HAL
open science

Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites

Karima Ben Hamou

To cite this version:

Karima Ben Hamou. Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites. Autre. Université Grenoble Alpes; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 2015. Français. NNT : 2015GREAI073 . tel-01260323

HAL Id: tel-01260323

https://theses.hal.science/tel-01260323v1

Submitted on 21 Jan 2016

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 GRENOBLE ALPES

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre l'*Université Grenoble Alpes* et l'Université Cadi Ayyad Marrakech

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civile, Electrochimie**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée par

Karima BEN HAMOU

Thèse dirigée par **« Alain DUFRESNE »** et « **Hamid KADDAMI »**

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
Au sein du Laboratoire de chimie organométallique et macromoléculaire-matériaux composites-Marrakech (Maroc)
Dans l'école doctorale " **Sciences, Techniques et Ingénierie"**

EXTRACTION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE À STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CONTRÔLÉES : CARACTÉRISATION, PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES ET APPLICATION NANOCOMPOSITES

Thèse soutenue publiquement le **« 24 Octobre2015 »**,
Devant le jury composé de :

M. Larbi BELACHEMI
Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Marrakech, (Maroc). Président
M. Étienne FLEURY
Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées Lyon, (France) Rapporteur
M. Youssef HABIBI
Chargé de recherche à l'Institut des Sciences et Techniques à Luxembourg, (Luxembourg) Examinateur
M. Abdelhakim ALAGUI,
Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech, (Maroc) Rapporteur
M. Hamid KADDAMI
Professeur à la Faculté des Sciences et Technique Marrakech (Maroc), Encadrant
M. Alain DUFRESNE
Professeur à Grenoble INP Pagora (France), Encadrant

N° d'ordre

Karima BEN HAMOU

Extraction de Nanofibrilles de Cellulose à Structure et Propriétés Contrôlées Caractérisation, Propriétés Rhéologiques et Application Nanocomposites

Année Initiale du dpt (P, C, B, G, I, M)

UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

N° d'ordre :

****

THÈSE

Présentée à la Faculté pour obtenir le grade de :

De l'Université Cadi Ayyad

CED : Sciences, Techniques et Ingénierie

Spécialité : Élaboration et caractérisation des matériaux et nanocomposés

&

De l'Université de Grenoble

UFR/CED : Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés de Production

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civile, Electrochimie

Extraction de Nanofibrilles de Cellulose à Structure et Propriétés Contrôlées : Caractérisation, Propriétés Rhéologiques et Application Nanocomposites

par :

Karima BEN HAMOU

(Dernier diplôme : Master Sciences et Techniques Spécialité : Production et valorisation des Substances Naturelles et Bio polymères)

Soutenue le 24 Octobre 2015 devant la commission d'examen :

L. BELACHEMI	PES	FSTG-Marrakech	Président
E. FLEURY	PES	INSA Lyon-France	Examinateur
A. ALAGUI	PES	FSSM-Marrakech	Rapporteur
Y. HABIBI	PH	Institut de Luxembourg	Rapporteur
A. DUFRESNE	PES	INP Grenoble-France	Co-encadrant
H. KADDAMI	PES	FSTG-Marrakech	Encadrant

Remerciement

Remerciement

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de collaboration entre le 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 et le Laboratoire de Chimie Organométallique et Macromoléculaires-Matériaux composites(LCO2MC) à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech – Maroc et le Laboratoire de Rhéologie et Procédés Grenoble-France. Je profite de l'occasion pour remercier pour l'aide financière le CNRST/CNRS dans l'armature d'un programme de PHC Volubilis, et l'académie Hassan II des Sciences et Techniques.

Cinq années se sont écoulées depuis que j'ai franchi le premier pas dans le monde de la recherche. Ces années passées au Laboratoire de Chimie Organométallique et macromoléculaire-matériaux composites de l'Université de Cadi Ayyad Marrakech représentent à mes yeux une riche expérience professionnelle et humaine. Je tiens donc à remercier son directeur, Monsieur le Professeur RAIHANE Mustapha pour m'avoir offert l'opportunité de développer un projet aussi bien innovant que passionnant. Je vous remercie de la confiance que vous m'avez accordée en me permettant de présenter mes travaux dans plusieurs congrès nationaux et internationaux.

Un travail de thèse est une perpétuelle remise en question. Pour avoir suivi au quotidien l'avancement des travaux, je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants le Professeur Hamid KADDAMI et le Professeur Alain DUFRESNE. Vos disponibilités, vos rigueurs scientifiques et vos remarques toujours pertinentes m'ont permis de faire évoluer les travaux et de repartir de l'avant dans les moments difficiles. Merci de m'avoir fait part de vos riches connaissances en chimie de matériaux et plus particulièrement en chimie de cellulose. L'accomplissement de ce travail le doit également en grande partie à nos longues discussions, professionnelles ou amicales.

En étant à l'origine de ce projet, je remercie également Professeur Albert MAGNIN, Ancien directeur de Laboratoire de Rhéologie et Procédés Grenoble (France), pour m'avoir accueilli dans votre laboratoire, et m'avoir procuré l'aide et l'appui permanents pour accomplir ce travail. Je vous remercie vivement pour votre soutien amical et votre haute qualité humaine.

Je voudrais remercier Mr Larbi BELACHEMI, professeur de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la présidence de ce jury.

J'adresse ensuite toute ma reconnaissance au Professeur Etienne Fleury, Professeur Abdelhakim ALAGUI ainsi qu'au Professeur Youssef HABIBI 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.

Votre culture scientifique et générale, intarissable, ont longuement animé les discussions de paillasse et de pause-café, que nous avons pu avoir. Je n'en garderai que d'excellents souvenirs. Je tiens à remercier l'ingénieur de recherche Hélène Galliard de Laboratoire de Rhéologie et Procédés pour son esprit critique et pour tout le temps consacré aux détails techniques et la manipulation des appareils, notamment le rhéomètre.
Je remercie le Professeur Evelyne MAURET ancienne directrice de Laboratoire de Génie de Procédés Papetières pour avoir effectué les analyses zètamètre, les Techniciens Cécile SILLARD pour les analyses AFM, et Bertine KHLIFI pour les analyses MEB-FEG de tous mes composés. J'adresse également mes remerciements aux membres du Laboratoire Chimie de Procédés de LGP2 pour leur aide dans la caractérisation des matériaux cellulosiques. Le technicien David DALLERAC pour les analyses SEC et HPLC. Qu'ils trouvent également l'expression de toute ma reconnaissance pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également mes profonds remerciements au Professeur Sandra.Tapin-Lingua ainsi qu'au Docteur Céline Guezennec du Centre Technique de Papier (CTP) pour leurs grandes disponibilités, leurs rigueurs scientifiques et leurs connaissances de l'homogénéisateur GEA. Je vous suis profondément reconnaissant à tous les deux, sans quoi ce travail n'aurait pas eu la finalité escomptée.
Je remercie également tous les membres permanents du laboratoire LGP2 et du Laboratoire de Rhéologie et Procédés et du Laboratoire LCO2MC pour leur amabilité et leur gentillesse. En espérant oublier personne.
J'ajoute mes remerciements à tous les Docteurs, Salima, Hanane, Hicham, et les thésards Amal, Asmaa, Ilham, Asmaa, Sanaa, Ibtissam, Hanaa, Imane, Omar, Simohamed, Abdelghani, et Jamal. Ghizlane et son calme habituel. Je ne peux oublier les anciens thésards de LGP2 notamment Maëlle, Elsa Walger, Elsa corroyer, Awatif et Kenza pour l'accueil que vous m'avez fait à mon arrivée dans le bureau et pour tous ces moments partagés.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur tous les membres de ma famille et plus particulièrement ma mère et mon père, mon frère et mes sœurs pour leur soutien, leurs encouragements. La thèse et les études en général, sont des parcours semés d'embûches. Leur

présence dans les moments de bonheur ou de doute, m'a permis de prendre des décisions que je ne regrette pas aujourd'hui.

Avant-propos

Avant-propos

Nom et Prénom de l'auteur : Karima BEN HAMOU

Intitulé du travail : Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites.

- **Encadrant :**

  • Nom, prénom et grade : Hamid KADDAMI (PES)
  • Laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie Organométallique et Macromoléculaire - Matériaux Composites (LCO2MC), FST de Marrakech-Maroc.

- **Coencadrant :**

  • Nom, prénom et grade : Alain DUFRESNE (PES)
  • Laboratoire et institution : Laboratoire de génie de procédé et papier (LGP2), INP Grenoble-Pagora-France

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

  1. Laboratoire de Chimie Organométallique et Macromoléculaire - Matériaux Composites (LCO2MC), FST de Marrakech-Maroc.
  2. Laboratoire de génie de procédé et papier (LGP2), INP Grenoble Pagore-France.
  3. Laboratoire de Laboratoire Rhéologie et Procédés, Grenoble-France.

- **Période de réalisation du travail de thèse** : Janvier 2010- Octobre 2015.
- **Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :**

- Président	: Larbi BELACHEMI	PES	FSTG-Marrakech
- Rapporteur	: Etienne FLEURY	PES	INSA Lyon-France
Rapporteur	: Abdelhakim ALAGUI	PES	FSSM-Marrakech
- Rapporteur	: Youssef HABIBI	PH	Institut de Luxembourg
- Co-encadrant	: Alain DUFRSNE	PES	INP Grenoble-France

- Cadres de coopération (ou de soutien) :

Thèse en co-tutelle entre l'Université Cadi Ayyad de Marrakech (Maroc) et l'Université de Grenoble (France).

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

<u>Publications:</u>

1. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulosefrom palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time.

   Karima Ben hamou, Alain Dufresne, Albert Magnin,Gérard Mortha, Hamid Kaddami.

   Carbohydrate Polymers 99 (2014) 74– 83.

2. Electric field alignment of nanofibrillated cellulose (NFC) in silicone oil: impact on electrical properties.

Amal Kadimi, Karima Ben hamou, Zoubeida Ounaies, Albert Magnin, Alain Dufresne, Hamid Kaddami, and Mustapha Raihane ACS Appl. Mater. Interfaces, 21 May 2014.

3. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface

Karima Ben hamou , Hamid kaddami , Albert Magnin , Alain Dufresne , Azizan Ahmad . Carbohydrate Polymers, 122(2015):202–211.

Communications par affiche :

- *"Size and flow properties control of nanofibrillated cellulose from date palm tree by control TEMPO-mediated oxidation time". 2013 TAPPI International Conference on nanotechnomogy for renewables materials, KTH Royal Institut of Technology, Stockholm, Sweden, 24-27 june 2013.*

***Karima Benhamou**, Alain DUFRESNE, Albert MAGNIN, Hamid Kaddami*

.

- *« Etude comparative de matériaux nanocomposites élaborés à partir de nanorenforts cellulosiques extraits du palmier dattier et de polyuréthane à base de Polycaprolactone" Colloque international VIIème Journées sur les Polymères Organiques et Leurs Applications (JPOA 2011) 5-7 Mai 2011, Tanger, Maroc.*

***Karima Benhamou**, Hamid Kaddami, , Fouad Erchique, Roberts Joffe, Alain Dufresne*

Communications orales:

- *"Preparation of the microfibrillated cellulose (MFC) from the date palm tree by mean of selective oxidative pretreatment". International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC12), Marrakech, Morocco, February 22- 24, 2012.*

***Karima Ben hamou**, Hamid Kaddami, Albert Magnin, and Alain Dufresne*

- *"New biodegradable nanaocomposites based on nanoparticules of cellulose and polyurethane" PPS-27, 2011 27th World Congress of the Polymer Processing Society May 10-14, Marrakech, Morocco*

***Karima Ben hamou**, Fouad Erchiqui, Alain Dufresne , Mohamed Lahcini, Hamid Kaddami*

- *"New biodegradable nanocomposites based on cellulose nanofillers (whiskers/ MFC) and polycaprolactone based polyurethane preparation, characterization and properties". 3rd Edition of the International Conference on Intelligent Textile s & Mass Customization ITMC 2011, ESITH, Casablanca 27- 29, October 2011*

***Karima Benhamou**, Hamid Kaddami, ,Alain Dufresne, , Fouad Erchique, Roberts Joffe, Mohamed Lahcini*

Table de matières

Remerciement ***1***

Avant-propos ***5***

Liste des abréviations ***14***

Introduction et contexte de l'étude ***16***

Chapitre I : État de l'art ***23***

I. Introduction ***26***

II. La biomasse ***26***

III. Matière ligno-cellulosique ***28***

III.1 La cellulose **29**
III.1.1 Structure moléculaire 29
III.1.2 Structure supramoléculaire 30

III.2 La lignine **32**

III.3 Les hémicelluloses **33**

IV. Isolation et caractérisation de la cellulose ***33***

IV.1 Prétraitement de la biomasse lignocellulosique: isolation de la cellulose **33**
IV.1.1 Technique physique : broyage mécanique. 34
IV.1.2 Techniques thermo-physico-chimiques[32] 35
IV.1.2.1 Thermo-hydrolyse 35
IV.1.2.2 Explosion à la vapeur 35
IV.1.2.3 Procédé AFEX 35
IV.1.3 Techniques-physico-chimiques. 36
IV.1.3.1 Hydrolyse à l'acide dilué 36
IV.1.3.2 Prétraitement en milieu alcalin 36
IV.1.3.3 Procédé Organosolv 36
IV.1.3.4 Procédé d'oxydation chimique 36

IV.2 Méthodes de caractérisation de la cellulose **37**
IV.2.1 Changement morphologiques de la cellulose 37
IV.2.2 Degré de polymérisation de la cellulose 39
IV.2.2.1 Mesure de viscosité intrinsèque 40
IV.2.2.2 Chromatographie d'exclusion stérique 40

V. Nanofibrille de cellulose et modification ***41***

V.1 Généralités : Définition et préparation des NFC **45**
V.1.1 Définitions 45
V.1.2 Préparation des NFCs 46
V.1.2.1 Traitement mécanique 46
V.1.2.2 Prétraitements 49
V.1.2.2.1 Prétraitement enzymatique 49
V.1.2.2.2 Prétraitement chimique 49

VI. Propriétés et applications potentielles ***61***

VI.1 Propriétés mécaniques **61**

VI.2 Propriétés optiques **62**

VI.3 Propriétés barrières **63**

VI.4 La Rhéologie des suspensions NFCs 66
VI.4.1 Dispersion des nanoparticules 69
VI.4.1.1 Interactions électrostatiques 70
VI.4.1.2 Forces de van der Waals 72
VI.4.2 Théorie DLVO 74

VI.5 Applications dans le domaine des matériaux composites 76
VI.5.1 Définitions 76
VI.5.2 Propriétés attendues des nanocomposites 76
VI.5.3 Application des NFCs comme renfort pour le papier 77
VI.5.4 Applications pour l'élaboration de matériaux conducteurs. 79

VII. Conclusion 80

VIII. Référence 82

Chapitre II : Matériel, Méthodes et Techniques de Caractérisation 92

I. Introduction 95

II. Matériels 95

II.1 Source de la cellulose 95
II.1.1 Généralité sur le palmier dattier 95
II.1.2 Morphologie du palmier dattier 96
II.1.2.1 Système Radical 96
II.1.2.2 Tronc 97
II.1.2.3 Palmes 98

II.2 Produits chimiques 99

III. Méthodes 102

III.1 Préparation de la pâte cellulosique 102
III.1.1 Dégraissage de la poudre 102
III.1.2 Broyage humide des fibres 102
III.1.3 Extraction à la soude 102
III.1.4 Blanchiment 102

III.2 Préparation des nanofibrilles de cellulose (NFC): protocole expérimentale de la réaction d'oxydation 103
III.2.1 Principe de l'oxydation TEMPO 103
III.2.2 Le radical nitroxyde TEMPO 103
III.2.3 Mécanisme 104
III.2.4 Dosage de la solution commercial d'hypochlorite de sodium 104

III.3 Prétraitement de la pâte cellulosique par oxydation TEMPO 105

III.4 Traitement mécanique par L'homogénéisateur à haute pression PANDA 2K 106

III.5 Échange de solvant 107

IV. Préparation du polyacétate de vinyle (PVAc) 107

V. Mise en œuvre des nanocomposites 108

VI. Techniques de caractérisation 109

VI.1 Caractérisations des dispersions de nanofibres de cellulose 109
VI.1.1 Dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie 109

VI.1.2 Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées 111
VI.1.3 Spectroscopie Infrarouge 112
VI.1.4 Diffraction des rayons X : indice de cristallinité 112
VI.1.5 Analyse morphologiques et structurales 112
VI.1.5.1 Microscopie à force atomique (AFM) 112
VI.1.5.2 Microscopie électronique à effet de champ (FES-EC) 113
VI.1.6 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible 114
VI.1.7 Détermination de la viscosité intrinsèque 115
VI.1.8 Zétamétrie : potentiel zêta 115
VI.1.9 Les propriétés rhéologiques 117
VI.1.9.1 Introduction 117
VI.1.9.2 Rhéologie des solutions et suspensions 117
VI.1.9.2.1 Écoulement de cisaillement permanent 117
VI.1.9.2.2 Comportement Newtonien 118
VI.1.9.2.3 Comportement non Newtonien 119
VI.1.9.3 Viscoélasticité 122
VI.1.9.4 Concentration critique 123
VI.1.9.5 Rhéométrie, dispositifs expérimentaux 126
VI.1.9.5.1 Introduction 126
VI.1.9.5.2 Rhéomètre ARES G2 (TA Instrument- France) 127
VI.1.9.5.3 Homogénéité de l'écoulement 127
VI.1.9.5.4 Évaporation 128
VI.1.9.5.5 Hétérogénéité du fluide 129
VI.1.9.5.6 Glissement 129

VI.2 Caractérisation des films de nanocomposites 130
VI.2.1 Analyse calorimétrique différentielle 130
VI.2.2 Analyse thermogravimétrique 130
VI.2.3 Analyse mécanique dynamique 131
VI.2.4 Essai de traction à grande déformation 132
VI.2.5 Microscope électronique à balayage environnemental 132
VI.2.6 Rétention de l'eau dans les nanocomposites 132

VII. Références 135

Chapitre III : Préparation et Caractérisation des Nanofibrilles de Cellulose Oxydées 137

I. Introduction 139

II. Objectif du travail 139

III. Caractérisation du substrat cellulosique 140

III.1 Morphologie 140

III.2 Cristallinité 140

III.3 Infrarouge 142

III.4 Composition en sucres neutres de pulpe du rachis du palmier dattier 143

IV. Oxydation des hydroxyles primaires 144

IV.1 Réaction mise en jeu 144

IV.2 Preuves et quantification de l'oxydation 147
IV.2.1 Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées 147
IV.2.2 Analyse par IR 148

IV.2.3 Quantification du degré d'oxydation 149
IV.2.4 Propriétés optiques 151
IV.2.5 Analyse morphologiques et structurales 153
IV.2.6 Estimation de degré de polymérisation 155
IV.2.7 Détermination de l'indice de cristallinité 156

V. Conclusion 158

VI. Références 160

Chapitre IV : Étude structurale et rhéologique des suspensions aqueuses des NFC-oxydées TEMPO 164

I. Introduction 167

II. Objectif et stratégie expérimentale 168

III. Introduction générale sur les gels de polymères 168

III.1 Définition et nomenclature du gel 168

III.2 Les différents types de gels 169

III.3 Le phénomène de gélification : les modèles 169

IV. Rhéologie des suspensions de nanofibrilles de cellulose dans l'eau 170

V. Résultats et discussion 171

V.1 Analyse des propriétés électrocinétiques des NFCs oxydées : Stabilité colloïdale 171

V.2 Influence de la concentration en NFC oxydée TEMPO sur les modules dynamiques G' et G'' 173
V.2.1 Effet de la charge de surface 176
V.2.2 Modélisation mathématique des Propriétés viscoélastiques linéaires 178
V.2.3 Effet de l'intensité de désintégration mécanique sur les propriétés viscoélastiques des NFC oxydées TEMPO 184

V.3 Influence de la température et de la force ionique des suspensions de NFCs oxydées TEMPO sur les modules dynamiques G' et G'' 186
V.3.1 Effet de la force ionique sur les propriétés rhéologiques 186
V.3.2 Effet de la température sur les propriétés rhéologiques 192

VI. Conclusion : 193

VII. Références 195

Chapitre V : Étude du pouvoir renforçant des NFC oxydées TEMPO extraites du rachis de palmier dattier 198

I. Contexte et enjeux spécifiques 200

I.1 Contexte 200

I.2 Objectifs spécifiques 200

II. Caractérisation préliminaire des matériaux mis en œuvre. 201

II.1 Microstructure des matériaux 201

II.2 Propriétés optiques des nanocomposites 202

II.3 Propriétés thermiques des nanocomposites 207

II.4 Propriétés mécaniques 210
II.4.1 Caractérisations par analyse mécanique dynamique 210
II.4.1.1 Effet de la teneur en nanofibrilles de cellulose 210
II.4.1.2 Effet de la nature des nanofibrilles de cellulose 213
II.4.1.1 Modélisation du comportement mécanique des matériaux 214
II.4.2 Comportement aux grandes déformations 218
II.4.2.1 Effet de la teneur en nanocharge. 219
II.4.2.1 Effet de la nature du nanorenfort 219

II.5 Absorption d'eau 222
II.5.1 Influence du taux de charge sur le gonflement 222
II.5.2 Influence de la nature de la charge sur le gonflement 224

III. CONCLUSION 225

IV. Références 226

Conclusion Générale 228

Résumé 232

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

ATG : Analyse thermogravimétrique

DO : Degré d'oxydation

DP : Degré de polymérisation

DMA : Analyse mécanique dynamique

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Calorimétrie à balayage différentiel

eq. : Nombre d'équivalent anhydroglucose

H_2SO_4 : Acide sulfurique

HCl : Acide Chlorhydrique

KBr : Bromure de potassium

MFC : Microfibrille de cellulose

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MEB-FEG : Microscopie électronique à balayage à effet de champ

NaBr : Bromure de sodium

NaOCl : Hypochlorite de sodium

$NaClO_2$: Chlorite de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NFCs : Nanofibrilles de cellulose

NCC : Nanocristaux de cellulose

IRTF : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

TEMPO : Radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle

PVAc : Polyacétate de vinyle

Introduction et contexte de l'étude

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies pour répondre aux exigences du développement durable. Dans le domaine des matériaux, ces efforts se traduisent par la volonté de proposer à court terme de nouveaux matériaux biosourcés capables de remplacer les matériaux toxiques ou non-biodégradables issus de la pétrochimie, tout en offrant des propriétés au moins équivalentes. Dans ce cadre, les biopolymères, et en particulier les polysaccharides, se présentent comme une source d'innovation à fort potentiel. En effet, en plus de l'intérêt traditionnel des fibres et polymères naturels dans les industries alimentaires, textiles ou papetières, les nanoparticules de polysaccharides sont devenues des briques de base particulièrement attractives pour la conception de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée.

Les nanomatériaux cellulosiques peuvent être grossièrement divisés en trois groupes suivant : nano-/microfibrille de cellulose (NFC / MFC), qui sont produit principalement par la désintégration mécanique de fibres cellulosiques prétraitées ; nanocristaux de cellulose (NCC), qui sont produits par l'hydrolyse acide ; et la cellulose bactérienne (BC), qui est secrétée à partir des bactéries. Comme son nom l'indique, c'est la cellulose qui est l'unité fondamentale de ces nanoparticules, mais ils diffèrent beaucoup dans leurs caractéristiques structurelles ce qui engendre des applications différentes.

Par leurs études, Herrick[1] et Tubarck[2] ont été les premiers chercheurs qu'ont préparé les MFC/NFC en utilisant la désintégration mécanique au début des années1980's. Beaucoup de recherches ont été effectuées au cours des 30 dernières années dans l'ordre de rendre le processus de production plus réalisable à l'échelle industrielle, en particulier au cours des dix dernières années. L'étape de prise de la production NFC / MFC à l'échelle laboratoire / échelle semi-industrielle a été prise. Cela était promoteur de la découverte du plein potentiel des NFC / MFC dans les différentes applications.

La modification chimique de la cellulose se fera surtout à partir des groupements les plus réactifs de l'unité cellulosique, les hydroxyles dont l'un primaire et deux secondaires. Ces trois groupements sont engagés dans des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires avec des chaînes voisines, ce qui change la réactivité chimique des uns par rapport aux autres. Cependant, ces groupements hydroxyles peuvent réagir avec différentes molécules organiques produisant des dérivés de la cellulose aux propriétés spécifiques.

En quelques années, l'intérêt général des nanofibrilles de cellulose a augmenté énormément, avec le nombre de groupes de recherche dans le monde qui travaille avec ce matériau

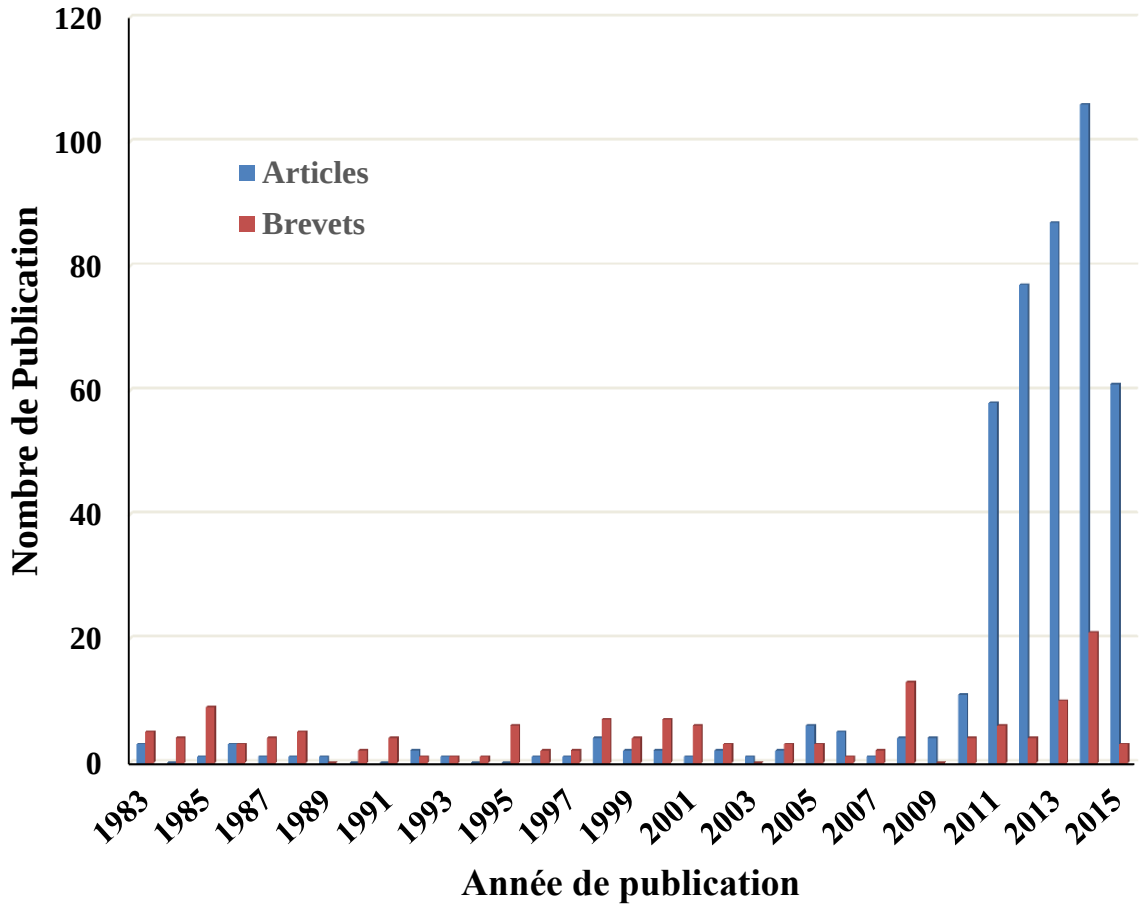


Figure1 : illustration du nombre annuel de publications et des brevets scientifiques à partir 1983. Les données sont extraites de la base de données de Sciences Finder le 04/06/2015 en utilisant le terme nanofibrillated cellulose.

La **Figure 1** montre juste les statistiques pour le mot nanofibrille de cellulose. Cependant les terminologies de cette matière ne sont pas encore bien définies et les auteurs les utilisent pour le même produit. Récemment Jonoobi et al[3] ont proposé une étude complète décrivant les différentes stratégies pour préparer les NFC/MFC.

Une étude de marché publiée récemment a annoncé que la plupart des applications prévues pour les nanocelluloses concerne principalement les matériaux composites (36%) et des papiers et cartons (20%). L'autre 44% sera consacré à la filtration, la médecine, les matériaux pour revêtements, électronique et les aérogel. Plusieurs possibilités d'applications seront

prochainement décrites ci-dessous en gardant à l'esprit leur industrialisation possible et les défis à relever, comme indiqué dans la **Figure 2**.

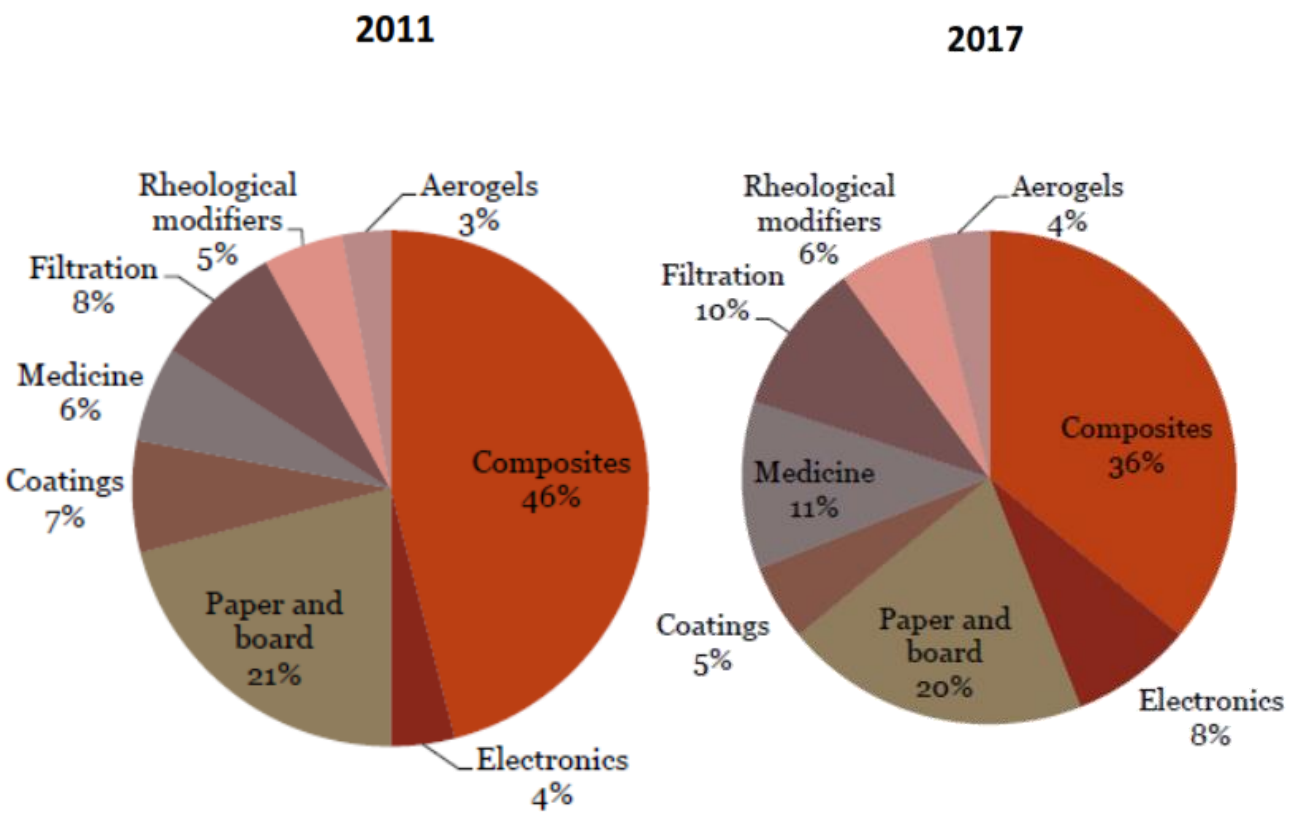


Figure 2 : Différentes applications et les défis techniques[4]

Scientifiquement, les NFC ou MFC ont des propriétés très prometteuses et sont adaptés pour plusieurs utilisations, certains d'entre elles sont énumérées dans la **Figure.2**. Ces matériaux sont également biosourcés et biodégradables, possèdent des propriétés mécaniques élevées (le module d'élasticité et la résistance à la traction), de très bonnes propriétés de barrière (principalement à l'oxygène).Il est bien connu que les nanocomposites sont définie comme matériaux composites contenant une phase qui a au moins une dimension de taille nanométrique. Les NFCs peuvent être classifiés dans cette catégorie et ont été premièrement utilisé comme renfort dans les nanocomposites en raison de leurs propriétés mécaniques, ainsi que leur capacité à produire des films flexibles hautement transparents. Des études récentes ont résumé l'influence du MFC sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Environ 50% des documents scientifiques publiés en 2010 ont été inquiétant à propos de nanocomposites de cellulose où les nanofibres ont été utilisés pour améliorer les propriétés

mécaniques. En plus du renforcement mécanique, les nanomatériaux de cellulose peuvent également affecter les propriétés de barrière. Même si des études sur les propriétés de barrière de nanocomposites de cellulose sont encore rares, quelques articles ont été publiés sur ce sujet au cours des trois dernières années. Les propriétés de barrière actuellement étudiée sont la perméabilité à l'oxygène et l'absorption d'eau de nanocomposites de cellulose.

Parmi les propriétés intéressantes des suspensions MFC/NFC sont les propriétés rhéologiques en raison de la structure du réseau de fibre. La rhéologie est une propriété clé de suspensions NFCs dans diverses applications telles que la stabilisation des dispersions. Cependant, la rhéologie des NFCs peut également être un problème lors de la transformation de ces derniers. La viscosité élevée du NFC, en particulier à faible taux de cisaillement, pose un problème dans des nombreuses applications industrielles, par exemple, le mélange et le pompage de la matière qui sont essentiels. Généralement, les paramètres qui influencent les propriétés viscoélastiques des biopolymères sont la masse molaire, la conformation chimique, la concentration, la densité de charges, le pH, la force ionique, la température, la qualité du solvant, la nature et la force des interactions intermoléculaires et intramoléculaires.

Notre travail a eu pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension de ces mécanismes par l'étude structurale et rhéologique de nanofibrilles de cellulose extraites du rachis de palmier dattier oxydée par le radical TEMPO.

Ce manuscrit présente les travaux réalisés et comporte cinq chapitres.

- Le premier chapitre porte sur la connaissance de la cellulose et des substrats cellulosiques utilisés ainsi qu'une étude bibliographique sur l'oxydation des alcools et les propriétés rhéologiques de NFC.
- Le deuxième sera dédié à la description des matériels et des protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.
- Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation des substrats cellulosiques utilisés et la description des différentes méthodes d'oxydation des polysaccharides surtout la méthode d'oxydation en présence du radical 2, 2, 6,6 tétraméthylepipéridine-1-oxyle (TEMPO). Nous présenterons les différentes méthodes physico-chimiques des nanofibrilles de cellulose oxydées ainsi que les cinétiques des réactions d'oxydation.
- Le quatrième chapitre traite les propriétés viscoélastiques des suspensions NFC oxydées. Les influences de différents paramètres (temps d'oxydation, concentration en biopolymères, force ionique, température) sur les modules des systèmes NFCs sont étudiés. Puis, nous décrivons la structure du gel obtenu.

- Enfin, le cinquième chapitre sera dédié à une étude comparative des nanocomposites de NFC à base polyacétate de vinyle (PVAc). L'effet de la morphologie de NFC sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques a été évalué et l'effet sur la structure de film a été analysé.

Finalement, après la conclusion générale, des perspectives seront proposées.

Références:

(1) Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, S. K. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *J Appl Polym Sci Symp* **1983**, *37*, 797–813.

(2) Turbak AF, Snyder FW, S. K. Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential. *J Appl Polym Sci Symp 37*, 815–827.

(3) Jonoobi M, Oladi R, Davoudpour Y, Oksman K, Dufresne A, Hamzeh Y, et al. Different Preparation Resources, Methods and Properties of Nanostructured Cellulose from Various Natural and Residues: A Review. *Cellulose*. **2015**, *22*, 935–969.

(4) Future Markets I, Market Study. —Nanocellulose: A Technology and Market Study (Version 1), 2012.

Chapitre I : État de l'art

Chapitre I : État de l'art ***23***

I. Introduction ***26***

II. La biomasse ***26***

III. Matière ligno-cellulosique ***28***

III.1 La cellulose **29**
III.1.1 Structure moléculaire 29
III.1.2 Structure supramoléculaire 30

III.2 La lignine **32**

III.3 Les hémicelluloses **33**

IV. Isolation et caractérisation de la cellulose ***33***

IV.1 Prétraitement de la biomasse lignocellulosique: isolation de la cellulose **33**
IV.1.1 Technique physique : broyage mécanique. 34
IV.1.2 Techniques thermo-physico-chimiques[32] 35
IV.1.2.1 Thermo-hydrolyse 35
IV.1.2.2 Explosion à la vapeur 35
IV.1.2.3 Procédé AFEX 35
IV.1.3 Techniques-physico-chimiques. 36
IV.1.3.1 Hydrolyse à l'acide dilué 36
IV.1.3.2 Prétraitement en milieu alcalin 36
IV.1.3.3 Procédé Organosolv 36
IV.1.3.4 Procédé d'oxydation chimique 36

IV.2 Méthodes de caractérisation de la cellulose **37**
IV.2.1 Changement morphologiques de la cellulose 37
IV.2.2 Degré de polymérisation de la cellulose 39
IV.2.2.1 Mesure de viscosité intrinsèque 40
IV.2.2.2 Chromatographie d'exclusion stérique 40

V. Nanofibrille de cellulose et modification ***41***

V.1 Généralités : Définition et préparation des NFC **45**
V.1.1 Définitions 45
V.1.2 Préparation des NFCs 46
V.1.2.1 Traitement mécanique 46
V.1.2.2 Prétraitements 49
V.1.2.2.1 Prétraitement enzymatique 49
V.1.2.2.2 Prétraitement chimique 49

VI. Propriétés et applications potentielles ***61***

VI.1 Propriétés mécaniques **61**

VI.2 Propriétés optiques **62**

VI.3 Propriétés barrières **63**

VI.4 La Rhéologie des suspensions NFCs **66**

VI.4.1 Dispersion des nanoparticules 69

VI.4.1.1 Interactions électrostatiques 70

VI.4.1.2 Forces de van der Waals 72

VI.4.2 Théorie DLVO 74

VI.5 Applications dans le domaine des matériaux composites **76**

VI.5.1 Définitions 76

VI.5.2 Propriétés attendues des nanocomposites 76

VI.5.3 Application des NFCs comme renfort pour le papier 77

VI.5.4 Applications pour l'élaboration de matériaux conducteurs. 79

VII. Conclusion ***80***

VIII. Référence ***82***

I. Introduction

Dans cette étude bibliographique, nous rappellerons les connaissances actuelles nécessaires sur la cellulose et les nanocelluloses qui en sont extraites. Dans une première partie, nous présenterons les caractéristiques de la cellulose en décrivant son origine et ses structures cristallines. Une deuxième partie sera consacrée aux nanofibrilles de cellulose (NFC) : leur préparation, leurs dimensions et leurs applications. Le dernier volet concernera les propriétés rhéologiques des suspensions cellulosiques.

II. La biomasse

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (~ 50%), d'oxygène (~40%), d'hydrogène (~ 6%), d'une faible part d'azote (de 0,4 à 1,2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium)[1]. Les polymères issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux grandes familles, les polymères issus directement d'organismes vivants et les polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. On trouve dans la première catégorie, des polymères tels que les polysaccharides, les protéines ou la lignine. La deuxième catégorie comprend des polymères formés à partir de la polymérisation de monomères d'origine naturelle, comme l'acide polylactique (PLA) obtenu à partir de glucose. Nous pouvons aussi placer dans cette deuxième catégorie certains polymères produits par des bactéries. Dans des conditions particulières, notamment une déficience en azote et carbone, certains micro-organismes sont capables de stocker différents composés pour produire des chaînes polymères, par exemple le polyhydroxyalcanoate (PHA). La **Figure 1** montre les différentes voies d'obtention des bio-polymères à partir de la biomasse.

Outre l'intérêt stratégique de l'utilisation de la biomasse en remplacement des matières fossiles, les analyses de cycle de vie montrent généralement que l'utilisation de ressources renouvelables permet de réduire l'émission de CO_2 de 30 à 75% par rapport à l'utilisation de polymères d'origine pétrolière. La consommation de CO_2, nécessaire à la

croissance de la plante, est égale au rejet de CO dans l'atmosphère lors du recyclage des matériaux en fin de vie[2,3] (**Figure 2**) .

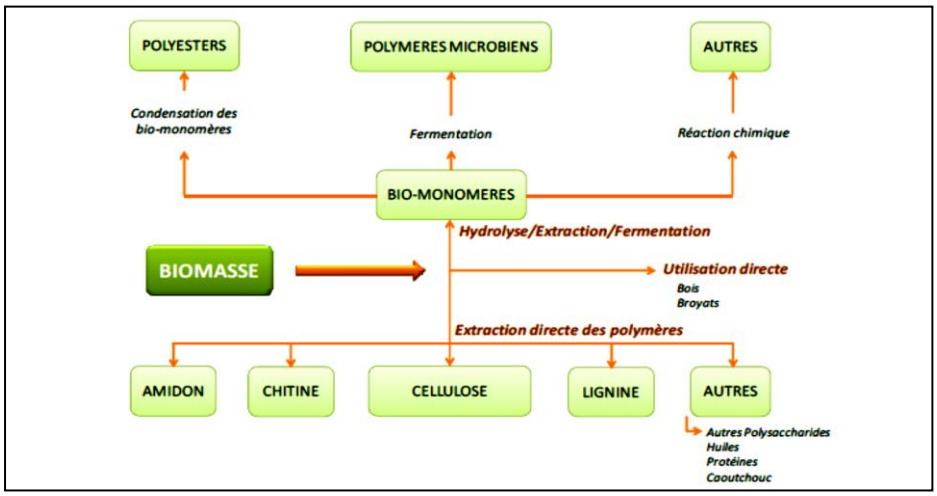


Figure 1 : Utilisation de la biomasse pour la préparation de produits utilisables comme matériaux polymères[4].

Le marché des bioplastiques ne représentait en 2009, avec 500 000 tonnes, que 0,2% du marché globale des matières polymères. Les perspectives dans ce secteur prévoient une augmentation de la capacité de production des bioplastiques pour atteindre 4,5 millions de tonnes à l'horizon 2020[5]. La biomasse végétale est principalement constituée de cellulose, hémicelluloses et lignine. Dans la suite de cette revue bibliographique nous allons principalement nous intéresser à ces composés.

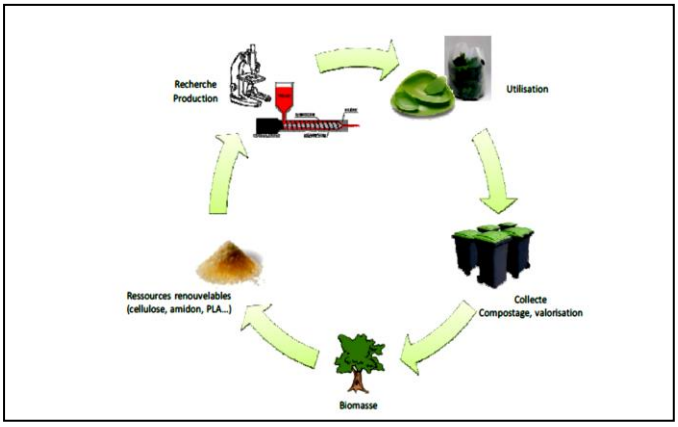


Figure 2 : Cycle de vie des biopolymères[2].

III. Matière ligno-cellulosique

La matière lignocellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière lignocellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloseset 10-25 % de lignine[6]. On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes[7].

Les parois végétales des plantes sont constituées de fibres de cellulose dont le réseau est inséré dans une matrice hémicellulosique. La lignine sert de ciment entre la cellulose et les hémicelluloses, conférant la résistance à la paroi végétale. La cellulose est donc intimement reliée aux deux autres constituants de la biomasse lignocellulosique **(Figure 3).**

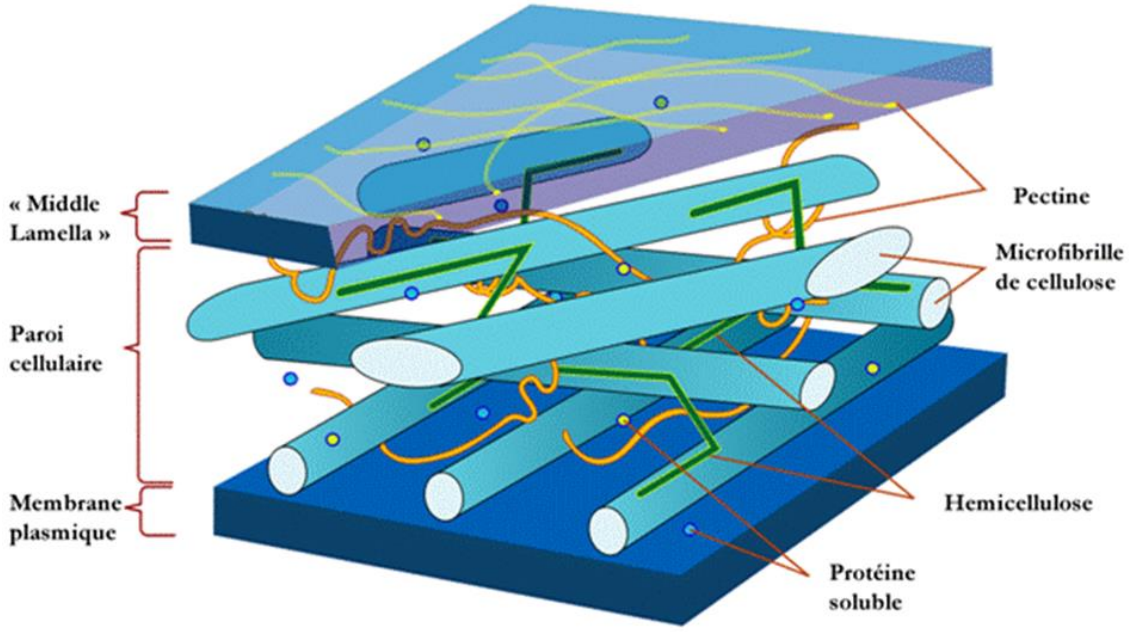


Figure 3 : Représentation schématique de l'organisation de la matière autour des microfibrilles de cellulose. La première partie est appelée « middle lamella » et est essentiellement composée de pectine. La séparation entre la paroi cellulaire et la « middle lamella » est formée de composés pecto-cellulosiques. La paroi cellulaire est quant à elle formée d'une matrice complexe de protéines solubles, de pectines, de cellulose et d'hémicelluloses (Adopté de Pérez and Mazeau, 2005)[8]

III.1 La cellulose

III.1.1 Structure moléculaire

En 1838, un chimiste français, Anselm Payen, a réussi à isoler la cellulose à partir de différentes plantes. Il a fallu ensuite attendre un peu plus de cinquante ans pour déterminer sa formule chimique basique ($C_6H_{10}O_5$) révélée par Weillstatter[9]. Les premières étapes de la caractérisation structurale de la cellulose datent de 1920 avec la détermination de la structure polymére de la cellulose par Staudinger[10]. Les travaux de Irvine et Hirst[11] puis ceux de Freudenberg et Braun[12] ont ensuite montré que les carbones C2, C3 et C6 de la cellulose portent des groupements hydroxyles. Les travaux d'Haworth et al[13]. qui ont découvert que la cellobiose constitue la composante basique de la cellulose, ont permis de comprendre qu'il s'agit d'un homopolymère constitué d'unités d'anhydroglucopyranose reliées par des liaisons glycosidiques β(1-4) (**Figure 4**). Chu et Jeffrey[14] ont ensuite montré que les cycles D-glucopyranose avaient une conformation chaise 4C1. L'unité de répétition, la cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4 (**Figure 4**). Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre : on a donc une fonction cyclique qui est en équilibre avec une forme aldéhydique minoritaire (**Figure 4**). Cette extrémité, dite "réductrice" a la capacité de réduire des ions Cu2+ dans une solution de Fehling en ion Cu+. Cela confère à la cellulose une polarité chimique.

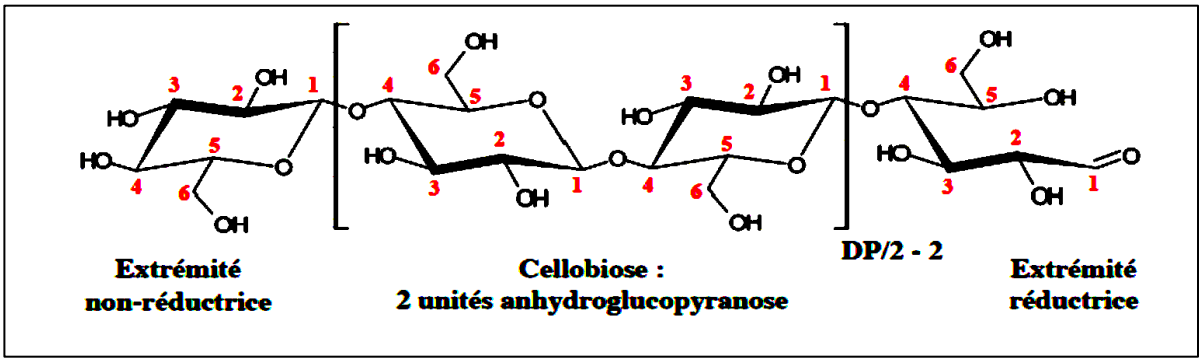


Figure 4: Structure chimique de la cellulose

Le nombre d'unités D-glucopyranose dans une chaîne de cellulose, appelé degré de polymérisation (DP), est exprimé en valeur moyenne puisqu'on trouve une large distribution de longueur de chaîne au sein d'un même échantillon. Cette valeur moyenne varie selon la source. Des DP de 10000 g/mol sont mesurés pour le bouleau par exemple, 20000 pour le coton et 27000 pour la Valonia, ce qui correspond à des longueurs de l'ordre du micromètre[15]. Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : une fonction alcool primaire sur le carbone 6 et deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3. Ces liaisons ainsi que les liaisons glycosidiques sont en position équatoriale alors que les liaisons avec les atomes d'hydrogène sont en position axiale.

III.1.2 **Structure supramoléculaire**

Les trois groupements hydroxyles présents dans la structure chimique de la cellulose permettent la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, donnant naissance à une structure très organisée qui a été le sujet d'intenses recherches depuis plusieurs décennies[16-17]. Gardner et Blackwell[18] avaient décrit la structure de la cellulose native selon une maille monoclinique contenant deux chaînes. Ce n'est qu'avec le développement d'une nouvelle technique, la RMN ^{13}C à l'état solide, que l'on a identifié deux allomorphes pour la cellulose native, dite de type I: l'allomorphe Iα possède une maille triclinique et une chaîne par maille tandis que l'allomorphe Iβ a une maille monoclinique et deux chaînes par maille[19-20] **(Figure.5)**. Cette description a été confirmée par des expériences de diffraction électronique sur la cellulose de paroi cellulaire d'algues[21] et des simulations numériques[22]. La proportion des allomorphes Iα et Iβ diffère suivant les espèces. On retrouve principalement la phase Iα dans la cellulose produite par des organismes dits primitifs comme les algues ou les bactéries, alors que la cellulose Iβ se trouve principalement dans la cellulose produite par les plantes supérieures (bois, coton) et dans l'enveloppe d'un animal marin, le tunicier[23]. L'allomorphe Iα peut être converti en phase Iβ, thermodynamiquement plus stable, par traitement hydrothermal à 260 °Cou par recuit dans des solvants organiques de polarités différentes[24].

Récemment, Nishiyama et al[25] ont confirmé et affiné les structures cristallographiques des phases Iα et Iβ en déterminant les différents systèmes de liaisons hydrogène. Les

expériences ont été menées en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et des neutrons sur des fibres orientées, hydrogénées et deutérées. Ces expériences ont permis de déterminer les paramètres des mailles, les positions des atomes ainsi que la géométrie des liaisons hydrogène intra- et inter-chaînes des deux phases (**Figure 5**).

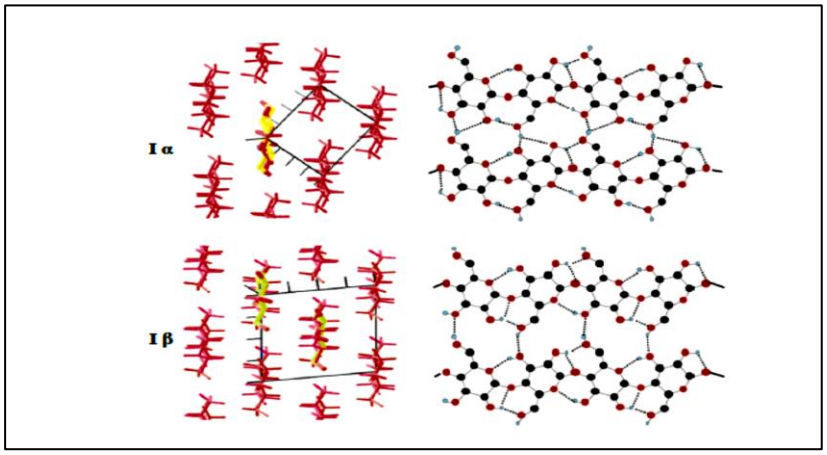


Figure 5 : Représentations schématiques des mailles élémentaires des allomorphes Iα et Iβ de la cellulose I et du réseau de liaisons hydrogène intra- et interchaînes. Les atomes de carbone sont colorés en noir, ceux d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène de l'alcool primaire de carbone C6 sont colorés en bleu. Les atomes d'hydrogène restants ont été omis[25].

En plus des formes Iα ou Iβ de la cellulose I native fibrillaire, on dénombre cinq autres allomorphes (II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}) avec différentes possibilités de conversion par traitements chimiques ou thermiques[26] **(Figure 6**).

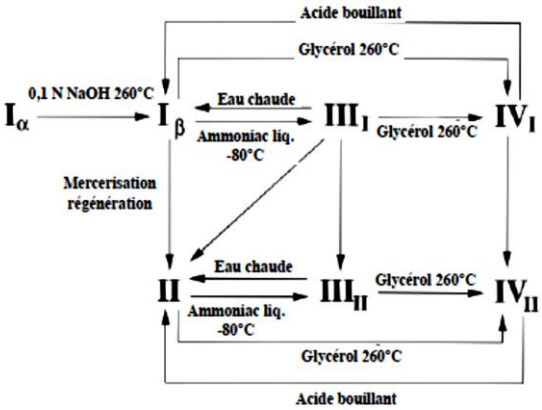


Figure 6 : Relations entre les différents allomorphes de la cellulose[27]

Ces transitions sont rendues possibles car la cellulose I est métastable du fait de l'arrangement parallèle de ses chaînes, au contraire de l'arrangement antiparallèle de la cellulose II. Dans la suite nous ne nous intéresserons qu'à la cellulose de type I.

III.2 **La lignine**

La lignine est un polymère naturel complexe irrégulier composé de motifs monomériques phénoliques plus ou moins méthoxylés. Le motif monomère le plus répandu est le motif guaïcyl (**Figure 7**), présent notamment à hauteur de 95% dans les motifs phénoliques de la lignine présente dans les conifères[28]. Les unités monomères phénoliques sont reliées entre elles par des liaisons éthers ou directement entre les atomes de carbone. Il est à noter que la lignine est facilement dépolymérisable par coupure des liaisons éthers alkylaryl[29].

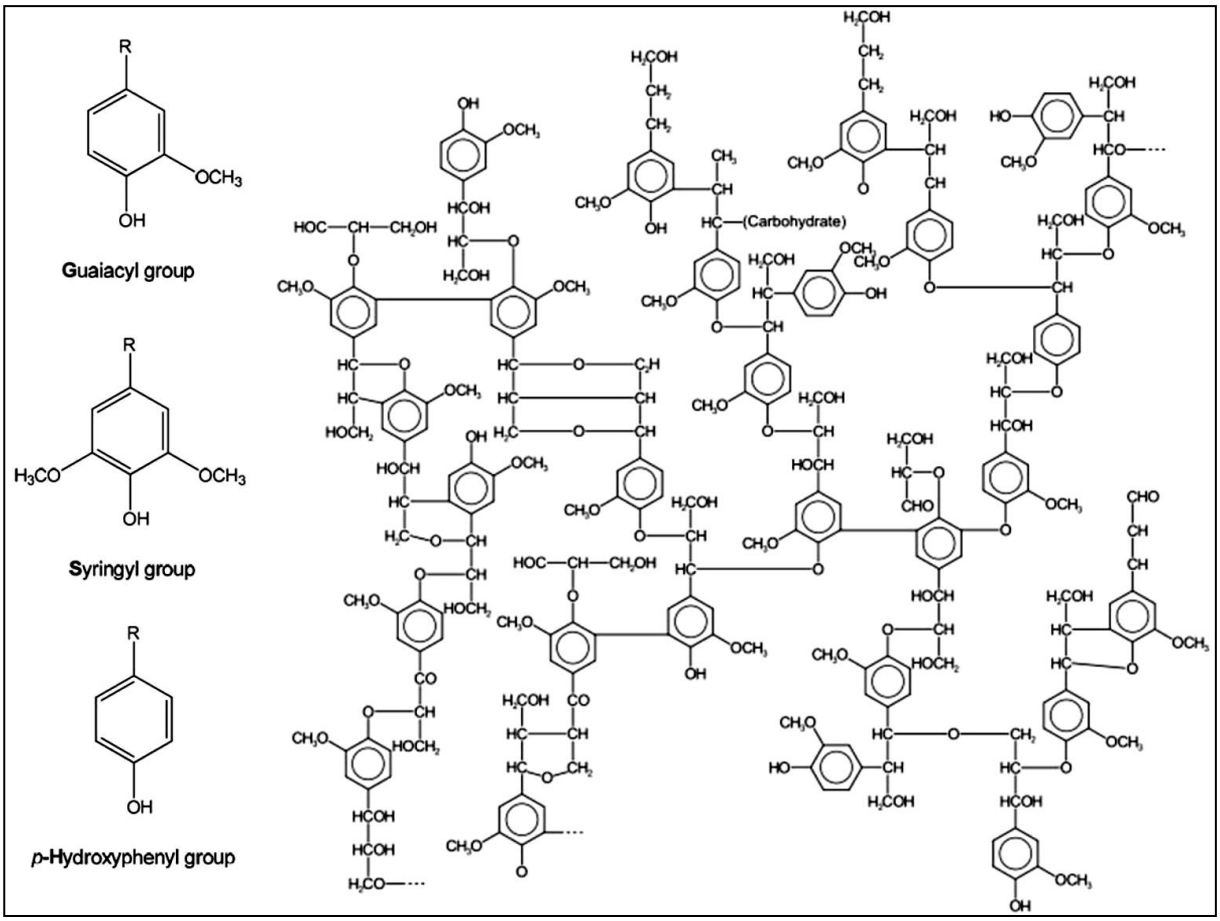


Figure 7: Exemples de motifs phénoliques caractéristiques de la lignine. (Adapté de la page web Wiki-Lignine)

III.3 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont une famille de composés hétéropolysaccharidiques composés de sucres à cinq (principalement arabinose et xylose) ou six carbones (glucose, mannose et galactose). La structure chimique exacte de la fraction hémicellulosique varie d'une espèce à une autre. Néanmoins, les hémicelluloses les plus courantes dans la biomasse lignocellulosiques sont issues de la famille des xylanes, des mannanes et des galactanes[30]. Les xylanes (**Figure 8**) possèdent une structure 1,4-xylose qui contient des motifs arabinose et des motifs acides glucuronique. Les mannanes possèdent quant à elles une structure 1,4-mannose. Enfin, les galactanes sont composées d'une structure 1,4-galactose hautement substituée par des motifs xylose, galactose, arabinose ou encore fucose. Les hémicelluloses ont comme caractéristique d'être facilement hydrolysables au contraire de la cellulose[31].

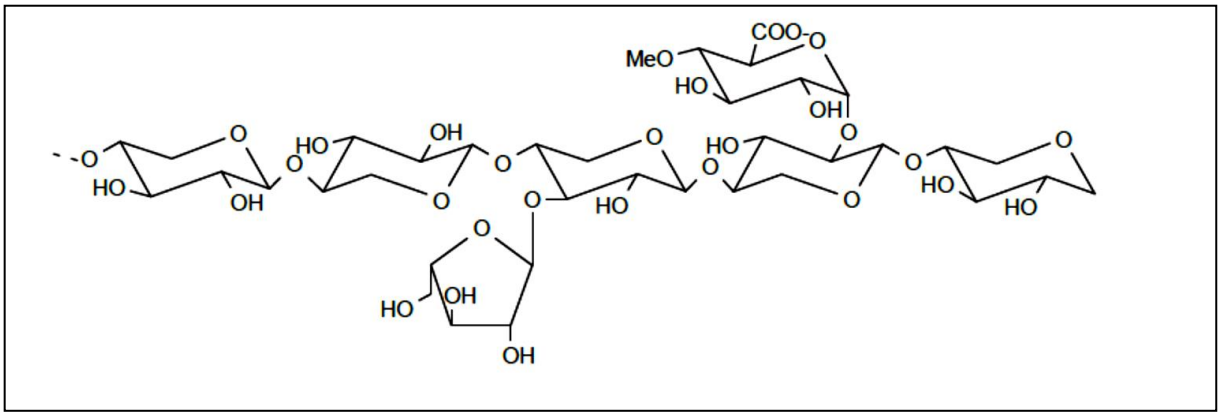


Figure 8: Exemple d'une hémicellulose de type xylane contenue dans un conifère.

IV. Isolation et caractérisation de la cellulose

IV.1 Prétraitement de la biomasse lignocellulosique: isolation de la cellulose

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Pour cela, plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu[32].

- ± Abaissement de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide,
- ± Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide.

Ces prétraitements peuvent être de nature physique, thermo-physico-chimique ou thermo-chimique (**Tableau 1**). En phase liquide on retrouve la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse des hémicelluloses, et dans la phase solide la cellulose avec potentiellement les hémicelluloses et la lignine non hydrolysées. Un prétraitement efficace de la cellulose doit aussi permettre de réduire la taille des particules (5 µm) tout en préservant la matière cellulosique de réactions de dégradation menant à des inhibiteurs potentiels de transformations chimiques ou biochimiques ultérieures.

IV.1.1 **Technique physique : broyage mécanique.**

Les prétraitements par broyage mécanique ont pour objectif d'augmenter la surface accessible de la cellulose. Il a été observé qu'un prétraitement mécanique suffisamment intense conduit à la rupture de la structure cristalline de la cellulose, réduisant ainsi le DP (degré de polymérisation)[33] et le taux de cristallinité de la cellulose. Plusieurs techniques de broyage sont reportées dans la littérature. Différents types de broyeurs sont utilisés, tels que le broyeur à deux cylindres[34], ou encore le broyeur à billes[35],. Plusieurs paramètres entrent en jeu lors du broyage, comme le temps de broyage, le diamètre des cylindres ou des boules utilisés.

Des études ont montré l'efficacité de prétraitement mécanique de cellulose commerciale en amont de sa conversion hydrothermale par catalyse acide ou métal-acide. Il a été montré dans l'étude de Onda et al[36] que l'efficacité d'un prétraitement de la cellulose Avicel® à l'aide d'un broyage avec des billes d'oxyde de zirconium sur la diminution du taux de cristallinité. Les analyses DRX (**Figure 9**) de la cellulose traitée et non traitée montrent une disparition des pics de diffraction dus aux zones cristallines présentes dans la cellulose non traitée (taux de cristallinité de la cellulose Avicel® estimé à 70%).

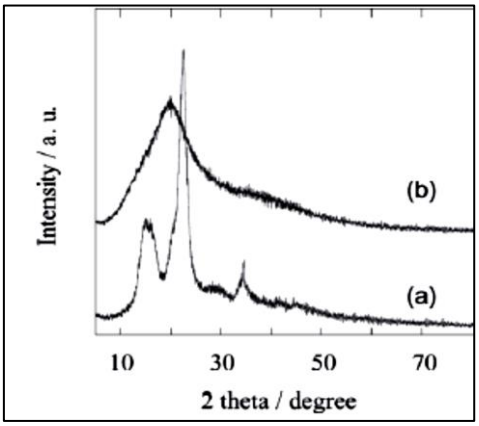


Figure 9: Spectres DRX de la cellulose avant (a) et après (b) le traitement par broyage mécanique[36]

D'autres études ont repris ce prétraitement mécanique de la cellulose, en le combinant à une conversion hydrothermale en présence de catalyseurs acides[37] ou métalliques[38-39]. Ainsi, les résultats obtenus dans la littérature sur l'influence du broyage sur la cellulose semblent montrer qu'un tel prétraitement permet un gain de réactivité de la cellulose lors par exemple de l'hydrolyse par effet de la diminution de son taux de cristallinité.

IV.1.2 **Techniques thermo-physico-chimiques**[32]

IV.1.2.1 ***Thermo-hydrolyse***

Le procédé de thermo-hydrolyse est un procédé discontinu, et se réalise à des températures comprises entre 200 et 230°C pour une durée de 15 à 60 minutes (pression > 5 MPa). La thermo-hydrolyse permet une dissolution complète des hémicelluloses et de la lignine, en augmentant la surface spécifique de la matrice cellulosique. De plus, une diminution du taux de cristallinité de la cellulose est aussi observée.

IV.1.2.2 ***Explosion à la vapeur***

Le procédé d'explosion à la vapeur de la cellulose s'effectue à haute pression par injection de vapeur saturée (1 ou 5 MPa) et à haute température (185-260°C), où s'ensuit une détente brutale pour revenir à pression atmosphérique dans le but de désintégrer la matière[40]. Des méthodologies dérivées ont été développées pour augmenter les rendements en contrôlant l'influence de l'injection d'acide sulfurique, ou de dioxyde de soufre au sein du procédé[41]. La technique d'explosion à la vapeur conduit à une hydrolyse partielle des hémicelluloses, s'accompagnant néanmoins d'une destruction importante de la structure de la matière lignocellulosiques.

IV.1.2.3 ***Procédé AFEX***

Le procédé AFEX consiste à traiter la matière lignocellulosique avec de l'ammoniac liquide anhydre, sous pression (0,1 à 0,4MPa) et à des températures modérées (50 à 90°C), sous agitation mécanique pendant 30 minutes[42]. Puis la pression est relâchée brusquement, provoquant une rupture dans les fibres du matériau, et augmentant ainsi la surface spécifique disponible pour l'hydrolyse. L'avantage de ce procédé est son coût plus faible que l'explosion à la vapeur, et le recyclage de l'ammoniac au sein du procédé. Néanmoins, il est peu adapté aux matériaux fortement ligneux et les hémicelluloses sont peu solubilisées.

IV.1.3 **Techniques-physico-chimiques.**

IV.1.3.1 ***Hydrolyse à l'acide dilué***

Le prétraitement à l'acide dilué s'effectue en présence d'acide liquide dilué de type H_2SO_4, HCl ou HNO_3[43,44] (0.5 à 3% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique), à des températures comprises entre 60 et 200 °C pour des temps de séjour de l'ordre de 10 secondes en réacteur piston ou de 30 minutes en réaction à percolation. De nombreux travaux décrivent l'efficacité de prétraitements acides pour isoler la cellulose avec un degré de pureté maximal. En effet, cette technique permet une hydrolyse totale des hémicelluloses en monomères et une solubilisation partielle de la lignine.

IV.1.3.2 ***Prétraitement en milieu alcalin***

Le prétraitement en milieu alcalin s'effectue en présence de soude (8 à 12% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique) à des températures comprises entre 80 et 120°C, pour des temps de séjours de 30 à 60 minutes. Ce prétraitement permet une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses, et conduit à un gonflement des fibres de cellulose. Le degré de polymérisation (DP) et le taux de cristallinité de la cellulose sont aussi diminués.

IV.1.3.3 ***Procédé Organosolv***

Le procédé Organosolv, issu de l'industrie papetière, consiste à traiter le matériau lignocellulosique dans un solvant organique (méthanol ou éthanol) en présence d'HCl ou H_2SO_4 pour des températures inférieures à 185°C. Il permet une solubilisation et une extraction de la lignine et des hémicelluloses.

IV.1.3.4 ***Procédé d'oxydation chimique***

Les prétraitements par oxydation chimique, ozonolyse[43] (barbotage O_3 à 10% en poids par rapport au matériau, 4 °C, 30 à 90 minutes) ou oxydation humide[43] (H_2O_2 de 0.5 à 2 % en poids par rapport au matériau, 90-120 °C, 30 à 90 minutes), sont connus pour accroître la conversion enzymatique de la cellulose à travers une délignification importante et une solubilisation partielle des hémicelluloses. Une réduction de la cristallinité de la cellulose est aussi observée[45]. Un tel prétraitement permet d'éviter l'étape de neutralisation requise dans les prétraitements à l'acide sulfurique.

Tableau 1 : Procédés de prétraitements de la biomasse lignocellulosique[32].

Procédés physiques	± Broyage mécanique (fragments <2mm). ± Thermolyse (chauffage à T<200°C suivi d'une hydrolyse chmique)
Procédés thermo – physico-chimiques	± Thermo-hydrolyse (cuisson sous forte pression (5 MPa) à 200°C pendant 15 à 60 minutes. Permet la solubilisation de la lignine et des hémicelluloses) ± Explosion à la vapeur (injection de vapeur à haute pression pendant quelques secondes suivie d'une détente brutale à pression atmosphérique) ± Procédé AFEX (Ammonia Fiber Explosion)
Procédés physico-chimiques	± Hydrolyse à l'acide dilué ± Prétraitement en milieu alcalin (solubilisation quasi-totale de la lignine et d'une partie des hémicelluloses, gonflement des fibres de cellulose) ± Procédé Organosolv (solubilisation et extraction de la lignine et des hémicelluloses dans Un mélange de solvants) ± Procédés d'oxydation chimique ± Procédés biologiques (enzymes de type peroxydase ou champignons lignolytiques)

IV.2 Méthodes de caractérisation de la cellulose

IV.2.1 Changement morphologiques de la cellulose

Les chaînes cellulosiques, composées d'unités glucose, s'agglomèrent de manière structurée avec la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes et à l'intérieur de chaque chaîne cellulosique. Les microfibrilles ainsi agglomérées présentent des régions hautement ordonnées (zones cristallines) et désordonnées (zones amorphes). Ainsi, la modification de la cristallinité de la cellulose par différents degrés d'hydrolyse peut être directement observée et mesurée à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie de RAMAN et de RMN^{13}C du solide.

Plus précisément, le taux de cristallinité de la cellulose est directement déterminé à partir des analyses DRX et RMN, tandis que la MEB permet de suivre les changements morphologiques de la cellulose.

