  $N_w / N_p$  en fonction du taux de whiskers incorporés

#### **IV. Etude électrocinétique**

L'une des conséquences entraînées par l'adsorption des nanofibres cellulosiques à la surface des gouttelettes de monomères stabilisées par un tensioactif cationique est l'évolution des propriétés électrocinétiques de la miniémulsion résultant de la modification de la structure de la double couche autour des particules colloïdales en suspension dans le milieu continu.

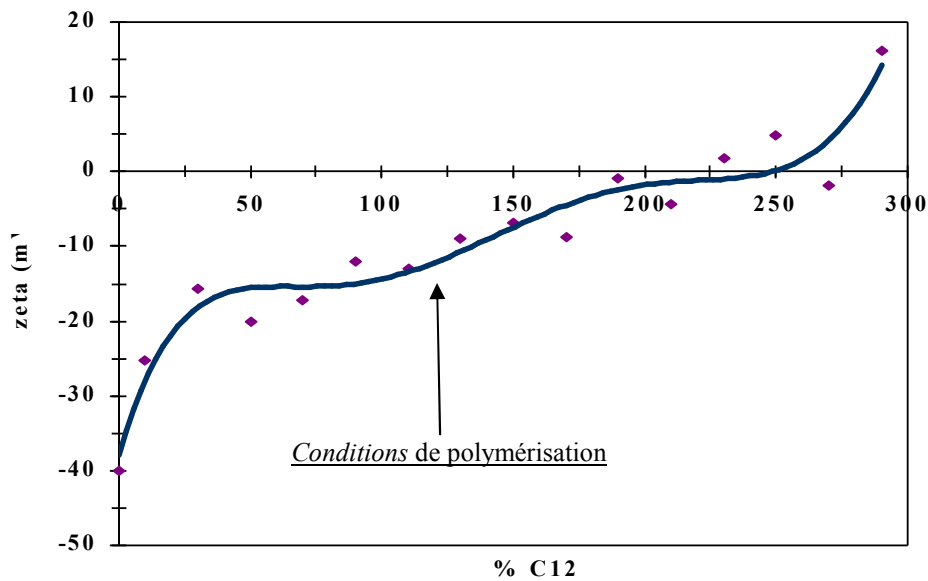
L'une des propriétés électrocinétiques des dispersions colloïdales consiste à suivre l'évolution de leur potentiel zêta. La valeur du potentiel zêta, est un paramètre fondamental, qui contrôle l'intensité des interactions répulsives de type électrostatique. Sa connaissance est donc primordiale pour l'étude de la stabilité des dispersions colloïdales. En outre, son évolution permet de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus d'interaction des particules [2 – 4].

Dans ce cadre, nous avons étudié, en premier lieu, l'effet de l'addition d'un tensioactif cationique sur l'évolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse de whiskers et dans un deuxième temps, le potentiel zêta de nos dispersions préparées à différents taux de whiskers.

##### ***a- Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des whiskers après l'addition du tensioactif cationique***

Dans le but de mieux comprendre les interactions whiskers – tensioactif et whiskers monomère, on a suivi l'évolution du potentiel- $\zeta$  d'une suspension aqueuse, contenant environ 2 % en masse de whiskers, à différentes concentrations en C12-Cl (Figure V.12). Etant donné que la valeur du potentiel- $\zeta$  est proportionnelle à la densité des charges en surface et que son signe est le même que celui de la surface, cette étude constitue un outil très important pour suivre le processus d'adsorption et argumenter les hypothèses émises concernant l'accrochage des nanofibres sur la surface des gouttelettes de monomères stabilisées par le tensioactif cationique.

Pour effectuer les mesures dans des conditions de force ionique constante, nous avons opéré en présence d'une concentration de KCl de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L.



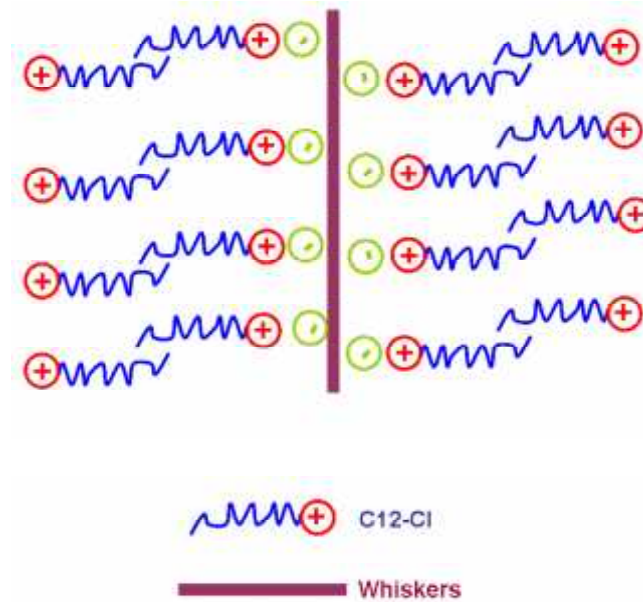
**Figure V. 12:** Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse contenant 2 % en masse de whiskers après l'addition du tensioactif cationique

L'examen de la figure V.12 montre que le potentiel zêta des whiskers seuls demeure négatif autour de - 40 mV, ce qui leur donne suffisamment de stabilisation électrostatique pour éviter tout risque d'agglomération et assurer la stabilisation de la suspension aux cours du stockage durant une longue durée. Ces charges négatives proviennent du traitement à l'acide sulfurique qui permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des cristaux. Ces charges négatives à la surface des whiskers induisent des forces de répulsion électrostatiques qui facilitent l'individualisation et la bonne dispersion des nanocristaux dans un milieu aqueux [5 – 7].

L'addition du tensioactif cationique à la suspension entraîne une évolution continue de la valeur du potentiel- $\zeta$ . En effet, on note, tout d'abord, une augmentation brusque du potentiel- $\zeta$  et elle atteint - 20 mV pour un teneur en tensioactif environ de 50 % par rapport aux whiskers, suivi d'une croissance continue du potentiel jusqu'à s'annuler pour un taux de tensioactif compris entre 200 et 230 % par rapport aux whiskers. A ce point isoélectrique, les whiskers présentent des surfaces neutres de points de vue charges, ce qui entraîne leurs floculations. Enfin, l'inversion du signe du potentiel indique que la surface devient maintenant chargée positivement. Ce phénomène résulte de l'adsorption, par l'intermédiaire des interactions électrostatiques, du tensioactif cationique à la surface des nanofibres sur des sites chargés négativement ( $-\text{SO}_3^-$ ), entraînant ainsi leur disparition et l'augmentation continue du potentiel zêta. La valeur positive du potentiel ne peut être expliquée qu'en considérant la



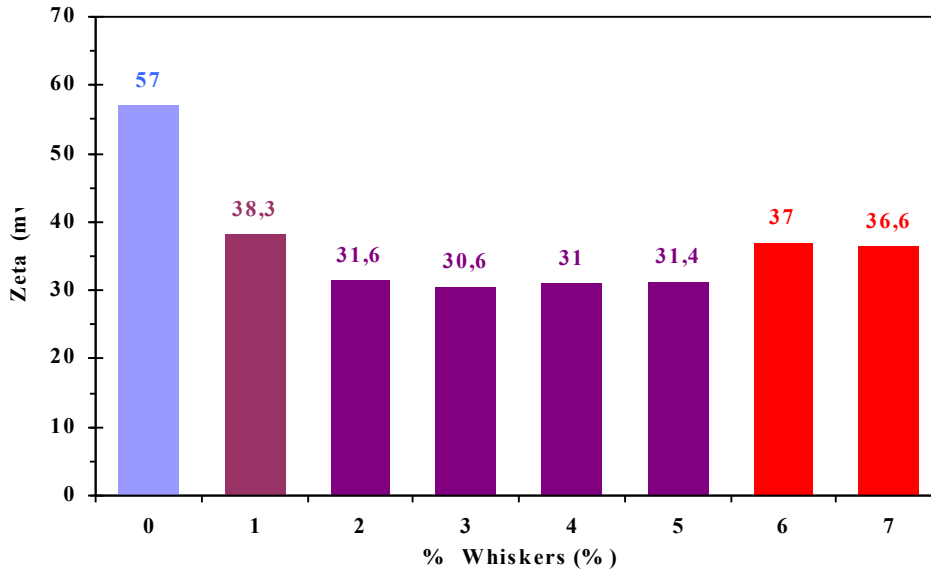
présence d'une double couche avec les têtes cationiques orientées vers le milieu continu. Le même phénomène a été observé dans le cas des fibres de cellulose oxydées [8]. Ce phénomène est illustré schématiquement sur la figure V.13.



*Figure V. 13: Représentation schématique de la formation de la couche pour C12-Cl sur le whiskers*

### ***b- Evolution du potentiel- $\zeta$ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux de whiskers***

Dans un deuxième temps, on a étudié la stabilité des dispersions de nanocomposites préparées en suivant leur potentiel- $\zeta$ . La figure V.14 présente l'évolution du potentiel- $\zeta$  des dispersions de nanocomposites à matrice de polyméthacrylate de butyle et contenant différents taux de whiskers.



