



Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose

Jérémie Brand

► To cite this version:

Jérémie Brand. Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0318 . tel-01424226

HAL Id: tel-01424226

<https://theses.hal.science/tel-01424226>

Submitted on 2 Jan 2017

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES CHIMIQUES
Spécialité : Polymères

Par **Jérémie BRAND**

**FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DES NANOCRISTAUX DE
CELLULOSE PAR ACYLATION AVEC LES ESTERS DE
VINYLE : IMPACT SUR LES PROPRIETES DE REVETEMENTS
CHARGES EN NANOCCELLULOSE**

Sous la direction de : Gilles SÈBE

Soutenue le 18 novembre 2016

Membres du jury :

M. **CRAMAIL Henri**
M. **BRAS Julien**
M. **HEUX Laurent**
M. **CATHALA Bernard**
M. **SEBE Gilles**
M. **BOURRIGAUD Sylvain**
M. **MAGRO Christophe**

Pr, LCPO, Univ. de Bordeaux
Mc-HDR, LGP2, Univ. de Grenoble
DR, CERMAV, Univ. de Grenoble
DR, BIA-INRA, Univ. de Nantes
Mc-HDR, LCPO, Univ. de Bordeaux
Ing. Reh., ARKEMA, Pau
Ing. Rech., CANOE, Pessac

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

« Deux individus cohabitent en moi : celui que je voulais être et celui que je suis devenu. Ils sont très différents ; par chance ils ont beaucoup d'estime l'un pour l'autre »

Grégoire Lacroix

REMERCIEMENTS

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) de l'Université de Bordeaux. Cette thèse entre dans le cadre du projet Innovative Solar Cells (ISOCEL), financé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) ainsi que par la Région Aquitaine.

Je souhaiterais remercier notre partenaire industriel ARKEMA, pour avoir fait partie intégrante de mon projet. Plus particulièrement, je remercie le Dr. Samuel Devisme et le Dr. Sylvain Bourrigaud, pour m'avoir suivi tout au long de ma thèse, pour avoir partagé leur expérience précieuse et surtout pour avoir porté un réel intérêt à valoriser mes travaux. Je remercie aussi Grégory Delmas et Claire Chambat, pour leur accueil au sein de l'équipe ARKEMA Coating Resins, ainsi que pour leur disponibilité.

Je voudrais remercier nos collaborateurs de la plateforme CANOE de l'Université de Bordeaux, en particulier le Dr. Christophe Magro pour avoir animé les différentes réunions d'avancements ainsi que le Dr. Loïc Bailly, pour ses conseils techniques.

Je remercie sincèrement le Dr. Julien Bras, Maître de Conférence à l'INP Pagora de Grenoble, et le Dr. Laurent Heux, Directeur de Recherche au CERMAV de Grenoble, pour avoir été les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que le Dr. Bernard Cathala, Directeur de Recherche à l'INRA de Nantes, pour sa présence en tant qu'examinateur. Je les remercie pour tout ce travail d'évaluation, pour la discussion très constructive que nous avons pu avoir lors de la soutenance ainsi que pour leurs conseils avisés.

Un grand merci au Pr. Henri Cramail qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse mais aussi de m'avoir permis d'intégrer le LCPO.

Je tiens évidemment à remercier le Dr. Gilles Sèbe pour avoir encadré cette thèse durant ces trois années. Je le remercie pour sa confiance, sa patience, pour m'avoir permis de travailler en autonomie et d'explorer mes propres idées. Il a su me transmettre sa rigueur scientifique, son enthousiasme pour la recherche et surtout, m'a permis de valoriser mon travail au sein de la communauté scientifique.

Je me dois aussi de remercier le Dr. Frédérique Ham-Pichavant pour son soutien, scientifique et moral, tout au long de ma thèse. Son expérience concernant la cellulose est un réel atout pour l'équipe.

Je remercie également le Pr. Stéphane Carlotti, pour m'avoir permis de collaborer avec son équipe de recherche et d'élargir mon domaine d'investigation. Je remercie d'ailleurs le Dr. Mikael Planes, pour avoir partagé ce travail avec moi et qui a finalement conduit à des résultats très positifs et à de nouvelles perspectives.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers le Pr. Sébastien Lecommandoux et le Dr. Elisabeth Garanger, qui eux aussi m'ont ouvert leurs portes au sein de leur équipe. Cette collaboration avec le Dr. Jani Markus Malho, aujourd'hui devenu un ami, a été pour moi une occasion de découvrir une nouvelle thématique de recherche.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la présence de nos Experts, spécialistes de la caractérisation. Je souhaite donc remercier Anne Laure Wirotius, Cédric Le Coz, Gérard Dimier, Eric Virol et Gilles Pécastaings pour leurs travail et leur disponibilité très appréciée au sein du laboratoire. Une mention spéciale pour Gilles, qui n'a pas hésité à tester de nouvelles techniques AFM.

Je tiens à remercier Eric Lebrau, de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour avoir apportée son aide concernant les analyses de diffraction des rayons X. De la même manière, je souhaite remercier Mélina Petrel et Sabrina Lacomme, du Bordeaux Imaging Center, pour leur travail indispensable aux analyses TEM. Les analyses RMN n'auraient pas été possibles sans l'expertise d'Axelle Grélard et Estelle Morvan, de l'Institut Européen de Chimie et Biologie à Bordeaux, que je remercie chaleureusement.

Je tiens à exprimer ma sympathie et mes remerciements, envers le personnel du LCPO, qui fourni un travail conséquent pour garantir le fonctionnement laboratoire, à savoir Catherine Roulinat, Dominique Richard, Corinne Gonçalves, Claude Le Pierrès, Bernadette Guillaibert et Loïc Petrault. Une pensée pour Yannick Estevez, qui a été mon responsable informatique avant de me transmettre le flambeau, et que je remercie pour son aide au quotidien.

Je remercie tous mes camarades qui ont partagé cette tranche de vie avec moi, avec une mention spéciale pour Olivia, Benjamin, Kevin, Mikael, Alex, Geoffrey, Océane, qui finalement ont été mes collègues, mes amis, mes Michel, mes Bobby.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches, pour leur soutien sans faille. Je tien à remercier tout particulièrement Lucile, alias « ma femme », qui n'a jamais douté et m'a supporté dans les moments difficiles.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	3
Chapitre I État de l’art.....	7
Chapitre II Méthodes de caractérisation des NCC.....	53
Chapitre III Modification chimique des NCC par transestérification avec les esters de vinyle.....	73
Chapitre IV Utilisation des NCC comme charge dans les revêtements pour le photovoltaïque.....	117
Chapitre V Utilisation des NCC comme stabilisant thermique et UV dans les revêtements pour l’aérospatial.....	151
Conclusion générale.....	169
Section expérimentale.....	175
Annexes.....	195
Références bibliographiques.....	205
Résumé.....	227

LISTE DES ABREVIATIONS

Techniques d'analyses

AFM	Microscopie à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Spectroscopie infrarouge en réflexion
CP-MAS	Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DMA	Analyse mécanique dynamique
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentiel à balayage
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NIR UV-Vis	Spectroscopie proche infra rouge UV-visible
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie par exclusion stérique

Produits chimiques et matériaux

AV	Acétate de vinyle
Cell-Ac	Acétate de cellulose
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
MeOH	Méthanol
NCC	Nanocristaux de cellulose
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PS	Polystyrène
THF	Tétrahydrofurane

Grandeurs physico-chimiques

Δg	Gain de stabilité optique en %
I.C.	Indice de cristallinité
d1	Temps de répétition
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
E	Module élastique
OHs%	Fraction de OH en surface en %
OTR	Flux d'oxygène
PDI	Indice de polydispersité
P _{O2}	Perméabilité à l'oxygène
T _{5%}	Première perte de 5 % massique
T _g	Température de transition vitreuse
T _{max}	Température de dégradation maximale
WVTR	Flux de vapeur d'eau
Y _c	Taux de résidu
Z _p	Potentiel Zêta

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse fait partie du projet Innovative SOLar CeLLs (ISOCEL), inscrit dans le programme des Investissements d'Avenir. Ce projet a été financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la région Aquitaine. L'ensemble des études a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), en collaboration avec la plateforme technologique CANOE et l'industriel ARKEMA, coordonnateur du projet ISOCEL.

Le projet ISOCEL a pour motivation la mise en place d'une filière industrielle de fabrication compétitive et durable de modules photovoltaïques de nouvelle génération. L'innovation est axée sur le développement de nouveaux matériaux polymères pour l'encapsulation et la protection des panneaux solaires. L'objectif est de réduire le poids de l'assemblage, d'augmenter la performance des revêtements de protection et d'améliorer leur recyclage. Dans ce contexte de développement durable, une solution innovante est proposée pour répondre à ce cahier des charges, en utilisant des matériaux performants et biosourcés. Ce travail de thèse a donc pour objectif d'élaborer de nouveaux revêtements composites en utilisant les nanocristaux de cellulose (NCC) comme additifs biosourcés.

La cellulose est un biopolymère peu coûteux, biodégradable et renouvelable, que l'on trouve en abondance sur Terre. Dans la nature, les chaînes linéaires de ce biopolymère s'associent entre elles par liaisons hydrogène, pour former des microfibrilles dans lesquelles des régions fortement ordonnées de taille nanométrique (cristallites) s'alternent avec des régions amorphes. Une fois isolée sous forme de nanocristaux (par traitement chimique notamment) la cellulose nanométrique (NCC) présente des propriétés uniques liées à sa structure, qui font l'objet d'une attention grandissante depuis une vingtaine d'années (**Illustration I**). Les NCC affichent en particulier un module élastique et une résistance spécifique élevés, et peuvent donc être utilisés comme renfort dans les matrices polymères (Siqueira 2010, Lin 2012). Des études récentes ont également montré que ces nano-objets pouvaient servir d'agents émulsifiant dans les émulsions dites de Pickering (Lam 2014, Salas 2014), ou de substrat pour la préparation de matériaux poreux (Eichhorn 2010, Tingaut 2012). Les applications sont très variées et concernent notamment la biotechnologie

(Jorfi 2015, Rojas 2015), l'électronique et l'énergie (Strange 2008, Nyholm 2011), l'optique (Lagerwall 2014) ou le packaging (Lavoine 2012, Li 2015).

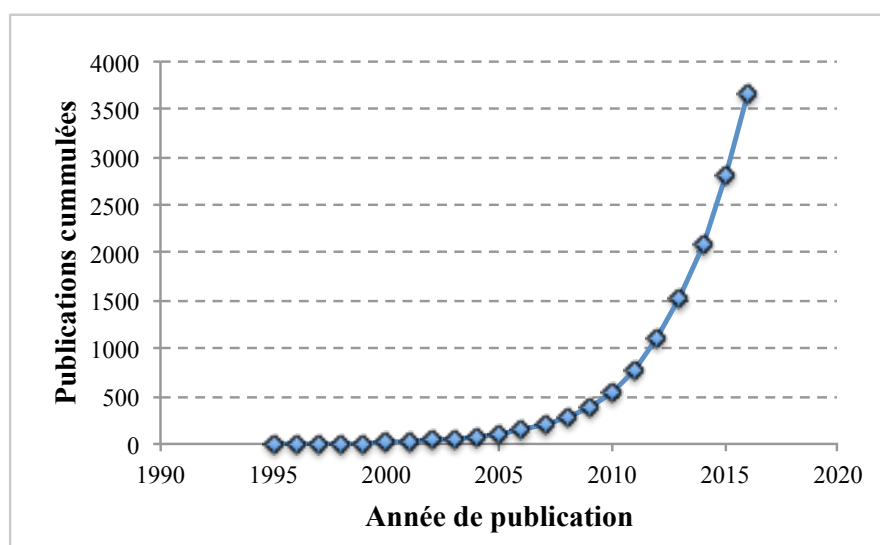


Illustration 1 : évolution du nombre de publications cumulées concernant les NCC (valeurs obtenues par recherche Sci Finder).

Le champ d'application est donc a priori assez vaste mais la conception de matériaux innovants à partir des NCC nécessite généralement de contrôler leurs propriétés de surface, lesquelles conditionnent la manière dont ils s'auto-assemblent ou interagissent avec le milieu environnant. En effet, en raison de leur caractère hydrophile et de leur importante surface spécifique, les NCC ont une forte tendance à l'agrégation et sont donc difficilement dispersables dans les milieux peu polaires. Il est donc souvent nécessaire de modifier leur surface par des fonctionnalisations chimiques pour améliorer leur compatibilité ou bien apporter de nouvelles propriétés au matériau.

Dans ce contexte, une méthode simple à partir des esters de vinyles a été développée pour fonctionnaliser la surface des NCC, dans le but de les incorporer ultérieurement dans les matrices polymères fournies par le laboratoire d'application « ARKEMA Coating Resins » et d'améliorer leurs propriétés. Ces matrices ont préalablement été sélectionnées pour leurs propriétés à priori compatibles avec les applications de revêtements pour le photovoltaïque visées par le projet ISOCEL. Les améliorations ciblées par le projet concernent en particulier les propriétés mécaniques et les propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène.

Dans une première partie, une étude préliminaire a été réalisée à partir de l'acétate de vinyle comme réactif modèle. Différents paramètres liés à la modification chimique des NCC ont été examinés, tels que la dispersibilité des NCC dans le solvant de réaction, la température de réaction ou la concentration en réactif. L'impact du temps de réaction et du solvant sur le taux de greffage et sur la structure des NCC a particulièrement été étudié. La méthode de fonctionnalisation a été ensuite appliquée à une sélection d'esters de vinyle fonctionnels de manière à vérifier son caractère polyvalent.

Dans une deuxième partie, les NCC non modifiés et acétylés ont été dispersés dans des matrices acryliques (latex) ou polyuréthane (résine réticulable) fournies par ARKEMA, afin d'étudier leur impact sur les performances mécaniques et barrières (à l'eau et à l'oxygène) des composites. L'utilisation d'un composite bicouche constituée d'un film 100 % NCC acétylés recouvert par le polymère a également été envisagée dans cette partie.

Dans une troisième partie, une partie des NCC fonctionnalisés dans la première partie ont été incorporés dans une matrice polydiméthylsiloxane, potentiellement utilisable comme revêtement protecteur pour l'aérospatial. L'impact des charges cellulosiques sur les propriétés thermiques des composites, ainsi que sur leurs performances optiques sous irradiation UV dans des conditions géostationnaires ont été particulièrement étudiées. Ce dernier travail a été réalisé au travers d'une collaboration avec un autre groupe de recherche de notre laboratoire, travaillant sur l'amélioration des propriétés thermiques et optiques de revêtements polydiméthylsiloxane (PDMS) pour l'aérospatial (Thèse Planes M., Univ Bordeaux, 2016). Ces expériences ont été menées en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, Toulouse), l'ONERA (Toulouse) et la société MAP (Pamiers).

CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART

CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART	7
A. LA CELLULOSE.....	8
A.1. Structure moléculaire de la cellulose.....	9
A.2. Les microfibrilles	9
A.3. Structures cristalline de la cellulose	11
A.3.1. Les différents allomorphes de la cellulose	11
A.3.2. Évaluation de l'indice de cristallinité (cellulose I).....	13
B. LES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC)	14
B.1. Isolation des NCC.....	15
B.1.1. Hydrolyse à partir de l'acide sulfurique	15
B.1.2. Hydrolyse à partir d'autres acides.....	16
B.1.3. Traitement par oxydation TEMPO.....	17
B.2. Propriétés des NCC	17
B.2.1. Morphologie des nanoparticules	17
B.2.2. Cristallinité.....	18
B.2.3. Propriétés d'auto-assemblage	19
B.2.3.1 Comportement des NCC en suspensions	19
B.2.3.2 Auto-assemblage des NCC sous forme de films	20
B.2.4. Propriétés rhéologiques des NCC en dispersion aqueuse	21
B.3. Applications des NCC.....	22
B.3.1. Renfort dans les composites à matrice polymère	22
B.3.2. Agents émulsifiant dans les émulsions dites de Pickering.....	23
B.3.3. Films transparents pour l'électronique	24
B.3.4. Précurseurs pour l'élaboration d'aérogels.....	24
C. CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES NCC PAR MODIFICATION CHIMIQUE	25
C.1. Contexte.....	25
C.2. Fonctionnalisation de surface des NCC	26
C.2.1. Estérification	27
C.2.1.1 Réaction avec les dérivés d'acides.....	27
C.2.1.2 Acylation à partir des anhydrides et chlorure d'acides.....	28
C.2.1.3 Acylation par transestérification à partir des esters de vinyles.....	29
C.2.1.3.1 Généralités sur la transestérification.....	29
C.2.1.3.2 Déplacement de l'équilibre à partir des esters de vinyle	30
C.2.1.3.3 Application à la fonctionnalisation des substrats polysaccharides.....	32
C.2.1.3.4 Évaluation du degré de substitution	34
C.3. Autres modifications chimiques	35
C.3.1. Éthérification	35
C.3.2. Réaction de carbamation.....	36
C.3.3. Silylation	37
D. UTILISATION DES NCC COMME NANO-CHARGE DANS LES MATRICES POLYMÈRES.....	38
D.1. Impact sur les propriétés mécaniques des composites	38
D.1.1. Généralités	38
D.1.2. Importance de la méthode de préparation des composites.....	40
D.2. Impact sur les propriétés thermiques des composites.....	42
D.3. Propriétés barrières des films composites	43
D.3.1. Généralité	43
D.3.2. Propriétés barrières de la cellulose	45
D.3.3. Propriétés barrières à l'eau des composites chargés en NCC.....	47
D.3.4. Propriétés barrières à l'oxygène des composites chargés en NCC.....	47
E. CONCLUSION SUR L'ÉTAT DE L'ART.....	50

Pour établir le contexte de ce travail de thèse, ce premier chapitre bibliographique est constitué de plusieurs parties, en lien avec les discussions proposées ultérieurement.

Nous commencerons donc par une description de la cellulose, principalement orientée sur ses propriétés physico-chimiques ou structurales. Nous détaillerons ensuite le cas particulier des nanocristaux de cellulose (NCC), matériau d'intérêt pour cette étude.

Nous donnerons ensuite les principales solutions utilisées pour modifier les propriétés chimiques de surface des NCC.

Enfin, une partie sera consacrée à l'utilisation de ces nanoparticules de cellulose comme renfort ou additif dans les matrices polymères, afin de modifier leurs propriétés mécaniques ou barrières aux gaz notamment.

A. LA CELLULOSE

La cellulose est reconnue comme la ressource naturelle la plus abondante sur Terre, avec une production annuelle de 10^{10} à 10^{12} tonnes par an (Klemm 2005). Depuis sa découverte il y a près de 175 ans (Payen 1838), la cellulose a pris place dans bon nombre d'applications. A ses débuts, ce matériau est identifié après extraction à l'acide et à l'ammoniac comme un résidu solide et fibreux, commun à toutes les plantes étudiées. Nous savons aujourd'hui que ce biopolymère est le principal constituant des cellules de la paroi végétale, que l'on retrouve dans les plantes mais aussi dans différents organismes tels que les champignons, les algues ou les bactéries. Certains animaux aquatiques peuvent en produire, comme le tunicier par exemple (Sassi 1995). Cette ressource est utilisée de manière croissante pour le développement de matériaux durables. La cellulose est déjà largement utilisée dans l'industrie du papier et seule une faible partie de cette cellulose est transformée pour des applications plus techniques, sous forme de fibres, d'esters de cellulose ou de films. On trouve aujourd'hui la cellulose dans des applications nouvelles, telles que l'électronique et le biomédical. En effet, la cellulose est à la fois renouvelable, biodégradable mais aussi biocompatible.

A.1. Structure moléculaire de la cellulose

Du point de vue chimique, la cellulose est un homo-polysaccharide formé par la répétition d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU), reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. On obtient dans ce cas un enchaînement d'unités cellobioses (2 unités AGU), reliées entre elles par une liaison en β -1,4 entre leurs carbones C1 et C4 respectifs (**Figure I-1**). Deux types d'unités AGU existent en bout de chaîne, une extrémité réductrice qui se présente sous forme d'un aldéhyde ou d'un hémiacétal en C1, et une extrémité non réductrice de type alcool en C4.

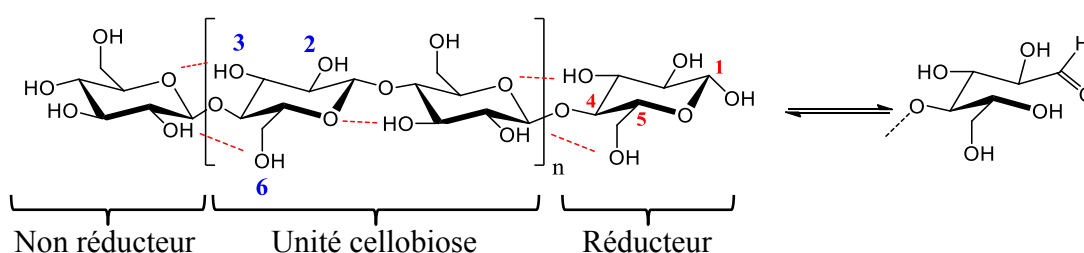


Figure I - 1: Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice.

A.2. Les microfibrilles

A notre échelle, le bois présente des propriétés intéressantes comme la souplesse, la résistance mécanique élevée et la légèreté. Pour en arriver à ce résultat, les fibres végétales au sein du bois se présentent sous différentes formes organisées. À l'échelle du micron, on observe une structure cellulaire orientée. La paroi cellulaire, très fine, avec une organisation microfibrillaire rigide, est généralement décrite comme un composite naturel : une matrice principalement constituée de lignine, d'un renfort sous forme de fibres cellulosiques et d'hémicellulose comme agent comptaibilisant entre la cellulose et la lignine (**Figure I-2**).

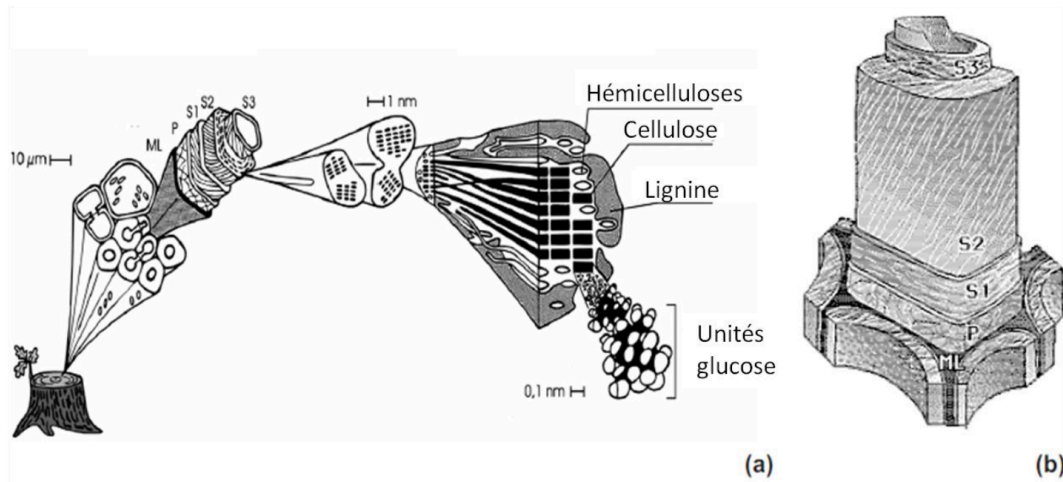


Figure I - 2: a) Structure hiérarchique multi-échelles au sein du bois ainsi que sa composition et b) agrandissement de la paroi cellulaire avec ses différentes couches : lamelle moyenne (ML) ; paroi primaire (P) ; paroi secondaire (S), d'après Xu F. 2010.

Dans ces microfibrilles, les chaînes de cellulose présentent de forts poids moléculaire et peuvent s'associer sous forme de microfibrilles par liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires, grâce aux fonctions alcools en C2, C3 et C6. Cette association se présente sous la forme de zones cristallines, entourées de cellulose amorphe (**Figure I-3**) (Börjesson 2015). L'association des microfibrilles sous forme de fibres confère la rigidité à la paroi végétale.

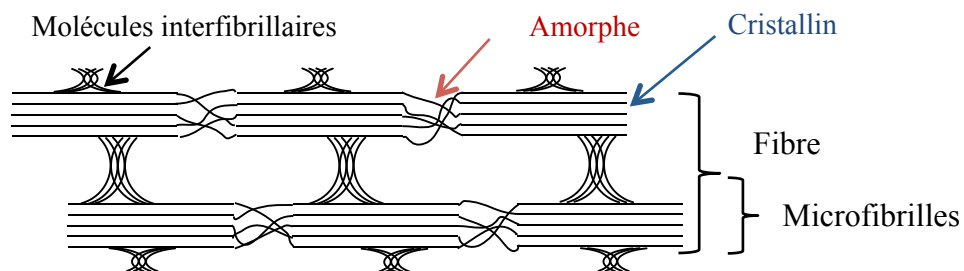


Figure I - 3 : Représentation de l'organisation au sein d'une fibre, adapté de Börjesson 2015.

Cette structure cristalline compacte confère aux fibres cellulosiques de bonnes propriétés mécaniques et les rendent insolubles dans la plupart des solvants organiques. La résistance mécanique des fibres de cellulose est proche de celle de l'acier avec une contrainte à la rupture de l'ordre du giga Pascal. Dans le cas de la cellulose cristalline, les performances mécaniques sont comparables à celles de fibres Kevlar ou d'acier (**Tableau I-1**) (French 2003, Moon 2011, Eichhorn 2010).

Tableau I - 1: Comparaison des modules élastiques et des résistances à la rupture de quelque renforts utilisés dans les composites.

Matériau	Contrainte à la rupture (GPa)	Module élastique (GPa)
Fibre cellulosique	1	20-30
Nanocristaux de cellulose	7,5-7,7	110-220
Kevlar	3,5	124-130
Fibre d'acier	4,1	210
Fibre de carbone	1,5-5,5	150-500
Nanotubes de carbone	11-63	270-950

Afin d'exploiter les propriétés uniques de la cellulose cristalline, il est possible de l'extraire et de l'utiliser sous forme de nanoparticules. La partie suivante est donc consacrée aux propriétés des nanocristaux de cellulose (NCC) et aux différentes méthodes de traitement chimique pour contrôler leurs propriétés de surface.

A.3. Structures cristalline de la cellulose

A.3.1. Les différents allomorphes de la cellulose

Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, l'organisation de la cellulose au sein des microfibrilles est en partie responsable des bonnes propriétés mécaniques du bois ou des fibres végétales. Ces domaines ordonnés ont déjà commencé à être étudiés dans les années 1930 (Meyer 1937), mais l'alternance des zones cristallines et amorphes n'a été précisée que dans les années 1970 (Rowland 1971). Aujourd'hui, la structure cristalline de la cellulose est décrite de manière précise, grâce aux techniques d'analyses comme la diffraction des rayons X (DRX), ainsi que la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du carbone en phase solide (RMN ^{13}C CP-MAS) (voir chapitre suivant).

Longtemps, la cellulose a été identifiée comme étant de structure monoclinique (cellulose I) (Gardner 1974), mais récemment, il a été découvert qu'il n'existe pas qu'une seule forme cristalline mais plusieurs allomorphes. La coexistence des réseaux monocliniques (cellulose I α) et tricliniques (cellulose I β) dans la cellulose des plantes a en effet été démontrée, la forme I α étant plus stable que la forme I β (VanderHart 1984, Sugiyama 1991). Cependant, en première approximation, la cellulose I est souvent considérée comme étant de structure monoclinique avec les paramètres de maille (déterminé par DRX) présentés **Figure I-4** (Sugiyama 1991).

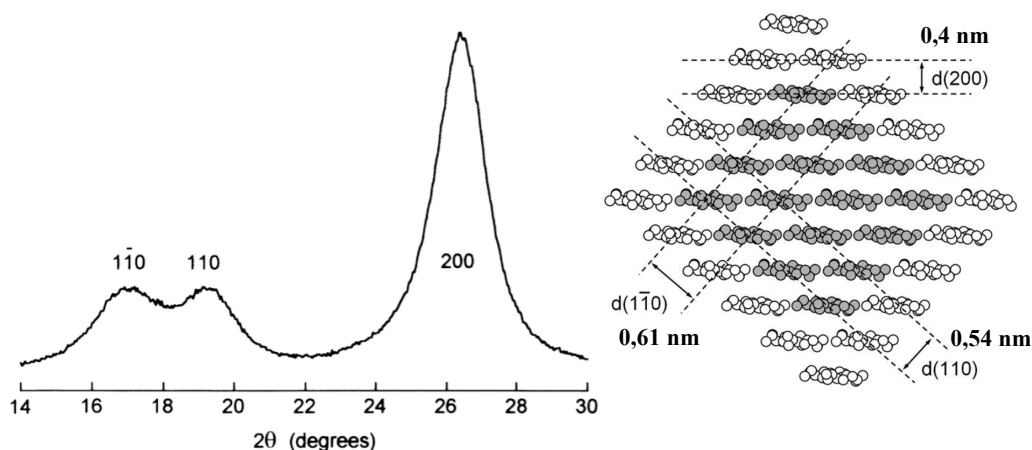


Figure I - 4: Diffractogramme de la cellulose I obtenu par DRX avec l'assignation de ses plans caractéristiques (gauche). Les plans sont représentés par des pointillés sur la section d'une microfibre avec les chaînes de cellulose perpendiculaires à la feuille (droite). Les cercles représentent les carbones et oxygènes d'une unité AGU, d'après Newman 2013.

Il existe également quatre autres allomorphes de la cellulose (cellulose II, III et IV), qui peuvent être obtenus par traitement chimique et thermique de la cellulose I (Habibi 2010, Rojas 2013, Mohan 2015) (**Figure I-5**). Ces allomorphes ont pu être caractérisés grâce à des mesures combinées RMN-DRX par exemple (Isogai 1989).

La cellulose II peut être obtenue par deux procédés. Soit par régénération chimique après dissolution de la cellulose I en phase solvant et précipitation dans l'eau, en présence de complexes amine / métaux lourds comme le cuivre (Dawsay 1990), soit par un procédé de mercerisation (Parnell 1886) qui consiste à dissoudre la cellulose en milieu alcalin concentré. La cellulose II se distingue de la cellulose I par l'arrangement antiparallèle des chaînes.

La cellulose III existe sous deux formes appelées cellulose III_I et cellulose III_{II}, obtenues à partir du traitement à l'ammoniaque de la cellulose I et II respectivement. Les chaînes de cellulose III_I sont parallèles et antiparallèle pour la cellulose III_{II} (Sarko 1974).

De la même manière que la cellulose III, la cellulose IV se présente sous forme de deux allomorphes. Les formes IV_I et IV_{II} sont obtenues par chauffage à 260 °C dans le glycérol de la cellulose III_I et III_{II} respectivement (Gardinier 1985).