Ainsi, l'analyse MEB peut témoigner de changements morphologiques importants de la cellulose suite à l'hydrolyse. Néanmoins, des analyses DRX complémentaires **(Figure 11.a**) ont montré que l'hydrolyse ne provoquait aucune modification dans ces conditions ; et que le taux de cristallinité demeurait inchangé (pas d'hydrolyse privilégiée sur les zones amorphes de la cellulose). Le taux de cristallinité déterminé par DRX est représenté par l'aire totale (en pointillés gris sur la **Figure 10**) soustraite de l'aire de la partie amorphe en rouge sur la **Figure 11**. La partie amorphe est en effet attribuée au bruit de fond du spectre de DRX, puisque n'ayant pas de diffusion aux grands angles[46].

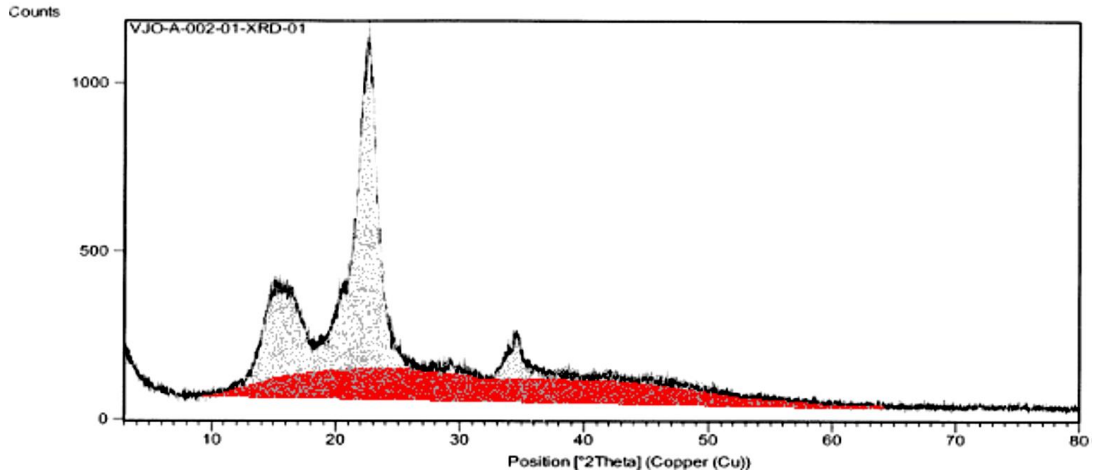


Figure 10 : Spectre de DRX du résidu solide issu de l'hydrolyse de la cellulose.

On obtient le taux de cristallinité en effectuant le rapport suivant :

$$Tcristallinité(\%) = \frac{\text{Airetotale} - \text{Aire partie amorphe}}{\text{Airetotale}}$$

Ces données ont été confirmées par la RMN ^{13}C, qui montre que le ratio C4 (79-86 ppm) / C4 (86-92 ppm) utilisé pour estimer le taux de cristallinité de la cellulose est le même aux différents stades de l'hydrolyse.

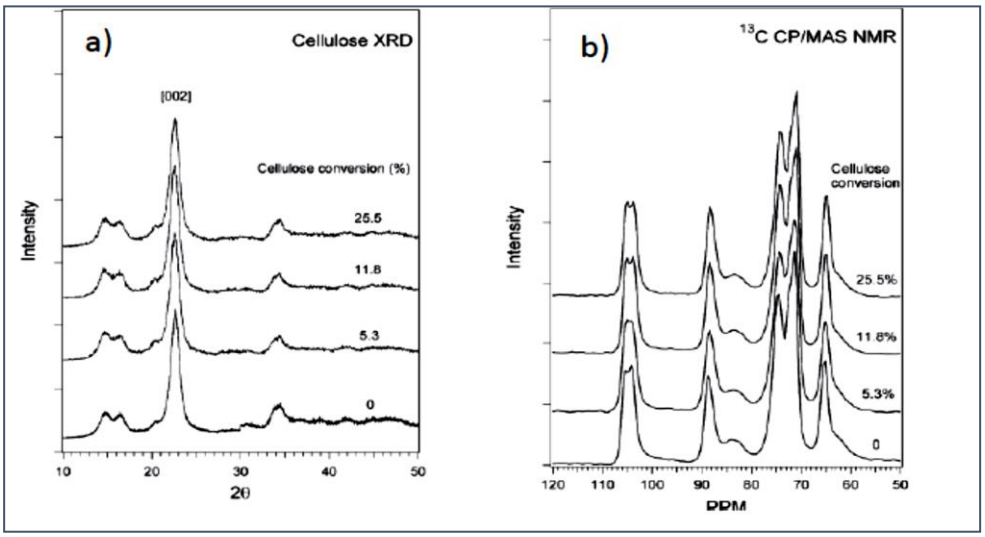


Figure 11:Spectres DRX (a) et spectres RMN (CP/MAS) ^{13C} (b) des fibres de coton non traitées et à différents % d'hydrolyse de la cellulose[47]

IV.2.2 **Degré de polymérisation de la cellulose**

La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (DP), défini comme étant le nombre moyen d'unités glycosyles. Dans le **Tableau 2** sont référencés les DP de plusieurs matériaux cellulosiques. Le DP peut ainsi varier de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités monomériques, correspondant à des masses molaires moyennes de 40 000 à 1400000 g/mol.

La mesure ou l'estimation du DP peut s'effectuer suivant différentes méthodes analytiques notamment par la mesure de la viscosité intrinsèque et par chromatographie d'exclusion stérique.

Tableau 1: Degré de polymérisation de celluloses issues de différentes sources[48,49]

Type de cellulose	**DP**
Coton brut	7000
Coton purifié	1500-300
Duvets de coton	6500
Lin	8000

Ramie	6500
α-cellulose	1100-800
Hêtre	3050
Epicéa	3300
Peuplier tremble	2500
Sapin	2500
Cellulose bactérienne	2700
Cellulose Sigmacell commerciale	250

IV.2.2.1 ***Mesure de viscosité intrinsèque***

Le DP moyen de la cellulose peut être déterminé à partir de la viscosité intrinsèque en utilisant l'équation de Mark Houwink à 25°C et avec une solution à 0.5 mol/L de cupriéthylènediamine : $\eta = K*(DP)^{\alpha}$

η: viscosité intrinsèque de la cellulose

K : constante égale à 1.7

DP: degré de polymérisation moyen de la cellulose

α : constante égale à 0.8

La mesure s'effectue selon la méthode standard ASTMD1795 95.

IV.2.2.2 ***Chromatographie d'exclusion stérique***

La méthode de chromatographie d'exclusion stérique se réalise sur le dérivé phénylcarbamate de la cellulose, comme le montre l'étude de Shimada et al[48]. La cellulose est mise en contact avec de la pyridine et du phénylisocyanate à 80°C pendant 48h. Le solide est ensuite séché pendant 24h puis dissout dans du THF pour être analysé[50,51]. Cela permet ainsi d'obtenir un chromatogramme fournissant la masse

molaire de la cellulose (distribution massique) en comparaison avec le standard duxtran (**Figure 12**).

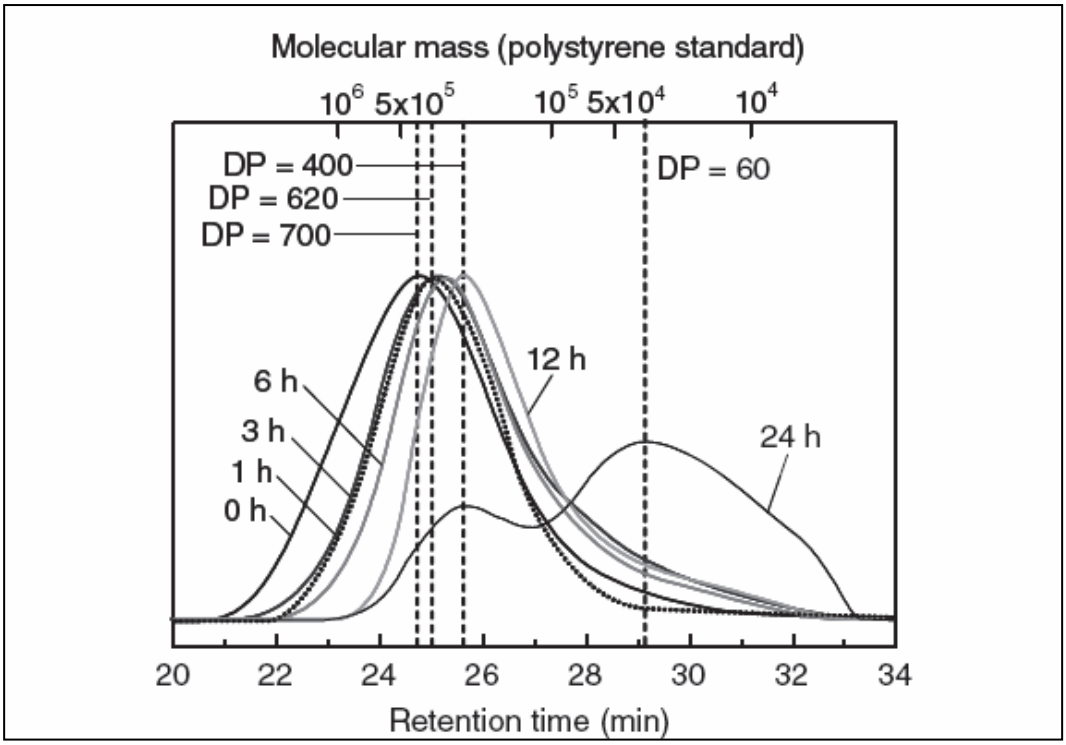


Figure 12 : Chromatogrammes d'exclusion stérique d'échantillons de cellulose après différents temps de réaction avec le phényldiisocyanate

V. Nanofibrille de cellulose et modification

Deux types de nanocellulose sont généralement considérés : (i) les NanoCristaux de Cellulose (NCC) et (ii) les NanoFibrilles de Cellulose (NFC). La préparation des NCC et NFC est totalement différente. La **Figure 13** schématise les principales étapes pour obtenir ces deux nanocelluloses à partir de la fibre de cellulose.

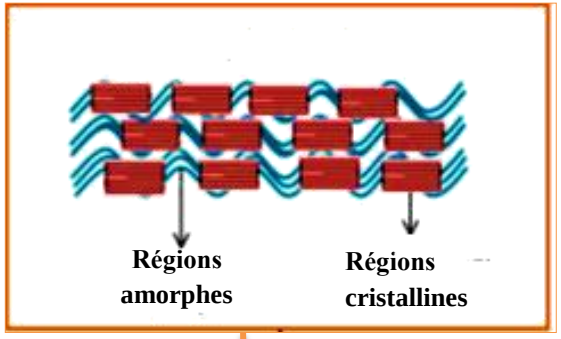
Le principal procédé utilisé pour obtenir les nanocristaux de cellulose (NCC) est l'hydrolyse à l'acide sulfurique. Il est basé sur le protocole décrit par Revol et al[52]. Des conditions contrôlées de réaction (temps, température, concentration en acide et rapport acide/cellulose) sont nécessaires pour préparer des suspensions stables de nanocristaux. Les conditions doivent être suffisamment fortes pour provoquer une hydrolyse partielle des fibres, mais sans causer une dégradation complète en D-glucose. Une fois les bâtonnets nanométriques obtenus, la réaction d'hydrolyse est arrêtée par refroidissement et dilution dans l'eau. L'acide est éliminé par des centrifugations / redispersions

successives suivies d'une dialyse. Pour finir, un traitement de sonication est appliqué pour obtenir des objets individuels dans une suspension colloïdale stable.

Le rendement d'extraction varie généralement entre 20 et 45 % en masse de NCC obtenus par rapport à la masse de matériau cellulosique initial, sauf dans le cas des linters de coton pour lesquels le rendement peut atteindre 80%. Plusieurs études ont été menées dans le but d'optimiser le rendement de l'hydrolyse[53,54].

Les Principales revues :

Mariano et al (2014)
Lin et al (2013)
Kalia et al (2011)
Habibi et al (2010)
Hubbe et al (2008)
Samir et al (2005)



Les Principales revues :

Kalia et al (2014)
Missoum et al (2013)
Lavoine et al (2012)
Isogai et al (2011)
Moon et al (2010)
Siqueira et al (2010)

Les principaux paramètres :

Source de cellulose
Acide utilisé
Le temps d'hydrolyse
La température d'hydrolyse

Hydrolyse acide

Traitement mécanique

Les principaux paramètres :

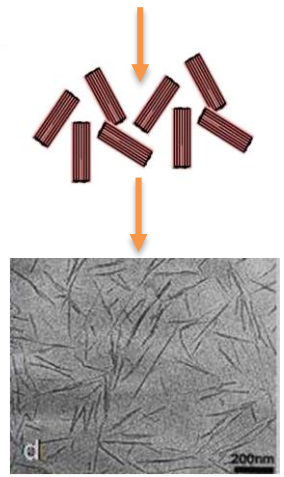
Prétraitement
Procédé

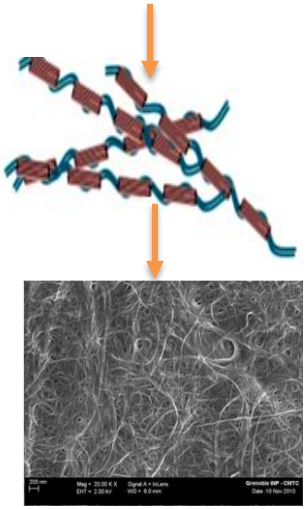
Nanocristaux de cellulose (NCC)

Nanofibrilles de cellulose (NFC)

Dénomination dans la littérature :

Nanowhiskers de Cellulose (NWC)
Nanocristaux de Cellulose (NCC)
Nanowhiskers de Cellulose (NWC-HCl)
Whiskers (Wh)
Nanocrystilline cellulose (NCC)
Cellulose crystallites
Nanocelluloses





Dénomination dans la littérature :

Microfibrillated cellulose (MFC)
Microfibrils of cellulose (MFC)
Cellulose microfibrils
Cellulose nanofibers (CNF
Nanofibrils of cellulose (NFC)
Nanofibrillated cellulose (NFC)
Nanofibrillar cellulose (NFC)
TEMPO oxidated cellulose nanofibrils (TOCN)

Dimensions :

Longueur : 100-500 nm
Diamètre : 5-10 nm

Dimensions :

- ***Longueur≥ 1µm***
- ***Diamètre : 5-50 nm***

Figure 13 : Schéma représentatif de la préparation des NCC (à gauche) et NFC (à droite)

La plupart des travaux antérieurs s'accordent sur le fait que le facteur crucial qui détermine le rendement est la concentration en acide dont la valeur optimale est environ 64%. D'après Fan et al[55], la température et le temps de réaction semblent avoir moins d'influence.

Comme décrit précédemment, l'hydrolyse à l'acide sulfurique introduit des groupements sulfates chargés négativement à la surface des nanocristaux, induisant ainsi une stabilité colloïdale par répulsion électrostatique. La densité de charge, variant entre 0,15 et 0,6 e/nm^2, augmente avec la concentration en acide, la durée d'hydrolyse, le rapport acide/cellulose et la température[54,56]. Cette densité peut être calculée par titration conductimétrique[57,58], analyse élémentaire[56] ou par titration potentiométrique[59]. Ces méthodes permettent de calculer un taux de sulfate exprimé en mol/g de cellulose. Une connaissance de la taille des nanocristaux est nécessaire pour avoir une densité de charge exprimée en e/nm^2.

L'acide chlorhydrique a été également utilisé dans la préparation des NCC. Les suspensions obtenues ne sont généralement pas stables et floculent à cause de l'absence de charges de surface. On peut obtenir une suspension stable à partir de l'hydrolyse par HCl en réalisant une post-sulfatation mais le taux de groupements sulfates reste plus faible que celui obtenu lors d'une hydrolyse directe par H_2SO_4[60,61]. D'autres acides ont été marginalement utilisés, comme l'acide hydrobromique[62] et l'acide phosphorique[60].

Les dimensions géométriques des nanocristaux de cellulose (longueur L, largeur l et épaisseur e) varient très fortement en fonction de la source de cellulose initiale et des conditions d'hydrolyse. Ces caractéristiques morphologiques sont généralement étudiées par microscopie (microscopie électronique en transmission, cryomicroscopie électronique, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique AFM) et par diffusion de rayonnements (neutrons et rayons X aux petits angles, rayons X aux grands angles, diffusion dynamique de lumière). Les dimensions géométriques typiques pour des NCC issus de différentes sources de cellulose varient de 5 à 10 nm de diamètre et de 100 à 500 nm de longueur. Le facteur de forme des nanocristaux, défini comme le rapport longueur sur diamètre de la section, peut prendre des valeurs très variées comprises entre 10 et 100.

Marchessault et al[63] ont démontré que les suspensions de cristallites, qui forment des phases cristal liquide nématique, sont stabilisées grâce aux charges négatives portées par les esters de sulfate à la surface des particules et résultant de la réaction de l'acide sulfurique avec les groupements hydroxyles. C'est après la découverte de leur organisation en phase cristal

liquide chirale nématique[52] et la démonstration de leur capacité de renfort dans les nanocomposites[64] que la recherche académique sur les nanocristaux de cellulose s'est fortement accrue.

Les NFCs peuvent être vues comme un matériau cellulosique composé de cellulose modérément dégradée ayant une surface spécifique importante, obtenu par un procédé d'homogénéisation (processus mécanique permettant le fractionnement de particules en suspension)[65].

Contrairement aux nanocristaux de cellulose qui sont droits et rigides, les NFCs sont des nanoparticules fortement allongées et flexibles (**Figure 13**). Elles sont composées de microfibrilles de cellulose plus ou moins individualisées, possédant une largeur allant de 5 à 50 nm et une longueur de l'ordre de quelques microns[66]

Les NFCs sont les principales matières premières utilisées au cours de cette thèse. Nous nous intéresserons plus particulièrement, par la suite, à présenter de façon plus approfondie la méthode de préparation des nanofibrilles de cellulose et à rappeler les principaux facteurs permettant d'obtenir des suspensions stables de ces nanofibrilles ainsi que leurs morphologie.

V.1 Généralités : Définition et préparation des NFC

V.1.1 Définitions

Les NFCs représentent un sujet de pointe en matière de technologie. Le terme « nanofibre» réfère aux structures cellulosiques qui possèdent une dimension située entre 1 et 100 nm. Comme son nom l'indique, c'est la cellulose (**Figure 4**) qui est l'unité fondamentale des nanofibrilles cellulosiques. La structure de la cellulose fibreuse est présentée dans la **Figure 14** Pour leurs études, Herrick[67] et Tubarck[65] ont utilisé un homogénéiseur Gaulin, modèle 100-KF3-8BS, avec une pression de 8000 psi et une température d'environ 75°C. Initialement, la pulpe de bois a été pré-coupée pour réduire la longueur des fibres à 0.6-0.7 mm. Après plusieurs traitements d'homogénéisation, ils ont obtenu une dispersion diluée de MFCs, qui avait l'apparence d'un gel.

Pour préparer une suspension faite de microfibrilles, il faut fournir une énergie mécanique suffisante pour faire éclater les fibres en détruisant les liaisons hydrogènes qui maintiennent les microfibrilles entre elles (~20 MJ). Le principal challenge est de ne pas détruire la fibre en longueur car les propriétés de la microfibrille, comme par exemple l'effet de renforcement qu'elle peut apporter, dépend du degré de polymérisation des microfibrilles créées et du

rapport longueur sur diamètre (dit ratio L/d)[68]. Ce ratio est de l'ordre de la centaine pour les NFCs, tandis qu'il est proche de la dizaine pour les NCC.

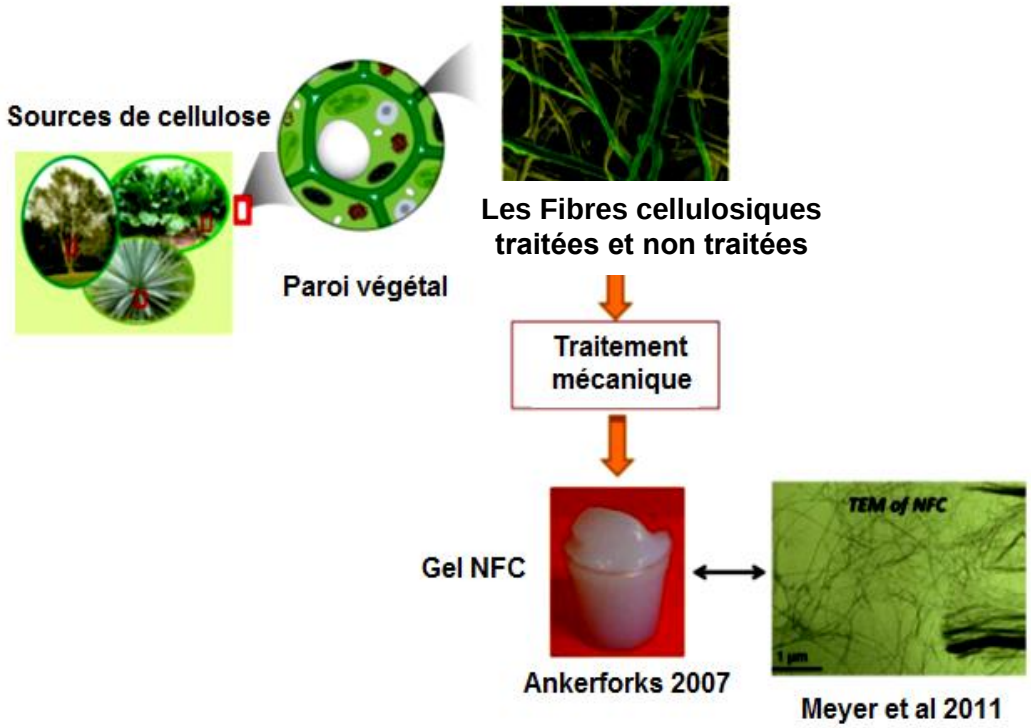


Figure 14: Des cellules végétales aux microfibrilles de cellulose[69] (adapté de Lavoine et al. 2012)

Au cours des dernières années, les NFCs ont été de plus en plus étudiées et les domaines potentiels d'utilisation ont été très larges[70]. Grâce à leur ratio L/d et à leurs propriétés mécaniques, les NFCs ont été utilisées comme modificateurs de rhéologie[71] et comme agents de renforcement dans des matrices polymères[72]. D'autres applications potentielles des NFC seront présentées dans l'un des chapitres suivant.

V.1.2 **Préparation des NFCs**

Les nanofibrilles de cellulose sont préparées par 3 grandes méthodes: le traitement mécanique, la pré-hydrolyse enzymatique suivi de traitement mécanique modéré, et après l'ionisation de la surface suivie de traitement mécanique modéré[73].

V.1.2.1 ***Traitement mécanique***

Depuis la première production des NFCs dans les années quatre-vingts, plusieurs méthodes ont été développées pour augmenter le rendement de production et la qualité des NFCs. Jusqu'à présent, trois grandes familles de dispositifs sont utilisés pour la production des NFCs, tel que présenté dans les **Figures 15, 16, et 17**. (i) le système d'homogénéisation Gaulin ® (de APV une marque SPX Inc.) ou le GEA ® homogénéisateur (vendu par NiroSoavi), (ii) le

Microfludizer ® (développé par microfludics Inc.) et (iii) le dispositif Moulin (comme les systèmes Masuko®).

Les trois premiers procédés sont basés sur un système d'homogénéisation à haute pression. La suspension de cellulose est pompée à travers des vannes et injectée dans les pistons (pour Gaulin ® et GEA ®) ou dans une chambre de fibrillation à haute pression (pour Microfluidizer ®) autour 8000 psi (55MPa), 17000-22000 psi (120-150 MPa) et 10000-30000 psi (70-210MPa) pour Gaulin ®, GEA ® et Microfluidizer ® respectivement.

i. Lors du traitement avec un homogénéisateur, la pâte est passée à travers l'appareil, une ou plusieurs fois[65-74] et les fibres sont soumises à un cisaillement élevé, et à des forces d'impact sur une valve d'homogénéisation et un anneau de choc[75], (**Figure 15**). En plus de la plus grande consommation d'énergie, l'inconvénient principal de l'homogénéisation de fibres cellulosiques est la taille des fibres qui bouchent souvent le système, particulièrement au niveau des vannes, qui doit ensuite être démonté et nettoyé.

Cependant, l'homogénéisateur peut facilement être adapté à la production industrielle et peut être exploité en continu.

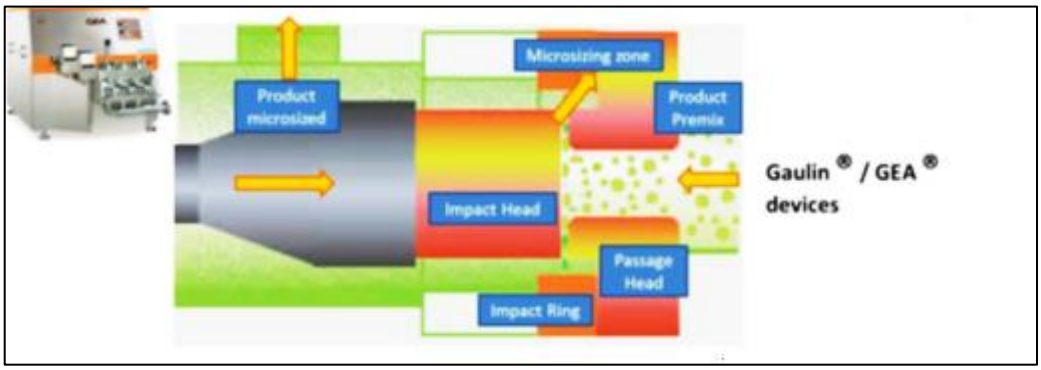


Figure 15 : Description des systèmes d'homogénéisation couramment utilisés pour la production des NFCs -Gaulin et GEA.

ii. Le microfluidizer est un équipement qui permet également la défibrillation de pâtes cellulosiques (**Figure 16).** La suspension de fibres est placée dans un réservoir d'entrée, puis pénètre dans la chambre d'interaction et passe sous pression à travers des micro-canaux qui sont géométriquement fixes. Des vitesses très élevées sont atteintes. Des chambres ne forme de Z avec des tailles différentes (400 -200 - 100 µm) doivent être utilisées pour le processus de fibrillation. Plus la taille de la chambre est petite, plus le degré de fibrillation est important

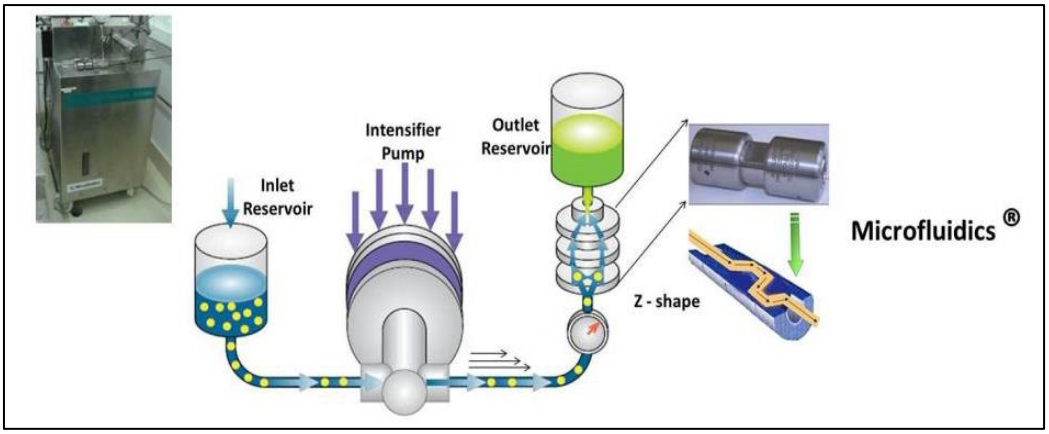


Figure 16 : Description du microfluidiseur utilisé pour produire les NFCs

iii. Le dispositif de broyage est proposé et développé par Masuko © (Japon), il consiste à la décomposition de la structure de la paroi cellulaire grâce à des forces de cisaillement générées par deux meules avec rotation en contresens.

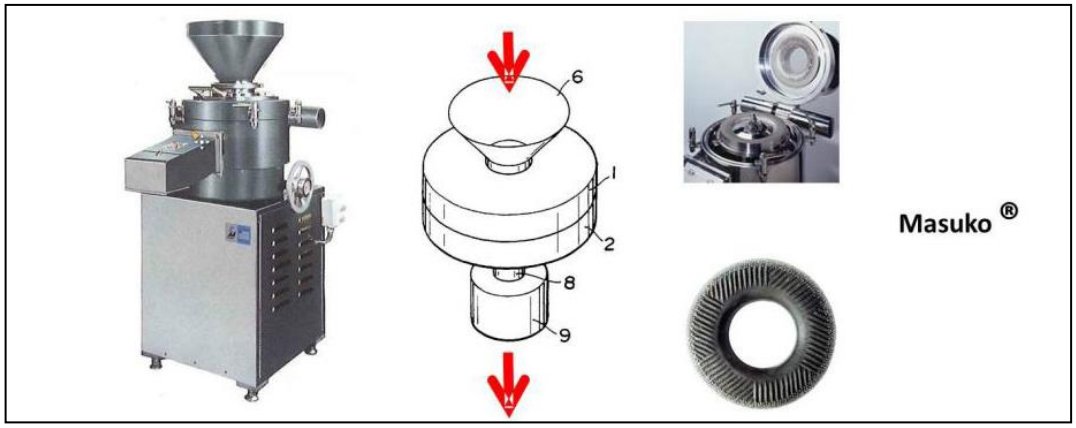


Figure 17 : Système mis au point par Masuko Grinder ® pour la fibrillation de la suspension de fibres afin d'obtenir une suspension de NFCs

Une autre méthode développée par Chakraborty et al[76] ; consiste à raffiner une pâte kraft sous haute intensité (125 000 rpm) pour ensuite appliquer une étape de cryobroyage. Le cryobroyage consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée avec de l'azote liquide[76]. Dans ce cas, des nanofibres individuelles et attachées aux fibres ont été fabriquées. Cependant, tout comme dans le cas précédent, cette technique demande beaucoup d'énergie pour le raffinage ainsi que pour le cryobroyage. Il est possible d'obtenir des nanofibres plus minces en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés[73]. Cependant, ces techniques permettent rarement d'obtenir une aussi grande efficacité que dans le cas où un prétraitement chimique ou enzymatique est appliqué préalablement à la pâte blanchie.

Sans aucun pré-traitement, le nombre de passages des fibres de cellulose dans la chambre de fibrillation permettant de parvenir à une bonne qualité et une fibrillation homogène est d'environ 20, 10 et5 pour le Masuko, le Gaulin-GEA et le Microfludizer, respectivement. La consommation d'énergie est généralement assez élevée et varie selon l'appareil utilisé pour la fibrillation. Ceci est l'un des principaux inconvénients liés au processus de production des NFCs. Certains prétraitements (détaillés dans le sous-chapitre à venir) ont été développés par des chercheurs, afin de résoudre ce problème et faciliter leur production, comme montré avec l'homogénéisateur.

V.1.2.2 ***Prétraitements***

Aujourd'hui, deux principaux prétraitements sont appliquées sur des fibres de cellulose pour produire des NFC, à savoir (i) l'hydrolyse enzymatique ou (ii) l'ionisation de la surface des microfibrilles

V.1.2.2.1 **Prétraitement enzymatique**

Le principe de l'hydrolyse enzymatique est similaire à l'hydrolyse acide. Dans le cas de l'hydrolyse enzymatique, ce sont des cellulases qui hydrolysent les zones amorphes de la cellulose. Les travaux de Henriksson et al[77] ont démontré que l'utilisation d'enzymes facilitait la désintégration des fibres en nanofibres. La technique de Henriksson et al[77], consiste à mettre en contact une pâte sulfite raffinée avec des cellulases. Les nanocelluloses obtenues étaient des nanofibres agglomérées. Cependant, suite à une hydrolyse acide subséquente, ces nanofibres permettent d'obtenir des nanocelluloses de la taille des «whiskers» (ou NCC). Plusieurs tailles et formes de nanocellulose peuvent être obtenues selon les conditions utilisées[78]. L'hydrolyse par une enzyme est toujours accompagnée par une dispersion mécanique des fibres. L'ordre dans lequel ces traitements sont effectués sur la pâte peut varier[79]. Les travaux de Pääkö et al[79] ont permis de former des nanofibres de quelques micromètres en longueur et de 5-6 nm en largeur.

L'hydrolyse enzymatique permet parfois de remplacer les acides forts par des enzymes plus respectueuses de l'environnement. Cependant, les méthodes nécessitent souvent l'utilisation d'un raffinage comme il a été présenté auparavant avec le traitement mécanique.

V.1.2.2.2 **Prétraitement chimique**

L'oxydation contrôlée de la cellulose conduit à la formation de groupes fonctionnels type aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. L'oxydation de la cellulose demeure un sujet complexe pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les trois alcools de chaque unité de chaîne

possèdent des réactivités différentes. De plus, l'accessibilité de la cellulose varie en fonction de l'état cristallin dans lequel elle se trouve, type de l'oxydant utilisé et les conditions de la réaction d'oxydation. C'est sur ce dernier aspect que le problème est posé. En chimie organique, de nombreux oxydants existent et leurs systèmes de mise en œuvre sont plus ou moins complexes. Les réactions en milieu aqueux sont ciblées pour leurs caractères souvent respectueux de l'environnement. Des conditions d'oxydation très spécifiques ont été mises au point afin de réaliser sélectivement certains types d'oxydation sur la cellulose.

En plus, le caractère fibreux doit dans certain cas être conservé après le traitement, c'est pour cette raison qu'il est exclu tout procédé de solubilisation de la cellulose. Dès lors, il est intéressant d'examiner le mode d'action de divers oxydants pouvant répondre à cette demande. Donc le mode d'action de ces oxydants doivent se faire en milieu hétérogène et le milieu le plus approprié doit être compatible avec des normes sanitaires. Le milieu aqueux demeure la meilleure solution. Des oxydants comme l'oxygène, l'ozone, l'hypochlorite de sodium, le bioxyde de chlore, sont couramment utilisés en papeterie lors des stades de blanchiment. Il est alors intéressant d'extrapoler leur utilisation dans la fonctionnalisation de la cellulose. L'action de divers oxydants plus sélectifs comme le périodate de sodium ou le TEMPO a été également envisagés.

Pour la caractérisation des celluloses oxydées, plusieurs méthodes sont proposées. La détermination des groupes carbonyle se réalise généralement via une réaction d'oxydoréduction par le cuivre II (aldéhyde, cétone). Cette méthode permet de doser les groupes réducteurs de la pâte et ainsi remonter au taux de fonctions carbonyle[80]. Les groupes acides carboxyliques sont déterminés par dosage colorimétrique en retour du bleu de méthylène. Lorsque de la pâte est mise en contact avec du bleu de méthylène, celui-ci se fixe sélectivement sur les fonctions acide carboxylique[81]. Ces méthodes seront privilégiées vu leur faible seuil de détection.

a. Oxydation au périodate de sodium

Le périodate de sodium demeure l'un des oxydants les plus sélectifs dans la chimie des sucres. Il permet une ouverture de cycle en C2-C3 avec une fonctionnalisation en ces mêmes sites[82] (**Figure 18**):

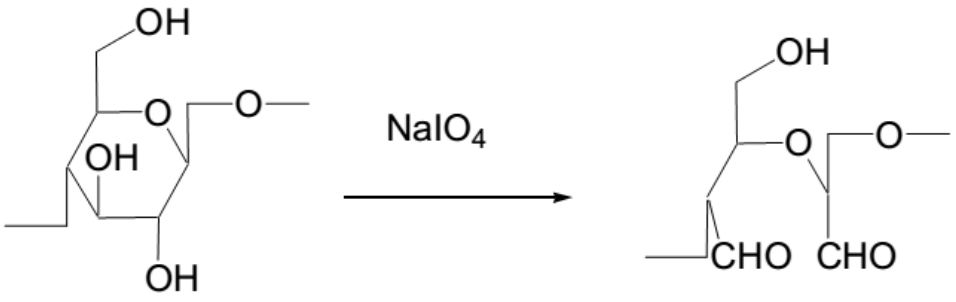


Figure 18 : *Mode d'action du périodate de sodium sur le motif glucopyranose.*

La confirmation de l'ouverture en C2-C3 a été confirmée par traitement des celluloses oxydées par une solution acide. L'hydrolyse acide du polymère conduit à la formation d'acide D-erythronique et de glyoxal. L'acide D-erythronique est oxydé en D-erythrose qui est identifié[83-84].

Au niveau du mécanisme, la réaction donne lieu à un intermédiaire réactionnel ionique de type ester cyclique (**Figure 19**). A ce niveau de réaction, il n'y a pas réduction de l'espèce périodate mais perte d'eau et fixation de l'alcool pinacolique.

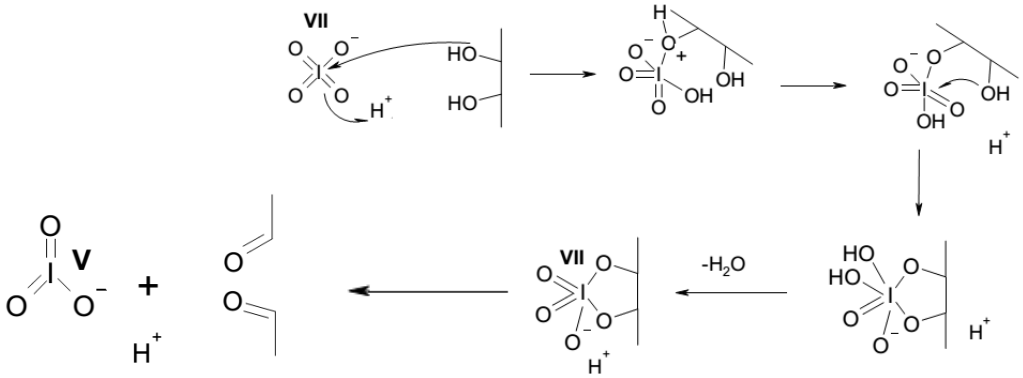


Figure 19 : Premières étapes du mécanisme d'oxydation des alcools pinacoliques par le périodate de sodium : Formation de l'intermédiaire réactionnel cyclique à 5 chaînons

Au niveau du mécanisme, la réaction donne lieu à un intermédiaire réactionnel ionique de type ester cyclique (**Figure 19**). A ce niveau de réaction, il n'y a pas réduction de l'espèce périodate mais perte d'une molécule d'eau et fixation de l'alcool pinacolique. Après décomposition du cycle à 5 chainons et réarrangement électronique on a l'oxydation des deux carbones porteurs des fonctions alcools et la coupure d'une liaison carbone-carbone.

Le pH de la réaction joue un rôle très important dans le résultat final. La réaction doit se situer dans une zone de pH compris entre 2 et 5 pour que l'espèce intermédiaire puisse se réarranger. En milieu basique, l'intermédiaire réactionnel adopte une structure ionique instable qui ne donne pas des réarrangements électroniques souhaitées et des réactions de réticulation inter et intra chaines sont obtenus[85].

a. Oxydation au N_2O_4

Le N_2O_4 fut le premier réactif capable d'oxyder l'alcool primaire de la cellulose. Plusieurs études menées ont permis de réaliser des chaînes cellulosiques possédant des fonctions acide carboxylique en C6 au moyen de N2O4 gazeux dans du tétrachlorure de carbone[86,87,88] (**Figure 20**).

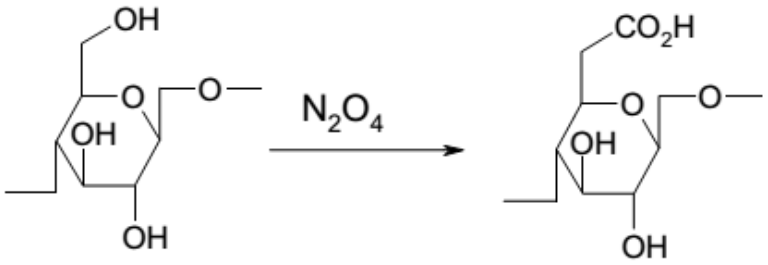


Figure 20 : Oxydation du motif glucose au N2O4.

Néanmoins, l'oxydation au N2O4 n'est pas totalement sélective ; parmi les groupes acides carboxyliques formés, seuls 85% sont situés en position C6. Il se produit la formation de fonctions carbonyle en position C2 et C3. Avec des taux des fonctionnalisation de 500 mmol COOH/100g pâte, le coton perd totalement ses propriétés mécaniques. En fait, la présence importante de fonctions acide et de fonctions carbonyle conduit à la diminution des propriétés mécaniques du réseau fibreux.

Outre l'oxydation au N_2O_4, celle au nitrite en milieu hétérogène conduit à une meilleure sélectivité[89] (**Figure 21**).

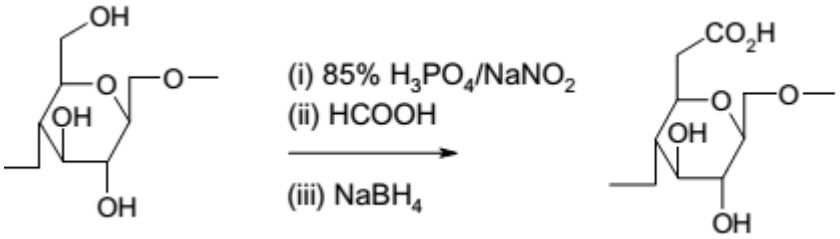


Figure 21 : *C6 oxydation au H3PO4/NaNO2.*

b. Oxydation à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène

Ces deux types d'agent d'oxydation agissent de manière similaire sur les hydrates de carbone. L'oxydation de la cellulose par ce type de composés est accompagnée de dégradations de chaînes. L'action de l'oxygène est connue dans le domaine industriel, notamment dans les unités de production de rayonne par procédé viscose afin de réduire le degré de polymérisation moyen des alcali-celluloses.

. La présence de métaux de transition joue un rôle extrêmement important. L'intervention de métaux du type Fe(II), Co(II), Mn(II) induit de très fortes dégradations de pâtes lors des processus de blanchiment au peroxyde ou à l'oxygène. Ces métaux catalysent la formation de radicaux hydroxyles très réactifs qui attaquent tous les sites potentiels de la cellulose et ainsi provoquent la dépolymérisation (Réaction de Fenton).

En règle générale, l'oxydation au peroxyde d'hydrogène ou à l'oxygène conduit à la formation de fonctions peroxyde sur la chaîne cellulosique. Les chaînes peroxydées se décomposent rapidement en produisant des radicaux hydroxyles. Cette espèce très réactive est responsable des dégradations de chaîne (**Figure 22**).

Ce type d'oxydation directe de la cellulose reste relativement aléatoire et peut conduire à de nombreuses réactions parasites.

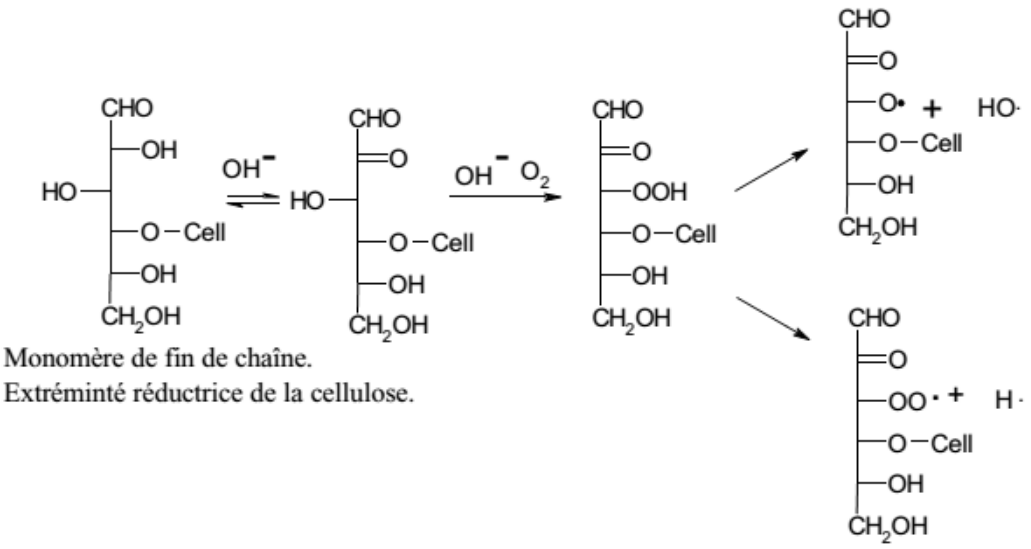


Figure 22 : Mécanisme d'oxydation des extrémités réductrices des chaînes cellulosiques par l'oxygène

L'ajout de sels de magnésium permet de limiter cette dégradation. Plusieurs hypothèses sont proposées, notamment celle de la complexation du Fe(II) ou du rôle protecteur sur des motifs cellulosiques oxydés[90] Introduits dans le milieu sous forme Mg(SiO3)2 ils stabilisent le pH et évitent la chute du degré de polymérisation.

c. Oxydation à l'hypochlorite de sodium

L'oxydation à l'hypochlorite de sodium a été largement étudiée car ce composé a été utilisé comme agent de blanchiment des fibres de coton dans l'industrie textile. Les travaux de Lewin et Epstein[81] ont permis de mettre en évidence l'activité de l'hypochlorite en fonction du pH et des conséquences sur la cellulose. Dans les régions accessibles de la cellulose, l'espèce agit de manière aléatoire. Il se produit de nombreuses coupures de chaîne et seulement 40% des réactions sont consacrées à l'oxydation. L'hypochlorite réagit avec des chaînes courtes pour former de nombreuses espèces identifiées comme l'acide glucuronique, l'acide glycolique, l'acide formique, l'acide oxalique.

Dans la zone de pH compris entre 5 et 10 l'hypochlorite oxyde la cellulose en la fonctionnalisant. Toutes les valeurs intermédiaires de pH vont influencer la nature ainsi que la proportion des fonctions formées (**Figure 23**).

La réaction d'oxydation peut être catalysée par l'ajout de métaux de transition et l'activité catalytique de ces métaux peut être classée selon l'ordre suivant Co(II)>Ni(II)>Cu(I)>Fe(II)>Mn(II). La catalyse par des métaux de transition suggère que l'oxydation à l'hypochlorite de sodium se réalise via un mécanisme radicalaire.

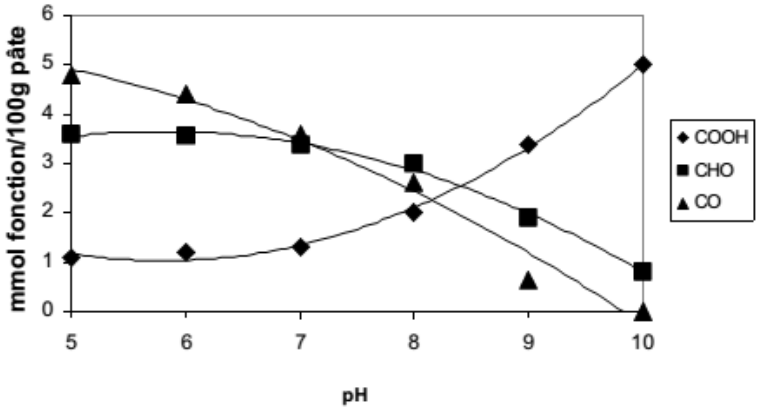


Figure 23 : Rôle du pH sur la formation des groupes formés lors de l'oxydation à l'hypochlorite de sodium

Les réactions radicalaires sur la cellulose ne peuvent se résumer par une seule équation et les produits résultants sont variés. Selon les conditions de pH, les celluloses oxydées issues de l'oxydation de la cellulose à l'hypochlorite sont très différentes par leurs fonctions et leur degré de substitution.

d. L'oxydation à l'ozone

L'ozone est un gaz qui possède un grand potentiel économique grâce à son fort pouvoir oxydant.

$$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O \quad \{E^o=2.075\ V\}$$

La réaction de l'ozone avec les dérivés carbonylés a été largement étudiée[91,92] et induit généralement une attaque préférentielle de la liaison C-H en α du C=O et une oxydation des aldéhydes en acides carboxylique. Avec les éthers[93,94] et les alcools[95], l'ozone se comporte différemment avec une insertion 1-3 dipolaire (**Figure 24**).

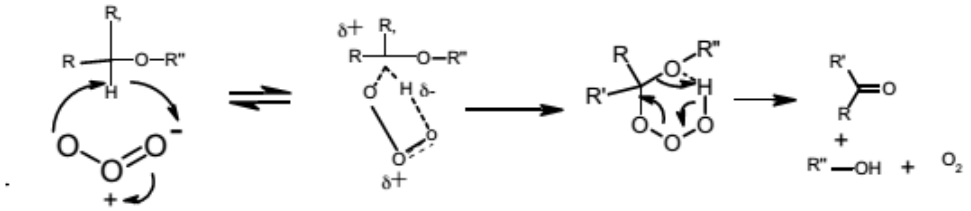


Figure 24: Insertion 1-3 dipolaire de l'ozone sur les éthers.

Il a été mis en évidence deux grands types de mécanisme concernant l'attaque de l'ozone sur les hydrates de carbone, et plus précisément sur la cellulose[96].

- Attaque électrophile : Rupture de la liaison glucosique (**Figure 25**).

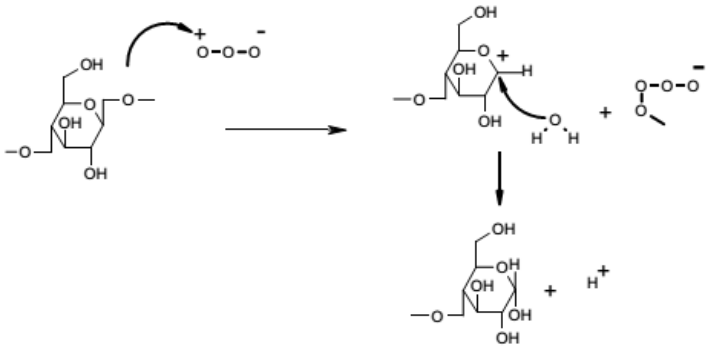


Figure 25 : Attaque électrophile de l'ozone sur la cellulose.

- Mécanisme radicalaire : Création de groupes fonctionnels par autoxydation.

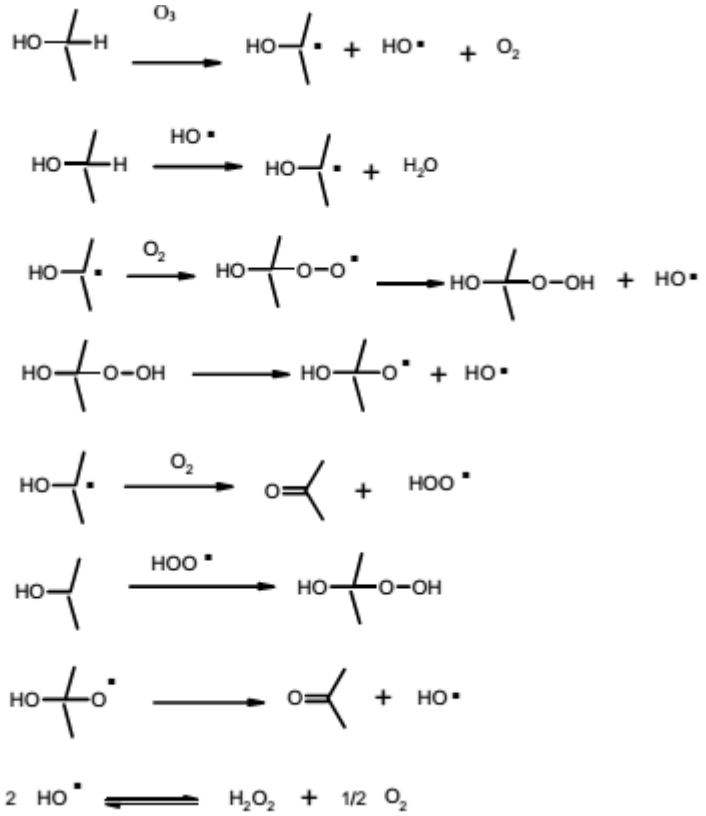


Figure 26 : Mécanisme radicalaire de l'ozone sur les hydrates de carbone.

La compétition entre fonctionnalisation et dépolymérisation de la cellulose dépend des conditions du milieu réactionnel (pH, consistance, débit d'ozone ou autre).

Le pH joue un rôle important sur la réactivité de l'ozone. En milieu basique, on observe une dépolymérisation massive de la cellulose[97]. Les papetiers se sont aperçus que l'extraction alcaline à chaud en phase finale de blanchiment était responsable de la dégradation de la cellulose due à la formation de radicaux hydroxyle. Et ces derniers étant peu sélectifs, ils attaquent tous les sites potentiellement réactifs de la cellulose. Après ozonation, un certain nombre de fonctions carbonyles sont créés sur la cellulose et les conditions imposées par l'extraction alcaline vont favoriser la réaction de β-élimination et induire une chute du degré de polymérisation.

Comme dans le cas de l'oxygène et du peroxyde, l'oxydation à l'ozone peut engendrer des radicaux hydroxyles et donc des dégradations de chaînes. Dans l'industrie, pour un stade de blanchiment à l'ozone, la zone de pH est maintenue à 2.5 afin de minimiser les risques de dégradation de chaînes. Ainsi la préoccupation principale est de favoriser la fonctionnalisation au détriment de la dépolymérisation en jouant sur les conditions opératoires.

e. Oxydation au TEMPO

Des recherches récentes ont pu mettre en évidence le rôle de médiateurs hétérocycliques radicalaires dans la chimie des sucres. Le TEMPO (2,2,6,6- Tetramethylpiperidine-1-oxyl.radical) (**Figure 27**) est un radical stable commercial.

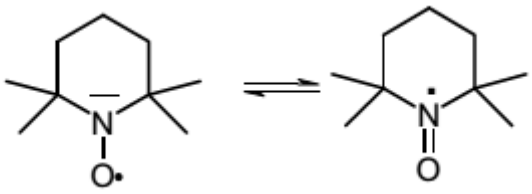


Figure 27 : Structure du TEMPO.

Cette entité radicalaire est stable et intéresse particulièrement les chimistes depuis environ 15 ans pour ces propriétés d'agent oxydant. Il est utilisé en quantités catalytiques comme agent capable de convertir des alcools primaires en dérivés carbonylés (**Figure 28**).

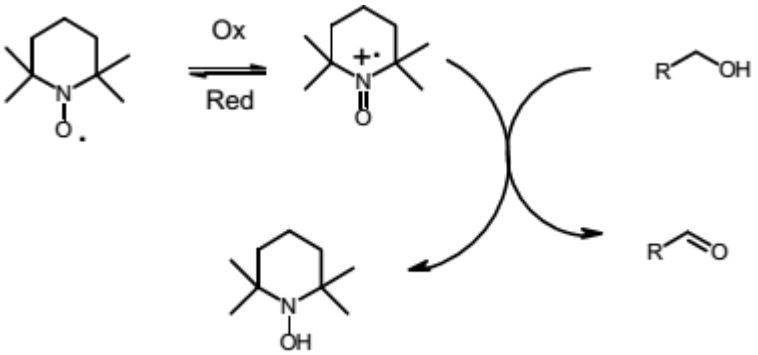


Figure 28 : Action du TEMPO sur les alcools

L'espèce TEMPO peut être régénérée in situ au moyen d'oxydants divers[98, 99,100,101] comme de l'acide m-chlorobenzoïque, des sels de cuivre ou le système NaOCl/NaBr (**Figure 29**).

L'utilisation de dérivés bromés peuvent poser quelques difficultés au niveau industriel. Les effluents contenant des espèces bromés sont relativement toxiques et les traitements liés à leur élimination sont difficiles.

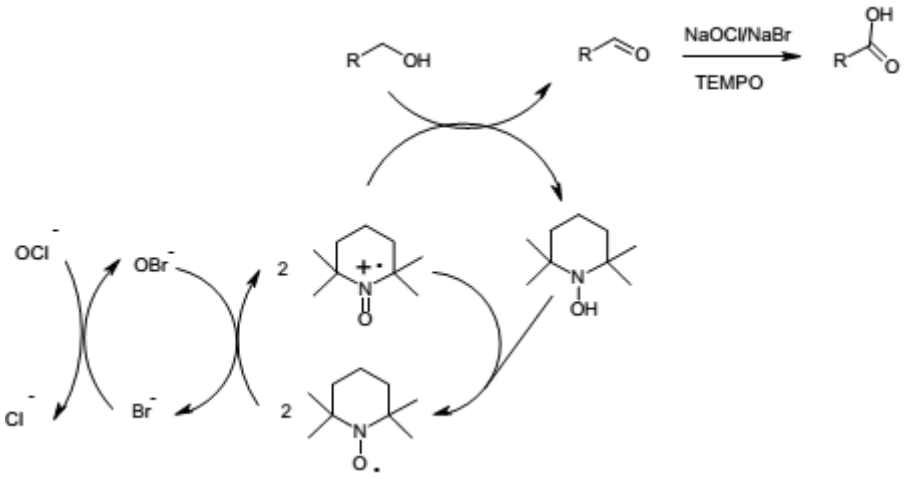


Figure 29 : Cycle catalytique du TEMPO.

La régénération du TEMPO peut être envisagée au moyen de sels de manganèse, de cuivre ou de cobalt sous atmosphère d'oxygène[102] (**Figure 30**) ou de poly-oxo-métallates (POM).

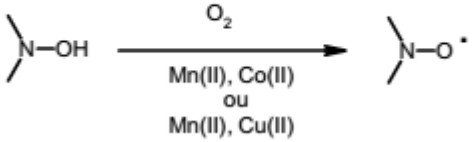


Figure 30: Rôle des sels de cuivre et de manganèse associé à l'oxygène dans la régénération du TEMPO.

Des études récentes montrent que le TEMPO peut être régénéré au moyen d'enzymes en présence d'oxygène, ce qui de surcroît est préférable d'un point de vue industriel, vu son moindre impact sur l'environnement[103]. En solution aqueuse l'utilisation du 4-acétamido-TEMPO sera préférée car moins volatil et plus stable[104] (**Figure 31**).

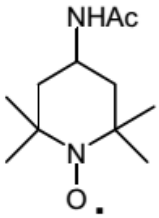


Figure 31 Structure du 4-acétamido-TEMPO.

Cette espèce offre des possibilités intéressantes au niveau de la fonctionnalisation de la cellulose. L'oxydation par ce type de radicaux est très sélective, il n'a pas été observé de

réaction parasite ou de dépolymérisation importante. Cette espèce est utilisée en quantité catalytique ce qui n'exclut pas une utilisation industrielle.

Nous avons vu dans cette section les différentes stratégies utilisées pour oxyder la surface des microfibrilles de cellulose (MFC). Cette dernière a été la stratégie de choix durant cette thèse

La modification de la surface de microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanocelluloses et en nanofibres de cellulose. Cependant, la formation des nanocelluloses dépend surtout de la dissolution des zones amorphes de la cellulose en milieu acide.

Afin de conserver les régions amorphes de la cellulose, une approche basée sur l'oxydation sélective des groupements hydroxyles de la cellulose en position 6 a été développée. Cette méthode utilise le système oxydant NaOCI/NaBr/TEMPO pour oxyder les hydroxyles en groupements carboxyles. Les groupements carboxyliques formés lors de la réaction sont ionisés lorsque la cellulose modifiée est dans un milieu aqueux neutre. Ainsi, les microfibrilles oxydées sont chargées négativement et ont tendance à se repousser[78,105].

Par la suite, les microfibrilles sont facilement séparées en utilisant un mélangeur mécanique[78,105], des ultrasons[106]. Une schématisation de la préparation de nanocelluloses par cette technique est représentée sur la **Figure 32**.L'oxydation effectuée sur la cellulose est plus intense pour la préparation de nanocelluloses que pour la modification chimique de la surface de la pâte. Saito et al[105] ont démontré qu'un taux de 990 mmol/kg de groupements carboxylates était nécessaire pour transformer 91 % d'une pâte sulfite jamais séchée en nanocelluloses après dispersion. Lorsque ce taux est de 450 mmol/kg, seulement 5 % de la pâte oxydée est convertie en nanocelluloses.

L'oxydation des fibres par le système TEMPO-NaBr-NaOCI permet de diminuer l'adhérence entre les microfibrilles sans toutefois les séparer. Quelques méthodes ont été étudiées pour libérer les microfibrilles oxydées. Selon la source de cellulose utilisée et la quantité de groupements carboxylates formés, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte oxydée en nanocelluloses en effectuant trois traitements successifs de 10 minutes[78] avec un mélangeur domestique. Saito et al[105] ont montré qu'une agitation avec un barreau magnétique permet de séparer les microfibrilles. Cette technique permet de mieux préserver les nanofibres. Toutefois un temps de 10 jours était nécessaire d'avoir des nanofibres de 3 à 4 nm en diamètre et quelques micromètres en longueur. En 2009, Johnson et al[107]. ont utilisé une sonde ultrasonore pour libérer (désintégrer) les nanocelluloses. Cette technique nécessite tout

de même une première désintégration de la suspension de pâte oxydée. Le prétraitement des fibres par oxydation TEMPO est généralement suivi par un traitement mécanique, qui peut être effectué en utilisant les dispositifs mentionnés précédemment. L'oxydation des microfibrilles par TEMPO présente plusieurs avantages, et surtout, par rapport à la consommation d'énergie au cours de traitement mécanique par l'homogénéisateur à haute pression (700-1400 MJ / kg)[98], l'oxydation TEMPO diminue de façon drastique la consommation à des valeurs inférieures à 7 MJ / kg (c à d 2000Kwh/tonnes)[108]. Les nanofibrilles se séparent les unes des autres plus facilement en raison des forces de répulsion des groupes carboxylates ionisés[109].

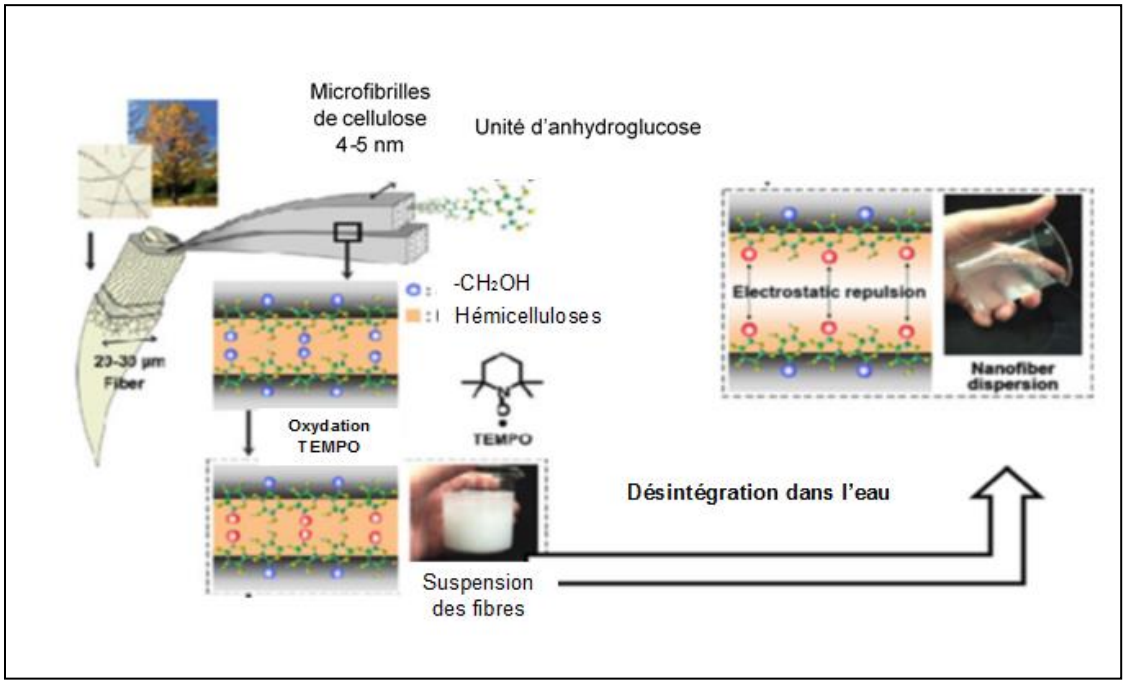


Figure 32 : Schéma systématique de l'individualisation des microfibrilles de cellulose en taille nanométrique par carboxylation de la surface en utilisant le système TEMPO[110]

Les nanocelluloses obtenues par ces méthodes sont plutôt de la catégorie des nanofibres de cellulose. La largeur de celles-ci est d'environ 4 nm dans tous les cas, tandis que la longueur peut aller jusqu' à l'échelle du micromètre pour les études de Saito[78,105]. Dans le cas de Johnson et al[107], les nanofibres obtenues étaient en moyenne de 262 nm de longueur. Dernièrement, Isogai et al[111] ont appliqué deux nouveaux systèmes d'oxydation de la pâte kraft: avec TEMPO à pH 10, et avec 4-acétamido-TEMPO à pH 6,8 dans une solution tampon. Cette nouvelle méthode durable pourrait bien remplacer les deux premiers systèmes, bien que de plus longues durées d'oxydation soient nécessaires. Le rendement est très élevé

(plus de 80%). En outre, il conserve les principales caractéristiques des NFC oxydé par TEMPO- produits à partir de la pâte kraft[111] ou de plantes annuelles[112–114].

VI. Propriétés et applications potentielles

Les propriétés des nanofibrilles de cellulose et les applications potentielles sont nombreuses. Elles peuvent être utilisées pour les applications suivantes :

i. Application nécessitant des propriétés optiques spécifiques (transparence)
ii. Matériaux organiques conducteurs
iii. Applications médicales
iv. Matériaux pour batteries (électrodes ou séparateurs)
v. Agent de renfort et de structure (nanocomposites)

Une des propriétés les plus connus des NFCs est leur capacité à former un gel à faible concentration et aussi leur capacité à être transformées en film, soit par casting[66,105,115]ou par filtration sous vide[75,116,117].

VI.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de films de NFCs préparés à partir de différents sources de cellulose et par différentes procédures sont résumées dans le **Tableau 3**

Les nanofibres de cellulose présentant des dimensions nanométriques et des propriétés mécaniques intrinsèquement élevées sont considérées comme des candidats idéaux pour améliorer les propriétés mécaniques d'un matériau polymère. Les propriétés mécaniques des films de nanocellulose ont été étudiées récemment par de nombreux chercheurs en mettant l'accent sur l'impact des NFCs en tant que matériau de renfort dans les composites[109,118–122]. Taniguchi et Okamura[123] ont été parmi les premiers qui ont réussi à préparer des films de NFC homogènes, et translucides par la méthode de casting, avec une épaisseur variant entre 3 et 100 µm. Bien que les valeurs exactes de la résistance à la traction de ces films ne sont pas rapportées, ils ont trouvé que la résistance à la traction de films de NFC préparés à partir de pâte de bois était 2.5 fois supérieure à celle d'un papier d'impression et 2.7 fois par rapport au polyéthylène (PE). Cependant, Henriksson et al[77] ont préparé des films poreux avec une grande ténacité à partir des nanofibrille de cellulose de bois par la méthode de filtration sous vide. Les relations structure-propriété ont été examinées dans leur travail. Les films préparés avec une porosité de 28% ont montré une résistance à la traction et un module aussi élevé que 214 MPa et 13,2 GPa, respectivement.

Lors de l'augmentation de la porosité (de 19% à 40%), la résistance à la traction et le module ont remarquablement diminués de 205 MPa à 95 MPa et 14,7 GPa à 7,4 GPa, respectivement. Il a été montré que les propriétés mécaniques de films de nanofibres de cellulose peuvent être influencées par le type de pâte cellulosique utilisé (résineux ou feuillus)[124,125,126] et par la présence des hémicellulose[127,128]et de lignine[129], et aussi par les conditions de séchage[130,131]. Des chercheurs ont démontré que les prétraitements chimiques et mécaniques des NFCs améliorent leurs propriétés mécaniques[115,129,132,133]. Ces propriétés peuvent être également modifiées par la présence de plastifiants[120].

D'autre part, les films préparés par Saito et al[134] présentent une remarquable résistance à la traction (jusqu'à 312 MPa), qui dépend du degré de polymérisation (DP) des chaines de cellulose des NFCs et qui est un facteur qui influence la résistance et la flexibilité des fibres individuelles de cellulose et donc influence directe les propriétés mécaniques des films. Ce résultat a été également décrit par Rodionova et al[135], qui ont trouvé une augmentation significative des propriétés mécaniques en corrélation avec la réduction de degré moyenne de polymérisation (DP) des films des NFC préparées par oxydation TEMPO.

VI.2 **Propriétés optiques**

Dans certaines conditions, les films de NFC peuvent être transparents . Ceci a d'ailleurs permis de mettre au point un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à partir de nanofibrilles de cellulose[136]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux nanocomposites qui sont à la fois résistants et transparents.

Nogi et al[137] ont étudié la relation entre la rugosité de surface et la transparence des films de nanofibres. Ils ont constaté que la surface de leurs films cause la diffusion de la lumière et qu'ils sont translucides. Lorsque la surface des films a été polie avec du papier de verre, la transmittance a été augmentée d'environ 20% (pour une épaisseur de 60 µm) à 71,6% (pour une épaisseur de 55 µm). La haut transparence des films des NFCs en font donc un choix intéressant pour diverses applications fonctionnelles[118,133,138,139].

Tableau 2: Propriétés mécaniques de films NFC préparé par casting ou filtration sous vide (adapté de Lavoine et al. 2012)[69]

Matières premières	Procédé	Contrainte maximale (MPa)	Module d'Young (GPa)	La déformation à la rupture (%)	Références
Pulpe de betterave		/	2.5-3.2	-	
Pulpe du résineux préparé par le procédé sulfite	Casting	80-100	6	1 mm	
Pulpe du résineux blanchie sulfite		180	13	2.1	
Pulpe du résineux blanchie préparé par procédé sulfite		129-214	10.4-13.7	3.3-10.1	
Pâte holocellulose		213-240	12.8-15.1	3.2-4.4	
pâte blanchie préparé par procédé kraft	Filtration sous vide	222-233	6.2-6.9	7.0-7.6	
Pâte blanchie d'épinette préparée par le procédé de sulfite		104-154	15.7-17.5	5.3-8.6	

VI.3 **Propriétés barrières**

De faibles valeurs de perméabilité (ou des valeurs stables et contrôlées) aux gaz (Oxygène, azote et dioxyde de carbone) et à la vapeur d'eau sont souvent exigées pour des applications en emballage alimentaire afin de contrôler la préservation des produits alimentaires.

Le coefficient de perméabilité (P) dépend de la solubilité (S) des molécules transportées qui pénètrent le film et de leur coefficient de diffusion (D) à travers la membrane selon l'équation P = D*S. Le flux d'espèces transportées a lieu de manière à équilibrer les concentrations des molécules transportées de chaque côté de la membrane. Le principe de perméation est présenté dans la **Figure 33**. Elle a lieu en 3 étapes. Tout à bord, les molécules pénétrantes s'adsorbent à la surface de film, puis se solubilisent dans la masse du film. L'étape suivante est la diffusion qui est cinétiquement le facteur limitant. Finalement, les molécules sont désorbées sur la face avale de la membrane.

Comme tous les polymères polaires, les nanofibres de cellulose forment des réseaux macromoléculaires denses et peu mobiles par création de liaisons hydrogène, ce qui leur confère d'excellentes propriétés barrière aux molécules apolaires telles que l'oxygène.