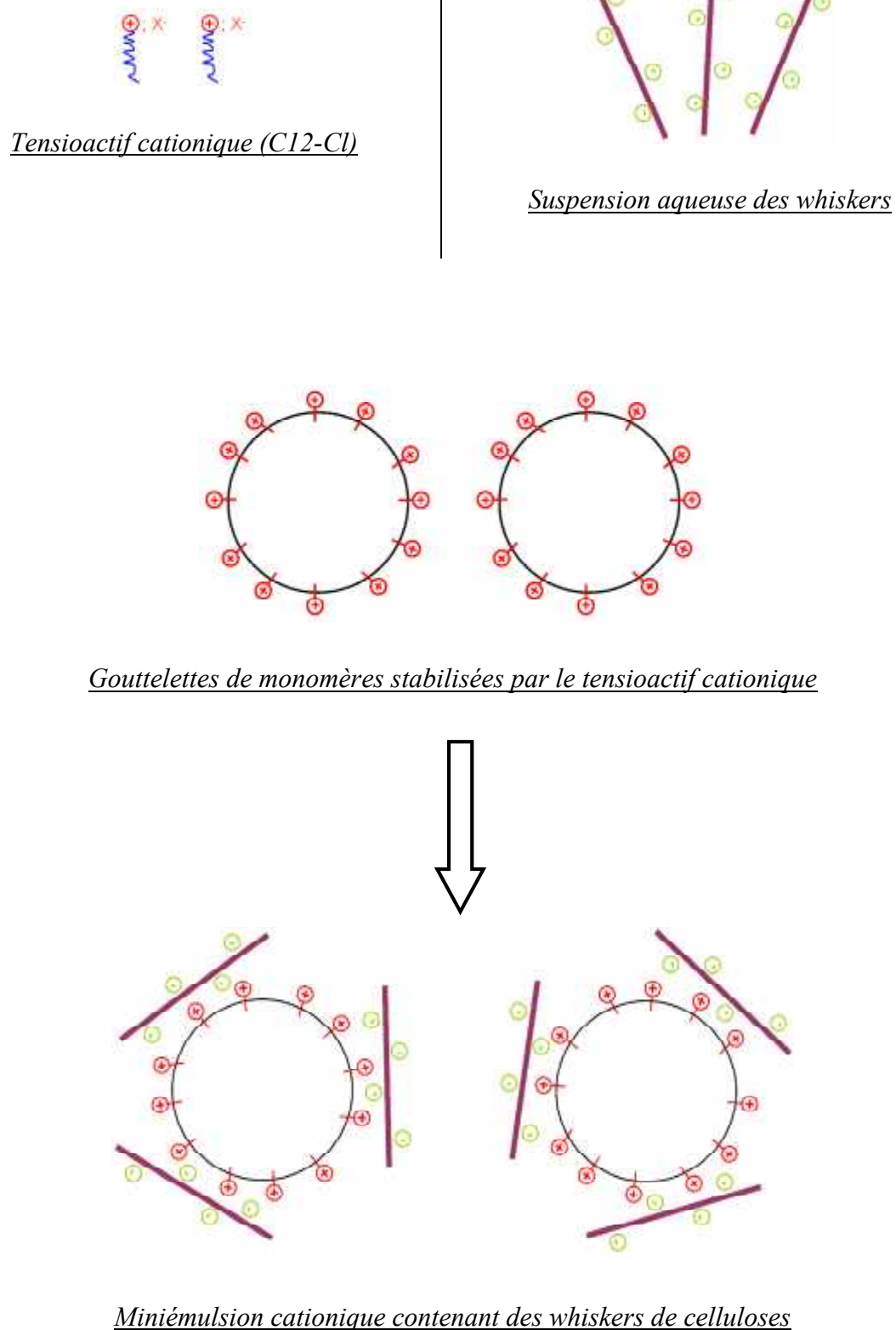
**Figure V. 14:** Evolution du potentiel zêta de la dispersion de nanocomposite en fonction du taux de whiskers.

En absence des whiskers, la dispersion présente un potentiel- $\zeta$  positif et élevé. Il vaut environ 57 mV en présence de 3 % en masse de tensioactif cationique. L'incorporation des whiskers engendre une diminution de la valeur du potentiel- $\zeta$  de la dispersion préparée. Il atteint 38 mV en présence de 1 % en masse de whiskers, par contre il est stabilisé autour de 30 mV pour un taux de whiskers variant de 2 à 5 % en masse. En présence de 6 et 7 % en masse de whiskers, le potentiel- $\zeta$  de la dispersion mesurée vaut 35 mV en présence de 6 % en masse de tensioactif cationique. Dans tous ces cas, l'obtention d'une valeur du potentiel supérieure à 25 mV justifie la stabilité colloïdale de la dispersion de nanocomposites qui est assurée par l'intermédiaire des répulsions électrostatiques entre les particules de polymères chargées positivement.

Il est à signaler que si nous mélangeons une dispersion polymérique stabilisée par un surfactant cationique avec une suspension aqueuse des whiskers, on observe un phénomène de floculation instantanée qui se traduit par la formation de gros coagulats. Par conséquent, on peut conclure que l'obtention d'une dispersion de nanocomposite stable en présence d'un tensioactif cationique nécessite une étape d'émulsification du mélange formé de monomère, tensioactif cationique et de la suspension aqueuse de whiskers, suivi d'une réaction de polymérisation *in situ*.

### ***c- Conclusion***

A ce stade, on peut conclure, d'une part, que les particules des dispersions de nanocomposites sont globalement chargées positivement. Et d'autre part, la quantité du tensioactif cationique existante dans toutes les miniémulsions déjà préparées ne neutralise pas la totalité des sites négatifs des whiskers. Ce résultat nous donne une idée sur le processus de synthèse d'une dispersion colloïdale de nanocomposite à base de polyméthacrylate de butyle renforcé avec différents taux de whiskers. En effet, lors de l'étape de préparation de la miniémulsion, on obtient des gouttelettes de monomères stabilisées par le tensioactif cationique qui s'accumule sur la surface de ces gouttelettes. Le bâtonnet de whiskers sera fixé sur la gouttelette à travers des interactions électrostatiques entre la partie polaire du tensioactif cationique, de charge positive, et les sites négatifs présents à sa surface. Sous l'effet de la température, la polymérisation a été déclenchée au sein des gouttelettes tout en conservant les nanofibres attachées à la gouttelette nucléée. Cette procédure est illustrée schématiquement sur la figure V.15.



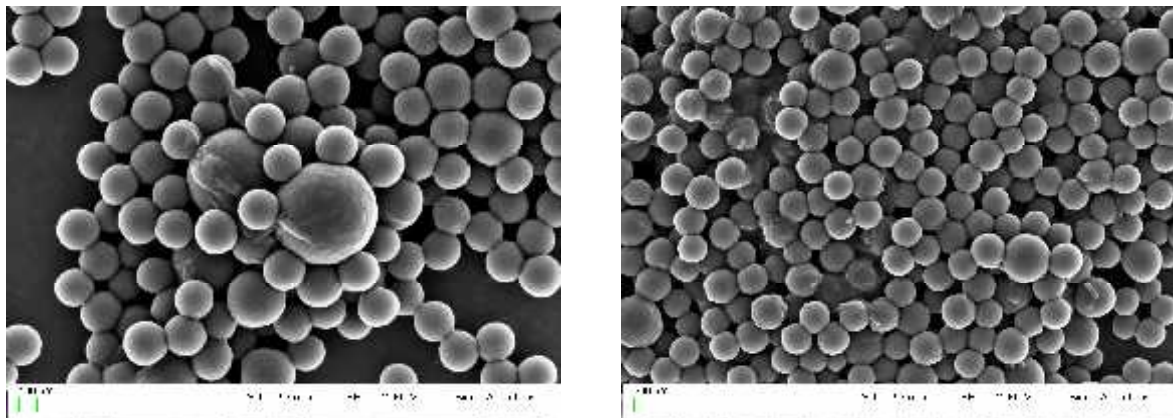
**Figure V. 15 :** Illustration schématique de l'accrochage des whiskers de cellulose sur la surface des gouttelettes de monomères stabilisées par le tensioactif cationique

## V. Analyse par microscope électronique à émission de champ (FE-SEM)

Pour mettre en évidence l'état de dispersion des whiskers et leur degré d'adhésion aux particules de polymère, nous avons cherché à réaliser des observations microscopiques qui permettent d'imager les whiskers. Cependant, ces observations n'ont pas été faciles à réaliser et de nombreux essais ont été menés avant de pouvoir réussir à observer les whiskers avec une bonne résolution.

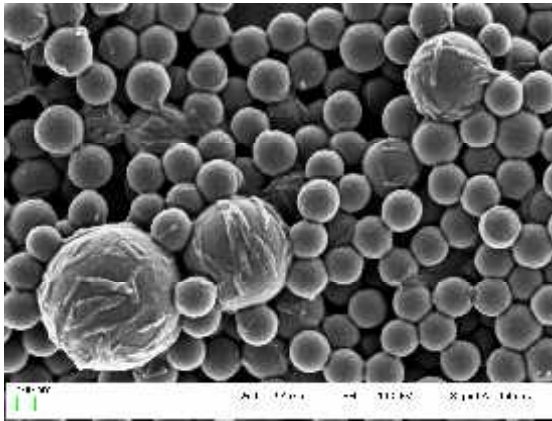
Pour ce faire, nous avons suivi les conditions suivantes pour la préparation des échantillons. Tout d'abord, on étale la dispersion de nanocomposite, diluée 25 fois, sur la surface d'une plaque de silicium capable d'assurer une conduction électrique lors de l'analyse. Ensuite, l'échantillon a été recouvert d'une couche mince de carbone, d'épaisseur de l'ordre de 3 à 4 nm, un niveau relativement faible (0.5 à 1 kv) afin d'éviter la fusion des particules de polymère lors de l'analyse. Les images présentées dans les figures V.16 et V.17 montrent un exemple de micrographies FE-SEM des dispersions de particules de polymères en présence des whiskers de cellulose d'alfa.