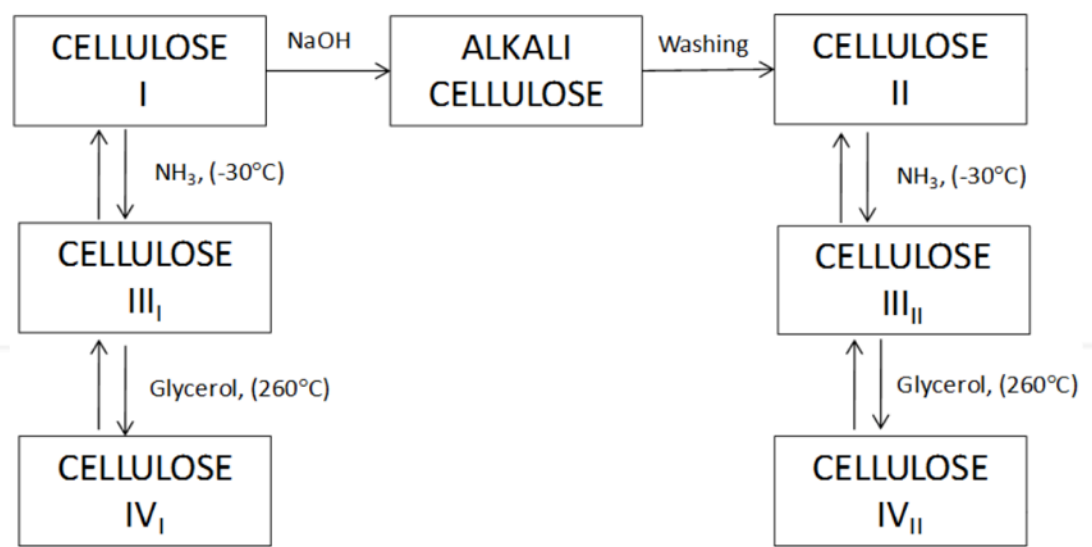


Figure I - 5: Formation des différents allomorphes de la cellulose, d'après Rojas 2013.

A.3.2. Évaluation de l'indice de cristallinité (cellulose I)

Dans la littérature, différentes techniques ont été utilisées pour évaluer le taux de cristallinité (I.C.) de la cellulose. Le plus souvent, le I.C. est estimé par diffraction des rayons X (DRX) ou bien par des mesures RMN ^{13}C en phase solide. On remarque quatre principales méthodes de calcul, dont trois par DRX et une par RMN ^{13}C (Park 2010).

La méthode de calcul du I.C. la plus utilisée est celle de Segal (Segal 1959), qui utilise la technique de diffraction des rayons X (utilisée dans 70 à 85 % des publications). Cette méthode repose sur une équation déterminée empiriquement, qui utilise simplement un rapport d'intensités de pics mesurées sur le diffractogramme.

Des méthodes plus précises à partir de l'aire des pics permettent également de calculer le I.C. à partir de l'aire des pics, par déconvolution (Borysiak 2003, Newman 2013) (5 à 10 % des publications), ou encore par soustraction de la contribution de la phase amorphe dans le diffractogramme (Park 2009) (5 à 10 % des publications). Pour atteindre des résultats proches du quantitatif, des travaux ont été effectués en mélangeant la cellulose à un matériau inorganique de référence, pour remonter au taux de cristallinité exacte de la cellulose (De Figueiredo 2014).

La méthode de calcul du I.C. par RMN ^{13}C en phase solide (5 à 10 % des publications) repose sur une équation qui utilise le rapport des aires de certains pics,

en particulier les aires de la contribution amorphe et cristalline du carbone C4. Dans un nanocristal parfait, les carbones amorphes correspondent en fait à la surface du cristal, les autres correspondent au cœur cristallin (Heux 1999, Newman 1999, Ibbett 2010).

Quoiqu'il en soit, la mesure du I.C. est très sensible à la technique utilisée, comme le montre une étude réalisée à partir de cellulose microcristalline Avicel (Figure I-6).

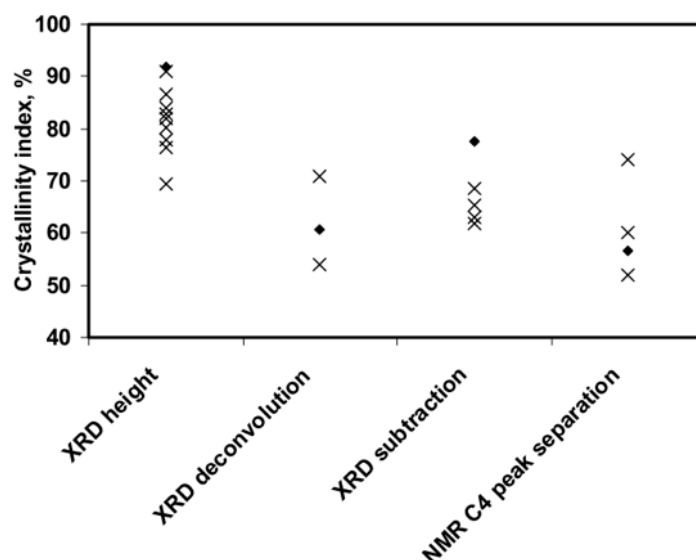


Figure I - 6: Valeurs de CI reportés dans la littérature pour la référence Avicel PH-101, calculés par les différentes méthodes, d'après Park 2010.

A noter que les méthodes DRX ou par RMN ^{13}C CP-MAS, permettent également de remonter à la taille d'une cristallite élémentaire par calcul (Ibbett 2010, Lu 2012, Brinkmann 2016). La méthode utilisée par RMN ^{13}C s'avère particulièrement fiable dans le cas de la cellulose I (Newman 1999, Sèbe 2012) mais fonctionne également pour d'autres allomorphes comme la cellulose II (Kono 2004, Sèbe 2012).

B. LES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC)

Afin d'exploiter les propriétés uniques de la cellulose cristalline, il est possible de l'extraire sous forme de nanoparticules. Le chapitre suivant est donc consacré aux propriétés des nanocristaux de cellulose (NCC) ainsi qu'aux différentes méthodes de traitement chimique utilisées pour contrôler leurs propriétés de surface.

B.1. Isolation des NCC

Les zones cristallines de la cellulose (de taille nanométrique) peuvent être séparées de leur environnement amorphe par traitement chimique de substrat cellulosiques, tels que la cellulose microcristalline ou bien la pâte à papier. Ces « nanocristaux de cellulose » ou « NCC », sont généralement récupérés sous la forme d'une suspension aqueuse. Ils présentent une largeur comprise entre 2 et 30 nm et peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètre en longueur (50-500 nm dans le cas du bois). L'extraction sélective des NCC est généralement réalisée par hydrolyse acide de la phase amorphe. Un traitement contrôlé permet de récupérer les nanocristaux avec une perte de cristallinité limitée. Grâce aux défauts de structures formés par la zone amorphe, le milieu acide diffuse facilement pour hydrolyser les liaisons glycosidiques les plus accessibles.

B.1.1. Hydrolyse à partir de l'acide sulfurique

Les premières études liées à la dépolymérisation de la cellulose par traitement acide remontent aux années 1950 (Battista 1956). Aujourd'hui, l'acide sulfurique est le plus utilisé pour la récupération des NCC (Dong 2015). Au cours de ce traitement, certains hydroxyles de surface sont convertis en groupement sulfates $-\text{OSO}_3^-$, lesquels permettent de stabiliser les dispersions de NCC par répulsions électrostatiques (Liu 2010, Lagerwall 2014, Li 2015). En général, plus le traitement est long, plus la surface est susceptible de contenir des groupements sulfates. Parallèlement, le taux de cristallinité augmente avec le temps de réaction (hydrolyse de la phase amorphe) mais la taille des cristaux tend à diminuer. La stabilité thermique des NCC a été étudiée en fonction de la teneur en groupements sulfates (Roman 2004, Wang 2007, Uetani 2014, Lin 2014). Il a été clairement établi que plus la quantité de sulfates augmente, plus la stabilité thermique chute. La production d'acide sulfurique est favorisée avec la température et accélère le processus de dépolymérisation de la cellulose. Le nombre de groupements sulfate peut cependant être réduit si nécessaire, par un traitement à l'acide chlorhydrique peu concentré (Jiang 2010) ou par un traitement à la soude (Beck 2005).

Les caractéristiques des NCC obtenus après hydrolyse à l'acide sulfurique varient à la fois avec les conditions d'extraction et la nature du substrat (Dong 1998, Zhao 2007, Elazzouzi-Hafraoui 2008, Jonoobi 2015). Parmi les substrats

cellulosiques utilisés, on peut citer la cellulose microcristalline (Bondeson 2006), le coton (Dong 1998), la pâte cellulosique issue des algues (Strømme 2002), du bois (Araki 1998, Beck 2005) ou bien des fibres végétales comme le sisal (Siqueira 2011), la paille de blé (Huntley 2015) ou la ramie (Habibi 2008) ou le bois (Araki 1998, Beck 2005). Les NCC peuvent également être extraits à partir des organismes vivants tels que les tuniciers (Berg 2007) ou bien biosynthétisés à partir de la cellulose bactérienne (Martínez-Sanz 2011). Des micrographies de NCC obtenus à partir de différentes sources sont présentées **Figure I-7**. Les images ont été obtenues par microscopie électronique en transmission (MET).

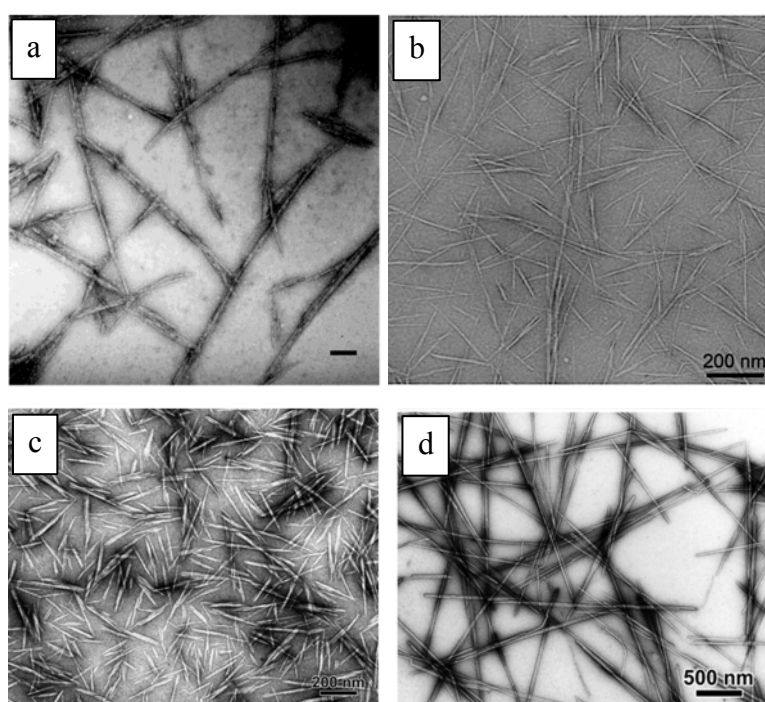


Figure I - 7: Micrographie TEM de différents NCC isolés à partir de différentes sources: a) cellulose bactérienne (Roman 2004, barre : 200 nm) ; b) sisal (Rodriguez 2006) ; c) ramie (Habibi 2008) ; d) tuniciers (Elazzouzi 2008).

B.1.2. Hydrolyse à partir d'autres acides

L'extraction des NCC par voie acide n'est pas limitée à l'acide sulfurique. D'autres acides comme l'acide nitrique (HNO_3) (Huntley 2015), l'acide chlorhydrique (HCl) (Yu 2013), l'acide bromhydrique (HBr) (Filpponen 2009, Feese 2011), peuvent en effet être employés. En comparaison avec l'acide sulfurique, les

charges négatives de surface des NCC sont moins importantes, voire inexistantes dans le cas de l'acide chlorhydrique, réduisant la stabilité à long terme de la suspension (absence de répulsions électrostatiques). Une autre méthode consiste à traiter le substrat cellulosique par l'acide phosphorique (H_3PO_4). Le traitement génère des groupements phosphates en surface, qui à la fois contribuent à la stabilité de la dispersion et améliore la stabilité thermique des NCC (Camarero Espinosa 2013).

B.1.3. Traitement par oxydation TEMPO

Les NCC peuvent être également isolés par un traitement à l'hypochlorite catalysée par le 2,2,6,6-tetraméthyl-piperidiny-1-oxyl (TEMPO), qui permet d'obtenir des NCC fonctionnalisés par des acides carboxyliques en C6, grâce à une oxydation régiosélective (Habibi 2006).

B.2. Propriétés des NCC

B.2.1. Morphologie des nanoparticules

Les NCC obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique présenteront des propriétés différentes en fonction du substrat cellulosique utilisé initialement. La principale différence s'observe au niveau de leurs dimensions et par conséquent, au niveau de leurs facteurs de forme (rapport longueur sur largeur) (**Tableau I-2**). Ces dimensions peuvent être déterminées par différentes techniques tel que la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (MET) (**Figure I-7**) ou encore la diffusion dynamique de la lumière (DLS). A noter que dans ce dernier cas, l'interprétation des résultats nécessite plus de précautions. En effet, la grandeur caractéristique obtenue par DLS est le rayon hydrodynamique des particules dispersées, obtenu par calculs. Or, ces derniers sont basés sur la théorie de la diffusion de la lumière à partir d'objets considérés comme sphériques. Les NCC se présentent le plus souvent sous forme d'aiguilles avec un facteur de forme élevé, ce qui peut générer une erreur importante sur les dimensions réelles des particules. Cet outil de mesure sera donc plutôt utilisé de manière qualitative pour suivre l'évolution d'une dispersion.

Tableau I - 2: Caractéristiques géométriques des NCC issus de différents substrats cellulosiques.

Substrat	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Facteur de forme	Technique
Bois ^{a,b}	100-300	3-5	30-70	TEM
Bois ^j	100	4	25	DLS
Coton ^{a,c,d}	100-400	7-15	10-20	TEM
Sisal ^{e,f}	15-1000	6-11	30-40	TEM
Algue (Valonia) ^{a,g,h}	100-1000	10-20	> 40	TEM
Paille (blé) ^d	220	5	40	TEM
Bactéries ^{a,i}	100-1000	5-10	20-50	TEM
Tuniciers ^{a,h}	100-1000	10-20	70-100	TEM-AFM

a) Beck 2005, b) Araki 1998, c) Dong 1998, d) Dufresne 2006, e) Garcia 2006, f) Siqueira 2009, g) Strømme 2002, h) Moon 2011, i) Martínez-Sanz 2011, j) Jiang 2010.

B.2.2. Cristallinité

Suivant les conditions d'hydrolyse, on obtiendra des nanoparticules de taille et de cristallinité variable (**Figure I-8**). Plus le substrat est exposé à l'acide, plus l'hydrolyse de la phase amorphe est importante, accompagnée d'une perte en diamètre des cristaux.

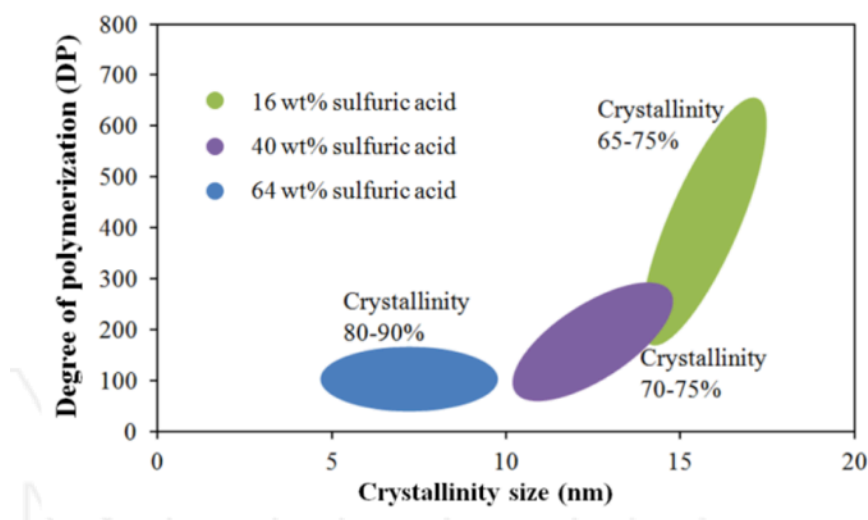


Figure I - 8: Évolution du degré de polymérisation et de la cristallinité des NCC obtenus par hydrolyse acide de la pâte de bois résineux à différentes concentrations, d'après Börjesson 2015.

B.2.3. Propriétés d'auto-assemblage

B.2.3.1 Comportement des NCC en suspensions

En raison de leur géométrie et leur rigidité, il a été observé que ces NCC s'auto assemblent sous forme d'arrangement de type cristal liquide à partir d'une concentration critique (Revol 1992). Les particules forment alors une phase nématique, définie par une orientation préférentielle des particules. Cet arrangement peut être observé entre deux polariseurs croisés, grâce au caractère biréfringent de la cellulose. Des zones de biréfringence sont alors observées sous une légère agitation, à partir du moment où les NCC sont suffisamment isolés et mobiles pour s'auto-assembler (**Figure I-9-a**, d'après Ureña 2011). A faible concentration (5 %vol), des gouttes de cristal liquide isolées sont dispersées dans le milieu. Au-dessus d'une certaine concentration (12,1 %vol), la suspension présente une coloration et des stries homogènes entre les polariseurs croisés, signature caractéristique d'un cristal liquide. La phase nématique chirale est organisée sous forme d'hélice de périodicité « p » (**Figure I-9-b**, d'après Börjesson 2015). Les changements de couleur observés sur la **Figure I-9** sont dus à une modification de « p » avec la concentration en NCC (les longueurs d'ondes des radiations absorbées ou reflétées change en fonction de « p »).

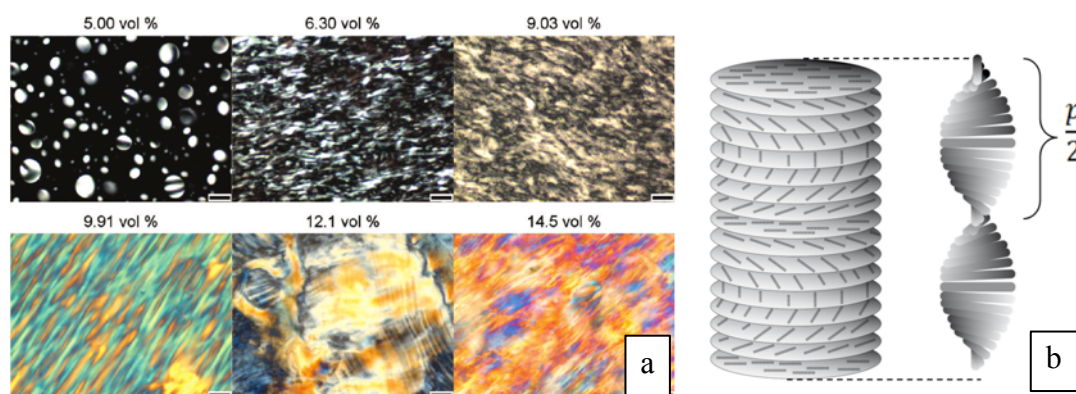


Figure I - 9: a) Observation de dispersions aqueuses de NCC par microscopie optique à lumière polarisée à différentes concentrations (échelle 50 μ m), d'après Ureña 2011 et b) représentation de la formation d'une phase nématique sous forme d'hélice de pas " p ", d'après Börjesson 2015.

A noter que ces phases nématiques chirales ne seront pas observées si les particules existent sous la forme de gros agrégats. En effet, des agrégats dont la taille est supérieure au micron auront tendance à diffuser la lumière et le milieu sera opaque (Viet 2007, Lin 2014). La biréfringence observée entre polariseurs croisés peut donc nous renseigner en première approximation sur l'état de dispersion des particules et être utilisé comme critère de qualité de dispersion. Ce phénomène d'auto-assemblage est aussi observé dans certains solvants organiques (**Figure I-10**, d'après Berg 2007).

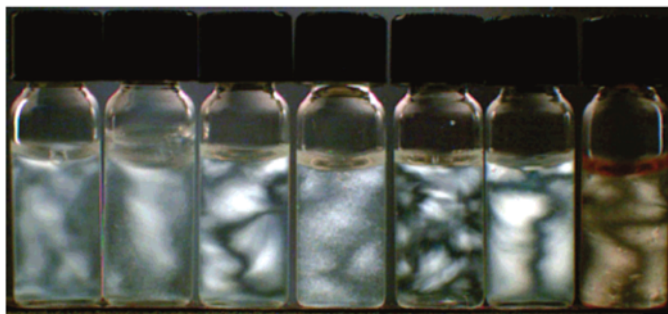


Figure I - 10: Dispersions de NCC à 5 mg/mL observées entre polariseurs croisés. De gauche à droite : après extraction dans l'eau, lyophilisés et re-dispersés dans l'eau, DMF, DMSO, N-méthylpyrrolidone, acide formique et m-crésol, d'après Berg 2007.

B.2.3.2 Auto-assemblage des NCC sous forme de films

Les propriétés optiques particulières induites par auto-assemblage peuvent être conservées après séchage d'une dispersion aqueuse de NCC. On obtient alors un film 100 % NCC, avec des propriétés optiques variables en fonction de l'épaisseur du film, de la nature des NCC, et des conditions de séchage (Roman 2005, Picard 2012, Lagerwall 2014). En général, on observe un phénomène d'iridescence à la surface du film, avec une coloration liée à la valeur de « p » (**Figure I-11-a**, d'après Beck 2013). La structure de ces phases nématique en milieu aqueux est difficile à conserver à l'état solide, dans un film après séchage par exemple. Dans certains cas, on a pu observer des domaines de forme conique par microscopie, dans un film obtenu après un séchage très lent d'une suspension de NCC (**Figure I-11-b**, d'après Roman 2005). Les propriétés particulières de ces films cellulotiques permettent d'envisager leur utilisation comme filtre dans certains dispositifs optiques.

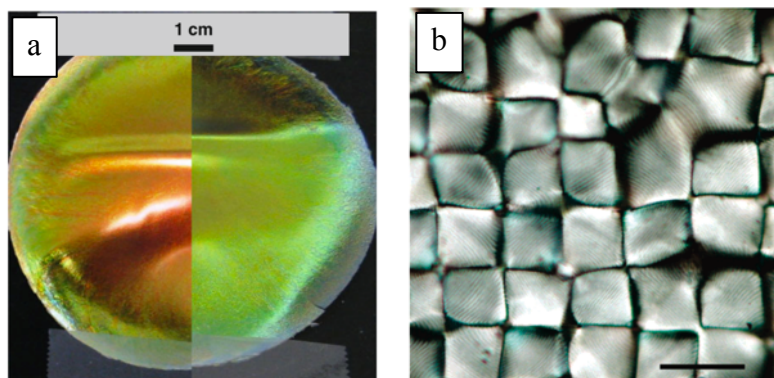


Figure I - 11: a) Observation à l'œil nu de l'iridescence de surface d'un film de NCC, d'après Beck 2013 et b) organisation conique observée à travers deux polariseurs croisés à la surface d'un film de NCC (échelle 40 μm), d'après Roman 2005.

B.2.4. Propriétés rhéologiques des NCC en dispersion aqueuse

La tendance des NCC à former des arrangements de type cristal liquide aura un impact significatif sur les propriétés rhéologiques des dispersions. L'évolution de la viscosité de différentes dispersions aqueuses de NCC issues du coton a été étudiée en fonction du taux de cisaillement (**Figure I-12**, d'après De Souza 2004). Pour des faibles (régime 1) et de forts taux de déformation (régime 3), on observe une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement, correspondant à une rhéofluidification. Pour des taux de déformation intermédiaires (régime 2), on observe un plateau. Le régime 1 correspond à l'alignement des domaines auto-assemblés, qui se déstructurent à partir du régime 2, conduisant ainsi à un plateau de viscosité. Dans le régime 3, les nanocristaux s'alignent à nouveau individuellement et la rhéofluidification réapparaît (Onogi 1980, Bercea 2000). A noter que ce comportement rhéologique n'est observé qu'à partir d'une certaine concentration en NCC, qui varie en fonction du facteur de forme des nanocristaux (De Souza 2004, Ureña 2011). La formation d'un gel est aussi observée si la concentration en NCC est très élevée (Ureña 2011). Un comportement particulier de thixotropie a également pu être observé dans certains cas (Hasani 2008). Il s'agit d'une diminution de la viscosité en fonction du temps, à cisaillement constant suivie de la récupération en viscosité lorsque la contrainte est supprimée. Cette propriété est observée pour les NCC faiblement chargés en surface (NCC isolés par HCl) qui auront tendance à s'agréger plus facilement et gélifier la dispersion.

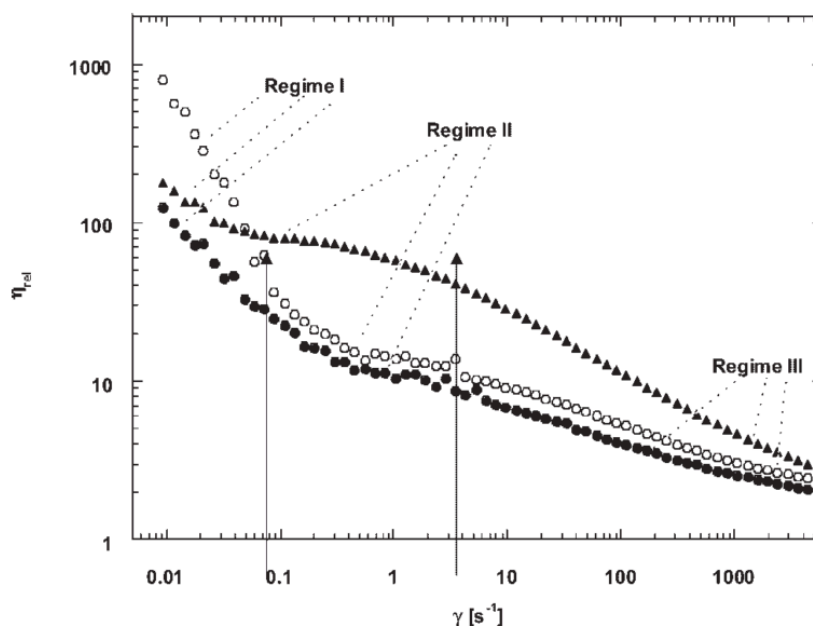


Figure I - 12: Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes dispersions aqueuses de NCC issus coton (facteur de forme = 17) ; (●) 1,2 %mass, (○) 1,7 %mass et (▲) 2,7 %mass, d'après De Souza 2004.

B.3. Applications des NCC

Grâce à leurs propriétés uniques (bonne résistance mécanique, facteur de forme élevée, biocompatibilité, propriétés d'auto-assemblage,...), les NCC ont le potentiel pour être utilisés dans de nombreuses applications, dont voici quelques exemples représentatifs.

B.3.1. Renfort dans les composites à matrice polymère

En raison de leur résistance mécanique et leur facteur de forme élevé, les NCC ont montré une bonne aptitude à renforcer certaines matrices polymères (Bras 2010, Habibi 2010, Siqueira 2010, Bilbao-Sainz 2011, Moon 2011, Espino-Pérez 2013). Les matrices polymères étudiées sont très variées. On peut citer par exemple, les polymères acryliques (e.g. l'acide polyacrylique), les polyoléfinés (e.g. polyéthylène), le polychlorure de vinyle, l'alcool ou l'acétate de polyvinyle, sans oublier les époxy ou les polyuréthanes, etc. Les biopolymères sont aussi très utilisés comme l'acide polylactique ou le polyhydroxybutyrate pour élaborer des matériaux biodégradables (Kim 2015). Les méthodes d'obtention des composites sont variables. En fonction des propriétés de surface des NCC, ils peuvent être dispersés dans l'eau

ou dans un solvant, avant d'être ajoutés à une solution polymère. Le composite est alors obtenu soit par évaporation du solvant (solvent casting, coating) ou par mise en forme à chaud comme le moulage (Bras 2007), l'extrusion (Junior de Menezes 2009, Alloin 2011) ou l'électrospinning (Martinez-Sanz 2012, Martinez-Sanz 2013, Zhou 2013).

B.3.2. Agents émulsifiant dans les émulsions dites de Pickering

Les émulsions de Pickering sont des émulsions très stables, stabilisées par des particules nanométriques. En raison de leur caractère amphiphile, les NCC ont montré de bonnes capacités pour stabiliser certaines émulsions eau-dans-huile, notamment en présence de sel (Kalashnikova 2011, Kalashnikova 2012, Capron 2013, Kalashnikova 2013, Cunha 2014, Lam 2014, Salas 2014). Les NCC stabilisent alors les gouttelettes d'huile en formant un réseau 2-D autour de la goutte (**Figure I-13**). A noter qu'il est également possible de stabiliser ces émulsions sans sels, à partir de NCC fonctionnalisés (Andresen 2007, Lam 2014, Sèbe 2014). La cellulose étant biocompatible, ces émulsions de Pickering peuvent être utilisées dans l'alimentaire, la cosmétique ou le médical (Lam 2014, Jorfi 2015, Rojas 2015).

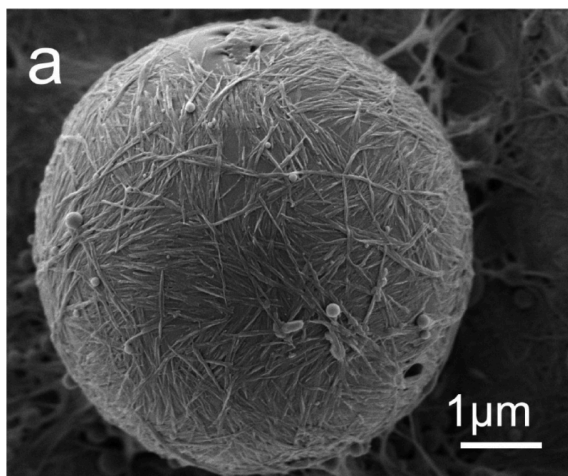


Figure I - 13: Observation par MEB d'une bille de styrène stabilisé dans l'eau par des NCC (après polymérisation), d'après Kalashnikova 2012.

B.3.3. Films transparents pour l'électronique

En raison de leur faible coefficient de dilation thermique, les NCC peuvent être utilisés pour produire des films transparents et flexibles (Fukuzumi 2009, Nogi 2009) qui peuvent servir de support pour les dispositifs électroniques (Kim 2015). Des composites à base de NCC ont ainsi été utilisés comme support pour des cellules photovoltaïques (Zhou 2013), (**Figure I-14**) ou encore pour des batteries souples (Nyholm 2011).



Figure I - 14: Cellule solaire produite à partir d'un film de NCC, d'après Zhou 2013.