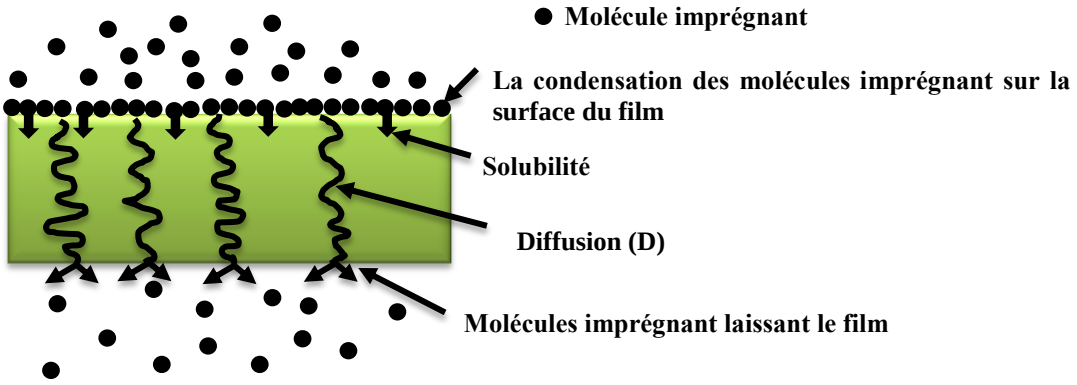


Figure 33 : Le principe de la perméation gazeuse

Des études bien détaillées sur les propriétés barrière des films de MFC[140,137,138]. Le Tableau 4 compare les valeurs des coefficients de perméabilité à l'oxygène de films synthétiques et biosourcés.

En revanche, les polymères hydrophiles sont très sensibles à l'eau qui joue le rôle de plastifiant, et conduit à la perte des propriétés barrière (forte perméabilité)[141]. Syverud et Stenius[142] ont trouvé un taux de transmission d'oxygène d'environ 17,75 ml/m^2.Jour.Pa pour les films NFC de 21 µm d'épaisseur. Fukuzumi et al[110] ont trouvé que le film d'acide polylactique non modifié (PLA) présente une perméabilité à l'oxygène aussi élevée que 746 ml. m^{-2} .jour^{-1} .Pa^{-1}, ce qui pourrait être diminué à 1 ml/m^2.Jour. Pa après le couchage par les NFCs oxydées par TEMPO. Les revêtements par des films de NFC ont montré de bonnes propriétés de barrière contre l'oxygène[140,141,143] ; cependant, ils ont une mauvaise barrière à la

vapeur d'eau en raison de la nature hydrophile de la molécule de cellulose. La fonction barrière à la vapeur d'eau de ces films est affectée par différents paramètres. L'impact du type et de la composition chimique de la source de cellulose utilisée sur le taux de transfert de vapeur d'eau (WVTR) a été étudié en détail par Spence et al[144] qui ont trouvé que le taux de transfert de vapeur d'eau est diminué avec le prétraitement et l'homogénéisation. Toutefois, les échantillons qui contiennent la lignine ont un WVTR très élevé. L'utilisation de la glycérine en tant que plastifiant permet d'augmenter l'absorption de l'eau par les films MFC. Les traitements ultérieurs tels que l'acétylation et l'échange de solvant permettent aussi d'améliorer l'absorption de l'eau de films de MFC[123]. Le revêtement de films de MFC avec de l'amidon cuit, de la cire d'abeille et de la paraffine réduit les valeurs du WVTR de manière significative[145].

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de perméation à l'oxygène des films synthétiques et biosourcés

Film	**Plastifiant**	**Perméabilité O2 ($cm3.\mu m.m^{-2}.day1.kPa^{-1}$)**	**Condition RH (%)**	**Référence**
Xylane	Sorbitol (35wt%)	0,21	54	[146]
Chitosane	Glycérol (25-50 wt.%)	0,1-0,4	54	[147]
Amylose	Glycérol (40 wt %)	7	54	[148]
Amylopectine	Glycérol (40 wt.%)	14	54	[148]
Acétylgalactoglucomannanes	Sorbitol (20 wt.%)	2,0	54	[149]
MFC	-	0.06	0	[150]
Nanocellulose oxydé par	-	0.4	0	

TEMPO				110
collagen	-	120	0	151
o-acetylgalactoglucomannan	-	200	50	149

VI.4 La Rhéologie des suspensions NFCs

Une des propriétés les plus connus des NFCs est leurs capacités de former un gel (**Figure 34**), qui commence à se former lorsque la concentration critique, inférieure à 0,3% en poids[152,153], de la suspension cellulosique, est atteinte. À ce point, la formation du réseau commence à se produire en raison des interactions fortes associées à des particules de haut facteur de forme[108,153,154] . Les nanofibrilles forment alors un réseau tridimensionnel qui conserve des quantités considérables d'eau en raison de la nature très hydrophile des nanofibrilles. Comme il sera démontré ultérieurement, la force du réseau augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration des NFC. Lorsque la cisaillement appliqué au gel du NFC est faible, le gel montre une grande élasticité et viscosité par rapport à la carboxyméthylcellulose[153] , NCC , et des fibres de pâte cellulosique[153]

Figure 34: Exemple d'un gel transparent de MFC[155]

Cependant, lorsque l'amplitude des forces de cisaillement devient suffisamment élevée, le réseau commence à se décomposer, ce qui conduit au comportement rhéofluidifiant comme illustré sur la **Figure 35**

La rhéologie est une propriété clé des suspensions de NFC dans diverses applications telles que la stabilisation des dispersions. Cependant, la rhéologie des NFCs peut également être un problème lors de la transformation de ces dernières. La viscosité élevée des suspensions de NFC, en particulier à faible taux de cisaillement, pose un problème dans des nombreuses applications industrielles, par exemple, le mélange et le pompage de la matière qui sont essentiels.Bien évidemment, en raison des immenses défis de la production de suspensions de NFC très concentrées (par exemple, la très haute viscosité) ; des travaux publiés sur leurs propriétés rhéologiques ont mis l'accent sur les systèmes de faibles teneurs en matière sèche (<6%, p / p).

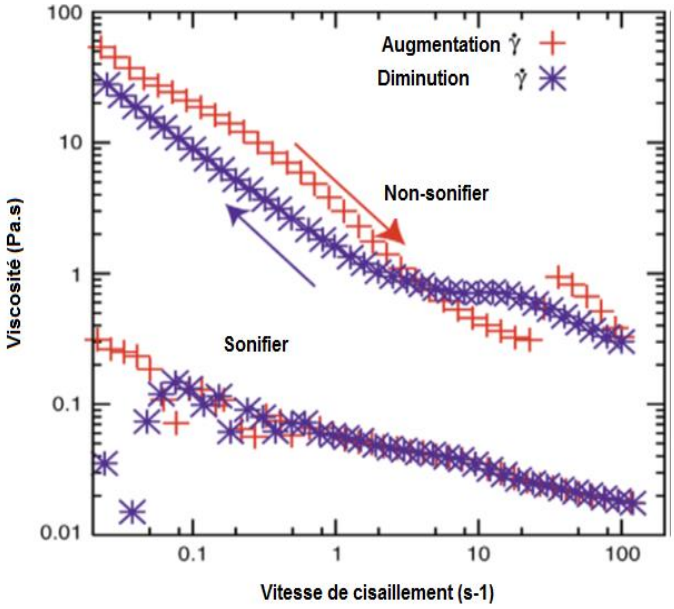


Figure 35 La Viscosité Du suspension des MFC (Avant et après sonification)[156].

Bien que ces publications aient généré une compréhension de base des propriétés rhéologiques des gels- NFCs, les mécanismes exacts qui présentent les comportements des systèmes NFCs sous diverses conditions restent flous. Ceci peut être dû, par exemple, par l'évolution de la viscosité du gel des NFCs qui sont toujours changeantes (**Figures 36a et 36b**), qui a rendu l'existence des modèles rhéologiques impossible. Saarikoski et al[157], ont proposé que la forme de la courbe de viscosité de NFC (par exemple, suivant les indications de **Figure 36b**) sont définie par la distribution de grandeurs des agrégats de NFCs pendant les expériences. La mission d'ouvrir les secrets de la rhéologie des suspensions de NFC a été encore compliquée par le fait que les NFCs sont préparés par différentes méthodes[36,152,158,159] ce qui mène à différentes propriétés rhéologiques. En outre, il n'y a aucun protocole

normalisé pour la préparation de l'échantillon, ainsi que sur la façon de faire l'étude rhéologique pour le système NFC.

Herrick et ses collègues[72], ont démontré que la viscosité en cisaillement du système étudié de NFCs diminuait avec l'augmentation de la température (T≤80°C). Ceci est en accord avec les résultats plus récents de Iotti et al[160] . Paakko et al[152] ont aussi étudié l'effet de la température en fonction de la fréquence d'oscillation sur les propriétés rhéologiques de suspensions de NFCs préparées par voie enzymatique (<6%, w/w), et ils ont trouvé que le module d'élasticité (G') augmente avec l'augmentation de la température (T≤80°C). Ce résultat a été expliqué par l'effet bien connu de la température sur la viscosité de l'eau ; les raisons pour lesquelles la rigidité du réseau de NFC augmente avec la température. Ils ont aussi étudié l'effet du pH sur les propriétés rhéologiques de suspensions de NFC chargées négativement à température ambiante. Ces auteurs ont observé que la viscosité en cisaillement du système NFC augmente avec la diminution du pH. Ceci a été expliqué par la neutralisation de la surface des nanofibres.

Les propriétés rhéologiques de suspensions de NFCs oxydées par TEMPO ont été étudiées par Lasseuguette et al[156]. En contrôlant la viscosité en cisaillement en variant la vitesse de cisaillement, ces auteurs ont constaté qu'il n'y a pas seulement un effet d'hystérésis, mais aussi des effets épaississants de cisaillement, en même temps que rhéofluidification attendu (voir. **Figure 35**). Cependant, ces effets ont été perdus quand l'échantillon étudié a été soumis à un traitement de sonication. Ceci a été interprété par la destruction de la structure de réseau, qui, apparemment, n'a pas été reconstruit pendant l'échelle de temps de l'expérience. Ils ont également étudié l'évolution de la viscosité à différentes vitesses de cisaillement (entre 0 et 10 s^{-1}) en fonction du temps.

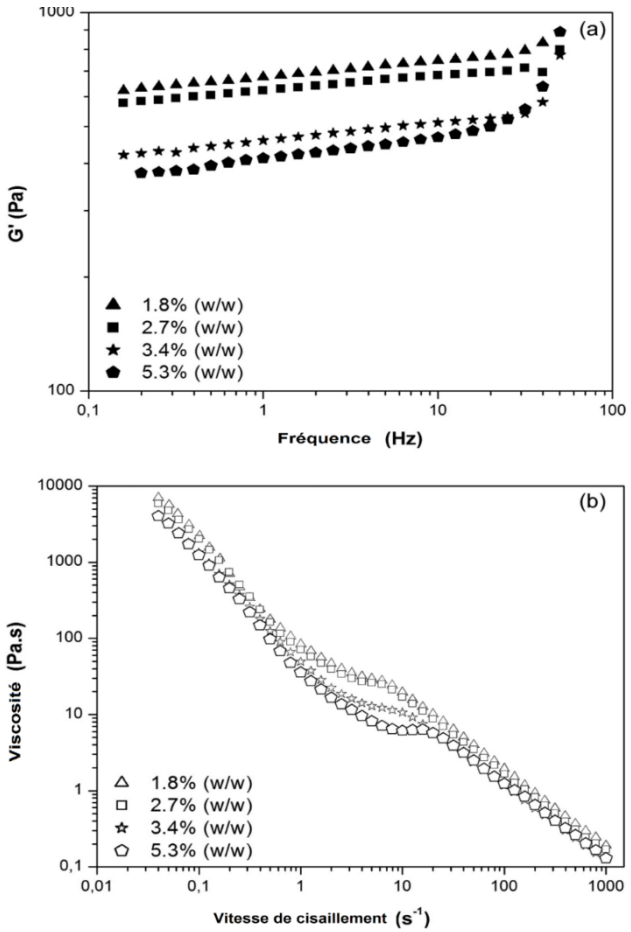


Figure 36: Les propriétés rhéologiques des MFC carboxyméthylées (densité de charge=0.5 méq/g) produites à différentes consistances : **(a)** le module de conservation (G ') en fonction de la fréquence et **(b)** : la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (Innventia, résultats non publiés)[161]

Pour de faibles concentrations (≤0,1%, p / p), la pente de la courbe concentration- viscosité était de 1. Cependant, à des concentrations plus élevées (mais ≤1%, p / p), la pente de la courbe variait entre 2 et 6 à différentes vitesses de cisaillement, la plus grande pente étant obtenue à faible vitesse de cisaillement (<1 s^{-1}). Il est intéressant de noter que Tatsumi et ses collaborateurs[153] ont trouvé une valeur de pente de 2 à une vitesse de 0,01 s^{-1}. Les effets d'hystérésis et rhéopectiques ont également été signalés par Iotti et ses collaborateurs[160], qui ont étudié un système MFC avec une densité de charge inférieure à celle du système étudié par Lasseuguette et ses collaborateurs[156].

VI.4.1 **Dispersion des nanoparticules**

Les suspensions colloïdales sont des mélanges constitués de deux phases distinctes et dont les dimensions de la phase discontinue varient généralement entre 2 et 200 nm. Le terme « colloïde » est apparu à l'époque où les produits semblaient être constitués d'une seule phase

(à l'œil nu). Bien sûr, à l'heure actuelle, les avancées technologiques en microscopie nous permettent de descendre à des tailles bien inférieures.

La taille des particules est similaire aux distances d'interactions des forces qui interagissent entre les particules. Ce facteur est une des clés de la compréhension des comportements si particuliers des systèmes colloïdaux. Typiquement, la distance des forces inter-particulaires varie de 0.1 à 0.5 µm selon qu'il y ait des forces d'attraction entre les particules ou des forces de répulsion.

Les dispersions sont instables du point de vue thermodynamique. Cependant, elles peuvent être stables du point de vue cinétique. Cela signifie que d'un point de vue strictement énergétique, ces mélanges ne sont pas stables. Par contre, le temps nécessaire pour que cette perte de stabilité se réalise est parfois tellement long, que l'on parle de stabilité cinétique.

Deux forces principales s'appliquent entre les différentes entités et les différentes phases : les interactions électrostatiques et les interactions de van der Waals.

VI.4.1.1 ***Interactions électrostatiques***

Il existe de nombreux mécanismes pour une surface d'acquérir une charge. Parmi les plus importantes, on peut noter :

- Ionisation ou dissociation de groupes. Par exemple, la dissociation de protons à partir de groupes tels que OH ou COOH, entraîne une charge négative à la surface.

- Adsorption sur la surface non-chargée d'ions provenant d'une solution.

Quel que soit le mécanisme qui permet de charger la surface, cette dernière est contrebalancée par une charge d'égale intensité mais de signe opposé. Cette neutralité est réalisée par la présence de contre-ions. Cet ensemble forme une double couche électronique entre les deux phases. Le modèle initial de cet équilibrage de charges a été donné par Helmholtz en 1879. Dans ce cas, la double couche a été assimilée à un condensateur classique, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface (**Figure 37**). Ces derniers, localisés dans un espace appelé couche diffuse, sont appelés contre-ions en raison de leur charge opposée à celle de la surface et sont localisés sur un plan situé à une distance d'un diamètre moléculaire. Cependant, ce modèle ne reflète pas complètement la réalité en raison de la diffusion des contre-ions à travers la solution à cause de l'agitation thermique (mouvement brownien).

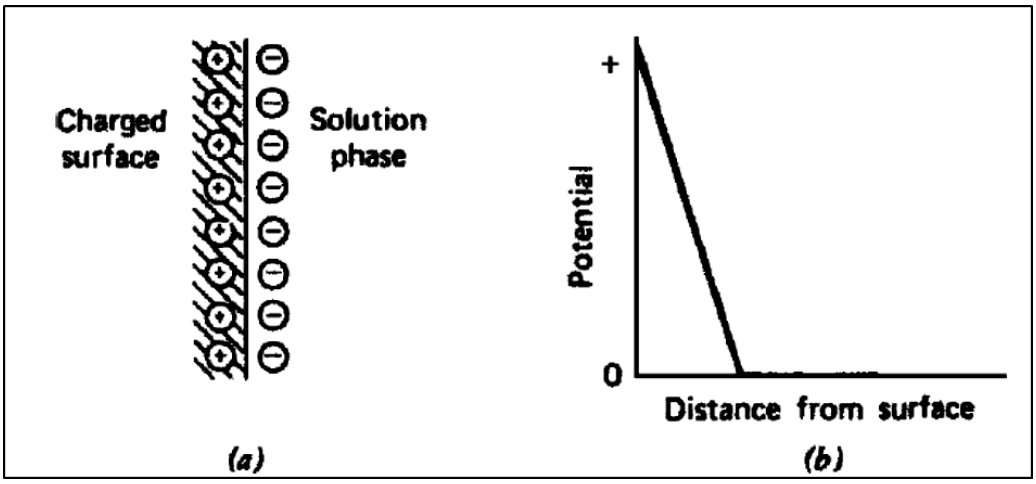


Figure 37 : Modèle de la double couche de Helmholtz a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface[162]

Le mouvement brownien disperse les ions qui compensent la charge de la surface. En partant de cette base, Gouy et Chapman (1913) ont envisagé une contribution diffuse des contre-ions[163]. La concentration de ces derniers décroît progressivement avec la distance de la surface chargée (**Figure 38**).

Bien que ce modèle permette de mieux décrire le comportement de l'interface, il possède quelques faiblesses, notamment lorsque les surfaces planes exhibent des charges de surfaces importantes. Dans ce cas, la capacitance de la couche diffuse devient infinie. De plus, ce modèle repose sur l'hypothèse que les ions sont infiniment petits et peuvent s'approcher de la surface sans aucune restriction, ce qui ne correspond pas à la réalité.

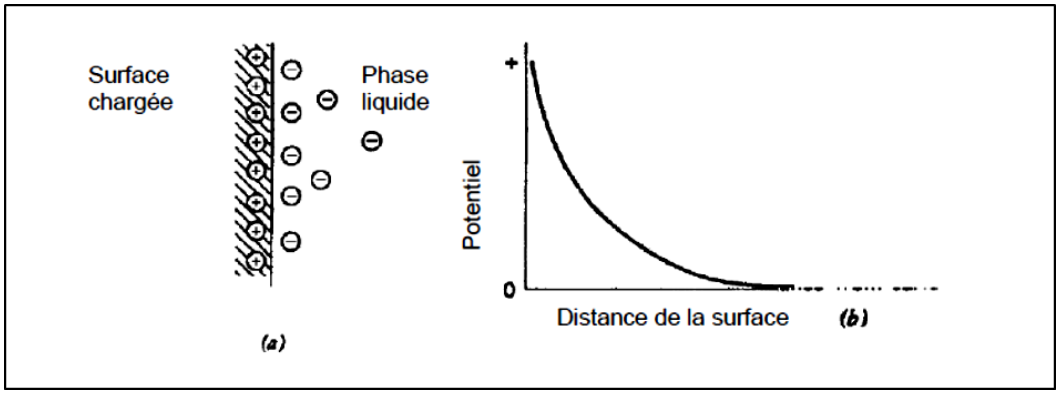


Figure 38 : Modèle de la double couche de Gouy-Chapman. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface[162].

Stern en 1924[164], combine les représentations de Helmholtz et de Gouy-Chapman en posant l'hypothèse que les ions ont une taille finie. Dans ce modèle (**Figure 39**), la phase liquide est divisée en deux couches (la limite entre les deux couches est appelée plan de Stern):

- une première couche, près de la surface, où les contre-ions sont fixes.
- une deuxième couche diffuse où les ions sont soumis à l'agitation thermique.

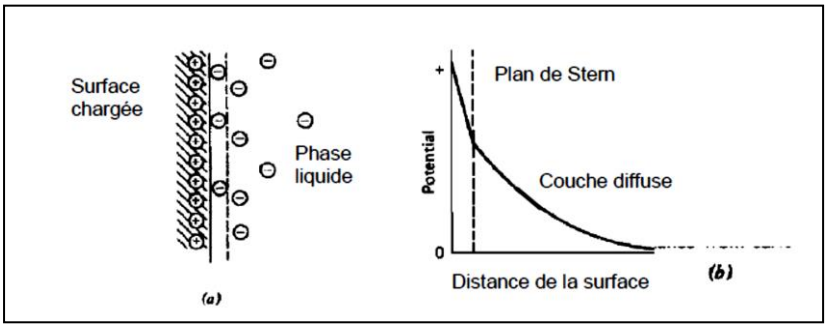


Figure 39 : Modèle de Stern. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface[162].

VI.4.1.2 ***Forces de van der Waals***

Bien que ces interactions soient plus faibles que les interactions électrostatiques, les forces attractives de van der Waals jouent un rôle clé dans les phénomènes impliquant des attractions intermoléculaires. Elles peuvent être considérées comme la somme de trois composantes :

- Les forces de Keesom (effets d'orientation)

Les forces de Keesom résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents et sont principalement liées à l'électronégativité. Elles apparaissent entre au moins deux molécules polaires (dipôles dits permanents), d'où leur ancien nom d'interaction «dipôle-dipôle». Les forces de Keesom sont directionnelles.

Pour deux dipôles de moments dipolaires permanents respectifs µ1 et µ2 éloignés d'une distance moyenne r (m), l'énergie potentielle s'écrit :

$$E_{Keesom} = \frac{-\mu_1^2.\mu_2^2}{3(4.\pi.\varepsilon_0)^2.k_B.T.r^6}$$

Avec ε_0 la constante diélectrique du vide ($8.854.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann (1.381.10-23 $J.K^{-1}$), et T la température (K).

- Les forces de Debye (effets d'induction)

Les forces de Debye sont les forces intermoléculaires résultantes de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. L'énergie en découlant peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{Debye} = -\frac{\mu_1^2.\alpha_1 + \mu_2^2.\alpha_2}{(4.\pi.\varepsilon_0)^2.r^6}$$

Avec : μ1 et μ2 les moments dipolaires de chaque dipôle, α1 et α2 les polarisabilités de chaque dipôle

- Les forces de London (effets de dispersion)

Les forces de dispersion de London sont des forces faibles intermoléculaires créées par des dipôles induits. Elles existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire. Ainsi à chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines et une force s'exerce entre les molécules.

Pour deux molécules de polarisabilité respective α1 et α2 ($C^2.m^2.J^{-1}$) éloignées d'une distance moyenne r (m), l'énergie des forces de dispersion de London s'écrit

$$E_{London} = -\frac{3}{4}.\frac{h.\nu.\alpha_1.\alpha_2}{(4.\pi.\varepsilon_0)^2.r^6}$$

Avec h la constante de Planck (6.626 10-34J.s), ν la fréquence électronique d'absorption (Hz).

- Cas particulier des liaisons hydrogènes.

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que la liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien que de la même famille que les forces de van der

Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals. En prenant en compte toutes ces contributions, on peut exprimer les forces de van der Waals sous la forme suivante :

$$V_A = -\frac{k}{D^6}$$

Avec k étant une constante et D la distance intermoléculaire

En intégrant cette force sur tous les atomes d'un volume en interaction avec les atomes d'un autre volume, on obtient une valeur finale de l'énergie d'interaction entre ces deux volumes. La **Figure 40** présente les différentes valeurs possibles pour des volumes tels que des sphères ou des surfaces planes.

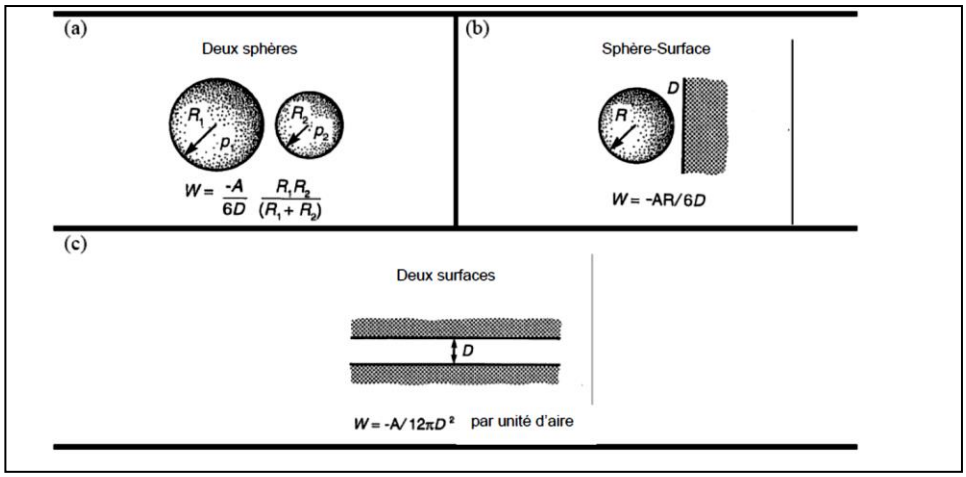


Figure 40: Énergies d'interaction des forces de van der Waals pour a) deux sphères ; b) une sphère et une surface plane ; c) deux surfaces planes[165].

VI.4.2 **Théorie DLVO**

Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek ont développé une analyse théorique des interactions entre des particules colloïdales, nommée théorie DLVO[166,167]. Pour ce modèle, la combinaison linéaire des forces attractives (Van der Waals, VA) et répulsives (double couche électrique, VR) donne l'énergie totale d'interaction VT.

$$V_T = V_A + V_R$$

La somme de ces potentiels attractifs et répulsifs peut présenter différents profils selon la concentration en électrolyte et la température de la dispersion. Ces deux paramètres vont déterminer la stabilité de la dispersion.

La **Figure 41** présente un exemple de l'interaction entre deux particules de dioxyde de titane pour différentes concentrations en électrolyte.

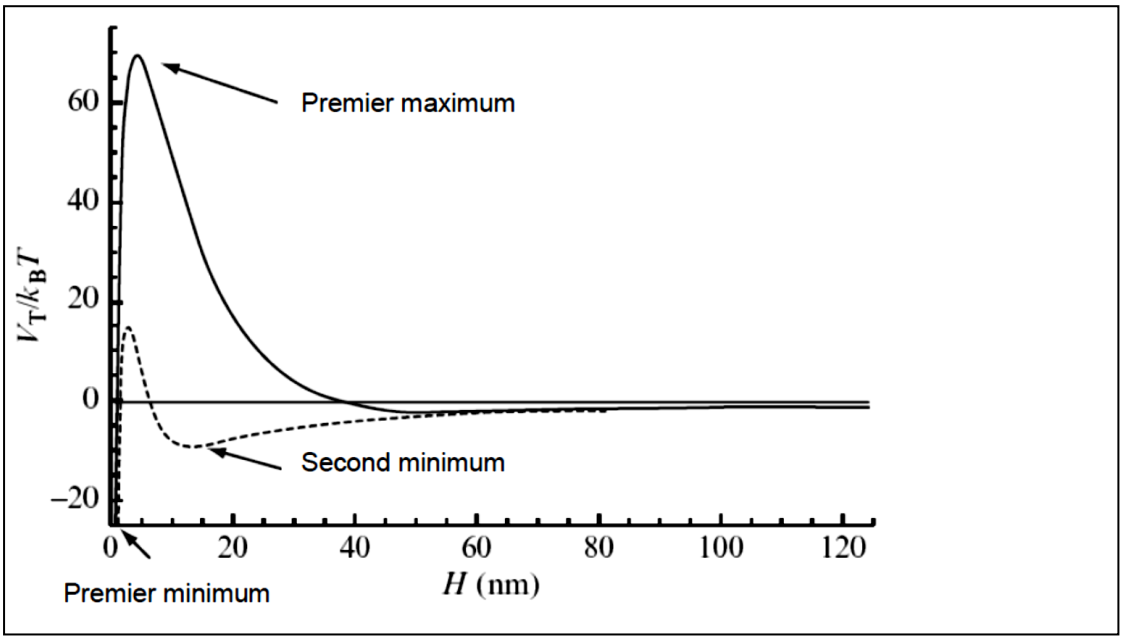


Figure 41 : Énergie d'interaction calculée pour des particules de dioxyde de titane (forme rutile) pour des concentrations de 1mM (____) et 10mM (-----) en chlorure de sodium. Rayon des particules 100nm[168]

Différentes évolutions peuvent être constatées. Le premier minimum indique que l'état d'agrégation est la condition de plus basse énergie. Le premier maximum empêche l'agglomération des particules et correspond à une barrière d'énergie qui doit être dépassée pour qu'une agrégation puisse se produise.

- Pour des électrolytes faiblement concentrés, la présence d'un pic maximum peut être constatée. Ce pic agit comme barrière d'énergie.
- Pour des solutions moins diluées, l'amplitude du pic devient de plus en plus faible.

Dans les cas extrêmes, la barrière d'énergie peut devenir négative et des phénomènes d'agrégation tels que la coalescence ou la floculation peuvent se produire.

- Pour des distances plus importantes, l'énergie d'interaction décroît jusqu'au second minimum (ce dernier n'existe pas tout le temps), tant que les interactions d'attraction restent plus fortes que celles de répulsion.

Le mouvement des particules est gouverné par l'agitation thermique et la distribution d'énergie peut être décrite par l'équation de Boltzmann. La stabilité cinétique peut ainsi être prédite, car le ratio d'agrégation doit être proportionnel à exp(-VT/kBT).

Lorsque VT ≥kBT, les particules vont se trouver dans un état colloïdalement stable.

Pour garantir la stabilité d'une dispersion, il faut donc soit augmenter les forces répulsives électrostatiques, soit diminuer les forces attractives. Pour cela, deux techniques sont possibles : la stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique.

VI.5 Applications dans le domaine des matériaux composites

VI.5.1 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 que la résistance 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.

VI.5.2 Propriétés attendues des nanocomposites

Dans le monde des composites, une alternative intéressante à l'utilisation de fibres est le renfort des polymères avec des nanocharges. Ces nanocomposites sont définis comme des matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique (entre 1 et 100 nm). Au cours des vingt dernières années, des matériaux composites renforcés par des nanocharges ont conduit à des améliorations remarquables des propriétés physiques et mécaniques par rapport à celles des matériaux composites conventionnels présentant des charges micrométriques[169,170]. Cet effet est attendu du fait de la taille nanométrique des objets et de la distance entre nanoparticules (nano-objets) proche de la dimension d'une macromolécule[171,172]. 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.

Par introduction de nanocharges, les propriétés avantageuses d'un nanocomposite comparées à celles d'un polymère renforcé par des charges conventionnelles ont été démontrées[145,173]. En effet, les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m²/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. Une augmentation de la tenue thermique des nanocomposites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes 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 leurs propriétés mécaniques.

VI.5.3 **Application des NFCs comme renfort pour le papier**

L'utilisation de nanofibres de cellulose comme additif pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques du papier a suscité récemment beaucoup d'intérêt, et un potentiel prometteur pour l'application dans le domaine de la technologie du papier et de l'emballage est prévu dans le futur[140,174,175]. En fait, la grande surface spécifique, le facteur de forme élevé des NFCs et leur forte affinité avec la pâte cellulosique, ainsi que leur capacité à former un réseau 3D, constituent autant d'avantages pour l'amélioration de la résistance mécanique du papier lorsqu'elles sont ajoutées à la pâte. Taipale et al[175] ont montré que l'addition de NFCs réduit le taux de drainage de la suspension et augmente la résistance du papier, en particulier si un polyélectrolyte cationique est utilisé comme adjuvant de rétention. Cependant, par un choix optimum des matériaux et des conditions du procédé, une amélioration des propriétés de

résistance peut être atteinte sans détérioration du drainage. L'effet de l'addition des NFCs sur la résistance du papier a également été confirmé par Gonzalez et al [174]qui entreprirent une étude en profondeur sur la façon dont l'addition des NFC peut améliorer la résistance mécanique du papier et réduire l'énergie au cours du processus de raffinage.

Dans un travail récent effectué par Gonzalez et al[176] il a été montré que la combinaison entre un traitement enzymatique de la pâte (biobeating) et l'addition de NFCs peut être considérée comme une alternative prometteuse pour améliorer les propriétés mécaniques du papier final sans réduire le taux de drainage à des niveaux indésirables.

L'addition de NFCs à la pâte du papier traitée par les enzymes montre une augmentation des propriétés mécaniques du papier ; alors qu'une réduction de la porosité, tandis que l'opacité reste inchangée. L'hypothèse que les NFCs agissent comme un promoteur d'adhésion des fibres de cellulose a été clairement confirmé par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) (**Figure 42**). Une illustration schématique du mécanisme de renforcement par les NFCs pour le papier a également été proposée (**Figure 43**).

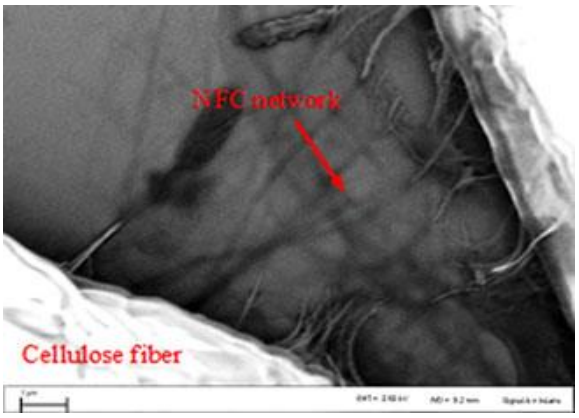


Figure 42 : Images MEB d'une couche de papier préparée en présence des NFC[177]

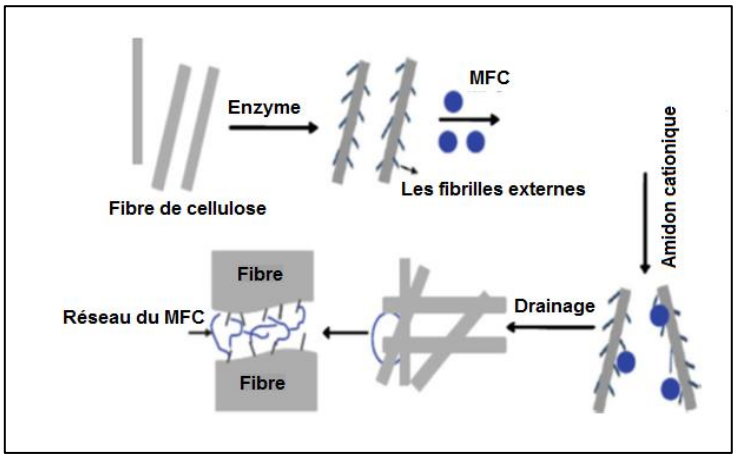


Figure 43 : Schéma du mécanisme de renforcement du papier par les NFC[177]

VI.5.4 **Applications pour l'élaboration de matériaux conducteurs.**

Récemment, l'importance du stockage d'énergie a atteint un niveau sans précédent. En effet, les progrès réalisés dans le domaine des dispositifs portables sont à l'origine de la forte demande de systèmes de stockage d'énergie. De plus, il est désormais reconnu que les systèmes actuels, basés sur l'utilisation de combustibles fossiles auront un fort impact dans le futur sur l'économie et l'environnement mondial. Entre autres, les principales sources d'inquiétude sont l'épuisement de ces ressources non renouvelables, la dépendance de pays producteurs de pétrole politiquement instables et l'augmentation des émissions de CO_2. En conséquence, des efforts, au niveau mondial, ont pour objectif actuellement de développer des véhicules "verts" en remplaçant les moteurs à combustion interne par des moteurs électriques et en utilisant plus efficacement les sources renouvelables d'énergie.

Compte tenu de leur grande fonctionnalité, de leur surface spécifique élevée, de leurs excellentes propriétés mécaniques et optiques, et de leur caractère non toxique, les nanofibres de cellulose (NFC) ouvrent la porte à de nombreuses applications industrielles dans le domaine des matériaux conducteurs.

Mihranyan et al[178] ont préparé un composite conducteur à base de polypyrrole et de cellulose issue de la Cladophorasp, qui est une algue verte. Il a été obtenu par polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer (III) sur un substrat de cellulose provenant d'algues. La surface spécifique du matériau composite a été calculée à 57 m^2/g et la structure fibreuse de la cellulose est restée intacte même après le dépôt d'une couche de 50 nm d'épaisseur de polypyrrole. De plus il a démontré d'excellents cycles de stabilité lorsqu'il est utilisé comme électrode[179]. Ce composite semble être bien adapté à une utilisation dans la voie électrochimique, comme dispositif d'échange d'ions ou de séparation, ainsi que des capteurs.

Sasso et al[180,181]ont synthétisé des films nanocomposites conducteurs à partir de carboxyméthyle cellulose (CMC) et de NFC. Le polypyrrole a été synthétisé par polymérisation chimique durant 2 heures, à 3°C avec le persulfate d'ammonium comme solution oxydante. Le composite NFC/PPy possède ainsi une conductivité plus élevée mais des propriétés mécaniques inférieures à celle de son homologue CMC/PPy. Le module de Young et l'allongement à la rupture des films composites NFC/PPy sont deux à trois fois inférieurs à ceux du film vierge de NFC. De plus ces chercheurs ont constaté une influence de la température et du temps de polymérisation sur la conductivité du composite.

Dans le passé, les textiles conducteurs et semi-conducteurs, ont été produits par incorporation de charges conductrices (en particulier de carbone, poudre de métal ou polymères conducteurs) dans la structure fibreuse ou par des fibres de revêtement avec des métaux ou

des films minces de polymères conducteurs. L'incorporation de grandes quantités de charges conductrices entrainait la dégradation des propriétés mécaniques et des problèmes de traitement des fibres. Des recherches récentes effectuées par Dall' Acqua et al[182,183]ainsi que Cucchi et al[184] montrent que le polypyrrole peut être intégré aux fibres de cellulose, comme le coton, par polymérisation.

Les batteries Li-ion, constituent un intérêt croissant comme système de stockage d'énergie. Toutefois, pour la diffusion future de ces batteries, des verrous autres que l'amélioration des performances et de la sécurité devront être levés. Il s'agit de développer des systèmes de production soucieux de la protection environnementale qui intègrent l'utilisation de matériaux 'verts' et permettent la production de dispositifs de grandes surfaces à moindre coût et facilement recyclables. Dans des applications plus poussées telles que la réalisation d'électrolytes pour les batteries Li-ion, les travaux de Chiappone et al[185] et Jabbour et al[186] peuvent être notés.

VII. Conclusion

A la lumière de cette revue bibliographique, nous constatons que la matière lignocellulosique et ses différents constituants sont abondamment présents et parfois peu valorisés. Parmi les différentes applications actuelles, il apparaît que leur utilisation dans le domaine des matériaux est intéressante car elle représente l'utilisation d'une part importante de la biomasse. Cette application dans les matériaux est également un moyen d'apporter une plus forte valeur ajoutée par rapport aux applications utilisées actuellement (exemple : énergie). Les microfibrilles de cellulose de taille nanométrique ont fait l'objet d'un nombre croissant de travaux de recherches. Les principales études au cours des dernières décennies ont montré que les NFCs pourraient être utilisées comme charges pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière de nanocomposites. En outre, en raison de leurs propriétés, elles ont trouvé d'autres utilisations et particulièrement utilisées dans des applications à forte valeur ajoutée, tels que les films transparents et aérogels denses poreux. Les NFCs peuvent être extraites à partir de diverses sources végétales par une séparation mécanique. L'homogénéisateur, le microfluidizer et le broyeur Masuko sont les appareils les plus courants pour la production des NFCs. Cependant, toutes les méthodes actuelles nécessitent un apport d'énergie élevé. Ainsi, de nouveaux procédés basés sur de pré-traitement chimiques sont actuellement en cours de développement afin de réduire la consommation d'énergie et produire de nouveaux types de NFC à l'échelle industrielle.

Comme décrit dans ce chapitre, la modification chimique de la cellulose est bien connue et certains chercheurs ont déjà cherché des solutions plus écologiques. Tout d'entre eux ne peut être nécessaire appliquée aux NFCs, comme les micro-ondes par exemple. Dans ce contexte, notre attention s'est portée sur la mise au point d'un protocole expérimental permettant de préparer des nanofibrilles modifiées de cellulose ayant un degré d'oxydation connu et qui pourront être aisément dispersées dans un milieu aqueux afin de former une dispersion stable.

Les propriétés rhéologiques et la microstructure de ces suspensions NFC seront systématiquement étudiées sur une large gamme de concentration en fonction de degré d'oxydation de NFC oxydées TEMPO. Ces résultats seront détaillés dans le chapitre 4.

Le chapitre 5 sera ensuite consacrée à l'utilisation de ces NFCs oxydées dans le domaine d'application qu'est le renforcement des composites.

VIII. Référence

(1) Thy.P; Jenkins.BM; Grundvig.S; Shiraki.R; Lesher.CE. High Temperature Elemental Losses and Mineralogical Changes in Common Biomass Ashes. *Fuel* **2006**, *85*, 783–795.

(2) Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *276-277*, 1–24.

(3) Club Bio-plastiques. (2007). Les bio-plastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables. Note du Club Bio-plastiques.

(4) Jarroux, N. Les Biopolymères : Différentes Familles, Propriétés et Applications. *Tech. L'Ingénieur* **2008**, *AM*, 1–16.

(5) www.agrobiobase.com. Site internet sur les produits biosourcés consulté en mai.

(6) Bledzki, A. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 221–274.

(7) Rinaudo.M, J. J. La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole?consulté en mai 2013.

(8) Pérez.S, M. K. *Conformation, Structures, and Morphologies of Celluloses. In Polysaccharides: , Structural Diversity and Functional Versatility:*; New York: .; 200AD.

(9) Willstätter.R; Zechmeister.L. Zur Kenntnis Der Hydrolyse von Cellulose I. B. *erichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1913**, *46*, 2401–2412.

(10) Staudinger.H. Über Polymerisation. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1920**, *53*, 1073–1085.

(11) Irvine.JC; Hirst.EL. LXIV.—The Constitution of Polysaccharides. Part VI. The Molecular Structure of Cotton Cellulose. *J. Chem. Soc. Trans.* **1923**, *123*, 518–532.

(12) Freudenberg.K; Braun.E. Methycellulose. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 288–304.

(13) Haworth.WN; Hirst.EL; Thomas.HA. The Existence of the Cellobiose Residue in Cellulose. *Nature* **1930**, *126*, 438–442.

(14) Jeffrey.GA; Chu.S. The Refinement of the Crystal Structures of -D-Glucose and Cellobiose. *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1968**, *24*, 830–838.

(15) AH, C. *Handbook of Size Exculsion Chromatography*; 1995.

(16) Meyer.KH; Misch.L. Positions Des Atomes Dans Le Nouveau Modèle Spatial de La Cellulose. *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20*, 232–244.

(17) Watanabe.GHM. No Title. *Nature* **1958**, *181*.

(18) Gardne.KH; Blackwell.J. The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers* **1974**, *13*, 1975–2001.

(19) Atalla.RH; Vanderhart.DL. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science (80-.).* **1984**, *4633*, 223–283.

(20) VanderHart.DL; Atalla.RH. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-State Carbon-13 NMR. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1465–1472.

(21) 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.

(22) Viëtor.RJ; Mazeau.K; Lakin.M; Pérez.S. A Priori Crystal Structure Prediction of Native Celluloses. *Biopolymers* **2000**, *54*, 342–354.

(23) Belton.PS; Tanner.SF; Cartier.N; Chanzy.H. High-Resolution Solid-state13C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Tunicin, an Animal Cellulose. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1615–1617.

(24) Sugiyama.J; Okano.T; Yamamoto.H; Horii.F. Transformation of Valonia Cellulose

Crystals by an Alkaline Hydrothermal Treatment. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3196–3198.

(25) Nishiyama.Y; Sugiyama.J; Chanzy.H; Langan.P. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Iα from Synchrotron X-Ray and Neutron Fiber Diffraction. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 14300–14306.

(26) Chanzy.H; Imada.K; Mollard.A; Vuong.R; Barnoud.F. Crystallographic Aspects of Sub-Elementary Cellulose Fibrils Occurring in the Wall of Rose Cells Culturedin Vitro. *Protoplasma* **1979**, *100*, 303–316.

(27) Kroon-Batenburg.LMJ; Bouma.B; Kroon.J. Tability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? *Macromolecules* **1996**, *29*, 5695–5699.

(28) Capanema.EA; Balakshin.MY; Kadla.JF. Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J Agric Food Chem* **2005**, *53*, 9639–9649.

(29) Jia.S; Cox.BJ; Guo.X; Zhang.C; Ekerdt.JG. Cleaving the βO4 Bonds of Lignin Model Compounds in an Acidic Ionic Liquid, 1-H-3-Methylimidazolium Chloride: An Optional Strategy for the Degradation of Lignin. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1078–1084.

(30) Himmel.M. *Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy*; Copyright .; 2009.

(31) Dhepe.PL; Sahu.R. A Solid-Acid-Based Process for the Conversion of Hemicellulose. *Green Chem* **2010**, *12*, 2153–2156.

(32) Ballerin.D. *Les Biocarburants : Etat Des Lieux, Perspectives et Enjeux Du Développement*; Edition Te.; 2006.

(33) Staudinger.H; Dreher.E; Jurisch.I. Über Hochpolymere Verbindungen, 180. Mitteil.: Über Den Polymerisationsgrad Der Cellulose in Verschiedenen Holzsorten. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1937**, *70*, 2502–2507.

(34) Tassinari.T; Macy.C. Differential Speed Two Roll Mill Pretreatment of Cellulosic Materials for Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* **1977**, *19*, 1321–1330.

(35) Schwanninger.M; Rodrigues.JC; Pereira.H; Hinterstoisser.B. Effects of Short-Time Vibratory Ball Milling on the Shape of FT-IR Spectra of Wood and Cellulose. *Vib. Spectrosc.* **2004**, *36*, 23–40.

(36) Onda.A; Ochi.T; Yanagisawa.K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem* **2008**, *10*, 1033–1037.

(37) Vyver.SV; Peng.L; Geboers.J; Schepers.H; Clippel.F; C, G.; Al, E. Sulfonated Silica/carbon Nanocomposites as Novel Catalysts for Hydrolysisof Cellulose to Glucose. *Green Chem* **2010**, *12*, 1560–1563.

(38) Geboers.J; Vyver.S; Carpentier.K; Blochouse.K; Jacobs.P; Sels.B. Efficient Catalytic Conversion of Concentrated Cellulose Feeds to Hexitols with Heteropoly Acids and Ru on Carbon. *Chem Commun* **2010**, *46*, 3577–3579.

(39) Kobayashi.H; Komanoya.T; Hara.KK; Fukuoka.A. Water-Tolerant Mesoporous-Carbon-Supported Ruthenium Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 440–443.

(40) Jeoh.T; Agblevor.FA. Characterization and Fermentation of Steam Exploded Cotton Gin Waste. *Biomass and Bioenergy* **2001**, *21*, 109–120.

(41) Klund.R; Galbe.M; Zacchi.G. The Influence of SO2 and H2SO4 Impregnation of Willow prior to Steam Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **1995**, *52*, 225–229.

(42) Holtzapple.MT; Jun.JH; Ashok.G; Patibandla.SL; Dale.BE. The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1991**, *28-29*, 59–74.

(43) Silverstein.RA; Chena.Y; Boyette.MD; Sharma-Shivappa.RR; Osborne.J. A Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Improving Saccharification of

Cotton Stalks. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 3000–3011.
(44) Rajesh.ARR; Rajesh.EM; Rajendran.R; Jeyachandran.S. Production of Bio-Ethanol from Cellulosic Cotton Waste Throughmicrobial Extrecellular Enzymatic Hydrolysis and Fermentation. *Electron. J. Environ. Agric. food Chem.* **2008**, *7*, 2984–2992.
(45) Kim.SB; Um.BHU; Park.SC. Effect of Pretreatment Reagent and Hydrogen Peroxide on Enzymatic Hydrolysis of Oak in Percolation Process. In *TwentySecond Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals: Humana Press;* 2001; pp. 81–94.
(46) Jollet.V; Chambon.F; Rataboul.F; Cabiac.A; Pinel.C; Guillon.E; Al, E. Non-Catalyzed and Pt/γ-Al2O3- Catalyzed Hydrothermal Cellulose Dissolution–conversion: Influence of the Reaction Parameters and Analysis of the Unreacted Cellulose. *Green Chem* **2009**, *11*, 2052–2060.
(47) Zhao.H; Kwak.JH; Zhang.ZC; HBJ, B. Studying Cellulose Fiber Structure by SEM, XRD, NMR and Acid Hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 235–241.
(48) Shimada.N; Kawamoto.H; Saka.S. Solid-State Hydrolysis of Cellulose and Methyl α- and β-Dglucopyranosides in Presence of Magnesium Chloride. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 1373–1377.
(49) Isogai.A; Usuda.M. Preparation of Low-Molecular Weight Celluloses Using Phosphoric Acid. *Mokuzai Gakkaishi* **1991**, *37*, 339–344.
(50) Bobleter.O. Hydrothermal Degradation of Polymers Derived from Plants. *Prog Polym Sci* **1994**, *19*, 797–841.
(51) Yu.Y; Lou.X; Wu.H. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy & Fuels* **2007**, *22*, 46–60.
(52) Revol.JF; Bradford.H; Giasson.J; Marchessault.RH; Gray.DG. Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 170–172.
(53) Bondeson.D; Mathew.A; Oksman.K. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. *Cellulose* **2006**, *13*, 171–180.
(54) Hamad.WY; Hu.TQ. Structure–process–yield Interrelations in Nanocrystalline Cellulose Extraction. *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, *88*, 392–402.
(55) Fan, J.; Li, Y. Maximizing the Yield of Nanocrystalline Cellulose from Cotton Pulp Fiber. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 1184–1188.
(56) DONG.XM; REVOL.JF; GRAY.DG. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. *Cellulose* **1998**, *5*, 19–32.
(57) Dong, X. M.; Kimura, T.; Revol, J.-F.; Gray, D. G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic−Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir* **1996**, *12*, 2076–2082.
(58) Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 57–65.
(59) Roman, M.; Winter, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1671–1677.
(60) Araki.J; Wada.M; Kuga.S; Okano.T. Influence of Surface Charge on Viscosity Behavior of Cellulose Microcrystal Suspension. *J. Wood Sci.* **1999**, *45*, 258–261.
(61) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal Suspension. *LANGMUIR* **2000**, *16*, 2413–2415.
(62) Sadeghifar, H.; Filpponen, I.; Clarke, S. P.; Brougham, D. F.; Argyropoulos, D. S. Production of Cellulose Nanocrystals Using Hydrobromic Acid and Click Reactions on Their Surface. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 7344–7355.

(63) MOREHEAD.FF, M. R.; WALTER.NM. Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature* **1959**, *184*, 632–633.
(64) Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365–6367.
(65) Turbak AF, Snyder FW, S. K. Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential. *J Appl Polym Sci Symp 37*, 815–827.
(66) Andresen, M.; Johansson, L.-S.; Tanem, B. S.; Stenius, P. Properties and Characterization of Hydrophobized Microfibrillated Cellulose. *Cellulose* **2006**, *13*, 665–677.
(67) Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, S. K. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *J Appl Polym Sci Symp* **1983**, *37*, 797–813.
(68) Boldizar, a.; Klason, C.; Kubát, J.; Näslund, P.; Sáha, P. Prehydrolyzed Cellulose as Reinforcing Filler for Thermoplastics. *Int. J. Polym. Mater.* **1987**, *11*, 229–262.
(69) Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated Cellulose - Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 735–764.
(70) Nakagaito, A. N.; Yano, H. Nanocomposites Based on Cellulose Microfibril. *ACS Symposium Series*, 2006, *938*, 151–168.
(71) Janardhnan, S.; Sain, M. M. Isolation of Cellulose Microfibrils – an Enzymatic Approach. *Cellulose* **2006**, *1*, 176–188.
(72) Oksman.K; Sain.M. *Cellulose Nanocomposites : Processing, Characterization, and Properties. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties*; Series):, (ACS Symposium; Washington, D. : A. C. S., Eds.; 2006.
(73) Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M.; Forest, T. A. Cellulosic Nanocomposites: A Review. **2008**, *3*, 929–980.
(74) Syverud, K.; Stenius, P. Strength and Barrier Properties of MFC Films. *Cellulose* **2009**, *16*, 75–85.
(75) Nakagaito, a. N.; Yano, H. The Effect of Morphological Changes from Pulp Fiber towards Nano-Scale Fibrillated Cellulose on the Mechanical Properties of High-Strength Plant Fiber Based Composites. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2004**, *78*, 547–552.
(76) Chakraborty, A.; Sain, M.; Kortschot, M. Cellulose Microfibrils: A Novel Method of Preparation Using High Shear Refining and Cryocrushing. *Holzforschung* **2005**, *59*, 102–107.
(77) Henriksson, M.; Henriksson, G.; Berglund, L. a.; Lindström, T. An Environmentally Friendly Method for Enzyme-Assisted Preparation of Microfibrillated Cellulose (MFC) Nanofibers. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3434–3441.
(78) Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485–2491.
(79) Pääkko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, a.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; *et al.* Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1934–1941.
(80) 004, N. T. 12 –. *Détermination de L'indice de Cuivre, NF – Norme Française, Homologuée Par Décision de L'afnor*; 1987.
(81) Lewin, M.; Epstein, J. A. Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. *J. Polym. Sci.* **1962**, *58*, 1023–1037.
(82) Nevell, T. P.; Zeronian, S. H. 7—THE EFFECT OF PERIODATE OXIDATION AND OF SUBSEQUENT BOROHYDRIDE REDUCTION ON THE TENSILE

STRENGTH OF COTTON. *J. Text. Inst. Trans.* **1962**, *53*, T90–T93.
(83) Jackson, E. L.; Hudson, C. S. Application of the Cleavage Type of Oxidation by Periodic Acid to Starch and Cellulose 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2049–2050.
(84) Jackson, E. L.; Hudson, C. S. The Structure of the Products of the Periodic Acid Oxidation of Starch and Cellulose 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 989–991.
(85) ROUX, J. LE. MODIFICATION DES FIBRES CELLULOSIQUES AMELIORATION DES PROPRIETES HYDROPHILES DES PATES BISULFITES, L'UNIVERSITE BORDEAUX I.
(86) Yackel, E. C.; Kenyon, W. O. The Oxidation of Cellulose by Nitrogen Dioxide *. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 121–127.
(87) Taylor, E. W.; Fowler, W. F.; McGee, P. A.; Kenyon, W. O. Investigation of the Properties of Cellulose Oxidized by Nitrogen Dioxide. II. The Evolution of Carbon Dioxide from Uronic Acids and Polyuronides 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 342–347.
(88) McGee, P. A.; Fowler, W. F.; Unruh, C. C.; Kenyon, W. O. Investigation of the Properties of Cellulose Oxidized by Nitrogen Dioxide. VI. The Effect of Alkali on the Celluronic Acids 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2700–2705.
(89) Painter, T. J. Preparation and Periodate Oxidation of C-6-Oxycellulose: Conformational Interpretation of Hemiacetal Stability. *Carbohydr. Res.* **1977**, *55*, 95–103.
(90) Defaye, J.; Gadelle, A. Oxydation Sélective de Diols Vicinaux Secondaires Par Le Réactif Diméthylsulfoxyde—anhydride Acétique. *Carbohydr. Res.* **1974**, *35*, 264–269.
(91) Bailey, P. S. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 925–1010.
(92) Leffler, J. E. Cleavages and Rearrangements Involving Oxygen Radicals and Cations. *Chem. Rev.* **1949**, *45*, 385–417.
(93) Price, C. C.; Tumolo, A. L. The Course of Ozonation of Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4691–4694.
(94) Bailey, P. S.; Lerdal, D. A. Ozonation of Nucleophiles. 10. Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5820–5825.
(95) Waters, W. L.; Rollin, A. J.; Bardwell, C. M.; Schneider, J. A.; Aanerud, T. W. Oxidation of Secondary Alcohols with Ozone. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 889–891.
(96) Katai, A. A.; Schuerch, C. Mechanism of Ozone Attack on α-Methyl Glucoside and Cellulosic Materials. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 2683–2703.
(97) Godsay, M. P., & Lewin, M. 10th Cellulose Conferences, Syracuse, New York. In *Oxidative modification of cellulose by ozone. In Cellulose and wood chemistry and technology*; 1988; pp. 1059–1083.
(98) Cella, J. A.; Kelley, J. A.; Kenehan, E. F. Nitroxide-Catalyzed Oxidation of Alcohols Using M-Chloroperbenzoic Acid. New Method. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1860–1862.
(99) Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R.; Cortes, D. A.; Chou, C. S. Oxidation of Alcohols to Aldehydes with Oxygen and Cupric Ion, Mediated by Nitrosonium Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374–3376.
(100) Inokuchi, T.; Matsumoto, S.; Nishiyama, T.; Torii, S. A Selective and Efficient Method for Alcohol Oxidations Mediated by N-Oxoammonium Salts in Combination with Sodium Bromite. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 462–466.
(101) Lucio Anelli, P.; Biffi, C.; Montanari, F.; Quici, S. Fast and Selective Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes or to Carboxylic Acids and of Secondary Alcohols to Ketones Mediated by Oxoammonium Salts under Two-Phase Conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2559–2562.
(102) Cecchetto, A.; Fontana, F.; Minisci, F.; Recupero, F. Efficient Mn–Cu and Mn–Co–TEMPO-Catalysed Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones by Oxygen

under Mild Conditions. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6651–6653.
(103) Fabbrini, M.; Galli, C.; Gentili, P.; Macchitella, D. An Oxidation of Alcohols by Oxygen with the Enzyme Laccase and Mediation by TEMPO. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7551–7553.
(104) Merbouh, N.; Francois Thaburet, J.; Ibert, M.; Marsais, F.; Bobbitt, J. M. Facile Nitroxide-Mediated Oxidations of D-Glucose to D-Glucaric Acid. *Carbohydr. Res.* **2001**, *336*, 75–78.
(105) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687–1691.
(106) Kitaoka, T., Isogai, A., & Onabe, F. Chemical Modification of Pulp Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1999**, *14*, 279–284.
(107) Johnson, R. K.; Zink-Sharp, A.; Renneckar, S. H.; Glasser, W. G. A New Bio-Based Nanocomposite: Fibrillated TEMPO-Oxidized Celluloses in Hydroxypropylcellulose Matrix. *Cellulose* **2009**, *16*, 227–238.
(108) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3*, 71–85.
(109) Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; *et al.* Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1–33.
(110) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 162–165.
(111) Isogai, T.; Saito, T.; Isogai, A. Wood Cellulose Nanofibrils Prepared by TEMPO Electro-Mediated Oxidation. *Cellulose* **2011**, *18*, 421–431.
(112) Sbiai, A.; Kaddami, H.; Sautereau, H.; Maazouz, A.; Fleury, E. TEMPO-Mediated Oxidation of Lignocellulosic Fibers from Date Palm Leaves. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1445–1450.
(113) Besbes, I.; Vilar, M. R.; Boufi, S. Nanofibrillated Cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine Fibres: Preparation, Characteristics and Reinforcing Potential. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1198–1206.
(114) Alila, S.; Besbes, I.; Vilar, M. R.; Mutjé, P.; Boufi, S. Non-Woody Plants as Raw Materials for Production of Microfibrillated Cellulose (MFC): A Comparative Study. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *41*, 250–259.
(115) Dufresne, A., Cavaillé, J. Y., & Vignon, M. R. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *64*, 1185–1194.
(116) Nakagaito, a. N.; Iwamoto, S.; Yano, H. Bacterial Cellulose: The Ultimate Nano-Scalar Cellulose Morphology for the Production of High-Strength Composites. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*, 93–97.
(117) Henriksson, M.; Berglund, L. A.; Isaksson, P.; Lindström, T.; Nishino, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1579–1585.
(118) Kurihara, T.; Isogai, A. Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Composite Films. *Cellulose* **2014**, *21*, 291–299.
(119) Qing, Y., Sabo, R., Wu, Y., & Cai, Z. High-Performance Cellulose Nanofibril Composite Films. *Bioresources* **2012**, *7*, 3064–3075.
(120) Hansen, N. M. L.; Blomfeldt, T. O. J.; Hedenqvist, M. S.; Plackett, D. V. Properties of Plasticized Composite Films Prepared from Nanofibrillated Cellulose and Birch Wood Xylan. *Cellulose* **2012**, *19*, 2015–2031.

(121) Lee, K.-Y.; Tammelin, T.; Schulfter, K.; Kiiskinen, H.; Samela, J.; Bismarck, A. High Performance Cellulose Nanocomposites: Comparing the Reinforcing Ability of Bacterial Cellulose and Nanofibrillated Cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4078–4086.
(122) Aulin, C.; Salazar-Alvarez, G.; Lindström, T. High Strength, Flexible and Transparent Nanofibrillated Cellulose–nanoclay Biohybrid Films with Tunable Oxygen and Water Vapor Permeability. *Nanoscale* **2012**, *4*, 6622.
(123) Taniguchi, T.; Okamura, K. New Films Produced from Microfibrillated Natural Fibres. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 291–294.
(124) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. **2009**, 162–165.
(125) Stelte, W.; Sanadi, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 11211–11219.
(126) Syverud, K.; Chinga-Carrasco, G.; Toledo, J.; Toledo, P. G. A Comparative Study of Eucalyptus and Pinus Radiata Pulp Fibres as Raw Materials for Production of Cellulose Nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 1033–1038.
(127) Iwamoto, S.; Abe, K.; Yano, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1022–1026.
(128) Plackett, D.; Anturi, H.; Hedenqvist, M.; Ankerfors, M.; Gällstedt, M.; Lindström, T.; Siró, I. Physical Properties and Morphology of Films Prepared from Microfibrillated Cellulose and Microfibrillated Cellulose in Combination with Amylopectin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, n/a – n/a.
(129) Spence, K. L.; Venditti, R. A.; Habibi, Y.; Rojas, O. J.; Pawlak, J. J. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Mechanical Processing and Physical Properties. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5961–5968.
(130) Baez, C.; Considine, J.; Rowlands, R. Influence of Drying Restraint on Physical and Mechanical Properties of Nanofibrillated Cellulose Films. **2014**, 347–356.
(131) Sehaqui, H.; Liu, A.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2195–2198.
(132) Siró, I.; Plackett, D.; Hedenqvist, M.; Ankerfors, M.; Lindström, T. Highly Transparent Films from Carboxymethylated Microfibrillated Cellulose: The Effect of Multiple Homogenization Steps on Key Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 2652–2660.
(133) Qing, Y.; Sabo, R.; Zhu, J. Y.; Agarwal, U.; Cai, Z.; Wu, Y. A Comparative Study of Cellulose Nanofibrils Disintegrated via Multiple Processing Approaches. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 226–234.
(134) Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Kimura, S.; Fukuzumi, H.; Heux, L.; Isogai, A. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1992–1996.
(135) Rodionova, G.; Saito, T.; Lenes, M.; Eriksen, Ø.; Gregersen, Ø.; Fukuzumi, H.; Isogai, A. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Films Prepared from Fibrillated Dispersions of TEMPO-Oxidized Norway Spruce and Eucalyptus Pulps. *Cellulose* **2012**, *19*, 705–711.
(136) Okahisa, Y.; Yoshida, A.; Miyaguchi, S.; Yano, H. Optically Transparent Wood–cellulose Nanocomposite as a Base Substrate for Flexible Organic Light-Emitting

Diode Displays. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1958–1961.
(137) Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1595–1598.
(138) Zhu, H.; Xiao, Z.; Liu, D.; Li, Y.; Weadock, N. J.; Fang, Z.; Huang, J.; Hu, L. Biodegradable Transparent Substrates for Flexible Organic-Light-Emitting Diodes. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2105.
(139) Fang, Z.; Zhu, H.; Yuan, Y.; Ha, D.; Zhu, S.; Preston, C.; Chen, Q.; Li, Y.; Han, X.; Lee, S.; *et al.* Novel Nanostructured Paper with Ultrahigh Transparency and Ultrahigh Haze for Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 765–773.
(140) Stenstad, P.; Andresen, M.; Tanem, B. S.; Stenius, P. Chemical Surface Modifications of Microfibrillated Cellulose. *Cellulose* **2008**, *15*, 35–45.
(141) McHugh, T. H.; Krochta, J. M. Sorbitol- vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. *J. Agric. Food Chem.* **1994**, *42*, 841–845.
(142) Syverud, K.; Stenius, P. Strength and Barrier Properties of MFC Films. *Cellulose* **2009**, *16*, 75–85.
(143) *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer New York: New York, NY, 2007.
(144) Spence, K. L.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J.; Habibi, Y.; Pawlak, J. J. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Water Interactions and Physical Properties for Packaging Applications. *Cellulose* **2010**, *17*, 835–848.
(145) SINHARAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 962–1079.
(146) Gröndahl, M.; Eriksson, L.; Gatenholm, P. Material Properties of Plasticized Hardwood Xylans for Potential Application as Oxygen Barrier Films. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1528–1535.
(147) BUTLER, B. L.; VERGANO, P. J.; TESTIN, R. F.; BUNN, J. M.; WILES, J. L. Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as Affected by Composition and Storage. *J. Food Sci.* **1996**, *61*, 953–956.
(148) Rindlav-Westling, A.; Stading, M.; Hermansson, A.-M.; Gatenholm, P. Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *36*, 217–224.
(149) Hartman, J.; Albertsson, A.-C.; Lindblad, M. S.; Sjöberg, J. Oxygen Barrier Materials from Renewable Sources: Material Properties of Softwood Hemicellulose-Based Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2985–2991.
(150) Aulin, C.; Gällstedt, M.; Lindström, T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings. *Cellulose* **2010**, *17*, 559–574.
(151) *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality, Second Edition*; Elizabeth A. Baldwin, Robert Hagenmaier, J. B., Ed.; 2012.
(152) M. Paakko, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykanen, S. Ahola, M. Osterberg, J. Ruokolainen, P. T. L. J. Laine, O. I. and T. L. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **2007**, 1934–1941.
(153) Atsumi, D. T.; Shioka, S. I.; Oto, T. M. A. Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions. **2002**, *30*, 27–32.
(154) Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466.

(155) Ankerfors, M. *Microfibrillated Cellulose : Energy - Efficient Preparation Techniques and Key Properties*.
(156) Lasseuguette, E.; Roux, Æ. D.; Nishiyama, Æ. Y. Rheological Properties of Microfibrillar Suspension of TEMPO-Oxidized Pulp. **2008**, 425–433.
(157) Saarikoski, E.; Saarinen, T.; Salmela, J.; Seppälä, J. Flocculated Flow of Microfibrillated Cellulose Water Suspensions: An Imaging Approach for Characterisation of Rheological Behaviour. *Cellulose* **2012**, *19*, 647–659.
(158) Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Axnäs, K. The Build-up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, *24*, 784–795.
(159) Hassan, M. L.; Hassan, E. A.; Oksman, K. N. Effect of Pretreatment of Bagasse Fibers on the Properties of Chitosan/microfibrillated Cellulose Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 1732–1740.
(160) Iotti, M.; Gregersen, Ø. W.; Moe, S.; Lenes, M. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 137–145.
(161) Lindström, T.; Aulin, C.; Naderi, A.; Ankerfors, M. Microfibrillated Cellulose. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014; pp. 1–34.
(162) Micelle Formation by Surfactants. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; pp. 105–177.
(163) Chapman, D. L. LI. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, *25*, 475–481.
(164) Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1–14.
(165) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*; 2011.
(166) Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *43*, 30–59.
(167) Verwey, E. J. W., & Overbeek, J. T. G. *Theory of Stability of Lyophobic Solids.*; 1948.
(168) Goodwin, J. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*; John Wiley & Sons, Ed.; 2009.
(169) Novak.BM. Hybrid Nanocomposite Materials—between Inorganic Glasses and Organic Polymers. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422–433.
(170) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook Edited by*.
(171) Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A. Polymer Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 3252–3256.
(172) Srithep, Y.; Turng, L.-S.; Sabo, R.; Clemons, C. Nanofibrillated Cellulose (NFC) Reinforced Polyvinyl Alcohol (PVOH) Nanocomposites: Properties, Solubility of Carbon Dioxide, and Foaming. *Cellulose* **2012**, *19*, 1209–1223.
(173) Flandin, L.; Cavaill►, J. Y.; Bidan, G.; Brechet, Y. New Nanocomposite Materials Made of an Insulating Matrix and Conducting Fillers: Processing and Properties. *Polym. Compos.* **2000**, *21*, 165–174.
(174) González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., & Mutjé, P. 5167-5180. Nanofibrillated Cellulose as Paper Additive in Eucalyptus Pulps. *BioResources* **2012**, *7*, 5167–5180.
(175) Taipale, T.; Österberg, M.; Nykänen, A.; Ruokolainen, J.; Laine, J. Effect of Microfibrillated Cellulose and Fines on the Drainage of Kraft Pulp Suspension and Paper Strength. *Cellulose* **2010**, *17*, 1005–1020.
(176) González, I.; Vilaseca, F.; Alcalá, M.; Pèlach, M. A.; Boufi, S.; Mutjé, P. Effect of the Combination of Biobeating and NFC on the Physico-Mechanical Properties of Paper.

Cellulose **2013**, *20*, 1425–1435.
(177) Kalia, S.; Boufi, S.; Celli, A.; Kango, S. Nanofibrillated Cellulose: Surface Modification and Potential Applications. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 5–31.
(178) Mihranyan, A.; Nyholm, L.; Bennett, A. E. G.; Strømme, M. A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and Cladophora Cellulose. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12249–12255.
(179) Olsson, H.; Nyström, G.; Strømme, M.; Sjödin, M.; Nyholm, L. Cycling Stability and Self-Protective Properties of a Paper-Based Polypyrrole Energy Storage Device. *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 869–871.
(180) Sasso, C.; Zeno, E.; Petit-Conil, M.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N.; Tapin-Lingua, S.; Beneventi, D. Highly Conducting Polypyrrole/Cellulose Nanocomposite Films with Enhanced Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 934–941.
(181) Sasso, C.; Beneventi, D.; Zeno, E.; Petit-Conil, M.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N. Carboxymethylcellulose: A Conductivity Enhancer and Film-Forming Agent for Processable Polypyrrole from Aqueous Medium. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 397–403.
(182) Dall'Acqua, L.; Tonin, C.; Peila, R.; Ferrero, F.; Catellani, M. Performances and Properties of Intrinsic Conductive Cellulose–polypyrrole Textiles. *Synth. Met.* **2004**, *146*, 213–221.
(183) Dall'Acqua, L.; Tonin, C.; Varesano, A.; Canetti, M.; Porzio, W.; Catellani, M. Vapour Phase Polymerisation of Pyrrole on Cellulose-Based Textile Substrates. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 379–386.
(184) Cucchi, I.; Boschi, A.; Arosio, C.; Bertini, F.; Freddi, G.; Catellani, M. Bio-Based Conductive Composites: Preparation and Properties of Polypyrrole (PPy)-Coated Silk Fabrics. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 246–253.
(185) Chiappone, A.; Nair, J. R.; Gerbaldi, C.; Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Zeno, E.; Beneventi, D.; Penazzi, N. Microfibrillated Cellulose as Reinforcement for Li-Ion Battery Polymer Electrolytes with Excellent Mechanical Stability. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10280–10288.
(186) Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Chaussy, D.; Gerbaldi, C.; Beneventi, D. Cellulose-Based Li-Ion Batteries: A Review. *Cellulose* **2013**, *20*, 1523–1545.