Le cliché (Figure V.16) pris pour des dispersions de nanocomposite contenant 2 % en masse de whiskers, montre que les particules de polymères ont des formes sphériques avec un diamètre variant de 100 à 130 nm.

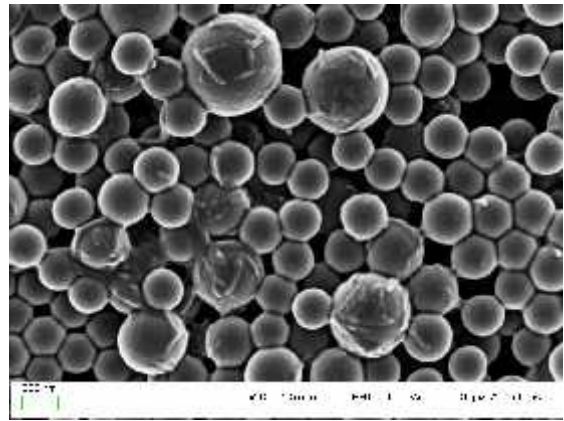


*Figure V. 16: Observation par microscopie électronique à émission de champ d'une dispersion de nanocomposites contenant 2 % en masse de nanocristaux de celluloses issues d'alfa.*

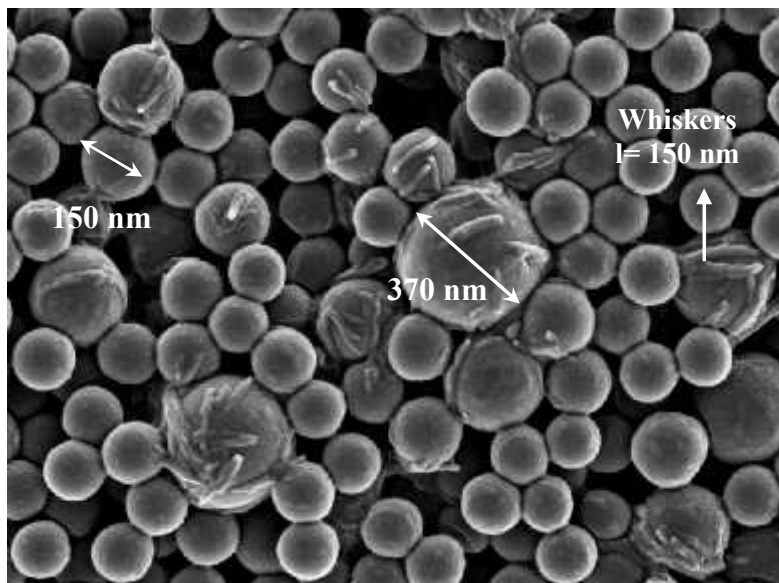
Cependant, le diamètre des particules sphériques varie de 120 à 600 nm dans le cas des dispersions contenant des taux de whiskers supérieurs à 2% (Figure V.17). Cette valeur est en accord avec celles déterminées à partir des mesures par granulométrie laser qui montrent l'existence de deux distributions de taille au delà de 2 % en masse de whiskers.



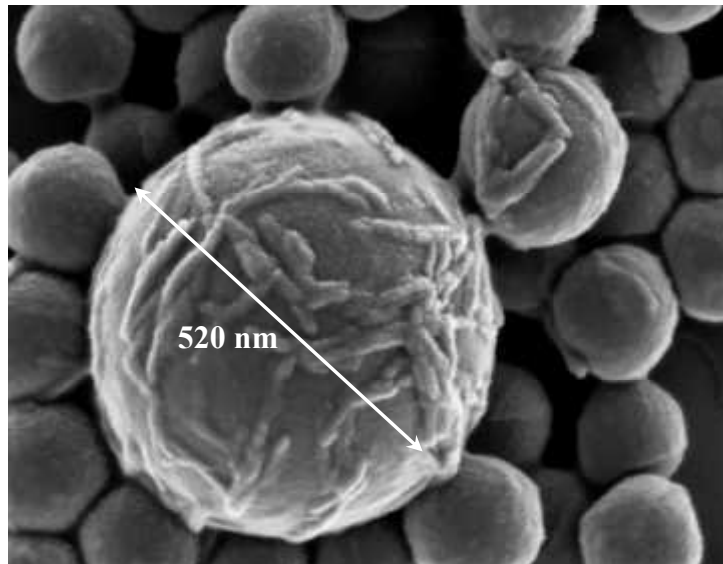
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure V. 17:** Observation par microscopie électronique à émission de champ d'une dispersion de nanocomposites contenant 4 et 5 % en masse de nanocristaux de celluloses issues d'alfa

En outre, les images SEM, pris pour des dispersions de nanocomposites contenant 4 et 5 % en masse de whiskers (Figure V.17) révèlent clairement la présence des whiskers qui sont attachés à la surface de particules de polymère. En outre, ces nanofibres ne sont pas totalement individualisés.

Au-delà de 3 % en masse de whiskers, la taille des particules de polymères est non uniforme. On voit apparaître des grosses particules, de diamètre autour de 500 à 600 nm, qui présentent sur leurs surfaces plus de whiskers. Ces particules correspondent à la deuxième population prouvée par des mesures de DLS et qui sont dues à l'agrégation des particules. En outre, il apparaît que la distribution des whiskers autour des particules de polymère n'est pas uniforme et ne semble pas respecter l'estimation déterminée dans le tableau. Certaines particules semblent accumuler davantage de whiskers que d'autres. Cet effet pourrait résulter de la tendance des whiskers de cellulose à s'organiser ensemble, même en solution diluée, ce qui favorise leur concentration autour des gouttelettes de monomère.

En conclusion, il a été possible de préparer en une seule étape et par polymérisation en miniémulsion des dispersions de nanocomposites à base de whiskers de cellulose. Il a été montré, que le recours à tensioactif cationique permet de favoriser l'accrochage des whiskers autour des particules de polymères à travers des interactions électrostatiques.

Dans la suite, on s'intéressera à étudier les propriétés des films de nanocomposites préparées à partir de ces dispersions.

## **D. Caractérisation de films de nanocomposites**

Dans cette partie, les matériaux nanocomposites seront caractérisés en termes de propriétés thermiques, thermomécaniques et optiques. Pour ce faire, des films de nanocomposites ont été préparés à partir des dispersions élaborées

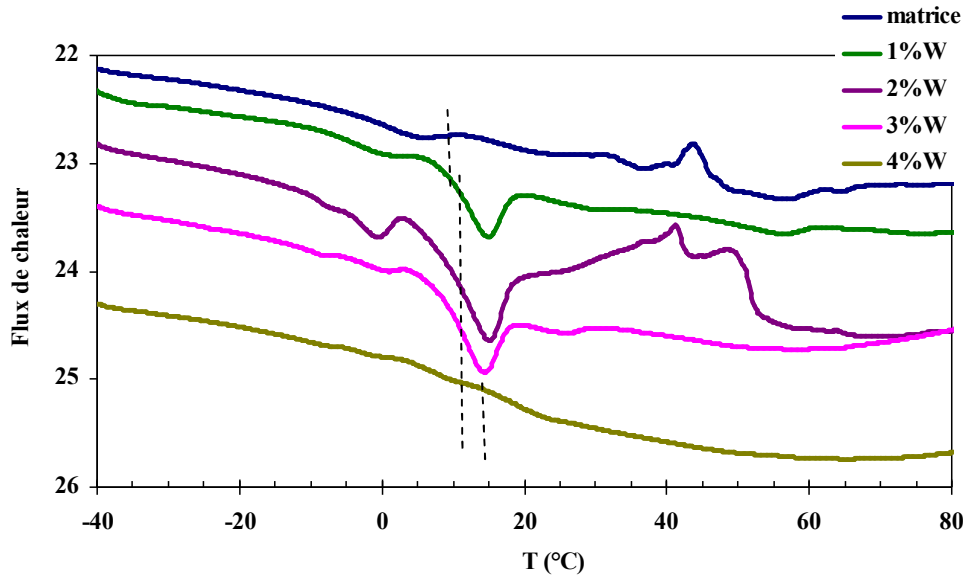
Des mesures de DSC, DMA et de propriétés rhéologiques à l'état fondu ont été réalisées afin de révéler d'éventuelles variations de mobilité moléculaire des chaînes à proximité de la surface des nanocharges, que ce soit à une échelle locale (interphase) ou globale (matrice polymérique). En outre, La connaissance de la valeur de la transmission dans le domaine visible met en évidence l'influence de la présence des nanofibres sur les propriétés optiques du film de nanocomposite.

### **I. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC**

Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à 10°C/min afin d'observer l'influence de l'addition des nanocharges cellulosiques sur la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>).

Les thermogrammes DSC correspondant aux films de poly(méthacrylate de butyle) contenant différents taux de whiskers sont reportés sur la figure V.18.