B.3.4. Précurseurs pour l'élaboration d'aérogels

Les aérogels sont des matériaux très poreux (plus de 80 % de vide en volume) et de très faible densité ($< 0,1 \text{ g/cm}^3$) (Gesser 1989, Pierre 2002). Des études récentes ont montrées qu'ils pouvaient être préparés à partir de suspensions aqueuses de NCC, par sublimation de la phase aqueuse ou par séchage au CO_2 supercritique (**Figure I-15**) (Eichhorn 2010, Heath 2010, Tingaut 2012, Lam 2014, Salas 2014). La géométrie des pores dépend de la concentration en NCC ainsi que des conditions de préparation. On les trouve donc dans des applications d'isolation thermique et phonique (Tsiptsias 2008, Wiener 2009, Seantier 2016) ou dans l'électronique (Moreno-Castilla 2005). Leur surface spécifique élevée permet aussi d'envisager une utilisation pour la catalyse (Pajonk 1997, Choi 2007) ou pour l'adsorption de molécules (Yang 2014).

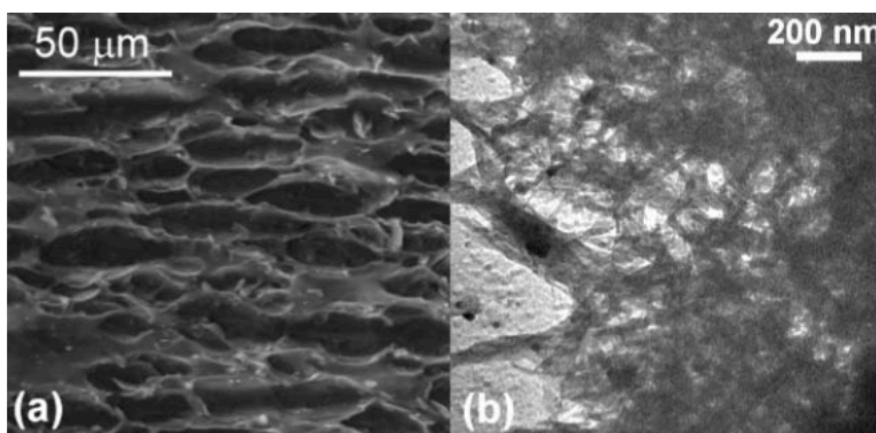


Figure I - 15: a) Observation MEB d'une mousse obtenu par séchage en CO₂ supercritique d'une suspension de NCC et b) observation TEM d'une tranche de l'aérogel, d'après Heath 2010.

C. CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES NCC PAR MODIFICATION CHIMIQUE

C.1. Contexte

Comme nous venons de le voir, les NCC possèdent des propriétés intrinsèques intéressantes mais leur surface hydroxylée est souvent un problème pour un certain nombre d'applications. En effet, les NCC sont très hydrophiles, ce qui interdit leur utilisation dans des applications qui requièrent des conditions anhydres. De plus, les interactions fortes entre groupes hydroxyles conduisent à des problèmes d'agrégation qui oblige à les utiliser sous forme de suspension aqueuse. Un autre problème concerne la difficulté à disperser ces NCC hydrophiles dans les matrices polymères hydrophobes, qui sont pourtant les matrices les plus répandues dans les applications composites. Pour développer de nouveaux matériaux innovants à partir des NCC, il est donc important de contrôler leurs propriétés de surface, ainsi que leur interaction avec le milieu environnant. Ce contrôle peut notamment être réalisé par fonctionnalisation chimique de la surface des NCC à partir des groupements hydroxyles disponibles, via le greffage de fonctions hydrophobes. En jouant sur la nature chimique du greffon, et sur le taux de substitution, il est possible de moduler la balance hydrophile/hydrophobe à la surface des NCC de manière à améliorer leur dispersion dans les matrices hydrophobes, et/ou de promouvoir des interactions covalentes avec ces dernières. La fonctionnalisation chimique peut également être

utilisée pour introduire de nouvelles fonctions à la surface des NCC, qui peuvent servir à l'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels.

Dans cette nouvelle partie, nous présenterons les principales méthodes de modification chimique utilisées pour fonctionnaliser les NCC, après avoir discuté la réactivité des groupements hydroxyles présents en surface de la cellulose.

C.2. Fonctionnalisation de surface des NCC

Différentes stratégies basées sur l'oxydation, l'estérification, l'éthérification, la carbamation et la silylation ont été proposées pour fonctionnaliser la surface des NCC à partir des groupements hydroxyles (**Figure I-16**). Le greffage de polymère à la surface des NCC a également été envisagé (Hansson 2009, Roy 2009, Coskun 2005, Çankaya 2015) mais n'a pas été utilisé dans ce travail et ne sera donc pas développé.

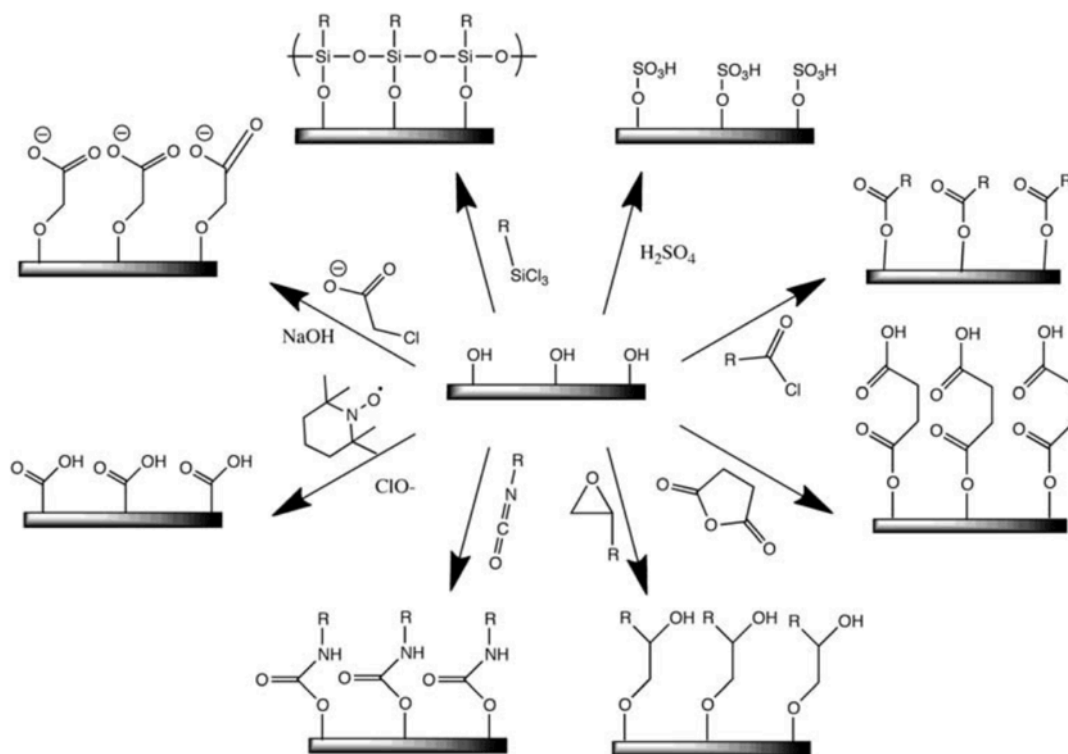


Figure I - 16: Modifications courantes utilisées pour fonctionnaliser les NCC (sens horaire), d'après Moon 2011: sulfatation par H_2SO_4 , estérification par un halogénure, estérification par l'anhydride maléique, éthérification par les époxydes, carbamation par les isocyanates, acide carboxylique formés par oxydation TEMPO, carboxyméthylation par des acides acétiques halogénés et silylation par des chlorosilanes.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter en détail certaines de ces modifications, en particulier l'estérification qui a été utilisée comme méthode de fonctionnalisation au cours de cette thèse.

C.2.1. Estérification

Les réactions d'estérification sont particulièrement adaptées pour obtenir des degrés de substitutions élevés (Eyley 2014). De plus, l'efficacité du greffage peut être vérifié par des techniques classiques de spectroscopie (IR-TF, RMN) en identifiant la signature caractéristique des liaisons esters formées. Par ailleurs, ces liaisons peuvent être facilement et sélectivement clivées permettant une quantification du taux d'acétyl par des techniques de titration.

C.2.1.1 Réaction avec les dérivés d'acides

L'estérification fait certainement partie des premières réactions appliquées à la cellulose. Une des méthodes consiste à faire réagir les OH de la cellulose avec un acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide (acide sulfurique, chlorhydrique, perchlorique ou tartrique) ou bien basique comme la pyridine (Sassi 1995, Ashori 2014, Avila Ramirez 2014, Habibi 2014, Lee 2014). Cette réaction est réversible et donc équilibrée, entre la forme ester et acide (**Figure I-17**). Il faut donc déplacer cet équilibre pour former l'ester de cellulose.

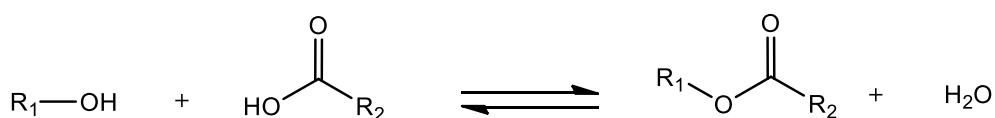


Figure I - 17: Réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool.

Cette méthode a notamment été utilisée pour estérifier des NCC issus du coton pour greffer des fonctions acétate ou butyrate (Braun 2009, Sobkowicz 2009) ou bien des cations, à partir de l'acide benzoïque fonctionnalisé par un pyridinium (Jasmani 2013).

C.2.1.2 Acylation à partir des anhydrides et chlorure d'acides

L'une des méthodes les plus utilisées consiste à faire réagir la cellulose avec des anhydrides (McCormick 1981, Angellier 2005, Yuan 2006, Lin 2011, Ashori 2014, Božič 2015) ou des chlorures d'acides (Eyley 2014, Menezes 2009) (**Figure I-18**). A noter que la réaction s'accompagne de la libération d'un acide carboxylique ou hydrohalogéné, qui peuvent avoir un impact négatif sur la cellulose après un contact prolongé avec le matériau. La pyridine est donc souvent utilisée comme catalyseur, car elle permet parallèlement de piéger l'acide libéré sous forme de pyridinium (Boufi 2006, Bras 2007). D'autres amines comme le DMAP (diméthylaminopyridine) ou la TEA (triéthylamine) ont également été utilisées (Boufi 2006, Menezes 2009, Chadlia 2011). Plus récemment, des études ont montré que le diode (I_2) pouvait également être très efficace pour acétyler la cellulose (Li 2009, Hu 2011). Les réactions sont généralement effectuées en milieu anhydre, dans un solvant organique polaire comme la pyridine, le DMF ou le DMSO. On peut cependant effectuer la réaction sans solvant, à partir de chlorure d'acide en phase vapeur (Berlioz 2009, Fumagalli 2013).

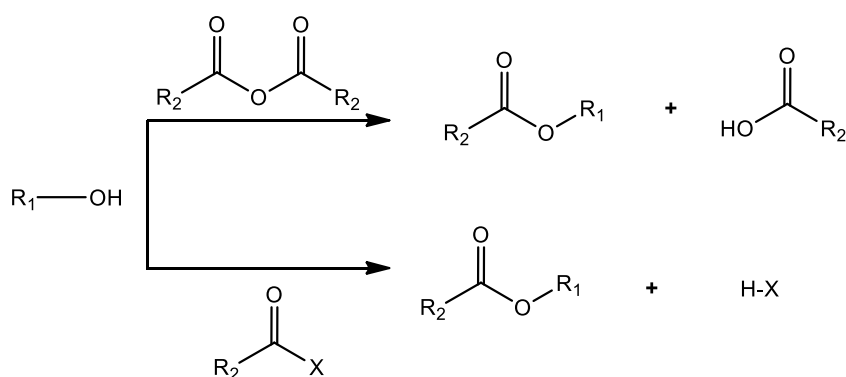


Figure I - 18: De haut en bas: estérification par une anhydride ou halogénure d'acide.

La réactivité des hydroxyles sur les carbones C2, C3 (alcools secondaires) et C6 (alcool primaire) varie en fonction de leur substitution mais aussi en fonction de leur position sur la macromolécule. En effet, les liaisons hydrogènes intramoléculaires impactent fortement l'accessibilité des fonctions. Lors d'une estérification en milieu homogène, le fait de substituer un grand nombre de OH par des groupements hydrophobes permet d'augmenter la solubilité de la cellulose dans certains solvants et facilite son analyse par des méthodes spectroscopiques comme la RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C (Goodlett 1971, Hebeish 1981, Biswas 2006) ou

la spectrométrie de masse (Lee 1999). Grâce à ces méthodes, la réactivité relative entre les différents OH a été déterminée comme suivant l'ordre $C6 > C2 > C3$ dans le cas d'une acétylation (Lee 1999). Le site C3 est considéré comme le moins réactif car il est impliqué dans la liaison hydrogène $3O-H \cdots O5$.

Ces réactions ont été largement appliquées à la fonctionnalisation des NCC (Habibi 2010, Habibi 2014, Eyley 2014). On peut citer notamment le greffage de fonctions acétates pour compatibiliser les NCC avec une matrice polymère (Lin 2011) ou limiter leur sensibilité à l'eau en les rendant plus hydrophobe (Angellier 2005, Yuan 2006). A noter que la balance hydrophile/hydrophobe à la surface des NCC estérifiés peut être modulée en fonction de la longueur de chaîne de l'ester (Sehaqui 2014).

C.2.1.3 Acylation par transestérification à partir des esters de vinyles

Il existe une méthode plus douce, basée sur la transestérification des esters de vinyle, qui permet à priori de greffer des fonctions ester variées sur les substrats cellulotiques, sans libérer d'acide. Cette méthode ayant été choisie pour notre étude, nous en faisons ici une description plus détaillée.

C.2.1.3.1 Généralités sur la transestérification

La réaction de transestérification est une réaction au cours de laquelle un ester est transformé en un autre ester par échange de son groupe alcoyle (**Figure I-19**). La réaction se fait en présence d'un alcool et est complètement réversible. Cette méthode d'estérification a trouvé sa place il y a plus de 50 ans, dans des procédés industriels, tels que la production de PET (Weissermel 1993) ou de dérivés de l'acide acrylique par exemple (Haken 1963). Elle est aujourd'hui très utilisée pour la production de biodiesel à partir d'huiles végétales (Schuchardt 1998).

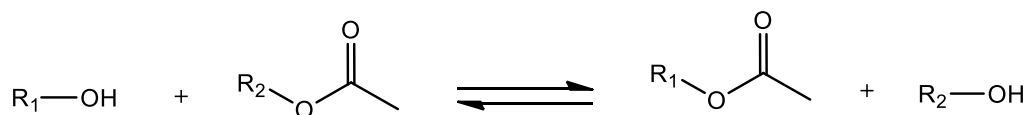


Figure I - 19: Réaction générale de transestérification entre un alcool et un ester.

Puisque la réaction est réversible, il est nécessaire de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester souhaité si l'on veut obtenir ce dernier avec un bon rendement. Il est alors possible d'utiliser l'alcool de départ en excès, ou bien d'éliminer l'alcool produit par des méthodes comme la distillation. Dans ce dernier cas, l'alcool libéré doit présenter une température d'ébullition inférieure à celle des autres produits, ce qui limite la réaction aux esters à chaîne courte comme les esters de méthyle (libération de méthanol). La réaction est également sensible à la présence d'eau, qui peut conduire à l'hydrolyse des esters.

Cette réaction est généralement catalysée par des acides ou des bases. Les acides employés sont des acides forts comme l'acide sulfonique ou l'acide sulfurique (Harrington 1985). La réaction commence par la protonation de l'oxygène du carbonyle de l'ester. La charge positive est ensuite transférée au carbone du carbonyle pour former un carbocation. Ce dernier subit ensuite une attaque nucléophile par l'alcool et le nouvel ester est formé. Des taux de conversion élevés peuvent être atteints mais les temps de réactions sont relativement longs et les températures nécessaires sont proches de 100 °C (Freedman 1984). La catalyse en milieu basique est moins corrosive qu'avec les acides, et est donc aussi préférée pour des applications industrielles. Les catalyseurs peuvent être des alcoolates ($R-O^-$) ou des hydroxydes (HO^-) (Schwab 1987, Ren 2015). La première étape de la réaction est la déprotonation de l'alcool par la base pour former l'alcoolate, qui effectue ensuite une attaque nucléophile sur le carbonyle de l'ester. Le méthanolate de sodium ($NaOMe$) ou le méthoxide de potassium ($KOMe$) sont des bases très utilisées, car elles sont très réactives sur des temps de réaction très courts (inférieurs à 30 min) (Rooney 1976, Itoh 1986, Otera 1993).

C.2.1.3.2 Déplacement de l'équilibre à partir des esters de vinyle

Pour éviter la distillation de l'alcool formé (qui doit nécessairement être de faible poids moléculaire), il est possible d'utiliser les ester de vinyle comme agents d'acylation (**Figure I-20**). Dans ce cas, le groupe partant est l'alcool de vinyle instable, qui se tautomérise immédiatement en acétaldéhyde et déplace l'équilibre vers la formation de l'ester souhaité. La méthode permet donc d'acyler les substrats hydroxylés avec des esters de fort poids moléculaire.

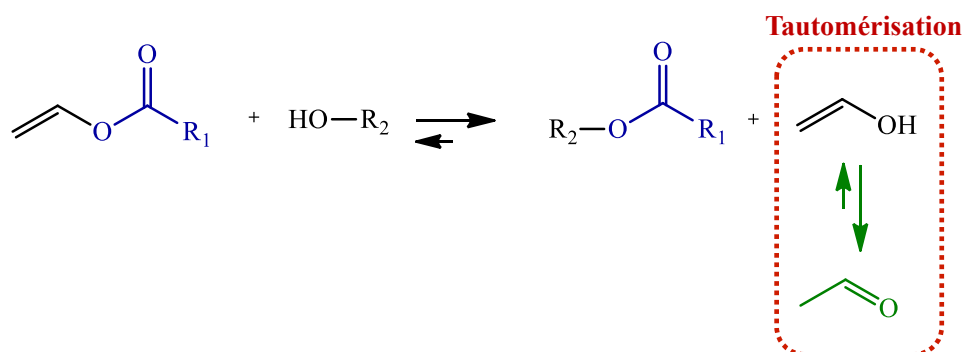


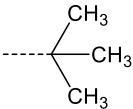
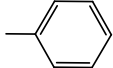
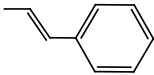
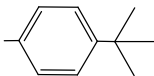
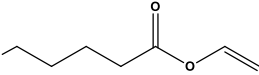
Figure I - 20: Réaction de transestérification à partir des esters de vinyle.

La méthode présente les avantages suivants :

- Un grand nombre de fonctionnalités sont disponibles (Cf. **Tableau I-3**)
- La réaction peut être catalysée par des bases faibles comme K_2CO_3 (Otera 1993)
- Le produit secondaire libéré n'est pas acide et peut être facilement éliminé du milieu réactionnel (Bp= 21 °C)
- Les taux de conversion sont élevés

Des exemples d'esters de vinyles commerciaux sont donnés dans le **Tableau I-3**, dont un certain nombre sera décrit ultérieurement.

▪ **Tableau I - 3: Exemples d'esters de vinyle commerciaux.**

Ester de vinyle [CH ₂ =CH-O-CO-R]	-R
Vinyl acetate	-CH ₃
Vinyl propionate	-CH ₂ -CH ₃
Vinyl crotonate	-C=CH ₂ -CH ₃
Vinyl butyrate	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
Vinyl pivalate	
Vinyl decanoate	-CH ₂ -(CH ₂) ₇ -CH ₃
Vinyl stearate	-CH ₂ -(CH ₂) ₁₅ -CH ₃
Vinyl methacrylate (VM)	
Vinyl benzoate (VB)	
Vinyl cinnamate (VCin)	
Vinyl 4- <i>tert</i> -butylbenzoate (V4tbB)	
Divinyl adipate (DVA)	
Vinyl chloroacetate (VClA)	-CH ₂ -Cl
Vinyl trifluoroacetate (VtFA)	-CF ₃

C.2.1.3.3 Application à la fonctionnalisation des substrats polysaccharides

La méthode d'estérification à partir des esters de vinyle a été utilisée dans un petit nombre d'études, pour acyler les substrats hydroxylés comme l'amidon, la cellulose ou le bois. La réaction à partir de l'acétate de vinyle a surtout été étudiée.

C.2.1.3.3.1 Estérification en milieu homogène

Quelques réactions ont été réalisées en milieu homogène pour synthétiser des esters de cellulose. La solubilisation de la cellulose étant difficile, le nombre de travaux est réduit. Pour cela, de la cellulose de faible degré de polymérisation

(DP= 330) a été solubilisée dans des liquides ioniques, pour être acétylée en présence de différents esters de vinyle (Heinze 2000, Liebert 2001). En comparaison avec l'estérification par les acides, des taux de substitution plus élevés ont été atteints dans ces conditions, en utilisant un mélange $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ comme catalyseur (Liebert 2001). En revanche, le taux de substitution diminue lorsque la masse molaire de l'ester augmente. Une méthode similaire impliquant des liquides ioniques a été employée pour l'amidon (Shogren 2010). Pour effectuer cette réaction dans l'eau, des dérivés cellulotiques hydrosolubles ont été utilisés, comme la carboxyméthyle cellulose pour être acétylés en présence d'acétate de vinyle (Yang 2003). Dans ce dernier exemple, des enzymes ont été utilisées à la place des bases.

C.2.1.3.3.1.1 Estérification en milieu hétérogène

En milieu hétérogène, la méthode a été appliquée à des substrats comme l'amidon, la cellulose ou le bois.

Avec l'amidon, de faibles taux de substitution ont été obtenus dans la plupart des cas, en utilisant l'eau comme solvant et des bases faibles comme catalyseur (Smith 1960, Tuschhoff 1962, Mormann 2004, Huang 2007), par le manque de solubilité des réactifs. L'acétylation de l'amidon avec l'acétate de vinyle s'est avérée régiosélective dans certaines conditions. Il est en effet possible d'acétyler de manière régiosélective la position C2 dans le DMSO, avec NaCl comme catalyseur (Dicke 2004). Comme pour l'estérification en milieu homogène, il a aussi été montré que la réactivité a tendance à diminuer avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de l'ester, après réaction sur de la cellulose microcristalline (Cao 2013^a).

Avec la cellulose, les réactions en milieux hétérogènes ont surtout été réalisées dans des solvants organiques, en présence de catalyseurs enzymatiques. Ces réactions sont régiosélectives mais nécessitent des temps de réaction très longs (Akkara 2000, Xie 2001^{a,b,c}, Xie 2003, Zhang 2010).

L'estérification de la surface des NCC par les esters de vinyle a été envisagée dans deux récentes études (Çetin 2009, Sèbe 2013), suite à des travaux réalisés sur le bois (Jebrane 2007, Jebrane 2008, Jebrane 2009). La faisabilité de la méthode pour estérifier les NCC a alors été démontrée à partir de l'acétate de vinyle et le cinnamate

de vinyle (Sèbe 2013). Cependant, les conditions de réactions n'ont pas été optimisées et les paramètres importants permettant de contrôler la réaction de manière efficace n'ont pas été identifiés. L'applicabilité de la méthode à d'autres esters de vinyle n'a pas non plus été confirmée.

C.2.1.3.4 Évaluation du degré de substitution

Pour une estérification en milieu homogène, le degré de substitution (DS) peut être évalué par RMN, mais uniquement pour des taux de substitution suffisamment élevés garantissant la solubilisation de la cellulose dans le solvant employé. Il est parfois difficile d'analyser directement la cellulose car sa solubilité varie en fonction du DS (**Tableau I-4**). Pour les faibles DS, une seconde dérivation peut cependant être pratiquée, afin de substituer les OH restant et rendre le matériau soluble. Les OH substitués par chaque fonction peuvent alors être différenciés et quantifiés par RMN (Goodlett 1971, Hebeish 1981, Buchanan 1987, Cao 2013^a, Kono 2015).

Tableau I - 4: Solubilité de l'acétate de cellulose en fonction de son degré de substitution (DS).

DS	Taux d'acétyle (%)	Chloroforme	Acétone	Méthoxyéthanol	Eau
2,8-3,0	43-44,8	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
2,2-2,7	37-42				
1,2-1,8	24-32				
0,6-0,9	14-19				
<0,6	14				

Dans le cas des NCC qui sont des particules insolubles, le matériau estérifié ne peut pas être solubilisé pour être analysé par spectroscopie RMN. La méthode par clivage-dosage est l'une des seules méthodes qui permette d'obtenir le taux de substitution par rapport au nombre total de fonctions OH. Cette méthode consiste à greffer des esters (généralement à partir d'acides ou d'anhydrides), puis à les saponifier les esters greffés, puis à les quantifier par dosage acide-base (Whistler 1943, Tingaut 2006, Zwickmair 2014). La teneur en acétyle par gramme de matière initiale (donc la quantité de OH substitués) est alors obtenue. Malgré le nombre d'étapes intermédiaires, le dosage semble relativement précis (Rowland 1969,

Rowland 1971, Rowland 1988, Verlhac 1990, Tingaut 2006, Zwickmair 2014, Ren 2015). Elle ne permet cependant pas d'obtenir le taux de substitution par rapport au nombre de OH de surface. Dans le cas de l'acétylation, cette méthode, couplée à la spectroscopie IR-TF, permet d'obtenir une estimation rapide du taux de modification des NCC grâce à une courbe d'étalonnage. En effet, il existe une relation linéaire entre la fraction massique en ester (déterminée par clivage-dosage) et l'intensité de la vibration C=O de l'ester mesurée par infrarouge (Tingaut 2006).

C.3. Autres modifications chimiques

Dans cette partie, les principales modifications chimiques de la cellulose rencontrées dans la littérature sont succinctement décrites. Un certain nombre d'entre elles sont illustrées sur la **Figure I-16**.

C.3.1. Éthérification

L'éthérification est une méthode très utilisée pour la modification de surface de la cellulose. Les éthers de cellulose les plus simples sont le méthyle et l'éthyle cellulose, largement utilisé comme émulsifiant ou épaississant (Paunonen 2013). Ils sont produits par réaction entre la cellulose et le chlorométhane ou le chloroéthane respectivement. Ces réactifs restent cependant toxiques et corrosifs. La réactivité relative entre les différents OH de la cellulose a été déterminée comme suivant l'ordre $C2 > C6 > C3$ dans le cas de la méthylation (Lenz 1960, Lee 1999).

Comme pour l'estérification, des dérivés halogénés très réactifs existent pour former des liaisons éther. En ce qui concerne les NCC, des chlorures d'alkyle ou des chlorobenzènes ont été utilisés pour greffer des fonctions fluorescentes à leur surface (Dong 2007, Hassan 2012). L'utilisation de réactifs époxydés a également été envisagée (Hassani 2008, Kosler 2010), et a permis d'introduire des groupes ammonium en surface (**Figure I-21**).

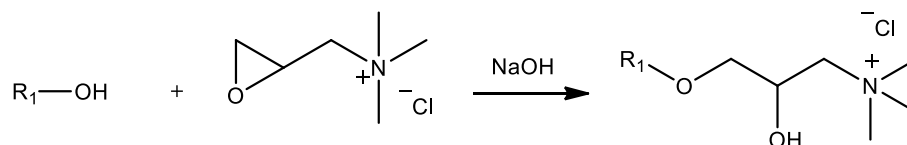


Figure I - 21: Réaction d'éthérification catalysée par la soude, entre un alcool et le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium, d'après Hasani 2008.

C.3.2. Réaction de carbamation

Cette fonctionnalisation consiste à faire réagir une fonction alcool avec un isocyanate (**Figure I-22**). Ce type de réaction présente de bon rendement en général, du fait de la bonne réactivité des fonctions isocyanates envers les groupes hydroxyles (Lu 2002). Cette réaction peut être catalysée par les amines comme la TEA ou le TBD (Shang 2013, Eyley 2014) ou par des espèces organo-métalliques à base d'étain comme le dilaurate de dibutyl étain (DBTDL) (Botaro 1998, Eyley 2014). On notera qu'il n'y a pas de formation de sous-produits et que la liaison uréthane formée présente une bonne résistance chimique. Il faut en revanche limiter la présence d'eau pour ne pas observer de réactions secondaires (formation d'amines et de dioxyde de carbone).

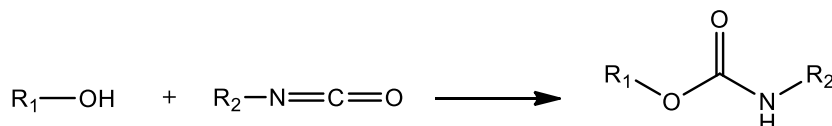


Figure I - 22: Réaction de carbamation entre un alcool et un isocyanates.

La fonctionnalisation de NCC par carbamation a été réalisée notamment pour modifier leur mouillabilité de surface (Siqueira 2010, Espino-Pérez 2013, Shang 2013, De Oliveira 2013, Yu 2015) ou pour greffer des macromolécules (procédé « grafting to ») (Thielemans 2006, Labet 2007, Habibi 2008, Cao 2009). Le greffage de fonctions photo-clivables par cette méthode a également été envisagé, notamment pour pouvoir récupérer et caractériser un polymère greffé par ATRP (Morandi 2012), ou bien provoquer l'auto-cicatrisation d'un matériau (Biyani 2013). Pour obtenir un couplage covalent entre le NCC et la matrice polymère, des di-isocyanates sont souvent employés comme le hexaméthylène diisocyanate ou le tolylène-2,4-diisocyanate le plus souvent (Habibi 2008, Rueda 2011).

C.3.3. Silylation

L'utilisation des silanes pour la modification de la cellulose est souvent liée à son hydrophobisation, propriété qui peut être apportée par les polysiloxanes (Grunter 2002, Klemm 2005, Eyley 2014). La silylation de la cellulose peut être effectuée à partir des alkoxysilanes, par hydrolyse/condensation en milieu acide ou bien en milieu anhydre à partir des chlorosilanes (**Figure I-23**). Ces derniers étant très réactifs, la réaction s'effectue sans catalyseur, mais la libération d'acide chlorhydrique peut avoir un impact négatif sur la cellulose, notamment sur la cristallinité (Goussé 2002). Différentes fonctionnalités peuvent ainsi être greffées en fonction du groupe alkyle (R) porté par l'alkoxysilane ou le chlorosilane.