Chapitre II : Matériel, Méthodes et Techniques de Caractérisation

Chapitre II : Matériel, Méthodes et Techniques de Caractérisation ***92***

I. Introduction ***95***

II. Matériels ***95***

II.1 Source de la cellulose 95

II.1.1 Généralité sur le palmier dattier 95

II.1.2 Morphologie du palmier dattier 96

II.1.2.1 Système Radical 96

II.1.2.2 Tronc 97

II.1.2.3 Palmes 98

II.2 Produits chimiques 99

III. Méthodes ***102***

III.1 Préparation de la pâte cellulosique 102

III.1.1 Dégraissage de la poudre 102

III.1.2 Broyage humide des fibres 102

III.1.3 Extraction à la soude 102

III.1.4 Blanchiment 102

III.2 Préparation des nanofibrilles de cellulose (NFC): protocole expérimentale de la réaction d'oxydation 103

III.2.1 Principe de l'oxydation TEMPO 103

III.2.2 Le radical nitroxyde TEMPO 103

III.2.3 Mécanisme 104

III.2.4 Dosage de la solution commercial d'hypochlorite de sodium 104

III.3 Prétraitement de la pâte cellulosique par oxydation TEMPO 105

III.4 Traitement mécanique par L'homogénéisateur à haute pression PANDA 2K 106

III.5 Échange de solvant 107

IV. Préparation du polyacétate de vinyle (PVAc) ***107***

V. Mise en œuvre des nanocomposites ***108***

VI. Techniques de caractérisation ***109***

VI.1 Caractérisations des dispersions de nanofibres de cellulose 109

VI.1.1 Dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie 109

VI.1.2 Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées 111

VI.1.3 Spectroscopie Infrarouge 112

VI.1.4 Diffraction des rayons X : indice de cristallinité 112

VI.1.5 Analyse morphologiques et structurales 112

VI.1.5.1 Microscopie à force atomique (AFM) 112

VI.1.5.2 Microscopie électronique à effet de champ (FES-EC) 113

VI.1.6 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible 114

VI.1.7 Détermination de la viscosité intrinsèque 115

VI.1.8 Zétamétrie : potentiel zêta 115

VI.1.9 Les propriétés rhéologiques 117

VI.1.9.1 Introduction 117

VI.1.9.2 Rhéologie des solutions et suspensions 117

VI.1.9.2.1 Écoulement de cisaillement permanent 117

VI.1.9.2.2 Comportement Newtonien 118
VI.1.9.2.3 Comportement non Newtonien 119
VI.1.9.3 Viscoélasticité 122
VI.1.9.4 Concentration critique 123
VI.1.9.5 Rhéométrie, dispositifs expérimentaux 126
VI.1.9.5.1 Introduction 126
VI.1.9.5.2 Rhéomètre ARES G2 (TA Instrument- France) 127
VI.1.9.5.3 Homogénéité de l'écoulement 127
VI.1.9.5.4 Évaporation 128
VI.1.9.5.5 Hétérogénéité du fluide 129
VI.1.9.5.6 Glissement 129

VI.2 Caractérisation des films de nanocomposites 130
VI.2.1 Analyse calorimétrique différentielle 130
VI.2.2 Analyse thermogravimétrique 130
VI.2.3 Analyse mécanique dynamique 131
VI.2.4 Essai de traction à grande déformation 132
VI.2.5 Microscope électronique à balayage environnemental 132
VI.2.6 Rétention de l'eau dans les nanocomposites 132

VII. Références 135

I. Introduction

Ce chapitre sera composé de trois parties. Dans la première, nous présenterons les produits utilisés dans ce travail et leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans la seconde, nous décrirons la méthode de préparation des nanofibres de cellulose ainsi que les méthodes de modification que nous avons mises en œuvre. Dans la dernière partie, nous présenterons les techniques qu'on a recouru pour la caractérisation des dispersions cellulosiques et des films nanocomposites préparés.

II. Matériels

II.1 Source de la cellulose

Nous avons réalisé nos études sur le substrat cellulosique extrait du rachis du palmier dattier. Ce substrat sera détaillé dans les paragraphes suivants.

II.1.1 Généralité sur le palmier dattier

Le Dattier ou Palmier dattier (Phoenix dactylifera L. de la famille des Arécacées) (**Figure 1**) est un Palmier de grande taille utilisé principalement en Afrique du Nord et dans le sud de l'Europe à la fois comme "arbre" d'alignement dans les villes et comme "arbre" fruitier pour la récolte des dattes.

Figure 1 : Le Palmier dattier ((Phoenix dactylifera)

Le palmier dattier est un grand palmier de 15 à 30 m de haut, au stipe (simili-tronc) cylindrique, portant une couronne de feuilles (les palmes). Les feuilles sont pennées, finement divisées et longues de 4 à 7 mètres.

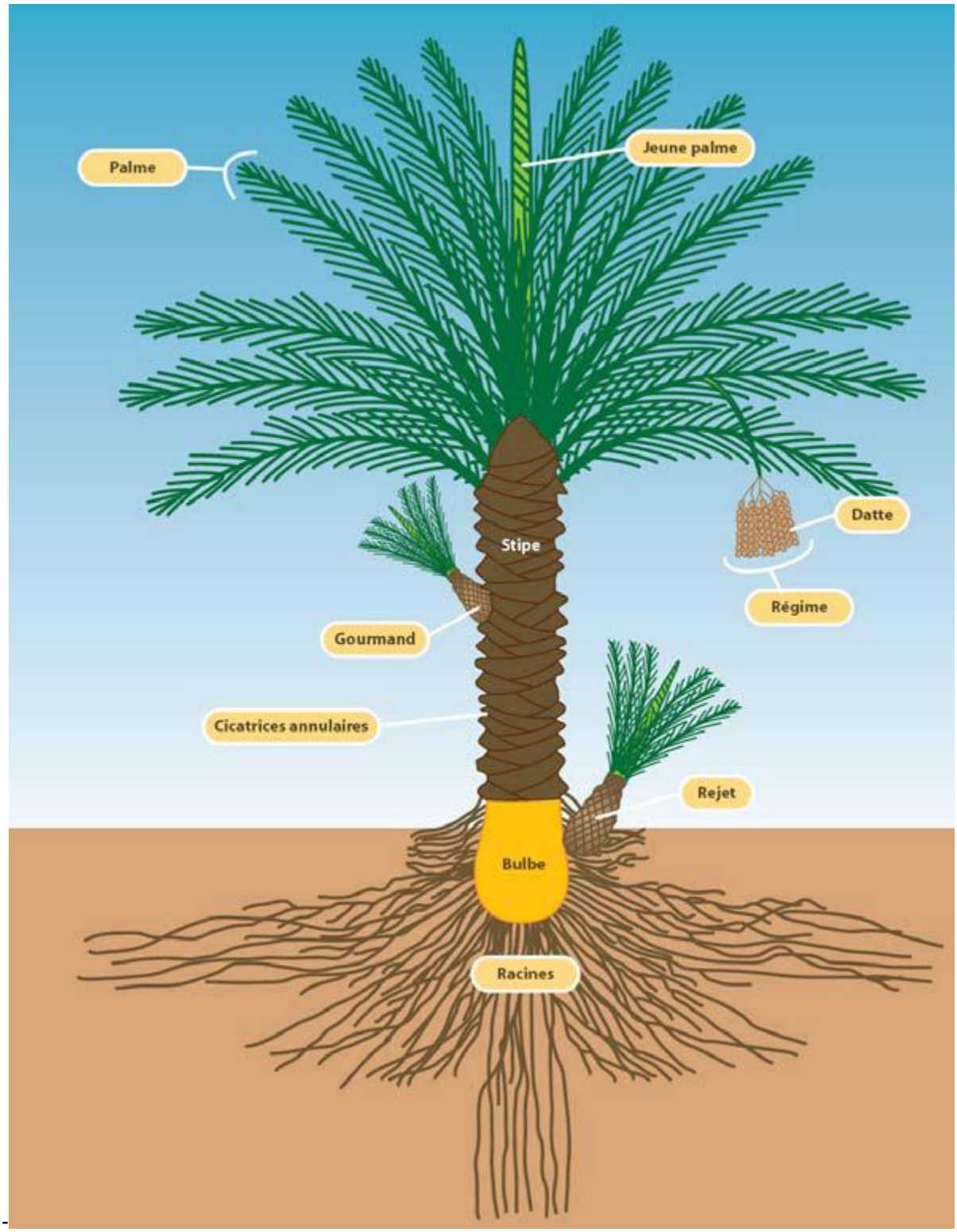
Le palmier dattier (Phoenix dactylifera L.) constitue, pour les régions sahariennes et présahariennes du Maroc, l'élément essentiel de l'écosystème oasien. Malgré tous ces avantages, le palmier dattier demeure l'espèce cultivée qui a souffert d'un manque d'entretien et des soins adéquats, entraînant des rendements faibles, une production de moindre qualité et une dégradation des palmeraies. En effet, la production moyenne de dattes par arbre au Maroc reste relativement faible par rapport aux autres pays producteurs d'Afrique et d'Asie et, à fortiori, aux USA où elle est la plus élevée. Cette situation interpelle tous les acteurs du secteur phoénicicole marocain à renforcer leurs actions et à mettre en œuvre tous les moyens adéquats pour améliorer la productivité du palmier dattier, assurer son intégration culturale dans le système oasien et par voie de conséquence créer les conditions propices à un développement durable des oasis.

Dans le monde, il existe 100 millions de palmiers dattiers, 80% dans le monde arabe. Quant à la production, elle est estimée à 3,7 millions de tonnes, dont 70% générés par les pays arabes. Quant au Maroc, il se situe au 7ème rang mondial avec 4.800.000 palmiers et une production de 117.000 tonnes. Les autorités marocaines veulent doubler cette production nationale d'ici 2020.

II.1.2 **Morphologie du palmier dattier**

II.1.2.1 ***Système Radical***

Le système radical du palmier dattier est fasciculées, les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que peu de radicelles. Le bulbe, ou plateau racinal, est volumineux et émerge en partie au-dessus du niveau du sol (**Figure 2**). Les racines respiratoires localisées au pied du dattier comportent de nombreuses racines adventives aériennes qui peuvent se développer à partir de la région basale du tronc. Les racines souterraines restent localisées dans la couche superficielle du sol et ne dépassent pas 0,20 à 0,25 m de profondeur.



-

Figure 2 : Représentation schématique du palmier dattier[1]

II.1.2.2 ***Tronc***

C'est un stipe généralement cylindrique au-dessous de sa région basale. L'élongation du tronc s'effectue dans sa partie coronaire par le bourgeon terminal ou phyllophore. Le tronc peut présenter des zones de rétrécissements, résultant de défauts de nutrition ayant entraîné le

développement anormal du bourgeon terminal, ces rétrécissements correspondent à des périodes de sécheresse ou de froid, ou résultent d'accidents divers.

Chez les jeunes sujets, le tronc est recouvert par la base des pétioles des anciennes palmes et, dans l'interstice de ceux-ci, par une bourre fibreuse : le fibrillum. Chez les sujets âgés le tronc est nu et le fibrillum n'existe que dans la partie coronaire. A l'aisselle de chaque palme, se trouve un bourgeon adventif ou axillaire qui, en se développant, peut donner naissance à une inflorescence dans la région coronaire, à un rejet dans la région basale, et à un gourmand dans la région moyenne et sous-coronaire. Le stipe ne se ramifie pas, mais le développement des gourmands ou des rejets peut donner naissance à des pseudo-ramifications. Il peut atteindre et dépasser 20 m de haut.

II.1.2.3 ***Palmes***

Ce sont des feuilles composées, pennées. Les folioles sont régulièrement disposées en position oblique le long du rachis, isolées ou groupées, pliées longitudinalement en gouttière. Les segments inférieurs sont transformés en épines, plus ou moins nombreuses et plus ou moins longues. En général, les premières folioles situées au-dessus des épines sont plus longues que celles situées à l'extrémité supérieure de la palme. La couleur et la finesse des folioles varient avec les clones ; leur épiderme est recouvert d'un enduit cireux. A l'extrémité inférieure de la palme, le rachis s'élargit pour former le pétiole s'insérant directement sur le tronc.

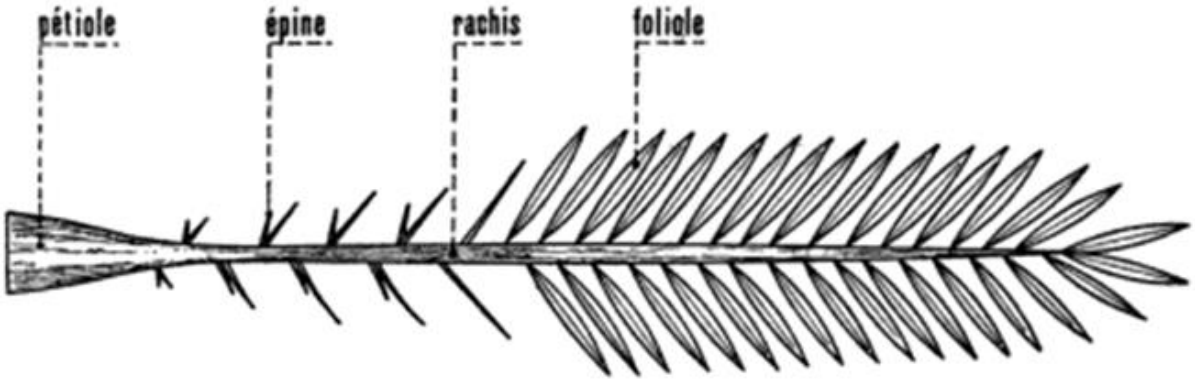


Figure 3 : Représentation schématique de la palme.

Les palmes sont issues du bourgeon terminal. Chaque année, il en apparaît de 10 à 20, jusqu'à 30 jeune palmes. Les jeunes palmes sont d'abord de grandes feuilles entières à nervation pennée, pliées sur elles même, puis, en se développant, le limbe se déchire aux plissements et chaque élément se sépare pour former une feuille composée. Elles sont

disposées sur le tronc en hélice. Elles demeurent en activité pendant plusieurs années, de quatre à sept ans, puis elles jaunissent, se dessèchent et meurent. Leur déclin peut être influencé par un défaut de nutrition résultant d'un mauvais état phytosanitaire, ou par des conditions climatiques défavorables. Un palmier adulte, en bon état de végétation, peut avoir de 100 à 125 palmes actives.

La disposition des folioles et des épines sur le rachis, ainsi que les angles qu'elles forment entre elles et avec le rachis, constituent des index taxonomiques permettant de différencier les clones. La disposition des palmes sur le tronc (phyllotaxie), ainsi que la proportion entre les segments à épines et à folioles ne constituent pas des caractéristiques stables. Elles peuvent en effet varier sous l'influence des conditions écologiques.

II.2 Produits chimiques

Notre cellulose est extraite du rachis du palmier dattier (Phoenix L dactylifera) cultivé dans la région de Marrakech, située au centre du Maroc. Le rachis a été découpé en petits morceaux, puis lavé abondamment à l'eau et séché dans une étuve ventilée à 50 °C. La matière sèche a été broyée dans un moulin à café domestique et tamisée sur un tamis métallique de porosité 200 µm et la poudre a été stockée pour usage ultérieur. La **Figure 4** présente la composition chimique de rachis de palmier dattier.

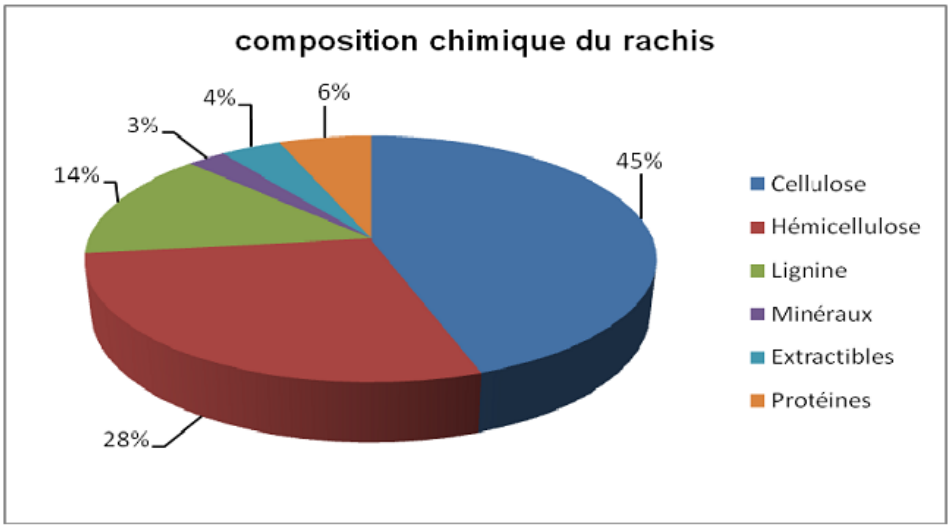


Figure 4 : Distribution de la Composition chimique du rachis du Palmier dattier[2]

Différents produits chimiques de haut degré de pureté (>99%), ont été utilisés dans ce travail. Les différentes caractéristiques des réactifs utilisées lors de cette étude sont répertoriées dans le Tableau 1.

Produits	Formule chimique	Numéro de CAS	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité	Fournisseur
Acide acétique	CH_3COOH	64-19-7	60.052	16,64	117,9	1,342	Sigma Aldrich
Hypochlorite de sodium	NaClO	7681-52-9	74,442	18	101	1,11	Fluka
La soude	NaOH	1310-73-2	39,9971	318	1 390	2,1	Sigma Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	7664-93-9	98,078	100 % : 10,31 °C 98 % : 3 °C; 93 % : -32 °C 78 % : -38 °C 74 % : -44 °C 65 % : -64 °C	337	1,8302	Sigma Aldrich
Chlorite de sodium	$NaClO_2$	7758-19-2	90,442	170	-	1.21	Sigma Aldrich
Bromure de sodium	NaBr	7647-15-6	102.894	755	1390	3.21	Fluka
2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl	$C_8H_{16}NO$	2564-83-2	156.25	36-38	-	-	Sigma Adrich

Acétate de vinyle	$C_4H_6O_2$	108-05-4	86.08	-93	72	0.9	Fluka
Iodure de potassium	KI	7681-11-0	166.0028	686	1330	3.13	Routh
Acide chlorihydrique	HCl	7647-01-0	34.46	−30 °C, 37 % HCl	48 °C, 38 % HCl	1.19 (37%)	Sigma Aldrich
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	7772-98-7 (anhydre)	158.11	48.3	-	1.67	Fluka
Méthanol	MeOH	67-56-1	32.0419	-98	65	1.061	Sigma Aldrich

Tableau 1 : Les produits chimiques utilisés dans cette thèse.

III. Méthodes

III.1 Préparation de la pâte cellulosique

La pâte de cellulose a été préparée selon la norme française (T 12 011). Les différentes étapes de préparation sont décrites ci-dessous :

III.1.1 Dégraissage de la poudre

La matière végétale issue du rachis du palmier dattier est broyée grossièrement et séchée. Ces fibres sont extraites au soxhlet pendant 24 heures avec le mélange azéotropique (62% éthanol / 38% toluène), afin d'éliminer les pigments, les lipides, les cires et toutes les substances solubles dans les solvants organiques. Les fibres décolorées sont ensuite séchées à l'air libre en étalant la poudre sur une surface libre.

III.1.2 Broyage humide des fibres

Avant le traitement chimique des fibres, la pâte en suspension est mixée dans un mixeur à lames rotatives. La pâte subit un broyage humide pendant 5 min jusqu'à l'obtention d'un jus. Ce traitement permet de disperser les fibres.

III.1.3 Extraction à la soude

La pâte est traitée par une solution de soude 2% (p/p) à 80% pendant 2 heures. La suspension est filtrée, lavée abondamment à l'eau et le traitement est reconduit deux à trois fois. La soude élimine les hémicelluloses et entraine un gonflement des fibres. Ces dernières sont transformées en microfibres individualisées après blanchiment.

III.1.4 Blanchiment

Le résidu est blanchi à l'aide d'une solution de chlorite de sodium dans un tampon acétique (PH=4,8). Nous avons utilisé une solution de chlorite de sodium ($NaClO_2$) à 1,7% (w/v) et une solution tampon acétique (27g de NaOH dans 500 ml de H_2O distillée, addition de 75 ml d'acide acétique complété à un litre avec H_2O distillée). Le mélange est porté à 70°C pendant deux heures. Ce traitement permet l'élimination de toutes les incrustations organiques de la paroi (la 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.2 Préparation des nanofibrilles de cellulose (NFC): protocole expérimentale de la réaction d'oxydation

III.2.1 Principe de l'oxydation TEMPO

Cette réaction fut introduite par de Nooy et al[3] pour oxyder certains polysaccharides solubles dans l'eau. Ses avantages se résument par sa facilité et son efficacité dans l'eau sans avoir besoin de passer dans un solvant organique.

Le bromure de sodium est utilisé pour régénérer l'oxydant qui est l'ion oxoammonium, lui-même régénéré par l'hypochlorite de sodium[4] . Une réaction secondaire (oxydation des alcools secondaires) peut avoir lieu pendant la réaction d'oxydation si le pH est inférieur à 9. Cette réaction est due à la présence de l'hypobromite de sodium dans le milieu réactionnel et correspond à une réaction de β- élimination. Dans ce type d'oxydation, le véritable oxydant est en fait l'ion oxoammonium (2), qui est obtenu à partir du radical TEMPO (1). Au cours de l'oxydation, l'ion oxoammonium (2) est réduit en hydroxylamine (3) qui est immédiatement transformé en radical (1)[4,5].

III.2.2 Le radical nitroxyde TEMPO

Le radical nitroxyde est un radical très stable, caractérisé par la délocalisation d'un électron célibataire entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène qui lui confère une stabilité relative. Des propriétés oxydantes permettent de caractériser le radical 2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle ou TEMPO. Ces propriétés sont dues à la présence de groupes donneurs en α et α' de l'atome d'azote[6]. Le radical TEMPO (1) peut être oxydé en sel d'oxoammonium (2) ou bien réduit en hydroxylamine (3) (**Figure 5**).

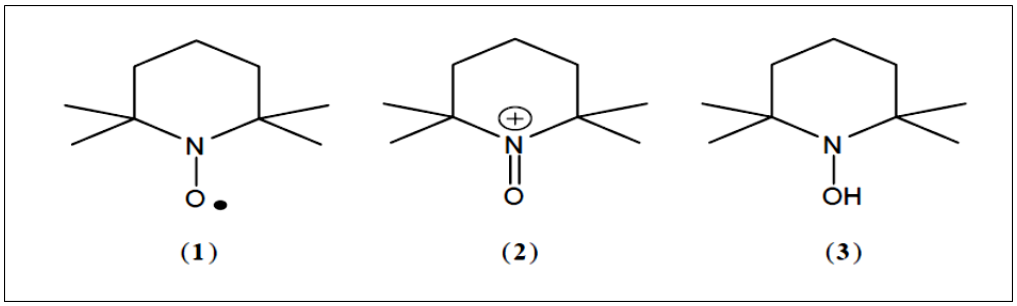


Figure 5: Oxydo-réduction du radical nitroxyde TEMPO

L'ion oxoammonium est capable d'oxyder sélectivement les fonctions hydroxyles primaires en présence des fonctions hydroxyles secondaires. On peut l'utiliser en quantité

stoechiométrique ou en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant qui doit être capable de régénérer l'ion oxoammonium à la fin de l'oxydation.

III.2.3 **Mécanisme**

De Nooy[3] a montré que l'oxydation est sélective pour les groupements hydroxyles primaires. La **Figure 6** montre le mécanisme de cette oxydation. L'oxydant principal est l'ion hypochlorite (ClO^-) qui forme en présence du NaBr un oxydant secondaire, l'ion hypobromite (BrO^-). Ce dernier, interagissant avec le radical TEMPO (1), va générer un radical TEMPO (2) qui sera responsable de l'oxydation des alcools primaires (du carbone C6) en aldéhyde, dans un premier temps, puis en acide carboxylique, dans un second temps. Le maintien du pH à 10 tout au long de la réaction permet de régénérer le radical TEMPO (1) qui est donc utilisé en quantité catalytique.

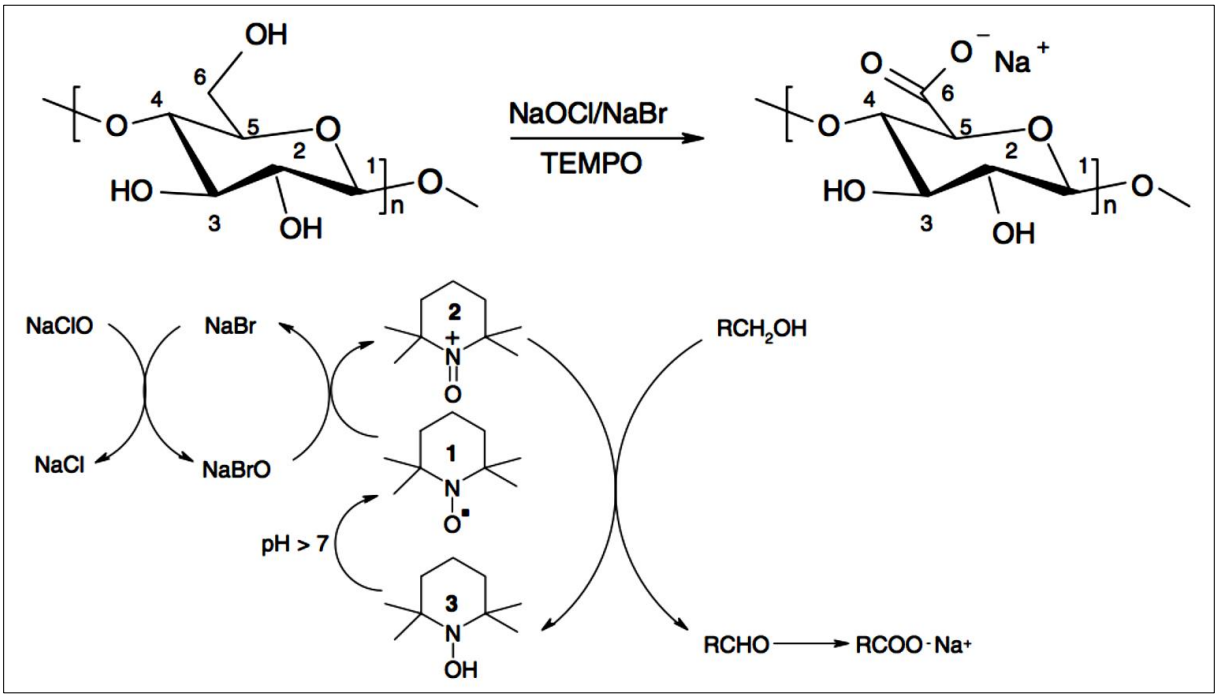


Figure 6 : Mécanisme de l'oxydation TEMPO (d'après Lasseuguette et al. *2008)*[7].

III.2.4 **Dosage de la solution commercial d'hypochlorite de sodium**

Afin de vérifier la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite (NaOCl) utilisée dans les réactions d'oxydation, un dosage est effectué par une solution de thiosulfate de sodium. En milieu acide, l'hypochlorite de sodium oxyde l'iodure de potassium en libérant de l'iode (I_2) que l'on peut doser par une solution de thiosulfate de sodium.

$$NaClO + 2\ KI + H_2SO_4 \rightarrow NaCl + K_2SO_4 + H_2O + I_2$$

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow NaI + Na_2S_4O_6$$

Dans un erlenmeyer, 5 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium diluée (1/10ème) sont introduits. 25 mL d'eau distillée, 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 10 $g.L^{-1}$ et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutés. L'iode formé est dosé.

$$[NaOCl] = 10 \times \frac{(V \times 0,2)}{(2 \times 5)}$$

La concentration de NaOCl est exprimée en $mol.L^{-1}$ ou $mmol.mL^{-1}$ par une solution de thiosulfate de sodium 0,2 M jusqu'au virage incolore. On note V (mL) le volume nécessaire pour réagir avec tous les ions ^{-}OCl**.**

III.3 Prétraitement de la pâte cellulosique par oxydation TEMPO

Le but de cette réaction est d'oxyder les groupements hydroxyles primaires de surface de la pâte de cellulose en groupements acide carboxylique. Une partie de la suspension cellulosique extrait du rachis du palmier dattier (2 g de cellulose soit 12,35mmol d'unités anhydroglucose) est dispersée dans 200 mL d'eau distillée et agitée. À l'aide d'un agitateur mécanique réglé à une vitesse de 650 tr/min, le pH est maintenu à 10 par ajout d'une solution normale de soude. Le bromure de sodium NaBr (0,636g ; 6.18 mmol) et le radical TEMPO (32mg ; 0,2048mmol) sont ajoutés manuellement ensuite après stabilisation de la température du milieu à 4°C. La solution d'hypochlorite de sodium (10%; 43,21mmol) est ajoutée manuellement goutte à goutte à l'aide d'une burette tout en gardant le pH stable à 10 en compensant cette variation par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N).Le début de réaction est considéré lors de la fin d'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium, Le pH est fixé à 10 par l'ajout d'une solution normale de soude au milieu réactionnel.

Après 5 min, 30 min, 60min, et 120min de réaction, 5 ml de méthanol sont ajoutés afin de consommer l'excès d'hypochlorite de sodium qui n'a pas été réagi et le mélange est mis sous

agitation mécanique pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est neutralisé ensuite par une solution de HCl à température ambiante et laissé sous agitation pendant 30 minutes. Une fois la réaction arrêtée, la suspension est centrifugée pendant 30 min à 11200 tr/min. Cette opération est encore répétée 3 fois. Après la dernière centrifugation, les suspensions sont redispersés dans de l'eau et placés sous dialyse dans l'eau déionisée.

III.4 Traitement mécanique par L'homogénéisateur à haute pression PANDA 2K

Les microfibrilles de cellulose qui constituent les parois des cellules végétales sont enchevêtrées. L'homogénéisateur GEA Niro Soavi S.p.A (**Figure 7**), permet de déstructurer les cellules des parois (parenchyme) et d'en extraire les microfibrilles de cellulose grâce à une action mécanique et thermique.

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

La **Figure 7** montre un clapet du type à « bouchon », avec son siège. Le produit brut entre dans la direction axiale du siège, situé au refoulement de la pompe à haute pression. Sa vitesse est de l'ordre de 5 m/s et sa pression serait de 200 bars. Cette pression est le résultat de la combinaison de la pompe et de l'étranglement crée par l'appui du clapet sur son siège. La pompe crée un débit relativement constant et engendre donc une pression variable, suivant l'ouverture de la surface de contact entre siège et clapet.

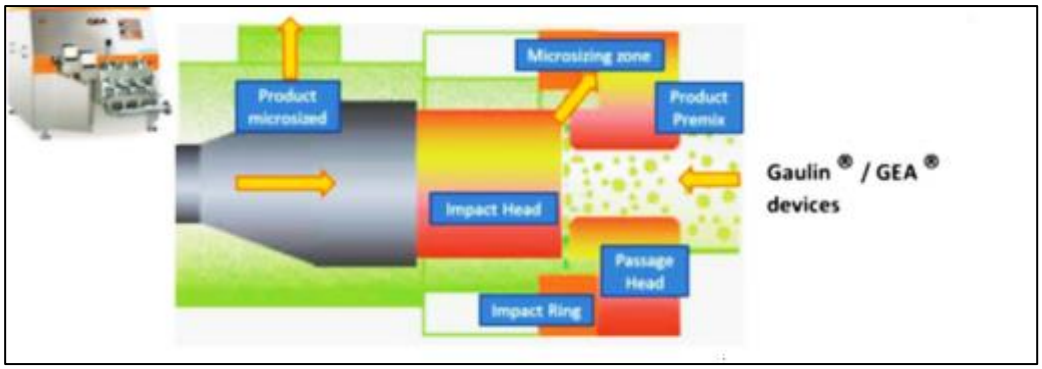


Figure 7 : Schéma de l'homogénéisateur GEA Niro Soavi S.p.A

III.5 Échange de solvant

Avant l'utilisation ces nanofibrilles de cellulose oxydées TEMPO comme charge dans la matrice PVAc, elles sont dispersées dans un solvant organique (Méthanol) par des changements successifs de solvants tel qu'indiqué sur la **Figure 8.**

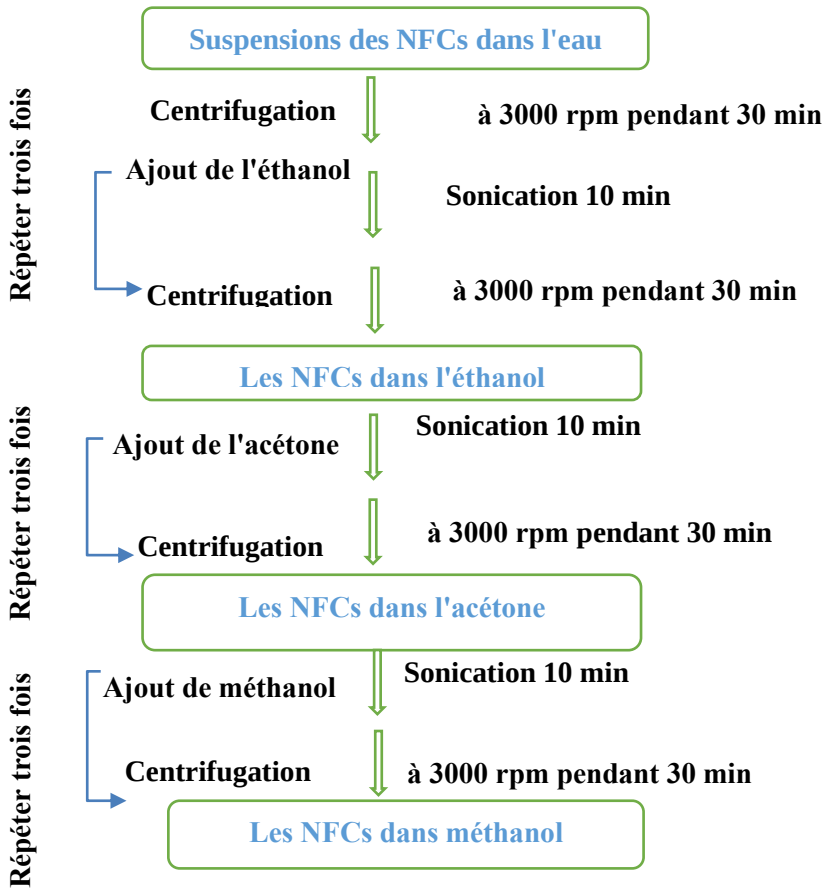
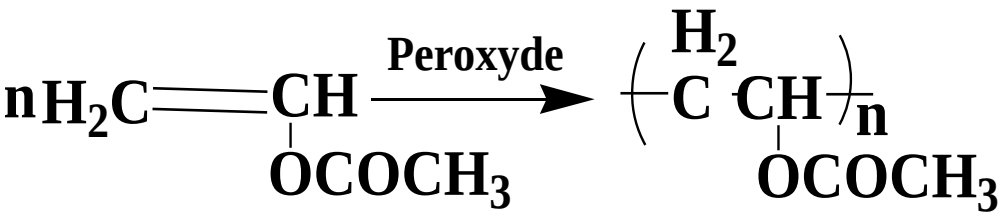


Figure 8 : protocole expérimental suivi lors de l'échange de solvant organique

IV. Préparation du polyacétate de vinyle (PVAc)

Il s'agit d'une polymérisation radicalaire amorcée par le peroxyde de benzoyle. Le polymère est en solution dans son propre monomère, ce qui provoque un épaississement important du milieu lorsque le taux de conversion du monomère augmente.



Le réacteur est plongé dans un bain à 80°C et installé de manière à ce que l'agitateur tourne librement et efficacement (le débit d'azote est mis en place). La solution de peroxyde dans le monomère est préparée dans l'erlenmeyer puis introduite dans l'ampoule isobare. Après quelques minutes, il faut introduire le mélange dans le réacteur et mettre l'agitation et la réfrigération en route. Après une demi-heure de réaction, la solution devient fortement visqueuse. Il faut arrêter l'agitation, soulever le système et extraire le polymère à la spatule, il est ensuite solubilisé dans un minimum de méthanol et précipité dans l'eau distillée.

V. Mise en œuvre des nanocomposites

Les matériaux nanocomposites préparés se présentent sous forme de films de PVAc renforcés par différentes fractions massiques de renfort. Les concentrations maximales de renfort sont de 10 % pour les deux types de NFC (5min et 120min). La première étape du procédé de mise en œuvre consiste à mélanger mécaniquement les nanofibrilles de cellulose et la matrice PVAc dans le méthanol. Le mélange est coulé dans un moule de Téflon afin de permettre un décollage facile des films qui présentent un fort pouvoir d'adhésion. L'étape de la filmification pose plusieurs problèmes. Elle doit être lente afin d'éviter un séchage uniquement en surface. Dans notre protocole, un taux de solide maximal pour le mélange déposé dans le moule d'environ 25 % en masse a été établi. Au-delà, le mélange est trop visqueux et empêche l'échappement des bulles d'air. Pour cela, on dépose sur le moule un couvercle de manière à ne laisser que de petites ouvertures par lesquelles le solvant peut s'évaporer. Après deux semaines de séchage, on obtient des films de 0,2-0,7 mm d'épaisseur (contrôlée par le taux de solide et le volume initial).

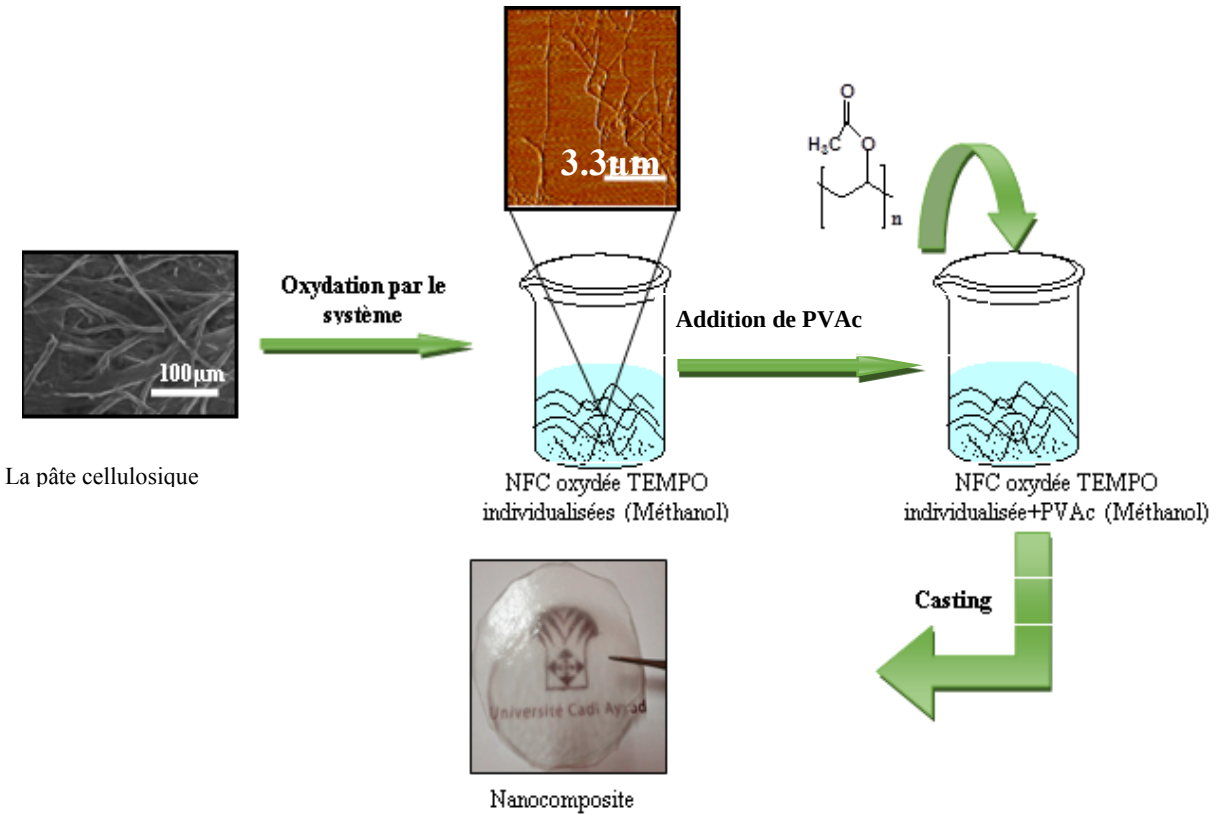


Figure 9 : illustration schématique de la préparation des nanocomposites à base de NFCs oxydées TEMPO extraites du rachis du palmier dattier et de PVAc par la méthode casting

VI. Techniques de caractérisation

VI.1 Caractérisations des dispersions de nanofibres de cellulose

VI.1.1 Dosage des groupements carboxyliques par conductimétrie

La conductimétrie permet de déterminer le degré d'oxydation des échantillons avec une marge d'erreur de 5 %. On utilise un conductimètre de type CDM 210 et une électrode de type CDM 614T. La masse de l'échantillon à doser est séchée à 60°C pendant une nuit et placée dans un bécher dans lequel 15 ml d'acide chlorhydrique 0,01 M sont ajoutés de façon à acidifier le substrat. Le mélange est agité pendant 30 minutes et la titration est réalisée par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01 Mtout en suivant la variation de la conductivité.

La courbe de titrage obtenue (**Figure 10**) présente trois parties et deux points d'équivalence qui correspondent à deux volumes V_0 et V_1. Comme l'échantillon est dispersé dans un excès de HCl, la première partie où nous voyons la conductivité diminuer représente la neutralisation des ions H+ du HCl et leur remplacement par un ion moins conducteur, Na+.

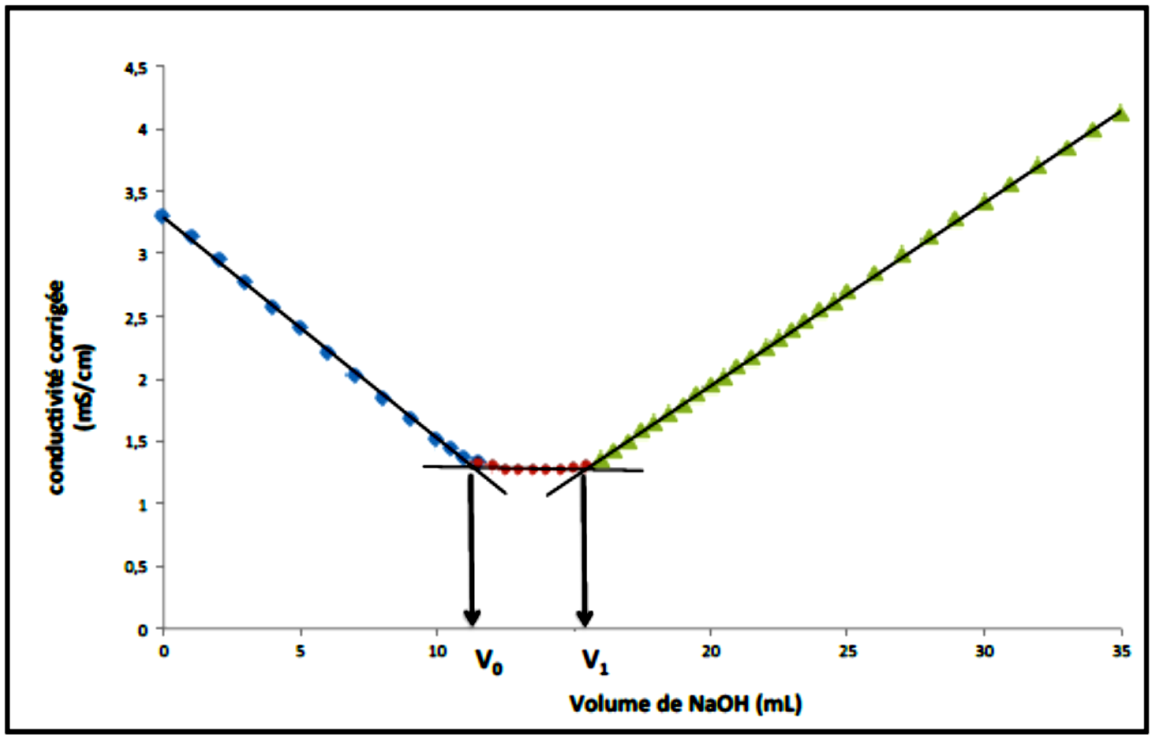


Figure 10 : Courbe de titration conductimétrique typique d'une suspension de NFC oxydés TEMPO

Nous observons ensuite un plateau qui correspond à la neutralisation des groupements acides carboxyliques COOH se trouvant à la surface des NFC. En effet, la neutralisation de ces derniers ne cause aucune variation de la conductivité car ils sont fixés sur les NFC, ce qui réduit radicalement leur mobilité. La troisième partie représente l'excès d'ions Na^+ et HO^- qui fait augmenter la conductivité. La quantité qui nous intéresse est le volume ($V_1 - V_0$) qui correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser les acides carboxyliques. Le degré d'oxydation DO est déterminé à partir de la formule suivante[8,9] :

$$DO = \frac{162 \times (V_1 - V_0)[NaOH]}{m - 36 \times (V_1 - V_0)[NaOH]}$$

- ♣ m : masse en grammes de l'échantillon dosé.

- 162 : masse molaire (g/mol) d'une unité d'anhydroglucose dans une chaîne cellulosique.
- 36 : masse molaire (g/mol) d'une unité d'anhydrogucose oxydée sous forme de sel de sodium (198 g/mol) moins la masse d'une unité d'anhydroglucose dans une chaîne cellulosique.
- [NaOH] : concentration de la solution de soude

Cette méthode est très fiable et possède plusieurs avantages. C'est une méthode très rapide, non destructive et qui donne des résultats reproductibles. Son seul inconvénient est qu'elle nécessite un minimum de produit (30 – 50 mg).

La quantité de groupements aldéhydes a été déterminée par un titrage conductimétrique précédé d'une oxydation au chlorite de sodium ($NaClO_2$)[10]. Pour ce faire, un échantillon de 6 g sec de pâte a été mis en suspension à une consistance de 2 % dans une solution contenant 5,43 g de NaCIO2 et 60 mL d'acide acétique 5 M. Puis, la suspension a été ajustée à un pH de 4-5 et a été agitée pendant 48 heures à température ambiante avec un agitateur mécanique. À la fin de la réaction, la pâte a été filtrée sur Büchner et lavée quatre fois avec de l'eau distillée. Les groupements aldéhydes transformés en carboxyles ont été déterminés par la suite par titrage conductimétrique. La différence entre la quantité de carboxyles avant et après l'oxydation avec le $NaClO_2$ correspond au nombre de groupements aldéhydes.

VI.1.2 **Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées**

D'une manière générale, l'oxydation pourrait conduire à deux fractions, une fraction soluble dans l'eau qui correspond à des macromolécules d'acide polyglucuronique ou polysaccharides riches en acide glucoronique, dont les unités glucopyranoses sont toutes ou partiellement oxydées et une fraction insoluble contenant des fibres partiellement oxydées dont le degré d'oxydation varie en fonction du temps d'oxydation. Comme nous avons réalisé plusieurs réactions d'oxydation avec différentes temps de réaction, il est important de calculer le rendement de fibrillation de la réaction en fonction de temps d'oxydation.

Les suspensions (de 0.2% en matière sèche) de cellulose oxydée et homogénéiser ont été centrifugées à 5000 rpm pendant 30 min pour séparer les nanofibrilles (le surnageant) des fibres non fibrillés (le sédiment). Les fractions séparées ont été séchées à 90 ° C dans une étuve à vide et la pesée (c'est à dire en matières solides après séchage). Les rendements ont été calculés selon l'équation suivante.

$$\boldsymbol{Taux\ désagrégation}\ (\%) = \mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{la\ masse\ de\ sedement\ sec}}{\boldsymbol{la\ masse\ initiale\ de\ l'echantion} * \%\boldsymbol{Ms}} * \mathbf{100}$$

%Ms : le pourcentage de la matière sèche dans l'échantillon analysé, soit 0.2%

VI.1.3 Spectroscopie Infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge donne des informations sur les liaisons chimiques présentes dans nos échantillons après chaque étape de modification. Le spectromètre utilisé est le Spectrum de Perkin Elmer 100. Les mesures sont réalisées en transmission entre 400 et 4000 cm^{-1}sur des films des NFC composées de 0.2% p/p de matière sèche à étudier. Les bandes caractéristiques de la cellulose et des NFC modifiés chimiquement après les différentes réactions sont décrites dans le chapitre III.

VI.1.4 Diffraction des rayons X : indice de cristallinité

Cette technique d'analyse est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X (si ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification structurale des phases formées.

Les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées par le service d'analyse de CMTC Grenoble sur un diffractomètre A XPERT-MPD avec une tension 40 kV et une intensité de 30 mA.

L'indice de cristallinité est obtenu en effectuant le rapport de l'aire cristallisée sur l'aire *totale :*

$$\boldsymbol{Icristallinit}é(\%) = \frac{\mathbf{Aire\ totale - Aire\ partie\ amorphe}}{\mathbf{Aire\ totale}} * \mathbf{100}$$

VI.1.5 Analyse morphologiques et structurales

VI.1.5.1 *Microscopie à force atomique (AFM)*

Les images AFM (DI, Veeco, Instrumentation Group) ont été enregistrées en mode contact (Tapping Mode) avec un microscope Nanoscope IIIa digital instruments, en atmosphère ambiante et à la température ambiante. La sonde avec une constante de ressort de 12-103 N/m et des fréquences de résonance dans la gamme de 200 - 400 kHz a été employée.

Pour des observations d'AFM, la suspension aqueuse de NFC a été diluée à 10^{-5} % (p/p) 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.

VI.1.5.2 ***Microscopie électronique à effet de champ (FES-EC)***

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 11**) 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. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope ESEM Quanta 200 (FEI) équipé avec une platine Peltier motorisée (-5 °C à + 55 °C). Une tension d'accélération de 12.5 kV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande.

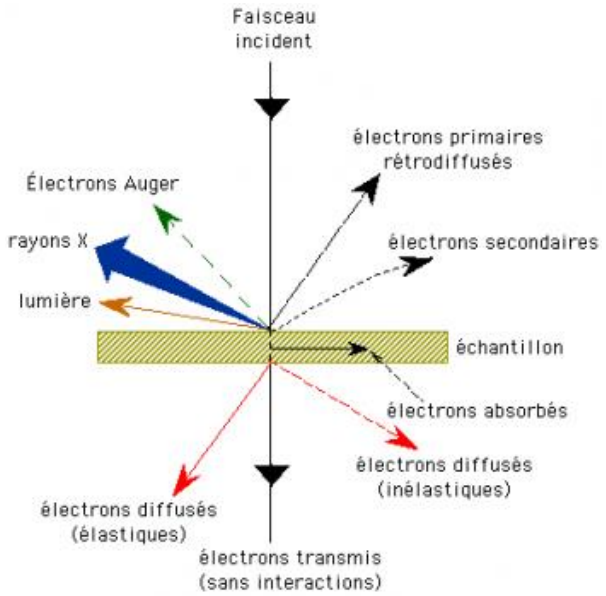


Figure 11 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

VI.1.6 **Spectrophotométrie d'absorption UV-visible**

L'absorbance mesure la capacité d'un matériau ou d'un liquide à absorber la lumière qui le traverse. Pour connaître plus précisément les caractéristiques de la lumière absorbée (longueur d'onde en particulier), un spectrophotomètre utilisant une source monochromatique (tous les photons émis ont la même longueur d'onde) est utilisé. Son fonctionnement est présenté sur la **Figure 12**. L'appareil permet de tracer un spectre d'absorption en faisant varier la longueur d'onde et en mesurant l'absorbance associée.

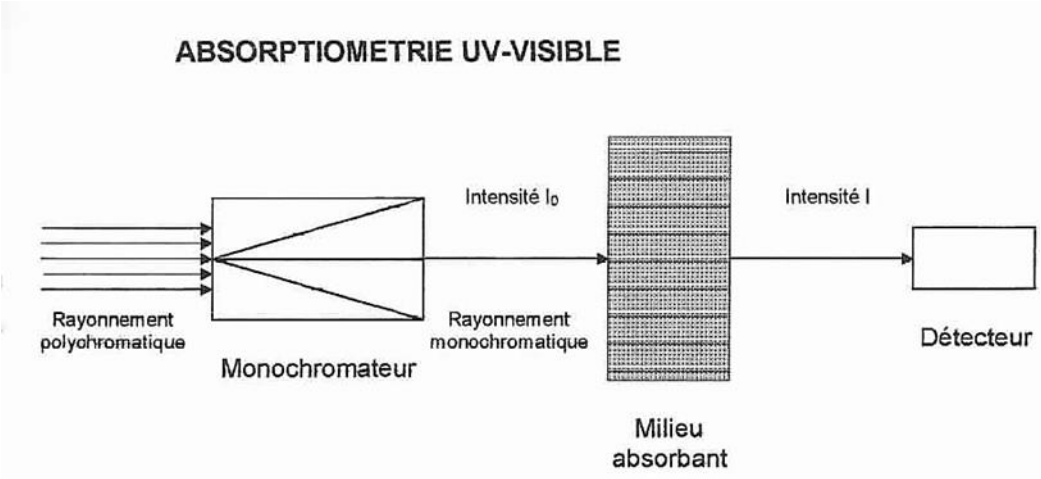


Figure 12 : Représentation schématique du fonctionnement un spectrophotomètre

Différentes relations peuvent être obtenues à partir du spectre. Parmi les plus connues, on peut citer la loi de Beer-Lambert. Cette loi permet sous certaines conditions, de relier la concentration en matière C ($mol.l^{-1}$) dans une solution et l'absorbance par l'intermédiaire de la longueur du chemin optique l (m) et du coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.m^{-1}$).

VI.1.7 **Détermination de la viscosité intrinsèque**

La viscosité intrinsèque permet de déterminer la masse molaire moyenne selon la loi de Mark-Houwink. L'équation qui définit la relation entre ces deux paramètres est la suivante :

$$[\eta] = kM^{a}$$

Où M, est la masse molaire de la chaine du polymère ; a et k sont les constantes de Mark–Houwink et dépendent du couple solvant-polymère. Il existe des valeurs spécifiques de ces constantes pour chacune des combinaisons, solvant - polymère.

Dans notre étude, la viscosité intrinsèque est obtenue par la méthode capillaire où la cellulose est dissoute dans une solution 1M de cuprièthylénediamine. Le degré de polymérisation est alors calculé à partir de la viscosité intrinsèque par l'équation suivante :

$$[\eta] = 0.891DP^{0.936}$$

VI.1.8 **Zétamétrie : potentiel zêta**

Une particule chargée en solution s'entoure d'un nuage ionique, de telle façon qu'il existe une double couche électrique autour de chaque particule. La première couche est appelée couche de Stern. Elle correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions fortement liés à cette dernière. La seconde, externe, est plus diffuse et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires. Le plan externe de glissement (plan de cisaillement) de la particule est situé à la surface extérieure de cette seconde couche. Lorsque la particule se déplace dans le milieu, on considère que la structure de ces couches reste stable. C'est au niveau du plan de glissement (plan de cisaillement) que le potentiel zêta est mesuré (**Figure 13**).

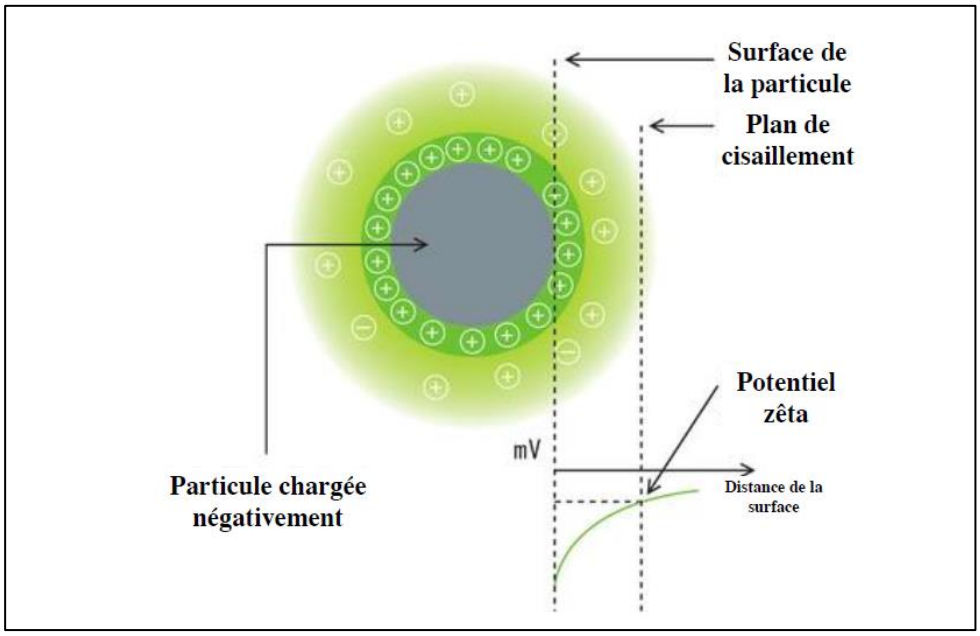


Figure 13 : Représentation schématique des couches électriques entourant une particule chargée et définition du potentiel zêta.

Lorsque la solution est soumise à un champ électrique, il en résulte un phénomène de micro-électrophorèse. Les particules chargées vont se déplacer vers l'électrode de signe opposé. A l'équilibre, l'intensité des forces de frottement est égale à l'intensité de la force d'attraction électrostatique. Les particules vont donc se déplacer à vitesse constante. Cette vitesse dépend du champ électrique appliqué, de la constante diélectrique du milieu et du potentiel zêta qui est le potentiel mesuré au niveau du plan de cisaillement. La détermination de la vitesse de migration permet d'accéder au potentiel zêta de la particule et à la mobilité électrophorétique dans le milieu étudié. Cette dernière est définie par :

$$\mu = V / E$$

Avec V la vitesse en µm/s, E le champ électrique en V/cm et µ la mobilité électrophorétique en µm.s-1.V-1. La conversion des mobilités en potentiel zêta s'effectue à l'aide de la loi de Henry :

$$\mu = \varepsilon\zeta\left[1 + f(\kappa a)\right] / 6\pi\eta$$

Avec ε la constante diélectrique, ζ le potentiel zêta, η la viscosité, a le rayon de la particule, la κ l'inverse de la longueur de Debye-Huckel et f(κa) la fonction de Henry.

Nous avons utilisé les mesures de potentiel zêta pour caractériser les charges de surface des NFCs en fonction des étapes de modification. Les mesures ont été réalisées dans l'eau avec des suspensions diluées à 0,1% (p/p). La valeur moyenne a été obtenue après une série de 3 mesures. Ces dernières ont été réalisées sur l'appareil Zetasizer Nano Series de MALVERN.

VI.1.9 **Les propriétés rhéologiques**

VI.1.9.1 ***Introduction***

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir[11] . L'objet de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu[12]. Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les polymères, les suspensions colloïdales, les émulsions et les tensioactifs. Il est nécessaire de connaître le comportement de ces matières pour leur mise en œuvre.

VI.1.9.2 ***Rhéologie des solutions et suspensions***

VI.1.9.2.1 **Écoulement de cisaillement permanent**

Dans un écoulement de cisaillement simple, le fluide est placé entre deux plans parallèles distants de "e", dont l'un est en translation par rapport à l'autre (**Figure 14**).

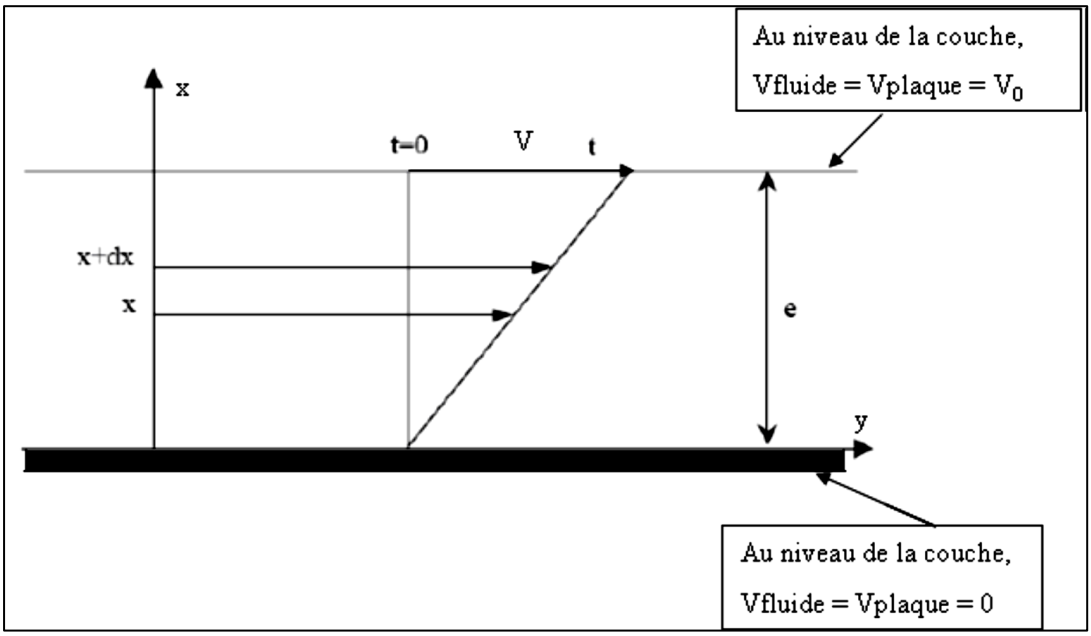


Figure 14 : Schéma de l'écoulement de cisaillement simple

Pour schématiser l'écoulement, on pose les hypothèses suivantes :

- ♣ L'écoulement est laminaire ; les couches de fluide glissent les unes sur les autres.
- ♣ Le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes, d'une très faible épaisseur.

Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant t = 0 à une distance x du plan fixe. A un instant t, cet élément de volume aura parcouru la distance u(x,t). On définit V la vitesse (m/s)

$$V = \frac{\partial u}{\partial t}$$

La vitesse de cisaillement ý (s^{-1}) est définie par la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V}{\partial x}$$

Elle dépend de la vitesse de déplacement du plan mobile et de l'épaisseur "e " cisaillée. Si e est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées, même avec V faible. D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse V : c'est l'hypothèse de non-glissement à la paroi :

VI.1.9.2.2 **Comportement Newtonien**

Le comportement rhéologique des solutions et suspensions dépend largement de leur concentration et de la nature de la matière qui les constitue. Il peut varier d'un comportement Newtonien à un comportement plus complexe. Une solution ou une suspension est dite diluée si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'on puisse négliger les interactions entre elles. Ces particules suivent un mouvement indépendant décrit expérimentalement par Perrin[13] et théoriquement par Einstein[14].

Viscosité de cisaillement

La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. C'est une propriété intrinsèque du matériau[15]. Le fluide est placé entre deux plans parallèles d'aire S. Une force $\vec{F}$ est exercée sur le plan supérieur.

$$\tau = \frac{F}{S}$$

La contrainte tangentielle de cisaillement est: Le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$est donné par $\dot{\gamma} = \frac{V}{e}$

τ et $\dot{\gamma}$sont reliés par $\tau = \eta\dot{\gamma}$ où η (Pa.s) est la viscosité de cisaillement (loi de Newton). Un fluide est dit Newtonien si sa viscosité dynamique «η » est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée de cisaillement.

Quand le fluide est non-Newtonien, la viscosité n'est plus indépendante du taux de cisaillement. Il existe un grand nombre de fluides très couramment utilisés qui ont un comportement sous écoulement plus complexe. Par exemple dans le cas des suspensions d'argile, lorsque la concentration en particules augmente, l'interaction particule – particule augmente. Les particules s'organisent en agrégats, susceptibles de se déformer ou de s'orienter sous l'effet des forces hydrodynamiques. La rhéologie permet de caractériser ces fluides et d'en déduire des hypothèses de structuration.

VI.1.9.2.3 **Comportement non Newtonien**

a. Comportements rhéofluidifiant et rhéoépaississant

Très souvent, dans les solutions de polymère ou les suspensions, la viscosité diminue quand le cisaillement auquel est soumis le fluide croît. Ce comportement est dit rhéofluidifiant. Ce phénomène peut être dû, dans le cas des suspensions à l'orientation des entités en suspension dans le sens de l'écoulement ou à leur réorganisation sous l'effet du cisaillement. Dans le cas des solutions, cela peut être dû à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction de structures moléculaires[16].Le rhéoépaississement est le comportement opposé à la rhéofluidification et correspond à une augmentation de la viscosité lorsque la contrainte de cisaillement augmente.

Dans la plupart des cas connus, le comportement rhéoépaississant n'est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement. Le fluide possède également un comportement rhéofluidifiant à des taux de cisaillement plus faibles.

Seuil d'écoulement

La contrainte appliquée doit dépasser une valeur critiqueτO, appelée contrainte seuil pour que l'écoulement commence à se produire. De nombreux auteurs ont précisé cette notion de contrainte seuil[17,18].

b. Modèles rhéologiques

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ou $\gamma\ (\dot{\tau})$permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

Il est important de supposer que tout comportement rhéologique n'est stationnaire qu'à l'échelle macroscopique puisqu'il résulte d'un équilibre dynamique entre au moins deux processus antagonistes. L'un est responsable de la formation des structures, l'autre de leur rupture. Il en est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires[19].

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

<u>Modèles sans contrainte seuil</u>

<u>Oswald-de-Waele (1925)</u> : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

Où k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification. Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque n<1. (rhéofluidification) η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire quand, n>1 (rhéoépaississement), η croît avec$\dot{\gamma}$. Pour n=1, on retrouve le fluide Newtonien.

<u>Modèle de Cross (1965)</u>[20] : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda, tient compte des limites du comportement rhéologique[16,21]. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par « ηo» (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelé viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞» (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n}$$

Où λ et n sont des constantes ; λ est un temps caractéristique de relaxation. η_0 et η_∞ sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

<u>Modèles avec contrainte seuil</u>

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τo). Au delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

<u>Modèle de Herschel-Bulkley (1926):</u> il est décrit par la loi **:**

$$\tau = \tau_O + k\dot{\gamma}^n$$

Où k est la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Si n<1 le fluide est rhéofluidifiant et si n>1 le fluide est rhéoépaississant

<u>Modèle de Bingham (1922):</u> La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le « modèle de Bingham »

$$\tau = \tau_O + \eta_{pl}\dot{\gamma}$$

Où η_{pl}est la viscosité plastique.

La **Figure 15**, représente les rhéogrammes (courbesτ en fonction$\dot{\gamma}$) pour les différents comportements usuels décrits ci-dessus.

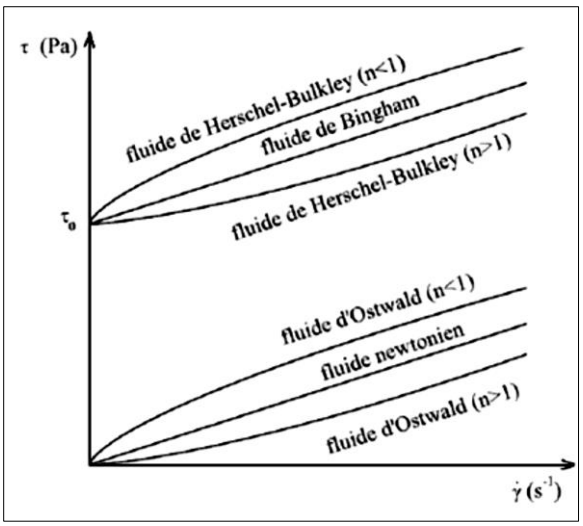


Figure 15 : Lois de comportement rhéologique usuelles[22]

VI.1.9.3 ***Viscoélasticité***

Le caractère viscoélastique est un comportement non-Newtonien très important et très fréquent dans les solutions de polymères. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect élastique.

Dans le premier cas, le temps caractéristique de la sollicitation est inférieur à un temps caractéristique du matériau ; les composants élémentaires n'ont pas le temps de se déformer de manière importante et on observe une réponse élastique. Lorsque le temps de sollicitation est plus grand que le temps caractéristique du matériau, la réponse est de type visqueux

Dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation ω. On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoidale de pulsation ω dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t+\delta)}$$

δ Étant l'angle de perte.

Le module de cisaillement complexe G* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG''$$

On a :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

G' représente la partie réelle de G*. C'est le module de conservation et il caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique.

G'', est la partie imaginaire de G*, c'est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.

La viscosité complexe η* est définie par :

$$\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma}$$

Et

$$\eta^* = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t+\delta)}}{\gamma_0 i\omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{i\omega\gamma_0} = \frac{1}{i\omega} G^*$$

η* s'écrit alors :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \Rightarrow \begin{pmatrix} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{pmatrix}$$

VI.1.9.4 ***Concentration critique***

Les interactions entre les chaînes, définissent les notions d'enchevêtrement et de régime de dilution. Dans le cas d'un polymère en solution, lorsqu'on augmente sa concentration dans le solvant, les interactions de volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Ces chaînes se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c*. Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilué, et dilué[23]. Dans le régime semi-dilué, les

chaînes peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour former un réseau transitoire. Le régime semi-dilué peut se diviser en deux sous régimes : "non enchevêtré" et "enchevêtré"[24].

Lorsque la concentration en polymère c est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométrique (c < c*), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (**Figure 14**). Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entres eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides[25].

Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique (c > c*) (**Figure 16**). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes

Figure 16 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c*), séparant les domaines diluées (c < c*) et semi-dilués (c > c*)[25].

Pour un système polymère – solvant donné, la concentration critique c* caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique η_{sp}, à faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère[26,27]:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1$$

Où η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_{sol} est la viscosité du solvant (eau) et η_r est la viscosité relative (sans dimension). Un paramètre, indépendamment de la qualité du solvant, a été proposé pour décrire le changement de régime hydrodynamique. Il s'agit du produit c[η], sans dimension, appelé "paramètre de recouvrement"[26] où [η] est la viscosité intrinsèque définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type : c*[η] = constante.

On définit une deuxième concentration critique, c**, de transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué. D'une manière générale, c** [η] est voisin de 10, soit c**/ c* ≈ 10[28] .

Pour des solutions aqueuses de xanthane, Rodd et al[27] ont montré l'existence de ces deux concentrations critiques (c* et c**). Cela a été déjà mis en évidence auparavant par Southwick et al[24], en utilisant une technique de diffusion de la lumière.

D'après Bouldin et al[29], on peut présenter les différents états de solutions de polymère, en fonction de la masse molaire et de la concentration, les auteurs ont réparti les solutions polymères en cinq états possibles[26] (**Figure 17**) :

- ♣ solution diluée,
- ♣ solution semi-diluée non enchevêtrée,
- ♣ solution semi diluée enchevêtrée,
- ♣ solution concentrée,

- ♣ solution concentrée formant un réseau 3D

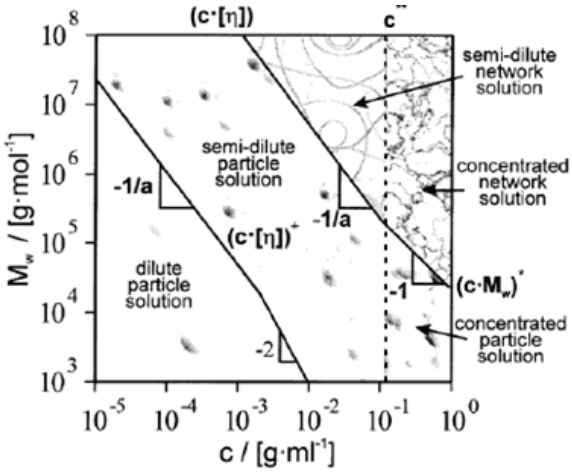


Figure 17: Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et de la concentration[29].