**Figure V. 18:** Thermogrammes DSC des films de nanocomposites contenant 0, 1, 2, 3 et 4% en masse de whiskers.

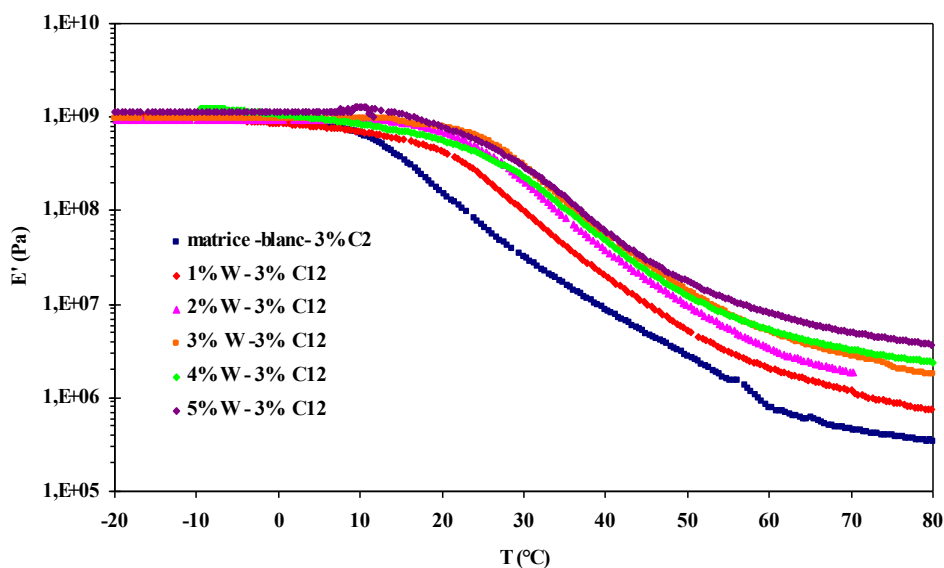
L'analyse de l'évolution de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de whiskers d'alfa montre que cette température subit une augmentation sensible avec l'incorporation des whiskers, comme le résume le tableau V.3. Cependant, cette augmentation n'est pas uniforme. Un saut de 4 °C est observé dès l'introduction de 1% de whiskers, puis la  $T_g$  se stabilise et croît de nouveau en présence de 4% de whiskers.

**Tableau V. 3:** Valeur de la  $T_g$  des films de nanocomposites contenant 0, 1, 2, 3, et 4 % en masse de whiskers

% Whiskers	$T_g$ (°C)
0	8.5
1	12
2	12
3	12
4	17

## II. Analyse mécanique dynamique

Des analyses en mécanique dynamique ont été effectuées pour étudier le comportement des matériaux nanocomposites lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Le tracé du module de conservation,  $E'$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz est présenté sur la figure V.19. Le module vitreux a été normalisé pour tous les échantillons afin d'éviter les problèmes de décalage vertical résultant de l'incertitude liée à la mesure des dimensions de l'échantillon.



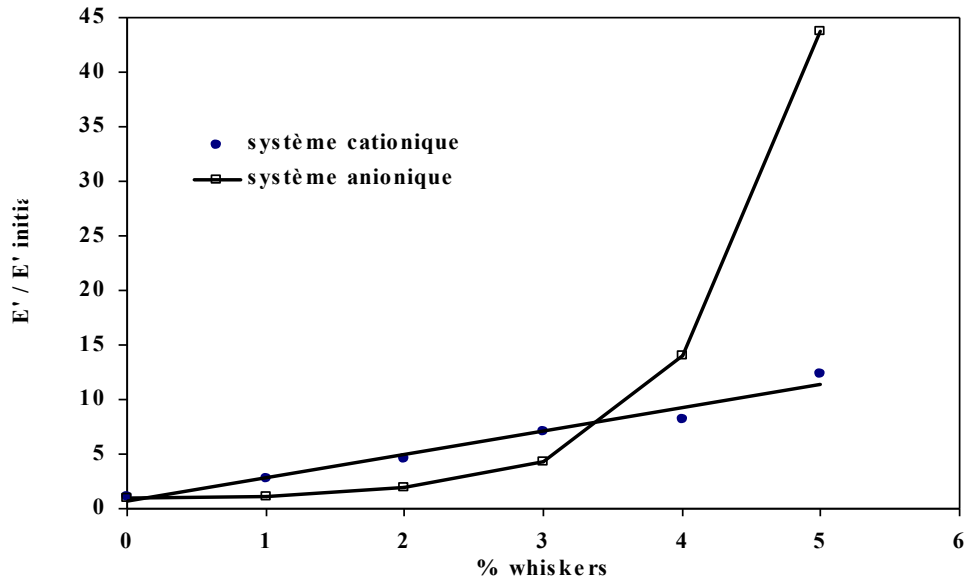
**Figure V. 19:** Evolution du module de conservation  $E'$ , en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites contenant différents taux de whiskers.

Le comportement de la matrice est typique d'un polymère thermoplastique amorphe. Le module de conservation reste relativement constant avec une valeur de l'ordre de 1 GPa à l'état vitreux puis il diminue de plus de 3 décades autour de 20 °C. Cette forte diminution correspond à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau. Cette valeur est cohérente avec la plage de transition vitreuse mise en évidence par la DSC. Ensuite, le module atteint un plateau correspondant à l'état caoutchoutique.

L'examen de la figure V.19 révèle que la présence de nanocristaux de cellulose se traduit par un effet de renfort mécanique significatif à des températures supérieures à la  $T_g$ . Par contre, à des températures inférieures à la  $T_g$ , la matrice est à l'état vitreux et le module de

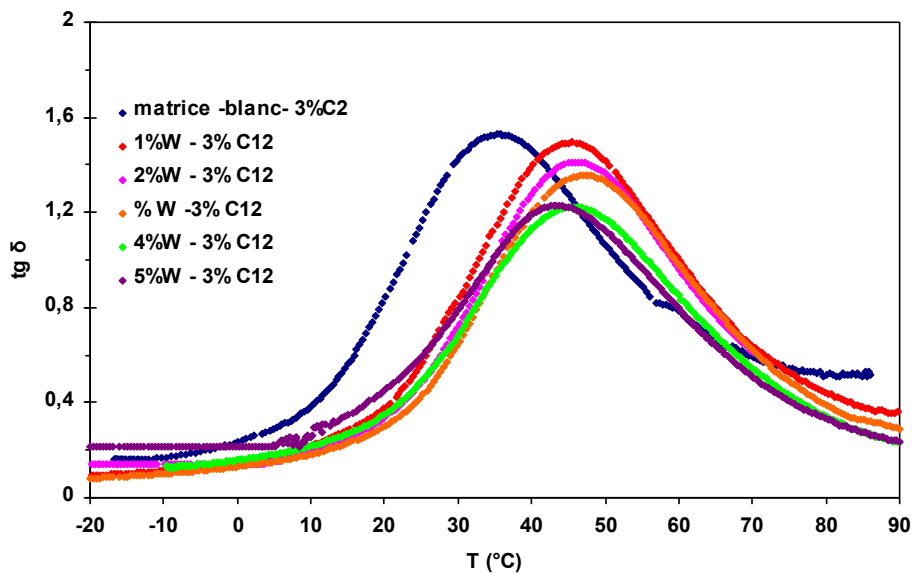
conservation ne présente aucune évolution significative quand le taux de whiskers augmente. L'examen de la figure V.20 montre une évolution linéaire du module de relaxation relatif ( $E_r = E' / E'_{\text{initial}}$ ), à une température de 70 °C, des films nanocomposites en fonction du taux de whiskers. Par exemple, si on compare à la matrice de départ, une augmentation du module de relaxation des films par un facteur de 10 a été observée en présence d'un taux de 5 % de whiskers. Cette tendance s'est avérée linéaire (Figure V.20) et indique que le renforcement du matériau nanocomposite obéit à la loi des mélanges.

Il est intéressant de comparer l'évolution de la tendance d' $E_r$  dans le cas où la dispersion de nanocomposites a été préparée en présence de tensioactif anionique. L'analyse de la figure V.20 montre clairement une divergence des courbes à partir de 2%. En effet, contrairement à la tendance linéaire observée en présence du tensioactif cationique, une augmentation de plus en plus marquée est observée en présence du tensioactif anionique. Ce qui signifie, qu'en présence du tensioactif anionique, l'effet renforçant des whiskers est nettement plus marqué. Une telle différence de comportement ne peut s'expliquer qu'en considérant que dans le cas où la polymérisation est conduite en présence du tensioactif anionique, les whiskers sont aptes à former un réseau percolant. Il est vraisemblable que dans le cas du système cationique, l'ancrage des whiskers autour des particules de polymère empêche la possibilité de contact entre les whiskers de cellulose, une fois la coalescence des particules a lieu.



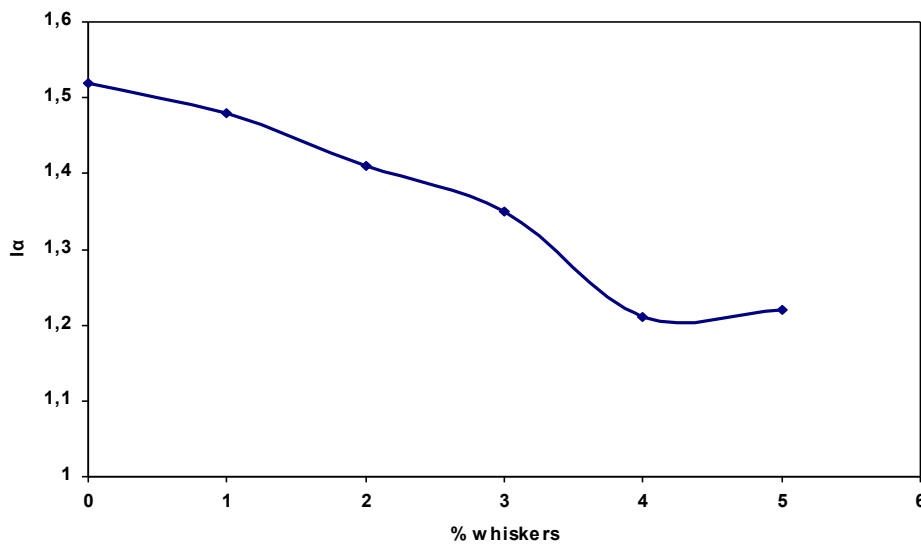
**Figure V. 20:** Evolution du module de conservation relatif ( $E' / E'_{initiale}$ ), à une température de 70 °C, des films de nanocomposites renforcés avec différent taux de whiskers. Etude comparative entre le tensioactif cationique et le tensioactif anionique.