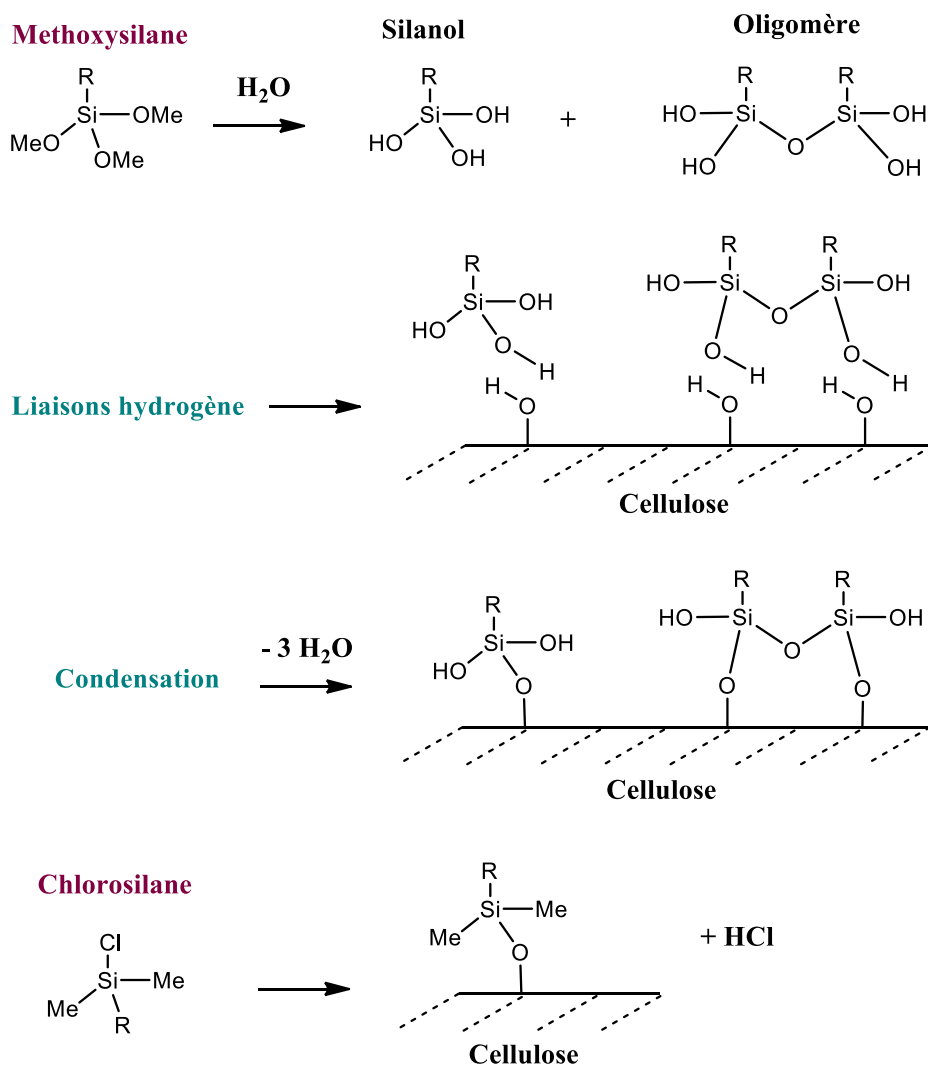


Figure I - 23: Schéma de la réaction entre un triméthoxysilane ou chlorosilane avec la cellulose.

En fonction du groupement alkyle, les alkoxysilanes peuvent apporter des fonctions différentes à la surface de NCC, comme des chaînes alkyles, des amines, des fonctions vinyles ou méthacrylates (Raquez 2012). De la même manière, la silylation des NCC par les chlorosilanes a été utilisée à partir de dodecyldiméthylchlorosilane pour greffer des chaînes hydrophobes à leur surface et améliorer leur dispersion dans une matrice polymère (Pei 2010). D'autres dérivés (moins courants) comme l'hexaméthylidisilazane a été utilisé pour greffer des fonctions triméthylsilanes à la surface des NCC, dans le but de les disperser dans une matrice d'acétate-butyrat de cellulose (Grunter 2002).

D. UTILISATION DES NCC COMME NANO-CHARGE DANS LES MATRICES POLYMÈRES

Lorsque les propriétés des polymères sont fixées par leurs chimies, le recours à des additifs est parfois nécessaire pour les modifier. Le terme « additif » est réservé à une incorporation de matière de l'ordre du pourcent en masse dans la matrice polymère. Or pour développer des matériaux performants mécaniquement par exemple, ces taux sont bien supérieurs et l'on parlera de « charge » dans ce cas. Nous pouvons utiliser le terme « composite » lorsqu'il s'agit d'un matériau composé de deux phases distinctes au minimum. Dans la mesure où l'une des phases incorporée possède une dimension nanométrique, on parlera de « nanocomposites ».

Les études concernant les composites sont nombreuses. La branche spécifique des nanocomposites est en plein essor et représente un intérêt dans le contexte actuel de développement durable, notamment si l'on travaille avec une charge d'origine cellulosique. L'utilisation des nanocristaux de cellulose comme charge dans les matrices polymères sera donc particulièrement discuté dans cette partie.

D.1. Impact sur les propriétés mécaniques des composites

D.1.1. Généralités

Les propriétés finales du composite vont dépendre de la matrice, de la charge et surtout de l'interaction charge-matrice. En général, la charge permet d'obtenir une amélioration des propriétés mécaniques des polymères, mais cela nécessite certaines

conditions. La matrice doit permettre le transfert des contraintes jusqu'à la charge, ce qui implique que l'interface charge-matrice soit solide, et la surface interfaciale doit être suffisamment importante.

Les propriétés recherchées pour un renfort performant sont en général:

- un module élastique élevé
- une densité faible
- une surface spécifique élevée

Il est à noter que la surface spécifique de la charge joue un rôle clé. Même si les autres conditions sont remplies, une mauvaise interaction charge/matrice causera la perte des propriétés de renforcement. Pour atteindre une surface spécifique élevée avec des particules, il est nécessaire d'avoir un facteur de forme élevé (rapport longueur sur diamètre). L'importance de ce paramètre a été mise en évidence il y a plusieurs décennies, lors de l'élaboration de composites chargés par différentes fibres synthétiques ou naturelles possédant des facteurs de forme supérieurs à 100 (Boonstra 1979).

La cellulose cristalline possède un module élastique pouvant atteindre les 130 GPa (Hsieh 2008). Si l'on considère sa faible densité ($1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ environ), le module spécifique (module élastique/densité) des NCC peut être de l'ordre de 85 GPa, supérieur à l'acier et au Kevlar. Du fait de leurs dimensions nanométriques et d'un facteur de forme élevé, les NCC ont une surface spécifique importante. Pour des NCC de densité égale à 1,5 et de diamètre 5 nm, la surface spécifique théorique est d'environ $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Eichhorn 2010, Dufresne 2015). Les NCC sont donc de bons candidats pour être utilisés comme charge ou renfort dans les matrices polymères.

Les propriétés mécaniques des composites dépendent fortement de la qualité de dispersion des NCC au sein du matériau, et donc de leurs propriétés interfaciales. Dans le cas idéal d'une dispersion homogène des NCC, un réseau percolant sera formé au sein de la matrice. Ce réseau physique apparaît à partir d'une concentration minimale et permet d'obtenir les performances optimales à un taux de charge réduit (Morin 2002, Garcia 2006, Marinez 2012). Il est possible d'évaluer la fraction volumique minimale « V_p » de particules nécessaire pour atteindre ce seuil

d'interconnexions (en %), pour des particules de forme cylindrique et de facteur de forme L/D (Dufresne 2015) :

$$V_p = \frac{0,7}{L/D} \quad \text{Eq. I-1}$$

Si l'on prend l'exemple de NCC ayant un rapport $L/D = 100$, on trouve un $V_p = 0,75$ % en volume. La quantité de matière nécessaire à la formation du réseau 3D est donc très faible, et ce d'autant plus que les nanoparticules possèdent un facteur de forme élevé.

D.1.2. Importance de la méthode de préparation des composites

La méthode la plus directe pour incorporer les NCC dans le polymère est de les mélanger au polymère fondu, qui peut ensuite être mis en forme par extrusion par exemple. Plusieurs expériences ont été réalisées à partir de matrice PE ou PEO, mais la température associée à de forts taux de cisaillement entraîne une dégradation prématurée de la cellulose (Menezes 2009, Alloin 2011). En réduisant ces paramètres, le phénomène a cependant pu être limité avec des matrices PVOH ou PLA (Bondeson 2007, Azouz 2012, Raquez 2012). De plus, il a été observé que la modification préalable de la surface des NCC permet d'augmenter leur stabilité thermique durant la mise en forme.

La méthode la plus utilisée dans la littérature est la méthode dite de « solvant casting » qui consiste à disperser les NCC dans un solvant qui solubilise le polymère, puis à laisser évaporer le solvant pour obtenir le matériau composite. Si la matrice est soluble dans des solvants polaires comme l'eau ou le DMF, les NCC peuvent être dispersés tels quels puisqu'ils sont dispersables dans ces milieux. On notera par exemple que la préparation de composites à base de PMMA (Liu 2010) ou de résine polyéther insaturée (Azizi 2004), réalisés dans le DMF ou encore de NCC dispersés dans le PLA par une préparation dans le chloroforme (Sanchez-Garcia 2010). Dans le cas des peintures, et revêtements à base de latex, il est possible de disperser les NCC de manière homogène dans la phase aqueuse. Des NCC ont pu être ainsi dispersés dans des matrices de type caoutchouc (Bras 2010), styrène-acrylate (Hajji 1996, Dufresne 1997), polyuréthane (Cao 2007), PVC (Chazeau 1999) ou époxy (Xu 2013) par exemple. Cependant, la bonne dispersion des NCC dans la phase aqueuse

hydrophile ne garantit pas une bonne adhésion entre les NCC et le polymère, notamment si celui-ci est hydrophobe. Il est donc important de trouver un bon compromis entre une bonne dispersion et une bonne interface charge/matrice, en jouant sur les propriétés de surface des NCC, qui peuvent être contrôlées par modification chimique notamment. En particulier, si le polymère n'est soluble que dans des solvants apolaires, une fonctionnalisation préalable de la surface des NCC sera nécessaire pour favoriser leur dispersion. Par exemple, des NCC ont été modifiés par l'hexaméthylène diisocyanate sont dispersables dans une matrice polyuréthane (Rueda 2011). Après silylation ou acétylation, ils sont dispersables dans le PLA (Raquez 2012, Frone 2013, Lin 2011). Le greffage de polymères de même nature que la matrice (NCC-g-polymère) est également très utilisé et adapté au « solvant casting » : on notera par exemple la préparation des composites PCL/NCC-g-PCL (Habibi 2008), PVAc/NCC-g-PVAc (Boujemaoui 2016) ou PP/NCC-g-PP (Ljungberg 2005). Dans ce cas, les enchevêtrements formés entre les chaînes polymères greffées et les chaînes « libres » de la matrice permettent de former un réseau physique et limiter le fluage du polymère par exemple.

A noter que si la fonctionnalisation chimique des NCC permet d'améliorer leur dispersion, elle conduit parallèlement à une diminution du nombre de liaisons hydrogènes inter-particules et par conséquent, une diminution du renforcement par percolation. Il est donc important de contrôler au mieux les propriétés de surface lors de la modification pour obtenir les propriétés souhaitées en termes de renforcement.

A titre d'exemple, les facteurs de renforcement obtenus avec différents composites chargés en NCC (modifiés ou non) sont reportés dans le **Tableau I-5**. Il a été observé à travers ces exemples, que les propriétés mécaniques des composites obtenus par « solvant casting » sont souvent supérieures à celles des films obtenus par extrusion.

Tableau I - 5: Comparaison du taux de renforcement de différentes matrices par les NCC modifiés ou non.

Matrice	Préparation	Renfort	Multiplication du module E*	Méthode de mesure	Références
PU	Casting	10 % NCC 30 % NCC	16 668	Traction	Cao 2007
PCL	Casting	10 % NCC 30 % NCC 10% NCC-g-PCL 30% NCC-g-PCL	1,3 1,1 1,2 2,3	Traction	Habibi ^b 2008
PCL	Extrusion	8% NCC 8% NCC-g-PCL	1,5 3,5	DMA**	Goffin 2011
PS-PButA	Casting	10% NCC 25% NCC	300 1000	DMA**	Dufresne 1997
PS-PButA	Casting	6% NCC	10	Traction	Hajji 1996
Epoxy	Casting/curing	15% NCC	1,5	DMA**	Xu 2013
PEster	Casting/curing	6% NCC	27	Traction	Azizi 2004

* : Par rapport à la matrice non chargée. ** : comparaison des modules mesurés au plateau caoutchoutique

D.2. Impact sur les propriétés thermiques des composites

D'après les exemples de propriétés mécaniques précédents, on remarque que les interactions NCC-polymère sont variables en fonction de la nature chimique du polymère et de la surface des NCC (liaisons hydrogènes, liaisons covalentes). Dans le cas où ces interactions sont fortes, le renforcement mécanique est souvent accompagné d'une augmentation de la rigidité du matériau, impliquant une augmentation de la température de transition vitreuse T_g avec le taux de charge (Azizi 2004, Habibi^b 2008, Wu 2014). À l'inverse, si ces interactions NCC-polymère sont faibles – c'est à dire plus faibles que les interactions polymère-polymère – la T_g a plutôt tendance à diminuer, comme cela a pu être observé dans le cas d'un latex PU (Cao 2007).

Nous avons vu également que la stabilité thermique des NCC dépend du nombre de groupes sulfates présents en surface (Cf. Partie B.1.2.). Pour éviter une

dégradation prématurée de la cellulose au sein de la matrice, les NCC obtenus par hydrolyse acide peuvent éventuellement être neutralisés au préalable par un traitement à la soude (Habibi 2008). Il est également possible d'améliorer la stabilité thermique par modification chimique, notamment grâce à la silylation (Kabir 2013, Zhang 2014).

Sachant que les premiers signes de dégradation sont observés entre 175 et 300 °C pour les NCC (en fonction du taux de sulfates en surface) (Wang 2007), ils sont moins stables que la plupart des polymères. Lorsque le taux de charge est faible (quelques pourcents en masse), la température de dégradation des composites est généralement proche de celle du polymère (ou légèrement inférieure), comme cela a pu être observé pour des composites à base époxy (Xu 2013), de caoutchouc naturel (Bras 2010) ou PU (Wu 2014). Dans certains cas, on a pu observer une amélioration de la stabilité thermique, attribuée à la perturbation des processus de dégradation de la cellulose, par exemple avec le PMMA (Liu 2010), le PVOH (Cho 2011) ou le polycarbonate (Xu 2013). Une augmentation de la température maximale de dégradation de l'ordre de 10 à 30 °C a été observée dans ce cas.

D.3. Propriétés barrières des films composites

D.3.1. Généralité

Les films polymère utilisés dans certaines applications d'emballages alimentaire ou en couche minces pour la protection de systèmes électroniques ou photovoltaïques, doivent présenter de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Il s'agit alors d'empêcher la diffusion des gaz à travers le film polymère, afin de limiter les phénomènes de corrosion et/ou d'oxydation.

Pour déterminer et comparer les performances des matériaux, deux grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer le flux gazeux traversant le film sont mesurées en général : le WVTR (Water Vapor Tranfert Rate) et l'OTR (Oxygen Transfert Rate). Il s'agit dans ce cas de mesurer la quantité de gaz (vapeur d'eau ou oxygène) qui traverse un film au cours du temps (Cf. Chapitre VI). A partir de ces grandeurs, on peut également calculer des coefficients de perméabilité qui tiennent compte de l'épaisseur et de la pression des gaz, notés P_{H_2O} et P_{O_2} .

Les valeurs caractéristiques de perméabilité à l'eau (P_{H_2O}) et à l'oxygène (P_{O_2}) de quelques polymères couramment utilisés sont rapportées dans le **Tableau I-6** (Moore 2003, Aulin 2010, Paunonen 2013).

Tableau I - 6: Exemples de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène de polymères de grande diffusion.

Polymère	P_{H_2O} ($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	P_{O_2} ($10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
Polyéthylène (Faible densité)	675	2500
Polyéthylène (Haute densité)	90	500
Polystyrène (PS)	900	2000
Polychlorure de vinyle (PVC)	275	70
Polyvinyle acétate (PVAC)	500	250
Polyéthylène téréphtalate (PET)	17	20
Polyvinyle alcool (PVOH)	315 000	0,045
Acétate de cellulose	1,5	370

La compacité du matériau a une forte influence sur sa perméabilité. Celle-ci est favorisée par la diminution du volume libre, par l'orientation des chaînes ou par l'augmentation de la cristallinité (limitation du nombre de pores ou de défauts). Par ailleurs, la diffusion des gaz est également limitée dans le cas où la structure cristalline implique des liaisons intermoléculaires fortes (liaisons hydrogènes). Pour favoriser et augmenter la cristallinité d'un polymère, l'alignement des chaînes peut être induit par étirage selon un ou deux axes préférentiels. Si ce traitement mécanique n'est pas possible, on peut envisager une réticulation, ce qui permet de réduire la mobilité des chaînes polymères et densifier le réseau.

Un autre paramètre à considérer est la polarité du groupement latéral, qui peut impacter de manière importante les propriétés barrières à l'oxygène notamment (**Tableau I-7**). Dans le cas des polymères très hydrophobes ou apolaires (PE ou PP par exemple), l'eau ne peut pas interagir avec les groupements latéraux de la chaîne et rompre les interactions intermoléculaires pour diffuser au sein du matériau. À l'inverse, les molécules apolaires de O_2 peuvent diffuser plus rapidement. Dans le cas des polymères hydrophiles, l'eau peut interagir avec des groupements polaires

(carbonyles, alcools, amines) ce qui facilite sa diffusion au sein de la matrice, contrairement à l'oxygène.

Tableau I - 7: Évolution de la perméabilité à l'oxygène (P_{O_2}) des polymères vinyliques, en fonction de la nature du groupement latéral, d'après Nivedita 2004.

Groupement latéral (-X)	P_{O_2} (10^{-16} cm ³ cm/cm ² .s.Pa)
-H	495
-OH	0,045
-COOCH ₃	251

D.3.2. Propriétés barrières de la cellulose

Les principes évoqués précédemment pour les polymères synthétiques s'appliquent donc de la même manière à la cellulose. La cellulose est un polymère semi-cristallin de structure rigide, formée par liaisons hydrogène intra et intermoléculaires à l'origine d'une Tg élevée (autour de 225 °C). Ces caractéristiques confèrent donc à ce matériau des propriétés barrières intéressantes, en particulier sous une forme cristalline, comme dans le cas des NCC. Si l'on compare les perméabilités à l'eau de la cellulose et du PDMS, la cellulose est 20 fois plus performante que ce polymère pourtant hydrophobe (Park 1975). En ce qui concerne le dioxygène, ce dernier n'interagit pas fortement avec les fonctions OH. Le gaz peut donc difficilement diffuser entre les chaînes (Sangaj 2004). Les perméabilités à l'oxygène de quelques films cellulotiques préparés à partir de nanocelluloses (nanocristaux ou nanofibrilles) sont présentées dans **Tableau I-8** (Aulin 2010, Belbekhouche 2011, Martinez-Sanz 2013).

Tableau I - 8: Perméabilité à l'oxygène P_{O_2} de quelques films obtenus à partir de nanocellulose, modifiées ou non.

Film cellulosique	P_{O_2} (10^{-16} cm ³ cm/cm ² .s.Pa)	Humidité relative	Référence
Nanofibrilles	5,8	50 %	Aulin
Nanofibrilles Carboxyméthyle	0,99	50 %	
Nanofibrilles Carboxyméthyle	0,0007	0 %	
Nanofibrilles TEMPO	0,005	0 %	
Nanocristaux (H ₂ SO ₄)	0,07	0 %	
Nanofibrilles	68	n c	Belbekhouche
Nanocristaux (H ₂ SO ₄)	106.10 ³	n c	

n c : non communiqué

Les meilleures performances obtenues à partir des nanofibrilles (par rapport aux nanocristaux) peuvent s'expliquer par la différence de facteur de forme. Les NCC étant plus courts que les nanofibrilles, les défauts dans le film sont plus nombreux, et donc plus de chemins préférentiels pour la diffusion du gaz.

Pour améliorer les propriétés barrières de la cellulose de la cellulose (nanofibrilles ou NCC), il est possible de les modifier chimiquement. Par exemple, des fonctions de type acide carboxyliques ou acide sulfonique ont été greffées sur des nanofibrilles (Sirviö 2014). Cette modification a permis d'atteindre des valeurs de P_{H_2O} de l'ordre de $0,2 \times 10^{-14}$ cm³cm/cm².s.Pa et de P_{O_2} de l'ordre de $0,14 \times 10^{-16}$ cm³cm/cm².s.Pa (RH= 50 %). Ces films 100 % cellulose peuvent donc atteindre les performances du PVOH, largement utilisé dans le domaine du packaging. Pour les NCC, le greffage d'aminosilanes ou de vinyle silanes a aussi permis d'améliorer les propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène des films 100 % cellulose (Martinez 2013).

Il est à noter que le nombre de groupements sulfates à la surface de la cellulose a un impact non négligeable sur les propriétés barrière à l'oxygène. Moins il y a de groupes sulfates, plus les propriétés barrières sont bonnes (Herrera 2014).

D.3.3. Propriétés barrières à l'eau des composites chargés en NCC

Dans certains cas, une amélioration des propriétés barrières à l'eau a pu être notée par incorporation de NCC dans des films polymères.

Tableau I - 9: Perméabilités à l'eau P_{H_2O} de quelques composites et matériaux multicouches.

Composite	WVTR (g/m ² .j)	P_{H_2O} (cm ³ cm/cm ² .s.Pa)	RH, Temp.	Référence
PVOH	770	-	30%, 30 °C	Paralimar
PVOH/10% NCC	290			
PLA	-	$1,04.10^{-13}$	50%, 20 °C	Fortunati
PLA/1% NCC	-	$0,69.10^{-13}$		
PLA	-	$1,3.10^{-13}$	24 °C	Martinez
PLA/3% NCC	-	$0,7.10^{-13}$		
Caoutchouc	0,078	-	50%, 23 °C	Angellier
Caoutchouc 20% NCC	0,043	-		
Xylan	7900	-	50%, 37 °C	Saxena
Xylan/10% NCC	4600	-		
Carraghénane	-	7.10^{-14}	75%, 24 °C	Sanchez
Carraghénane/3% NCC	-	2.10^{-14}		
HPMC	1100	$6,7.10^{-11}$	80%, 25 °C	Bilbao
HPMC/1,5% NCC	980	$6,4.10^{-11}$		

Multicouche	WVTR (g/m ² .j)	P_{H_2O} (cm ³ cm/cm ² .s.Pa)	RH, Temp.	Référence
NCC/PP orienté	-	2.10^{-17}	100%, 38 °C	Li 2013
NCC/PA orienté	-	2.10^{-15}		
NCC/PET	-	1.10^{-16}		
NCC/Cellophane	-	1.10^{-16}		

Concernant les valeurs obtenues pour les composites multicouches, l'amélioration n'est que de 10 % environ en comparaison avec le polymère seul, car à ces taux d'humidité élevés, l'hydrophilie des NCC ne permet pas de limiter la diffusion de la vapeur d'eau. Le même phénomène a été observé dans le cas de NCC dispersés dans un caoutchouc naturel (hydrophobe), qui n'interagissent pas favorablement avec la matrice et diminuent les propriétés barrières du polymère (Bras 2010).

D.3.4. Propriétés barrières à l'oxygène des composites chargés en NCC

Une fois dispersés dans la matrice polymère, les NCC peuvent améliorer les propriétés barrières à l'oxygène du matériau, en tirant parti du réseau percolant formé

par les nanoparticules. Ce réseau permet en effet de limiter la diffusion du gaz, en augmentant la tortuosité à l'intérieur du matériau (**Figure I-24**).

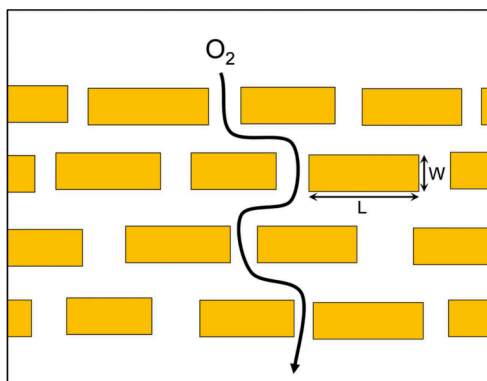


Figure I - 24: Illustration simplifiée de l'augmentation de la tortuosité à l'intérieur d'un film polymère chargé en particules, d'après Priolo 2015. La diffusion d'une molécule de O₂ est présentée.

Une amélioration notable des propriétés barrières à l'oxygène de films polymères a ainsi pu être obtenue après incorporation de NCC dans des matrices comme le PLA ou le caoutchouc.

Certaines études ont montrées que l'on pouvait préparer des films multicouches avec des propriétés intéressantes, en tirant parti des propriétés barrières démontrées par les films 100 % cellulose (**Tableau I-10**). Dans ce cas les NCC sont déposés sous forme de film sur le polymère (ou inversement) pour améliorer ses propriétés barrières. Des valeurs de $P_{O_2} = 0,006 \times 10^{-16} \text{ cm}^3\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ (RH= 0 %) ont été obtenues grâce à la technique dite « layer by layer » (Li 2013, Martin 2014, Herrera 2014). Quelques valeurs de P_{O_2} sont rapportées dans le **Tableau I-10**, obtenues pour des composites avec des NCC dispersés ou sous forme de multicouches.

Tableau I - 10: Perméabilités à l'oxygène P_{O_2} de quelques composites et matériaux multicouches.

Composites	P_{O_2} ($\text{cm}^3\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s.Pa}$)	RH (%), T (°C)	Référence
PLA	$2,61.10^{-14}$	0%, 25 °C	Martinez
PLA/2% NCC	$1,75.10^{-14}$		
Caoutchouc	$3,5. 10^{-6}$	-	Angellier
Caoutchouc/20% NCC	$2,3. 10^{-6}$		

Multicouches	P_{O_2} ($\text{cm}^3\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s.Pa}$)	RH (%), T (°C)	Référence
NCC/PP orienté	$4,3.10^{-17}$	0%, 23 °C	Li
NCC/PA orienté	$3,5.10^{-19}$		
NCC/PET	$2,3.10^{-18}$		
NCC/Cellophane	$1,2.10^{-18}$		
NCC/PLA	$2,9.10^{-10}$	50%, 23 °C	Fukuzumi

E. CONCLUSION SUR L'ÉTAT DE L'ART

Ce chapitre bibliographique nous donne un aperçu des possibilités en termes d'innovation, pour le développement de matériaux composites impliquant des nanoparticules de cellulose.

Initialement, la cellulose est un polymère naturel biosourcé, biodégradable, renouvelable et biocompatible. Extraite sous la forme de nanocristaux de cellulose (NCC), elle présente un module élastique élevé et une faible densité. Les NCC sont donc de très bons candidats pour une application comme renfort dans les matrices polymères. La structure cristalline dense des NCC est également imperméable aux gaz, ce qui leur confère des propriétés barrières, en particulier vis-à-vis de l'oxygène. La taille nanométrique des NCC permet aussi d'envisager la production de films composites transparents.

Les NCC présentent donc un potentiel intéressant en tant que charge dans les matrices polymères, ce qui nous amène à envisager leur utilisation pour améliorer les propriétés de revêtements de protections pour le photovoltaïque ou l'aérospatial. Cependant, leur surface hydroxylée rend difficile leur dispersion dans les matrices hydrophobes, justement utilisées pour ce type d'application. Il apparaît donc important de contrôler leurs propriétés de surface par fonctionnalisation chimique, de manière à moduler la balance hydrophile/hydrophobe et à promouvoir les interactions physiques ou covalentes avec ces matrices. La fonctionnalisation chimique peut également être utilisée pour introduire de nouvelles fonctions à la surface des NCC, qui peuvent apporter de nouvelles propriétés. Parmi les méthodes envisageables, la transestérification par les esters de vinyle présente plusieurs avantages, comme un large choix de fonctionnalités, un taux de greffage potentiellement élevé et des conditions de réaction douces non acides. Il apparaît cependant important de contrôler assez finement les propriétés de surfaces des NCC lors de la modification, de manière à promouvoir une dispersion homogène des particules dans la matrice, tout en favorisant la formation d'un réseau percolant indispensable pour garantir une amélioration notable des propriétés mécaniques et barrières du matériau.

CHAPITRE II – MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES NCC

CHAPITRE II – MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES NCC	53
A. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION CHIMIQUES	54
A.1. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IR-TF)	54
A.1.1. Généralités	54
A.1.2. Caractérisation des NCC par IR-TF	55
A.2. Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	57
A.2.1. Généralité	57
A.2.2. RMN en phase liquide	58
A.2.3. RMN en phase solide	59
A.2.4. Caractérisation RMN ¹³ C des NCC	60
A.3. Mesure du Potentiel Zêta	60
B. MÉTHODES D'ANALYSES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES	61
B.1. Détermination de la taille des nanoparticules	61
B.1.1. Mesure par diffusion dynamique de la lumière (DLS)	61
B.1.2. Imagerie par Microscopie à Force Atomique (AFM)	62
B.1.2.1. Généralité	62
B.1.2.2. Détermination du diamètre des NCC	65
B.2. Évaluation de l'indice de cristallinité (I.C.) des NCC	66
B.2.1. Évaluation par analyse DRX	66
B.2.2. Évaluation par RMN ¹³ C CP-MAS	67
C. MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU NOMBRE DE GROUPEMENTS	
HYDROXYLES DISPONIBLES À LA SURFACE DES NCC	67
C.1.1. Méthode 1	68
C.1.2. Méthode 2	69
C.1.3. Méthode 3	70

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes de caractérisations utilisées au cours de ce travail. Pour certaines d'entre elles, une description plus détaillée est donnée, pour faciliter la compréhension et les discussions ultérieures des résultats. Dans ce chapitre, des exemples ont été donnés à partir de l'analyse de nos NCC de départ.

A. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION CHIMIQUES

A.1. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IR-TF)

A.1.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une méthode de caractérisation qui permet de mettre en évidence les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Ces liaisons chimiques sont mises en évidence par leur absorption vibrationnelle propre. Cette technique est utilisée en routine comme moyen de vérification rapide pour valider nos réactions chimiques, avec un seuil de détection avoisinant de 0,5 %mass. Ces spectres d'absorption sont obtenus par mesure en transmission, en dispersant l'échantillon dans une pastille de bromure de potassium (KBr), soit par réflexion sur un dispositif ATR (Attenuated Total Reflection). En mode réflexion, l'échantillon liquide ou solide est mis en contact avec un cristal (indice de réfraction élevé). Le faisceau d'analyse incident « I » atteint l'interface échantillon-cristal et subit des réflexions multiples au sein de ce cristal d'indice de réfraction plus élevé que l'échantillon (faisceau « R »). Une partie du faisceau est absorbée par l'échantillon à chaque réflexion et ces bandes d'absorption sont identifiées sur le signal de sortie. Seule une faible couche de surface est sondée dans le matériau dans ce cas. L'épaisseur de la couche analysée (degré de pénétration D_p) peut être calculée en fonction de la longueur d'onde et des indices de réfraction (**Figure II-1**). Le mode transmission est un mode « pur » : le faisceau incident « I » traverse l'échantillon pour devenir le faisceau « T », avec une perte en intensité observée en sortie à différentes longueur d'ondes i.e. identifiée comme bandes d'absorptions. La perte par réflexion (faisceau « R ») est négligeable. Cette méthode présente un bon rapport signal sur bruit et permet d'effectuer des mesures quantitatives en passant par une étape d'étalonnage, car le spectre n'est pas déformé.