VI.1.9.5 ***Rhéométrie, dispositifs expérimentaux***

VI.1.9.5.1 **Introduction**

Les rhéomètres rotatifs sont classés en deux familles :

- ♣ rhéomètres à déformation imposée
- ♣ rhéomètres à contrainte imposée

Ils peuvent être équipés de plusieurs géométries d'écoulement : cône-plan, plan-plan, cylindres coaxiaux

Dans la présente étude, nous avons travaillé avec un rhéomètre rotatif, à contrainte imposée, équipés d'une géométrie plan-plan (**Figure 18**).Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux en rotation relative. En général, le disque supérieur est mobile alors que le disque inférieur est fixe. Le principal avantage de cette géométrie est que la mise en place requiert une faible quantité de fluide à mesurer et un nettoyage aisé.

De plus, on peut régler l'entrefer (espace entre les deux disques) de cette géométrie à l'épaisseur souhaitée. Cela permet donc de tester des matériaux contenant des particules de tailles diverses.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le rhéomètre que nous avons utilisé pour la caractérisation rhéologique de nos suspensions.

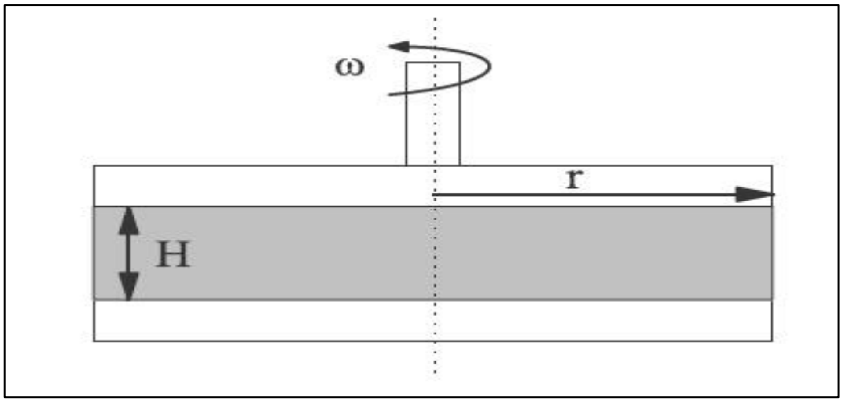


Figure 18 : Géométrie plan-plan

VI.1.9.5.2 **Rhéomètre ARES G2 (TA Instrument- France)**

C'est un rhéomètre rotatif, à contrainte imposée. La géométrie choisie dans le présent travail est le plan– plan (d=50 mm). Il est équipé d'un dispositif à effet Peltier qui permet le contrôle de la température.

VI.1.9.5.3 **Homogénéité de l'écoulement**

Les mesures rhéologiques dépendent de la connaissance du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ du fluide. Dans le cas des géométries plan – plan (**Figure 19.a**), la vitesse est nulle à proximité de l'axe central et maximale à la périphérie. Le cisaillement n'est donc pas homogène dans tout l'entrefer. Dans le cas des fluides à seuil, aux faibles vitesses de rotation, une partie de l'échantillon peut ne pas être cisaillée au début. Une zone de faible cisaillement peut se développer au voisinage de l'axe de rotation et du plan fixe (**Figure 19.b**). Par conséquent, le rhéogramme obtenu devra être étudié avec soin afin de définir la gamme de vitesse pour laquelle la totalité du fluide est cisaillée[30].

Quelle que soit la géométrie utilisée, des instabilités de mesures apparaissent lors des essais rhéologiques. Ceci se manifeste par un changement de pente du rhéogramme qui pourrait faire penser à une augmentation de la viscosité.

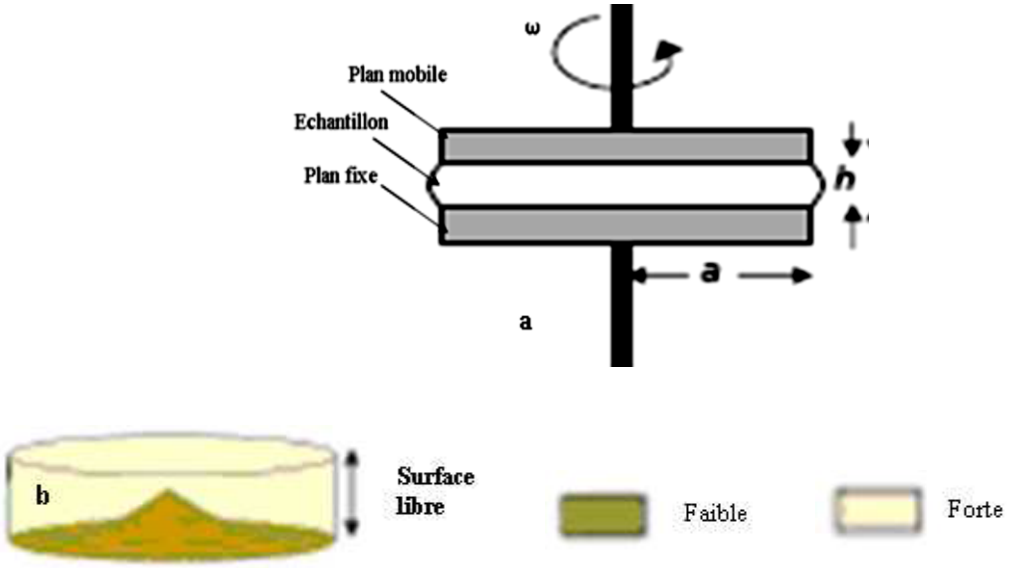


Figure 19: (a) Géométrie plans parallèles; (b) vitesse de cisaillement inhomogène[30]

VI.1.9.5.4 **Évaporation**

On rencontre le problème de l'évaporation essentiellement dans le cas des solutions ou dispersions basées sur l'eau et les solvants volatils.

Lorsque l'échantillon est en contact direct avec l'atmosphère, il est affecté par l'évaporation en fonction de la température environnante, de la pression et de l'hygrométrie de l'air ambiant. Plus l'entrefer est large, plus la surface libre est grande.

Ce problème peut conduire à une diminution du volume de l'échantillon, surtout lorsque les essais sont longs et la substance reste longtemps exposée à l'air. Puisque l'évaporation affecte l'eau qui est le solvant que nous utilisons, la concentration pourrait augmenter, et ceci entrainera l'augmentation de la viscosité de l'échantillon[27]. Pour cela, les essais ont été effectués en milieu saturé en vapeur d'eau.

La géométrie dont nous disposons est équipée de piège à solvant (**Figure 20**). De plus, un couvercle anti-évaporation saturé en solvant est placé autour de la géométrie. L'effet de l'évaporation peut ainsi être réduit (**Figure 20**).

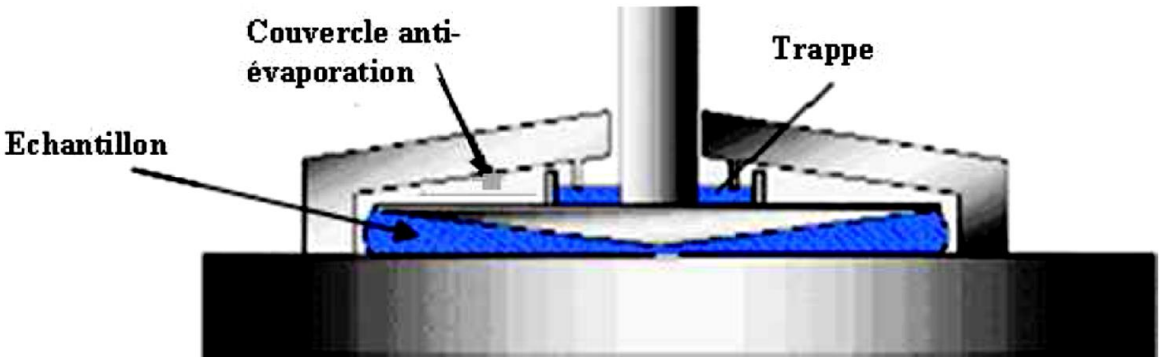


Figure 20 : Technique de diminution d'évaporation

VI.1.9.5.5 **Hétérogénéité du fluide**

Plusieurs types d'hétérogénéités peuvent se produire. Pour les suspensions peu concentrées, la sédimentation des particules peut conduire à la formation d'une couche de densité plus faible dans laquelle se concentre le cisaillement. Il se crée alors une bande de cisaillement différencié. Lors de la mise en place des suspensions pâteuses, une attention particulière doit être portée afin de ne pas piéger des bulles d'air dans l'entrefer[24]. Afin d'augmenter l'homogénéité du fluide, un pré-cisaillement a été appliqué, avant chaque essai rhéologique.

VI.1.9.5.6 **Glissement**

Les surfaces des géométries de mesure sont en général lisses. Le contact de ces surfaces avec le matériau peut provoquer un glissement aux parois plus ou moins important. Ce phénomène se produit en fonction de la viscosité du matériau et de la vitesse de rotation de la partie mobile. Il résulte du cisaillement une fine couche du fluide près des parois.

Ce problème peut provoquer des erreurs dans les mesures et les interprétations des résultats, en particulier pour l'étude des fluides à seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée[16,31]. Dans le cas des suspensions, le glissement peut être favorisé par la migration des particules et la décroissance de la concentration près de la paroi lisse. Ce phénomène est dénommé « effet sigma » et a été abordé par plusieurs auteurs[29,32,33]. Pour remédier au problème du glissement, on peut coller sur les surfaces du plan un papier de verre rugueux. On peut aussi utiliser des corps de mesure striés. Le glissement peut être corrigé également par des modèles[34,35]

Le phénomène de glissement se produit souvent lors de l'étude rhéologique des fluides et ce, avec toutes les géométries de mesures. Il se produit surtout lors de l'étude des suspensions gélifiées à forte cohésion, l'échantillon restant pris en masse dans l'entrefer, une mince bande de cisaillement apparaît alors à proximité de l'outil[28].

VI.2 Caractérisation des films de nanocomposites

VI.2.1 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, …) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, …).

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode de caractérisation des matériaux. Elle mesure les différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Lors de nos essais, la référence utilisée est une capsule en aluminium vide. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte : l'azote. La DSC utilise la méthode des flux de chaleur. Les basses températures sont atteintes grâce à un groupe froid. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four. Une sonde à résistance de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température.

Des échantillons d'environ 9mg sont prélevés dans les plaques. Ils sont encapsulés de façon étanche dans des cellules en aluminium après la phase de stabilisation décrite précédemment. Deux cycles de température sont nécessaires. Le premier passage permet d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. Lors du premier passage, les mesures sont réalisées avec une rampe de chauffe de 10°C/min. Pour le deuxième passage, une rampe de 25°C à 80°C est programmée. La méthode des tangentes permet de déterminer la température de transition vitreuse.

VI.2.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Elle est utilisée pour étudier la stabilité thermique des matériaux. Les analyses thermogravimétriques sont réalisées chez Laboratoire Ingénierie des Matériaux de Bretagne (France) sur une ATG commercialisée par Mettler Toledo 1 STARe SW.

L'appareil utilisé est composé d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur pour

piloter l'ensemble et enregistrer. La microbalance est sous atmosphère inerte pour empêcher tous les gaz réactifs utilisés de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée. Il est possible d'utiliser deux gaz différents : de l'oxygène et de l'azote. L'appareil dispose d'un circuit de refroidissement à circulation d'eau afin de limiter les parties chaudes.L'échantillon est placé dans une nacelle de fil de platine tressé accrochée à la suspente.

La perte de poids de l'échantillon durant l'essai est calculée de la façon suivante :

$$\frac{mt - mi}{mi} * 100$$

Avec m_t la masse à une température donnée durant l'essai et mi la masse initiale avant le test TGA.

Des échantillons de 10 à 30 mg sont prélevés dans les plaques. Les mesures sont réalisées entre 30°C et 900°C avec une rampe de chauffe de 10°C/min. L'utilisation de l'azote plutôt que de l'oxygène permet d'éviter l'oxydation du matériau au cours de la mesure.

VI.2.3 **Analyse mécanique dynamique**

L'analyse dynamique mécanique (DMA) permet de déterminer les propriétés mécaniques d'un polymère : le module élastique et le module de pertes, ainsi que la tangente du déphasage contrainte-déformation, tanδ. La température de transition vitreuse du matériau est aussi obtenue à partir de la température de relaxation alpha mesurée au cours des essais. C'est un outil sensible pour la détection des différentes relaxations moléculaires et qui donne des informations sur la structure du composite (degré de réticulation, coupure de chaînes résultant du vieillissement, « décollement » renforts/matrice).

Ces essais sont réalisés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) PYRIS TM Diamond DMA (Tunisie) commercialisé par Perkin-Elmer, Waltham, MA. Les conditions de mesures sont :

Pourcentage de déformation appliquée : 0.01%

Vitesse de chauffage : 2C°/min

Gamme de température : de -24 à 100°C

Courant de balayage : Air et Azote

Fréquence : 1Hz

VI.2.4 **Essai de traction à grande déformation**

Les essais de traction à rupture permettent d'observer l'évolution des propriétés mécaniques des nanocomposites de PVAc.

.L'appareil de traction INSTRON-modèle 1122 est utilisé lors de ces essais. Il dispose d'un capteur de force de 5kN.Les essais sont réalisés à la température et humidité ambiante sur les éprouvettes. Les éprouvettes ne sont donc pas stabilisées en température et humidité. Cependant, des essais réalisés sur les échantillons non chargés à une heure d'intervalle ont montré une très faible dispersion. Il est donc considéré que la stabilisation influence peu les mesures de traction. Ils sont effectués sur les échantillons en PVAc pure et PVAc chargée NFC Une vitesse de 2 mm/min est appliquée à la traverse

VI.2.5 **Microscope électronique à balayage environnemental**

Les images MEB ont été principalement obtenues avec l'appareil ESEM Quanta 200 (FEI). C'est un microscope électronique environnemental. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). Selon les échantillons, il a parfois fallu les métalliser pour une meilleure netteté des images.

Des mesures en « électrons rétrodiffusés » ont aussi été effectuées (détecteur BSE). Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

VI.2.6 **Rétention de l'eau dans les nanocomposites**

Un des principaux objectifs de l'étude de la sorption de l'eau dans les polymères est de comprendre les mécanismes d'interaction du système polymère-eau afin de prédire l'hydrophilie de ce système en fonction de sa structure chimique. Pour cela, différentes approches ont été abordées dans la littérature.

Le processus d'absorption d'eau dans les matériaux polymère est décrit par la **Figure 21**. Une première partie de la courbe de $t=0$ à $t=t_1$ est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le polymère jusqu'à atteindre la stabilisation à $t\infty$ ou le pseudo stabilisation. La prise de masse

peut alors soit se stabiliser comme le montre la **Figure 21**, soit augmenter après un temps de latence, soit continuer à augmenter progressivement en fonction du matériau étudié.

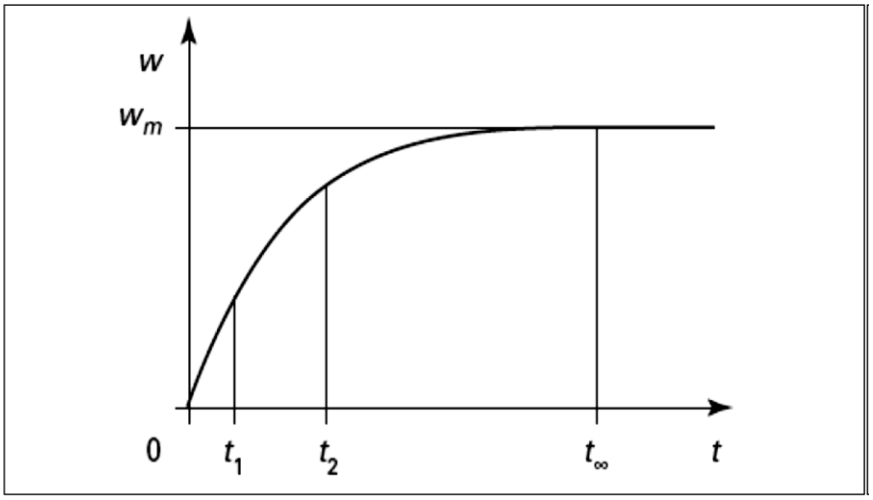


Figure 21:Cinétique de diffusion de l'eau dans un matériau polymère[36]

La cinétiques de prise en eau a été mesurées pour des échantillons de dimensions 10 x 10mm². Les films doivent être suffisamment minces pour pouvoir supposer que la diffusion des solvants est unidirectionnelle. Les échantillons sont d'abord séchés, pesés puis immergés dans le solvant. Ils sont ensuite retirés du solvant à intervalles réguliers et pesés. Les prises en eau (notée WU) sont calculée d'après l'équation suivante[37] :

$$WU(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où m_0 est la masse initiale de l'échantillon avant immersion et m_t la masse de l'échantillon après un temps t d'immersion. La masse de solvant absorbée à l'instant t peut être exprimée par la relation suivante:

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right]$$

Où m_∞ est la masse de l'échantillon à l'équilibre, *L* l'épaisseur du film et *D* le coefficient de diffusion du solvant. A des temps courts, l'équation 2 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty} = \frac{2}{L}\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2}$$

Pour $\frac{mt-m0}{m\infty} \leq 0.5$, l'erreur faite en utilisant l'équation 3 au lieu de l'équation (2) est d'environ 0,1%. Le coefficient de diffusion du solvant peut donc être déterminé à partir de la pente de la droite$\left(\frac{mt-m0}{m\infty}\right)^2$en fonction de $(4t/(\pi L^2))$, pour $\frac{mt-m0}{m\infty} \leq 0.5$.

VII. Références

(1) http://www.relaissciences.org/odj/doc/palmier_dattier.pdf site consulté en 2015.

(2) Kaddami, H.; Dufresne, A.; Khelifi, B.; Bendahou, A.; Taourirte, M.; Raihane, M.; Issartel, N.; Sautereau, H.; Gérard, J.-F.; Sami, N. Short Palm Tree Fibers – Thermoset Matrices Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, 1413–1422.

(3) De Nooy, a. E. J.; Besemer, a. C.; Van Bekkum, H. Highly Selective Nitroxyl Radical-Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Water-Soluble Glucans. *Carbohydr. Res.* **1995**, *269*, 89–98.

(4) DONG.XM; REVOL.JF; GRAY.DG. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. *Cellulose* **1998**, *5*, 19–32.

(5) Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 57–65.

(6) MARCHESSAULT, R. H.; MOREHEAD, F. F.; WALTER, N. M. Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature* **1959**, *184*, 632–633.

(7) Lasseuguette, E.; Roux, *Æ*. D.; Nishiyama, *Æ*. Y. Rheological Properties of Microfibrillar Suspension of TEMPO-Oxidized Pulp. **2008**, 425–433.

(8) da Silva Perez, D.; Montanari, S.; Vignon, M. R. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1417–1425.

(9) Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R. TEMPO-Mediated Surface Oxidation of Cellulose Whiskers. *Cellulose* **2006**, *13*, 679–687.

(10) Saito, T.; Isogai, A. Introduction of Aldehyde Groups on Surfaces of Native Cellulose Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289*, 219–225.

(11) De, G. français R. De Rhéologie, G. F. Dictionnaire de Rhéologie. **1990**, *56*.

(12) Persoz, B. *La Rhéologie: Recueil de Travaux Des Sessions de Perfectionnement, Institut National Des Sciences Appliquées, Lyon (Vol. 3). Masson.*; 1969.

(13) Perrin, M. J. Brownian Movement and Molecular Reality: Translated from the Annales de Chimie Et de Physique, 8 Series, September 1909, by F. Soddy. Taylor & Francis. **1910**.

(14) Einstein, A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement, Edited by R. Fυrth, Methuen, London*; 1926.

(15) Coussot, P. Comprendre La Rhéologie: De La Circulation Du Sang à La Prise Du Béton. EDP Sciences. **2012**.

(16) Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. *Linear Viscoelasticity. An Introduction to Rheology*; 1989.

(17) Cheng, D. C.-H. Yield Stress: A Time-Dependent Property and How to Measure It. *Rheol. Acta* **1986**, *25*, 542–554.

(18) Schurz, J. The Yield Stress ? An Empirical Reality. *Rheol. Acta* **1990**, *29*, 170–171.

(19) Quémada, D. *Modélisation Rhéologique Structurelle: Dispersions Concentrées et Fluides Complexes. Editions TEC & DOC*; 2006.

(20) Cross, M. M. Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, *20*, 417–437.

(21) Bird, R. B., Armstrong, R. C., & Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1: Fluid Mechanics.*; 1987.

(22) Benchaabane.A. Etude Du Comportement Rhéologique de Mélanges Argiles - Polymères. Effets de L'ajout de Polymères. Université Louis Pasteur, Strasbourg Thèse de Doctorat, 2006.

(23) De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press.*; 1979.
(24) Southwick, J. G.; Jamieson, A. M.; Blackwell, J. Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1728–1732.
(25) P-G.Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; 1979.
(26) Choi, Y.; Maken, S.; Lee, S.; Chung, E.; Park, J.; Min, B. Characteristics of Water-Soluble Fiber Manufactured from Carboxymethylcellulose Synthesis. *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 288–293.
(27) Rodd, A. B.; Dunstan, D. E.; Boger, D. V. Characterisation of Xanthan Gum Solutions Using Dynamic Light Scattering and Rheology. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42*, 159–174.
(28) Graessley, W. Polymer Chain Dimensions and the Dependence of Viscoelastic Properties on Concentration, Molecular Weight and Solvent Power. *Polymer (Guildf).* **1980**, *21*, 258–262.
(29) Bouldin, M.; Kulicke, W.-M.; Kehler, H. Prediction of the Non-Newtonian Viscosity and Shear Stability of Polymer Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 793–805.
(30) Lin, C.-X.; Ko, S.-Y. Effects of Temperature and Concentration on the Steady Shear Properties of Aqueous Solutions of Carbopol and CMC. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **1995**, *22*, 157–166.
(31) Bonifas.JL. Contribution à L'étude de La Viscosité de Suspensions de Bentonite: Thèse de Doctorat, de l'Université Louis Pasteur, 1998.
(32) Doublier, J., & Cuvelier, G. Gums and Hydrocolloids: Functional Aspects. In *FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY-NEW YORK-MARCEL DEKKER-*; 2006; pp. 159–233.
(33) Young, S. L.; Shoemaker, C. F. Measurement of Shear-Dependent Intrinsic Viscosities of Carboxymethyl Cellulose and Xanthan Gum Suspensions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2405–2408.
(34) Moan, M.; Wolff, C. On the Intrinsic Viscosity and the Non-Newtonian Behaviour of Dilute Solutions of Carboxymethylcelluloses in Pure Water. *Eur. Polym. J.* **1973**, *9*, 1085–1093.
(35) Eremeeva, T. Size-Exclusion Chromatography of Enzymatically Treated Cellulose and Related Polysaccharides: A Review. *J. Biochem. Biophys. Methods* **2003**, *56*, 253–264.
(36) Apicella, A.; Nicolais, L.; Astarita, G.; Drioli, E. Hygrothermal History Dependence of Equilibrium Moisture Sorption in Epoxy Resins. *Polymer (Guildf).* **1981**, *22*, 1064–1067.
(37) Park, G. S. Polymer Permeability. Edited by J. Comyn, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985. Pp. vii+383, Price £45.00. ISBN 0-85334-322-5. *Br. Polym. J.* **1986**, *18*, 209–210.

Chapitre III : Préparation et Caractérisation des Nanofibrilles de Cellulose Oxydées

Chapitre III : Préparation et Caractérisation des Nanofibrilles de Cellulose Oxydées __ *137*

I. Introduction _____ *139*

II. Objectif du travail _____ *139*

III. Caractérisation du substrat cellulosique _____ *140*

III.1 Morphologie _____ **140**

III.2 Cristallinité _____ **140**

III.3 Infrarouge _____ **142**

III.4 Composition en sucres neutres de pulpe du rachis du palmier dattier _____ **143**

IV. Oxydation des hydroxyles primaires _____ *144*

IV.1 Réaction mise en jeu _____ **144**

IV.2 Preuves et quantification de l'oxydation _____ **147**

IV.2.1 Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées _____ 147

IV.2.2 Analyse par IR _____ 148

IV.2.3 Quantification du degré d'oxydation _____ 149

IV.2.4 Propriétés optiques _____ 151

IV.2.5 Analyse morphologiques et structurales _____ 153

IV.2.6 Estimation de degré de polymérisation _____ 155

IV.2.7 Détermination de l'indice de cristallinité _____ 156

V. Conclusion _____ *158*

VI. Références _____ *160*

I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude de l'oxydation sélective des fonctions hydroxyles primaires situées sur les carbones C6 des cycles glycosidiques des fibres extraites du rachis de palmier dattier par le système TEMPO/$NaClO_2$/NaBr. L'effet du temps d'oxydation sur le rendement de fibrillation de cellulose blanchie et sur les propriétés des microfibrilles produites sera étudié Dans ce contexte, les NFC extraites du rachis de palmier dattier seront caractérisées par différentes techniques physico-chimiques.

II. Objectif du travail

Notre attention s'est portée sur la mise au point d'un protocole expérimental permettant de préparer des nanofibrilles de cellulose modifiées ayant un degré d'oxydation connu et qui pourront être aisément dispersées dans un milieu aqueux afin de former une suspension stable.

Nous avons commencé le travail par la préparation de la pâte cellulosique blanchie. Ensuite, nous avons réalisé des réactions d'oxydation de cellulose en utilisant comme oxydant l'hypochlorite de sodium en présence de bromure de sodium et du radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle dit TEMPO. Afin d'optimiser les paramètres d'oxydation, nous avons varié le temps d'oxydation et le nombre de passes à travers l'homogénéisateur GEA, en vue d'étudier leurs influences sur la morphologie des NFCs. Les dérivés cellulosiques ainsi obtenus sont analysés par conductimétrie afin de déterminer leur degré d'oxydation. Nous présentons les rendements des fractions obtenues après oxydation TEMPO ainsi que l'étude de leurs propriétés rhéologiques.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

♣ Oxydation des hydroxyles primaires de surface et dans les zones amorphes de la cellulose originale (non traitée) extraite du rachis du palmier dattier.

♣ Préparation des nanofibrilles oxydées de cellulose de différents degrés d'oxydation.

Avant de réaliser les réactions d'oxydations, nous avons caractérisé le substrat cellulosique par différentes méthodes physico-chimiques.

III. Caractérisation du substrat cellulosique

III.1 Morphologie

La morphologie de la pâte de cellulose est obtenue par microscopie électronique à balayage à différents grossissements A l'état natif, les chaînes de cellulose sont associées entre elles pour former de longues microfibrilles. Ces dernières sont associées pour former les fibres micrométriques observées.

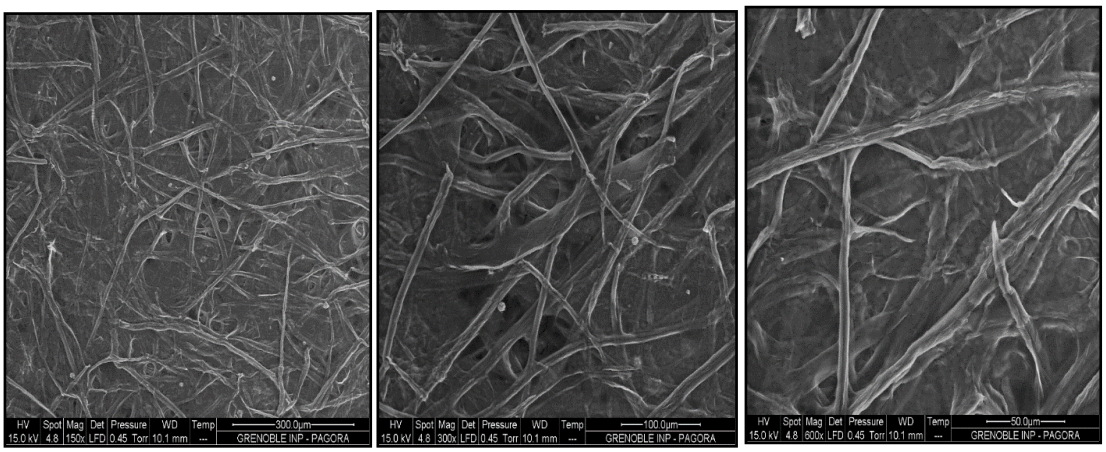


Figure 1 : Pulpe de rachis du palmier dattier observées au microscope électronique à balayage avec différents grossissements

La longueur des fibres observées (quelque centaines de micromètres) reste toujours beaucoup plus importante que leur largeur (de 25 à 30 micromètres), dépassant le champ d'observation du microscope électronique. L'observation au microscope électronique à balayage montre que les fibres de pulpes de rachis du palmier dattier **(Figure 1)**, sont des éléments qui possèdent des tailles hétérogènes. Elles sont bien enchevêtrées et superposées d'où la difficulté de les observer sur toute leur longueur. On distingue toujours une extrémité sans parvenir à repérer l'autre extrémité. Les dimensions moyennes ne sont pas faciles à déterminer en raison de cette disparité.

III.2 Cristallinité

L'indice de cristallinité de la cellulose est un paramètre important qui va affecter le module et la rigidité du réseau formé après évaporation de l'eau. Dans ce but, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons-X sur une poudre des fibres d'origine. Le diffractogramme de pulpe du rachis du palmier dattier est présenté dans la **Figure 2**.

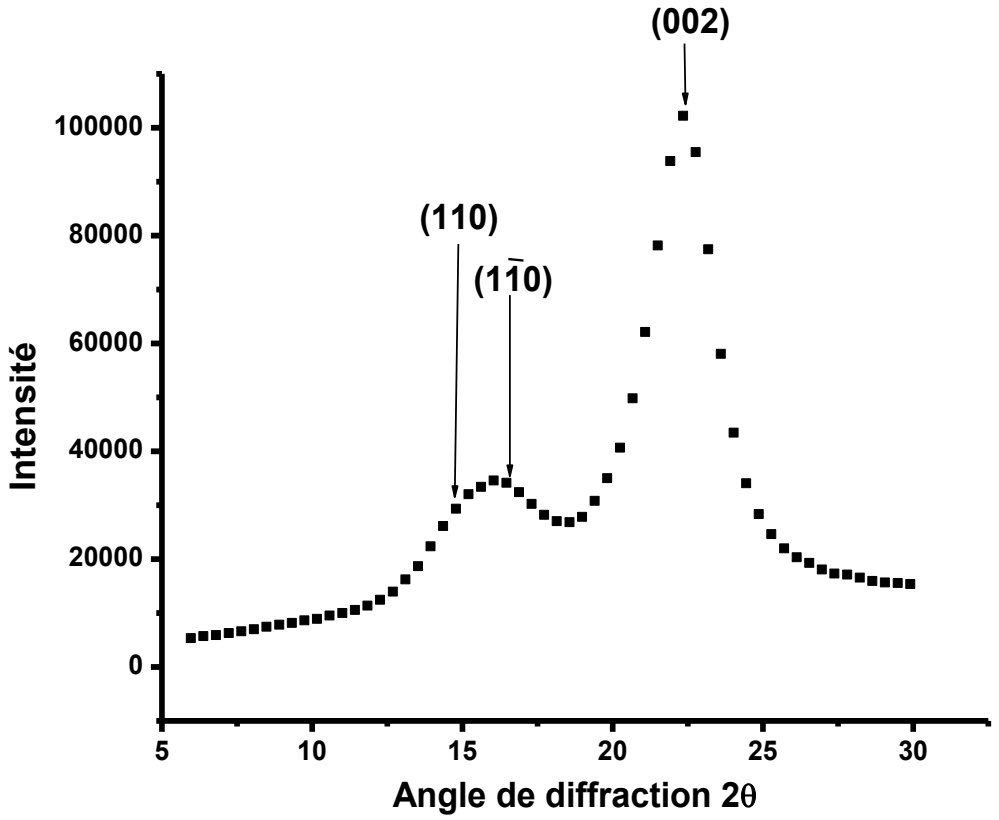


Figure 2 : Profil de diffraction de RX de notre pâte cellulosique extraite de rachis de palmier dattier avant oxydation au moyen du TEMPO.

Seule la partie du spectre couvrant les valeurs de 2θ entre 5° et 30°, et le diffractogramme obtenu de la pulpe extraite à partir du rachis du palmier dattier présente l'allure typique de la cellulose I. Les signaux à 14,8° et 16,4° sont ceux des plans équatoriaux principaux indexés (110) et (1$\bar{1}$0) dans la maille monoclinique à deux chaines[1]. Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils n'en forment plus qu'un seul comme dans notre cas[2]. Différentes méthodes physiques sont proposées dans la littérature pour déterminer le taux de cristallinité des fibres cellulosiques[3–5] Lors de cette étude, nous avons adopté la méthode de Segal pour remonter au taux de cristallinité.

Cette méthode, très usuelle et facile à mettre en œuvre, reste la plus utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité des fibres cellulosiques naturelles[6,7] . Cet indice I_c, est déterminé d'après l'équation (1), en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002}, 22°<2θ<23°), et 110

(I_{AM},18° <2θ<19°) (Figure.2). I_{002}, représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe.

$$Ic(\%) = \frac{\mathbf{I002 - IAM}}{\mathbf{I002}} * \mathbf{100} \quad (\mathbf{1})$$

La valeur de l'indice de cristallinité mesurée par cette méthode est de l'ordre de 72% pour la pâte cellulosique extraite du rachis du palmier dattier.

III.3 **Infrarouge**

Nous avons également utilisé la spectroscopie infrarouge pour caractériser la cellulose. Cette technique est facile à mettre en œuvre, nécessite peu de matériau et permet de caractériser le matériau étudié. Maréchal et Chanzy ont attribué de façon détaillée les bandes dans un spectre de FTIR de la cellulose[8]. La **Figure 3** présente un spectre IR typique d'un film de cellulose du rachis du palmier dattier.

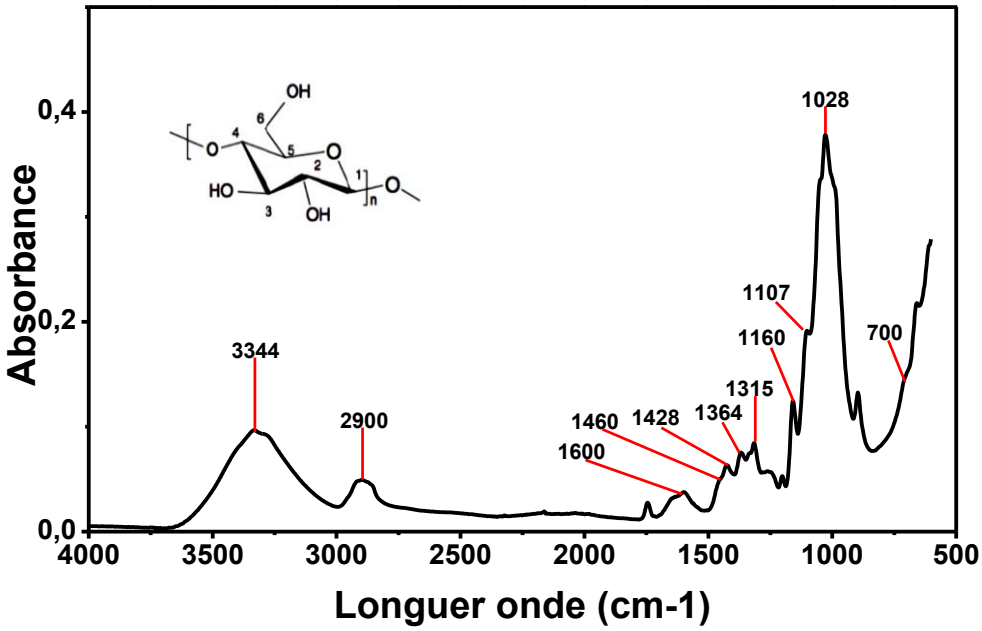


Figure 3 : Spectre infrarouge de la cellulose originale extraite du rachis du palmier dattier

La répartition des bandes caractéristiques est la suivante :

- ***<u>Les alcools</u>***

♣ Entre 3000 et 3600 cm^{-1}, on trouve les bandes de vibrations élongationnelles des liaisons O-H des fonctions alcools primaires et secondaires.

- A 1315, 1364, 1428 et 1460 cm^{-1} se trouvent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O – H des alcools.
- A 1110, 1060 et 1035 cm^{-1} se trouvent les vibrations de la liaison C–O des carbones 2, 3 et 6.

- Les groupements aliphatiques

- La bande de vibration se trouvant vers 2900 cm^{-1} est attribuée aux vibrations élongationnelles de la liaison C – H.

- La liaison glycosidique

- La vibration d'élongation antisymétrique de la liaison glycosidique C–O–C apparaît à 1160 cm^{-1}. Cette bande sera utilisée ultérieurement pour normaliser les spectres puisqu'elle est sensée ne pas subir de changement durant les étapes de modification.

- L'eau

- L'eau adsorbée sur la cellulose apparaît vers 1650 cm^{-1} et aussi vers 700 cm^{-1}.
- La bande de vibration se trouvant vers 1775 cm-1 est attribuée aux vibrations élongationnelles de la liaison C=O. Cela vient de la présence des résidus des hémicelluloses sur des chaînes de cellulose, ou bien l'oxydation probable lors de l'étape de blanchiment.

III.4 Composition en sucres neutres de pulpe du rachis du palmier dattier

Pour déterminer les proportions relatives de chaque sucre neutre par rapport à l'ensemble des sucres neutres, il est nécessaire de faire un traitement à l'acide sulfurique qui permet d'hydrolyser les constituants polysaccharidiques. Les sucres neutres monomères obtenus sont ensuite réduits puis acétylés. Après, nous avons réalisé la chromatographie en phase gazeuse des acétates d'alditols correspondants aux différents sucres neutres séparés suivant leur temps de rétention. Les pourcentages massiques de ces sucres neutres sont donnés dans le Tableau.1.

Tableau 1 : Composition de pulpes du rachis du palmier dattier en sucres neutres

Glucose	**81%**
Mannose	**traces**
Arabinose	**4.6%**
Xylose	**11.3%**

Acide uranique	**3.1%**

Le matériau cellulosique du rachis de palmier dattier a toujours une teneur élevé en glucose mais il n'est jamais pur. Il reste des polysaccharides non cellulosiques qui sont liés soit à la cellulose, soit accrochés en surface à ces microfibrilles de cellulose[9,10] .

IV. Oxydation des hydroxyles primaires

IV.1 Réaction mise en jeu

La réaction d'oxydation des hydroxyles primaires a été effectuée sur la pulpe du rachis du palmier dattier. Cette oxydation se fait avec l'hypochlorite de sodium en présence du radical TEMPO et de bromure de sodium.

La réaction d'oxydation a été réalisée à 4°C, à différents temps d'oxydation afin d'étudier son influence sur la morphologie des dérivés cellulosiques obtenus. La modification de la surface des MFCs a été réalisée selon le schéma de la **Figure 4**. La durée de la réaction varie de 5 min à 2h et en gardant toujours les mêmes quantités en réactifs utilisés.

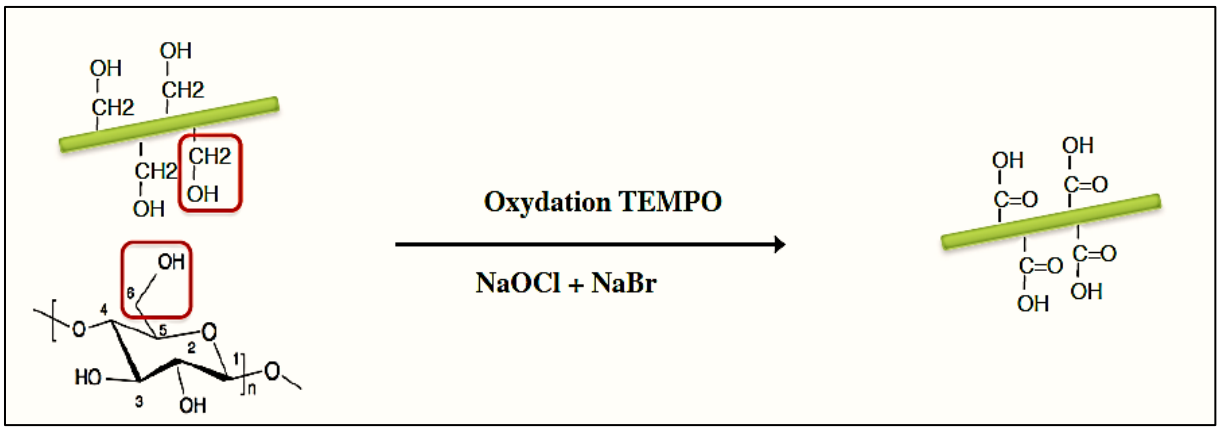


Figure 4. : Schéma systématique de la fonctionnalisation des microfibrilles de cellulose par carboxylation de la surface en utilisant le système TEMPO

La préparation de l'acide polyglucuronique à partir de la cellulose nécessite l'oxydation de tous les hydroxyles primaires de la cellulose. Selon le mécanisme de l'oxydation (**Figure 5**) à l'aide du système TEMPO−NaOCl−NaBr on a besoin de deux équivalents de NaOCl pour oxyder un seul hydroxyle. Nous avons choisi de travailler avec 3.5 équivalents afin de s'assurer de l'oxydation complète de tous les hydroxyles. Le pH est maintenu à 10 par ajout d'une solution de soude 1M après l'addition totale de NaOCl. Afin de déterminer le temps

idéal qui permet d'atteindre à la fois un bon rendement, nous avons étudié l'influence du temps de réaction sur les masses moléculaires de la cellulose et des NFCs sur les morphologies.

Après l'ajustement du pH=10, un mélange contenant de NaBr (1.6éq) et TEMPO (0.0166éq) a été dissout et ajouté à la suspension de la cellulose (2g), une quantité de NaClO (3.5éq) a été également ajouté goutte à goutte avec une burette. Le pH a été contrôlé par l'ajout de la solution de NaOH 1M. Le pH est maintenu entre 10 et 10,5. Après un temps de réaction donné (5, 30, 60 et 120 minutes), la réaction a été arrêtée en ajoutant 5 ml de méthanol et le pH a ensuite été ajusté à 7. La pâte oxydée a été ensuite centrifugée à 11 000 rpm pendant 30 minutes et lavée trois fois avec de l'eau distillée.

Après oxydation, la suspension de cellulose oxydée a été convertie en une dispersion des nanofibres transparentes et visqueux par un traitement mécanique en utilisant un homogénéisateur. Lors du traitement dans l'homogénéisateur, une suspension dans l'eau (d'environ 2% (p/v)) du résidu cellulosique oxydé est soumise à des pressions élevées (650 MPa) au moyen d'une pompe à piston, puis détendue à travers un étranglement créé par l'appui d'un clapet sur son siège (**Figure 6**). Le produit brut pénètre avec une vitesse de l'ordre de 5 m/s et une pression de l'ordre de 200 bars. Il passe entre siège et clapet à très haute vitesse. Le liquide rejeté vient heurter radialement l'anneau de choc et s'échappe homogénéisé. Cette action de cisaillement à vitesse élevée qui intervient entre siège et clapet et contre l'anneau de choc, provoque la désintégration recherchée.

L'appareil utilisé possède un deuxième clapet placé en série qui constitue le second étage d'homogénéisation qui est réglé normalement à une pression de 10 à 15% de la pression d'homogénéisation totale. On effectue jusqu'à 15 passages successifs de ces matériaux à travers les deux étages d'homogénéisation. Les échantillons préparés ont été conservé à 4°C.

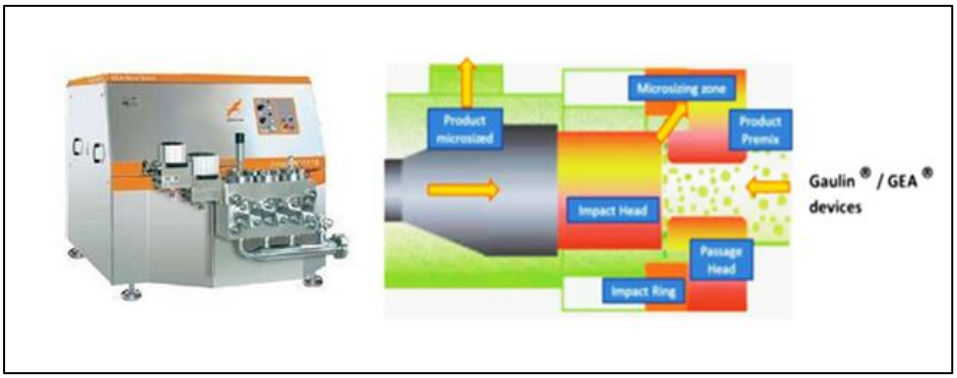


Figure 6 : Homogénéisateur de type PANDA 2K (GEA Niro Soavi S.p.A), USA

La **Figure 7** montre un modèle schématique de la préparation de nanofibrilles de cellulose individualisées. La pâte cellulosique contient des traces des hémicelluloses (5 à 15%) présentes dans les espaces entre les microfibrilles de cellulose. Au cours de l'oxydation le TEMPO, peut facilement pénétrer dans les régions des hémicelluloses. Ainsi, ces pâtes fournissent la production plus efficace de la cellulose nanofibrillées[9]. Parmi les avantages de la réaction d'oxydation TEMPO c'est qu'elle est la seule méthode pour obtenir des nanofibrilles de cellulose longues et individualisées. Les réactifs utilisés sont peu coûteux, et l'oxydation est effectuée dans des conditions relativement respectueuses de l'environnement (aqueuse, pH 10-11, basse température et la pression atmosphérique). La modification de la surface diminue la consommation d'énergie dans le processus mécanique de désintégration cette méthode de préparation est appropriée pour la production à l'échelle industrielle[9]

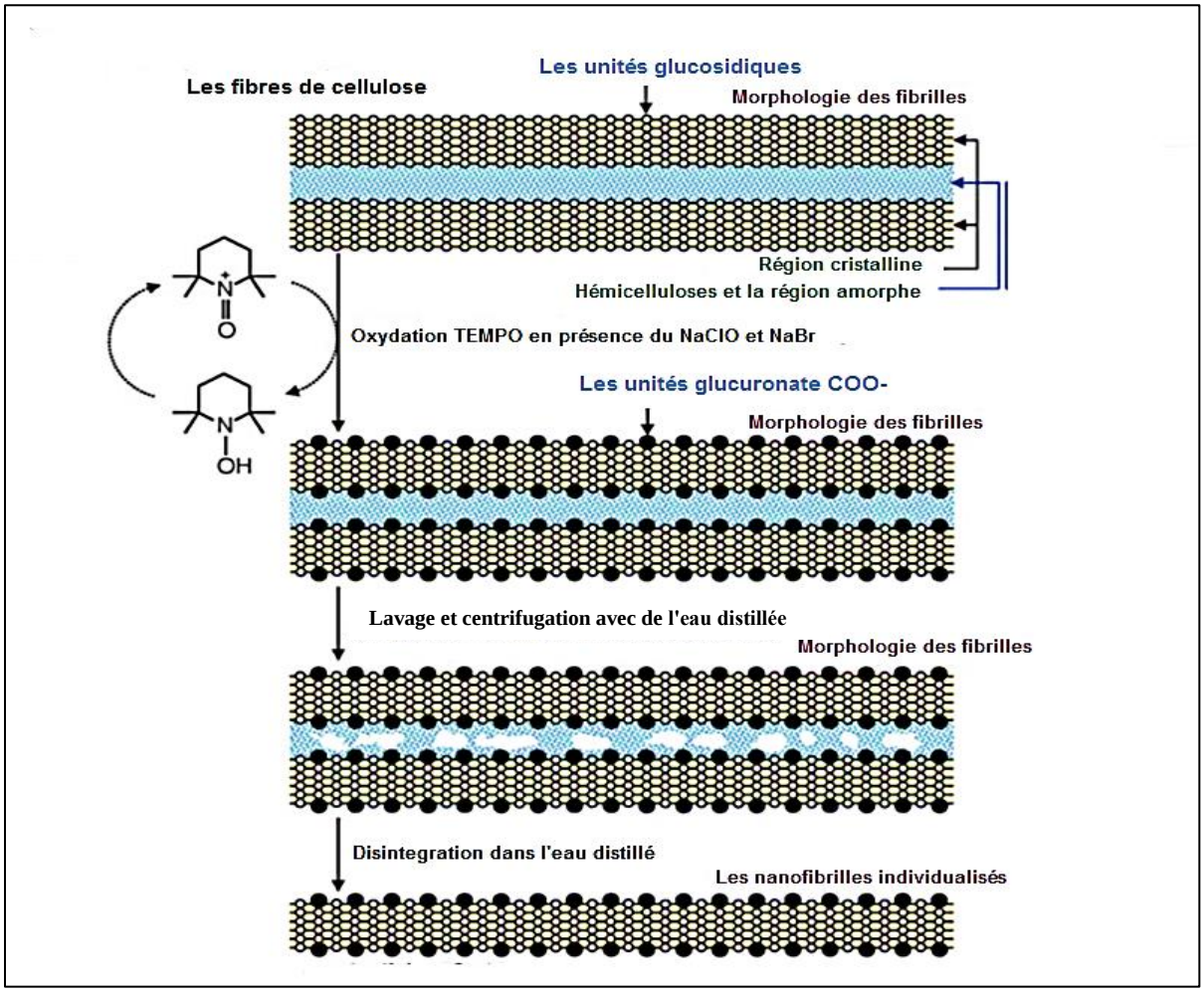


Figure 7 : Modèle schématique de la préparation des nanofibrilles de cellulose individualisées par oxydation TEMPO suivi par le processus de désintégration (adopté de la thèse Fukuzumi 2012)[11].

IV.2 Preuves et quantification de l'oxydation

IV.2.1 Taux désagrégation des nanofibrilles de cellulose oxydées

Dans cette étude, on va essayer de mettre en évidence les paramètres qui vont contrôler la faciliter d'étalement de la structure fibreuse et la libération de NFC. Pour cela on commence d'abord par la détermination de la fraction sédimentée après centrifugation à 4000 rpm de la suspension diluée de NFC durant 30min. en utilisant ces conditions de centrifugation. On obtient deux phases distinctes, une fraction de sédiments sur laquelle surnageant des nanofibres sans fragments d'agrégats. Le taux de fibrillation a été déterminé en suivant le protocole reporté dans le chapitre II (section IV.1.2) et qui se base sur une élimination des fragments nonfibrillées par centrifugation. Les sédiments ainsi obtenu est séché dans une étuve à vide à 90°C jusqu'à stabilisation de son poids. Le taux de désagrégation est alors calculé à partir de l'expression suivante :

$$\boldsymbol{Taux\ désagrégation}\ (\%) = \mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{la\ masse\ de\ sedement\ sec}}{\boldsymbol{la\ masse\ initiale\ de\ l'echantion * \%Ms}} * \mathbf{100}$$

%Ms : le pourcentage de la matière sèche dans l'échantillon analysé, soit 0.2%

Les résultats du calcul sont présentés sur la **Figure 8** qui représente l'influence de la durée de la réaction d'oxydation et le nombre de passe à travers l'homogénéisateur sur le taux désagrégation.

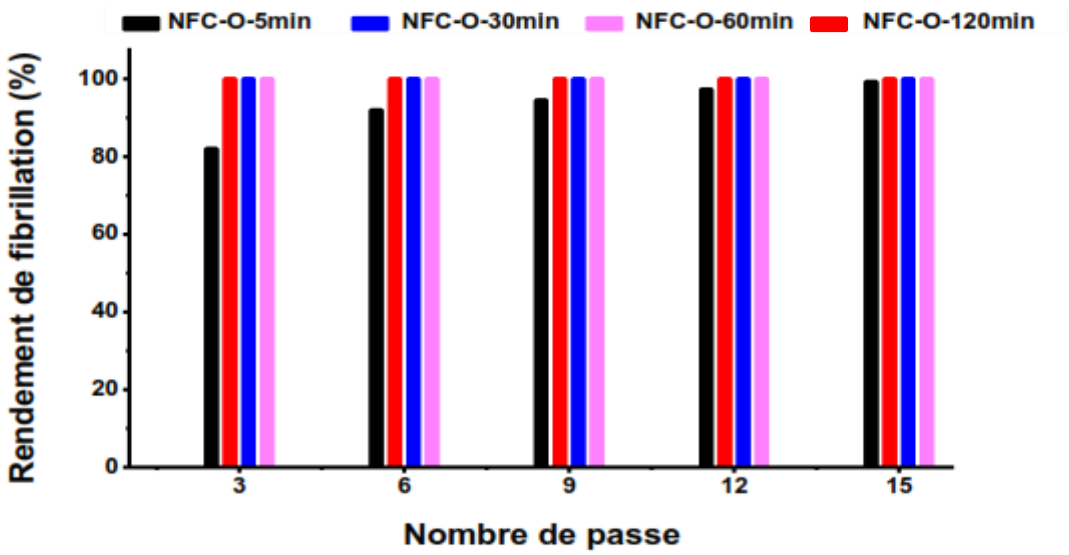


Figure 8 : Les rendements de fibrillation de nanofibrilles oxydés en fonction du nombre de passe à travers l'homogénéisateur.

Les calculs de rendement à partir de l'équation 3 montrent une dépendance du rendement avec le nombre de passe dans la plage de 3 à 9 passes (**Figure 8**). Au-delà de 9 passes les conversions sont près de 100%. Il apparaît que 3 passes de traitement mécanique est suffisante pour convertir la majeure partie des fibres de la pâte oxydée en nanofibrilles pour NFC-O-30min, NFC-O-60min, et NFC-O-120min. Il est important de noter que la densité de charge à la surface et la morphologie des nanofibrilles peut entraîner de meilleurs rendements de fibrillation après un traitement par l'homogénéisateur.

IV.2.2 **Analyse par IR**

Pour s'assurer qu'après la réaction d'oxydation des hydroxyles primaires en acide carboxylique a bien eu lieu, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge. La **Figure 9** montre différents spectres infrarouge pour des échantillons de NFC oxydés par TEMPO avec différents temps d'oxydation allant de 5 à 120 min.

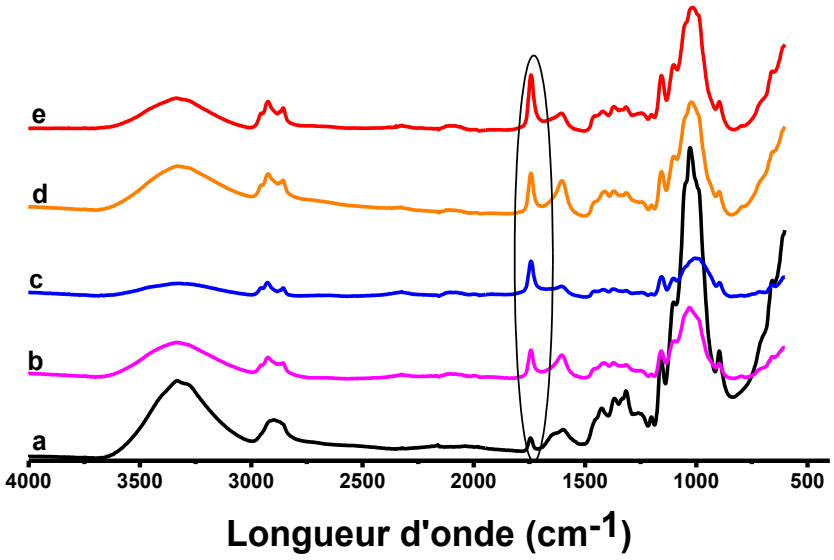


Figure 9 : Spectres FTIR de cellulose non modifié (a), oxydés TEMPO-5min (b), oxydés TEMPO-30min (c) oxydé TEMPO-60 min (d) et oxydés TEMPO-120 min (e).

Nous pouvons remarquer l'apparition de pic qui s'accentuent au fur et à mesure que la durée de réaction augmente. A différents temps d'oxydation, les spectres des NFCs oxydés (b, c, d, et e) montrent l'apparition d'une bande supplémentaire vers 1740 cm-1 par rapport à celui de la cellulose non modifiée (a).

Cette bande est attribuée au groupement carbonyle (C = O) de la fonction acide carboxylique, montrant ainsi la réussite de l'oxydation. Nous notons aussi la présence de cette même bande, mais avec une faible intensité, dans l'échantillon de la cellulose non modifiés. Cela vient de la

présence des résidus des hémicelluloses sur des chaînes de cellulose ou l'oxydation probable lors de l'étape de blanchiment.

IV.2.3 Quantification du degré d'oxydation

La quantité de groupements carboxyles a été déterminée avec un titrage conductimétrique basé sur la méthode de Katz et al[12]. Le dosage conductimétrique (décrits en détails dans le chapitre.2) permet de calculer le taux de carboxylate comme il est possible de le constater sur la **Figure 10**.

La quantité de groupements aldéhydes a été déterminée par un titrage conductimétrique précédé d'une oxydation au chlorite de sodium ($NaClO_2$). La différence entre la quantité de carboxyles avant et après l'oxydation avec le $NaClO_2$ correspond au nombre de groupements aldéhydes.

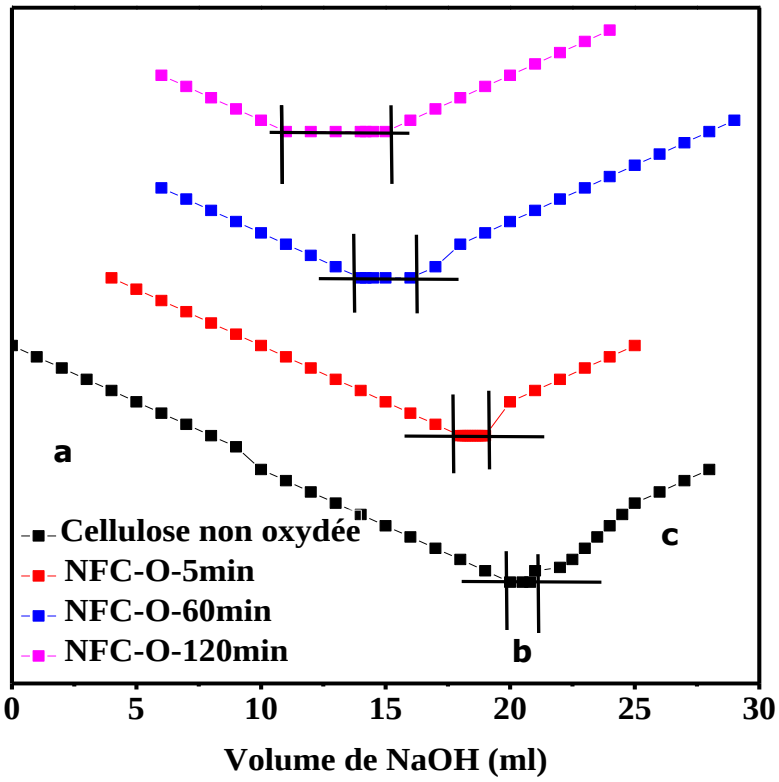


Figure 10 : Dosage conductimétrique des carboxylates présents sur les NFC

Nous pouvons observer trois zones sur la courbe du dosage :

- ***Première zone (a)*** : cette zone correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique présent en excès. Les ions H+ qui ont une conductivité très élevée sont neutralisés par l'ajout de soude, ce qui explique la forte diminution de la conductivité de la solution. Une fois neutralisés, nous observons un plateau correspondant à la deuxième zone.

- ***Deuxième zone (b) :*** cette zone correspond au dosage des carboxylates. L'ajout des ions Na+ qui ont sensiblement la même conductivité que les ions COO-, se compensent. Cela conduit à une conductivité constante jusqu'à saturation des groupements carboxylates
- ***Troisième zone (c) :*** cette zone correspond à l'excès de soude. Les ions OH^- sont introduits en excès, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité. Le taux de carboxylate est déterminé avec l'équation 2 :

$$\mathbf{X= [C\ (NaOH)^* (V_2\text{-}V_I)] / m_{pâte} \quad (2)}$$

X : taux de carboxylates en µmol/g

C (NaOH) : concentration de soude en mol/L

V_2 : volume équivalent 2 en Litre (deuxième point d'intersection)

V_I : volume équivalent 1 en Litre (premier point d'intersection)

$m_{pâte}$: masse de pâte dosée sèche en g

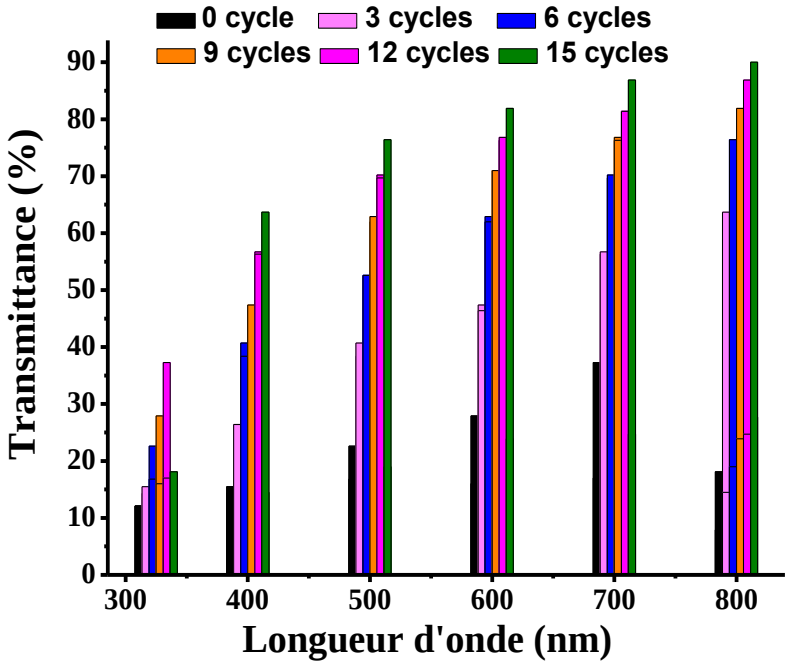
Le taux de carboxylate a été mesuré pour une durée d'oxydation variable allant de 5min à 120min. Les résultats présentés dans le Tableau 2 montrent aussi une croissance de la quantité de groupements aldéhydes et carboxyles formés sur la pâte en fonction de temps de traitement. Les résultats obtenus concordent avec les travaux de Saito et Isogai[13] et sont conformes au mécanisme réactionnel pour lequel une mole de NaOCl est consommée pour former une mole de groupements aldéhydes. Par la suite, une autre mole de NaOCl est consommée pour convertir le groupement aldéhyde en carboxyle ou pour former un autre groupement aldéhyde[14]. Le ratio aldéhydes/ carboxyles est maximal à 30 min d'oxydation. Au-delà d'une durée inférieure à 30 min, la première étape de réaction est favorisée et peu de groupements carboxyles sont formés à partir des aldéhydes. Ce résultat est important car il montre que nous sommes capables de contrôler facilement le DO sur une large gamme.

Tableau 2 : Résultats des dosages conductimétriques des NFCs oxydées TEMPO

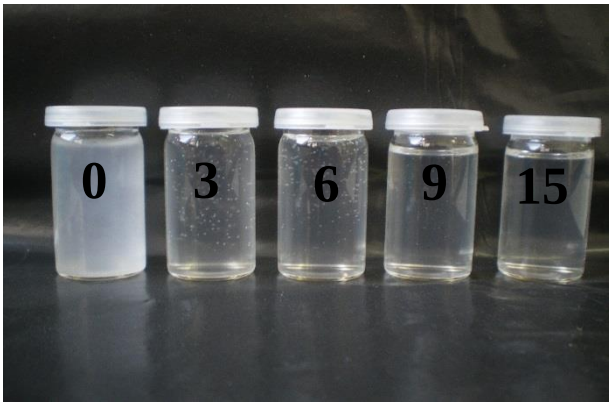
Échantillon	Groupement carboxylique (µmol/g)	Groupements aldéhydes (µmol/g)	Rapport aldéhydes/carboxyliques
NFC-O-0min	177	Non déterminé	-
NFC-O-5min	221	102	0.46
NFC-O-30min	442	393	0.89
NFC-O-60min	575	432	0.75
NFC-O-120min	774	519	0.67

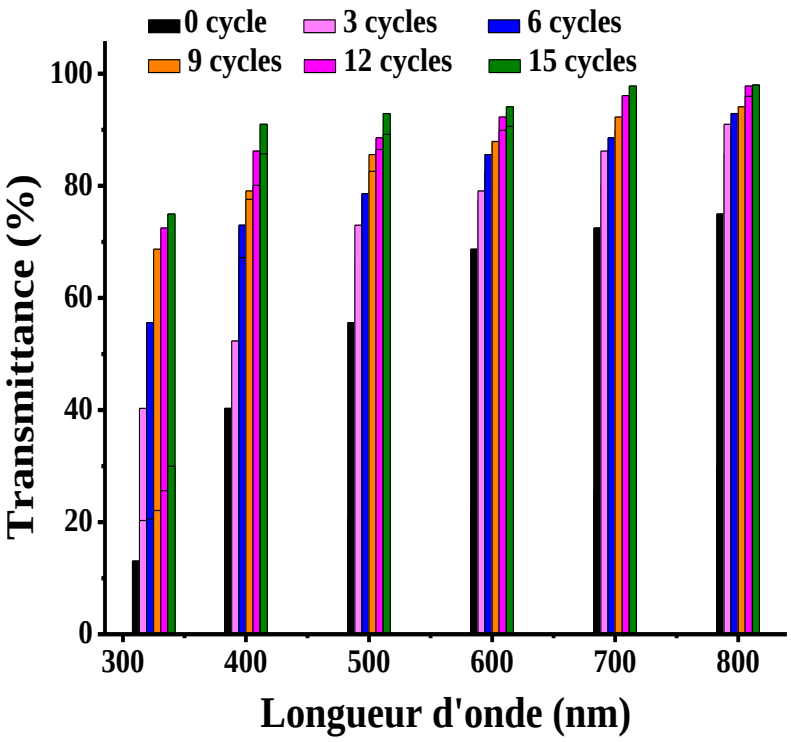
IV.2.4 **Propriétés optiques**

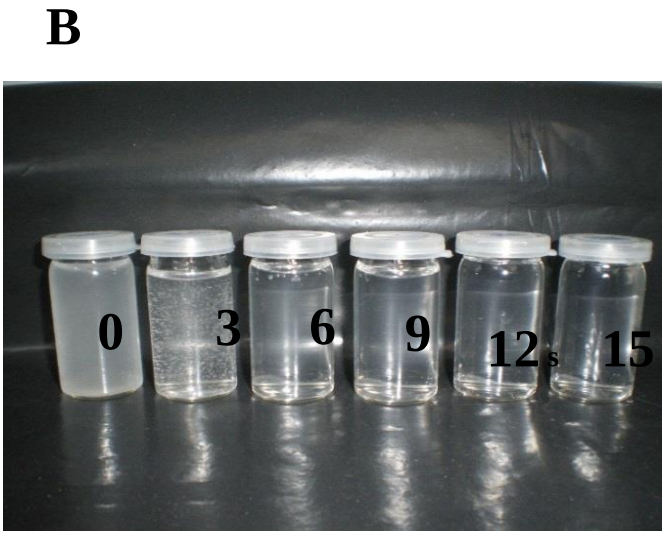
La spectroscopie UV-Vis a été réalisée sur les suspensions NFC afin d'obtenir des informations préliminaires sur la taille et la transparence des différents échantillons oxydés. Après trois cycles, une petite quantité du NFC de 1% en matière sèche a été prélevée pour comparer la transmittance en fonction du nombre de passe à travers l'homogénéisateur. La **Figure 11** présente la transmittance UV-visible en fonction de la longueur d'onde des dispersions de cellulose oxydée préparées en variant le nombre de passe à travers de l'homogénéisateur.

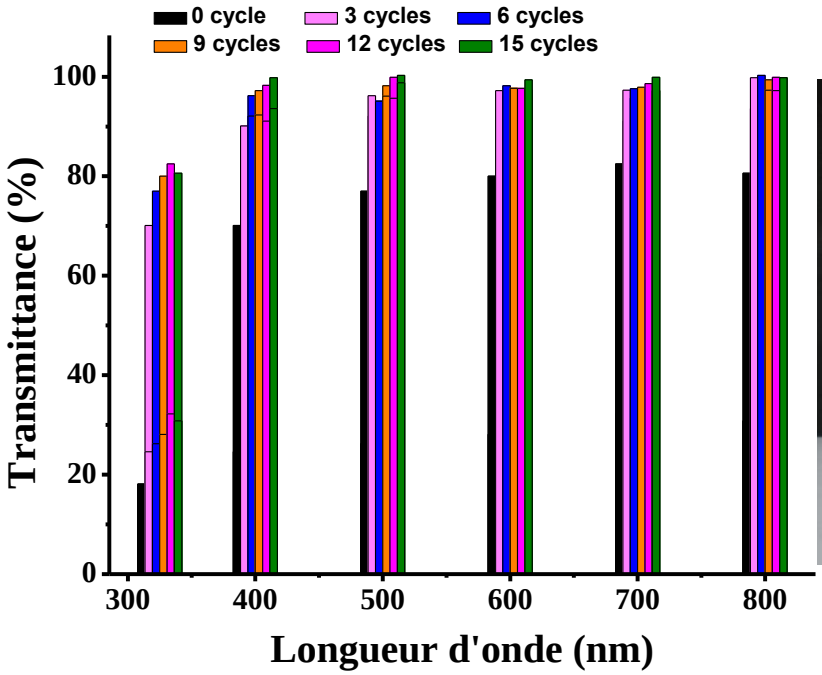


A









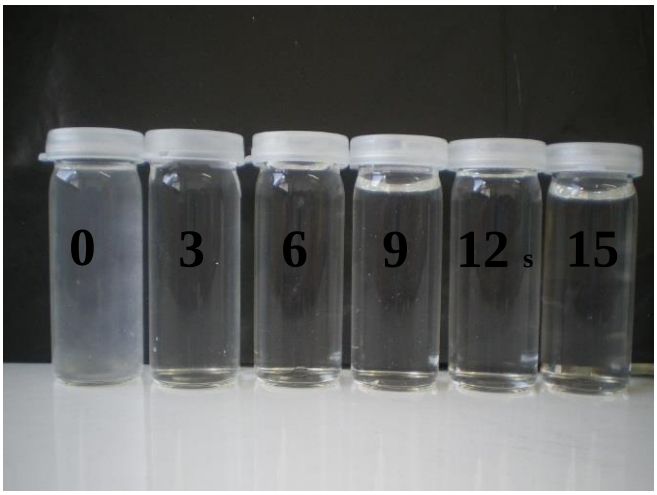


Figure 11 : Spectroscopie UV-visible et l'apparence visuelle des suspensions NFC en fonction de nombre de passe à travers l'homogénéisateur ; (A) NFC-O-5min, (B) NFC-O-30 min, (C) NFC-O-120min

La **Figure 11.A** présente la courbe de transmission en fonction de nombre d'onde pour le cas de l'oxydation de 5 minutes. Il a été noté que l'apparition d'un gel solide est atteinte lorsque la défibrillation se produit conduisant à l'individualisation des fibres. Nous avons observé l'augmentation de la transparence en fonction du nombre de cycles. Lorsque le nombre de cycle varie de 0 à 15 cycles, la transparence varie de 12 à 50% pour la plus faible longueur d'onde (300 nm), et de 20 à 90% pour la longueur d'onde la plus élevé (800nm). Ce comportement a été observé dans le cas de 30 min et 120 min d'oxydation comme le montre la **Figure 11.B** et **11.C**. Une amélioration significative de la transparence a été observée pour 30 et 120min par rapport au cas de 5 minutes. Un gel transparent a été obtenu après seulement 3 passes à travers l'homogénéisateur pour la cellulose oxydée pendant 120min. Par contre pour la cellulose oxydée pendant 5 min, l'obtention d'un gel transparent a nécessité plus de 12 passes à travers l'homogénéisateur. Pour la cellulose oxydée pendant 30 min un nombre de cycle entre 3 et 6 a été nécessaire.