La figure V.21 montre les tracés de la tangente de l'angle de perte,  $\text{tg } \delta$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, pour des taux de whiskers d'alfa de 0 à 5%.



**Figure V. 21:** Evolution du module de perte,  $\text{tg } \delta$ , en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites contenant différent taux de whiskers

L'évolution de  $\tan\delta$  est caractérisée par un pic situé dans la gamme de température de la transition vitreuse, associée à la relaxation principale ( $\alpha$ ) des chaînes polymères. L'examen des courbes traduisant l'évolution de la tangente de l'angle de perte,  $\tan\delta$ , en fonction du pourcentage de whiskers (figure V.22) montre une réduction des intensités des pics ( $I_\alpha$ ) de  $\tan\delta$  lors de l'addition de nanocristaux. Cette chute est liée, d'une part, à une diminution du nombre de chaînes mobiles pouvant participer à la relaxation et d'autre part à une diminution de l'amplitude de la chute de  $E'$  associée à la  $T_g$ . Toutefois, les températures de relaxations ( $T_\alpha$ ), correspondant aux pics de  $\tan\alpha$ , augmente lors de l'addition des nanocristaux par comparaison par rapport à la matrice.



**Figure V. 22:** Evolution des intensités ( $I_\alpha$ ) du pic de  $\tan \delta$  en fonction du taux de whiskers

Un matériau nanocomposite est composé de nanofibres qui représentent essentiellement la partie élastique, de matrice polymère qui représentent la partie viscoélastique et de l'interface nanofibre – matrice. Quand le composite est sollicité, l'énergie de déformation est absorbée principalement par la matrice et l'interface. A partir de ces notions un terme appelé facteur de force interfaciale a été défini. Ce paramètre caractérise les propriétés de liaison interfaciale [9]. Lors de la sollicitation mécanique, plus l'énergie dissipée est importante, plus l'interface est mauvaise et plus le facteur B est faible. Ce facteur est défini comme suit :

$$B = \left( 1 - \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} \right) / V_f ; \text{Eq V.3}$$

Avec :

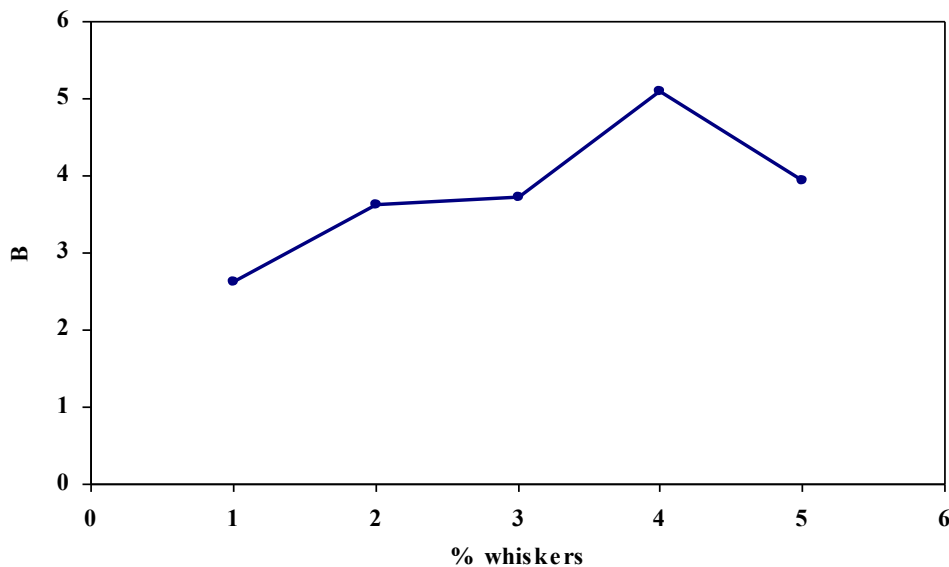
$V_f$ : fraction volumique des nanofibres,

$\tan \delta_c$  : tangente de l'angle de perte du nanocomposite,

$\tan \delta_m$  : tangente de l'angle de perte de la matrice.

Connaissant la valeur de  $\tan \delta$  des films de nanocomposites, on peut procéder à un calcul de l'évolution du facteur de force interfaciale B en fonction du taux de whiskers.

L'examen de la figure V.23 montre des valeurs de B ne dépassant pas 5 en présence de 4 % en masse de whiskers. Au dessus de 4%, le facteur B diminue. Les valeurs de B peuvent être considérées faibles, mais le système contenant 5 % en masse de whiskers indique la présence d'une hétérogénéité de distribution des whiskers autour des particules de polymères.



**Figure V. 23:** Evolution du facteur de force interfaciale B en fonction du taux de whiskers

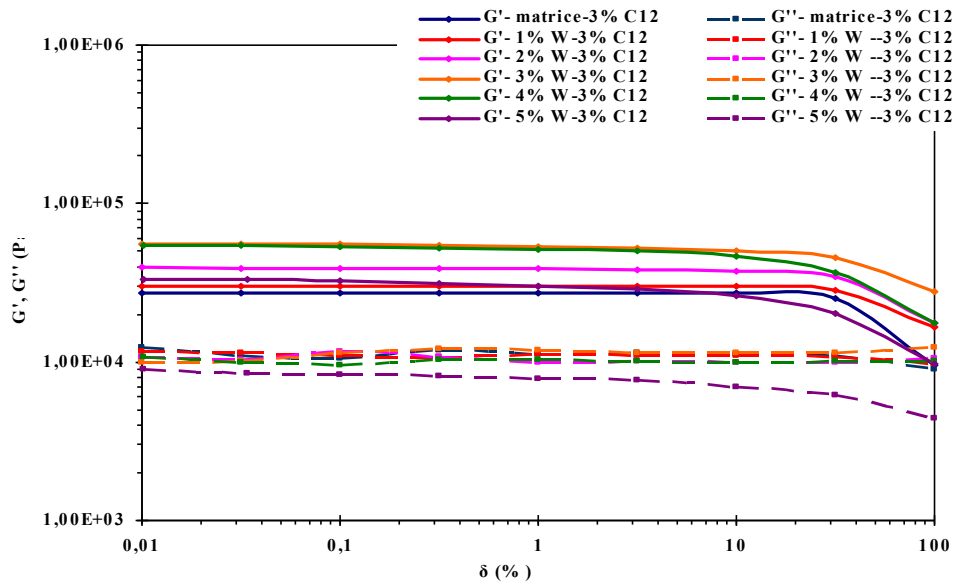
Il est à noter que, dans notre travail antérieur, la position de la Tg n'a pas affecté par l'incorporation des nanofibres. Cependant, l'augmentation de la Tg avec le taux de whiskers

incorporé au sein de la matrice a été expliquée, dans plusieurs études, par l'existence d'une forte interaction entre la matrice et les nanorenforts [10 – 11]. Une tendance similaire a été également soulignée dans le cas des nanocomposites à bases des nanocharges inorganiques. En se basant sur nos précédents travaux, nous déduisons que notre méthode de synthèse favorise l'existence d'une forte interaction interfaciale entre les nanofibres et la matrice, à savoir les interactions entre les sites négatives des whiskers et les têtes positives de l'agent tensioactif qui favorisent l'ancrage des nanoparticules sur les particules de polymères.

### **III. Etude du Comportement rhéologique à l'état fondu des nanocomposite**

Le comportement rhéologique à l'état Fondu des films nanocomposites, contenant différent taux de whiskers, en fonction de la fréquence a été étudié à faibles contraintes pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire. Le but de cette étude est d'essayer d'analyser l'évolution du comportement rhéologique à l'état fondu des films de nanocomposite en espérant qu'elle apporterait d'avantage d'information concernant l'effet de la présence des nanofibres sur les propriétés du polymère à l'état fondu.