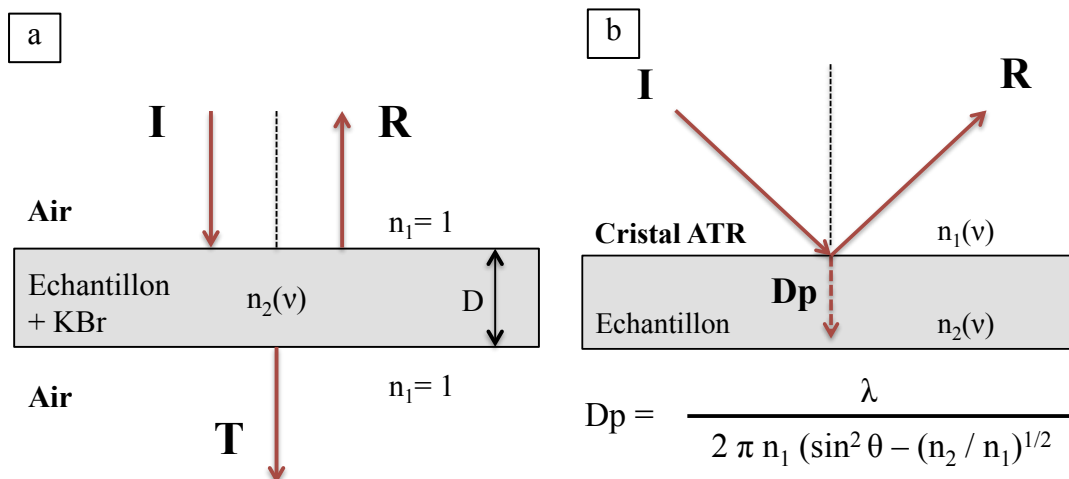


Figure II - 1: Schéma du principe d'analyse IR-TF en transmission (a) et ATR (b) avec le calcul de la profondeur d'analyse D_p .

A.1.2. Caractérisation des NCC par IR-TF

Les NCC employés dans notre étude ont été fournis par l'Université du Maine (Forest Products Laboratory). Ces NCC sont extraits du bois (résineux) par traitement à l'acide sulfurique et séchés par lyophilisation. Leur teneur en soufre (sulfates résiduels) est de 1,05 %mass. Le spectre IR-TF des NCC non modifiés obtenu en transmission (pastille KBr) entre 500 et 4000 cm^{-1} (résolution = 4 cm^{-1}) est présenté **Figure II-2**. L'attribution des bandes d'absorption basée sur la littérature (Tsuboi 1957, Blackwell 1970, Tolvaj 1995, Zhang 2000, Pandey 2003) est reportée dans le **Tableau II-1**.

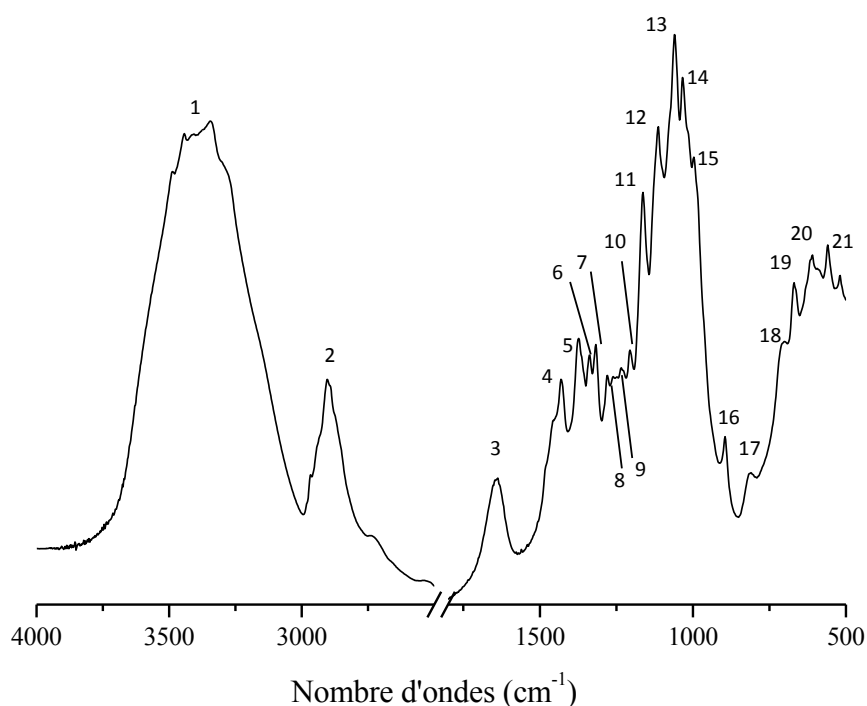


Figure II - 2: Spectre IR-TF des NCC non modifiés obtenu en transmission.

D'une manière plus générale, les vibrations d'élongation (ν) des fonctions OH sont observées entre 3000 et 3600 cm^{-1} et celles de C-H entre 2750 et 3000 cm^{-1} . Les vibrations de déformation (δ) apparaissent entre 1300 et 1500 cm^{-1} et les vibrations d'élongation C-O entre 950 et 1200 cm^{-1} . Enfin, la vibration de d'élongation de la liaison glycosidique C-O-C est observée à 1160 cm^{-1} .

Tableau II - 1 : Attribution des bandes d'absorption de la cellulose mesurées par IR-TF.

Type de mouvements	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	
	Littérature	Assignment
vOH (liaison hydrogène)	3352	1
vCH	2901	2
H ₂ O	1640	3
δCH ₂ (sym) en C6	1431	4
δCH	1373	5
δCH(sym)	1331	6
δCH ₂ (wagg) en C6	1319	7
δCH	1282	8
δCOH dans le plan en C6	1236	9
δCOH dans le plan en C6	1202	10
γCOC en liaison β	1165	11
vC-O en C2	1111	12
vC-O en C3	1060	13
γCO en C6	1032	14
γCO en C6	983	15
γCOC liaison β; γCOC, γCCO, γCCH en C5 et C6	897	16
δ(C-H)	806	17
δ(C-OH) or plan	702	18
δ(C-OH) or plan	665	19
γOH	606	20
γOH	550	21

A.2. Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

A.2.1. Généralité

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil de caractérisation complémentaire à la spectroscopie IR-TF, qui permet d'avoir une information structurale au niveau moléculaire. La RMN du solide (¹³C, ¹⁹F ou ³⁵Cl) a été utilisée pour caractériser les NCC après fonctionnalisation. La RMN liquide du

proton (RMN ^1H) ou du phosphore (RMN ^{31}P) ont donc été utilisées lorsque l'analyse des milieux réactionnels est nécessaire.

Le principe de la spectroscopie RMN consiste à sonder certains noyaux de spin non nul (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{35}Cl ...), sous champs magnétique intense. Le signal mesuré est celui de la résonance de ces noyaux, provoqué par l'absorption d'une radio-fréquence (**Tableau II-2**). La réponse varie alors en fonction de l'abondance naturelle de ces noyaux et de son rapport gyromagnétique. Une abondance naturelle proche de 100 % est l'un des critères nécessaires pour effectuer une analyse quantitative.

Tableau II - 2: Exemples de noyaux pouvant être analysés par RMN, avec leur abondance naturelle correspondante.

Isotope	Spin	Abondance (%)	Fréquence de résonance (MHz)*
^1H	1/2	99,98	300
^{13}C	1/2	1,11	74,43
^{19}F	1/2	100	282,23
^{29}Si	1/2	4,70	59,59
^{31}P	1/2	100	121,44
^{35}Cl	3/2	75,53	29,40

*Fréquence RMN donnée pour un champ magnétique $B_0 = 7\text{ T}$

A.2.2. RMN en phase liquide

Les analyses RMN en phase liquide ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance I (400 MHz) à 25 °C. La RMN ^1H (à 400,2 MHz), a notamment été utilisée pour analyser les milieux réactionnels lors des expériences de méthanolyse.

Comme ce même spectromètre possède une sonde multi noyaux, il a également été utilisé pour analyser le phosphore ^{31}P lors des expériences de phosphitylation.

A.2.3. RMN en phase solide

Le principe de fonctionnement de la RMN en phase solide reste proche de celui en phase liquide. La sonde ainsi que les paramètres d'acquisition sont cependant différents. La différence majeure est au niveau de la résolution des pics mesurés. En effet, dans le cas de la RMN en phase liquide, la réorientation des molécules est rapide grâce au mouvement Brownien. Les interactions dépendantes de l'orientation n'ont pas d'influence sur le spectre, ce qui n'est pas le cas en phase solide. La résolution est diminuée et la séparation est difficile en raison d'un effet de superposition de spectres (milieu anisotrope). Le moyen de réduire cet effet est de travailler en rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS). L'échantillon est en rotation à $54,74^\circ$ par rapport au champ B_0 appliqué. La vitesse de rotation doit être suffisamment grande pour « imiter » l'état liquide. Si la vitesse est trop faible (inférieure à la fréquence de l'anisotropie), des bandes de rotation apparaissent (side bands). Ces bandes peuvent être identifiées car elles se déplacent avec la vitesse de rotation alors que le spectre de l'échantillon est fixe.

Par ailleurs, la faible abondance du carbone ^{13}C rend sa détection difficile. Il existe donc une manière artificielle d'amplifier son signal par polarisation croisée (Cross Polarization ou CP) avec le proton. En effet, le spin abondant du proton ^1H peut être transféré sur les spins plus rares du carbone ^{13}C . En combinant ces deux techniques, les spectres RMN ^{13}C -CP-MAS offre une résolution relativement intéressante en phase solide.

A.2.4. Caractérisation RMN ^{13}C des NCC

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS caractéristique des NCC non modifiés est représenté **Figure II-3**, avec l'attribution des pics correspondant aux différents carbones. Ceux impliqués dans la phase amorphe sont notés « am » et ceux impliqués dans la phase cristalline sont notés « cris ».

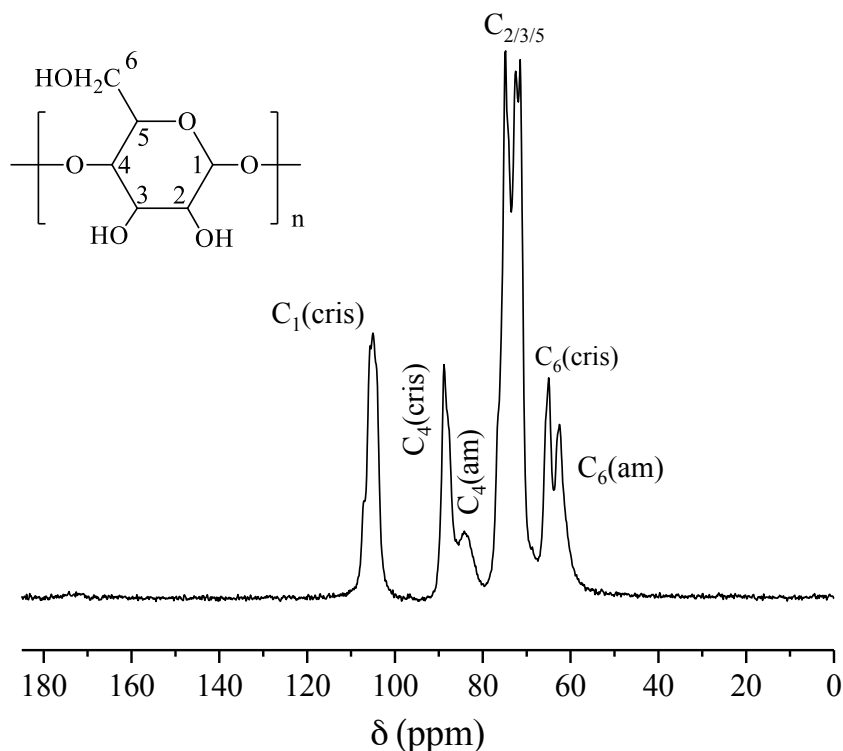


Figure II - 3: Spectre RMN ^{13}C CP-MAS des NCC non modifiés, avec l'attribution des pics caractéristiques ; carbones amorphes (am) et cristallins (cris).

A.3. Mesure du Potentiel Zêta

Le potentiel Zêta (Z_p) est une propriété physique mesurée pour des particules en suspension en milieu aqueux. Cette grandeur peut être utilisée pour prédire des interactions de surface ou la stabilité des dispersions. Les NCC étant chargés négativement (groupements sulfates en surface), les répulsions électrostatiques entre particules peuvent limiter le phénomène d'agrégation sur le long terme. Il est donc intéressant dans notre cas de savoir si la modification chimique de surface des NCC a un impact sur cette propriété.

La valeur du potentiel Zêta est représentative des espèces chargées dans la couche fluide autour de la particule (**Figure II-4**). Plus la valeur absolue de Z_p est grande, plus la répulsion entre particules sera grande. Une dispersion est considérée comme stable lorsque Z_p est inférieur à -30 mV ou supérieur à 30 mV. Un analyseur Malvern ZetaSizer ZS90 (VASCO) a été utilisé pour mesurer le potentiel Zêta des différents NCC. Les NCC non modifiés ou modifiés sont dispersés dans l'eau à 5 mg.mL^{-1} par ultrasons (Bandelin 3200, 0,5 kJ). Chaque valeur de potentiel Zêta est une moyenne de 5 mesures, de 12 scans chacune à 25 °C.

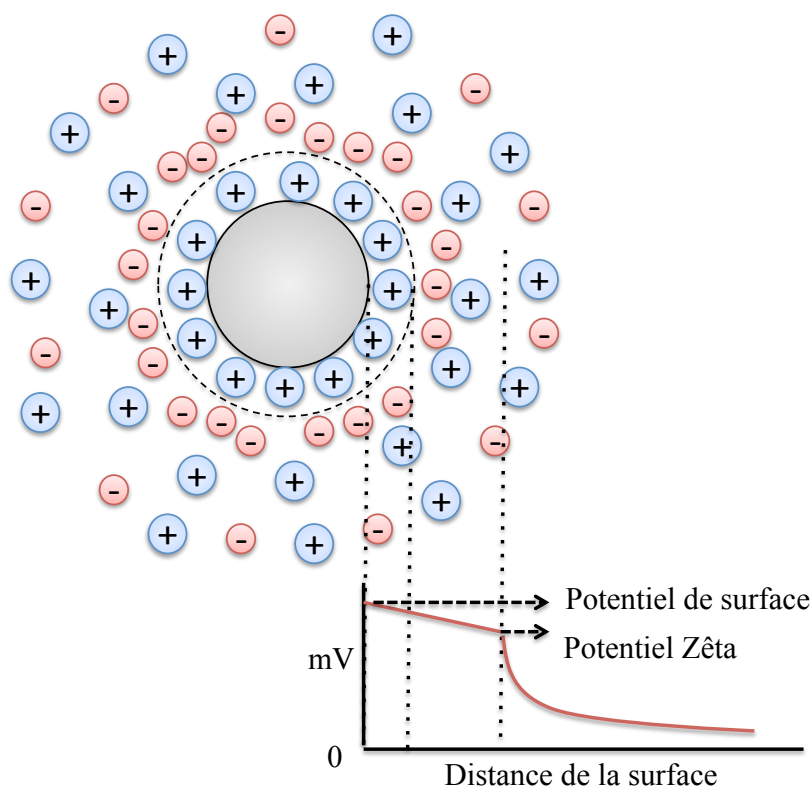


Figure II - 4: Évolution du potentiel électrostatique à partir d'une surface chargée.

B. MÉTHODES D'ANALYSES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

B.1. Détermination de la taille des nanoparticules

B.1.1. Mesure par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le principe de cette méthode consiste à analyser la lumière diffractée par des particules en suspension dans un solvant, pour remonter à leur taille. Cette théorie est fondée sur le cas idéal d'objets sphériques. Les données brutes de l'appareil

permettent de construire une fonction d'autocorrélation, assimilable à une exponentielle décroissante. Cette fonction reflète toutes les contributions en terme de relaxation de toutes les particules sondées. Un algorithme permet de déconvoluer cette courbe d'autocorrélation et de calculer une fonction théorique, se rapprochant au mieux de la mesure expérimentale. La taille moyenne des particules est calculée à partir des temps de relaxation mesurés.

Dans notre cas, les nano bâtonnets possèdent un facteur de forme élevé (rapport longueur sur diamètre). Les mesures DLS sont dans ce cas un outil qualitatif, pour mesurer l'évolution de la taille des objets dispersés. Le diamètre hydrodynamique mesuré (D_h) est donc assimilé à la longueur des NCC.

B.1.2. Imagerie par Microscopie à Force Atomique (AFM)

B.1.2.1. Généralité

Le microscope à force atomique permet d'analyser la surface des matériaux avec une résolution inférieure au nanomètre. Un appareil AFM permet de sonder une surface en approchant une pointe très fine (diamètre 5 nm) placée à l'extrémité d'un levier (cantilever), jusqu'à qu'elle subisse des forces d'attraction ou de répulsion. Les forces mises en jeux sont de l'ordre du nano-Newton, d'origine électrostatique ou de type Van Der Waals. Ce levier est fixé sur un support piézoélectrique permettant de contrôler son déplacement vertical et horizontal avec une grande précision. La pointe étant de 5 nm en diamètre, la résolution latérale est la plus faible due à un élargissement des objets observés lors de la mesure du profil en hauteur (effet de pointe) (**Figure II-5**). Différents modes de fonctionnement permettent de scanner la surface d'un échantillon : hauteur constante, force constante, force latérale, oscillant, etc.

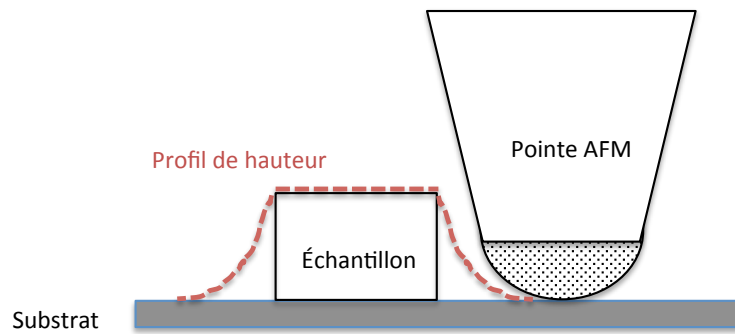


Figure II - 5: Illustration du phénomène d'élargissement des objets observés par AFM.

Les mouvements de la pointe (torsion ou flexion) sont suivis par un faisceau laser. Celui-ci est réfléchi sur le dos de la pointe (**Figure II-6-a**) et analysé sur un capteur 4 cadrans (**Figure II-6-b**).

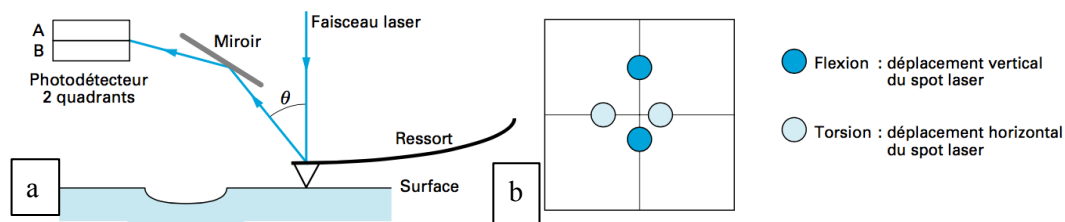


Figure II - 6: Principe de fonctionnement de l'AFM (a) et schéma du détecteur à quatre cadrans (b), d'après Coulon 2000.

Le mode oscillant (ou tapping) est un mode comportant de nombreux avantages. Lorsque la pointe atteint la surface, elle percute cette dernière par intermittence, pendant un intervalle de temps si faible qu'il en résulte une réponse élastique du matériau. La surface n'est donc pas altérée même si celle-ci est très molle. De plus, le contact pointe-surface étant ponctuel, les forces latérales sont négligeables.

Le cantilever est mis en résonance à une fréquence « f » ($f > 1$ au MHz) et à une amplitude « A_0 » connue (oscillation libre). L'amplitude du levier « A_i » est donc variable en fonction du profil de surface (**Figure II-7**). Ces variations d'amplitudes permettent de mettre en évidence les variations de pente sur la surface (Image Amplitude). Une correction en hauteur est appliquée par le support piézo pour retrouver la valeur de l'oscillation libre. On peut ainsi suivre le profil de la surface en relevant le déplacement vertical du levier (Image Hauteur).

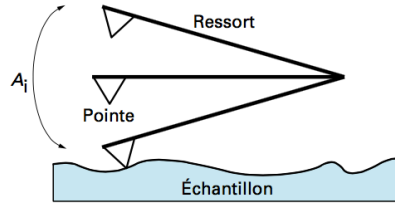


Figure II - 7: Illustration de l'oscillation de la pointe AFM en mode tapping, d'après Coulon 2000.

Par ailleurs, lorsqu'il y a un changement de propriété de surface, tel que le module élastique ou des forces d'adhésion-répulsions, le signal oscillant du levier est décalé dans le temps comparé au signal d'asservissement : le signal est déphasé (Image Phase). Le déphasage $\Delta\Phi$ dépend principalement du module élastique entre la pointe et l'échantillon et de l'aire de contact pointe-échantillon :

$$\Delta\Phi = (<a>)^{0,5} E^* \left(\frac{Q}{k}\right) \quad \text{Eq. II-1}$$

$<a>$ étant l'aire de contact moyenne entre la pointe et la surface, E^* le module élastique effectif pointe-surface, Q le facteur de qualité de la pointe et k sa constante de raideur.

On peut donc obtenir une cartographie de la phase en même temps que celle de la topographie. Pour interpréter ces images de phase, deux cas extrêmes peuvent se présenter.

Premièrement, si l'amplitude A_i est proche de l'amplitude libre A_0 (A_i/A_0 proche de 1), l'indentation de la pointe est minime et la surface de contact $<a>$ négligeable. Dans ce cas, le déphasage dépend essentiellement du module élastique :

$$\Delta\Phi \propto E^* \quad \text{Eq. II-2}$$

Le signal est alors en retard (zone noire) si le matériau devient plus mou ou est en avance (zone blanche) si le matériau devient plus dur.

Deuxièmement, si l'amplitude A_i est très faible ($A_i/A_0 \ll 1$), l'indentation dans les zones molles est importante. Le déphasage est principalement lié à la surface de contact :

$$\Delta\Phi \propto (<a>)^{0,5} \quad \text{Eq. II-3}$$

Dans ce cas, les zones de faible module (grand déphasage) sont représentées en blanc et les zones de fort module (faible déphasage) en noir.

Les images de phase peuvent donc nous informer sur l'état de surface des NCC, en fonction des traitements chimiques subits. Sachant que le substrat en Mica utilisé pour observer les NCC présente un module élastique semblable (150 GPa environ), les NCC non modifiés ne doivent donc pas présenter de déphasage avec le Mica.

B.1.2.2. Détermination du diamètre des NCC

Les images de microscopie à force atomique (AFM) sont obtenues en mode tapping sur un appareil AFM Dimension FastScan (Bruker). La pointe AFM (FastScan-A) a pour caractéristiques un rayon 5 nm, une fréquence de résonnance à 1400 kHz et une constante de raideur de 18 n/m. Les échantillons sont préparés par séchage d'une goutte de dispersions de NCC dans l'eau (0,002 mg/mL), sur une surface de Mica fraîchement clivée. La préparation et l'analyse sont effectuées à température ambiante. Une moyenne est effectuée sur une série de 50 à 100 mesures.

Une micrographie des NCC analysés sur Mica est donnée **Figure II-8-a**. On remarquera sur cet exemple de profil en hauteur (**Figure II-8-b**) que l'élargissement latéral des NCC dû à l'effet de pointe est bien visible, avec ici une largeur quatre fois supérieures à la hauteur (dans la mesure où la section des NCC est un carré). Seul la hauteur « D » peut donc être assimilée au diamètre des NCC. Pour la mesure de la longueur des NCC noté « L », l'erreur générée par la pointe est plus négligeable.

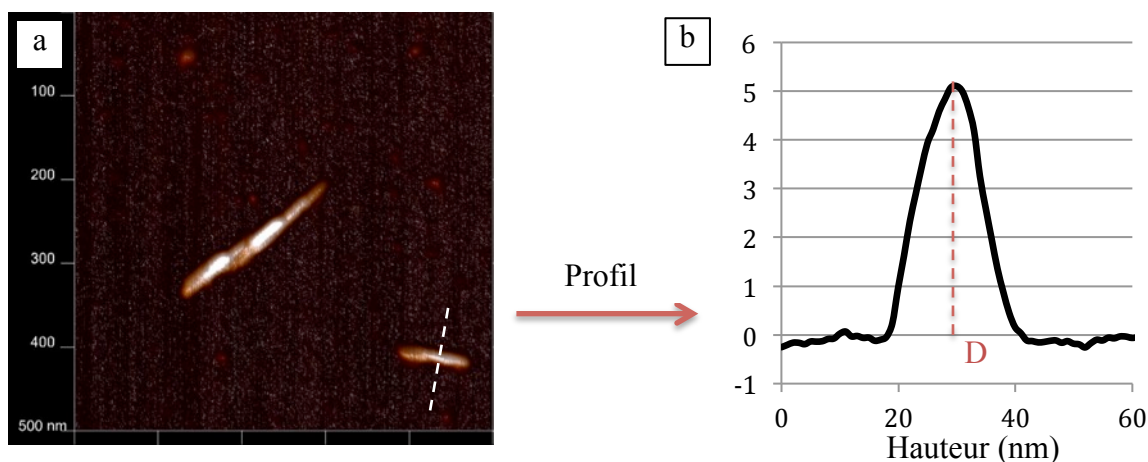


Figure II - 8: Image en hauteur obtenue par AFM (a) et mesure de la hauteur d'un NCC (b).

B.2. Évaluation de l'indice de cristallinité (I.C.) des NCC

B.2.1. Évaluation par analyse DRX

Afin de contrôler la cristallinité de nos NCC avant et après modification chimique, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) sont effectuées. Le diffractogramme des NCC non modifiés est donné **Figure II-9-a**, avec l'attribution des différents plans cristallins caractéristiques de la cellulose I. Les plans cristallographiques sont identifiés aux angles 2θ à 15,2, 16,8, 20,3, 22,9 et 34,5° correspondant aux plans $(\bar{1}\bar{1}0)$, (110), (012), (200) and (004) respectivement (Elazzouzi-Hafraoui 2008, Park 2010). Une raie large et faible est aussi observée à $2\theta = 12^\circ$, pouvant correspondre à des traces éventuelles de cellulose II (Takahashi 1987, Isogai 1989, Wada 2010). L'orientation des plans au sein du cristal est représentée **Figure II-9-b**, avec les dimensions caractéristiques d'une maille élémentaire de cellulose I **Figure II-9-c**.

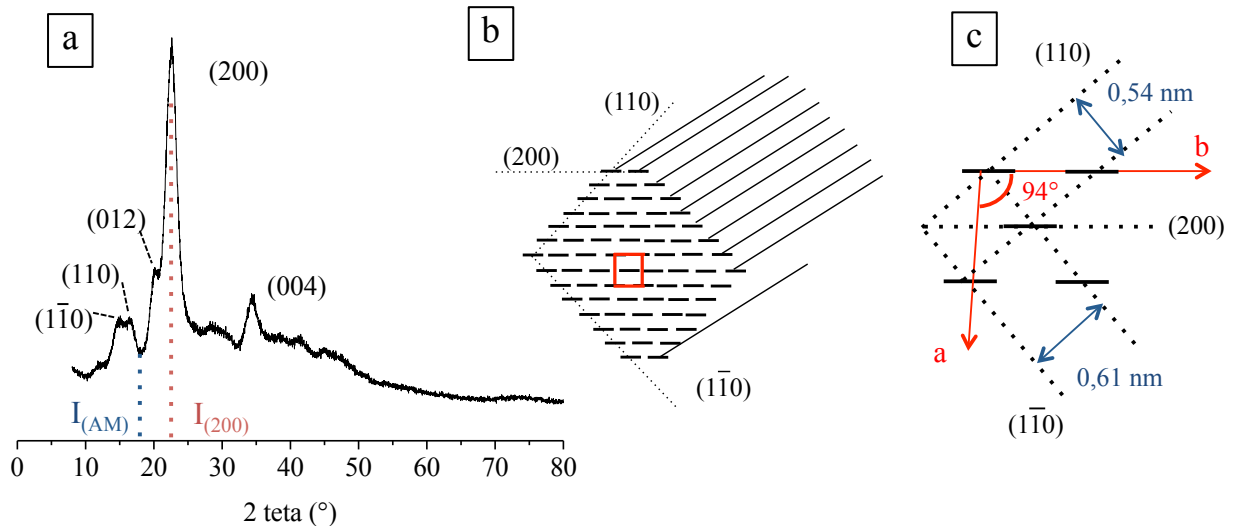


Figure II - 9: Diffractogramme des NCC non modifiés (a), représentation des plans cristallographiques de la cellulose I sur la section d'un NCC (b) et agrandissement d'une maille élémentaire de cellulose I (c).

L'indice de cristallinité I.C. des NCC peut être estimé par un calcul empirique (Segal 1959), en utilisant l'intensité du plan (200) « $I_{(200)}$ » et l'intensité mesurée « I_{AM} » dans la vallée formée entre (200) et (110), correspondant à la phase amorphe:

$$I.C. = \frac{I_{(200)} - I_{(AM)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad \text{Eq. II-4}$$

B.2.2. Évaluation par RMN ^{13}C CP-MAS

A partir des spectres RMN ^{13}C obtenus, il est possible d'évaluer l'indice de cristallinité I.C. des NCC, en utilisant les pics du carbone C4. L'I.C. est calculé en utilisant l'aire des pics correspondants à la phase amorphe et à la phase cristalline, C4(am) et C4(cris) respectivement (**Figure II-10**). Cette méthode sera donc utilisée pour détecter d'éventuels changements de cristallinité au cours de la modification chimique, en complément des analyses DRX.