Une autre preuve de l'effet du traitement mécanique sur la transparence de la suspension des nanofibrilles de cellulose est illustrée à partir des spectres de transmittance UV-Vis de suspension diluée (**Figure 11**). On peut voir d'après les photos de la **Figure 11.A, 11.B, et 11.C,** que le nombre de passages affecte notablement la quantité de la matière nonfibrillée. Comme observé précédemment pour les échantillons homogénéisés à 650 MPa et après 3 cycles, la plus haute transmittance a été noté pour la quantité plus importante de groupements carboxyliques. Pour le cas de 2 heures, la transmission améliore de 18% pour le cycle 0, à 84% à basse, et à 100% à haute nombres d'ondes. Cette augmentation significative de la transparence est principalement due à la bonne défibrillation et dispersion des NFCs. La présence de ces groupements carboxyliques réduit l'adhérence entre les nanofibrilles, ce qui facilite l'individualisation de celles-ci avec une désintégration mécanique.

IV.2.5 **Analyse morphologiques et structurales**

Afin d'observer la morphologie de nos échantillons, la microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) est un outil de choix. La **Figure 12** présente des clichés MEB-FEG des nanofibres de cellulose après l'homogénéisation.

Comme nous pouvons le constater sur ces images, le réseau formé par les fibres de cellulose est totalement différent entre la pulpe du rachis et les NFC oxydées. La pulpe correspond à des microfibres de cellulose dont le diamètre avoisine les 30 µm de largeur. Nous distinguons parfaitement les fibres qui se révèlent assez volumineuses comparées à celle des NFC. Les

NFCs sont plus ou moins agglomérées (à cause des liaisons hydrogène), ce qui entraîne la formation d'un maillage plus resserré et donc une porosité plus importante. Selon les travaux de Saito et al, la quantité de groupements carboxylates formés lors de l'oxydation TEMPO influence fortement l'agglomération des nanofibres, ce qui explique ce réseau dense. Les images MEB-FEG ne permettent pas de confirmer clairement cette affirmation

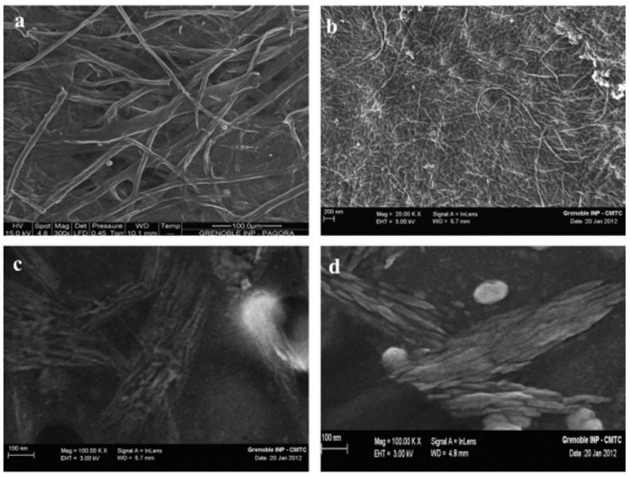


Figure 12 : Images MEB-FEG de la pulpe non modifiée (a) et des NFC contenant des concentrations différentes en carboxylates : (b) 221 µmol/g (NFC-O-5min), (c) 442 µmol/g, (NFC-O-30min) (d) 575 µmol/g (NFC-O-60min)

Les largeurs des nanofibres ont également été mesurées à l'aide du logiciel Image J. Des moyennes de 10 nm pour la largeur ont été calculées sur des échantillons qu'ont un degré d'oxydation très élevé.

Ainsi des observations AFM de nos échantillons ont été réalisées afin de vérifier l'effet du taux de groupements carboxylates sur la morphologie des nanofibres. L'imagerie par AFM de NFC (**Figure 13**) a révélé une forme arrondie mais elle est plus large que celle observée avec l'analyse MEB-FEG. Les largeurs de NFC sont de 25nm, 15nm, 12nm et 10nm pour les échantillons contenant 221, 442, 575, et 772µmol/g des carboxylates respectivement.

Nous avons remarqué que la longueur des NFCs change également avec la durée de la réaction d'oxydation. L'agrégation et l'enchevêtrement des NFCs ne permettent pas de déterminer avec exactitude leurs longueurs. Nous avons choisi de déterminer le DP des chaines de cellulose pour avoir une idée sur l'évolution la longueur des NFCs.

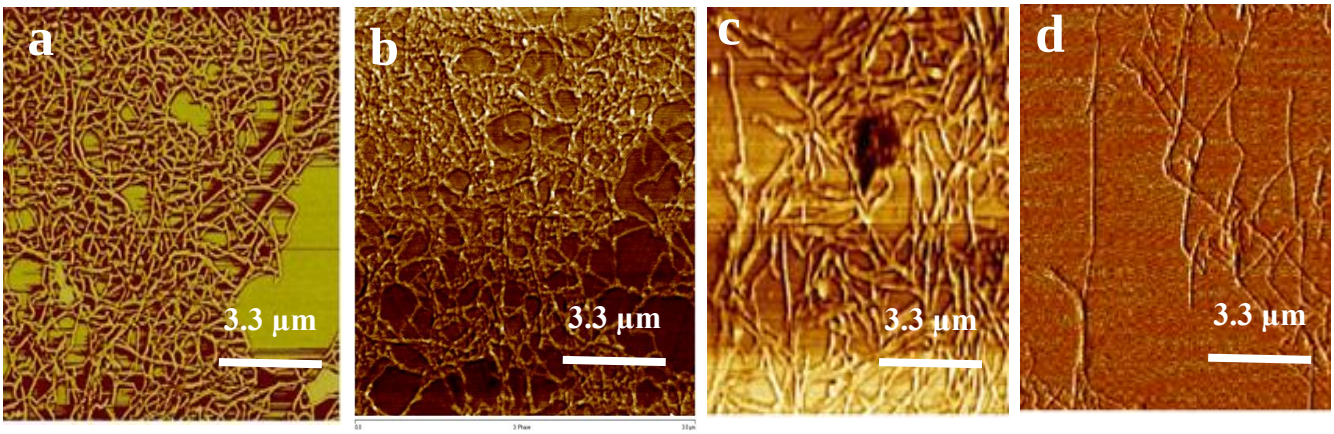


Figure 13 : AFM images de : (a) NFCs obtenu après 5min d'oxydation par TEMPO - (b) NFCs obtenu après 30 min d'oxydation par TEMPO - (c) NFCs obtenu après 1h d'oxydation par TEMPO - (d) NFCs obtenu après 2h d'oxydation par TEMPO.

IV.2.6 **Estimation de degré de polymérisation**

Le degré de polymérisation (DP) de la pâte non oxydée et ceux des pâtes oxydées à différentes durées d'oxydation ont été déterminé par viscosimétrie (Tableau.3). Nous pouvons constater que le DP diminue d'une manière significative avec la durée d'oxydation. Des résultats similaires ont été obtenus également par Kitaoka et al[15], et Saito et al[16]. Cette chute du DP indique donc que la longueur des NFCs diminue fortement avec la durée de l'oxydation suivie par la défibrillation mécanique.

Tableau 3 : Degré de polymérisation de la pâte cellulosique avant et après oxydation TEMPO

Échantillon	**DP_v**
Cellulose non oxydée par TEMPO	**650**
NFC-O-5min	**500**
NFC-O-30min	**215**
NFC-O-60min	**130**
NFC-O-120min	**100**

IV.2.7 **Détermination de l'indice de cristallinité**

Afin de quantifier le changement de la cristallinité pendant les traitements, les échantillons ont été caractérisées par diffraction des rayons X. les résultats sont présentées sure la **Figure 14**.

Nous avons remarqué que quel que soit le temps d'oxydation, les échantillons montrent les pics caractéristiques de cellulose I. indiquant que le traitement chimique n'altère pas la structure cristalline de la cellulose. D'autre part, le calcul de l'indice de cristallinité ne montre pas de changement du taux de cristallinité (Ic=72%) quel que soit la durée de traitement subi. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les groupements carboxylates ont été formé sur la surface de la région amorphe et non pas à l'intérieur de domaines cristallines de la cellulose I, et est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature[9,13,15,17]

Au contraire, l'oxydation TEMPO, suivie par le traitement mécanique entraine une diminution significative la cristallinité. Le nombre de passe à travers l'homogéinsateur à 650 MPa montrent une dégradation très sévère de la cristallinité. En utilisant les spectres obtenus et selon la méthode détaillée plus haut, le taux de cristallinité des échantillons a été déterminé. Une différence dans l'évolution de la cristallinité est observée selon les échantillons. La **Figure 15** montre la cristallinité des échantillons oxydés de 5min et 120min et soumis à des traitements mécaniques jusqu'à 15 passes à travers l'homogénéisateur à 650MPa.
Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation du nombre de passe au cours de traitement mécanique décroit la cristallinité des deux échantillons, comme nous l'avons vu sur la **Figure 15**.

Des résultats similaires ont été obtenu par Montanari et al[18] dans le cas des NFCs extraites mécaniquement des pulpes de betterave. Cette diminution de cristallinité sous l'effet de l'homogénéisation peut être due à la déstructuration des cristaux d faibles tailles, d'une part, et à la délamination de chaines de cellulose de la surface des cristaux de tailles plus importantes.

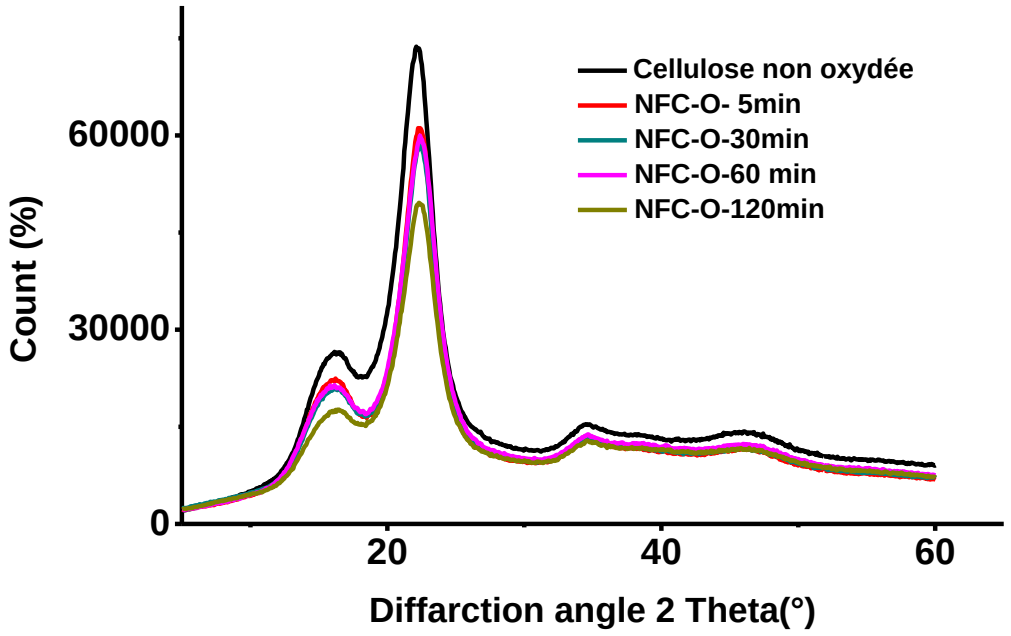
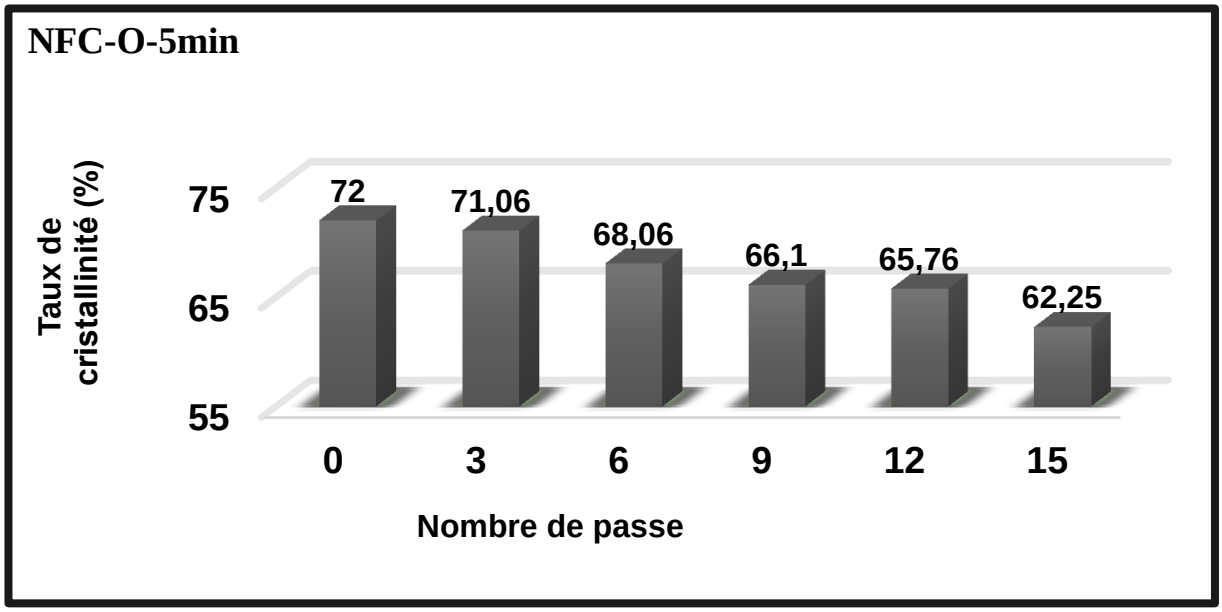


Figure 14 : Spectres DRX des échantillons de cellulose avant et après oxydation TEMPO.

D'autre part, après homogénéisation pourrait être lié à l'augmentation de nombre de la densité de charge à la surface des fibrilles avec la cohésion latérale désorganisée et les liaisons hydrogène latérales qui ne sont pas périodiques. On s'attend à ce que ces cristallites désordonnées contribuent au composant amorphe (de ce fait abaissant les indices de cristallinité).



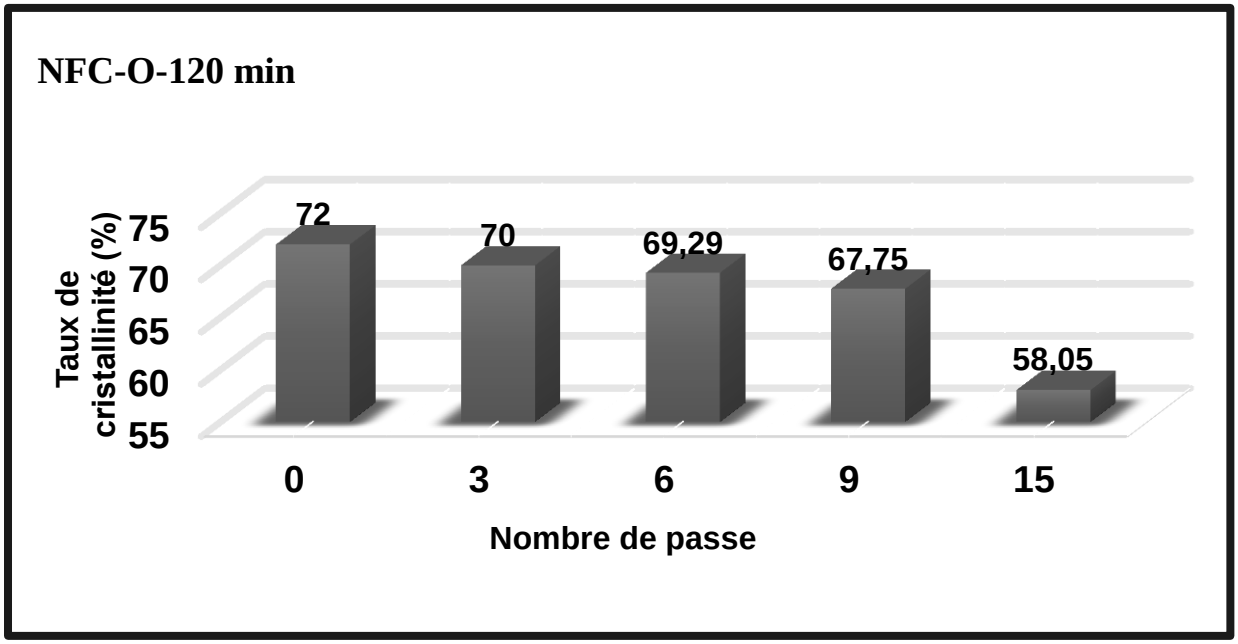


Figure 15 : Spectres caractéristiques de la structure de la cellulose après 5min et 120min d'oxydation TEMPO en fonction du nombre de passe.

Cette diminution des indices de cristallinité après homogénéisation pourrait être lié à l'augmentation de nombre de la densité de cristaux à la surface des fibrilles avec la cohésion latérale désorganisée et les liaisons hydrogène latérales qui ne sont pas périodiques. On s'attend à ce que ces cristallites désordonnées contribuent au composant amorphe (de ce fait abaissant les indices de cristallinité)[19].

V. Conclusion

L'objet de ce chapitre était de décrire la chimie de la stratégie utilisée dans la modification des NFC. Nous avons étudié la méthode d'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr à pH 10. Cette méthode permet d'oxyder sélectivement les hydroxyles primaires en présence des hydroxyles secondaires. Dans le cas de la cellulose native avec ce système on oxyde les hydroxyles primaires de surface mais on oxyde également les hydroxyles primaires à l'intérieur des zones amorphes ce qui entraîne une sur-oxydation des échantillons qui se traduit par une dégradation des zones amorphes.

La réussite de la réaction a été démontrée par spectroscopies FT-IR. Le taux de groupements carboxyliques a été calculé par dosage conductimétrique et était compris entre 221 et 772 µmol/g d'anhydroglucose. Les études morphologiques montrent que NFCs oxydées sont assez

bien individualisés grâce à l'introduction des charges négatives à leur surface qui induisent des forces de répulsion électrostatique entre les fibrilles.

Il a été montré que le taux d'oxydation affecte notablement les rendements en nanofibrilles et contrôle la taille des NFCs obtenus. Plus le taux de groupements carboxyliques est élevé, plus il est facile d'éclater la structure fibreuse et de libérer les nanofibres de cellulose.un taux minimum de 222µmol/g était nécessaire pour convertir les fibres en nanofibres de cellulose avec un facteur de forme élevé après 3 cycles à travers l'homogénéisateur à 650 MPa. L'analyse par FESEM et AFM a confirmé les dimensions nanométriques des NFCs obtenus. Nous pourrions aussi montré que le nombre de passages à travers l'homogénéisateur a un effet visible sur l'indice de cristallinité des NFCs.

VI. Références

(1) 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.

(2) Tserki, V.; Zafeiropoulos, N. E.; Simon, F.; Panayiotou, C. A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 1110–1118.

(3) Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **1959**, *29*, 786–794.

(4) Ruland, W. X-Ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1180–1185.

(5) Vonk, C. G. Computerization of Ruland's X-Ray Method for Determination of the Crystallinity in Polymers. *J. Appl. Crystallogr.* **1973**, *6*, 148–152.

(6) Ouajai, S.; Shanks, R. A. Composition, Structure and Thermal Degradation of Hemp Cellulose after Chemical Treatments. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89*, 327–335.

(7) Thygesen, A.; Oddershede, J.; Lilholt, H.; Thomsen, A. B.; Ståhl, K. On the Determination of Crystallinity and Cellulose Content in Plant Fibres. *Cellulose* **2005**, *12*, 563–576.

(8) Maréchal, Y.; Chanzy, H. The Hydrogen Bond Network in Iβ Cellulose as Observed by Infrared Spectrometry. *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 183–196.

(9) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3*, 71–85.

(10) Besbes, I.; Vilar, M. R.; Boufi, S. Nanofibrillated Cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine Fibres: Preparation, Characteristics and Reinforcing Potential. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1198–1206.

(11) Fukuzumi.H. Studies on Structures and Properties of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Films.Thesis, Department of Biomaterial Sciences Graduate School of Agricultural and Life Sciences The University of Tokyo, 2012.

(12) Katz, S., & Beatson, R. P. The Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps. *Sven. papperstidning* **1984**, *87*, 48–53.

(13) Saito, T.; Isogai, A. Introduction of Aldehyde Groups on Surfaces of Native Cellulose Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289*, 219–225.

(14) Saito, T.; Isogai, A. Introduction of Aldehyde Groups on Surfaces of Native Cellulose Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289*, 219–225.

(15) Kitaoka, T., Isogai, A., & Onabe, F. Chemical Modification of Pulp Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1999**, *14*, 279–284.

(16) Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Kimura, S.; Fukuzumi, H.; Heux, L.; Isogai, A. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1992–1996.

(17) Fan, Y.; Saito, T.; Isogai, A. Individual Chitin Nano-Whiskers Prepared from Partially Deacetylated α-Chitin by Fibril Surface Cationization. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 1046–1051.

(18) Montanari, S.; Roumani, M.; Heux, L.; Vignon, M. R. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1665–1671.

(19) Wormald, P.; Wickholm, K.; Larsson, P. T.; Iversen, T. Conversions between Ordered and Disordered Cellulose. Effects of Mechanical Treatment Followed by Cyclic Wetting and Drying. *Cellulose* **1996**, *3*, 141–152

.

Chapitre IV : Étude structurale et rhéologique des suspensions aqueuses des NFC-oxydées TEMPO

Chapitre IV : Étude structurale et rhéologique des suspensions aqueuses des NFC-oxydées TEMPO ____ *164*

II. Introduction ____ *167*

III. Objectif et stratégie expérimentale ____ *168*

IV. Introduction générale sur les gels de polymères ____ *168*

IV.1 Définition et nomenclature du gel ____ **168**

IV.2 Les différents types de gels ____ **169**

IV.3 Le phénomène de gélification : les modèles ____ **169**

V. Rhéologie des suspensions de nanofibrilles de cellulose dans l'eau ____ *170*

VI. Résultats et discussion ____ *171*

VI.1 Analyse des propriétés électrocinétiques des NFCs oxydées : Stabilité colloïdale171

VI.2 Influence de la concentration en NFC oxydée TEMPO sur les modules dynamiques G' et G'' ____ **173**

VI.2.1 Effet de la charge de surface ____ 176

VI.2.2 Modélisation mathématique des Propriétés viscoélastiques linéaires ____ 178

VI.2.3 Effet de l'intensité de désintégration mécanique sur les propriétés viscoélastiques des NFC oxydées TEMPO ____ 184

VI.3 Influence de la température et de la force ionique des suspensions de NFCs oxydées TEMPO sur les modules dynamiques G' et G'' ____ **186**

VI.3.1 Effet de la force ionique sur les propriétés rhéologiques ____ 186

VI.3.2 Effet de la température sur les propriétés rhéologiques ____ 192

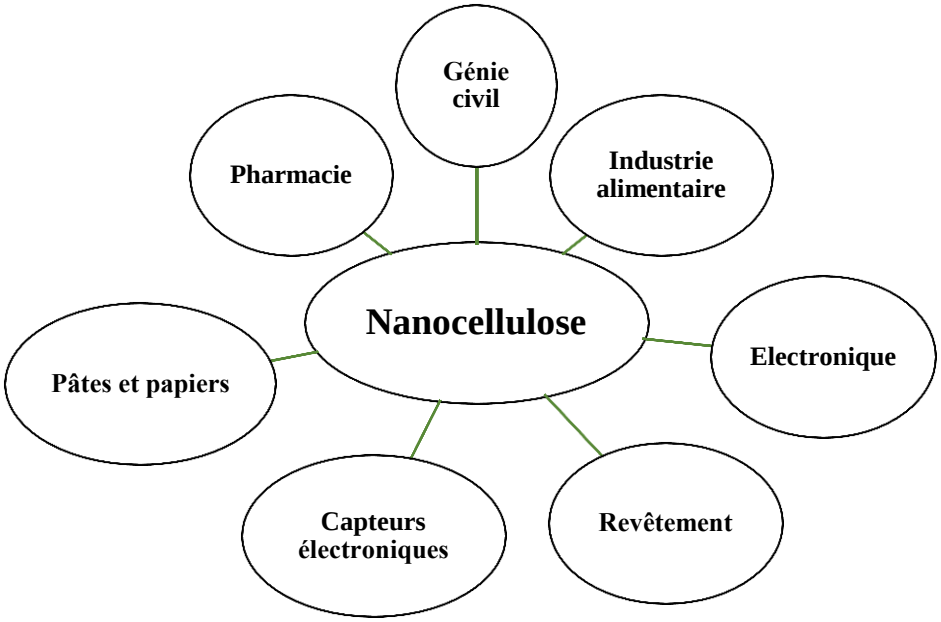
VII. Conclusion : ____ *193*

VIII. Références ____ *195*

I. Introduction

Les matières renouvelables telles que le bois, les céréales, etc. sont de plus en plus attractives en raison de la demande globale de matières premières. Elles forment une solution de remplacement des ressources fossiles. La cellulose est la principale ressource issue de la biomasse, et la macromolécule la plus abondante de notre environnement. Elle est le constituant majoritaire des parois des cellules végétales des plantes terrestres, au sein desquelles elle est associée à d'autres polysaccharides (hémicellulose, pectine) et à la lignine.

De nos jours, cette ressource suscite un fort intérêt pour de nouvelles applications. Parmi les sujets d'actualité figure le concept de bioraffinerie en vue de l'obtention de nouveaux synthons et de combustibles biosourcés, de l'utilisation des fibres naturelles dans le domaine des composites, mais aussi de l'obtention de nanoparticules pour le domaine des matériaux et des colloïdes. Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéressons plus particulièrement à ce dernier champ. Ces nanoparticules de 3 à 20 nanomètres de section qui constituent l'unité structurale de la cellulose sont communément appelées nanocelluloses. Nous nous intéressons aux procédés d'individualisation de ces objets piégés au sein de la structure hiérarchique biologique des plantes, ainsi qu'aux propriétés de leur suspension dans l'eau. L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de particules solides et plus particulièrement de nanocellulose revêt une grande importance, puisque ces systèmes interviennent dans de nombreuses applications allant du génie civil aux formulations pharmaceutiques en passant par l'industrie alimentaire ou encore dans le domaine de la science et de la technologie des fibres.



II. Objectif et stratégie expérimentale

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de NFC oxydée TEMPO / eau. La mise en suspension et la mise en forme de NFC sont deux thèmes d'exploration scientifique intense, et de nombreux travaux y ont été consacrés à ce jour[1–4]. De plus, l'écoulement et la rhéologie de ces suspensions ont été étudiés. La plupart du temps, un régime non newtonien ainsi qu'une gélification des suspensions semi-diluées ont été observés. L'influence de paramètres tels que la force ionique, la température, et la concentration sur de telles suspensions, a déjà été discutée.

Dans ce chapitre, nous décrivons les paramètres expérimentaux utilisés pour la caractérisation des suspensions des NFCs que nous avons préparé (taux de déformation, fréquence, l'entrefer entre les plateaux, etc..). Cette étape constitue une phase amont qui permet de déterminer le domaine linéaire dont lequel les mesures rhéologiques ont été réalisées. L'objectif est d'étudier l'effet des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter la mesure afin de garantir l'obtention de mesures rhéologiques pertinentes. Par la suite les résultats des études rhéologiques mettant en évidence l'influence de la nature des NFCs, leurs concentrations, la température ainsi que de la force ionique seront présentés et discutés.

Une présentation bibliographique de la notion de « gel » et de la rhéologie comme « outil d'identification » de ce phénomène est abordée au début de ce chapitre.

III. Introduction générale sur les gels de polymères

III.1 Définition et nomenclature du gel

Un gel consiste en un réseau polymère tridimensionnel de chaînes flexibles dans un milieu (la plupart du temps liquide, mais parfois gazeux), avec la structure générale possible illustrée sur la **Figure 1**.

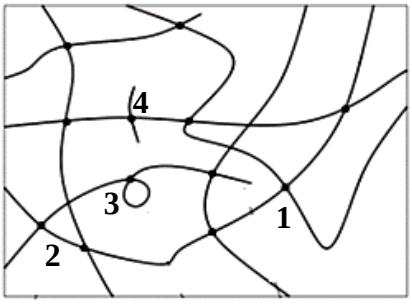


Figure 1 : Structure générale d'un gel de polymère.

Plusieurs structures peuvent être observées sur la Figure 1 : des nœuds de réticulation dans le cas d'un gel chimique (1), des enchevêtrements de chaînes (2), des boucles (3) ou encore des chaînes pendantes (4).

On considérera que les gels sont des réseaux 3D de polymères gonflés par des liquides (solvants), gonflement qui a lieu jusqu'à un certain degré sans dissolution[5]. L'état d'un gel ayant absorbé une grande quantité de solvant se situe entre solide et liquide, et ses propriétés changent du liquide visqueux au solide élastique en fonction de la composition chimique. La gélification est le résultat de liaisons plus ou moins fortes entre chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être de nature chimique ou physique selon le type de gel observé.

III.2 Les différents types de gels

Plusieurs méthodes de classification des gels existent[6]. Elles sont au nombre de trois :

- ♣ Classification basée sur les liquides qui remplissent le réseau tridimensionnel.
- ♣ Classification basée sur les polymères qui forment le gel.
- ♣ Classification basée sur le type de liaisons qui forment le réseau polymère.

C'est ce dernier type de classification que nous développerons ici. Les deux grands types de liaisons capables de former un réseau polymère sont de nature chimique et physique. C'est pourquoi on parle généralement de « gel chimique » et de « gel physique ». Les gels chimiques sont obtenus par réaction chimique formant des liaisons covalentes, alors que les gels physiques peuvent résulter de liaisons hydrogène, de liaisons ioniques ou encore d'enchevêtrements de chaînes polymères. Enfin, une troisième catégorie est appelée « gel temporaire » et correspond à un réseau formé par des jonctions non permanentes. Elle peut recouvrir la catégorie des gels physiques.

III.3 Le phénomène de gélification : les modèles

Après avoir décrit la structure des différents types de gels, nous allons voir ici les deux principales approches permettant de décrire le phénomène de gélification. Empiriquement, on sait que l'apparition de nouvelles propriétés physiques du gel, en particulier mécaniques, sont directement liées à la formation du réseau. Il est donc apparu nécessaire de trouver un modèle qui rende compte du changement progressif de ces propriétés quand on passe d'une phase liquide (sol) à solide (gel). Certains auteurs se sont interrogés sur l'existence de lois

universelles qui rendent compte du phénomène de gélification indépendamment des processus microscopiques et de la nature des gels. Flory et Stockmayer ont d'abord développé le modèle « classique », puis De Gennes[7] et Stauffer[6] ont proposé le modèle de « percolation ». Il faut noter que ces modèles ne sont valables que dans le cas de gels forts, représentés majoritairement par les gels chimiques. Ces modèles sont applicables aussi pour une petite proportion de gels physiques.

Nous avons abordé dans les paragraphes précédents la notion de gel, plus particulièrement l'aspect de la formation d'une telle structure, qui consiste à former un réseau tridimensionnel solide à partir d'une solution. Ceci entraîne un changement des propriétés physiques d'un état visqueux à un état élastique. La rhéologie est un outil parfaitement adapté pour étudier ces changements de propriétés physiques. C'est ce que nous allons développer ici. Les grandeurs suivantes sont souvent vues dans les tests de rhéologie :

G*, appelé module de cisaillement, est une grandeur rhéologique qui caractérise l'état viscoélastique d'un matériau. G* s'exprime sous la forme complexe suivante :

$G^* = G' + i\,G''$

Avec G' la composante élastique du matériau ; G'' la composante visqueuse (en Pa).

IV. Rhéologie des suspensions de nanofibrilles de cellulose dans l'eau

Le terme gel pour les systèmes biphasiques obtenus à partir de cellulose englobe de nombreuses possibilités. En effet, les chaînes de cellulose dissoutes dans un solvant approprié, aboutissent souvent à une gélification à la suite d'une modification thermodynamique de la solution, telle qu'une augmentation de température. Les macromolécules dissoutes enchevêtrées entre-elles se figent (état thermodynamique stable) dans la solution, ce qui forme un gel. La cohérence de l'ensemble est garantie par les nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose. Ce type de phénomène est largement décrit dans la littérature notamment à l'aide d'études rhéologiques[8].

À ce jour, les nombreuses recherches rhéologiques sur les dérivés cellulosiques, ou encore les nanofibrilles de cellulose dans l'eau[9–11] ont montré une réelle aptitude à la rigidité/élasticité des réseaux pour des conditions de concentration, température et facteur de forme données. Suite aux propriétés gélifiantes affichées par les solutions de dérivés cellulosiques dans divers solvants, il nous a semblé intéressant d'explorer la rhéologie des suspensions de NFC oxydée

TEMPO avec différents temps d'oxydation dans l'eau puisque c'est un domaine scientifique encore inexploré. La gamme de concentrations en NFC oxydée TEMPO étudié est de (0,4% - 3%) en poids.

V. Résultats et discussion

Les premières expériences ont consisté à étudier la stabilité colloïdale et déterminer le comportement en écoulement de suspensions de NFC oxydée TEMPO ; l'influence de la concentration en NFC, de la température et de la force ionique a particulièrement été suivie.

V.1 Analyse des propriétés électrocinétiques des NFCs oxydées : Stabilité colloïdale

Afin de caractériser les propriétés de surface du solide, nous avons alors entrepris une étude électrocinétique des dispersions aqueuse contenant des NFCs oxydées. 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.

Nous savons que les NFCs obtenus après l'oxydation TEMPO sont modifiées à leur surface par des groupements carboxylates chargés négativement. La quantité de charge est variée de 221 à 772µmol/g d'anhydroglusose en moyenne. Ces charges, générant des répulsions électrostatiques entre les NFCs, leur confèrent une stabilité colloïdale dans l'eau. Évidemment, la charge effective de ces nanoparticules colloïdales peut différer de leur charge réelle du fait des ions en solution, de signe opposé, qui sont plus ou moins fortement liés à la particule.

Ainsi, distingue-t-on les contre-ions les plus proches des NFCs qui sont fortement retenus par attraction électrostatique formant une couche fixe appelée "couche de Stern", et les contre-ions plus faiblement liés et plus éloignés constituant une sorte de nuage autour des nanoparticules et formant une couche diffuse appelée "couche de Gouy". La charge effective tient donc compte d'une part de la couche fixe et d'autre part de la couche diffuse. Dans ce

contexte, le potentiel zêta constitue une partie du potentiel total exercé par les nanoparticules et qui est dû à la charge effective de l'ensemble (nanoparticule + double couche).

Nous avons déterminé le potentiel zêta de nos différentes suspensions, vu le rôle important qu'il joue dans la stabilité de ces dernières. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet du pH sur le potentiel zêta des suspensions oxydées TEMPO (**Figure 2**).Nous remarquons que dès que le pH est abaissé vers la valeur de 3, le potentiel zêta (en valeur absolue) diminue de façon significative pour tous les échantillons, traduisant ainsi le passage d'un acide faible dissocié (COO- et H+) à un acide faible peu dissocié (COOH).

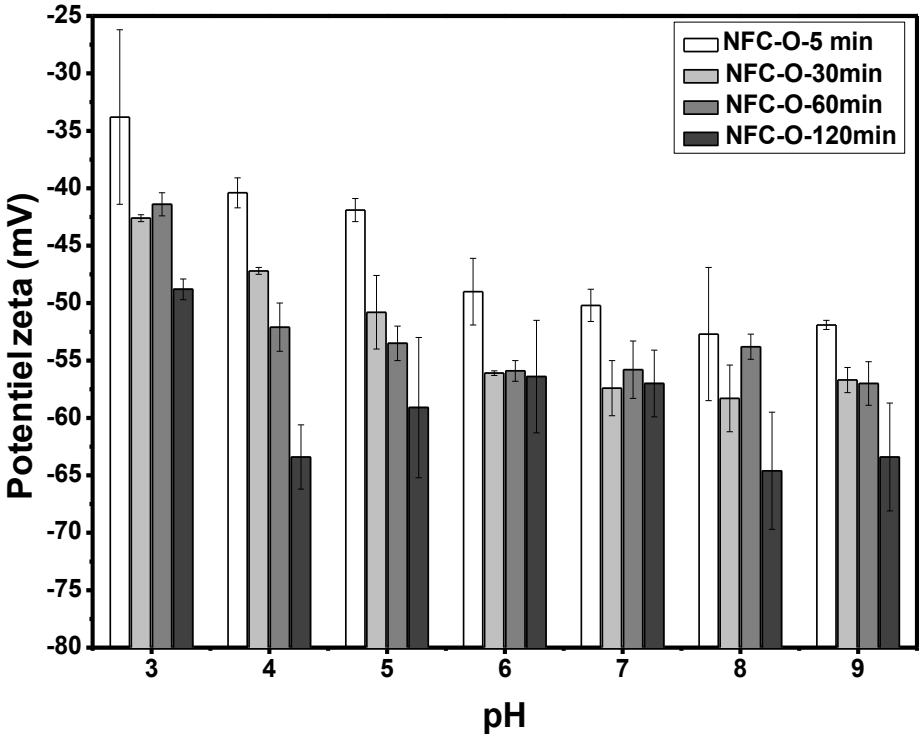


Figure 2 : Potentiel zêta en fonction du pH pour une suspension de NFC oxydées TEMPO à différents temps d'oxydation après 15 passes à travers l'homogénéisateur à 25°C.

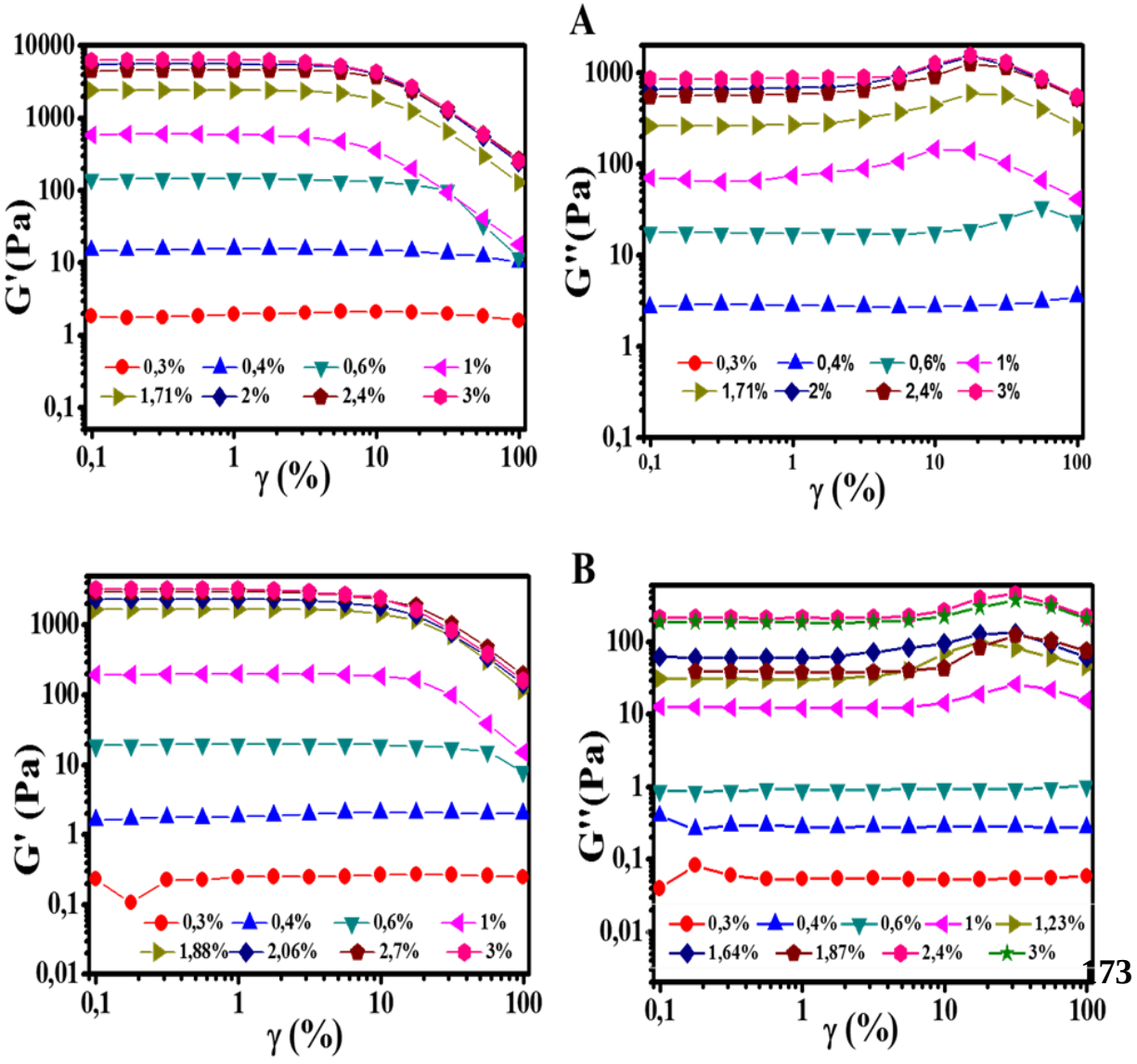
Nous notons que le potentiel (en valeur absolue) mesuré pour les NFC-O-120min est plus élevé que celui des NFC-O-5min, NFC-O-30min, et NFC-O-60min. Ceci est lié au fait que la quantité de charge introduite par oxydation TEMPO (772µmol/g d'anhydroglucose) est plus importante que les autres échantillons. La plus faible valeur du potentiel (en valeur absolue) est obtenue pour NFC-O-5min (220µmol/g) Ces valeurs donnent également des informations sur le type d'interactions entre les NFCs. En effet, il est connu que des suspensions de nanoparticules stabilisées par répulsion électrostatique sont stables pour des valeurs absolues

de potentiel zêta (supérieures à 20 mV. Okita et al[12] ont mesuré de fortes valeurs de potentiel zêta (-75 mV) sur des microfibrilles de cellulose oxydées par TEMPO. Toutefois, la comparaison n'est pas directe puisqu'elle les mesures n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions.

Dans un deuxième temps, nous avons tourné notre attention vers la comparaison du potentiel zêta des différentes suspensions en fonction de la force ionique. Cette étude se sera bien détaillée dans la suite de ce chapitre dans la section V.3.1.

V.2 Influence de la concentration en NFC oxydée TEMPO sur les modules dynamiques G' et G''

L'analyse du comportement viscoélastique linéaire nécessite une étude préalable pour déterminer le domaine linéaire dans lequel les propriétés viscoélastiques (G', G'') sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur critique de la déformation. L'évolution du module élastique G' et du module de perte G'' a été étudiée à faible taux de déformation afin de ne pas endommager l'échantillon à analyser.



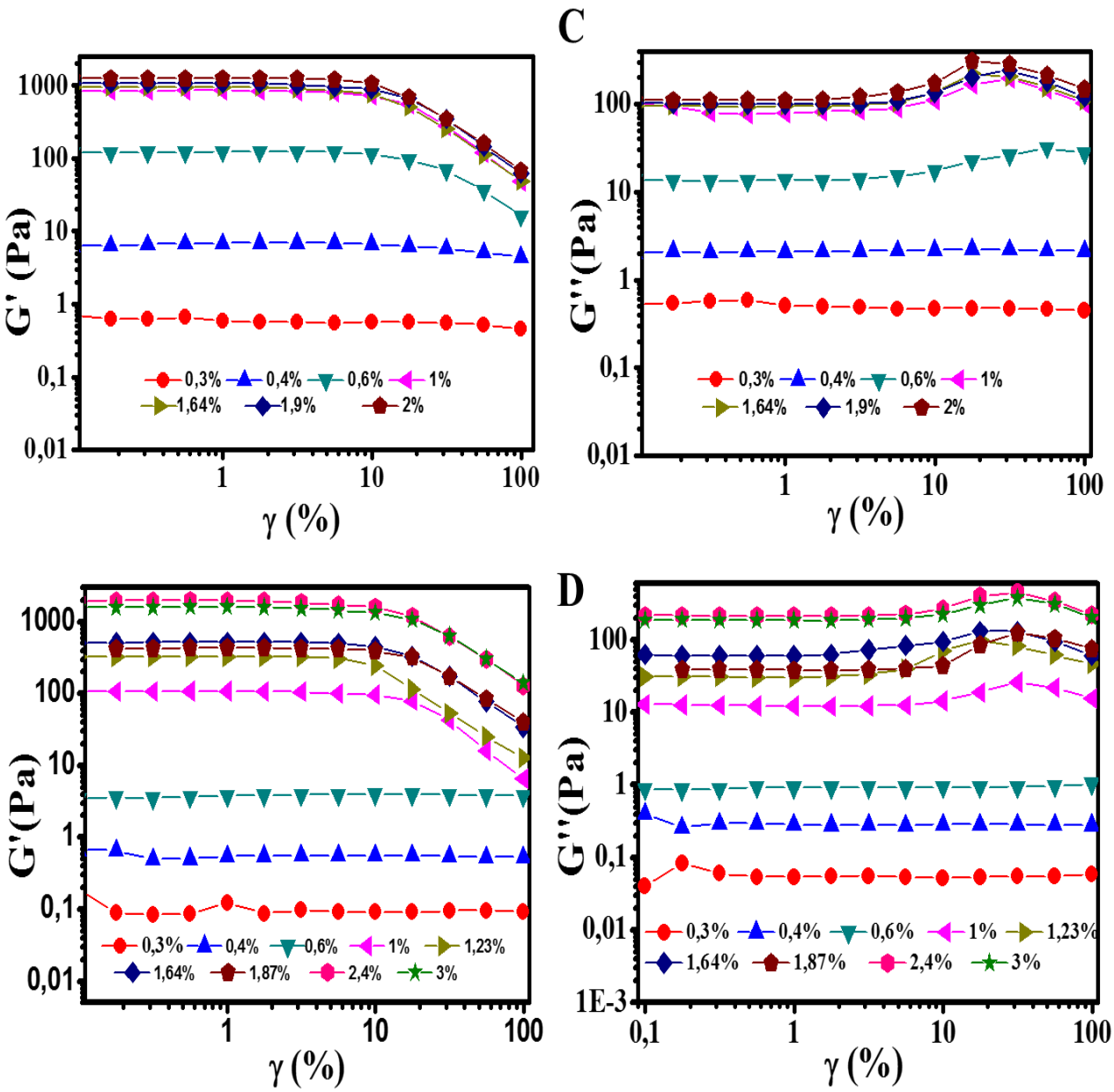
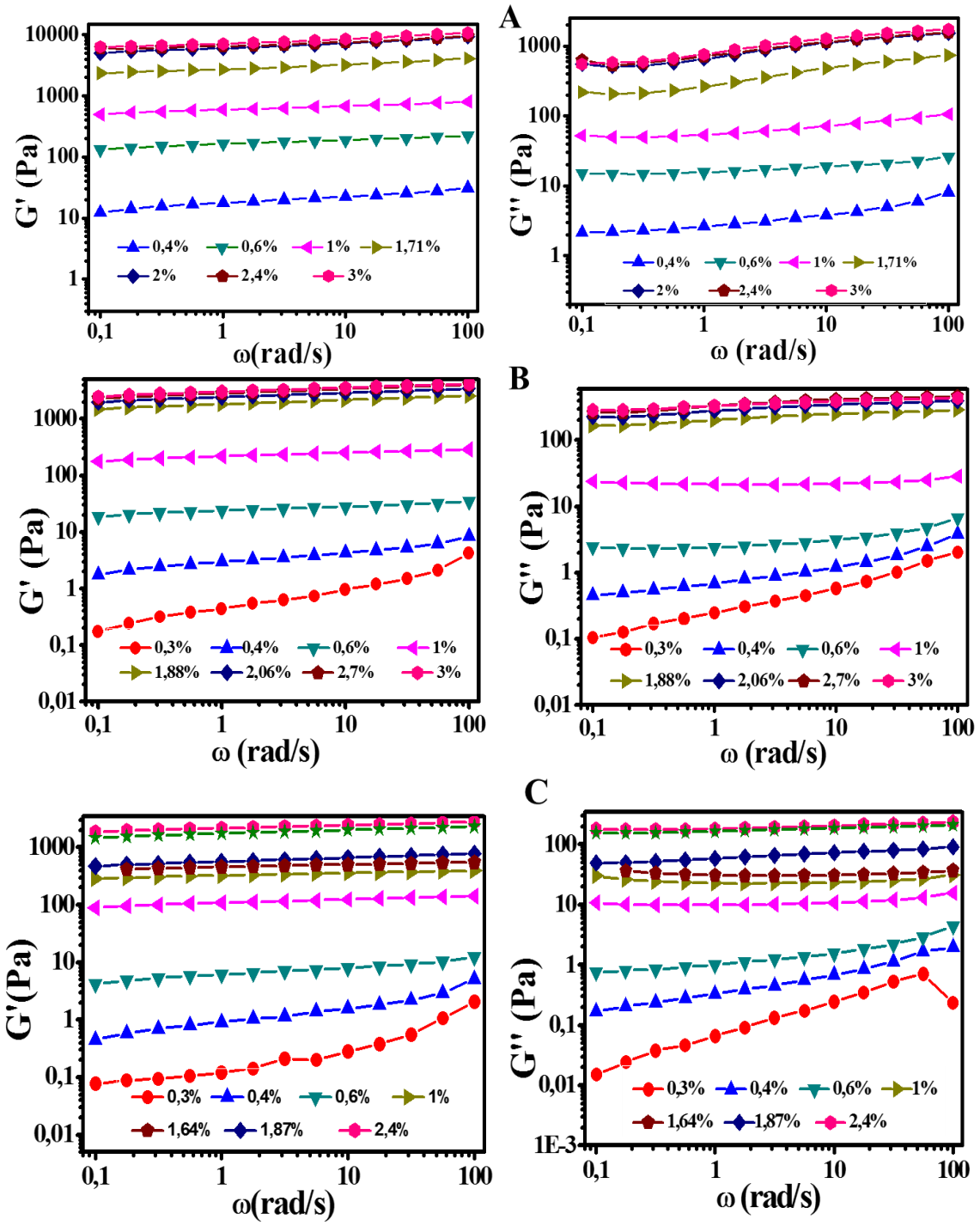


Figure 3 : Évolution du module de conservation et de perte en fonction de la déformation pour A : NFC-O-5min, B : NFC-O-30min, C : NFC-O-60min, D : NFC-O-120min après 15 passes à travers l'homogénéisateur à des concentrations allant de 0.3% à 3%

La **Figure 3** montre les allures de G' et G'' en fonction de la déformation pour les différents échantillons de NFC oxydée TEMPO à une fréquence de 1Hz. Les modules G' et G'' restent constants tant que la déformation appliquée ne dépasse pas le 5% jusqu'à une déformation critique, où une chute des modules est observée attestant d'un phénomène de déstructuration du réseau de nanofibrilles de cellulose.

Pour respecter les conditions de linéarité et éviter la déstructuration du réseau, toutes les mesures rhéologiques menées par la suite ont été réalisées à un taux de déformation de 5%. Nous avons également étudié le comportement viscoélastique linéaire de suspensions de NFC oxydée TEMPO à des concentrations de 0.3 à 3% (en poids) en fonction de la fréquence angulaire ω allant de 0,1 à 100 rad/s et à une déformation appliquée de 5% pour tous les échantillons.



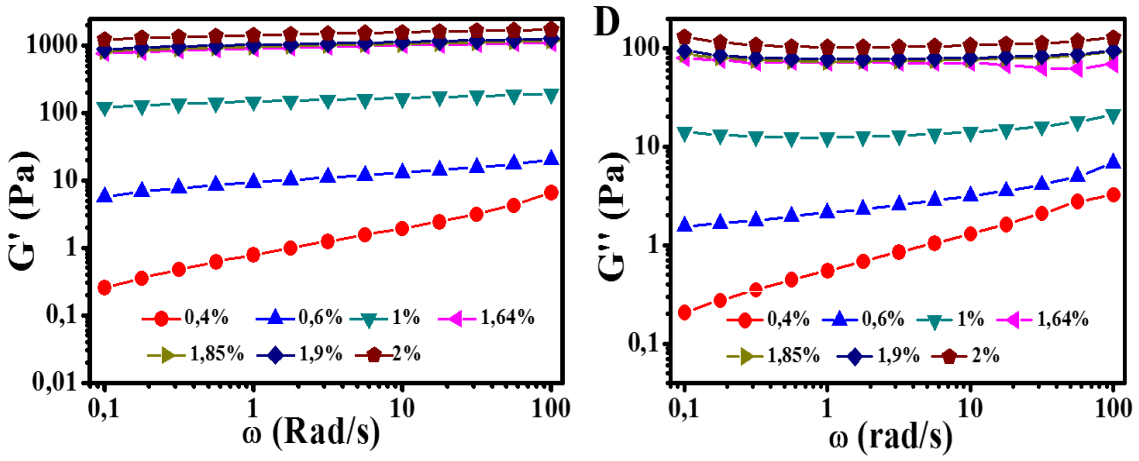


Figure 4 : Évolution du module de conservation et de perte en fonction de la fréquence angulaire pour A : NFC-O-5min, B : NFC-O-30min, C : NFC-O-60min, D : NFC-O-120min après 15 passes à travers l'homogénéisateur à des concentrations allant de 0,3% à 3%.

La **Figure 4** montre que quel que soit la concentration en NFC oxydée TEMPO, on constate que le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' sur une large gamme de fréquence. Aux faibles concentrations de ces suspension (de 0,3 à 0.6%), on retrouve les pentes de 1 et 2 respectivement pour G" et G' qui sont typiques des liquides. Toutefois aux plus fortes concentrations (de 1 à 3%), les suspensions de NFC se comportent donc comme des fluides viscoélastiques sur toute la gamme de fréquences testée.

V.2.1 Effet de la charge de surface

L'objectif était d'étudier l'effet du taux de charge et de la modification de surface des NFC sur les propriétés viscoélastiques des suspensions. Il est possible que la modification de surface affecte la morphologie des fibres et en particulier les liaisons entre les fibres. En outre, le plus petit diamètre peut rendre les fibres plus flexibles.

La **Figure 5** montre les résultats de balayage de fréquence pour les différentes suspensions de NFC oxydée TEMPO à une concentration de 1% en poids. On remarque que pour tous les échantillons, la valeur du module de conservation est plus importante que celle du module de perte, ce qui caractérise la structure du gel. Ceci est dû à la structure rigide du réseau formé par les NFCs oxydées TEMPO à différents temps d'oxydation. Le module de conservation représente l'aptitude des suspensions à stocker l'énergie, et par conséquent il est considéré comme la force du gel. En outre, les NFCs de taille courte (NFC-O-120min) présentent des valeurs de G' et G'' inférieures à celles pour les NFCs plus longues (NFC-O-5min). Cela

montre que la taille de la fibre affecte le comportement et la résistance du gel. Ceci est surprenant, car la densité de charge[13] et la taille faible du diamètre[14] sont supposées augmenter les modules de la suspension. Il est possible que la modification de la surface affecte la morphologie de la fibre et spécialement les liaisons physique entre les fibrilles. En outre le petit diamètre peut rendre les fibrilles flexibles. En plus du potentiel électrocinétique des NFCs l'enchevêtrement des fibrilles qui pourrait se développer, en particulier pour les plus longues fibrilles, représente un autre paramètre qui augmente les modules de la dispersion.

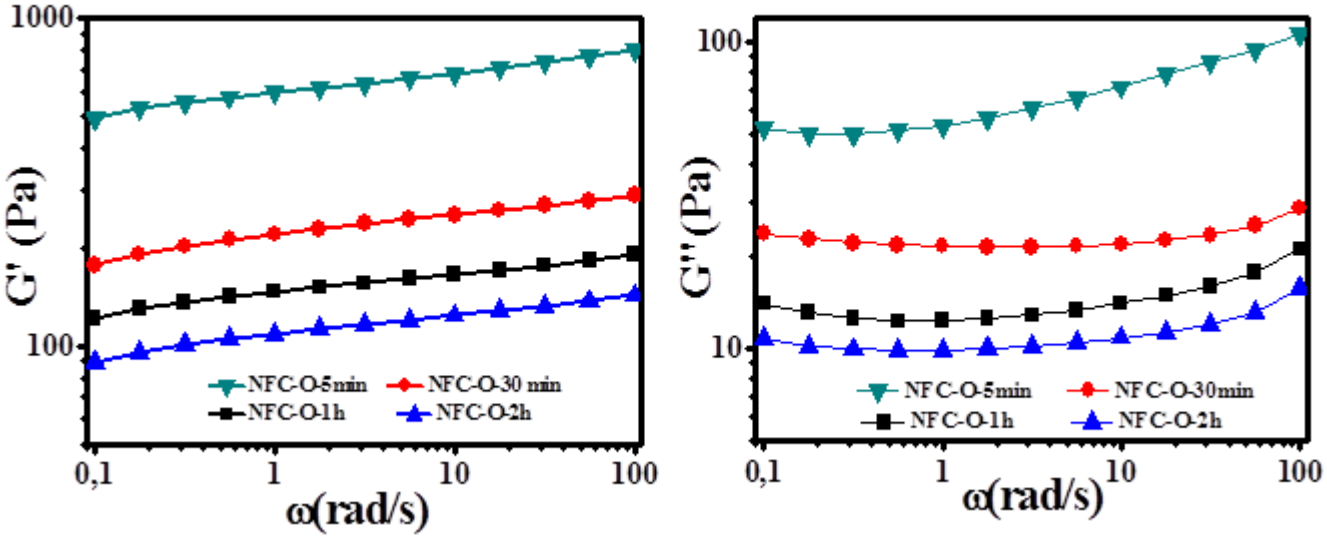


Figure 5 : Evolution du module de conservation (G') et du module de perte (G'') en fonction de la fréquence angulaire à un taux de 1% wt en NFC après 15 passes à travers l'homogénéisateur.

Ces deux paramètres semblent être responsables du contrôle de la rigidité de la suspension. Dans la présente étude, ces deux paramètres évoluent de manière opposée. En fait, l'augmentation du degré d'oxydation s'accompagne de la réduction de la longueur des NFCs, et donc de la probabilité d'enchevêtrement.

En outre, les observations AFM des NFCs oxydées TEMPO, qui montrent clairement la différence de largeur en fonction de la durée du traitement d'oxydation TEMPO (**Figure 6**). Plus de 100 nanofibrilles sur les images d'AFM pour chaque échantillon de NFC oxydée ont été utilisées pour mesurer leur largeur et la distribution de largeur. La largeur de NFC-O-5min, NFC-O-30min et NFC-O-60min varie de 20 à 35 nm, de 10 à 30 nm et de 5 à 20 nm, respectivement. Pour NFC-O-120min, on observe presque les mêmes caractéristiques géométriques que pour NFC-O-60min. La densité élevée de groupements carboxyliques de

sodium anioniquement chargés présents sur la surface des NFC peut provoquer la formation de ces nanofibrilles de cellulose individualisées par répulsion électrostatique et / ou par effets osmotiques dans l'eau.

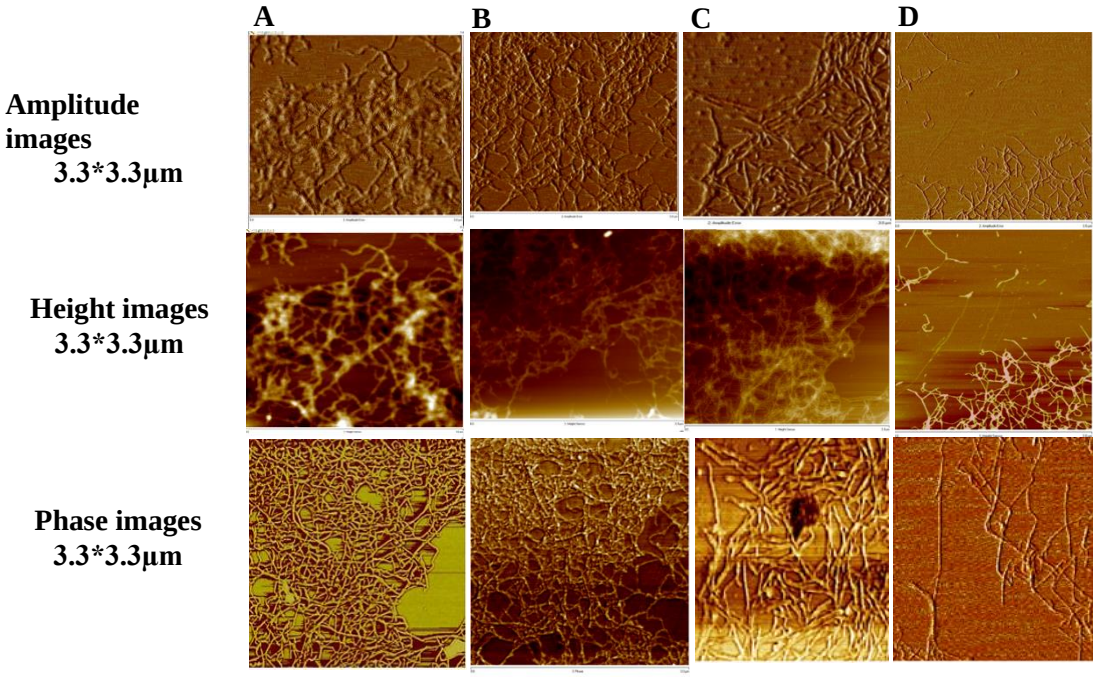


Figure 6 : Images AFM pour (A) NFC-O-5min, (B) NFC-O-30min, (C) NFC-O-60min, et (D) NFC-O-120min.

D'autre part, la longueur des NFCs diminue de façon significative avec la durée du traitement d'oxydation TEMPO, induisant le clivage de chaînes de cellulose. Les caractéristiques géométriques moyennes et le facteur de forme des différents échantillons sont rapportés dans le Tableau 1. Une diminution du facteur de forme des NFCs est observée lorsqu'on augmente le temps d'oxydation par TEMPO

V.2.2 **Modélisation mathématique des Propriétés viscoélastiques linéaires**

L'interprétation quantitative des données rhéologiques, obtenues par des essais expérimentaux, nécessite une description de la réponse rhéologique en utilisant un modèle mathématique qui fournit différents paramètres avec différentes significations physiques. Les modèles rhéologiques, basés sur l'approche phénoménologique, ont été développés pour réaliser l'accord maximal entre la prédiction et les propriétés rhéologiques expérimentales d'un fluide, en prenant en compte les principes de continuum mécanique, indépendamment des caractéristiques structurelles. Cependant pour les systèmes structurés, tels que les gels faibles, une modélisation rhéologique satisfaisante n'a pas été encore développée en raison de

leurs caractéristiques structurelles et de leurs propriétés physiques particulières. La relation qui relie le module élastique et la concentration en polymère a constitué un point d'intérêt dans de nombreuses études rhéologiques réalisées sur les systèmes de gel[15,16]. Dans de nombreux cas, une loi de puissance est observée dont l'exposant peut être discuté sur la base de théories provenant des modèles moléculaires de de Gennes[7], et de Jones et Marque[17]. De plus, les techniques de dispersion fournissent des informations sur la structure moléculaire réelle pour que la validité de l'approche théorique puisse être testée.

Dans notre étude, nous avons examiné les propriétés viscoélastiques linéaires en utilisant dans un premier temps la loi de puissance (Equation 1). C'est une approche adoptée afin de prédire les valeurs de module élastique d'une suspension de NFC à une concentration donnée.

$$G' \propto A\varphi^{n} \qquad (1)$$

Où A est une constante qui dépend des propriétés de la fibre individuelle, comme son module élastique et son facteur de forme, alors que l'exposant n est une constante liée à la structure du réseau de fibre qui indique la dépendance à la concentration de fibre. Les résultats de cette étude sont présentés sur la **Figure 7**, en utilisant la loi de régression de puissance. Les données expérimentales obtenues sont répertoriées dans le Tableau1.

L'effet de la concentration en nanofibrilles de cellulose préparées par voie enzymatique et mécanique sur le module de conservation a été étudié par Pääkkö et al[1]. Ils ont trouvé que la concentration en nanofibres était dépendante de l'exposant n et était d'environ trois . Par contre Saito et a[19] ont trouvé une valeur de n = 2,5 pour les hydrogels de nanofibrilles de cellulose, et ils ont expliqué que la valeur de l'exposant est liée à la structure du réseau des gels. Agoda-Tandjawa et al[4] ont cité une valeur de n = 2,58, Naderi et al[20] ont rapporté n = 2,4 pour les NFCs carboxyméthylées à des concentrations allant de 0,3 à 6,2wt% et à une fréquence de 1 Hz. Naderi et al[21] ont trouvé aussi une valeur de n = 5,2 pour des concentrations plus faibles dans la gamme 0.04-0.18wt% à la fréquence de 0,5 Hz, et Récemment, Jowkarderis et al[22]ont trouvé n = 4,52 à ω = 1 Hz.

Comme déjà indiqué, la puissance n dépend des propriétés d'une fibre individuelle telles que son module d'élasticité, son allongement, et est également liée à la structure du réseau de fibres qui indique la dépendance de la densité des groupements carboxyliques sur la surface des nanofibrilles.

Tableau. 1 : longueur (L), diamètre (d), facteur de forme (L / D) et seuil de percolation (φc) des suspensions de NFC, et paramètres déterminés à partir des équations (1, 2, et 3).

Échantillon		**NFC-O-5min**	**NFC-O-30min**	**NFC-O-60min**	**NFC-O-120min**
L (nm)		1800±100	700±120	500±50	400±80
d (nm)		25±5.37	15±2.12	12±2	10±5
L/d		72	47	42	40
φ_{cth}^{*} (vol%)		0.97	1.5	1.7	1.75
Eq. 1	n	2.54	2.16	3.09	4.00
	log A	652	216	167	94
	R^2	0.97	0.91	0.95	0.98
Eq. 2	D_F	1.80	1.51	1.1	1.3
Eq. 3	m	2.33	1.85	2.44	2.81
	log k	7.60	6.20	7.49	8.14
	φ_c (wt%)	0.10	0.15	0.25	0.30
	φ_c (vol%)	0.07	0.10	0.18	0.22
	R^2	0.97	0.90	0.97	0.99

* Le seuil théorique φ_{cth} a été calculé à partir de 0,7 / (L / D) selon Dufresne[18].

D'après l'analyse de nos données (Tableau 1), on observe que la valeur numérique de n globalement augmente avec l'augmentation du temps d'oxydation. Cela pourrait être attribué à la structure plus fine des NFCs oxydées et à la densité de charge sur la surface expliquant son gonflement important. Ceci pourrait être attribué à la densité de charge superficielle et à la structure fine des NFCs expliquant le gonflement de ces dernières. Le comportement rhéologique des suspensions de NFC oxydée TEMPO est presque invariant avec le temps d'oxydation.

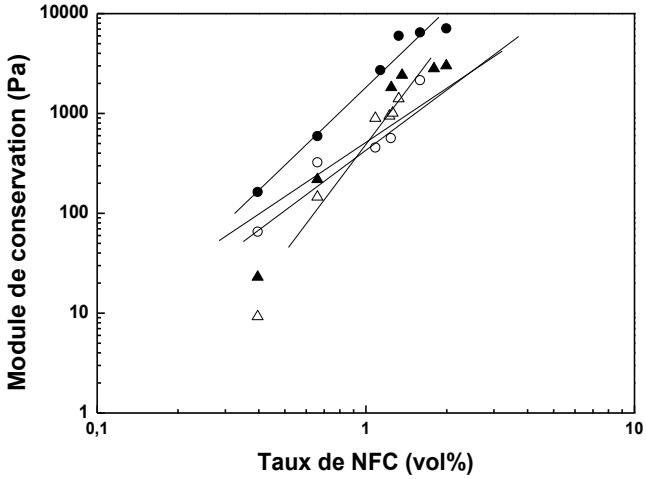


Figure 7 : Évolution du module de conservation en fonction de la concentration de NFC à 25 ° C et à une fréquence angulaire □ = 1 rad.s-1 : NFC-O-5min (●), NFC-O-30 min (○), NFC-O-60min (▲), et NFC-O-120min (Δ).

Comme on a déjà discuté, la théorie de Jones et Marques lie le module d'élasticité à la concentration par une loi de puissance dont l'exposant n dépend de la dimension fractale D_F des objets connectés aux jonctions. La dimension fractale est définie ici par l'équation 2 et les données expérimentales résultantes sont regroupées dans le Tableau.1.

$$G' \propto A\varphi^{(3+D_F)/(3-D_F)} \quad (2)$$

D'après le tableau 1 et la **Figure 8**, on remarque que les suspensions NFC-O-120min et NFC-O-60min ont une valeur de D_F inférieure par rapport aux autres suspensions de NFCs oxydées. De même, les modules G 'et G' ' de NFC-O-5min, NFC-O-30min, et NFC-O-60min sont plus élevés que ceux de NFC-O-120min, tel que présenté sur la **Figure 5**. De plus, plusieurs chercheurs[23–25] ont montré que les propriétés mécaniques (plasticité et module élastique) des hydrogels sont principalement gouvernées par la dimension fractale des

agrégats constituant la structure et également qu'elle est responsable de leur comportement rhéologique.

Comme il sera indiqué par la suite, ces valeurs de D_F peuvent être liées au potentiel zêta des NFCs qui présentent un degré d'oxydation important, et par conséquent un gonflement important, ce qui implique un faible frottement entre les fibres, un effet connu pour les suspensions de fibres. Cette diminution du frottement résulte de l'augmentation des interactions répulsives entre les NFCs quand la densité de charge sur la surface des NFCs augmente.

D'autre part, et comme nous le verrons dans notre étude, la rigidité du gel (valeur G ') est élevée en comparaison avec les valeurs trouvées pour un gel formé de NFCs à la même fraction mais obtenues en utilisant un prétraitement enzymatique, même si le système de NFC que nous étudions présente une longueur relativement faible. Ceci était inattendu puisque les nanofibrilles longues devraient former des enchevêtrements plus forts, ce qui devrait augmenter la rigidité du gel. Nous avons expliqué cette différence par la densité de charge de surface élevée sur la surface du NFC oxydé (**Figure 8**) par rapport aux NFCs non oxydées (traitées enzymatiquement).