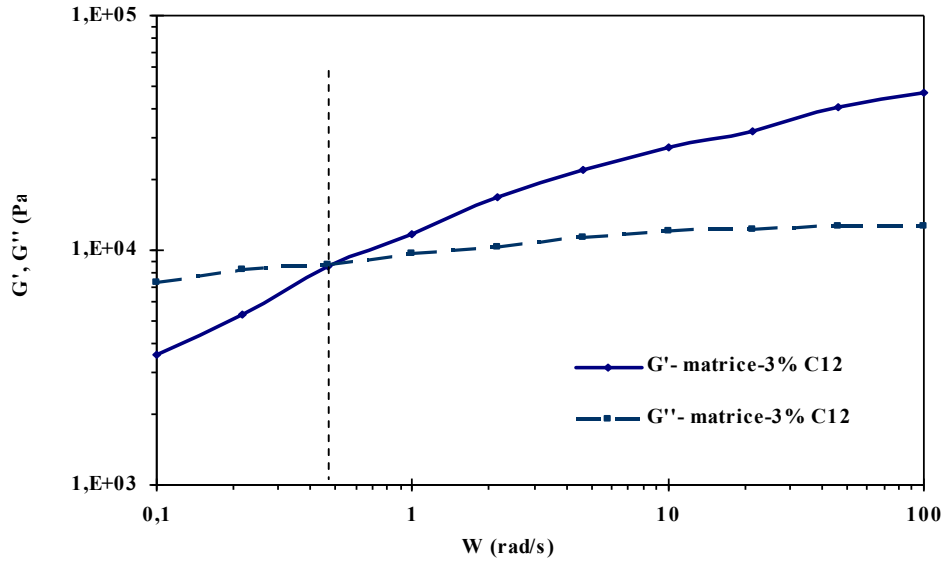
La première phase de ce travail concerne la détermination du domaine du comportement linéaire. L'examen de la figure V.24, traduisant l'évolution des modules dynamique ( $G'$ ,  $G''$ ) aux basses déformations ( $\delta < 10\%$ ) pour des films de nanocomposites renforcés avec différents taux de whiskers, montre qu'un taux de déformation de l'ordre de 0.1 % permet de se placer dans le domaine linéaire.



**Figure V. 24:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  en fonction du taux de déformation pour des films de polyméthacrylate de butyle renforcés avec différent taux whiskers ( $T = 190^\circ\text{C}$ )

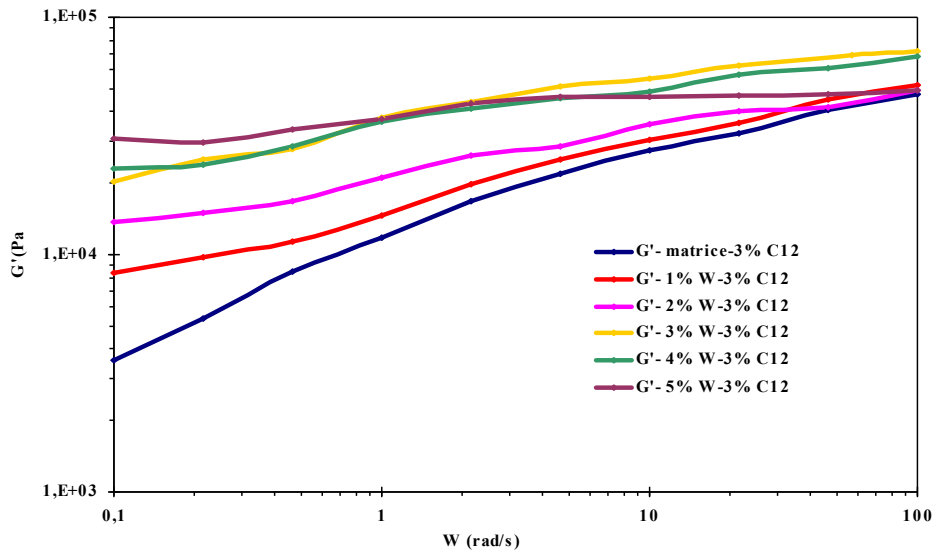
Nous présentons sur la figure V.25 l'évolution des 2 modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ , en fonction de la fréquence de sollicitation pour la matrice seule. On trouve que le comportement de la matrice dépend de la fréquence de sollicitation : le polymère est dominé par un caractère fluide viscoélastique pour des fréquences inférieures à 0.5 rad/s et présente un caractère solide viscoélastique au delà de cette fréquence.



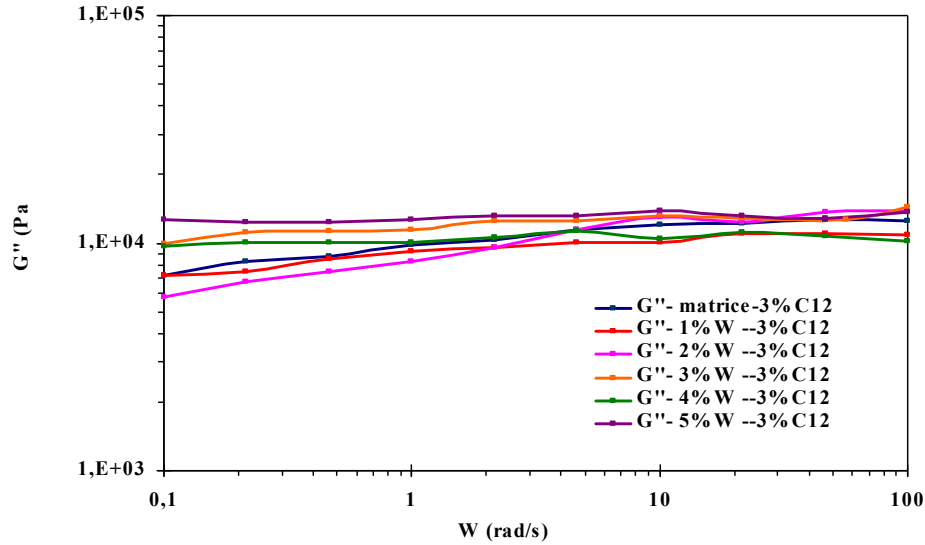


*Figure V. 25: Evolution du module élastique  $G'$  et du module de perte, de la matrice, en fonction de la fréquence ( $T = 190^\circ\text{C}$ )*

Par la suite, on a examiné l'évolution des 2 modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ , en fonction de la fréquence de sollicitation pour des films de nanocomposites contenant différents taux de whiskers (Figure V.26 et V.27).

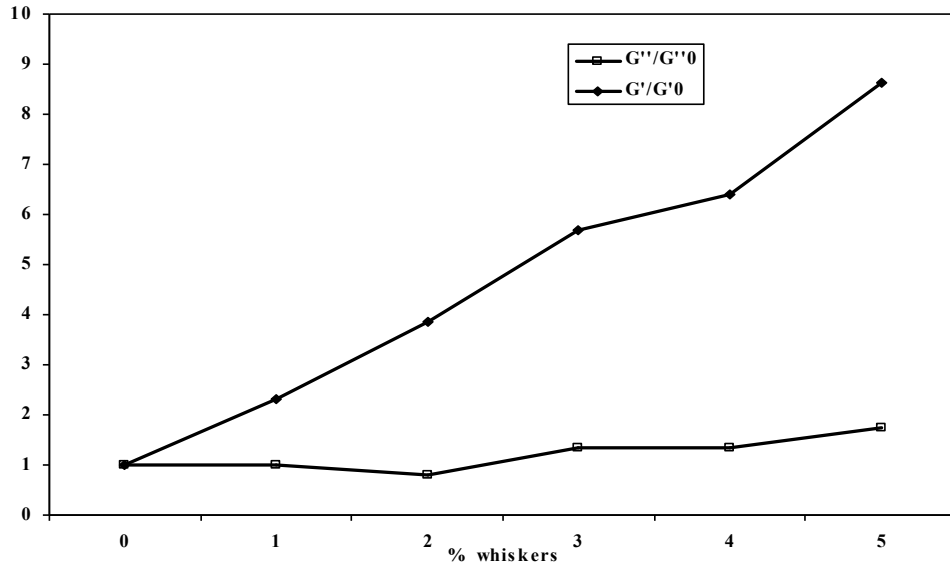


*Figure V. 26: Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour des films de nanocomposites contenant différent taux whiskers ( $T = 190^\circ\text{C}$ )*



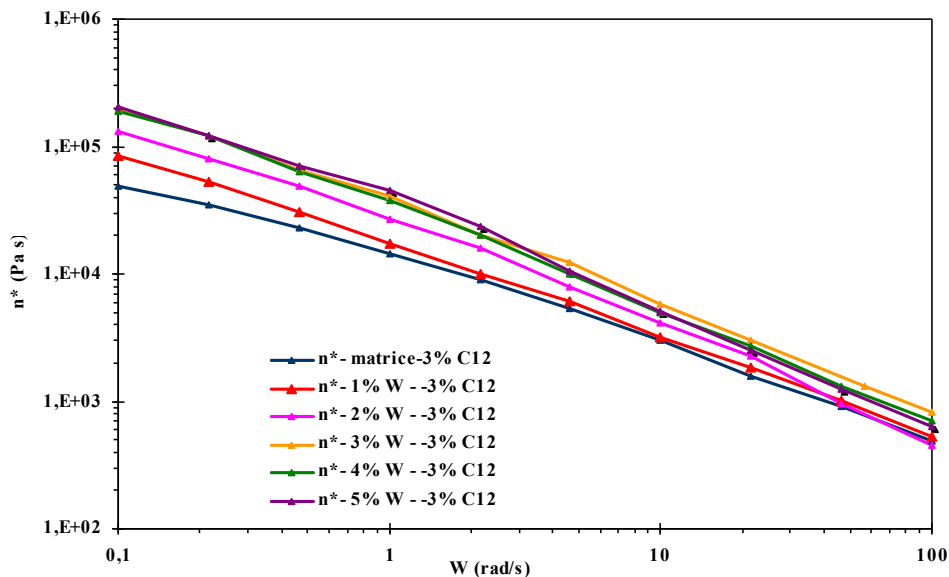
**Figure V. 27:** Evolution du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour des films de nanocomposites contenant différent taux whiskers ( $T = 190^{\circ}C^{\circ}$ )

L'exploitation des différentes courbes de modules montrent que les films de nanocomposites présentent un caractère solide viscoélastique ( $G'' < G'$  quelque soit  $\omega$ ), et ceci même à faible taux de whiskers. En outre, Les mesures de rhéométrie dynamique, dans le domaine linéaire, montrent que le module élastique  $G'$  est plus sensible aux changements structuraux dans la matrice polymérique après incorporation des whiskers que celui du module visqueux  $G''$  comme le montre clairement la figure V.28. Ce résultat signifie que le degré de mobilité des chaînes est de plus en plus restreint par la présence des nanofibres.