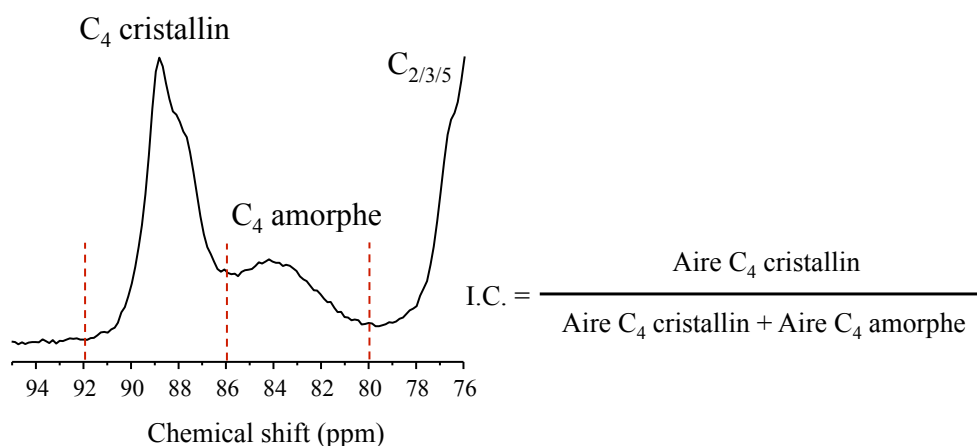


Figure II - 10: Spectre RMN ^{13}C CP-MAS de nanocristaux de cellulose. Les bornes d'intégration sont utilisées pour le calcul de I.C. à partir des aires du carbone C4.

C. MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU NOMBRE DE GROUPEMENTS HYDROXYLES DISPONIBLES À LA SURFACE DES NCC

A partir de certaines caractéristiques et en faisant quelques approximations, il est possible d'estimer théoriquement le nombre de fonction hydroxyles disponibles à la surface des NCC, et donc, potentiellement modifiables chimiquement. Ces calculs se basent principalement sur la géométrie et la structure cristalline des cristaux. Les NCC peuvent en effet être considérés comme des bâtonnets de section circulaire ou carrée dont les dimensions peuvent être déterminées par AFM ou par MET (largeur et longueur). Connaissant la structure cristalline des NCC et la distance entre plans du cristal (déterminés par DRX), il est alors possible de calculer le nombre de chaînes de cellulose à la surface des particules, et donc le pourcentage de fonctions hydroxyles en surface (OHs%) (**Figure II-11**).

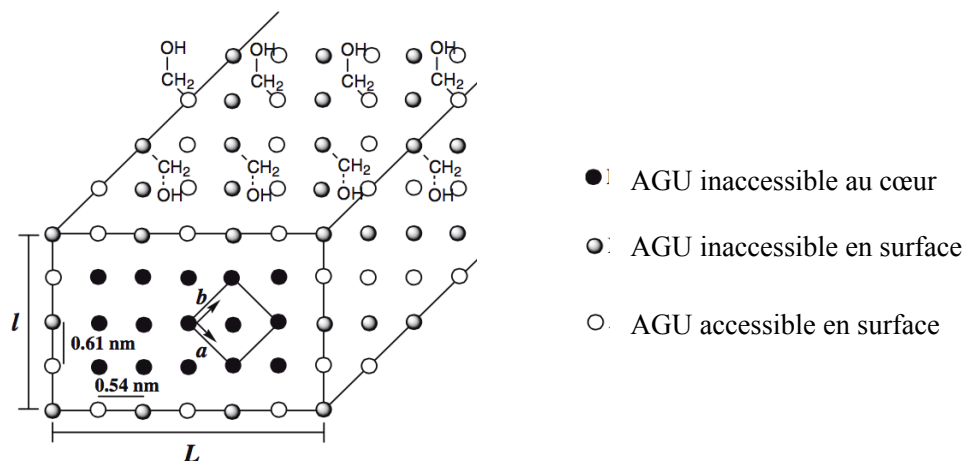


Figure II - 11: Illustration de la section d'un nanocristal de cellulose I, adapté de Habibi 2006.

Différentes méthodes sont proposées dans la littérature pour calculer le nombre de fonctions OH théorique, à la surface des NCC (Habibi 2006, Lin 2012, Lin 2014), potentiellement accessibles pour une modification chimique. Ces calculs permettent finalement d'estimer quel est le degré de substitution maximal théorique pouvant être atteint en surface après une modification chimique.

C.1.1. Méthode 1

Cette estimation du nombre de fonctions accessibles en surface est possible par calcul, basé sur la structure cristalline et la morphologie des NCC (Habibi 2006). Si l'on considère que les NCC sont composés de cristallites élémentaire de section carrée (de côté D, mesuré par AFM), le nombre de groupements OH en surface (N_{OHs}) peut être calculé à partir des paramètres de maille du réseau monoclinique de la cellulose I (0,61 et 0,54 nm) (Cf. Chapitre I).

Le rapport du nombre de chaînes de surface sur le nombre total de chaîne cellulose (R_c) peut être calculé de la manière suivante :

$$R_c = [2 \times (D/0,54) + 2 \times (D/0,61)] / [(D \times D)/(0,61 \times 0,54)] \quad \text{Eq. II-5}$$

Or, pour chaque chaîne de cellulose en surface, seulement la moitié des OH sont accessibles, l'autre moitié étant orientée vers l'intérieur du cristal. Le pourcentage de groupements OH en surface $OHs\%$ correspond donc à :

$$\text{OHs}\% = 100 \times \text{Rc}/2 \text{ (en \%)} \quad \text{Eq. II-6}$$

Le nombre total de fonctions OH par gramme de cellulose N_{OH} peut être calculé en partant du motif anhydroglucose ($M = 162 \text{ g.mol}^{-1}$) qui comporte 3 fonctions OH:

$$N_{\text{OH}} = 3/162 = 18,5 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ de NCC} \quad \text{Eq. II-7}$$

Le nombre OHs% peut donc être converti en mole par gramme de cellulose :

$$\text{OHs(mol)} = \text{OHs}\% \times 18,5 \text{ mmol} \quad \text{Eq. II-8}$$

C.1.2. Méthode 2

Une seconde méthode de calcul a été proposée, en utilisant les mêmes paramètres géométriques mesurés par AFM, mais en utilisant cette fois-ci un rapport de surface entre celle d'une unité dextran et celle du nanocristal sous forme de bâtonnet (**Figure II-12**) (Lin 2012).

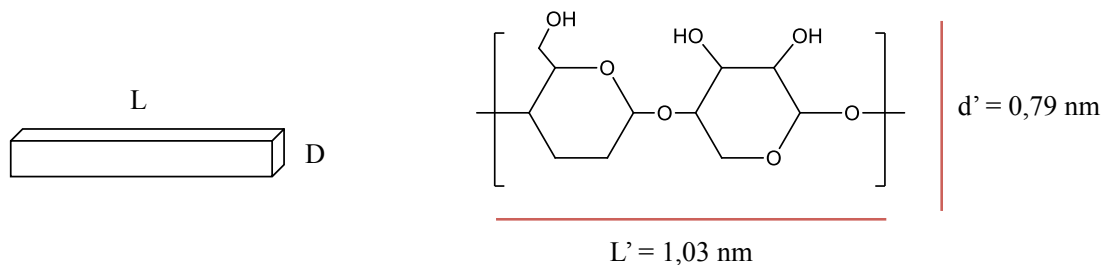


Figure II - 12: Représentation d'un nanocristal rectangulaire et des dimensions théoriques d'une unité dextran, adapté de Lin 2012.

Le nombre de fonctions OH accessibles en surface « N_{OH} » peut être estimé par la relation :

$$N_{\text{OH}} = 3 \left(\frac{1}{\rho_{\text{CN}} V_{\text{CN}}} \right) \left(\frac{S_{\text{CN}}}{S'} \right) \frac{1}{N_{\text{A}}} \quad \text{Eq. II-9}$$

avec ρ_{CN} la masse volumique du cristal ($1,5 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$), S_{CN} et V_{CN} la surface et le volume du nanocristal, S' la surface d'une unité dextran et N_{A} le nombre d'Avogadro.

C.1.3. Méthode 3

Cette méthode a ensuite été légèrement modifiée, en considérant cette fois que le nombre de fonction N_{OH} est lié à la fois au rapport de surface utilisé précédemment et au nombre de AGU en surface (Lin 2014). Le nombre N_{OH} est alors exprimé de cette manière :

$$N_{OH} = A_{CN} \times N_0 \quad \text{avec} \quad N_0 = \frac{X_{OH}}{N_A(2A_{110} + 2A_{1\bar{1}0})} \quad \text{Eq. II-10}$$

$$A_{110} = D_1 \times 1,03 \text{ nm}^2 \quad \text{et} \quad A_{1\bar{1}0} = D_2 \times 1,03 \text{ nm}^2$$

X_{OH} représente le nombre d'hydroxyles en périphérie du nanocrystal, en considérant uniquement les AGU à la surface du cristal (3 fonctions OH par AGU), A_{110} et $A_{1\bar{1}0}$ sont les aires des plans (110) et ($1\bar{1}0$) respectivement, à la surface du cristal. Dans le cas d'un nanocrystal de section carrée, $D_1 = D_2$ et A_{CN} peut être exprimé par :

$$A_{CN} = \frac{m_{CN}}{\rho_{CN}} \frac{4}{D_1} \quad \text{Eq. II-11}$$

avec m_{CN} la masse de NCC considérée (1 g).

CHAPITRE III – MODIFICATION CHIMIQUE DES NCC PAR TRANSESTÉRIFICATION AVEC LES ESTERS DE VINYLE

CHAPITRE III – MODIFICATION CHIMIQUE DES NCC PAR TRANSESTÉRIFICATION AVEC LES ESTERS DE VINYLE	73
A. PROPRIÉTÉS DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC)	75
A.1. Structure et morphologie des NCC	75
A.1.1. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	75
A.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	76
A.1.3. Caractérisation par RMN solide du carbone (¹³ C CP-MAS)	77
A.1.4. Caractérisation des NCC par mesure du potentiel Zêta	77
A.2. Estimation du nombre d'hydroxyles (N_{OHs}) à la surface des NCC	77
A.2.1. Estimation théorique du nombre d'hydroxyles OHs	78
A.2.2. Estimation du nombre d'hydroxyles N _{OHs} par RMN du phosphore ³¹ P	78
A.2.2.1. Principe de la méthode	78
A.2.2.2. Validation de la méthode à partir d'acétate de cellulose commercial	80
A.2.2.3. Application aux NCC	80
B. ÉTUDE DE LA TRANSESTÉRIFICATION AVEC L'ACÉTATE DE VINYLE	81
B.1. Étude de la dispersibilité des NCC dans le milieu réactionnel	81
B.2. Acétylation des NCC par l'acétate de vinyle (AV)	84
B.2.1. Présentation de la réaction	84
B.2.2. Quantification du taux d'acétylation par spectroscopie IR-TF	85
B.2.3. Confirmation du greffage par RMN solide (RMN ¹³ C CP-MAS)	86
B.3. Impact des conditions de réaction sur la modification	87
B.3.1. Suivi cinétique par spectroscopie IR-TF	87
B.3.2. Suivi cinétique par RMN solide du carbone ¹³ C CP-MAS	90
B.3.3. Caractérisation morphologique et structurale de NCC acétylés	92
B.3.3.1. Impact de l'acétylation sur la morphologie des NCC	92
B.3.3.2. Impact de l'acétylation sur la structure cristalline des NCC	96
B.3.4. Impact de l'acétylation sur la charge de surface et la dispersibilité des NCC	98
B.3.4.1. Charge de surface	98
B.3.4.2. Dispersibilité dans des solvants organiques	99
B.4. Caractérisations complémentaires	101
B.4.1. Dosage indirect du taux d'acétyl par la méthode de phosphitylation couplée à la RMN du phosphore ³¹ P	101
B.4.2. Dosage direct du taux d'acétyl par méthanolyse et quantification par RMN ¹ H	102
C. EXTENSION DE LA TRANSESTÉRIFICATION À D'AUTRES ESTERS DE VINYLES	104
C.1. Conditions de réaction	104
C.2. Caractérisation des NCC estérifiés par IR-TF et RMN ¹³C CP-MAS	105
C.3. Stabilité thermique des NCC estérifiés	109
D. CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE III	113

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les NCC peuvent améliorer les propriétés barrières des films polymère, à partir du moment où ils sont dispersés de manière homogène dans la matrice. Il apparaît donc important de contrôler leurs propriétés de surface par fonctionnalisation chimique, de manière à moduler la balance hydrophile/hydrophobe et à promouvoir les interactions covalentes avec cette dernière. La fonctionnalisation chimique peut également être utilisée pour introduire de nouvelles fonctions à la surface des NCC, qui peuvent apporter de nouvelles propriétés au matériau composite. Parmi les méthodes envisageables, la transestérification par les esters de vinyle présente plusieurs avantages : elle peut être réalisée dans des conditions douces et non acides, peut conduire à des taux de greffage élevé et peut permettre le greffage d'un large éventail de fonctionnalités. La caractérisation des fonctions esters greffées peut également être simple à opérer, grâce à la spectroscopie infra-rouge et RMN.

Dans ce chapitre, la fonctionnalisation des NCC par transestérification des esters de vinyle a été envisagée.

Dans une première partie, une étude préliminaire en utilisant l'acétate de vinyle comme réactif modèle a été réalisée. Différents paramètres liés à la modification chimique des NCC sont discutés dans cette partie tels que le choix du solvant, la température de réaction et la concentration de réactif. La dispersibilité des NCC dans différents les solvants de réaction a également été étudiée, par diffusion dynamique de la lumière (DLS). L'acétylation des NCC a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et par résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN ^{13}C CP-MAS). La structure supramoléculaire des NCC, avant et après modification, a été évaluée par microscopie à force atomique (AFM) et par diffraction des rayons-X (DRX). L'impact du temps de réaction et du solvant sur l'efficacité de la réaction et sur la structure des NCC a particulièrement été étudié.

Dans une deuxième partie, nous avons appliqué la méthode de fonctionnalisation à d'autres esters de vinyle, afin de vérifier sa versatilité, et avons étudié la stabilité thermique des nanoparticules modifiées en fonction de la nature du greffon.

A. PROPRIÉTÉS DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC)

Les nanocristaux de cellulose (NCC) utilisés tout au long de cette étude ont été fournis par l'université du Maine (USA) et produits par l'USDA-Forest Product Laboratory. Les NCC sont obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique de la cellulose amorphe issue du bois (résineux), suivi d'une neutralisation à la soude. Le matériau contient 1,05 %mass de soufre, attribué aux groupes sulfates de surface produits par le traitement (le contre-ion est Na^+ suite au traitement à la soude).

A.1. Structure et morphologie des NCC

A.1.1. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Les dimensions moyennes des nanocristaux non modifiés sont mesurées par microscopie AFM. Pour cela, les NCC sont tout d'abord dispersés dans l'eau puis déposés sur une surface de mica. L'échantillon est donc analysé sur surface sèche en mode oscillant (tapping). Comme nous l'avons vu au Chapitre II, cette méthode permet d'analyser les NCC avec une grande résolution verticale. En revanche, l'erreur de mesure générée par le diamètre de la pointe (5 nm) ne permet pas la mesure fiable des dimensions latérales d'objets de quelques nanomètres (Kvien 2005, Cao 2007). Dans notre cas, la hauteur des NCC mesurée entre le sommet des NCC et la surface du mica est donc assimilée à leur diamètre noté « D » (Cf. Chapitre II, **Figure II-8**). Cette première approximation semble raisonnable dans le cas de nanocristaux de cellulose, qui sont généralement considérés de section carrée ou cylindrique (Kvien 2005).

La distribution en diamètre (D) et en longueur (L) des NCC non modifiés est présentée **Figure III-1 et III-2**. On observe deux populations pour D : l'une comprise entre 3,5 et 5,5 nm (80 %) et l'autre entre 6 et 7,5 nm (20 %). La première population est a priori constituée de cristallites élémentaires alors que la seconde peut correspondre à deux cristaux élémentaires associés latéralement. Ces associations peuvent résulter d'une hydrolyse incomplète lors de la préparation des NCC et/ou d'une agrégation entre particules lors du séchage. La distribution de L est beaucoup plus polydisperse : des NCC isolés de plus de 200 nm de longueur ont pu être mesurés mais 50 % de la population est comprise entre 90 et 110 nm.

En moyenne, les dimensions des NCC utilisés dans cette étude correspondent à une longueur de **$110,3 \pm 47,7$ nm** et un diamètre de **$4,8 \pm 1,1$ nm**.

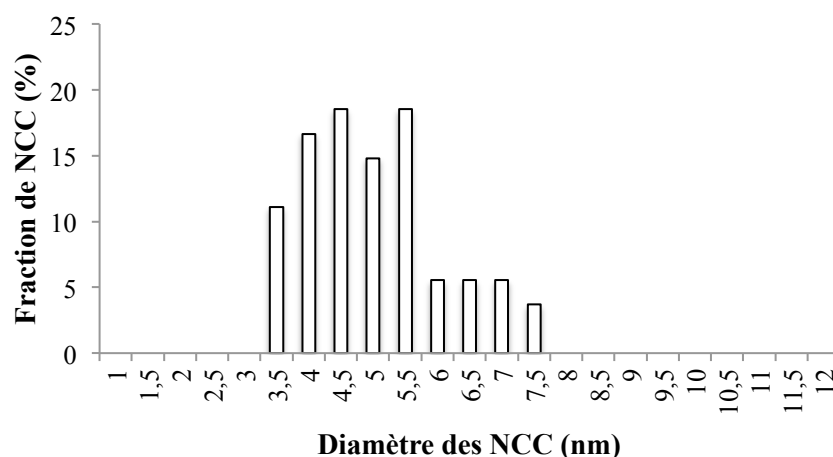


Figure III - 1: Distribution en diamètre des NCC mesurée par AFM.

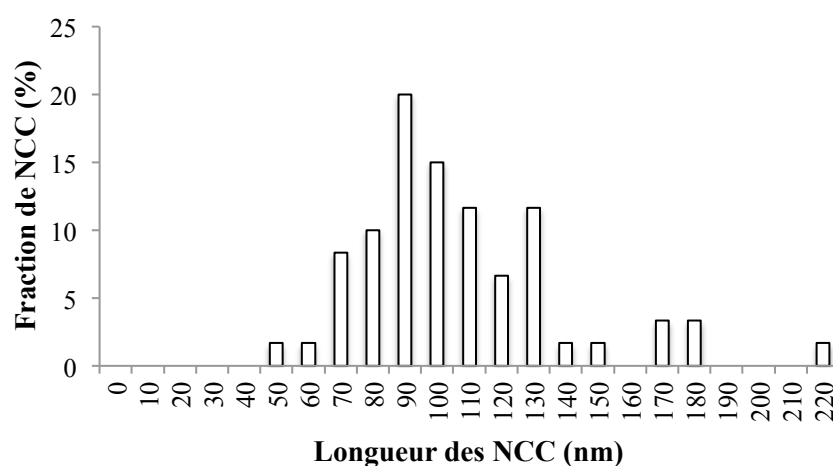


Figure III - 2: Distribution en longueur des NCC mesurée par AFM.

A.1.2.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des NCC a été analysée par DRX (Cf. Chapitre II). La méthode de calcul empirique de Segal nous permet d'estimer le taux de cristallinité des NCC par mesure de son indice de cristallinité (I.C.) et de vérifier si la cristallinité est affectée par l'acétylation (Cf. Chapitre II).

L'indice de cristallinité initial des NCC avant modification a été estimé à **82 %** par cette méthode.

A.1.3. Caractérisation par RMN solide du carbone (^{13}C CP-MAS)

Le taux de cristallinité des NCC peut également être évalué par RMN du carbone ^{13}C en phase solide. Les spectres RMN du carbone sont suffisamment résolus pour différencier les carbones impliqués dans une phase amorphe ou cristalline. Il est donc possible d'estimer l'indice de cristallinité I.C. des NCC à partir d'un rapport d'aires, correspondant aux signaux du carbone C4 (Cf. Chapitre II, **Figure II-10**). L'indice de cristallinité calculé par RMN est de **70 %** pour les NCC non modifiés.

A.1.4. Caractérisation des NCC par mesure du potentiel Zêta

Sachant que les NCC possèdent des groupement sulfates en surface, leur charge de surface est potentiellement négative. Ce nombre de groupements étant relativement important sur nos NCC de départ ($0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$), une bonne stabilité des dispersions aqueuses de NCC peut être attendue. La mesure par Zétamétrie permet d'estimer cette charge de surface, avant et après modification chimique. Initialement, les NCC non modifiés révèlent une charge de **$-48,8 \pm 3,3 \text{ mV}$** . Son évolution en fonction des conditions d'acétylation sera étudiée ultérieurement.

Finalement, l'ensemble des propriétés initiales des NCC est rapporté **Tableau III-1**.

Tableau III - 1: Récapitulatif des caractéristiques des NCC non modifiés.

Diamètre (nm)	Longueur (nm)	I.C. (%) DRX	I.C. (%) RMN	Zp (mV)
$4,8 \pm 1,1$	$110,3 \pm 47,7$	82	70	$-48,8 \pm 3,3$

A.2. Estimation du nombre d'hydroxyles (N_{OHs}) à la surface des NCC

Lorsque l'on souhaite modifier chimiquement des nanoparticules, seule la surface du matériau est accessible. Dans le cas des NCC, le facteur de forme est généralement élevé et génère une surface spécifique importante, propice au greffage de fonctions. Pour ce matériau cristallin, l'enjeu est d'autant plus important lorsqu'il s'agit de traiter la surface et non le cœur du matériau, au risque de perdre ses propriétés. Il est donc intéressant de connaître quel est le taux de greffage maximal

possible en surface, en se basant sur le nombre d'hydroxyles accessibles. Idéalement, cela permettra de contrôler le degré de substitution après modification et de vérifier s'il ne dépasse pas le maximum théorique, ce qui impliquerait une destruction du cristal.

A.2.1. Estimation théorique du nombre d'hydroxyles OHs

Trois méthodes de calculs ont été utilisées pour estimer le nombre de groupement OH de surface « N_{OHs} » (Cf. Chapitre II). Les résultats des calculs sont reportés **Tableau III-2**. Connaissant le nombre de fonctions sulfates à la surface des NCC ($0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$), celui-ci peut être soustrait au nombre de OH déterminé théoriquement, pour se rapprocher le plus possible de la réalité. Ces calculs théoriques prévoient finalement un nombre de fonction OH accessibles en surface compris entre 3 et 4 mmol.g^{-1} environ, soit un OHs moyen de 20 % par rapport au nombre total de OH.

Tableau III - 2: Estimations théoriques du nombre de groupes hydroxyles en surface des NCC.

	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
N_{OHs} (mmol/g)	4,15	3,11	3,9
OHs (%)	22	17	21

A.2.2. Estimation du nombre d'hydroxyles N_{OHs} par RMN du phosphore ^{31}P

A.2.2.1. Principe de la méthode

Le nombre de fonctions hydroxyle accessibles en surface des NCC (N_{OHs}) a été parallèlement évalué par une méthode originale basée sur la phosphitylation de la cellulose, initialement utilisée pour identifier différentes fonctions alcools présentes dans la lignine ou autres substrats cellulotiques (Mansson 1983, Granata 1995, Filpponen 2008, Filpponen 2009). Cette méthode repose sur la forte réactivité de l'agent de phosphitylation – le 2-chloro-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) – vis-à-vis des fonctions OH de la cellulose et sur l'analyse quantitative du milieu réactionnel par RMN du phosphore ^{31}P . La réaction est réalisée à partir d'une

dispersion diluée de NCC dans un mélange chloroforme/pyridine, homogénéisée par ultrasons (sous argon) avant l'ajout du réactif TMDP. La quantité de TMDP consommée est quantifiée de manière indirecte, grâce à l'introduction d'une référence interne dans le milieu : le *N*-Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid imide (N-endo) (Monogioudi 2011). La phosphitylation étant considérée comme totale, le nombre de OH à la surface N_{OHs} – donc la quantité de TMDP consommée – est déduite par différence entre la quantité de phosphore initiale et finale mesurée dans le milieu. En effet, cette méthode prend en compte tous les signaux des espèces phosphitylées solubilisées dans le milieu, c'est-à-dire le TMDP en excès, la référence interne N-endo phosphitylée et les traces d'eau phosphitylée. Connaissant la quantité exacte de N-endo introduite au départ, l'intégration du pic de la référence permet de quantifier les autres espèces par RMN ^{31}P . Le spectre RMN ^{31}P caractéristique est donné **Figure III-3**, avec le signal du TMDP, du N-endo phosphitylé et de l'eau phosphitylée à 175, 152 et 132 ppm respectivement. Les NCC phosphitylées, qui sont des particules, ne sont pas observées par RMN en phase liquide.

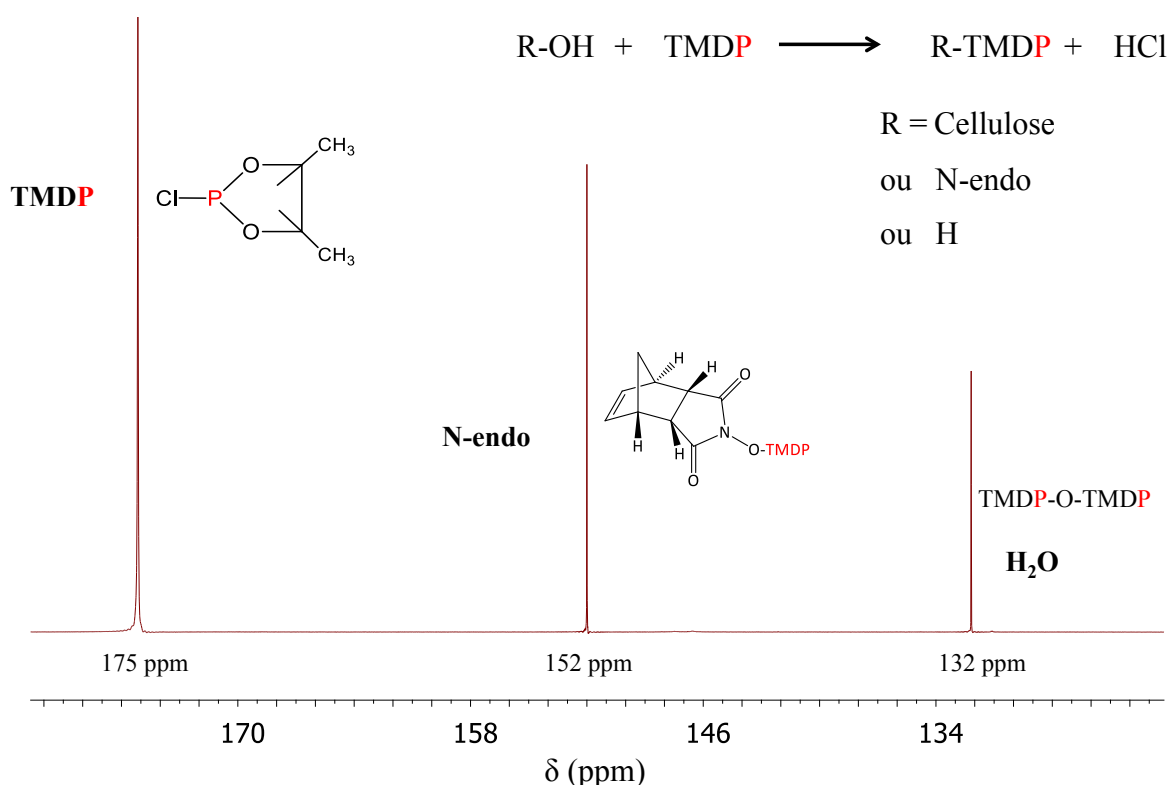


Figure III - 3: Schéma réactionnel de la méthode de phosphitylation par le TMDP avec le spectre type obtenu par RMN ^{31}P .

A.2.2.2. Validation de la méthode à partir d'acétate de cellulose commercial

Pour valider les conditions expérimentales et la précision de la méthode, elle a tout d'abord été testée sur de l'acétate de cellulose commercial, dont le taux d'acétylation est connu (39,8 %mass d'après le fabricant). A partir de ce taux, on peut retrouver le degré de substitution de cette cellulose en utilisant l'expression suivante :

$$43 \cdot DS / [43 \cdot DS + 162 - DS] = 38,9 \text{ donc } DS = \mathbf{2,45} \quad \text{Eq. III-1}$$

43 étant la masse molaire du groupe acétyl et 162 celle de l'unité anhydroglucose. Le nombre de fonctions OH contenues dans cet acétate de cellulose est donc :

$$N_{OH} = (3-DS) / [43DS + 162 - DS] = \mathbf{2,07 \text{ mmol.g}^{-1}} \quad \text{Eq. III-2}$$

Le même échantillon analysé par la méthode de phosphitylation a conduit au résultat suivant :

$N_{OH} = \mathbf{2,17 \pm 0,11 \text{ mmol.g}^{-1}}$, soit 5 % de différence avec la valeur théorique calculée.

Cette valeur moyenne est obtenue sur deux mesures, avec un écart type de $0,11 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit 5 %. Dans ces conditions, la méthode semble suffisamment fiable pour effectuer un dosage quantitatif des fonctions OH de la cellulose.

A.2.2.3. Application aux NCC

De la même manière, la méthode a été appliquée aux nanocristaux de cellulose pour déterminer le nombre de OH accessibles en surface « N_{OHs} ». Après analyse, nous avons obtenu $N_{OHs} = \mathbf{3,10 \pm 0,11 \text{ mmol/g}}$. Ce résultat est finalement proche de l'estimation théorique effectuée précédemment par le calcul (entre 3 et 4 mmol.g^{-1} , d'après le **Tableau III-2**) et en accord avec celles de la littérature qui se situent entre $1,5$ et 7 mmol.g^{-1} en fonction de la méthode et du substrat utilisé (Lin 2014, Filpponen 2008, Phuong 2007, Jasmani 2013). Cette valeur correspond à 16,7 % des $18,5 \text{ mmol}$ de groupement OH disponibles dans 1 g de cellulose.

B. ÉTUDE DE LA TRANSESTÉRIFICATION AVEC L'ACÉTATE DE VINYLE

B.1. Étude de la dispersibilité des NCC dans le milieu réactionnel

Le choix du solvant joue un rôle crucial pour la modification de la cellulose, pouvant générer des différences de réactivité déjà observées lors de la synthèse de l'acétate de cellulose à partir de cellulose microcristalline et d'acétate de vinyle (Cao 2013). Par exemple, il a été souligné que contrairement au DMF, l'utilisation du DMSO pour cette réaction conduisait à une dissolution complète des microcristaux sous forme d'esters de cellulose en moins de 5 min (Cao2013).

Pour modifier chimiquement la surface des NCC, ces derniers doivent être dispersé de la meilleure manière possible dans le solvant de réaction, et l'accessibilité des fonctions alcools de surface doit être suffisante pour garantir une modification efficace et homogène. Il est également important de travailler en milieu concentré, de manière à favoriser le contact entre les NCC et les réactifs, et de limiter l'utilisation de grandes quantités de solvant. Par conséquent, le DMF et le DMSO ont été choisis pour notre étude, car ils permettent une bonne dispersion des NCC (du moins à faible concentration : Samir 2004, Viet 2007, Van den Berg 2007), et sont compatibles avec la réaction de transestérification (Heinze 2000, Dicke 2004, Jebrane 2007, Cao 2013).