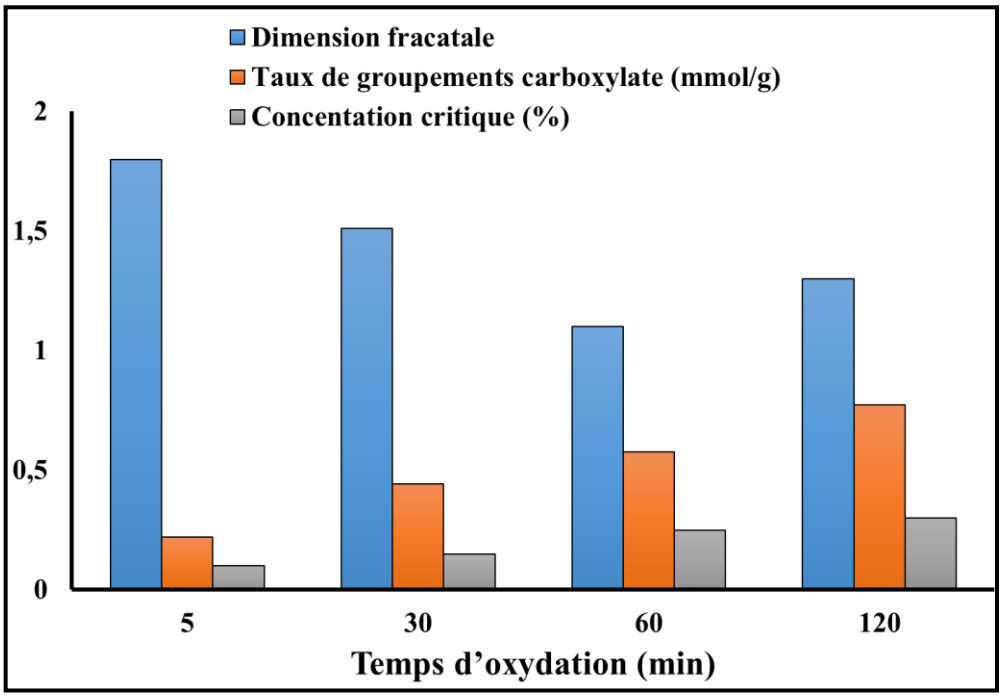


Figure 8 : Dimension fractale, teneur en groupements carboxyliques, et concentration critique de NFC en fonction du temps d'oxydation à 25 ° C et à une fréquence angulaire de $\omega = 1$ rad.s^{-1}.

Ces charges de surface induisent des forces de répulsion entre les nanofibrilles responsables de leur bonne dispersion et en même temps conduit à des molécules d'eau plus immobilisée à proximité de la surface de la NFC (délimitée par des molécules d'eau). Quand on compare les différents types de NFCs étudiées dans cette thèse, on remarque clairement que la formation du gel devient de plus en plus gouvernée par les forces répulsives et par l'immobilisation des molécules d'eau quand la durée d'oxydation TEMPO augmente (réduction de longueur des NFCs et augmentation de la densité de charge superficielle).

La deuxième approche qui sera adoptée lors de cette étude est la loi de percolation. Le terme percolation (du latin "percolare", filtrer) a été introduit en 1957 par Hammersley[26] qui étudiait le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ce terme est utilisé aujourd'hui pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de propagation dans un système aléatoire partiellement connecté.

Dans notre travail de thèse, le modèle de percolation a été appliqué afin de représenter le comportement de gélification, mais aussi a été envisagé pour des gels physiques[27–29] Cette loi est définie par l'équation (3).

$$G' = k\left|\varphi - \varphi_c\right|^m \qquad \textbf{(3)}$$

Pour vérifier si une telle loi pourrait s'appliquer aux suspensions de NFC, nous avons porté logG' en fonction de log(φ-φ_c) pour ω=1rad/s, et cela en variant progressivement la valeur de la concentration critique φ_c de façon à ce que la droite obtenue présente le coefficient de corrélation le plus élevé possible. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 1. La linéarité des droites obtenues montre que l'approche de percolation est appropriée

D'après le Tableau 1, on remarque que les NFC-O-5min ont un seuil de percolation beaucoup plus faible par rapport aux autres suspensions (0,10% pour NFC-O-5min, et 0,15, 0,25 et 0,3% en poids pour les NFC-O-30min, NFC-O-60min, et NFC-O-120min, respectivement). La valeur basse de φ_c pour la suspension NFC-O-5min peut s'expliquer par la structure et la morphologie de la fibre, à savoir, la taille, la forme, la répartition et l'orientation des particules, ce qui peut affecter la concentration critique φc[30]. Par exemple, φc augmente avec les interactions électrostatiques et avec la polydispersité de la taille de l'espèce. D'autre part, les nanofibrilles qui sont bien structurées et étendues offrent un volume utile plus grand et donc abaissent la concentration seuil[31]. En effet, il est bien connu que la fraction critique

dépend principalement du facteur de forme et de la distribution d'orientation des fibres[32,33]. Favier et al[34] ont observé que le seuil de percolation, trouvé par une procédure numérique, diminue rapidement lorsque le facteur de forme augmente. Par exemple, les nanocristaux de cellulose ayant un facteur de forme de 100, conduisent à un seuil de percolation très bas, voisin de 1% en volume.

Les facteurs de forme des NFCs étudiées ont été estimés à partir de mesures AFM et sont présentés dans le Tableau 1. Le calcul suppose que les NFCs sont des particules en forme de bâtonnets. Cette hypothèse est plus acceptable pour le système de NFCs préparées par oxydation TEMPO pour une longue durée de traitement. On peut remarquer clairement que les fractions critiques expérimentales sont plus faibles que celles théoriques quelle que soit la durée de la réaction d'oxydation.

Cette différence peut être attribuée à une augmentation apparente de la valeur réelle de la fraction de NFC résultant de la contribution de l'eau immobilisée en aidant à la formation du gel. En outre, cette hypothèse est supportée par le fait que l'écart entre les fractions critiques théoriques et expérimentales augmente lorsque la charge de surface des NFCs augmente (temps d'oxydation élevé), résultant d'une augmentation des forces répulsives et de la quantité d'eau immobilisée. Le développement de nouvelles théories pour prédire la relation entre les caractéristiques des NFCs et les propriétés du gel est nécessaire, dans lesquelles on devrait considérer l'effet des forces répulsives et des molécules d'eau immobilisées sur la formation du gel.

V.2.3 Effet de l'intensité de désintégration mécanique sur les propriétés viscoélastiques des NFC oxydées TEMPO

L'idée principale de la désintégration mécanique est de passer à plusieurs reprises la suspension de cellulose diluée à travers un homogénéisateur mécanique à haute pression. Avec ce traitement on délamine la paroi cellulaire des fibres et on provoque la libération des microfibrilles de cellulose. La désintégration mécanique dans son sens le plus strict se réfère à la répartition des fibres en micro et nanofibrilles de cellulose sans prétraitement chimique ou enzymatique. Toutefois, la quantité d'énergie nécessaire pour désintégrer la cellulose en microfibrilles est très importante, car ces dernières sont liées par des liaisons hydrogène interfibrillaires dans les domaines cristallin et amorphe. L'extraction des nanocelluloses par le traitement mécanique de la pâte de cellulose a été démontrée par Herrick et al[9], et Turbak et al[11] au début des années 1980. Leur approche qui impliquait le raffinage de la pâte suivie de

plusieurs passages de la pâte raffinée dans un homogénéisateur à haute pression, conduit à des suspensions de type gel constitué de cellulose hautement fibrillée nommé cellulose microfibrillée (MFC).

Nous avons étudié l'effet du nombre de passes à travers l'homogénéisateur sur les propriétés viscoélastiques des suspensions de NFCs oxydées TEMPO, en suivant la réponse rhéologique de deux types de NFC : NFC-O-5min et NFC-O-120min après différents passages à travers l'homogénéisateur allant de 3 à 15 passes. La **Figure 9** présente l'évolution de G', G''et ŋ* en fonction du nombre de cycles.

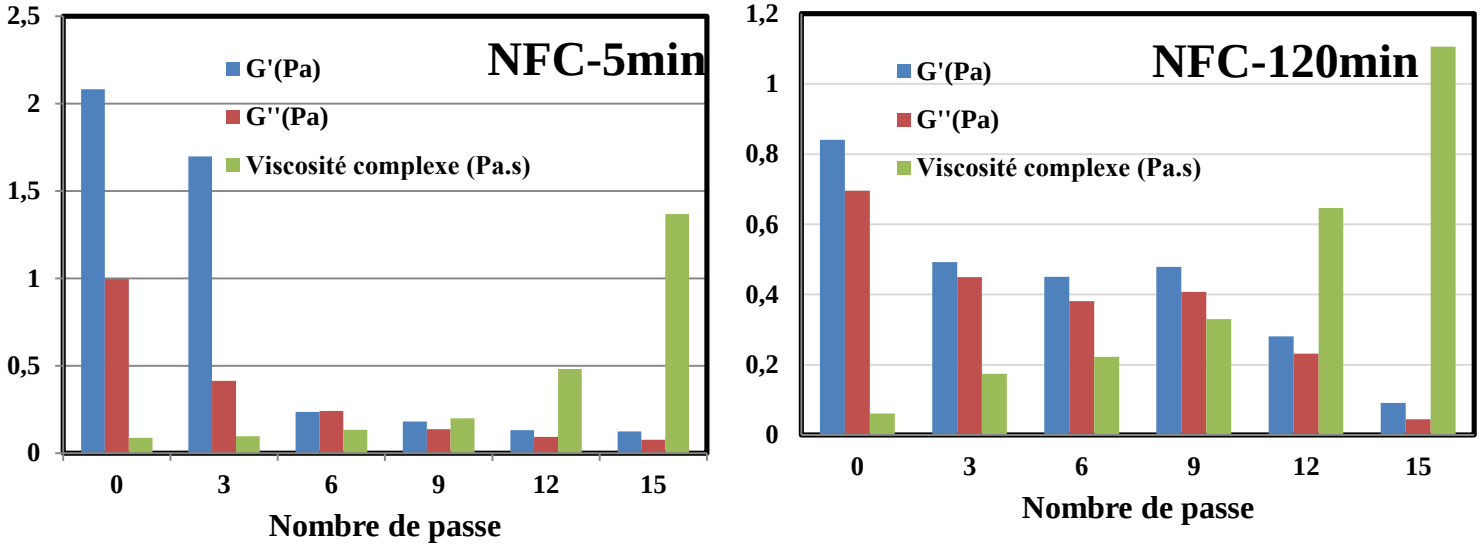


Figure 9 : Évolution de la viscosité complexe, du module de conservation et du module de perte en fonction du nombre de passes à travers l'homogénéisateur pour NFC-O-5min et NFC-O-120min à ω=1,6 rad/s

On peut remarquer que l'accroissement du nombre de passes à travers l'homogénéisateur mécanique s'accompagne d'une augmentation des modules dynamique G' et G''. Ceci est expliqué par l'augmentation de la consistance du gel qui est liée à l'augmentation de la fraction de NFC oxydée TEMPO. Autrement dit compte tenu de leur facteur de forme élevé et leur capacité d'établir des liaisons hydrogènes, les nanofibres de cellulose (surtout dans le cas des NFC-O-5min) vont former un réseau enchevêtré tridimensionnel, où les points de contact d'enchevêtrement vont agir comme des nœuds de réticulation physiques responsables du caractère gel de la suspension de NFC.

V.3 Influence de la température et de la force ionique des suspensions de NFCs oxydées TEMPO sur les modules dynamiques G' et G''

V.3.1 Effet de la force ionique sur les propriétés rhéologiques

Les propriétés viscoélastiques des systèmes colloïdaux cellulosiques ont été étudiées par différents groupes de recherche, en utilisant des particules cellulosiques ayant différentes morphologies[2]. La Stabilité colloïdale est généralement gouvernée par les interactions entre les particules de potentiel V et en particulier par la barrière d'énergie ΔV. Si la barrière d'énergie dépasse l'énergie thermique k_BT, où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue, alors l'agrégation est empêchée sur un long intervalle de temps. Inversement, si la barrière d'énergie est inférieure à k_BT, l'agrégation a lieu[35]. Dans un système dilué, la stabilité colloïdale de particules chargées est contrôlée par les interactions électrostatiques. Pour les particules chargées, la contribution aux forces électrostatiques entre particules dépend de la force ionique du système. Les contre-ions vont s'associer avec les particules chargées et jouent donc un rôle très important dans la détermination des forces inter-particulaires. Comme les groupes carboxyliques sont introduits sur la surface des NFCs par oxydation TEMPO, elles sont stabilisées électrostatiquement.

Récemment, Dong et al[36] ont étudié la fonctionnalisation des NFCs structurés dans les formes d'hydrogels, d'aérogels et films minces. Mettant particulièrement l'accent sur l'utilisation de groupements carboxylates de surface, provenant de l'oxydation TEMPO, et les groupes hydroxyles répandus sur la surface permettant l'incorporation de matières organiques ou inorganiques pour les différentes fonctionnalités de liaison par des interactions covalentes ou non covalentes. La capacité élevée de liaisons de NFCs avec les ions de métaux lourds en raison de la présence de groupements carboxylates a été utilisée pour incorporer un cation monovalent Ag^+ sur la surface de NFC, où Ag^+ a ensuite été réduite en nanoparticules. L'effet des ions argent sur la gélification de la dispersion aqueuse NFC a été décrit, et les propriétés viscoélastiques dynamiques des gels solides ont été étudiées aussi.

Dans notre travail, le sel NaCl a été choisi comme électrolyte inorganique pour étudier l'influence de la force ionique sur les propriétés d'écoulement des systèmes colloïdaux cellulosiques de NFC oxydée TEMPO en milieu aqueux à différents temps d'oxydation (différents facteurs de forme et structures).

En l'absence d'électrolyte (à la plus petite force ionique pouvant être atteinte), les suspensions de NFC sont claires et transparentes (**Figure 10**), ce qui indique une bonne dispersion et une

stabilité colloïdale des NFCs en milieu aqueux en raison de la répulsion entre charges négatives portées par les particules de NFC. Lorsque la force ionique augmente le gel devient de plus translucide indiquant la formation d'agrégats. La **Figure 11** présente l'évolution de G', G''et du potentiel zêta pour les suspensions de NFCs oxydées. Comme on le voit sur la figure, la force ionique de la suspension de NFC oxydée affecte les valeurs de G' et G'', et la même observation peut être faite pour le potentiel zêta. La valeur absolue du potentiel zêta a diminué de 69,1 à 30 mV pour les NFC-O-120 min, de 42 à 9,1mV pour NFC-O-60min, de 50 à 12,1 mV pour NFC-O-30 min, et de 70 à 30 mV pour NFC-O-5min quand la force ionique augmente de 4,6 à 291,4 mM (**Figure 11C**). Pour les NFC-O-5min, les valeurs de potentiel zêta deviennent même positives pour les forces ioniques les plus élevées. Ce changement de la valeur du potentiel zêta est dû à l'effet d'écran électrostatique de la couche de Na+.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est fondée sur l'observation de la diffusion (mouvement Brownien) des nanoparticules qui est directement reliée à leur taille. Comme nous avons affaire à des NFC qui peuvent être simulées à des cylindres, le diamètre hydrodynamique mesuré, DH, sera le diamètre d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que ces cylindres. Par conséquent, DH ne représente pas la taille physique réelle des particules. Notons qu'après chaque mesure, l'appareil effectue deux analyses : une première appelée analyse des cumulant qui supposent l'existence d'une seule taille (z-average) et une deuxième appelée analyse de distribution qui prévoit l'existence d'une distribution multimodale. Dans les résultats présentés, une distribution monomodale a été obtenue dans tous les cas. Sauf indication contraire, nous allons faire référence à la valeur de la taille moyenne (z-average) des nanoparticules.

La comparaison des diamètres hydrodynamiques avant et après l'ajout du sel montre pour les NFC-O-120min une variation significative du diamètre hydrodynamique. Comme discuté ci-dessus, ceci ne veut pas dire que la longueur géométrique des NFC a augmenté, mais correspond plutôt à la diminution du coefficient de diffusion suite à l'augmentation de la concentration de l'ion monovalent Na+. Ces observations s'expliquent par le fait qu'en augmentant un peu la force ionique du milieu, la double couche électrique des particules est comprimée et que la portée des forces répulsives est plus petite. Lorsque du sel est ajouté, une forte concentration de contre-ions se développe à proximité de la surface de fibrilles en raison de l'attraction électrostatique. Les Interactions spécifiques entre les contre-ions et les groupements carboxyliques sont significativement plus faibles que les interactions protons-

carboxyles. Le principe de la double couche implique que les contres-ions en solution protègent les charges de surface des particules, ce qui réduit donc la valeur absolue du potentiel zêta et les forces électrostatiques de répulsion quand la force ionique augmente, que le potentiel zêta devient moins négatif, et que la taille des particules augmente. Ceci indique que l'effet de charge préalable a été important et conduit à l'agrégation des particules, donc des suspensions troubles sont observées à une force ionique de 4,29, 74 et 292 mM (**Figure 12**)

L'AFM a également montré qu'une quantité de 4,29 mM de NaCl commence à provoquer l'agrégation des particules (**Figure 12**), qui est en bon accord avec les résultats obtenus à partir de DLS. Il a déjà été observé qu'une force ionique plus élevée produit une suspension plus trouble, et la séparation de phases est rapide à une force ionique de 50 mM. On observe sur la **Figure 11** que les propriétés rhéologiques des suspensions de NFCs oxydées sont modifiées en ajoutant le sel NaCl, où, par exemple, le module élastique G' d'une dispersion à 0,6% en poids de NFC-O-60 min augmente de 82 Pa à 680 Pa et celle de NFC-O-30min augmente de 125 Pa à 850 Pa, par l'augmentation de la concentration de NaCl de 0 à 292 mM.

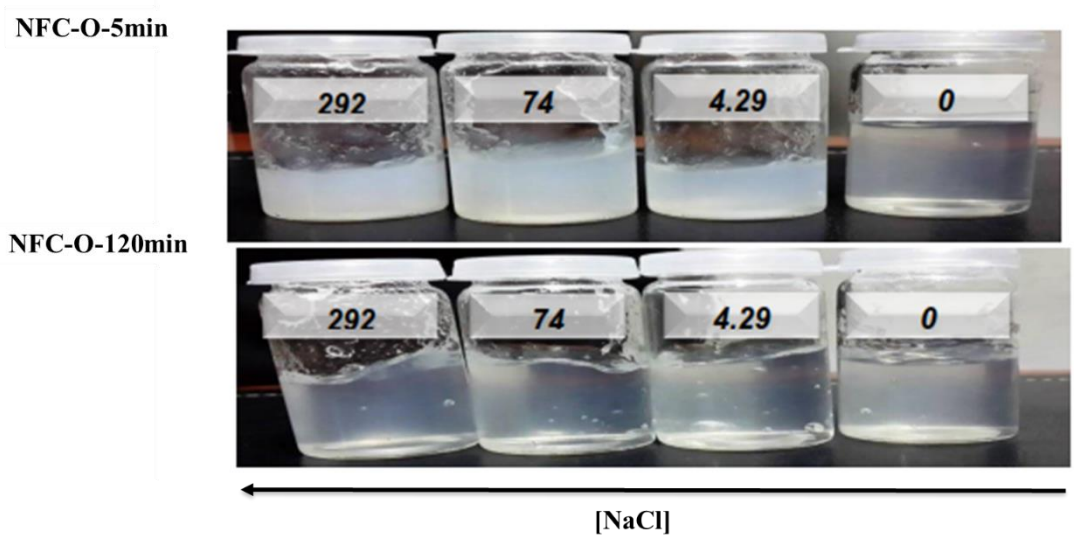


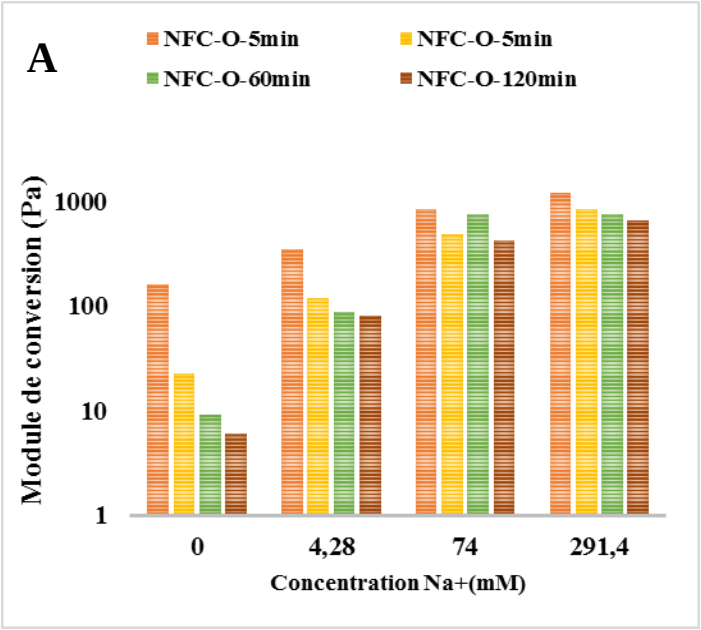
Figure 10 : Suspensions aqueuses de NFC avec différentes concentrations de Na^+ 0, 4,29, 74 et 292 mM. (A) : NFC-O-5min, (B) : NFC-O-120min.

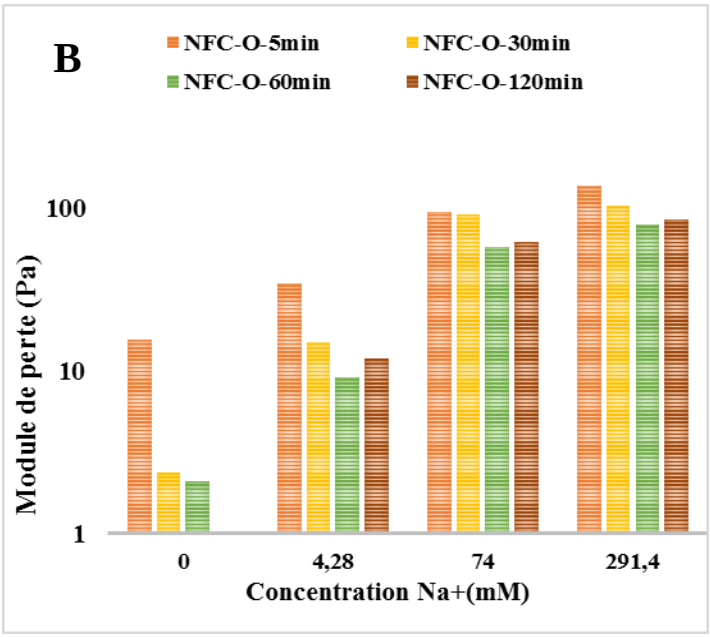
Le comportement des NFCs avec l'addition de NaCl pourrait être discuté en termes de changement de type et de quantité des interactions développées par les NFCs dans le milieu. Comme nous l'indiquions précédemment la formation de gel à base de NFC/eau est le résultat de la contribution de deux paramètres : l'immobilisation de molécules d'eau et les interactions entre NFCs (enchevêtrements ou répulsions). L'équilibre entre ces deux types d'interaction

dépend fortement de la charge de surface des NFCs et leurs tailles. Lorsque la densité de charge augmente et la longueur des NFCs est faible (temps d'oxydation élevé), la stabilisation des NFCs par les forces de répulsion est augmentée et les enchevêtrements entre les chaines de NFC deviennent négligeables. La formation du gel est ensuite assurée par l'immobilisation des molécules d'eau. Toutefois pour une faible densité de charge et une longueur de NFC élevée (faible temps d'oxydation), les enchevêtrements entre les NFCs sont plus décisifs pour la formation du gel. Ces enchevêtrements deviennent plus probables lorsque les NFCs s'approchent les unes des autres en profitant des faibles forces répulsives et de la faible densité de charge sur la surface.

En ajoutant l'électrolyte NaCl, le module de conservation (G'), et le module de perte (G'') ont augmenté en formant un réseau et la rigidité du gel est alors augmentée. Ceci n'est possible que par des interactions supplémentaires par rapport au gel sans électrolyte NaCl. En plus de l'effet d'écran de l'électrolyte NaCl, l'ion Na^+ peut jouer le rôle d'agent de réticulation qui renforce le gel. Ainsi il joue un double rôle : i) il réduit le potentiel zêta de la suspension de NFC ce qui favorise le rapprochement des NFCs et ii) il réticule les chaînes d'acides polyglycoroniques (chaînes de cellulose oxydée) de surface des NFCs adjacentes (**Figure 13**).

Les chaînes de cellulose oxydée à la surface des NFCs (partie amorphe de la NFC) sont, en fait, des chaines polysaccharides glycose / glucuronique.[37] Ainsi, il est très légitime de comparer ces chaînes avec un grand nombre de systèmes, comme les pectines, l'alginate, et d'autres polysaccharides contenant des unités uroniques dans leur squelette, qui sont connus et abondamment étudiés en raison de leur gélification en présence d'ions (des ions monovalents ou bivalents). Il est à noter que l'indice de cristallinité de la suspension NFC-O-120min est de 69%[38], ce qui signifie que plus de 30% de cellulose dans la NFC est amorphe et est concerné par cette discussion. L'auteur indique que la structure analogue à un gel peut être mise en évidence à température ambiante, particulièrement quand une forte concentration en Na+ est utilisée. La discussion ci-dessus montre clairement que l'addition de NaCl a deux effets : i) elle induit l'effet d'écran qui se manifeste par la diminution du potentiel zêta des NFCs et ensuite ii) il crée de nouvelles interactions induites par l'effet de réticulation des ions Na+. Ces interactions sont responsables de l'augmentation de la rigidité du gel





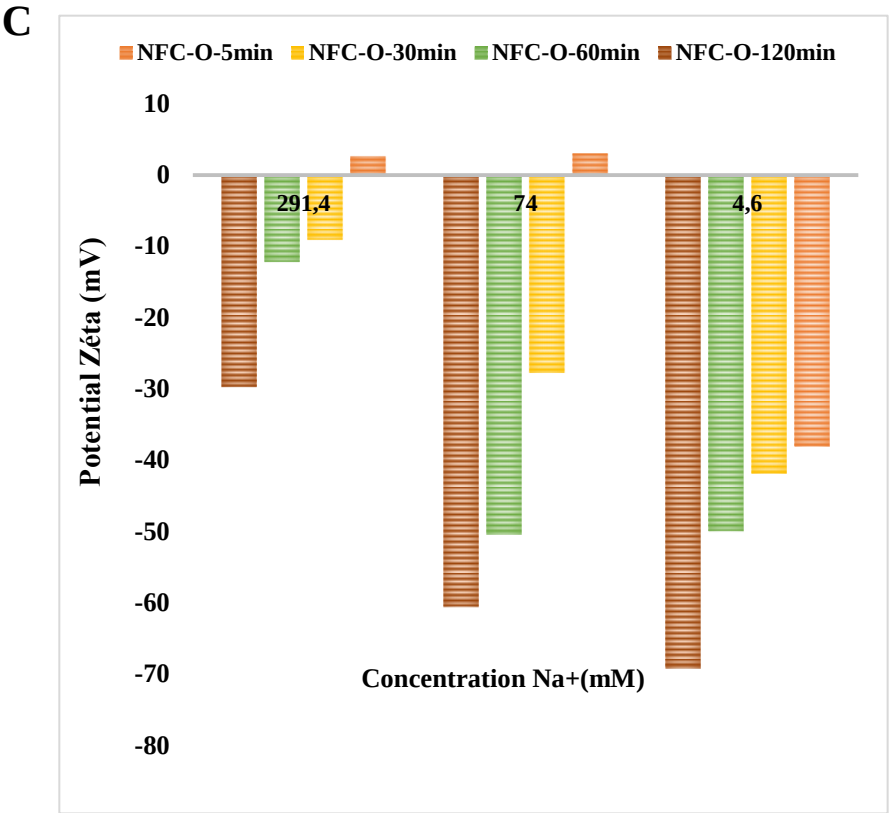


Figure 11 : (A) module de conservation, (B) module de perte, et (C) potentiel Zeta pour les suspensions de NFCs oxydées TEMPO après 15 passes à travers l'homogénéisateur (à 0,6 % en poids) à 1 rad.s-1en fonction de la teneur en Na +.

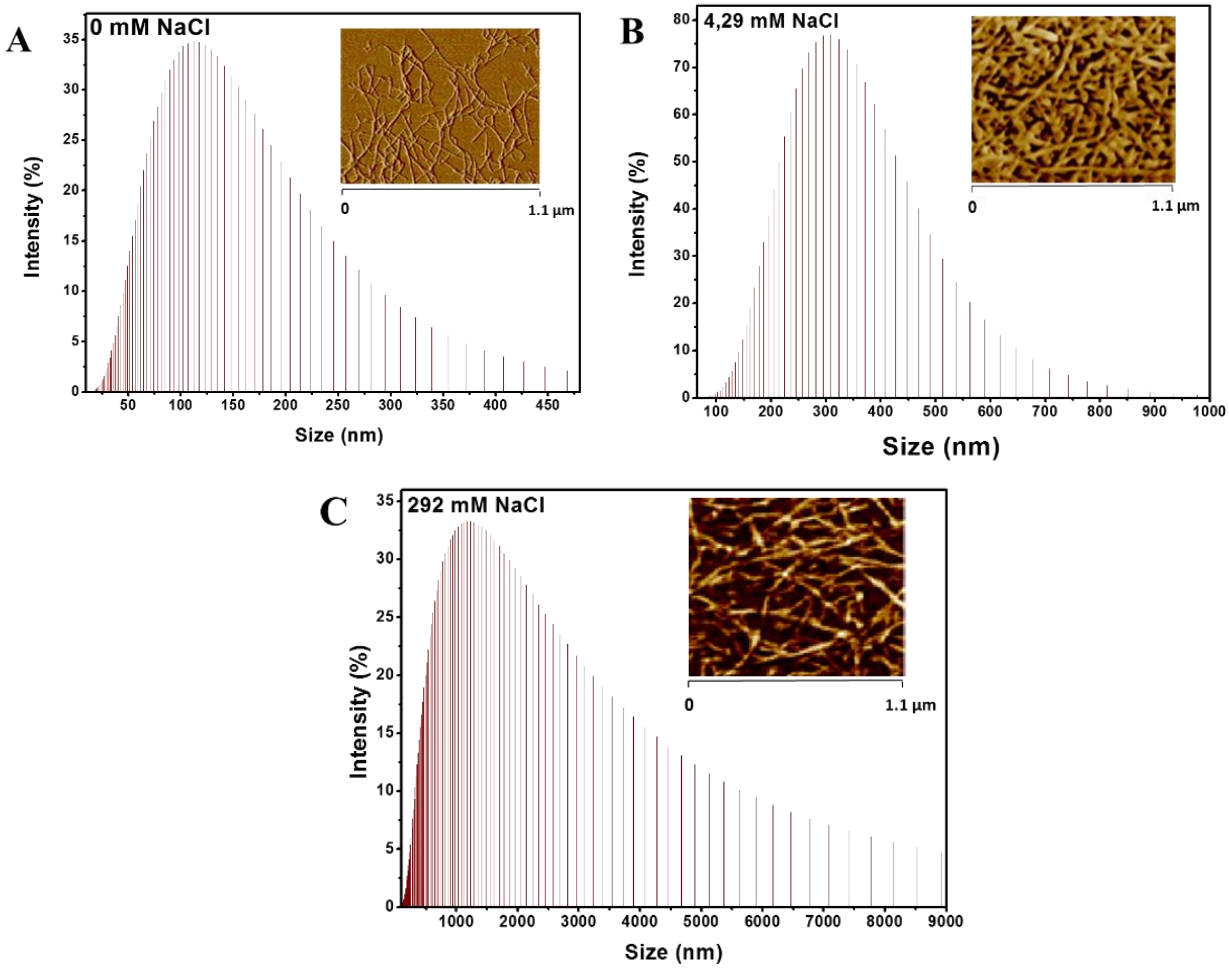


Figure 12 : Distribution en taille et images AFM (insérés) pour les suspensions de NFC-O-120min après 15 passes à travers l'homogéinisateur dans l'électrolyte minéral NaCl en fonction de la concentration de $Na^{+.}$

La discussion ci-dessus montre clairement que l'addition de NaCl a deux effets : i) elle induit l'effet d'écran qui se manifeste par la diminution du potentiel zêta des NFCs et ensuite ii) il crée de nouvelles interactions induites par l'effet de réticulation des ions Na+. Ces interactions sont responsables de l'augmentation de la rigidité du gel.

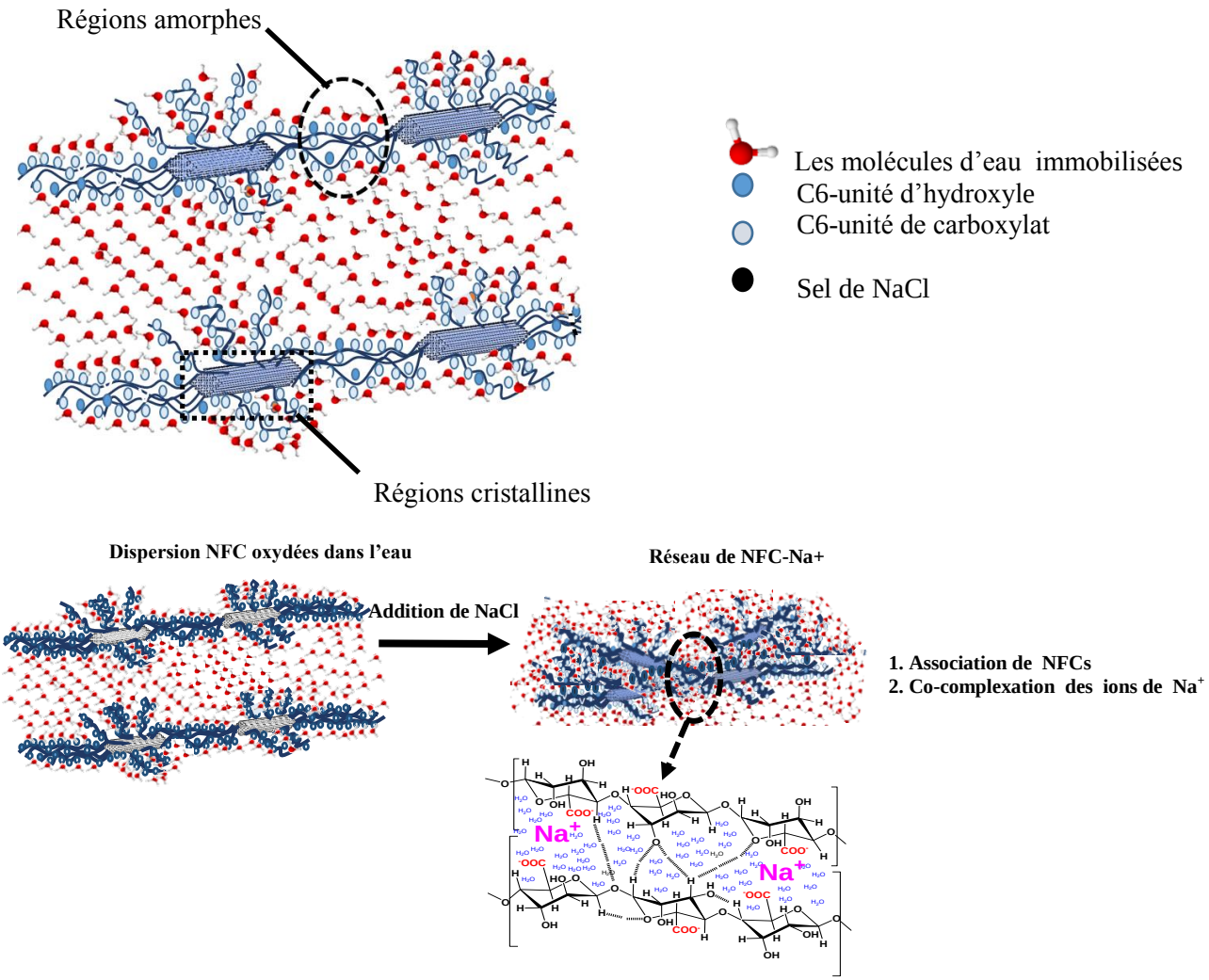


Figure 13 : Représentation schématique des zones de jonction pour le système NFC oxydée TEMPO : (A) dispersion de NFC oxydée dans l'eau ; (B) coordination de Na + dans une cavité créée par une paire de séquences de guluronate le long des chaînes de cellulose

V.3.2 **Effet de la température sur les propriétés rhéologiques**

Pour comprendre le comportement des NFCs oxydées TEMPO à des états d'énergie différents, les suspensions de NFC ont été soumises à une étude en température variant de 25°C à 80°C. Les mesures ont été réalisées pour une concentration pour chaque suspension en utilisant une fréquence angulaire de 1 rad / s. Comme le montre la **Figure 14**, il n'y aucune dépendance de la température jusqu'à 50 ° C.

Au-delà de 50 °C, l'évaporation de l'eau n'est pas négligeable ; l'augmentation du module de conservation est plus probablement due à l'augmentation de la concentration dans le gel de NFC. L'observation de gel à la fin de l'expérience après refroidissement, montre la présence de nombreux pores et des zones sèches. Cela pourrait ouvrir de nombreuses perspectives d'applications. L'effet de la température sur les propriétés rhéologiques de gels à base de NFC

a été étudié par Loweys et al[39] et Pääkkö et al[1]. Il est intéressant de noter que les NFCs étudiées dans ces deux études présentent un facteur de forme élevé et ont été obtenues par cisaillement mécanique et prétraitement enzymatique suivi d'un cisaillement mécanique, respectivement.

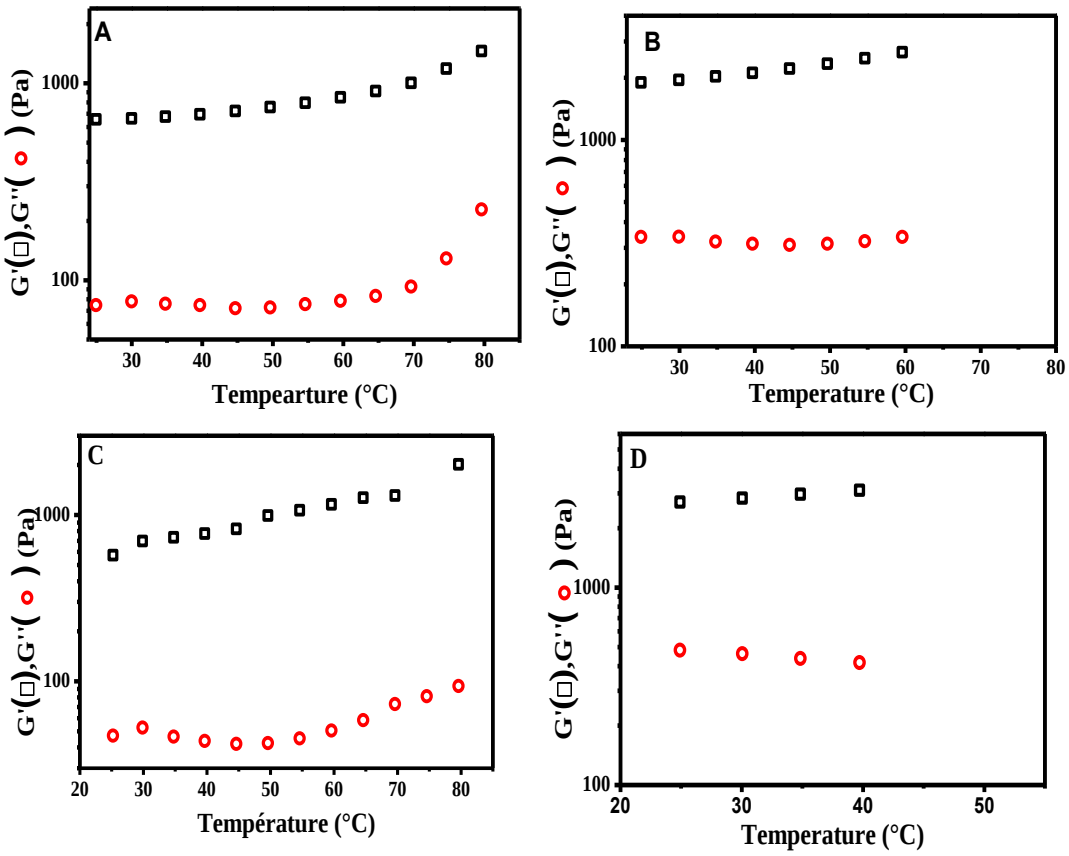


Figure 14 : Évolution du module de conservation et du module de perte pour les suspensions de NFCs oxydées TEMPO après 15 passes à travers l'homogénéisateur en fonction de la température à ω=1 rad/s: (A) NFC-O-120min à 1,64%wt (B) NFC-O-60min à 1,88%wt, (C) NFC-O-30min à 1,87%wt, et (D) NFC-O-5min à 1,71% wt.

VI. Conclusion :

Les résultats de l'étude poussée des suspensions aqueuses de NFC montrent que le module de conservation présente une dépendance en loi de puissance à la concentration de la suspension de type : $G' = A\phi^n$. Le facteur A dépend de la nature de la fibre, de sorte que le temps d'oxydation reflète les caractéristiques des fibres individuelles. D'autre part, la puissance n change de 2,16 à 4 en fonction des caractéristiques des fibres. La dimension fractale calculée est diminuée en augmentant le temps d'oxydation, résultant d'une diminution de la friction et

des interactions entre les NFCs. Ceci indique que n reflète les propriétés structurelles des suspensions étudiées. Le calcul du seuil de percolation, φc, des suspensions montre qu'il augmente avec l'augmentation du temps d'oxydation, mais la valeur calculée est très faible par rapport aux valeurs théoriques. Ceci pourrait être expliqué par l'effet de l'eau immobilisée sur la formation de gel en soulignant l'importance de ce phénomène lors de l'élaboration de nouvelles théories pour prédire la relation entre les caractéristiques des NFCs et les propriétés du gel.

L'étude de l'évolution du potentiel-ζ d'une suspension aqueuse de NFC oxydées TEMPO en fonction de pH, montre des potentiels négatifs. Ces valeurs négatives du potentiel donnent suffisamment de stabilisation électrostatique pour assurer la stabilisation des suspensions. L'étude de l'effet d'un électrolyte a montré que les particules de NFCs étaient sensibles à l'électrolyte dans un système aqueux. L'électrolyte minéral (NaCl) a affecté la stabilité colloïdale des NFCs en réduisant leur valeur absolue du potentiel zêta, en raison d'un effet de l'écran électrostatique. L'agrégation importante des suspensions de NFC se produit, ce qui a conduit à une augmentation significative de la rigidité du gel. En fait, l'agrégation des NFCs a favorisé la formation de nouvelles interactions induites par l'effet de réticulation d'ions Na + L'effet de la température a montré que les gels sont stables jusqu'à 50 ° C. Cela pourrait ouvrir de nouvelles applications pour ces gels à base de NFC.

VII. Références

(1) Pääkko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, a.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; *et al.* Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1934–1941.

(2) Lasseuguette, E.; Roux, Æ. D.; Nishiyama, Æ. Y. Rheological Properties of Microfibrillar Suspension of TEMPO-Oxidized Pulp. **2008**, 425–433.

(3) Atsumi, D. T.; Shioka, S. I.; Oto, T. M. A. Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions. **2002**, *30*, 27–32.

(4) Agoda-Tandjawa, G.; Durand, S.; Berot, S.; Blassel, C.; Gaillard, C.; Garnier, C.; Doublier, J.-L. Rheological Characterization of Microfibrillated Cellulose Suspensions after Freezing. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 677–686.

(5) Osada, Y. *Gels Handbook, Four-Volume Set (Vol. 1). K. Kajiwara (Ed.). Academic Press.*; 2000.

(6) D, S. *Handbook 1 In Gels*; 1976.

(7) P-G.Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; 1979.

(8) Kavanagh, G. M.; Ross-Murphy, S. B. Rheological Characterisation of Polymer Gels. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 533–562.

(9) Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, S. K. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *J Appl Polym Sci Symp* **1983**, *37*, 797–813.

(10) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow Properties of Microcrystalline Cellulose Suspension Prepared by Acid Treatment of Native Cellulose. **1998**, *142*, 75–82.

(11) Turbak A, Snyder F, S. K. Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses , and Commercial Potential. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym.* **1983**, *37*, :815–827.

(12) Okita, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils Dispersed in Organic Solvents. **2011**, 518–522.

(13) Ishii, D.; Saito, T.; Isogai, A. Viscoelastic Evaluation of Average Length of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 548–550.

(14) Soszynski, R. M., & Kerekes, R. J. Elastic Interlocking of Nylon Fibers Suspended in Liquid. Part 1. Nature of Cohesion among Fibers. *Nord. Pulp Pap. Res. J* **1988**, *3*, 172–184.

(15) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; 1980.

(16) Walter, A. T. Elastic Properties of Polvinyl Chloride Gels. *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*,

207–228.

(17) Jones, J. L.; Marques, C. M.; Rigid, C. M. M. Rigid Polymer Network Models To Cite This Version : Rigid Polymer. **1990**, *51*, 1113–1127.

(18) Dufresne, A. Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. *J. Nanosci. Nanotechnol. 6*, 322–330.

(19) Saito, T.; Uematsu, T.; Kimura, S.; Enomae, T.; Isogai, A. Self-Aligned Integration of Native Cellulose Nanofibrils towards Producing Diverse Bulk Materials. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8804.

(20) Naderi, A.; Lindström, T.; Sundström, J. Carboxymethylated Nanofibrillated Cellulose: Rheological Studies. *Cellulose* **2014**, *21*, 1561–1571.

(21) Naderi, A.; Lindström, T.; Pettersson, T. The State of Carboxymethylated Nanofibrils after Homogenization-Aided Dilution from Concentrated Suspensions: A Rheological Perspective. *Cellulose* **2014**, *21*, 2357–2368.

(22) Jowkarderis, L.; de Ven, T. G. M. Van. Rheology of Semi-Dilute Suspensions of Carboxylated Cellulose Nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 416–423.

(23) Channell, G. M.; Zukoski, C. F. Shear and Compressive Rheology of Aggregated Alumina Suspensions. *AIChE J.* **1997**, *43*, 1700–1708.

(24) Shih, W.-H.; Shih, W.; Kim, S.-I.; Liu, J.; Aksay, I. Scaling Behavior of the Elastic Properties of Colloidal Gels. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 4772–4779.

(25) Pignon, F.; Magnin, A.; Piau, J.-M.; Cabane, B.; Lindner, P.; Diat, O. Yield Stress Thixotropic Clay Suspension: Investigations of Structure by Light, Neutron, and X-Ray Scattering. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 3281–3289.

(26) J.M.Hammersley. *Percolation Processes II Connective Constants*; Proc. Camb.; 1957.

(27) Li, L.; Aoki, Y. Rheological Images of Poly(vinyl Chloride) Gels. 1. The Dependence of Sol−Gel Transition on Concentation. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7835–7841.

(28) Li, L.; Uchida, H.; Aoki, Y.; Yao, M. L. Rheological Images of Poly(vinyl Chloride) Gels. 2. Divergence of Viscosity and the Scaling Law before the Sol−Gel Transition. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7842–7848.

(29) Axelos, M. A. V.; Kolb, M. Crosslinked Biopolymers: Experimental Evidence for Scalar Percolation Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1457–1460.

(30) Front Matter. In *The Physics of Amorphous Solids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2005; pp. i – xii.

(31) Hsu, W. Y.; Holtje, W. G.; Barkley, J. R. Percolation Phenomena in Polymer/carbon Composites. *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, *7*, 459–462.

(32) Balberg, I.; Binenbaum, N. Computer Study of the Percolation Threshold in a Two-Dimensional Anisotropic System of Conducting Sticks. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3799–3812.

(33) Balberg, I.; Binenbaum, N.; Wagner, N. Percolation Thresholds in the Three-

Dimensional Sticks System. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1465–1468.

(34) Favier, V.; Canova, G. R.; Cavaillé, J. Y.; Chanzy, H.; Dufresne, A.; Gauthier, C. Nanocomposite Materials from Latex and Cellulose Whiskers. *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 351–355.

(35) F.D.Evans and M.Wennerstrom. *In the Colloidal Domaine*; John Wiley.; New york, 1999.

(36) Dong, H.; Snyder, J. F.; Tran, D. T.; Leadore, J. L. Hydrogel, Aerogel and Film of Cellulose Nanofibrils Functionalized with Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95*, 760–767.

(37) Donati, I.; Draget, K. I.; Borgogna, M.; Paoletti, S. Tailor-Made Alginate Bearing Galactose Moieties on Mannuronic Residues: Selective Modification Achieved by a Chemoenzymatic Strategy. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 88–98.

(38) Draget, K. I.; Smidsrød, O.; Skjåk-Bræk, G. Alginates from Algae. In *Biopolymers Online*; Vandamme, E. J.; De Baets, S.; Steinbüchel, A., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2005.

(39) Lowys, M.-P.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. Rheological Characterization of Cellulosic Microfibril Suspensions. Role of Polymeric Additives. *Food Hydrocoll.* **2001**, *15*, 25–32.

Chapitre V : Étude du pouvoir renforçant des NFC oxydées TEMPO extraites du rachis de palmier dattier

Chapitre V : Étude du pouvoir renforçant des NFC oxydées TEMPO extraites du rachis de palmier dattier ***198***

I. Contexte et enjeux spécifiques ***200***

I.1 Contexte **200**

I.2 Objectifs spécifiques **200**

II. Caractérisation préliminaire des matériaux mis en œuvre. ***201***

II.1 Microstructure des matériaux **201**

II.2 Propriétés optiques des nanocomposites **202**

II.3 Propriétés thermiques des nanocomposites **207**

II.4 Propriétés mécaniques **210**

II.4.1 Caractérisations par analyse mécanique dynamique 210

II.4.1.1 Effet de la teneur en nanofibrilles de cellulose 210

II.4.1.2 Effet de la nature des nanofibrilles de cellulose 213

II.4.1.1 Modélisation du comportement mécanique des matériaux 214

II.4.2 Comportement aux grandes déformations 218

II.4.2.1 Effet de la teneur en nanocharge. 219

II.4.2.1 Effet de la nature du nanorenfort 219

II.5 Absorption d'eau **222**

II.5.1 Influence du taux de charge sur le gonflement 222

II.5.2 Influence de la nature de la charge sur le gonflement 224

III. CONCLUSION ***225***

IV. Références ***226***

I. Contexte et enjeux spécifiques

I.1 Contexte

Malgré les recherches croissantes pour l'utilisation de la biomasse comme matériau, les applications, hormis celles du bois, du papier et du coton pour le textile restent limitées à des marchés de niche et à faible valeur ajoutée. Les faibles propriétés mécaniques, de perméabilité à l'eau ou au gaz sont les principaux freins au développement de matériaux biosourcés pouvant concurrencer les matériaux issus de ressources pétrolières.

Les nanocomposites se sont imposés comme une alternative au renforcement des propriétés des polymères thermoplastiques. Ce concept est de plus en plus étudié pour le renforcement de matériaux biosourcés, tel que la cellulose, pour palier leurs faibles propriétés et concurrencer les polymères pétrochimiques.

Le développement de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées est aussi possible par l'utilisation de mélange de polymères thermoplastiques. En mélangeant deux polymères, dans de bonnes conditions, on obtient une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. Les polymères étant la plupart du temps immiscibles, c'est le développement de la morphologie, lors du procédé de mise en forme, qui va régir les propriétés futures du mélange de polymères. Cette morphologie pourra être nodulaire ou continue suivant : la composition du mélange, la tension interfaciale entre les polymères, le rapport de viscosité et les conditions de mise en œuvre (température, temps de mélange, type de mélangeur, vitesse…).

L'application la plus étudiée des NFCs est leur utilisation en tant que matériau de renforcement dans des matériaux nanocomposites. De nombreuses études ont rapporté des propriétés mécaniques importantes de ces matériaux après ajout de NFC[1–4] .

I.2 Objectifs spécifiques

Les premiers chapitres du manuscrit portaient respectivement sur la préparation et la modification de nanofibrilles de cellulose. Dans ce nouveau chapitre, l'objectif est d'évaluer les performances de ces substrats comme charge renforçante d'une matrice thermoplastique PVAc.

Dans ce cadre de recherche sur les nanocomposites, les mélanges de polymères et leurs applications aux matériaux biosourcés, nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'utilisation d'une nanocharge biosourcée dans une optique de renforcement d'une matrice thermoplastique qui pourra être biosourcée ou non.

Ainsi plusieurs objectifs sont définis :

· Synthétiser et caractériser une nouvelles nanocharge cellulosique par la méthode d'oxydation TEMPO.

· Synthétiser la matrice thermoplastique PVAc permettant une bonne dispersion des NFCs,

· Évaluer l'effet des renforts nanométriques sur les propriétés mécaniques, thermiques et structurales des nanocomposites préparés,

II. Caractérisation préliminaire des matériaux mis en œuvre.

II.1 Microstructure des matériaux

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil très performant pour l'étude des films nanocomposites. La comparaison des morphologies obtenues pour les mélanges binaires PVAc/NFC-O-5min et PVAc/NFC-O-120min est présentée sur la **Figure 1.**

Les images MEB du PVAc pur à faible grossissement montrent la présence de craquelures sur la surface de la coupe, accompagnée d'un grand nombre des fissures, alors que les deux familles de nanocomposites ont montré des morphologies différentes. D'après la **Figure 1** on remarque la formation d'un réseau compact de nanofibrilles de cellulose recouvert en surface de PVAc. En outre, on peut remarquer que la rugosité de surface des matériaux renforcés par NFC-O-120min est plus importante que celle du matériau renforcé par NFC-O-5min contenant la même fraction massique en NFC. Cette rugosité a légèrement augmenté avec la teneur en fibres (NFC-O-5min et NFC-O-120min). Cela signifie que les NFC-O-120min sont bien incorporées dans la matrice PVAc. Ceci est probablement attribuable à une forte interaction par liaisons hydrogène entre les deux phases.

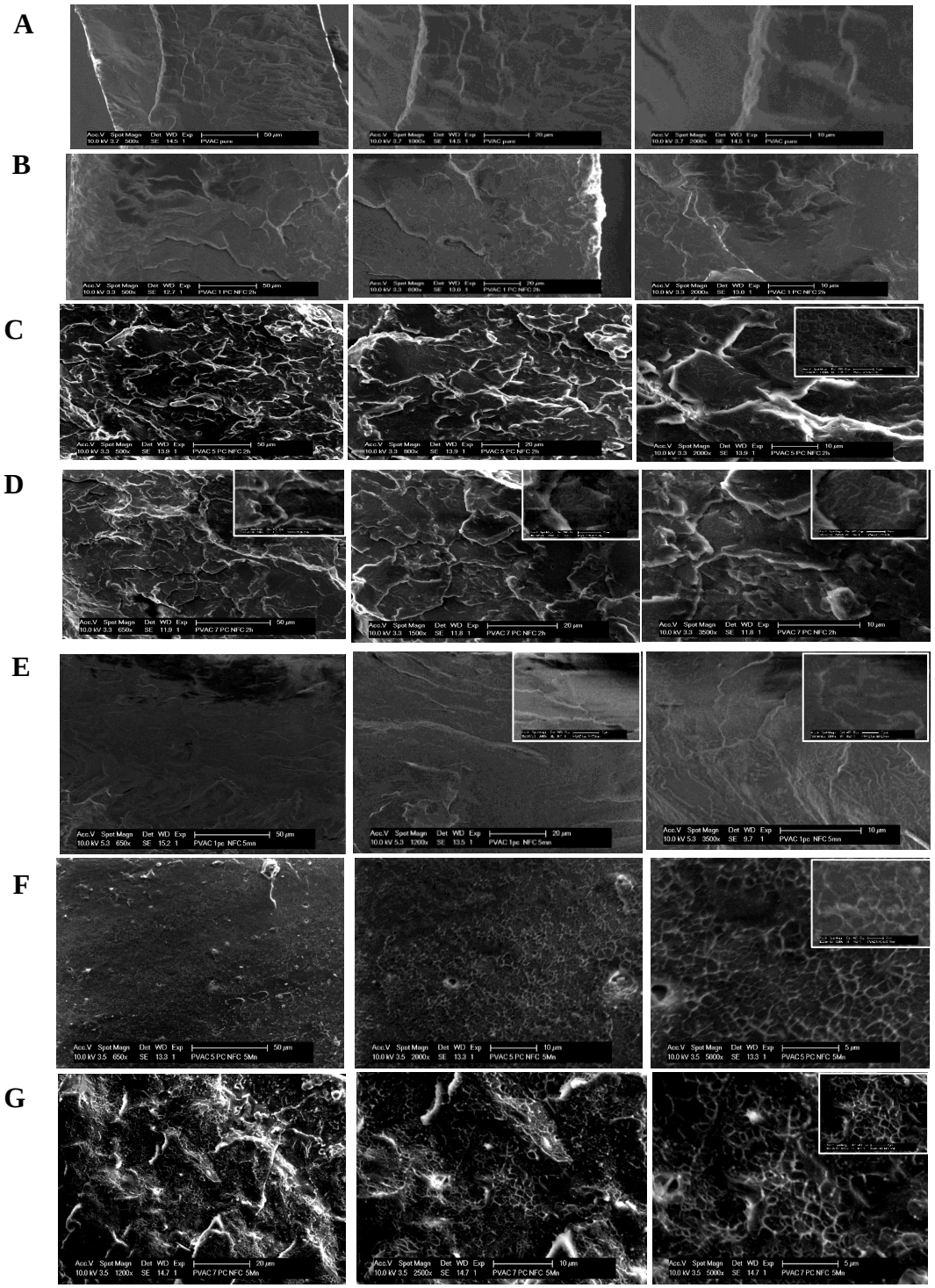


Figure 1: Images MEB des surfaces de fracture (A) du PVAc non chargé, du PVAc chargé (B) 1 %, (C) 5 %, et (D) 7% en poids de NFC-120min et du PVAc chargé avec (E) 1 %, (F) 5% et (G) 7% en poids de NFC-5min

II.2 Propriétés optiques des nanocomposites

La **Figure 2** présente les photographies et les spectres de transmittance des échantillons renforcés par les différentes charges utilisées. Ces photographies permettent l'évaluation

visuelle de la couleur et de la transparence des nanocomposites préparés. L'observation visuelle des matériaux nanocomposites obtenus montre un comportement différent de la matrice poly-acétate de vinyle en présence des deux types de nanocellulose. Ainsi, nous observons un maintien de la transparence pour les nanocomposites chargés à 1, 3 et 5%, et sa dégradation à partir de 7% de renforcement pour les deux familles de matériaux. Ces observations concernant la transparence des échantillons finaux nous permettent d'avoir une idée de la qualité de la dispersion des nanocharges au sein de la matrice.

Les observations des **Figures 2 A et B** ont montré que le PVAc présente une transparence élevée par rapport aux nanocomposites et atteint un maximum de transmittance de 48% à une longueur d'onde d'environ 800 nm. Pour les matériaux renforcés par les NFC-5min, la transmittance a une valeur initiale de 12% à 1,5% à 300 nm pour les nanocomposites contenant1% à 10% de NFC-5min, respectivement, et augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde pour atteindre un maximum de 42% à 19% à 800 nm. En revanche, pour la famille des matériaux renforcés par les NFC-120min, on remarque que la transmittance diminue de 12% à 0,92% à 300 nm, et de 42% à 12% à 800 nm.

La transparence optique des nanocomposites dépend de la rugosité de surface du film et de la différence d'indice de réfraction entre la matrice PVAc et la charge NFC. Il a été également montré dans des études antérieures[5,6] que la transmittance élevée des films à base de NFC est due à leur petite taille par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Il est bien connu que les matériaux composites présentent une diffusion accrue de la lumière aboutissant à la perte de transparence causée par la différence des indices de réfraction des différents composants (PVAc et NFC). L'indice de réfraction de PVAc est 1,47[7] et celui des nanofibres de cellulose (direction transversale) est de 1,544[8] Cependant, les nanocomposites préparés sont transparents comme décrit ci-dessous, et l'intensité transmise est fonction du type de charge ajoutée. Ainsi, nous avons superposé la transmittance à différents longueur d'onde pour les deux types de NFCs utilisées. Les résultats rassemblés sur la **Figure 3** fait apparaitre une différence importante dans la transparence selon la nature des NFCs. Deux phénomènes sont à l'origine de cette différence : le premier est le taux de fibrillation qui diffère de NFC-5min à NFC-120min, le deuxième paramètre important est la différence dans le facteur de forme au niveau des NFCs.

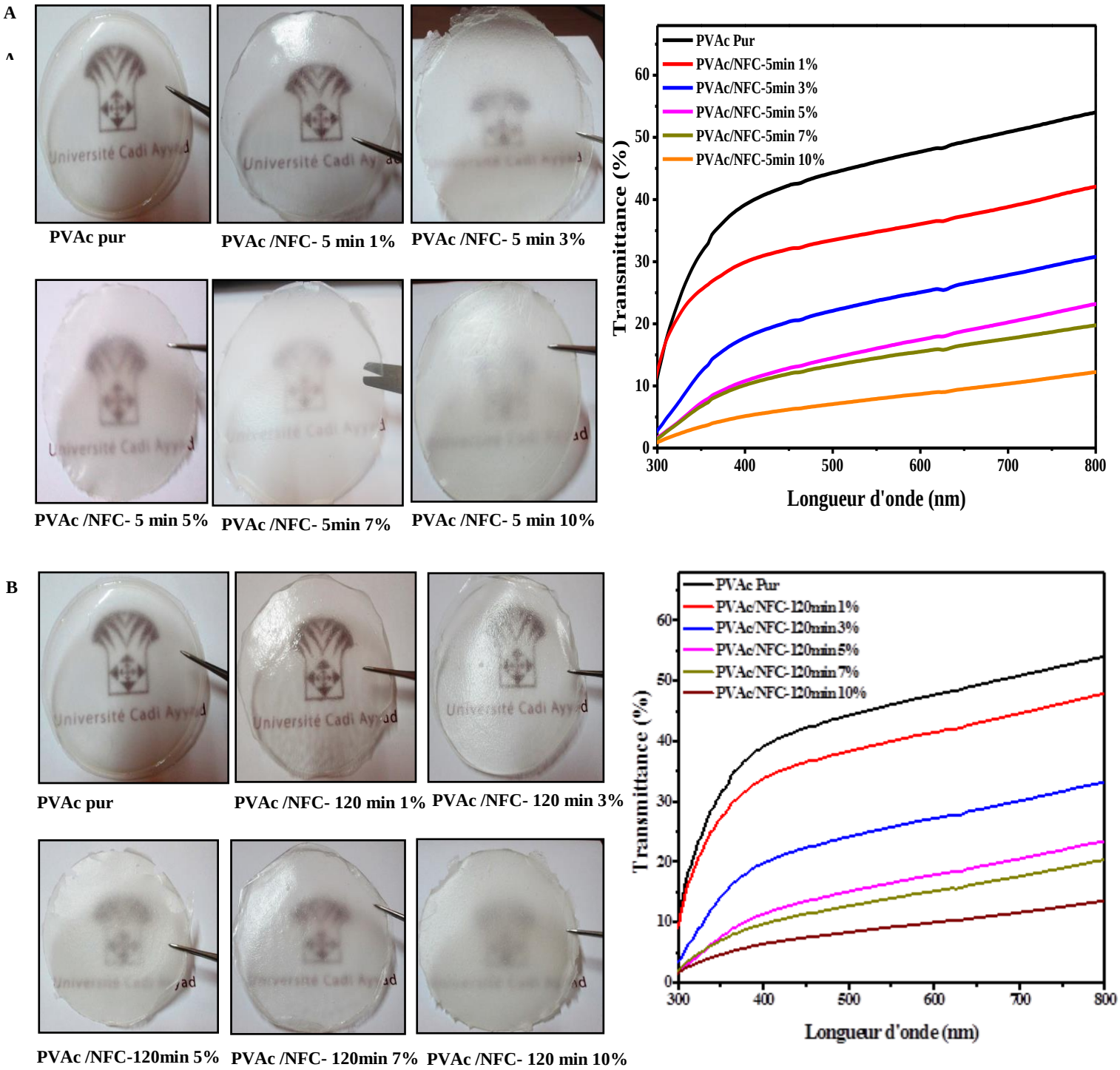


Figure 2 : Évolution de la transmittance et photos des films nanocomposites en fonction du taux de charge A : PVAc/NFC-5min, B : PVAc/NFC-120min.

En se référant aux images AFM des nanofibres de cellulose oxydées TEMPO issues du rachis de palmier dattier (Chapitre 3), il apparait que les NFC-120min présentent une longueur plus faible que les NFC-5min. Cela va réduire la transmittance des matériaux, ce qui implique l'existence d'un certain regroupement des nanofibres de cellulose entre elles sous l'effet des

liaisons hydrogène. Ces résultats montrent clairement l'effet de la taille des NFCs sur les propriétés optiques des matériaux.

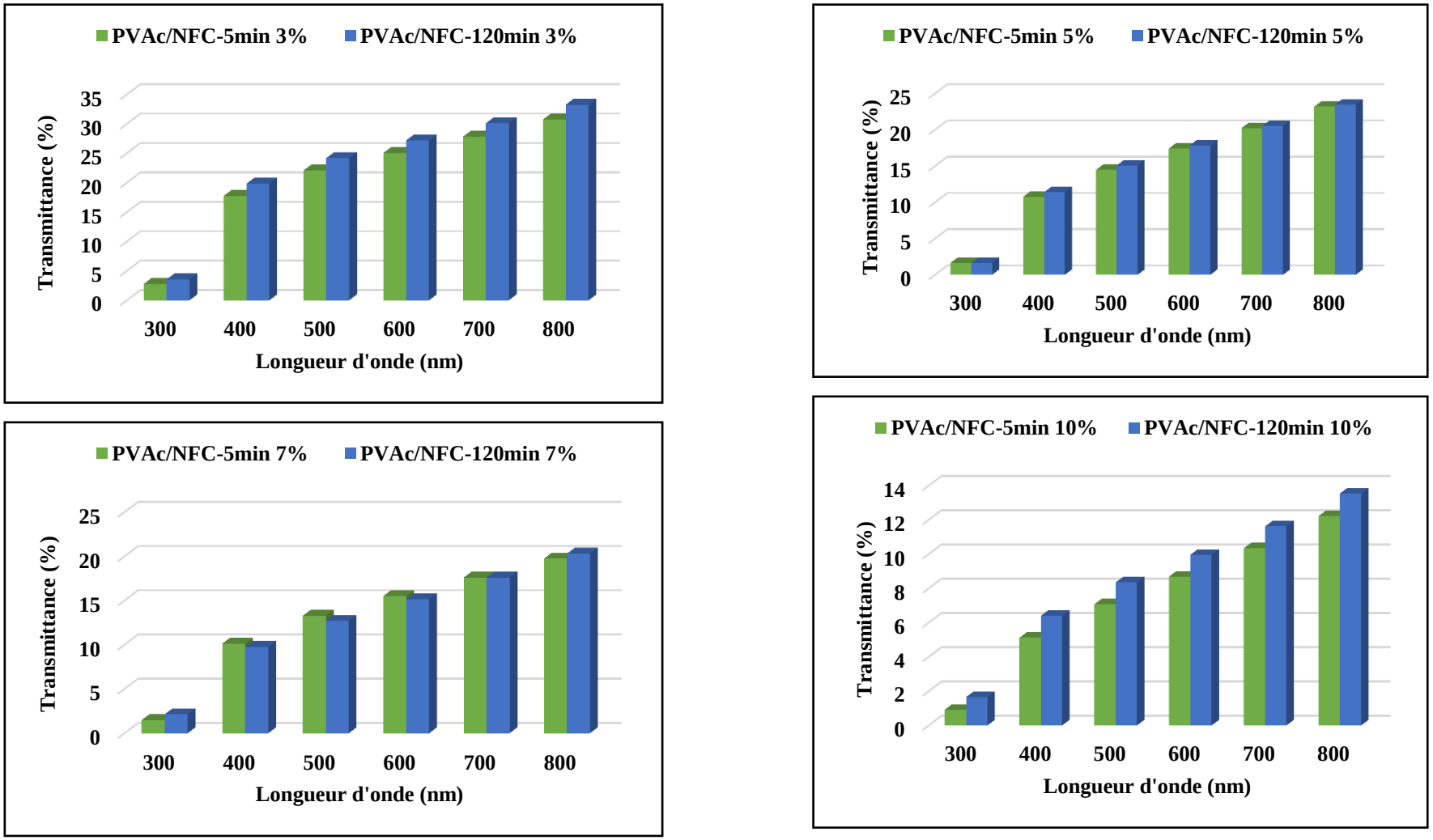


Figure 3: Variation de la transmittance en fonction de la nature des NFCs à différents taux de charge

II.3 Propriétés thermiques des nanocomposites

Après les caractérisations microscopiques de la dispersion, nous allons à présent étudier le comportement des différents nanocomposites lors d'un cycle thermique en DSC et par ATG. La **Figure 4** présente les courbes de DSC (2ème passage) lors de la première montée en température pour le PVAc seul et les nanocomposites à différentes teneurs en nanofibrilles de cellulose.

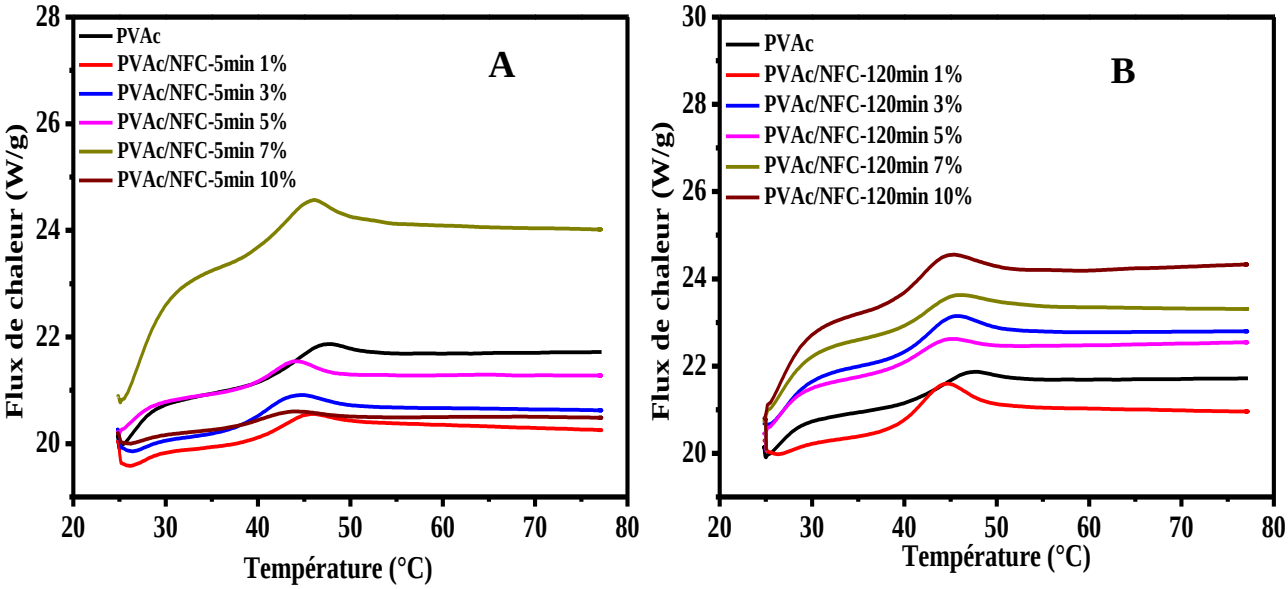


Figure 4 : Courbes DSC obtenues pour la première chauffe pour du PVAc seul et des nanocomposites chargés par (A) : NFC-O-5min, et (B) : NFC-O-120min.