**Figure V. 28:** Evolution des rapports  $G'/G'_0$  et  $G''/G''_0$  en fonction du taux de whiskers (fréquence de sollicitation égale à 0.1 rad / s)

La figure V.29 traduit l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour des films de polymère renforcés avec différents taux de whiskers de cellulose et à une température de 190 °C.



**Figure V. 29** Evolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour des films de nanocomposites contenant différents taux de whiskers ( $T = 190\text{ }^\circ\text{C}$ )

L'examen de ces courbes superposées (Figure V.29) révèle que, d'une part, quelque soit le taux de whiskers incorporé, la viscosité suit la même évolution en fonction de la fréquence. En effet, la viscosité a une valeur, très élevée pour les faibles valeurs de fréquence, puis elle diminue linéairement. Ainsi, la matrice présente un comportement solide aux basses fréquences, par contre elle se comporte comme un fluide rhéofluidifiant à hautes fréquences. D'autre part, l'examen de ces courbes montre que la présence des whiskers de cellulose perturbe l'écoulement des chaînes macromoléculaires et entraîne une augmentation de la viscosité complexe par rapport à celle de la matrice. Cet effet est lié à l'effet hydrodynamique dû à la présence des bâtonnets de cellulose. Ceux-ci perturbent l'écoulement et génèrent des frottements supplémentaires qui dissipent davantage d'énergie lors du cisaillement. Cette augmentation diminue d'importance à des fréquences élevées et pour un teneur en whiskers supérieur à 2 % en masse. En effet, on trouve que les courbes des viscosités complexes des films nanocomposites contenant 3, 4 et 5 % en masse de whiskers sont presque confondues. Ce phénomène a été justifié par des observations SEM qui révèlent que les whiskers ne sont pas totalement individualisés dans ces échantillons.

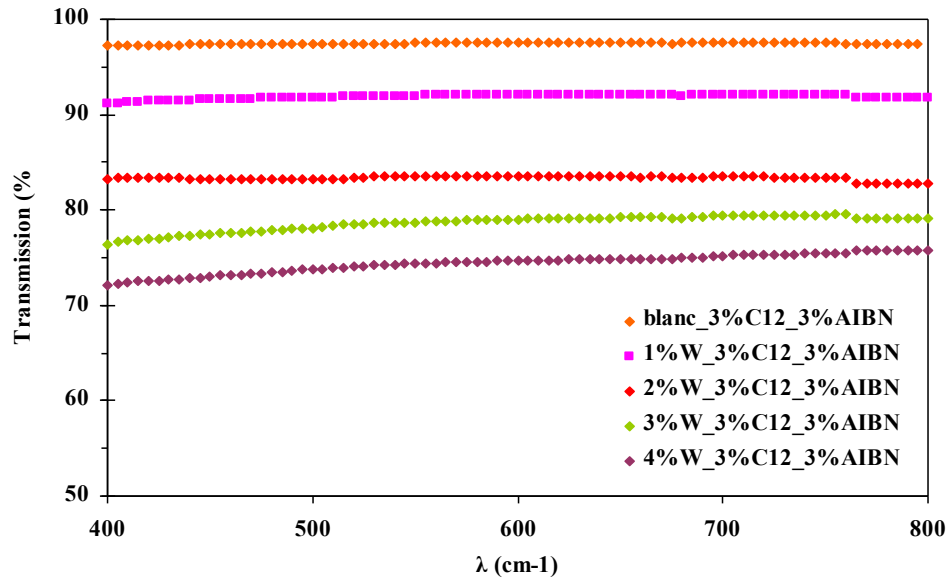
#### **IV. Propriété optique**

Le contrôle de la stabilité des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de whiskers, montre que celles-ci sont stables sur une longue durée et elles ne présentent aucune agglomération ou séparation de phase, même après quelques mois de stockage. Des films de nanocomposites, d'épaisseur d'environ 300 à 400 nm, ont été préparés en coulant la dispersion dans un moule en téflon et après évaporation de l'eau et coalescence des particules de polymère.

Afin d'évaluer la transparence optique de nos films de nanocomposites, on a réalisé des mesures de transmittance dans le domaine visible ( $\lambda$  varie de 400 à 800 nm). Afin d'éviter les problèmes de décalage résultant de la variation des épaisseurs des films, on a normalisé l'absorbance à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La nouvelle valeur de la transmission normalisée a été déduite en recourant à la relation de Beer – Lambert.

L'examen de la figure V.30 montre que la transmission du film de nanocomposite reste toujours supérieure à 70 % pour un teneur en whiskers compris entre 0 et 4 % en masse. Ce résultat reflète une bonne dispersion des nanocharges au sein de la matrice. Cependant, la diminution continue de la transmission implique l'existence d'un certain regroupement des

whiskers sur la surface des particules de polymères. Cette analyse à été confirmée par des observations SEM qui montre que les nanofibres ne sont pas entièrement individualisés dans le cas d'une dispersion de nanocomposites contenant 4 % en masse de whiskers.



*Figure V. 30: Evolution de la transmission des films de nanocomposites en fonction du taux de whiskers*

## Conclusion

Des dispersions stables de nanocomposites à base de polyméthacrylate de butyle et de nanofibres de cellulose ont pu être obtenues par un procédé de polymérisation en miniémulsion et en présence d'un tensioactif cationique. Notre idée étant d'accrocher, par l'intermédiaire des interactions électrostatiques, les nanofibres cellulosiques sur les particules de polymère sans affecter la stabilité des dispersions obtenues. Dans ce chapitre, les dispersions obtenues ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse afin de comprendre comment la présence des whiskers de cellulose affecte-il l'état colloïdal de la dispersion durant la réaction de polymérisation.

L'analyse des tailles de particules par la technique de diffusion de la lumière a montré que la présence des whiskers s'accompagne par un effet d'augmentation de la taille des particules de polymère. En outre, l'étude a révélé que pour une teneur inférieure à 2%, la distribution des tailles des particules est monomodale. En revanche, au delà de ce taux, une distribution bimodale centrée, respectivement, autour de 110 à 140 nm et de 500 à 600 nm apparaît. L'étude des propriétés électrocinétiques d'une suspension aqueuse de whiskers contenant différent taux de surfactant cationique (C12 – Cl) nous a permis de mettre en évidence l'adsorption des nanofibres cellulosiques à la surface des gouttelettes stabilisées par le surfactant. En outre, la valeur du potentiel zêta supérieure à 25 mV des particules de polymère explique le maintien de la stabilité colloïdale des toutes les dispersions de nanocomposite préparées. Celle-ci est assurée par l'intermédiaire des répulsions électrostatiques entre les particules de polymères chargées positivement.

L'analyse par microscope électronique à émission de champ (FE - SEM) a montré que les particules de polymères ont des formes sphériques dont les diamètres et les distributions de tailles dépendent de la teneur en whiskers. Au dessous de 2 % en masse de whiskers, on trouve une seule population de particule centrée autour de 100 à 130 nm. Au delà de 2 % en masse, la taille des particules est non uniforme. De grosses particules de diamètre autour de 500 à 600 nm sont présentes et leurs surfaces sont tapissées par plus de whiskers. Il est à signaler que la distribution des nanofibres sur la surface des particules est hétérogène. De plus, ces nano-éléments ne sont pas totalement individualisés.

L'analyse par DMA a montré que le renforcement du matériau nanocomposite dans le domaine caoutchoutique obéit à la loi des mélanges. En effet, à une température de 70 °C, on

note une évolution linéaire du module de relaxation relatif ( $E' / E'_{\text{initial}}$ ) des films nanocomposites en fonction du taux de whiskers. Par conséquent, nous pouvons conclure qu'un taux de whiskers variant de 1 à 5 % en masse est insuffisant de former un réseau percolant.

Des mesures de rhéométrie dynamique à l'état fondu, dans le domaine linéaire, ont montré que les films de nanocomposites présentent un caractère solide viscoélastique ( $G'' < G'$  quelque soit  $\omega$ ). Cette évolution est liée à un ralentissement de la mobilité des chaînes de la matrice induit par la présence des nanorenforts. Le module  $G'$  augmente plus rapidement que  $G''$  et devient de plus en plus élevé. Cependant, l'évolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  du film nanocomposite dépend notablement du taux de nanofibres incorporées. En effet, pour les systèmes contenant plus de 2 % en masse de whiskers, les courbes des viscosités complexes sont presque confondues.

L'étude des propriétés optiques des films nanocomposites montre que la valeur de la transmission du film reste toujours supérieure à 70 % pour une teneur en whiskers comprise entre 0 et 4 % en masse.