La dispersibilité des NCC a été étudiée dans ces deux solvants à différentes concentrations, par mesures de diffusion de la lumière (DLS), et comparée à celle obtenue dans l'eau. La DLS permet de nous informer de manière qualitative sur l'état de dispersion des NCC, par la mesure du diamètre hydrodynamique « Dh » des particules en suspension (Cf. Chapitre II). En première approximation, nous assimilerons le Dh à la longueur des NCC. Les résultats obtenus pour des concentrations entre 1,25 et 100 mg/mL de NCC sont représentés **Figure III-4-a**. L'indice de polydispersité (PDI) associé à chaque concentration mesurée est indiqué **Figure III-4-b**.

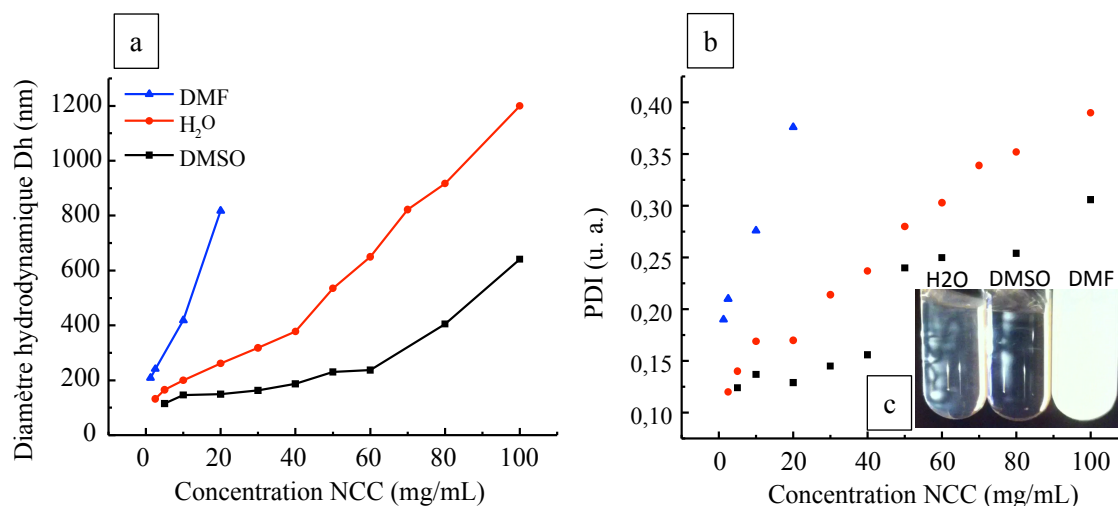


Figure III - 4: Évolution du diamètre hydrodynamique des NCC en fonction de la concentration (a) et de l'indice de polydispersité (b). Dispersions des NCC à 20 mg/mL observées entre polariseurs croisés

Connaissant les dimensions moyennes des NCC mesurées par AFM ($L = 110,3 \pm 47,7$ nm et $D = 4,8 \pm 1,1$ nm), il est possible d'identifier si les NCC sont plutôt isolés ou fortement agrégés. D'une manière générale, on observe l'augmentation du Dh et du PDI des particules dispersées avec la concentration, quelque soit le solvant. Le phénomène est d'autant plus prononcé dans le cas du DMF, où l'on mesure des tailles de l'ordre du micron dès 20 mg/mL. Même à faible concentration (1,25 mg/mL), le Dh est déjà proche de 200 nm, ce qui indique une certaine agrégation des particules. Les valeurs de Dh mesurées dans l'eau et le DMSO à faibles concentrations sont plus cohérentes avec la longueur des NCC mesurée par AFM ($D_h \approx 115$ nm). Avec l'augmentation de la concentration, l'agrégation s'amplifie mais reste moins importante dans le DMSO que dans l'eau ($DMSO < H_2O \ll DMF$). Le DMSO est le seul solvant capable de limiter l'agrégation jusqu'à une concentration de 40 mg/mL avec un $D_h \approx 160$ nm et un $PDI < 0,2$. Dans le cas de l'eau, l'augmentation du Dh est plus rapide avec la concentration. Au-delà de 40 mg/mL, l'agrégation augmente plus rapidement dans le DMSO, avec un saut notable observé pour le PDI. Les dispersions à 20 mg/mL ont également été observées à travers deux polariseurs croisés (**Figure III-4-c**), ce qui permet de mettre en évidence l'auto-assemblage des NCC sous forme de phase nématiques (comportement de type cristal liquide) lorsque le milieu est légèrement agité (De Souza Lima 2004). Le même phénomène peut être observé de manière statique lorsque la concentration est suffisamment élevée (Beck-

Candanedo 2005). Cette observation, qui est possible grâce à la biréfringence des NCC, est souvent utilisée comme critère de qualité de dispersion (Berg 2007, Lin 2014). Dans le cas de l'eau et du DMSO, on observe bien ces domaines de biréfringence, le phénomène devenant de plus en plus persistant avec l'augmentation de la concentration. Dans le cas du DMF en revanche, ce phénomène n'est observé qu'à faible concentration et induit avec une agitation plus forte. L'alignement des NCC n'est pas possible à cause des agrégats rapidement formés. Ces agrégats sont si importants qu'un phénomène de diffraction multiple de la lumière est observé. En comparaison avec le DMSO à 20 mg/mL, la taille apparente des particules dispersées dans l'eau est plus grande mais la biréfringence est toujours observée, ce qui nous amène à penser que l'auto-assemblage des NCC se produit différemment dans l'eau et le DMSO. Ce comportement peut être lié à la couche de solvant qui sépare les NCC. Dans l'eau, lorsque la taille des zones organisées augmente avec la concentration en NCC, les domaines auto-assemblés sont proches et peuvent interagir entre eux par un réseau de liaisons hydrogène (**Figure III-5**). Cela peut conduire à la formation de domaines étendus impliquant un plus grand nombre de particules et pouvant être à l'origine des Dh supérieurs mesurés.

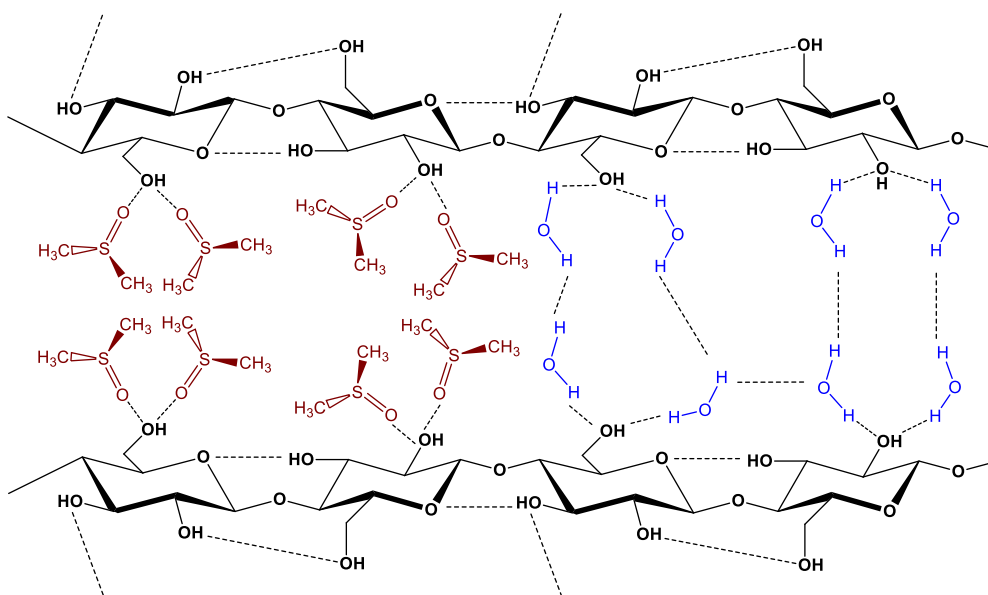


Figure III - 5: Représentation de la couche de solvant DMSO (gauche) ou H₂O (droite) entre deux NCC proches.

B.2. Acétylation des NCC par l'acétate de vinyle (AV)

B.2.1. Présentation de la réaction

L'acétylation des NCC à partir de l'acétate de vinyle (AV) a été réalisée sous activation micro-onde, en présence de K_2CO_3 comme catalyseur (**Figure III-6**).

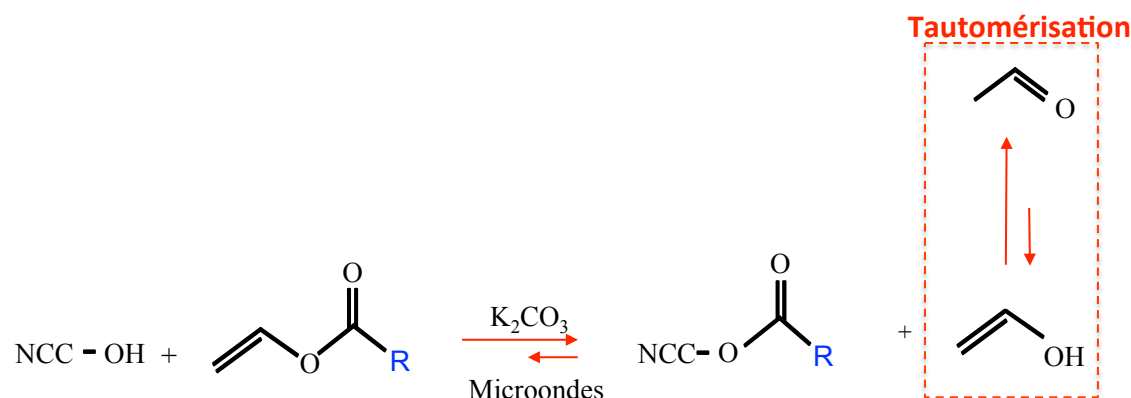


Figure III - 6: Schéma réactionnel de la transestérification sous activation micro ondes.

Différentes conditions de réaction ont été étudiées (solvant, température, concentration en AV), de manière à identifier les paramètres importants permettant une fonctionnalisation efficace et contrôlée des nanoparticules de cellulose (**Tableau III-3**).

Tableau III - 3: Récapitulatif des conditions d'acétylation des NCC à partir de l'acétate de vinyle.

Réactif	Nom	N_{AV}/N_{OHs}^a	Temp. (°C)	Solvant ^b	Catalyseur	Temps (min)
Acétate de vinyle	NCC-A _{DMF-1}	1,5	80	DMF	K_2CO_3	15 à 240
	NCC-A _{DMF-2}	1,5	100			
Acétate de vinyle	NCC-A _{DMSO-1}	1,5	80	DMSO	K_2CO_3	15 à 240
	NCC-A _{DMSO-2}	1,5	100			
	NCC-A _{DMSO-3}	3	80			

^a Ratio molaire en AV relatif aux OH de surface des NCC déterminés par RMN ^{31}P . ^b Toutes les expériences ont été effectuées avec une concentration de 20 mg/ml en NCC.

B.2.2. Quantification du taux d'acétylation par spectroscopie IR-TF

Après réaction, les NCC acétylés (NCC-A) ont d'abord été analysés par spectroscopie IR-TF. Tous les spectres sont normalisés sur la bande d'absorption de la liaison C-O de la cellulose non modifiée $\nu_{(C-O)_{Cell}}$ à 1060 cm^{-1} , qui n'est pas affectée par le traitement chimique (Cf. Chapitre II). Les vibrations caractéristiques de la fonction acétyle greffée sont identifiées sur le spectre donné **Figure III-7** après comparaison avec les spectres des NCC non modifiés, à savoir : la bande d'élongation du carbonyle de l'acétate $\nu_{(C=O)_{Ac}}$ à 1750 cm^{-1} et la bande d'élongation du C-O de l'ester $\nu_{(C-O)_{Ac}}$ à 1250 cm^{-1} . Les spectres des NCC-A diffèrent uniquement par l'apparition de ces deux bandes. Les taux d'acétylation ont été suivis à partir des spectres IR-TF, en calculant le rapport d'intensité I_{1750}/I_{1060} des bandes à 1750 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$ ester) et à 1060 cm^{-1} ($\nu_{(C-O)}$ cellulose utilisée comme référence) (**Figure III-7**). Ce rapport a ensuite été converti en taux d'acétyle par rapport au nombre total de fonctions OH ($Ac_{OH}\%$), grâce à une droite de calibration issue de la littérature (Tingaut 2010), établie par saponification et titration des fonctions acétates greffées. Il a en effet été montré dans ces travaux qu'il existe une relation linéaire entre le rapport de bandes I_{1750}/I_{1060} et la fraction massique en acétyle ($Ac_{wt}\%$) estimée par titration :

$$I_{1750}/I_{1060} = 0,0282 \times Ac_{wt}\% \quad \text{Eq. III-3}$$

Sachant que la masse molaire d'une unité anhydroglucose (AGU) est de 162 g.mol^{-1} et qu'une unité AGU contient 3 groupements OH, le nombre total de OH pour 100 g de NCC acétylés peut être estimé par :

$$3 \times (100 - Ac_{wt}\%) / 162 \quad \text{Eq. III-4}$$

Sachant aussi qu'un groupement acétyle a pour masse molaire 43 g.mol^{-1} , la fraction en acétyle relatif au nombre total de OH ($Ac_{OH}\%$) peut être exprimée par :

$$Ac_{OH}\% = [Ac_{wt}\% \times 162 \times 100] / [3 \times 43 \times (100 - Ac_{wt}\%)] \quad \text{Eq. III-5}$$

Le taux d'acétylation des NCC modifiés par AV a donc été évalué en mesurant $Ac_{OH}\%$ à partir des spectres infra-rouge, puis en calculant $Ac_{OH}\%$ à partir de l'expression ci-dessus.

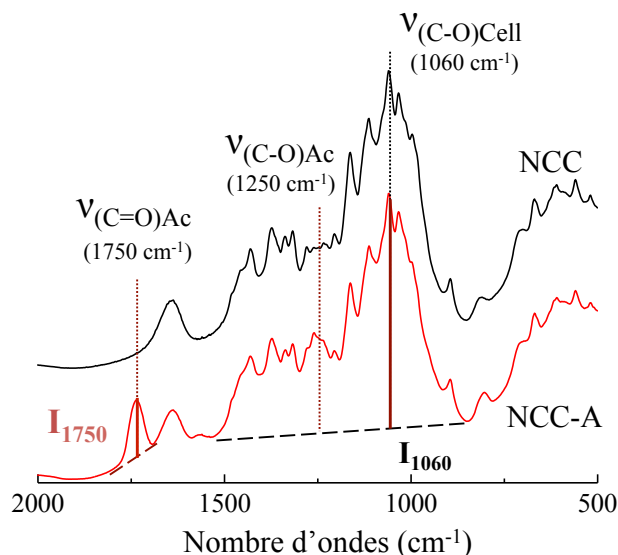


Figure III - 7: Détermination du taux d'acétylation à partir du rapport I_{1750}/I_{1060} des spectres IR-TF, après 45 min de réaction.

B.2.3. Confirmation du greffage par RMN solide (RMN ^{13}C CP-MAS)

L'efficacité du greffage a également été confirmée par RMN CP-MAS du carbone ^{13}C . Tous les spectres RMN ^{13}C sont normalisés sur le pic du carbone C1 de la cellulose à 105 ppm (Cf. Chapitre II). Les pics caractéristiques de la fonction acétate greffée apparaissent à 175 ppm (C=O en α) et à 22 ppm (CH₃ en β), comme le montre la **Figure III-8** après 45 min de réaction.

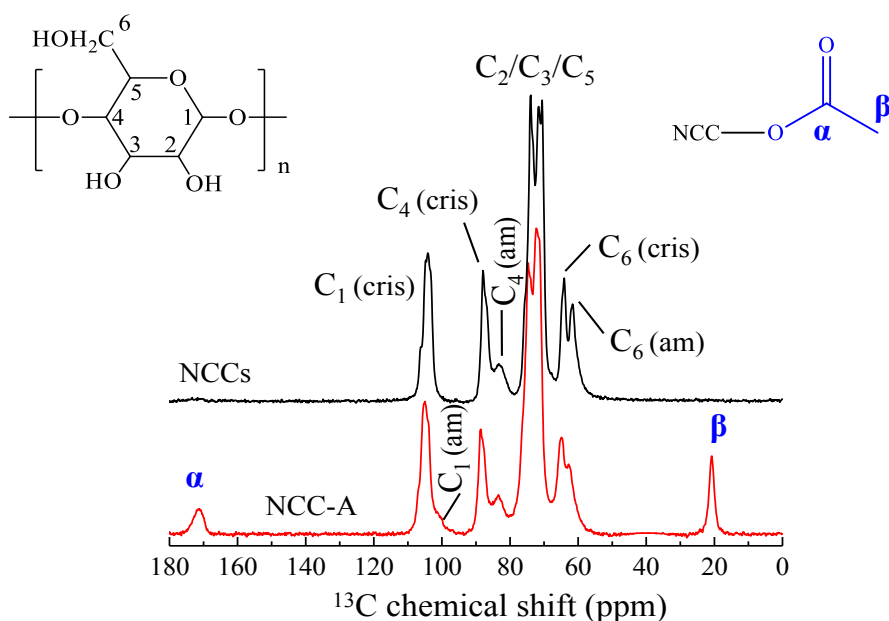


Figure III - 8: Spectre RMN ^{13}C CP-MAS des NCC et NCC acétylés après 45 min de réaction.

Après acétylation, l'allure des spectres RMN de la cellulose ne semble pas être affectée, quelque soit les conditions de réaction. Les signaux des domaines cristallins à 88 ppm (C_4 cristallin) et 65 ppm (C_6 cristallin) conservent leur finesse, ce qui est cohérent avec une acétylation restreinte à la surface des NCC.

B.3. Impact des conditions de réaction sur la modification

B.3.1. Suivi cinétique par spectroscopie IR-TF

L'acétylation des NCC à partir de VA a été effectuée dans différentes conditions de solvant (DMF ou DMSO), de température (80 ou 100 °C) et de concentration en VA ($N_{\text{VA}}/N_{\text{OHs}} = 1,5$ ou 3) (**Tableau III-3**). Le suivi cinétique de la réaction a alors été réalisé en rapportant le taux d'acétyle $\text{Ac}/\text{OH}\%$ (déterminé par IR-TF) en fonction du temps de réaction (**Figure III-9**).

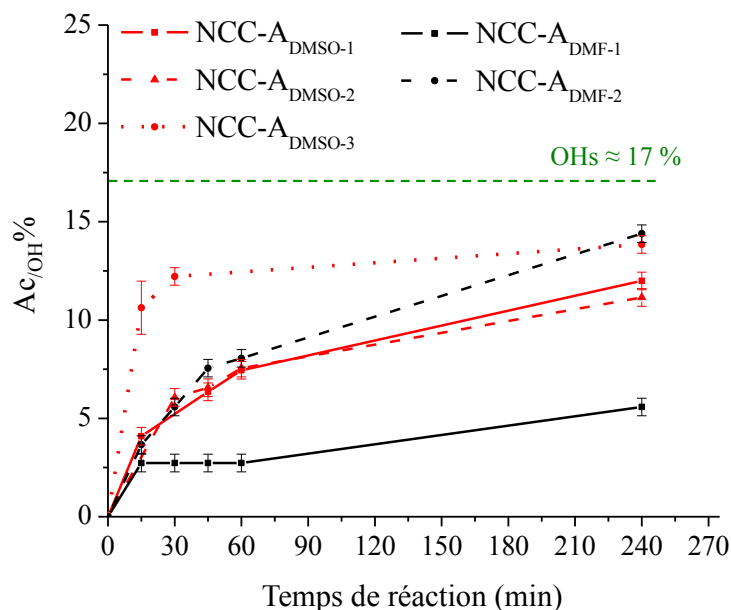


Figure III - 9: Évolution de la teneur en acétyle ($Ac_{OH}\%$) en fonction du temps de réaction pour les NCC acétylés par AV dans différentes conditions de réaction ; Solvants : DMF ou DMSO ; Température : 80 ou 100 °C ; $N_{VA}/N_{OHs} = 1,5$ ou 3.

Quelque soit les conditions, on observe deux régimes cinétiques : une augmentation rapide du taux de greffage au début de la réaction, suivi d'un ralentissement de la cinétique plus ou moins important en fonction des conditions. Le premier régime cinétique s'explique facilement par la réaction rapide des groupements hydroxyles les plus accessibles à la surface des particules dispersées (NCC isolés ou agrégats). Le deuxième régime, le plus lent, peut résulter de plusieurs phénomènes : i) une cinétique contrôlée par la diffusion du réactif et du catalyseur à l'intérieur des agrégats de NCC et/ou ii) une réactivité plus faible pour les OH encore disponibles après le premier régime ; en effet, la nucléophilie des OH liés aux carbone 2, 3 et 6 est connue comme décroissante dans l'ordre $O6 \geq O2 > O3$ lors de l'acétylation de la cellulose en milieu hétérogène (Goodlett 1971, Hebeish 1981, Lee 1999). Le changement de cinétique a lieu très tôt dans le cas de NCC-A_{DMF-1}, ce qui peut s'expliquer par la mauvaise dispersion des nanoparticules dans le DMF : ce solvant conduit à de plus gros agrégats, donc à moins de OH directement accessibles, comme l'a montré l'étude de dispersibilité (Cf. Partie II.A.). L'accessibilité des fonctions OH dans le DMF peut toutefois être améliorée en augmentant la température de réaction, puisque le taux d'acétylation augmente dans les conditions NCC-A_{DMF-2}, à temps de réaction équivalents. Dans le DMSO, aucune différence

signification n'a été notée entre la réaction à 80 et 100 °C (NCC-A_{DMSO-1} et NCC-A_{DMSO-2}, respectivement) ce qui peut s'expliquer par la meilleure dispersion des nanoparticules dans ce solvant (Cf. Partie B.1.). Les résultats obtenus sont alors similaires à ceux dans le DMF à 100 °C (pour $N_{VA}/N_{OHs} = 1,5$). En revanche, la cinétique est largement accélérée lorsque la concentration en AV est doublée dans le DMSO (cas de NCC-A_{DMSO-3}) : environ 60 % des OH de surface sont substitués en 15 min pour $N_{VA}/N_{OHs} = 3$ contre 25 % seulement pour $N_{VA}/N_{OHs} = 1,5$. Cette accélération peut facilement s'expliquer par l'augmentation de la vitesse de diffusion à l'intérieur des agrégats, ainsi que par l'augmentation de la probabilité de rencontre entre les réactifs. Toutefois, la cinétique est fortement diminuée après 1 h de réaction, et une quantité non négligeable de fonctions hydroxyles reste non substituée après 4 h de réaction. Ce résultat pourrait s'expliquer par la plus faible réactivité des OH liés au carbone 3 (O3), dont la nucléophilie est limitée par son implication dans les liaisons hydrogène intramoléculaires O3-H...O5 (Habibi 2010, Eyley 2014) (**Figure III-10**).

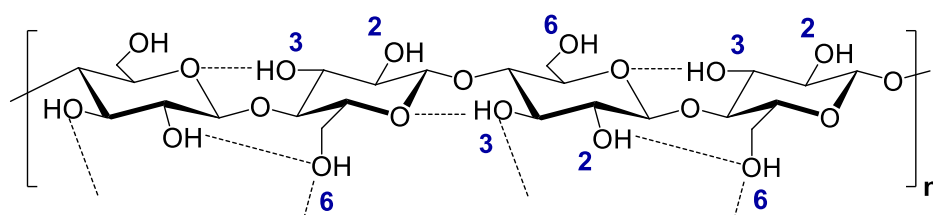


Figure III - 10: Représentation d'une chaîne cellulose et des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires sur les position O2, O3 et O6.

Il est à noter que la réactivité de AV par rapport aux alcools n'est pas modifiée par l'utilisation du DMF ou du DMSO, comme l'a confirmé une expérience réalisée à partir du méthanol (**Figure III-11**). En effet, la transestérification de AV conduite dans les mêmes conditions que NCC-A_{DMF-1} et NCC-A_{DMSO-1} n'a montré aucune différence de cinétique significative liée au solvant.

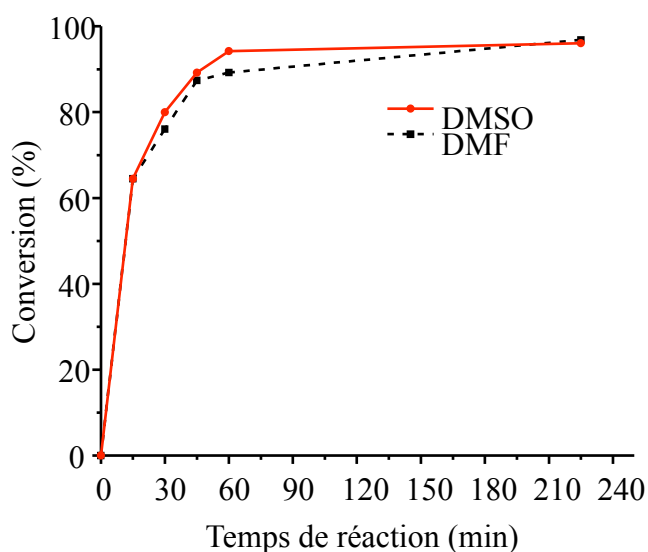


Figure III - 11: Taux de conversion de AV en acétate de méthyle au cours du temps, lors de la transestérification de AV par le méthanol dans le DMF et le DMSO.

B.3.2. Suivi cinétique par RMN solide du carbone ^{13}C CP-MAS

Nous avons envisagé dans un deuxième temps, d'utiliser la RMN CP-MAS du ^{13}C pour suivre l'évolution du greffage au cours du temps. Pour cela, nous avons mesuré le rapport $A_{\text{CH}_3} / A_{\text{C}_1\text{Cell}}$ des intégrations des pics à 22 ppm (CH_3 ester) et 105 ppm (C_1 de la cellulose comme référence) pour chaque échantillon, et l'avons reporté en fonction du temps de réaction (**Figure III-12**). On observe des tendances similaires à celles reportées pour le suivi cinétique par IR-TF, sauf dans le cas de $\text{NCC-A}_{\text{DMSO-3}}$, pour lequel le taux d'acétylation est sous estimé aux faibles temps de réaction. Outre le fait que l'abondance naturelle du carbone ^{13}C est très faible, une analyse quantitative est possible par RMN ^{13}C uniquement si les paramètres de l'appareil sont bien ajustés. En effet, chaque type de carbone analysé par RMN a une polarisabilité et un temps de relaxation « T_1 » qui lui est propre. Le temps de contact (ou temps de polarisation) doit être suffisamment long pour permettre au plus grand nombre de carbones de se polariser correctement. Lors des analyses RMN CP, le transfert de polarisation du proton au carbone est dépendant du couplage proton-carbone. Par exemple, un carbonyle nécessite un temps de polarisation plus long qu'un carbone lié à un ou plusieurs protons (Berlitz 2007). De plus, le délai « d_1 » entre chaque impulsion doit être suffisamment long pour que la relaxation des carbones soit

complète et ainsi éviter toute perte de signal, avec généralement $d1 > 3 \times T_1$. Dans notre cas, les analyses ont été effectuées avec un $d1$ de 5 s, qui est probablement trop court vu que étant donné que le méthyle des groupements acétates possède un temps de relaxation long en phase solide (et plus long qu'en phase liquide). Or, les expériences RMN ^1H réalisées en phase liquide avec l'acétate de méthyle (Cf. Partie B.4.2.) ont montrées que les intégrations des signaux deviennent quantitatives à partir de $d1 = 6$ s. Concernant le temps de contact, il a été observé que des temps trop longs pouvaient provoquer une perte de signal (Berlioz 2007), ce qui est peut-être notre cas ici (temps de contact = 6 ms). Les paramètres expérimentaux choisis pour nos analyses tendent donc, à priori, à sous estimer la quantité de groupes acétates greffés.

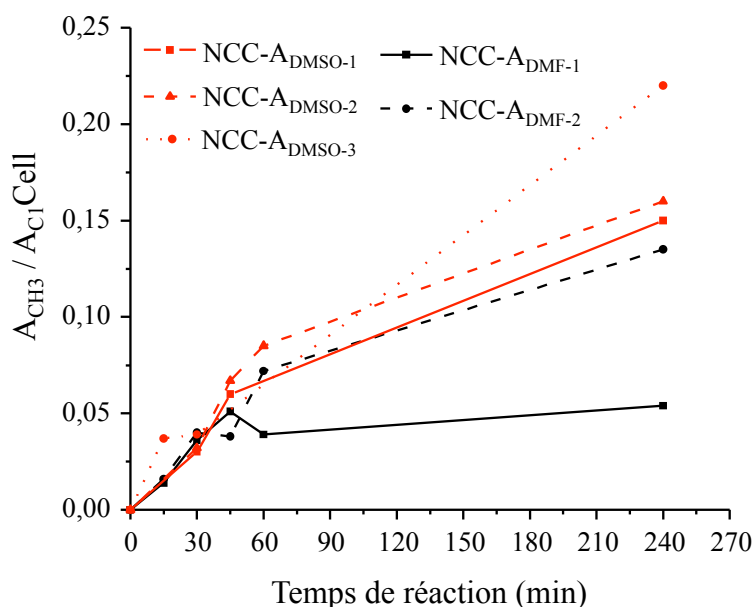


Figure III - 12: Suivi cinétique de l'acétylation par RMN ^{13}C CP-MAS. Suivi du rapport d'aires des signaux de l'ester greffé (A_{CH_3}) et du carbone C_1 de la cellulose ($A_{\text{C}_1\text{Cell}}$).

B.3.3. Caractérisation morphologique et structurale de NCC acétylés

B.3.3.1. Impact de l'acétylation sur la morphologie des NCC

Les micrographies AFM des NCC obtenus après acétylation dans les différentes conditions sont présentées **Figure III-13** et les dimensions moyennes sont reportées dans le **Tableau III-4**.

Quelles que soient les conditions de réactions employées, la forme en bâtonnets des NCC est conservée après l'acétylation. En moyenne, on observe une légère diminution de L et D après acétylation, mais aucune tendance claire n'a pu être établie en raison de la variabilité de distribution mesurée. En particulier, il ne semble pas y avoir de corrélation entre cette diminution et l'augmentation de la température ou du temps de réaction. L'érosion transversale observée pourrait résulter de la solubilisation de chaînes d'acétate de cellulose dans le milieu, comme cela a pu être montré dans le cas de la réaction avec l'anhydride acétique (Sassi 1995). Il se peut également que le traitement conduise à une séparation des NCC initialement associés latéralement. En effet, la forte baisse du diamètre moyen observée dans la plupart des cas s'explique surtout par la disparition de la population comprise entre 6 et 8 nm (**Figure III-14**). Quoiqu'il en soit, l'érosion transversale semble plus limitée dans le cas du DMSO.