Il est bien connu que le PVAc subit un vieillissement physique au niveau et autour de sa température de transition vitreuse (Tg)[9]. Ceci est généralement dû à des réarrangements moléculaires qui influencent sur ses propriétés lors de changements drastiques de Tg telles que les propriétés mécaniques (le matériau devient rigide et plus cassant)[10]. Dans notre étude, on ne s'intéresse pas à l'étude du vieillissement physique de nos matériaux, mais on se focalise sur l'évolution de la température de début de transition Tg_1 (onset) pour les deux familles de nanocomposites en fonction du taux de charge.

Sur les thermogrammes obtenus par DSC (**Figure 4**), la transition vitreuse du PVAc non chargé commence à une température onset Tg_1 de 49°C. L'ajout des NFCs conduit à une réduction de Tg_1, plus ou moins importante selon le type de nanocharge. L'évolution de Tg_1 en fonction du taux de charge est montrée sur la **Figure 5**. La température de début de transition vitreuse, Tg_1, diminue progressivement jusqu'à 41°C et 43°C pour une fraction massique de 10% de NFC-O-120min et NFC-O-5min, respectivement. La réduction est très

importante en présence des NFC-O-120min. Un comportement similaire a été observé par Salajkova et al[11] pour des films de PVAc renforcés par des nanocristaux de cellulose (CNC). Pour de nombreux systèmes nanocomposites[12,13], l'ajout d'une charge limite la mobilité des chaînes polymères et donc décale la transition vitreuse vers les hautes températures. Ce n'est pas notre cas. Si Tg_1 diminue, cela signifie que les interactions entre la charge et la matrice sont faibles. Ce phénomène a déjà été observé pour du PMMA renforcé avec de la silice[14,15] ou de l'alumine.

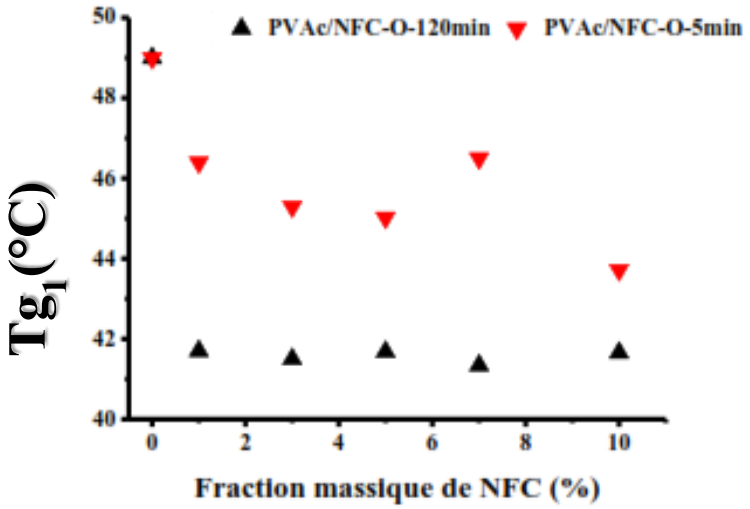


Figure 5 : Évolution de la température de début de transition vitreuse en fonction du taux de charge massique.

Les nanocomposites renforcés de fibres traitées par TEMPO ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) de 30 à 900°C pour déterminer l'influence des NFCs sur la stabilité thermique des nanocomposites (**Figure 6)**.

Pour les nanofibres seules, la bibliographie mentionne que la dégradation des films NFC oxydée TEMPO commence à 200°C et la cellulose se décompose à une température de 350°C[16]. Ainsi la formation des groupements carboxylates à partir des hydroxyles primaires C6 sur la surface des microfibrilles de cellulose par oxydation TEMPO conduit à une diminution significative de la température de dégradation thermique. Généralement, les acides uroniques tels que les acides glucoroniques et galacturoniques ont une stabilité thermique inférieure aux sucres non-uronides[17,18] Britto et al[19] ont montré que les celluloses carboxymethylées se dégradent à des températures plus basses que la cellulose en raison de décarboxylation des groupements carboxylates. Jakab et ses collègues[20] ont prouvé que la

cellulose partiellement carboxymethylée favorise la décomposition des chaines carbohydrates conduisant à l'évolution de lévoglucosan à plus basse température. Perlin[21] a indiqué que la carboxylation de l'acide uronique a été observée à environ 255°C, et des quantités presque théoriques de dioxyde de carbone a été détecté à la même température

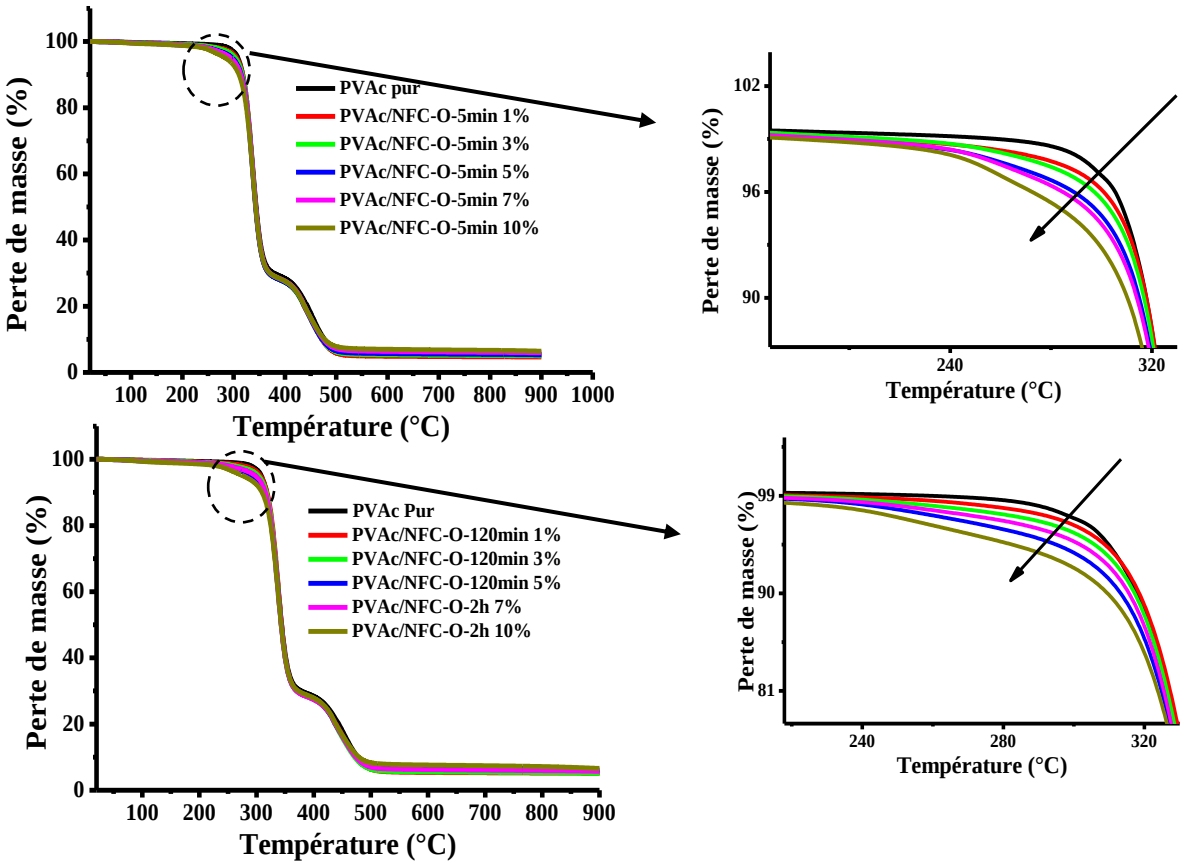


Figure 6: Courbes ATG des nanocomposites réalisés avec différentes tailles et taux de fibres.

Un mécanisme de carboxylation similaire est susceptible d'être appliqué également à la température de dégradation des fibres oxydées TEMPO.

La plupart des travaux de la littérature mettent en évidence une décomposition du PVAc en deux étapes[22,23] :

- ♣ Une première étape, dans une gamme de température comprise entre 240 et 310°C, qui serait due selon les auteurs, à la production d'une forte proportion d'acide acétique. Des hydrocarbures aromatiques ont également été détectés.

- ♣ Une deuxième étape entre 320 et 370°C qui proviendrait de la production presque exclusive des hydrocarbures aromatiques.

Il a été conclu que la première étape de dégradation est due exclusivement à l'élimination des groupes latéraux, alors que la deuxième étape était due à la dégradation thermique de la structure polyénique produite par la réaction d'élimination.

Au vu de nos courbes on peut dire que le processus de décomposition de nos nanocomposites s'effectue en deux étapes. Les nanocomposites présentent une stabilité thermique intermédiaire entre celle des NFCs et celle de la matrice. L'ajout de nanocharge diminue donc la stabilité thermique du PVAc.

D'autre part, les petites fibres (NFC-O-120min) semblent augmenter légèrement la stabilité thermique par rapport aux autres fibres plus grandes (NFC-O-5min). En effet, la quantité d'interface avec les fibres étant plus importante pour les petites fibres, lorsque celles-ci commencent à se décomposer (avant le PVAc) la surface de PVAc pouvant commencé à se dégrader est alors plus élevée et la décomposition est accélérée, si bien qu'elle s'opère à une température plus faible.

En général, l'ajout de NFC diminue la stabilité thermique des nanocomposites car la stabilité thermique des fibres étant plus faible que celle du PVAc, la dégradation de la fibre peut accélérer la décomposition du polyacétate de vinyle.

II.4 Propriétés mécaniques

II.4.1 Caractérisations par analyse mécanique dynamique

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui–ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. Ce comportement peut être étudié par analyse mécanique dynamique et va nous donner des informations sur l'effet de renfort (ou augmentation de la rigidité, module E') ainsi que sur les phénomènes de relaxation (E", tanδ). 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.

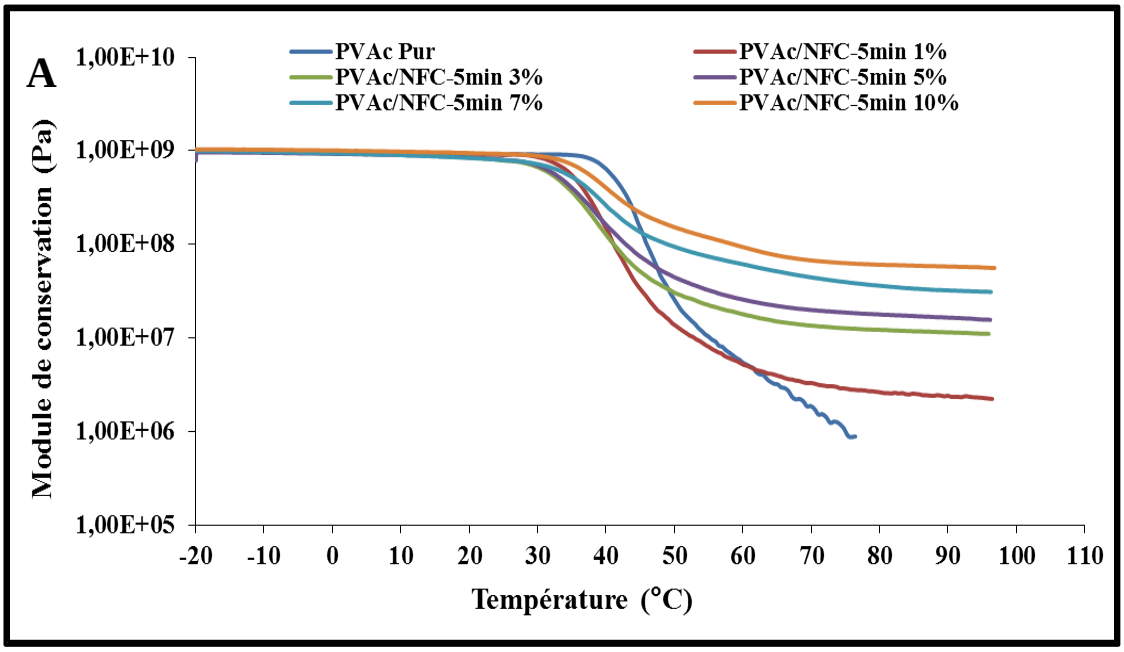
II.4.1.1 *Effet de la teneur en nanofibrilles de cellulose*

Des analyses en spectrométrie mécanique dynamique ont été effectuées sur les nanocomposites afin d'étudier leur comportement lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Nous allons dans un premier temps étudier l'influence du taux de NFC (1, 3, 5, 7 et 10%) sur le module d'Young et du type de charge (NFC-O-5min et NFC-O-120min).

Les tracés du logarithme du module de conservation, E', en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz sont présentés sur la **Figure 7** pour des taux de NFC allant de 1 à 10% en poids.

L'évolution du module de conservation E' en fonction de la température du polyacétate de vinyle non chargé est typique de celle des polymères thermoplastiques amorphe. En augmentant la température, on observe le plateau vitreux (environs 40°C), suivi de la transition vitreuse du PVAc (de 40 à 60°C)[24,25] avec un pic de tanδ proche de 50°C.

L'étude des modules élastiques pour les nanocomposites (Figures 12A et B) met en évidence le comportement classique d'un polymère souple auquel des particules rigides sont incorporées. Cet effet est naturellement d'autant plus important que le taux de renfort dans l'échantillon est élevé, indépendamment de la nature des NFCs (NFC-O-5min et NFC-O-120min). Ceci est démontré par l'augmentation de leur module de conservation avec la variation de la température et la diminution de l'intensité de facteur de perte (Tanδ). Nous définissons le facteur de renforcement, Fr, qui est le nombre de fois où le module de conservation a été augmenté par la présence du nanorenfort. Il est calculé par le rapport entre le module de conservation pour chaque matériau et le module de conservation de la matrice pure PVAc à la même température. Lorsqu'on considère le domaine caoutchoutique (voir les graphes des **Figures 7** ou le Tableau 1), le module de conservation E' augment modérément avec l'augmentation du taux de charge de chaque type de nanofibre de cellulose (les valeurs de Rf allant de 0,95 à 17,08 pour NFC-O-5min, et de 1,23 à 21,69 pour NFC-O-120min.



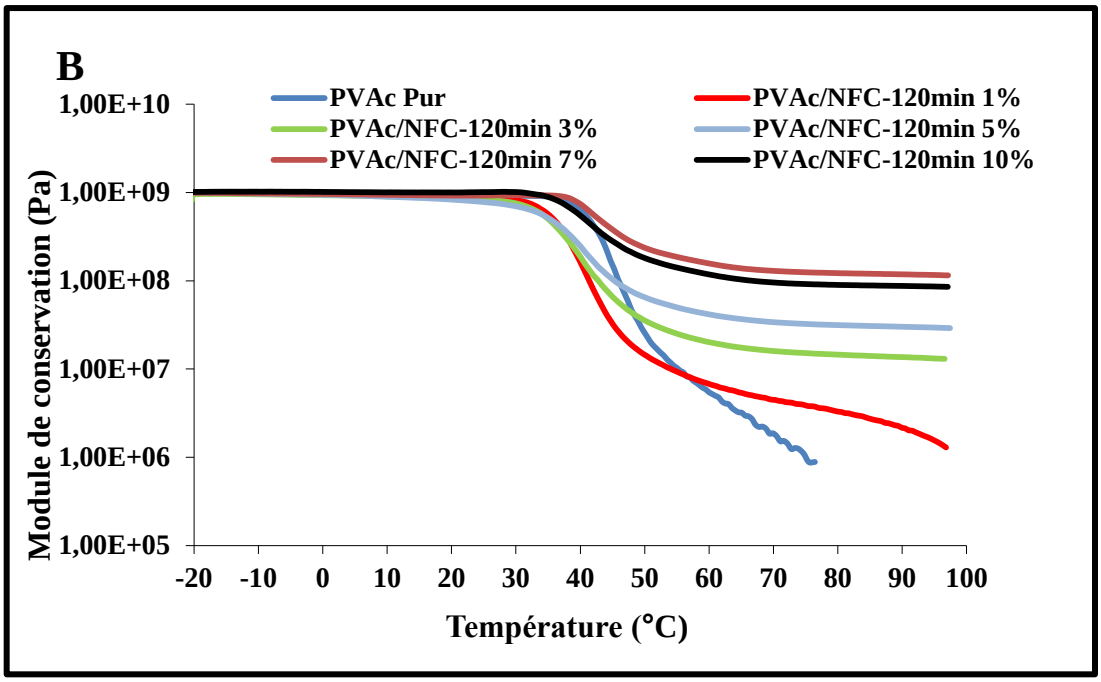
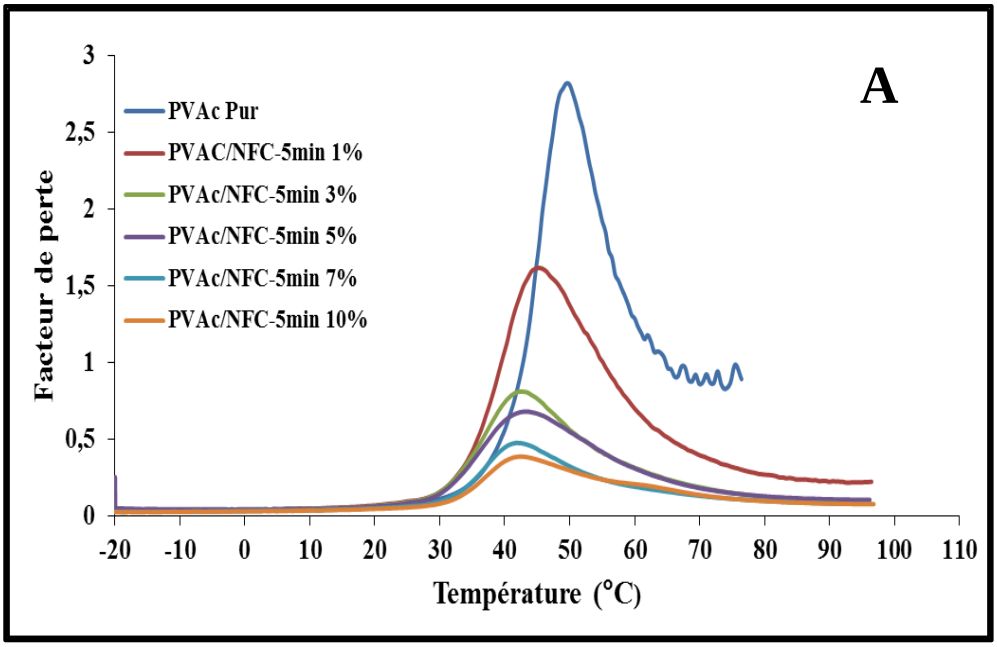


Figure 7: Évolution du module de conservation E' en fonction de la température à 1 Hz pour (A) : PVAc/NFC-5min, et (B) : PVAc/NFC-120min

L'évolution de tan δ se caractérise par un pic situé dans la gamme de températures de la transition vitreuse, associée à la relaxation principale α des chaînes polymères. Les températures de relaxation (Tα) et les intensités des pics (Iα) sont répertoriées dans le Tableau.1. Tα et Iα diminuent sensiblement lors de l'addition de nanofibrilles de cellulose.



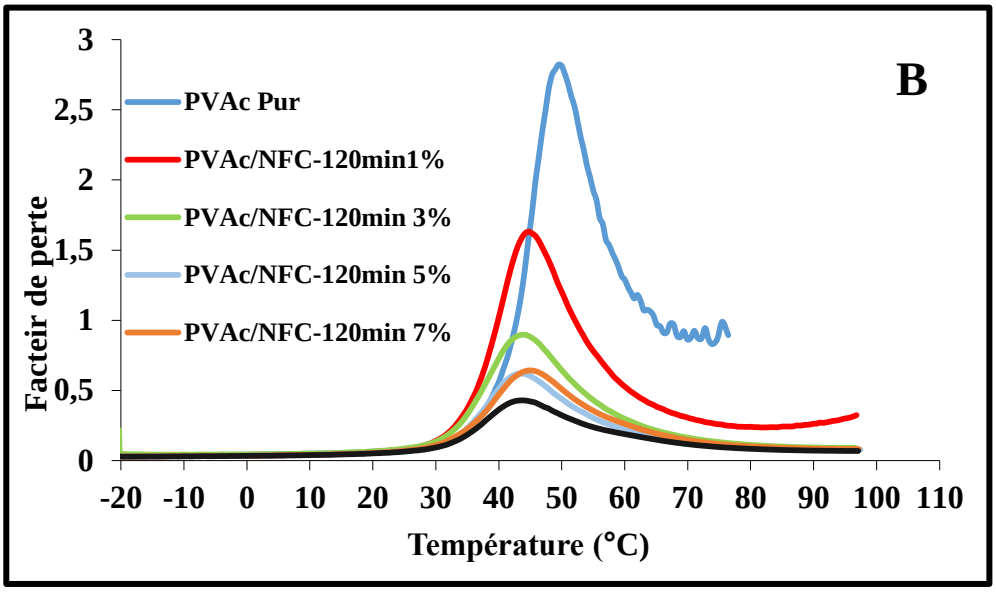


Figure 8 : Évolution du facteur de perte Tanö en fonction de la température à 1 Hz pour (A) : PVAc/NFC-5min, et (B) : PVAc/NFC-120min

La diminution de Tα pour les deux familles de matériaux nanocomposites serait liée à (i) la diminution de Tg_1 (température de début de transition vitreuse) lors de l'ajout de nanofibrilles de cellulose, et (ii) un effet classique de couplage mécanique (le déplacement du pic vers des températures plus basses est en effet directement lié à l'amplitude de la chute du module E' vers Tg qui est moins importante lors de l'ajout de NFCs). La diminution de Iα lors de l'augmentation du taux de charge est liée à (i) une diminution du nombre de chaînes mobiles pouvant participer à la relaxation et (ii) une diminution de l'amplitude de la chute de E' associée.

II.4.1.2 *Effet de la nature des nanofibrilles de cellulose*

Pour illustrer cet effet, il est intéressant de comparer les deux types de nanofibres de cellulose aux mêmes concentrations. Dans le domaine de transition viscoélastique de PVAc, on remarque qu'une diminution de la température de relaxation α est observée avec l'augmentation de la quantité de renfort (NFC-O-5min et NFC-O-120min), la température de relaxation la plus élevée étant pour les nanocomposites à base de NFC-O-120min. Une baisse des températures de relaxation peut être due à une augmentation de la mobilité dans l'échantillon ce qui semble cohérent avec une augmentation de la quantité de NFC. On note une diminution de l'intensité du pic de tanδ correspondant à cette relaxation, particulièrement pour les nanocomposites à base de NFC-O-120min (**Figure 8A**). L'incorporation des NFCs engendre donc une augmentation de la mobilité dans l'échantillon d'autant plus importante

que la quantité de nanofibrilles de cellulose dans le nanocomposite est élevée. Cet effet est plus important pour NFC-O-120min (ou présentant un taux de groupements carboxylique important) qui semble jouer le rôle d'un plastifiant. D'autre part, le module de conservation de la matrice PVAc augmente d'un facteur 7,6 pour un taux de 5% en NFC pour PVAc/NFC-120min par rapport à la même concentration en NFC pour PVAc/NFC-5min. Cet effet est attribué au mouvement des segments de chaines PVAc qui est limité par la présence du réseau de nanofibrilles, plus particulièrement pou NFC-O-120min, et leur interaction avec la matrice qui est assez hydrophile. Cette différence entre les deux types de NFC pourrait être expliquée d'une part par la taille des NFC (facteur de forme), et par conséquent le potentiel élevé de renfort[26]. D'autre part, la carboxylation élevée des chaines cellulosiques augmente le degré de gonflement des fibrilles[27] et elle ouvre la structure des fibrilles, ce qui facilite les interactions fibre/fibre, et fibre/matice[28].

II.4.1.1 *Modélisation du comportement mécanique des matériaux*

La modélisation mécanique d'un matériau hétérogène consiste à déterminer les propriét és mécaniques de celui-ci en fonction de celles de ses constituants.

Dans la plupart des études du comportement mécanique des matériaux composites, les calculs se limitent à la prédiction du module de Young (E). Dans ce paragraphe, une modélisation des caractéristiques des matériaux nanocomposites est traitée à partir des modèles phénoménologiques les plus simples et les plus utilisés[29]. Un matériau composite est un système hétérogène ou biphasé. Ses caractéristiques mécaniques dépendent bien évidement des propriétés respectives de chacun de ses constituants et de la composition du matériau hétérogène. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés afin de prédire les propriétés mécaniques du matériau composite. Cependant, la morphologie, au sens de l'arrangement des phases entre elles, joue un rôle prépondérant. Dans tous les cas, l'adhésion entre les phases est supposée parfaite.

Dans le modèle de Voigt[29,30], les différents constituants sont placés en parallèle. Le module de Young (E) correspondant à cet assemblage s'écrit pour une phase dispersée A de fraction volumique φ_{cA} dans une phase continue B :

$$\mathbf{Ec=\phi_A.E_A+ (1-\phi_A).E_B}$$

E_A et E_B: module de Young des phases A et B

Ce modèle est équivalent à celui du module longitudinal de la loi des mélanges.

Tableau.1 : Module de conservation à 60°C (E'60°C), Rf, température (Tα) et intensité (Iα) du pic de tan δ associé à la relaxation principale α des matériaux nanocomposites PVAc/NFC-5min et PVAc/NFC-120min en fonction de la fraction massique de NFC oxydée TEMPO.

Échantillon	$E'_{60°C}$(MPa)	Rf*	Tα (°C)	Iα
PVAc pur	5,44	1	49,48	2,82
PVAc/NFC-5min 1%	5,16	0,95	45,31	1,63
PVAc/NFC-5min 3%	17,8	3,26	42,24	0,81
PVAc/NFC-5min 5%	25,7	4,73	43,64	0,68
PVAc/NFC-5min 7%	60,9	11,19	41,77	0,48
PVAc/NFC-5min 10%	92,9	17,08	42,59	0,39
PVAc/NFC-120min 1%	6,69	1,23	44,76	1,63
PVAc/NFC-120min 3%	19,9	3,66	43,83	0,9
PVAc/NFC-120min 5%	41,3	7,59	43,43	0,62
PVAc/NFC-120min 7%	156	28,66	44,69	0,64
PVAc/NFC-120min 10%	118	21,69	43,48	0,43

*Le facteur de renforcement (RF) a été calculé en divisant le module de conservation pour chaque composite par le module de conservation de PVAc pur.

Dans le modèle de Reuss (1929)[29,30], les constituants du matériau composite sont considérés comme assemblés en série. Le module est équivalent à celui du module transversal de la loi des mélanges. Cela donne pour un système équivalent au précédent, un module donné par la formule :

$$\mathbf{Ec=\left(\phi_A/E_A+(1-\phi_A)/E_B\right)^{-1}}$$

On a donc une loi d'additivité sur l'inverse des modules. Dans ces deux modèles, aucune hypothèse n'est faite sur la morphologie du matériau. Il est simplement admis que :

- ♣ Dans le modèle de Reuss, la contrainte est homogène dans les deux phases.
- ♣ Dans le modèle de Voigt, la déformation est constante dans tout le matériau.

En réalité, ni la contrainte, ni la déformation ne restent constantes au cours de l'effort. Ces deux modèles ne donnent pas exactement le module réel du matériau. C'est ainsi que d'autres modèles[30], basés sur une combinaison des deux précédents modèles, ont été proposés. C'est le cas des modèles de Takayanagi, Kerner, Halpin-Tsai, Halpin-Kardos, etc. Pour bien comprendre le phénomène de percolation dans le cas du comportement mécanique des nanocomposites, on a eu recours au modèle le plus utilisé, qui est le modèle phénoménologique de Takayanagi (**Figure 9**) qui est un compromis entre les deux bornes de Reuss et de Voigt, qui a été par la suite adapté par Ouali et al[31].

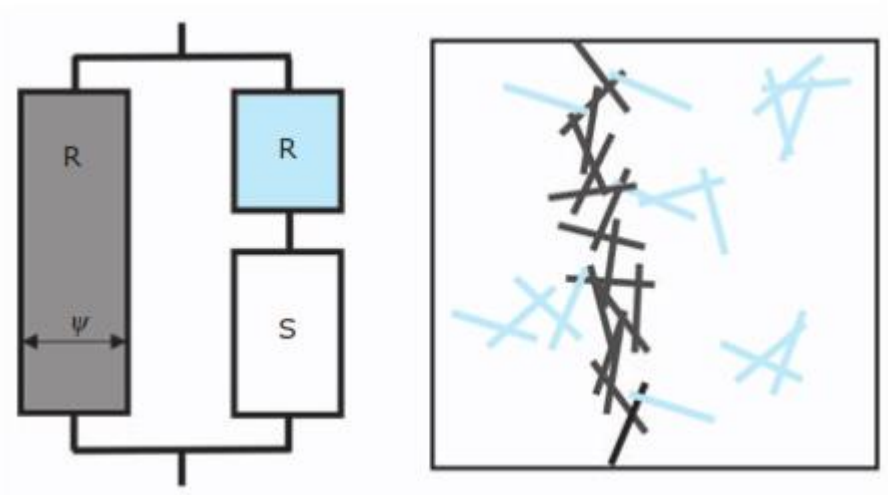


Figure 9 : Représentation schématique du modèle série-parallèle

Dans le schéma de la **Figure 9**, R et S correspondent aux phases rigide (charge cellulosique) et souple (matrice polymère), respectivement, et ψ est la fraction volumique de la phase rigide percolante. Les bâtonnets noirs et bleus clairs correspondent aux nanoparticules percolantes et non percolantes, respectivement. Dans cette approche, le module longitudinal élastique E_c du composite est donné par l'équation suivante :

Avec ψ qui peut s'écrire comme : $\psi=0$ pour $\phi \leq \phi_p$

$$\psi = \left(\frac{\phi - \phi p}{1 - \phi p}\right)^{b} \text{ pour } \phi \geq \phi_p$$

Φ est la fraction volumique totale de nanorenfort, E_s et E_r, sont respectivement le module du réseau de cellulose et de la matrice. Le paramètre b est l'exposant critique de percolation et ϕ_p est le seuil de percolation, qui varie selon le matériau étudié, et la distribution en orientation du renfort. Le seuil de percolation a été déterminé par l'application de la loi de puissance de E' par rapport au taux de NFC selon l'équation ci-dessous, prévue à partir de la théorie de percolation (voir Chapitre IV) :

$$E' = \left(\frac{\phi - \phi p}{1 - \phi p}\right)^{b} \text{ Pour } \phi \geq \phi p$$

Le seuil de percolation a été ajusté à une valeur donnant la meilleure régression linéaire, en traçant E' en fonction du taux de fibre sur une échelle log-log.

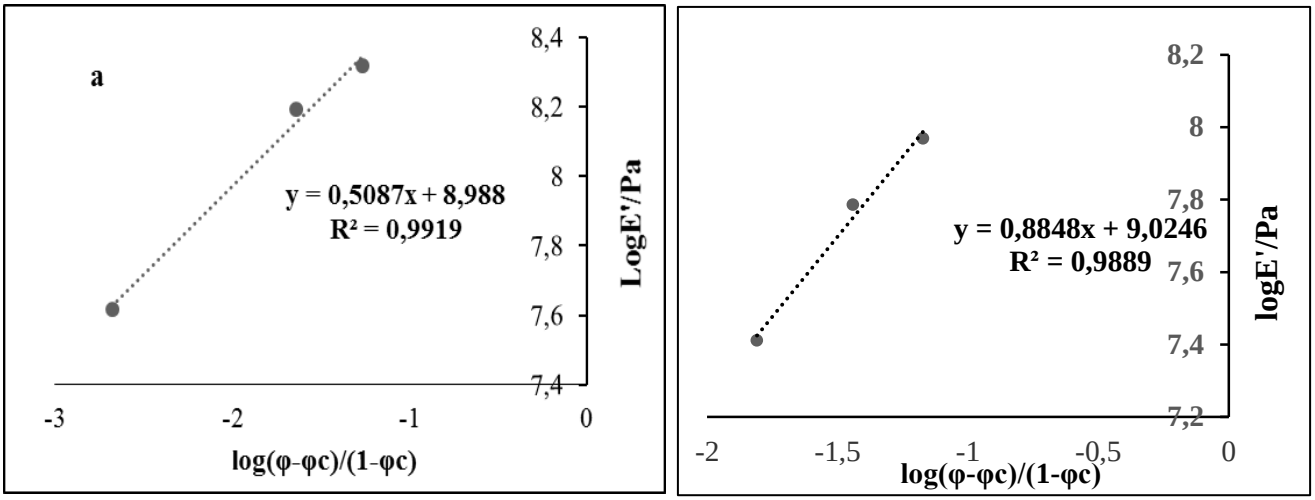


Figure 10 : Évolution du logarithme du module de relaxation E' estimé à 60°C en fonction log (φ-φc)/ (1-φc) pour (a) : PVAc/NFC-120min et (b) : PVAc/NFC-5min.

D'après la **Figure 10** et le Tableau 2, on voit que le système PVAc/NFC-5min présente une pente de 0,88, et un seuil de percolation qui est de l'ordre de 3,5% en poids (2,8 vol%) en NFC-5min ; alors que le système PVAc/NFC-120min présente un exposant critique de percolation de 0,51, et un seuil de 4,8% (3,8vol%) en NFC-120min. Le facteur de forme est un paramètre important dans un matériau composite à fibres discontinues. On définit le facteur de forme critique comme étant le facteur de forme minimal qui permet d'atteindre la contrainte limite de la fibre[32].

Tableau.2 : Données caractéristiques du seuil de percolation de nanocomposites PVAc à base de NFC.

Échantillon	Φc (%)	Φ^* (vol%)	Facteur de forme critique*
PVAc/NFC-5min	3,5	2,8	25
PVAc/NFC-120min	4,8	3,8	18

$*\emptyset vol = \frac{\rho f \phi f wt}{(\phi fwt/\rho f + (1-\phi fwt)\rho m)}$ [33]avec $\rho_f = 1,5$, et $\rho_m = 1,19$* $V_{rc} = \frac{0.7}{L/d}$ [34]

Dans nos systèmes, le facteur de forme est supérieur à la valeur critique, donc le transfert de charge entre fibre et matrice est suffisant et les fibres sont bien sollicitées jusqu'à leur contrainte limite. Dans le cas où les longueurs de fibres sont trop importantes (NFC-5min), leur dispersion pendant la mise en œuvre devient problématique à cause de l'agglomération des fibres. Le facteur de forme critique ne dépend pas seulement des propriétés de la fibre et de la matrice, mais aussi de la qualité de l'interface fibre/matrice. En effet, la charge est transmise par la matrice aux fibres par cisaillement le long de l'interface. La liaison entre nanofibre et matrice dépend généralement de l'arrangement atomique et moléculaire ainsi que des compositions chimiques de la fibre et de la matrice. On peut dire que NFC-O-120min présente une bonne adhésion avec la matrice PVAc en raison de leur densité surfacique de charge qui favorise une meilleure interface avec la matrice.

II.4.2 **Comportement aux grandes déformations**

Afin de compléter cette étude, les propriétés mécaniques aux grandes déformations des matériaux composites PVAc/ nanofibrilles ont été étudiées à température ambiante (25 °C). Ces essais de traction ont permis la détermination du module élastique, du seuil d'écoulement plastique ainsi que de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Ces analyses vont permettre d'évaluer le comportement mécanique aux grandes déformations des matériaux composites. Cette propriété dépend principalement de la qualité de la dispersion. C'est cette propriété qui est le plus souvent affectée par l'incorporation de nanocharges. La présence d'agrégats beaucoup plus rigides que la matrice dans laquelle ils sont inclus est à l'origine de

concentrations de contraintes pouvant provoquer une rupture prématurée du matériau. Ils confèrent un caractère très fragile aux composites.

II.4.2.1 *Effet de la teneur en nanocharge.*

Les courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation sont représentées sur les **Figures 11-A et B** pour les deux familles de nanocomposites avec respectivement 1, 3, 5,7 et 10% en NFC oxydée TEMPO.

Les courbes générales de traction présentées sur la Figure 16 montrent une augmentation de la contrainte à rupture avec le taux de charge. Pour les taux supérieurs à 1% en NFC, les courbes de traction pour les nanocomposites à base de NFC-O-120min et NFC-O-5min sont typiques de celles de matériaux fragiles avec une rupture qui intervient dès le début du domaine plastique pour des allongements à la rupture faibles.

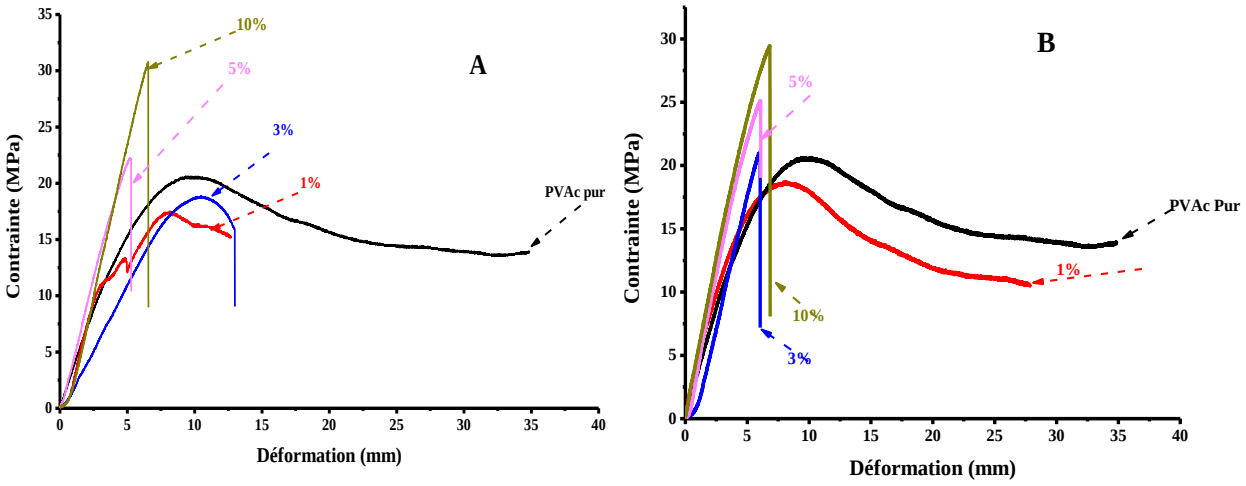


Figure 11 : Courbes de traction pour les nanocomposites chargés de NFC-O-5min (A), et les nanocomposites chargés de NFC-O-120min (B)

Les **Figures 11 (A et B**) montrent que l'augmentation du taux de NFC s'accompagne d'une augmentation du module d'Young, d'une augmentation de la contrainte à la limite élastique ainsi que d'une diminution de l'allongement à la rupture.

II.4.2.1 *Effet de la nature du nanorenfort*

Afin de pouvoir comparer le potentiel de renfort des NFCs préparées par oxydation TEMPO, l'évolution du module d'élasticité, de l'allongement maximale et de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge sont respectivement présentés sur les **Figures 12 A, B, et C**.

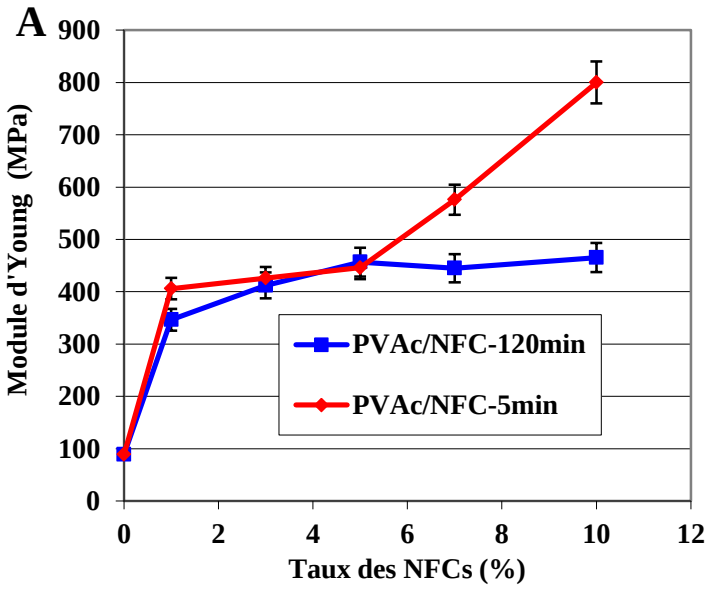
Tableau 3 : Module de Young à 25°C (E), allongement maximale (Amax), et contrainte à la rupture (σ_R) (associé à des matériaux nanocomposites PVAc/NFC-5min et PVAc/NFC-120min en fonction de la fraction massique de NFC oxydée TEMPO.

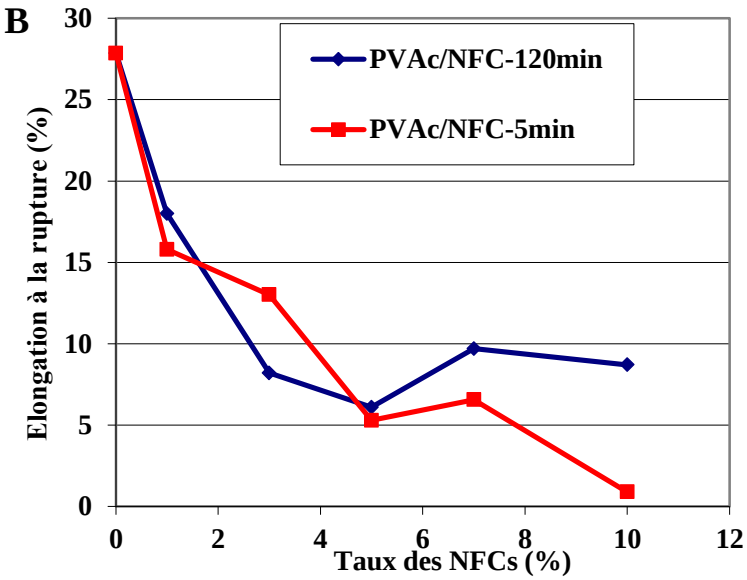
Échantillon	E (MPa)	A_{max}(mm)	σ_R(MPa)
PVAc pur	89	27,86	18,53
PVAc/NFC-5min 1%	406	15,8	17,38
PVAc/NFC-5min 3%	426	13,01	18,7
PVAc/NFC-5min 5%	446,15	5,29	22,01
PVAc/NFC-5min 7%	576	6,56	32,6
PVAc/NFC-5min 10%	800	0,89	37,4
PVAc/NFC-120min 1%	346,6	18	15,84
PVAc/NFC-120min 3%	411,96	8,2	20,95
PVAc/NFC-120min 5%	456,57	6,09	25,1
PVAc/NFC-120min 7%	445	9,7	27,66
PVAc/NFC-120min 10%	465,24	8,7	29.45

Les résultats nous montrent que le module et la contrainte à la rupture des mélanges PVAc/NFC-5min sont plus élevés que ceux des mélanges PVAc/NFC-120min. L'addition des nanofibrilles de cellulose oxydées TEMPO conduit à une augmentation de module d'Young pour les deux familles de matériaux qui ne devient significative qu'à partir de taux de renfort de 5% en poids. Par exemple, si on prend deux films de nanocomposites renforcés avec 1 et 10% en poids de NFC pour les deux familles, on remarque, une augmentation de 5 à 9 fois du

module d'Young par rapport à la matrice seule pour la famille PVAc/NFC-5min et de 3,8 à 5,22 fois pour la famille PVAc/NFC-120min.. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les NFC-O-5min présentent un réseau plus dense et enchevêtré résultant de la plus grande longueur des NFCs à l'égard de NFC-O-120min. Ceci est supporté par les observations AFM qui peuvent aussi expliquer que le seuil de percolation noté pour les NFC-O-5min est plus haut par rapport au NFC-O-120min.

Les résultats ci-dessus sont similaires à ceux trouvés par Yuwawech et al[35] qui ont étudié l'effet de deux types de nanofibrilles de cellulose sur les propriétés mécaniques du polyvinyle alcool. Ils ont trouvé que la résistance à la traction était plus élevée pour les nanocomposites de polyvinyle alcool chargé par la cellulose bactérienne par rapport à ceux chargé par les NFCs. Cette différence a été attribuée à la différence en termes de diamètre moyen et de leurs propriétés intrinsèques. Lee et al[36] ont mis le point sur les propriétés mécaniques de résine époxy renforcée par la cellulose bactérienne (BC) et les NFCs préparées mécaniquement. Dans cette étude, il était trouvé que les nanocomosites d'époxy à base de BC présentent des propriétés mécaniques légèrement supérieures à ceux renforcé par les NFCs. De même, Nakagaito et al[5] ont également étudié les propriétés mécaniques de la résine phénolique chargée par la BC et les NFCs, et ils ont constaté que le module de traction avait des valeurs élevées pour les matériaux phénoliques à base de feuille de BC, par rapport à ceux à base de NFC.





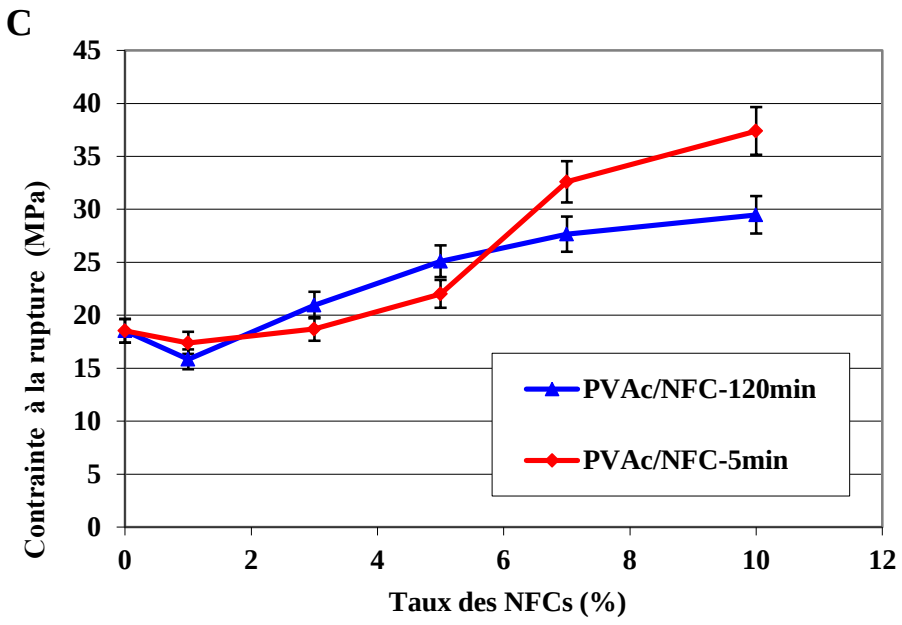


Figure 12 : Étude comparative de (A) module d'Young, (B) élongation à rupture, et (C) la contrainte à rupture pour les deux familles de matériaux PVAc/NFC-5min et PVAc/NFC-120min.

II.5 Absorption d'eau

L'absorption d'eau est une propriété importante pour les matériaux à base de fibres végétales, a aussi été étudiée. Dans cette étude, les expériences d'absorption d'eau sont réalisées selon les conditions de la littérature

II.5.1 Influence du taux de charge sur le gonflement

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'influence du taux de charge sur les propriétés de gonflement des films nanocomposites après immersion dans l'eau distillée, mauvais solvant du polyacétate de vinyle mais ayant une bonne affinité avec les nanofibrilles de cellulose.

Les expériences de cinétique d'absorption ont consisté à mesurer la masse de solvant sorbé par un échantillon en fonction du temps d'immersion. Ces expériences nous permettent de suivre l'évolution de la prise en eau (WU) en fonction du temps d'immersion dans le solvant (**Figure 13**) et de calculer le coefficient de diffusion de l'eau (D) dans le PVAc renforcé avec différents taux de charge (Tableau 4).

Nous constatons que tous les films absorbent de l'eau pendant la durée de l'expérience. Pour la matrice non chargée et faiblement chargé (1% en poids), WU augmente régulièrement pendant toute la durée de l'expérience. Pour les autres compositions, WU augmente rapidement pendant les 2 à 3 premières heures, puis la vitesse d'absorption diminue, jusqu'à

atteindre un plateau après 7 heures d'immersion. Les valeurs de la prise en eau à l'équilibre et du coefficient de diffusion de l'eau, D, sont données dans le Tableau 4. Pour les deux familles de nanocomposites, on constate que le coefficient de diffusion de l'eau D augmente avec le taux de charge. L'augmentation de la prise en eau à l'équilibre en fonction du taux de charge laisse supposer que la perte en NFCs qui n'était pas ou faiblement liées à la matrice est largement compensée par le gonflement des nanoparticules de polysaccharides plus fortement liées au PVAc.

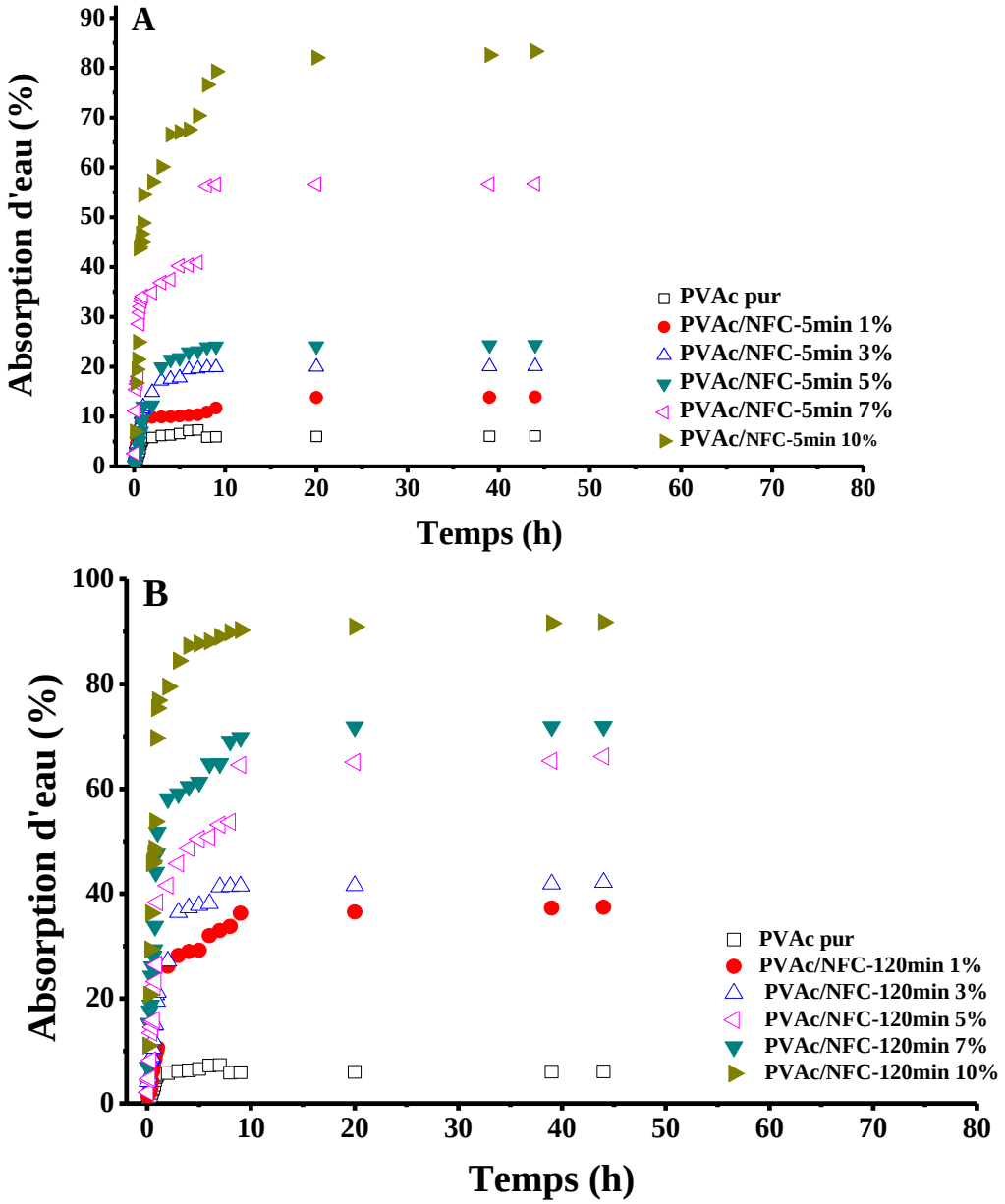


Figure 13 : Évolution de la prise en eau en fonction du temps pour A : PVAc/NFC-5min et B : PVAc/NFC-120min

Tableau 4 : Prise en eau (WU) à l'équilibre et coefficient de diffusion de l'eau (D) pour des films nanocomposites PVAc/NFC-5min et PVAc/NFC-120min immergés dans l'eau.

Échantillon	WU (%)	D (mm^2/s)*10^4
PVAc pur	6,01	2
PVAc/NFC-5min 1%	13,81	6
PVAc/NFC-5min 3%	19,95	10
PVAc/NFC-5min 5%	24,12	12
PVAc/NFC-5min 7%	56,28	30
PVAc/NFC-5min 10%	82,04	38
PVAc/NFC-120min 1%	36,52	10
PVAc/NFC-120min 3%	41,31	14
PVAc/NFC-120min 5%	65,08	29
PVAc/NFC-120min 7%	71,87	38
PVAc/NFC-120min 10%	90,28	59

II.5.2 **Influence de la nature de la charge sur le gonflement**

On remarque que quel que soit le taux de charge, la prise en eau est systématiquement plus élevée pour le PVAc renforcé avec NFC-O-120min qu'avec NFC-O-5min. Cette différence de comportement serait due à (i) des interactions charge/charge plus faibles, (ii) des interactions charge/matrice plus fortes, et/ou (iii) une meilleure affinité entre NFC-O-120min et l'eau. Nous avions en effet vu dans le Chapitre IV que la modification chimique de surface par oxydation TEMPO permettait d'augmenter la composante polaire de l'énergie de surface des NFCs, augmentant ainsi leur affinité avec l'eau, ce qui explique un gonflement par l'eau moins important dans le cas de PVAc/NFC-5min. Par ailleurs, la dispersion et la distribution des NFC-O-5min étant moindres que pour leurs homologues NFC-O-120min, il est possible

que celles-ci aient davantage de difficultés à former un chemin continu favorisant l'absorption de l'eau au sein des matériaux.

III. CONCLUSION

Des nanocomposites polyacétate de vinyle/NFC oxydées TEMPO ont été mis en œuvre par casting. Nous avons étudié les propriétés des matériaux nanocomposites issus de l'association des nanocelluloses préparées dans le chapitre III et de la matrice thermoplastique et biodégradable.

L'étude a essentiellement porté sur la mise en œuvre et la caractérisation thermomécaniques de ces matériaux. Nous nous sommes également appuyés sur des observations en microscopie électronique à balayge

L'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux a aussi été abordée. Nous avons étudié l'influence du taux et de la nature de la charge par la caractérisation thermomécanique (DMA, DSC et ATG), ainsi que les propriétés mécaniques. L'observation par la microscopie électronique à balayge a permis de visualiser la morphologie des matériaux nanocomposites élaborés.

La présence de nanofibres diminue la stabilité thermique pour les nanocomposites réalisés avec les deux tailles de fibres mais il n'est pas constaté de grande différence concernant l'influence de ces deux tailles sur la décomposition thermique du nanocomposite, seules les plus petites fibres semblent accélérer légèrement le processus de décomposition. Les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le diamètre des fibrilles. Il semble que la taille des fibres ait une influence plus importante car les composites à fibres ayant la plus grand taille ont les meilleures propriétés mécaniques.

Nous avons montré l'influence de la nature de charge sur la sensibilité à l'eau des matériaux PVAc renforcés par des NFC. Le tracé des isothermes de sorption montre que les NFC-O-5min diminuent la prise en eau par rapport à ceux renforcé par NFC-O-120min. Nous attribuons ce phénomène aux deux particularités de ce système : (i) la nature polaire de NFC-O-120min permet l'établissement d'interactions entre les nanofibrilles et la matrice, et (ii) la nature chimique similaire de la charge et de la matrice permet l'établissement d'interactions entre les NFC-O-120min et une éventuelle cristallisation à l'interface charge/matrice.

IV. Références

(1) Zimmermann, T.; Bordeanu, N.; Strub, E. Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 1086–1093.

(2) Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, S. K. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *J Appl Polym Sci Symp* **1983**, *37*, 797–813.

(3) Zimmermann, T.; Pöhler, E.; Geiger, T. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 754–761.

(4) Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; *et al.* Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1–33.

(5) Nakagaito, a. N.; Iwamoto, S.; Yano, H. Bacterial Cellulose: The Ultimate Nano-Scalar Cellulose Morphology for the Production of High-Strength Composites. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*, 93–97.

(6) Jonoobi, M.; Aitomäki, Y.; Mathew, A. P.; Oksman, K. Thermoplastic Polymer Impregnation of Cellulose Nanofibre Networks: Morphology, Mechanical and Optical Properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2014**, *58*, 30–35.

(7) Lange.NA. *Speight.JG. Lange's Handbook of Chemistry: New York : McGraw-Hil*.

(8) Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1595–1598.

(9) Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegria, A.; Colmenero, J.; Alegría, A. Physical Aging in Polymers and Polymer Nanocomposites: Recent Results and Open Questions. *Soft Matter* **2013**, *9*, 8619.

(10) Struik, L. C. E. Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials. *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17*, 165–173.

(11) Salajková, M. *Wood Nanocellulose Materials and Effects from Surface Modification of Nanoparticles*; 2013.

(12) Agag, T.; Koga, T.; Takeichi, T. Studies on Thermal and Mechanical Properties of Polyimide–clay Nanocomposites. *Polymer (Guildf).* **2001**, *42*, 3399–3408.

(13) Okamoto, M.; Morita, S.; Taguchi, H.; Kim, Y. H.; Kotaka, T.; Tateyama, H. Synthesis and Structure of Smectic Clay/poly(methyl Methacrylate) and Clay/polystyrene Nanocomposites via in Situ Intercalative Polymerization. *Polymer (Guildf).* **2000**, *41*, 3887–3890.

(14) Baker, A. A.; Miles, M. J.; Helbert, W. Internal Structure of the Starch Granule Revealed by AFM. *Carbohydr. Res.* **2001**, *330*, 249–256.

(15) Ash, B. .; Schadler, L. .; Siegel, R. . Glass Transition Behavior of Alumina/polymethylmethacrylate Nanocomposites. *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 83–87.

(16) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. Thermal Stabilization of TEMPO-Oxidized Cellulose. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1502–1508.

(17) Raemy, A.; Schweizer, T. F. Thermal Behaviour of Carbohydrates Studied by Heat Flow Calorimetry. *J. Therm. Anal.* **1983**, *28*, 95–108.

(18) Waymack, B. E.; Belote, J. L.; Baliga, V. L.; Hajaligol, M. R. Effects of Metal Salts on Char Oxidation in Pectins/uronic Acids and Other Acid Derivative Carbohydrates. *Fuel* **2004**, *83*, 1505–1518.

(19) de Britto, D.; Assis, O. B. G. Thermal Degradation of Carboxymethylcellulose in Different Salty Forms. *Thermochim. Acta* **2009**, *494*, 115–122.

(20) Jakab, E.; Mészáros, E.; Borsa, J. Effect of Slight Chemical Modification on the Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87*, 117–123.

(21) Bishop, C. T.; Adams, G. A.; Hughes, E. O. A POLYSACCHARIDE FROM THE BLUE-GREEN ALGA, ANABAENA CYLINDRICA. *Can. J. Chem.* **1954**, *32*, 999–1004.
(22) Grassie, N. The Thermal Degradation of Polyvinyl Acetate. I. Products and Reaction Mechanism at Low Temperatures. *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 379.
(23) Holland, B. The Thermal Degradation of Poly(vinyl Acetate) Measured by Thermal analysis–Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymer (Guildf).* **2002**, *43*, 2207–2211.
(24) López-Suevos, F.; Frazier, C. E. The Role of Resol Fortifiers in Latex Wood Adhesives. *Holzforschung* **2006**, *60*.
(25) López-Suevos, F.; Eyholzer, C.; Bordeanu, N.; Richter, K. DMA Analysis and Wood Bonding of PVAc Latex Reinforced with Cellulose Nanofibrils. *Cellulose* **2010**, *17*, 387–398.
(26) Chakraborty, A.; Sain, M.; Kortschot, M. Reinforcing Potential of Wood Pulp-Derived Microfibres in a PVA Matrix. *Holzforschung* **2006**, *60*.
(27) Walecka.JA. An Investigation of Low Degree of substitutionCarboxymethylcelluloses.Tappi, 1956.
(28) Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Axnäs, K. The Build-up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, *24*, 784–795.
(29) Landel, R. F., & Nielsen, L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. *CRC Press* **1993**.
(30) Kausch. HH, Heymans.N, Plummer.CJ, D. . P. *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques. Principes de Mise En Oeuvre*; In: Lausanne, Editor, P. polytechniques et universitaires romandes ed T. des M., Ed.; 2001.
(31) N. Ouali, J.Y. Cavaille, J. P. Elastic, Viscoelastic and Plastic Behavior of Multiphase Polymer Blends. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **1991**, 55–60.
(32) Drzal, L. T., Herrera-Franco, P., & Ho, H. Fiber-Matrix Interface Tests. *Compr. Compos. Mater. Test Methods, Nondestruct. Eval. Smart Mater.* **2000**, *5*, 71–111.
(33) Dufresne, A.; Cavaille, J. Clustering and Percolation Effects in Microcrystalline Starch-Reinforced Thermoplastic. **1998**, 2211–2224.
(34) Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 612–626.
(35) Yuwawech, K.; Wootthikanokkhan, J.; Tanpichai, S. Effects of Two Different Cellulose Nanofiber Types on Properties of Poly(vinyl Alcohol) Composite Films. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–10.
(36) Lee, K.-Y.; Tammelin, T.; Schulfter, K.; Kiiskinen, H.; Samela, J.; Bismarck, A. High Performance Cellulose Nanocomposites: Comparing the Reinforcing Ability of Bacterial Cellulose and Nanofibrillated Cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4078–4086.
(37) Benhamou, K.; Dufresne, A.; Magnin, A.; Mortha, G.; Kaddami, H. Control of Size and Viscoelastic Properties of Nanofibrillated Cellulose from Palm Tree by Varying the TEMPO-Mediated Oxidation Time. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 74–83.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, les recherches se sont orientées sur la modification chimique de surface d'échantillons de cellulose de pulpes de rachis de palmier dattier.

Nous avons étudié la méthode d'oxydation par le système TEMPO-NaOCl-NaBr en fonction des différents temps de réaction. Cette méthode d'oxydation est assez sélective et permet d'oxyder les hydroxyles primaires en surface et dans les zones amorphes des substrats cellulosiques en groupes carboxyles en présence des hydroxyles secondaires. Cette modification avait pour but, d'une part, de changer la physicochimie de la surface en passant de répulsions électrostatiques à des répulsions stériques et, d'autre part, d'ajouter la température, et la force ionique comme levier de contrôle des interactions entre ces nanoparticules.

L'objet de la première partie de cette thèse était de décrire la chimie de la stratégie utilisée dans la modification des NFC. Nous avons étudié la méthode d'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr à pH 10. Cette méthode permet d'oxyder sélectivement les hydroxyles primaires en présence des hydroxyles secondaires. Dans le cas de la cellulose native avec ce système on oxyde les hydroxyles primaires de surface mais on oxyde également les hydroxyles primaires à l'intérieur des zones amorphes ce qui entraîne une sur-oxydation des échantillons qui se traduit par une dégradation des zones amorphes. Nous avons exploité cette dégradation pour pouvoir contrôler la taille des NFCs.

La réussite de la réaction a été démontrée par spectroscopies FT-IR. Le taux de groupements carboxyliques a été calculé par dosage conductimétrique et était compris entre 221 et 772 µmol/g d'anhydroglucose. Les études morphologiques montrent que NFCs oxydées sont assez bien individualisés grâce à l'introduction des charges négatives à leur surface qui induisent des forces de répulsion électrostatique entre les fibrilles.

L'étude de l'évolution du potentiel-ζ d'une suspension aqueuse de NFC oxydées TEMPO en fonction de pH, montre des potentiels négatifs. Ces valeurs négatives du potentiel donnent suffisamment de stabilisation électrostatique pour assurer la stabilisation des suspensions.

La stabilité colloïdale en fonction de la force ionique dans l'eau de ces NFC oxydées TEMPO a été aussi étudié. L'ajout du sel révèle l'influence des répulsions électrostatiques résiduelles sur l'agrégation et sur la taille des agrégats formés.

En deuxième partie de cette thèse, les résultats de l'étude poussée des suspensions aqueuses de NFC montrent que le module de conservation présente une dépendance en loi de puissance à la concentration de la suspension comme suit : $G' = A\phi n$. Le facteur A dépend de la nature de la fibre, de sorte que le temps d'oxydation reflète les caractéristiques des fibres individuelles. D'autre part, la puissance n change de 2,16 à 4 en fonction des caractéristiques des fibres. La dimension fractale calculée est diminuée en augmentant le temps d'oxydation, résultant d'une diminution de la friction et des interactions entre les NFCs. Ceci indique que n reflète les propriétés structurelles des suspensions étudiées. Le calcul du seuil de percolation, φc, des suspensions montre qu'il augmente avec l'augmentation du temps d'oxydation, mais la valeur calculée est très faible par rapport aux valeurs théoriques. Ceci pourrait être expliqué par l'effet de l'eau immobilisée sur la formation de gel en soulignant l'importance de ce phénomène lors de l'élaboration de nouvelles théories pour prédire la relation entre les caractéristiques des NFCs et les propriétés du gel.

L'étude de l'effet d'un électrolyte a montré que les particules de NFCs étaient sensibles à l'électrolyte dans un système aqueux. L'électrolyte minéral (NaCl) a affecté la stabilité colloïdale des NFCs en réduisant leur valeur absolue du potentiel zêta, en raison d'un effet de blindage électrostatique. L'agrégation importante des suspensions de NFC se produit, ce qui a conduit à une augmentation significative de la rigidité du gel. En fait, l'agrégation des NFCs a favorisé la formation de nouvelles interactions induites par l'effet de réticulation d'ions Na^+ qui pourrait être décrit par le modèle "egg-box". L'effet de la température a montré que les gels sont stables jusqu'à 50 ° C. Cela pourrait ouvrir de nouvelles applications pour ces gels à base de NFC.

Dans la troisième partie, des nanocomposites polyacétate de vinyle/NFC oxydée TEMPO ont été mis en œuvre par casting. Nous avons étudié les propriétés des matériaux nanocomposites issus de l'association des nanocelluloses préparées dans le chapitre III et de matrice thermoplastique et biodégradable L'étude a essentiellement porté sur la mise en œuvre et la caractérisation thermomécanique de ces matériaux. Nous nous sommes également appuyés sur des observations en microscopie électronique à balayage. L'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux a aussi été abordée.Nous avons

étudié l'influence du taux et de la nature de la charge par la caractérisation thermomécanique (DMA, DSC et ATG), ainsi que les propriétés mécaniques. L'observation au microscope électronique à balayage a permis de visualiser la morphologie des matériaux nanocomposites élaborés.

La présence de nanofibres diminue la stabilité thermique pour les nanocomposites réalisés avec les deux tailles de fibres mais il n'est pas constaté de grande différence concernant l'influence de ces deux tailles sur la décomposition thermique du nanocomposite, seules les plus petites fibres semblent accélérer légèrement le processus de décomposition. Les propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) augmentent avec le diamètre des fibrilles. Il semble que la taille des fibres ait une influence plus importante car les composites à fibres ayant la plus grand taille ont les meilleures propriétés mécaniques.

Nous avons montré l'influence de la nature de charge sur la sensibilité à l'eau des matériaux PVAc renforcés par des NFC. Le tracé des isothermes de sorption montre que les NFC-O-5min diminuent la prise en eau par rapport à ceux renforcé par NFC-O-120min. Nous attribuons ce phénomène aux deux particularités de ce système : (i) la nature polaire de NFC-O-120min permet l'établissement d'interactions entre les nanofibrilles et la matrice, et (ii) la nature chimique similaire de la charge et de la matrice permet l'établissement d'interactions entre les NFC-O-120min et une éventuelle cristallisation à l'interface charge/matrice.

Mots clés : Nanofibrilles de cellulose, oxydation TEMPO, temps d'oxydation, le nombre de passe, l'homogénéisateur, viscoélasticité, nanocharges, PVAc, matériaux nanocomposites.

Résumé

Les nanofibrilles de cellulose (NFC), obtenus par oxydation TEMPO des microfibrilles de cellulose native sous forme de suspensions colloïdales aqueuses, sont des nanoparticules biosourcées ayant des propriétés rhéologiques et optiques particulièrement séduisantes pour la conception de nanomatériaux à haute performance. Le but principal de cette étude était de contrôler et optimiser les conditions de préparation de ces NFCs extraites du rachis de palmier dattier en examinant le temps d'oxydation et le nombre de passage à travers l'homogéinsateur. La réussite de la réaction a été démontrée par spectroscopies FT-IR. Le taux de groupements carboxyliques a été calculé par dosage conductimétrique et était compris entre 221 et 772 µmol/g d'anhydroglucose. Les études morphologiques montrent que NFCs oxydées sont assez bien individualisés grâce à l'introduction des charges négatives à leur surface qui induisent des forces de répulsion électrostatique entre les fibrilles. Une attention particulière a été accordée à la viscoélasticité des suspensions NFC oxydées TEMPO dont le suivi a été réalisé par un rhéomètre ARES-G2TA. Ces nanocharges ont ensuite été incorporées au sein d'un thermoplastique (PVAc), puis les matériaux nanocomposites obtenus ont été caractérisés par MEB, ATG, DSC, DMA et par des tests mécaniques.

Keywords: cellulose nanofibrills, TEMPO oxidation, oxidation time, passe number, l'homogeneisator, viscoelasticity, nanocharges, PVAc, nanocomposites materials,

Summary

The cellulose nanofibrils (CNF), obtained by TEMPO oxidation of native cellulose microfibrils as colloidal aqueous suspensions, are biosourced nanoparticles having rheological and optical properties well adapted for the conception of new nanomaterials with high performance.The main purpose of this study was to control and optimize the conditions for preparing these NFCs extracted from date palm tree by examining the oxidation time and the number of passes through the homogenizer..

The success of the reaction was demonstrated by FT-IR spectroscopy. The rate of the carboxylic groups has been calculated by conductometric titration and ranged between 221 and 772 mol / g of anhydroglucose. Morphological studies show that oxidized CNFs are very individualized by introducing negative charges on their surfaces that induce electrostatic repulsion forces between the fibrils. Particular attention has been given to the viscoelasticity of oxidized-TEMPO CNF suspensions whose monitoring was carried out by a rheometer ARES-G2TA. These nanocharges were incorporated in a thermoplastic (PVAc) and nanocomposite materials obtained were characterized by SEM, TGA, DSC, DMA and mechanical testing.

.