## Références

- [1] : Favier V.; Chanzy H.; Cavaille J. Y. *Macromolecules* (1995), 28,6365.
- [2] : Baklouti S., Romdhane M.R, Boufi S., Chartier T., Boumard F.F, *J. Eur Ceram. Society*, (2003), 23, 905-911.
- [3] : Baklouti S., Romdhane M.R, Boufi S., Chartier T., Boumard F.F, *Colloids Surf. A2*, (2003), 12, 271-283.
- [4]: Ducerf S., Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1992).
- [5] : Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M., *Nature*, (1959), 184, 632-633
- [6]: Revol J.F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G., *Int. J. Biol. Macromol.*, (1992), 14, 170-172.
- [7]: Revol J.F., Godbout L., Dong X.M., Gray D.G., Chanzy H., Maret G., *Liq. Cryst.*, (1994), 16, 127-134.
- [8]: Alila, S., Boufi, S., Belgacem, N., Beneventi, D., Adsorption of cationic surfactant onto cellulose fibers I; surface charge effects. *Langmuir* (2005), 21, 8106–8113.
- [10] : M Roohani, Y Habibi, N M. Belgacem, G Ebrahim, A N Karimi, A Dufresne, Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites, *European Polymer Journal* (2008), 44, 2489–2498
- [11] Jue Lu, Per Askeland, Lawrence T. Drzal, Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer* (2008), 49, 1285-1296



## **Conclusion générale**

L'objectif principal de ce travail était de développer des nanocomposites à matrice polymérique et à renfort de whiskers de cellulose. Ces nanocristaux sont obtenus, à partir du palmier dattier ainsi que d'alfa, par une hydrolyse acide qui élimine les parties amorphe.

Dans un premier temps, nous avons commencé, notre travail, par une étude morphologique de la fibre d'alfa. En effet, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent nettement les différents tissus qui constituent les composants principaux dans la fibre d'alpha, à savoir les fibres de sclérenchyme (ou cellules longues ou encore cellules matures) et des vaisseaux libéro-ligneux. Ensuite, nous avons réussi à mettre en place un protocole expérimental pour la préparation des suspensions de nanocristaux de celluloses à partir d'alfa. La caractérisation de ces whiskers a été réalisée en recourant à divers techniques comme la RMN solide, zetamétrie et le microscope électronique à transmission (MET) et à force atomique (AFM). Les whiskers extraits d'alfa se présentent sous forme des bâtonnets isolés dont la longueur moyenne est égale à 200 nm et la largeur moyenne égale 10 nm. Le facteur de forme moyen est de 20. Cette valeur est plus faible que pour les nanocristaux extraits du palmier dattier qui présentent une longueur moyenne 260 nm et un diamètre moyen 6,1 nm, et donc un facteur de forme de l'ordre de 43. Dans ce contexte, on s'est intéressé dans le reste de l'étude de faire une étude comparative entre les propriétés mécaniques des nanocomposites à base de ces deux types de whiskers. La mesure du potentiel- $\zeta$  d'une suspension aqueuse de whiskers montre un potentiel négatif de l'ordre de -40 mV. Ces charges négatives proviennent du traitement à l'acide sulfurique qui permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des nanocristaux.

Dans la deuxième partie du travail ; des dispersions stables de nanocomposites à base de copolymères acryliques et de nanofibres de cellulose ont pu être obtenues par un procédé de polymérisation en miniémulsion. Nous avons montré que l'addition d'un agent de couplage de type silane fonctionnalisé a permis d'empêcher le phénomène d'agrégation des particules de polymère. L'analyse des tailles de particules par la technique de diffusion de la lumière révèle que l'accroissement du taux de nanoparticules s'accompagne par une augmentation de la taille des particules de polymères. Les observations par TEM ont montré qu'en présence du silane, les nanofibres de cellulose semblent s'accrocher sur les particules de polymère, réduisant ainsi les risques d'agglomération des particules.

L'analyse par DMA a montré que l'incorporation des nanofibres s'accompagne par un effet de renforcement assez élevé dans le domaine caoutchoutique. Cet effet de renfort est attribué à la formation d'un réseau percolant de nanoparticules au-delà du seuil de percolation de celles-ci et dont la rigidité est assurée par l'établissement de liaisons hydrogène inter-nanoparticules lors de l'évaporation des films. L'effet de renforcement sur les propriétés mécaniques est d'autant plus important pour des taux de MPS inférieurs à 2%. Pour un taux de MPS égale à 1 %, le silane est principalement localisé sur la surface des particules du polymère, ce qui n'empêche pas la formation d'un réseau percolant. Par contre, au dessus de 3 % MPS, le silane est, à la fois, localisé sur la surface des particules de polymère et absorbé sur la surface des nanofibres de cellulose. Cette fraction de silane absorbée peut minimiser les interactions entre les nanofibres adjacents et par conséquent empêche la formation d'un réseau percolant. Le recours à la technique spectroscopique RMN nous a permis de confirmer notre hypothèse concernant l'accrochage du MPS sur les whiskers de cellulose.

Des différences de comportement ont été observées entre les matériaux nanocomposites préparées à partir des nanocristaux issus d'alfa ou du palmier dattier. Il nous est donc apparu intéressant de comparer les propriétés obtenues à partir de ces deux types de whiskers préparées à partir des deux sources différentes. Les différences de comportement ont été expliquées à partir des valeurs différentes des facteurs de formes de ces deux nanocristaux.

Dans la troisième partie du travail, une étude des propriétés rhéologiques, à l'état fondu et en mode dynamique, des films nanocomposites a été réalisée. Nous avons montré que l'incorporation des whiskers fait passer le comportement de la matrice seule d'un caractère fluide viscoélastique vers un caractère solide viscoélastique. En outre, les propriétés rhéologiques des films de nanocomposites dépendent de la teneur en MPS. En effet, à faibles taux de MPS (0 et 1 % MPS), l'incorporation de whiskers entraîne une augmentation de  $G'$  et une diminution de la déformation critique  $\delta_c$ . Ce résultat est attribué à la formation de réseau percolant des whiskers. Par contre, en présence de 3 % MPS, les valeurs de  $G'$  et  $\delta_c$  ne semblent pas varier considérablement. Cet effet suggère l'absence de toutes formes de réseau de nanocharges.

Dans le cinquième chapitre, une nouvelle approche de synthèse de nanocomposites, par polymérisation in situ, utilisant le C12-Cl comme tensioactif cationique a été abordée. Nous avons montré, par la technique de diffusion de la lumière, que l'accroissement du taux de nanoparticules s'accompagne par une augmentation de la taille des particules de polymères.

La distribution des tailles des particules est monomodale pour une teneur inférieure à 2% en masse de whiskers, par contre elle est bimodale centrée, respectivement, autour de 110 à 140 nm et de 500 à 600 nm au delà de ce taux. Ce résultat a été confirmé en recourant à des analyses par microscope électronique à émission de champ (FE-SEM) qui montrent des particules de polymères de formes sphériques dont les diamètres et les distributions de tailles dépendent de la teneur en whiskers. En outre, l'obtention des valeurs du potentiel zêta supérieures à 25 mV des particules de polymère confirme la stabilité colloïdale des toutes les dispersions de nanocomposite préparées.

L'examen de la valeur de la transmission des films nanocomposites montre toujours une valeur supérieure à 70 % pour une teneur en whiskers comprise entre 0 et 4 % en masse.

L'analyse par DMA a montré que le renforcement du matériau nanocomposite dans le domaine caoutchoutique obéit à la loi des mélanges. Ainsi, un taux de whiskers de 5 % en masse est insuffisant de former un réseau percolant. En outre, des mesures de rhéométrie dynamique à l'état fondu, dans le domaine linéaire, ont montré que les films de nanocomposites présentent un caractère solide viscoélastique.

## **Résumé**

Des dispersions de nanocomposites stables à matrice polymérique et à base de whiskers de cellulose ont été préparées par polymérisation en miniémulsion, dont on peut atteindre 5 % en masse. Ce procédé permet d'obtenir une distribution homogène des nanofibres autour des particules de polymère, et empêche ainsi les risques d'agglomération.

La caractérisation de ces dispersions a été réalisée en recourant à divers techniques comme la diffusion dynamique de la lumière, zetamétrie, le microscope électronique à transmission (MET), à force atomique (AFM) et à effet de champs. Nous avons montré que l'accroissement du taux de nanoparticules s'accompagne par une augmentation de la taille des particules de polymères.

Les propriétés des films de nanocomposites, obtenus après évaporation de l'eau et coalescence des particules ont été analysées par calorimétrie différentiel à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA) et par essai de traction.

**Mots clés** : nanocomposites, whiskers, polymérisation en miniémulsion

## **Absractet**

A stable aqueous nanocomposite dispersion containing cellulose whiskers and a polymer matrix was prepared via miniemulsion polymerization. We were able to prepare a stable dispersion with a 250 wt % solid content and a cellulose whiskers content ranging from 1 up to 5 wt % based on polymer content. Cellulose nanocrystals suspension was mixed with monomers phase in presence of anionic or cationic surfactant and a stabilizing additive acting as a hydrophobe. After sonication for a short time to obtain a stable emulsion of small droplet polymerisation reaction was trigged by the addition of the initiator.

The nanocomposite dispersion was characterized using dynamic light scattering,  $\zeta$ -potential measurement, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and FE-SEM. It was found that the particle size of the prepared suspensions is in the range of 90-600 nm, and the final nanocrystals composite is stable for months.

Films obtained by casting followed by water evaporation and particle coalescence were analyzed by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, and tensile testing. The nanocomposite maintained high transparency, and their storage elastic modulus increased tediously with the increasing nanowhiskers content.

**Keywords**: nanocomposites, Whiskers, miniemulsion polymerization