Tableau III - 4: Longueur moyenne (L) et diamètre moyen (D) des NCC avant et après acétylation. L et D ont été estimés à partir des mesures de topographie par AFM.

Échantillon	Acétylation (min)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Ac/OH %
NCC	0	110,3 ± 47,7	4,8 ± 1,1	0
NCC-A _{DMF-1}	15	104 ± 35	5,1 ± 1,4	2,7
	60	105 ± 40	4,4 ± 1,0	2,7
	240	n.a. ^a	n.a. ^a	5,6
NCC-A _{DMF-2}	15	113 ± 40	3,8 ± 0,9	3,7
	60	107 ± 30	4,2 ± 1,0	8,1
	240	96 ± 33	3,7 ± 0,8	14,4
NCC-A _{DMSO-1}	15	103 ± 39	4,4 ± 1,2	4,1
	60	102 ± 35	4,0 ± 0,9	7,4
	240	101 ± 29	4,6 ± 1,0	12,0
NCC-A _{DMSO-2}	30	n.a. ^a	n.a. ^a	6,1
	45	127 ± 33	5,4 ± 1,6	6,6
	240	n.a. ^a	n.a. ^a	11,2
NCC-A _{DMSO-3}	15	117 ± 39	4,3 ± 1,2	10,6
	30	n.a. ^a	n.a. ^a	12,2
	240	114 ± 45	4,5 ± 1,2	13,8

En ce qui concerne les images de phase de la **Figure III-13**, leur interprétation est parfois délicate compte tenue de leur dépendance à différents paramètres (Cf. Chapitre II). Pour les NCC avant réaction, on remarque bien que la surface des particules est équivalente en phase avec la surface de mica, en accord avec le fait que ces matériaux possèdent un module élastique semblable (150 GPa environ). Cette remarque reste valable pour les NCC-A à faible taux en acétyle (NCC-A_{DMF-1} et NCC-A_{DMSO-1} jusqu'à 60 min). En revanche, un écart de coloration plus important semble être observé pour les NCC plus fortement modifiés (NCC-A_{DMF-2} 60 et 240 min, NCC-A_{DMSO-3} 240 min). Dans ce cas, le mica devient plus foncé et la surface des NCC est plus claire. En faisant l'hypothèse que les modules au cœur des matériaux sont constants et sachant que le déphasage augmente sur les NCC, il est possible que l'adhésion de la pointe AFM – et donc le déphasage – augmente avec le taux de modification. L'écart de coloration observé pourrait alors résulter d'une destructuration partielle en surface des NCC, qui permet à la pointe de pénétrer plus facilement dans les couches superficielles.

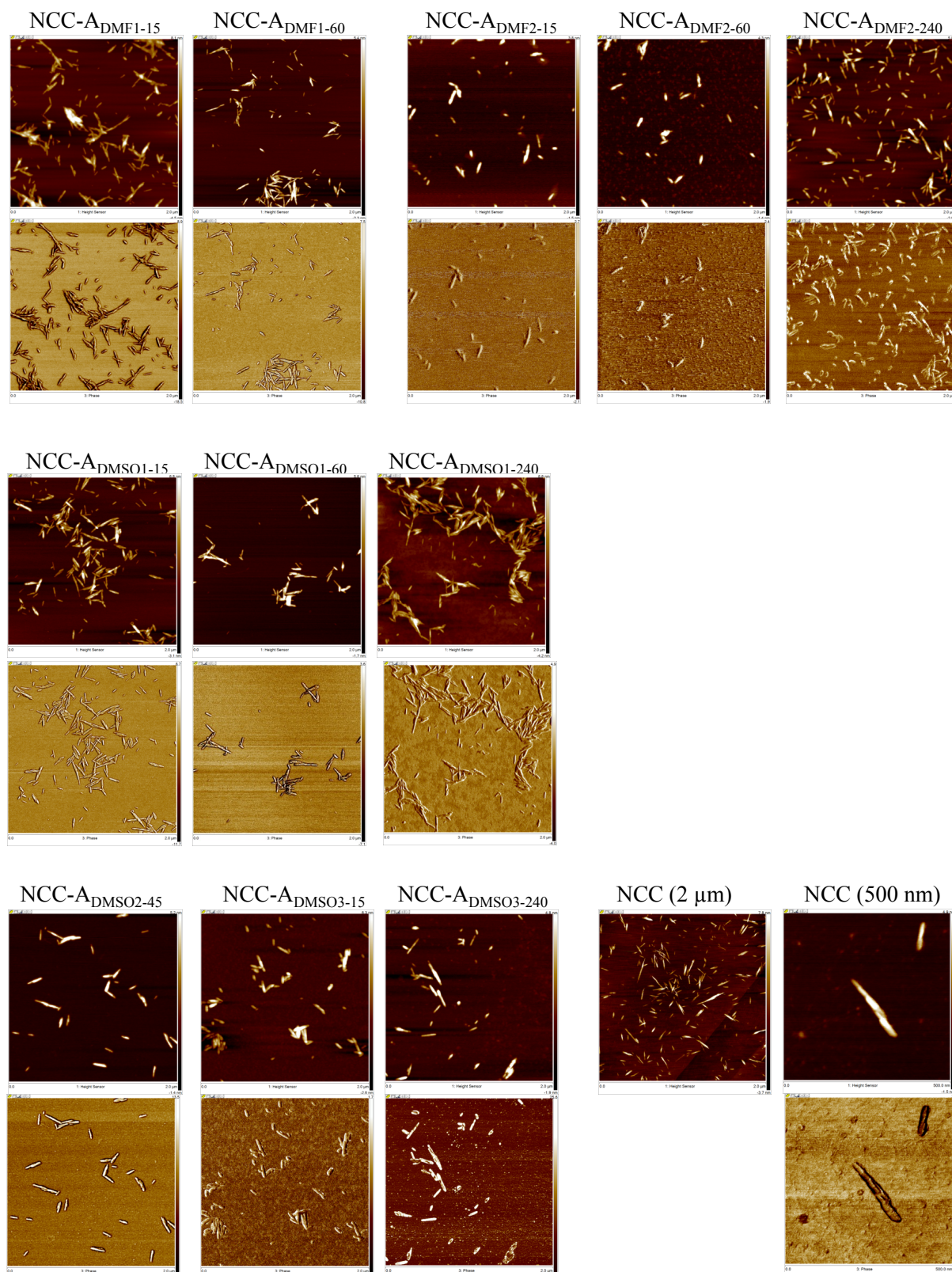


Figure III - 13: Images AFM de topographie (supérieures) et de phase (inférieures) des NCC avant et après acétylation à différents temps de réaction (15, 45, 60 ou 240 min), dans le DMF ou le DMSO. Les images ont pour largeur totale : 2 μm pour les NCC-A et 500 nm pour les NCC.

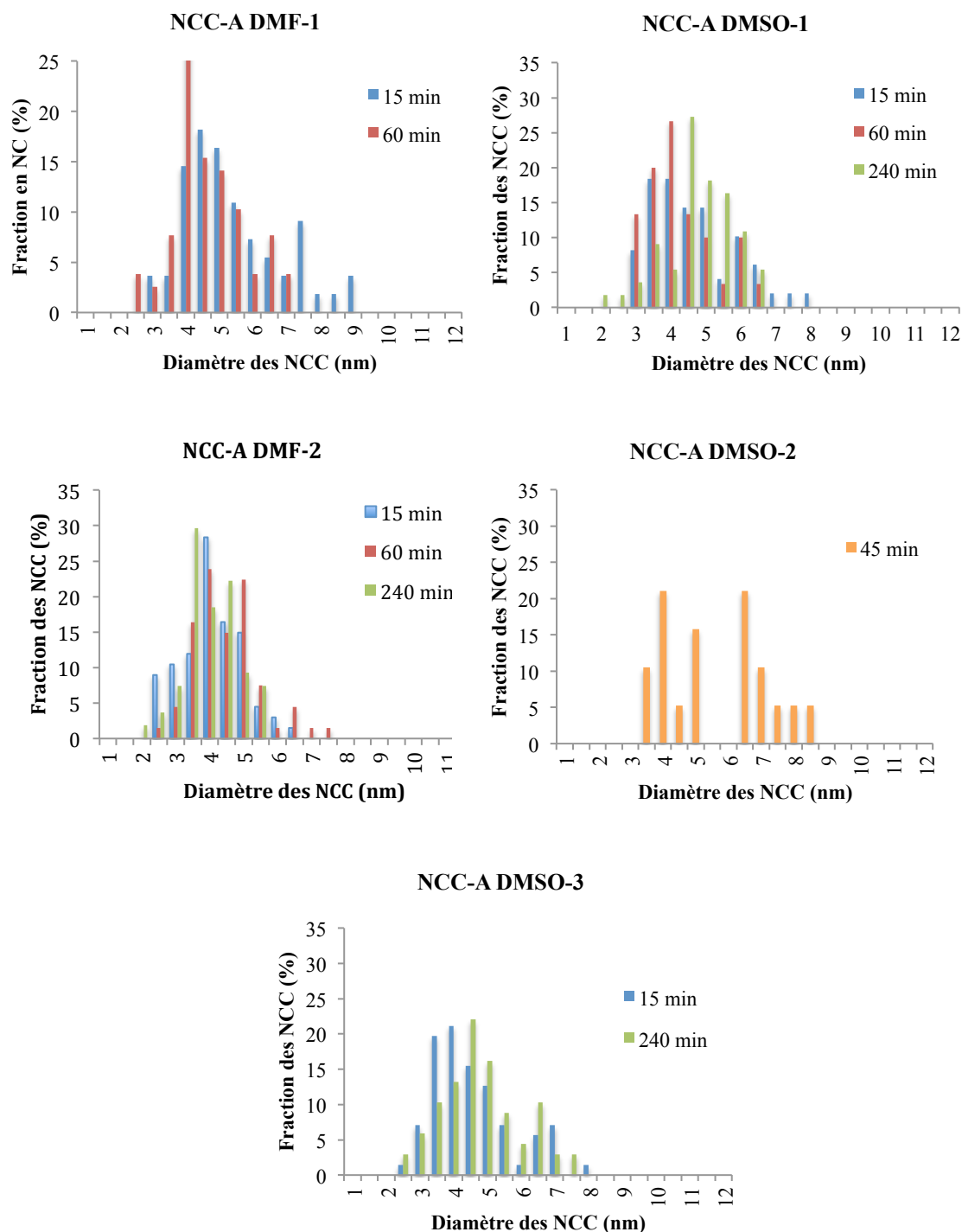


Figure III - 14: Distributions du diamètre D des NCC obtenues par AFM, dans différentes conditions d'acétylation.

B.3.3.2. Impact de l'acétylation sur la structure cristalline des NCC

L'impact de l'acétylation sur la cristallinité des NCC a été évalué par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) (**Figure III-15** et **Tableau III-5**). En général, on observe une légère diminution de l'indice de cristallinité (I.C.) après les différents traitements, mais les particules restent très cristallines, en accord avec la finesse des pics observé en RMN ^{13}C CP-MAS. On remarque que les valeurs de I.C. obtenues pour les conditions DMSO-1 et 2 sont plus basses que celles pour DMSO-3. Ces écarts peuvent être dus à la déviation plus importante de la ligne de base aux petits angles ou encore à la préparation de l'échantillon avant analyse pouvant induire des orientations préférentielles.

Les valeurs de I.C. calculées par RMN ^{13}C sont certes plus faibles que celles obtenue par DRX, mais elles confirment que la cristallinité reste relativement constante après acétylation.

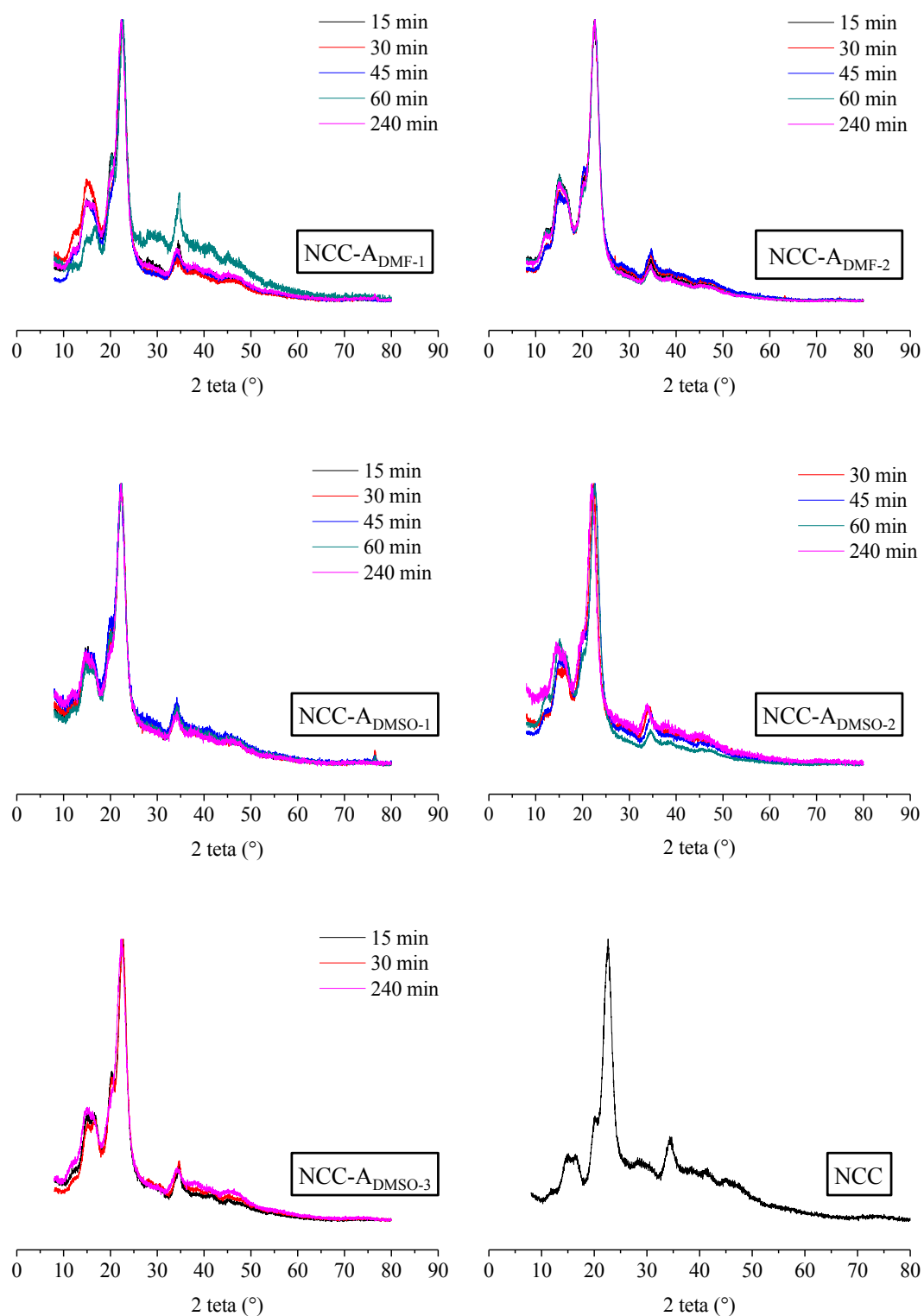


Figure III - 15: Profils DRX des NCC et NCC acétylés dans différentes conditions.

Tableau III - 5: Taux de cristallinité calculés pour les NCC acétylés dans le DMF et le DMSO, à partir des résultats DRX et RMN ^{13}C .

DRX	NCC	DMF-1	DMF-2	DMSO-1	DMSO-2	DMSO-3
Réaction (min)						
0	82					
15		80	82	73	-	78
30		80	79	74	74	79
45		80	78	70	73	-
60		81	79	73	73	-
240		79	79	72	70	78

RMN ^{13}C	NCC	DMF-1	DMF-2	DMSO-1	DMSO-2	DMSO-3
Réaction (min)						
0	70					
15		68	65	71	-	71
30		68	67	72	70	71
45		70	66	70	70	-
60		69	66	72	71	-
240		70	64	72	68	68

B.3.4. Impact de l'acétylation sur la charge de surface et la dispersibilité des NCC

B.3.4.1. Charge de surface

Les mesures du potentiel Zêta permettent à la fois de mesurer l'évolution de la charge de superficielle des NCC en fonction de l'acétylation, mais aussi de vérifier si les groupements sulfates ne sont pas perdus au cours de la réaction. La valeur du potentiel Zêta (Z_p) des NCC non modifiés est initialement de $-48,8 \pm 3,3$ mV (Cf. Chapitre II) pour une concentration en sulfates estimée à 1 sulfate pour 10 OH (estimation réalisée à partir de la quantité de soufre initiale – $0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ – et du nombre de OH en surface – $N_{\text{OHs}} = 3,10 \text{ mmol.g}^{-1}$). Les valeurs de potentiel Zêta obtenus après acétylation dans les différentes conditions sont présentées **Figure III-16**. Quelles que soient les conditions de réactions, on n'observe pas de modification significative du potentiel Zêta, qui oscille autour de -50 mV. Aucune corrélation entre le potentiel Z_p et le temps de réaction (i.e. de taux d'acétylation) n'est observée. On peut donc en conclure que les groupements sulfates ne sont pas affectés par le traitement.

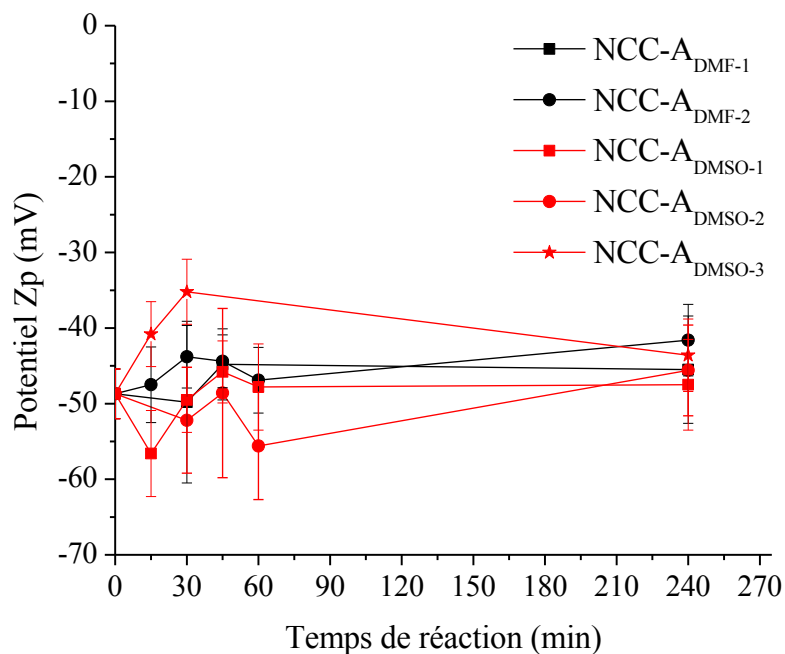


Figure III - 16: Évolution du potentiel Zêta en fonction des conditions d'acétylation.

B.3.4.2. Dispersibilité dans des solvants organiques

L'impact de l'acétylation sur la dispersibilité des NCC a été étudié dans différents solvants de polarité variable : H₂O (permittivité (ϵ) = 80), DMSO (ϵ = 42), DMF (ϵ = 38), THF (ϵ = 7,5) et l'acétate d'éthyle (EtAc, ϵ = 6). Seul l'échantillon acétylé dans le DMSO pendant 45 min (NCC-A_{DMSO-1}) a été considéré pour cette étude et comparé aux NCC non modifiés. Les dispersions ont été observées entre deux polariseurs croisés, de manière à observer la formation éventuelle de zones de biréfringence sous légère agitation, caractéristique d'un arrangement de type cristal liquide (**Figure III-17**). Cette observation est généralement utilisée comme critère de qualité de dispersion.

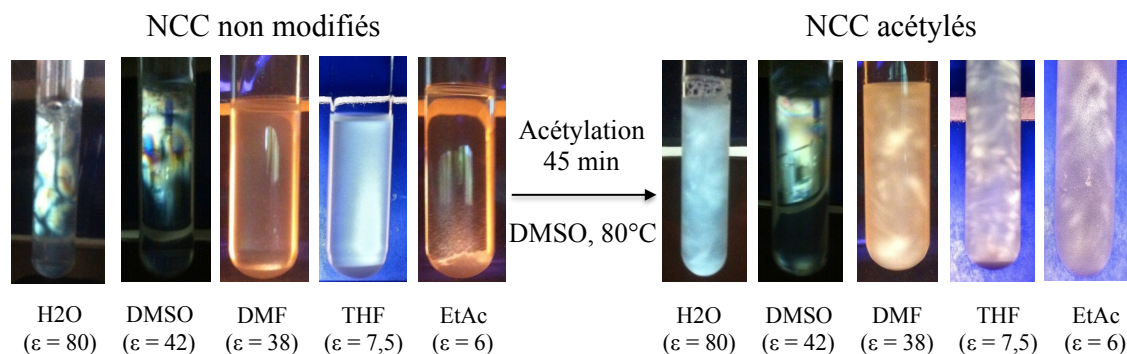


Figure III - 17: Observation entre polariseurs croisés des NCC non modifiés et acétylés (NCC-A_{DMSO-1}), dans différents solvants. Concentration = 5 mg/mL ; observation 5 min après dispersion.

Avant modification, les NCC ne forment des dispersions stables que dans l'eau et le DMSO (dispersions limpides), avec observation d'un phénomène de biréfringence. Dans les autres solvants, les dispersions sont troubles dès le départ et les particules flocculent en quelques minutes. Après acétylation, aucune modification sur la dispersibilité ou la biréfringence n'est observée dans le DMSO. Dans l'eau, la modification de surface rend la dispersion légèrement laiteuse mais aucun agrégat n'est visible à cette échelle. Dans les autres solvants, les NCC acétylés sont dispersables pendant plusieurs heures, mais le milieu est plus trouble et les particules tendent à flocculer lentement. En effet, après 24h, on observe l'apparition d'agrégats au fond des tubes à essai. Le phénomène de biréfringence est cependant toujours observé dans chaque solvant. L'acétylation permet donc d'améliorer de manière significative la dispersibilité des NCC dans des milieux peu polaires. Dans l'eau, la qualité de dispersion est réduite mais toujours stable dans le temps, probablement grâce aux charges négatives en surface identifiée par zétamétrie. Les NCC semblent donc se comporter comme des particules amphiphiles : on dispose à la fois d'une stabilisation électrostatique par les charges en milieu aqueux et d'une stabilisation stérique par les groupes acétyles en milieu peu polaire.

B.4. Caractérisations complémentaires

B.4.1. Dosage indirect du taux d'acétyle par la méthode de phosphitylation couplée à la RMN du phosphore ^{31}P

La méthode de phosphitylation couplée à la RMN du phosphore ^{31}P permet d'évaluer le nombre de fonctions hydroxyles accessibles en surface des NCC (N_{OHs}) avec une bonne précision (Cf. Partie A.2.2.). Nous avons donc envisagé d'utiliser cette méthode pour évaluer le nombre de fonctions acétates greffées, par différence entre le N_{OHs} mesuré avant et après acétylation. Pour ces expériences, les échantillons NCC- $\text{A}_{\text{DMF-1}}$ et NCC- $\text{A}_{\text{DMSO-1}}$ ont été phosphitylés dans les mêmes conditions que pour les NCC non modifiés, puis le milieu réactionnel a été analysé par RMN du phosphore (**Figure III-18**).

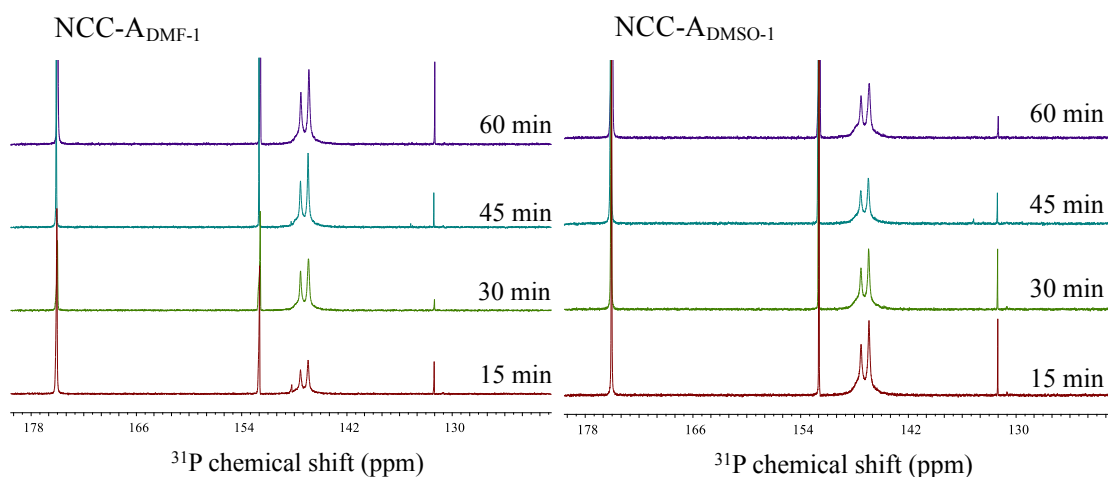


Figure III - 18: Spectres RMN ^{31}P obtenus pour le dosage des fonctions hydroxyles des NCC acétylés NCC- $\text{A}_{\text{DMF-1}}$ et NCC- $\text{A}_{\text{DMSO-1}}$.

Sur les spectres obtenus, on observe bien les pics attendus à 175 ppm (TMDP), à 152 ppm (référence N-endo) et 132 ppm (eau). Par rapport aux NCC non modifiés, on observe deux nouveaux pics à 145 et 149 ppm, qui pourraient correspondre à de la cellulose phosphitylée (Granata 1995, Spyros 2000, Filpponen 2009, Nagy 2010). La phosphitylation des particules acétylés favoriserait donc la solubilisation partielle de certaines chaînes de cellulose. Il est probable que les groupes acétyles en surface favorisent la pénétration du réactif TMDP, conduisant à la formation de chaînes cellulosiques complètement substituées (à la fois acétylées et phosphitylées), qui deviennent soluble dans le milieu (chloroforme/pyridine). Le nombre de fonctions

hydroxyyles (N_{OHs}) estimé à partir des spectres RMN ^{31}P est présenté à la **Figure III-19**, pour différents temps de réaction. Ce nombre dépasse largement le nombre de fonctions OH de surface estimé avant acétylation ($N_{OHs} = 3,10 \text{ mmol.g}^{-1}$), ce qui va à l'encontre du résultat attendu, soit une diminution du nombre N_{OHs} après acétylation. La méthode de phosphitylation ne semble donc pas utilisable pour un dosage des acétates de surface des NCC.

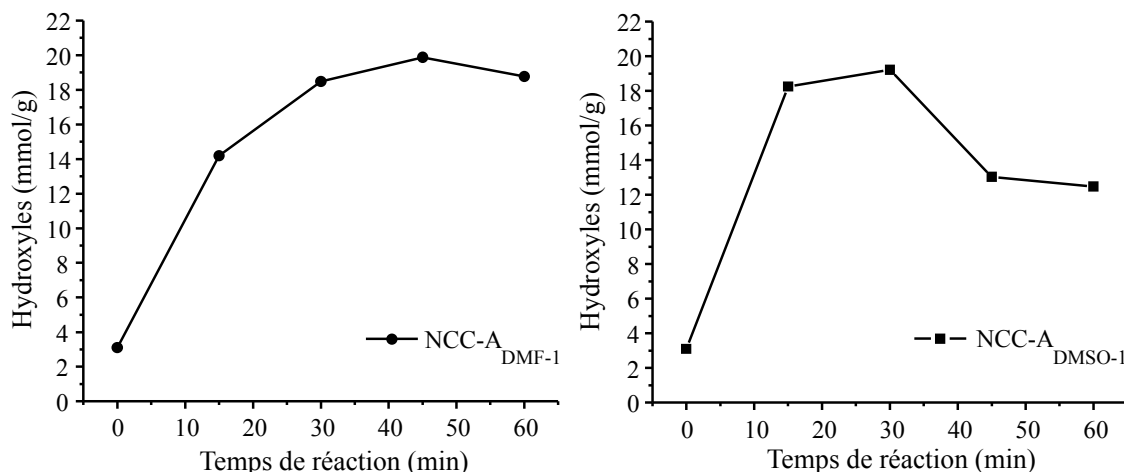


Figure III - 19: Dosage des fonctions hydroxyyles accessibles par phosphitylation des NCC acétylés dans le DMF ou le DMSO.

Pour comprendre ce résultat, nous avons effectué des expériences témoins en présence ou non de K_2CO_3 , afin de vérifier si des traces de catalyseur ne seraient pas à l'origine de ce problème (réaction possible entre le catalyseur et le TMDP). Des NCC (non modifiés) ont été dispersés dans le DMSO en présence de K_2CO_3 et traités dans conditions d'une acétylation mais sans le réactif AV (2h à 80 °C). Après purification, l'échantillon a été analysé par la méthode de phosphitylation et a conduit à un N_{OHs} de $13,1 \text{ mmol.g}^{-1}$, largement supérieur à celui obtenu sans K_2CO_3 ($N_{OHs} = 3,10 \text{ mmol.g}^{-1}$). Les traces de catalyseur à la surface des NCC acétylés semblent donc réagir avec l'agent TMDP, conduisant à une valeur erronée pour N_{OHs} .

B.4.2. Dosage direct du taux d'acétyle par méthanolyse et quantification par RMN 1H

Dans une autre approche, nous avons tenté d'évaluer directement le taux d'acétyle en traitant les NCC acétylés par le méthanolate de sodium, de manière à produire de l'acétate de méthyle que l'on peut ultérieurement doser par RMN

quantitative du proton ^1H (voir réaction Figure III-20). La réaction – appelée transestérification de Zemplén – est quantitative et a récemment été utilisée pour évaluer de manière précise le degré d'acétylation de différents polysaccharides, en couplage avec une analyse GC-MS (Zwickmair 2014) ou RMN du proton ^1H (Ren 2015). Nous avons donc appliqué la méthode aux NCC acétylés, en utilisant la RMN quantitative ^1H pour quantifier l'acétate de méthyle libéré. Le dosage de l'acétate de méthyle en présence de toluène (référence interne) permet alors de remonter à la quantité d'ester initiale.

Pour vérifier la précision de la méthode de dosage, cette réaction a d'abord été conduite entre le méthanol (alcool) et l'acétate de butyle (ester) en milieu homogène. Après 30 min de réaction, un aliquote du milieu est analysé par RMN ^1H (Figure III-20). Les deux méthyles de l'acétate de méthyle formé sont bien identifiés à 3,55 ppm (O-CH₃) et à 1,98 ppm (O=CCH₃).

Après dosage, on trouve que le nombre de mole d'acétate de méthyle formé est égal au nombre de mole d'acétate de butyle introduit, ce qui confirme la validité de la méthode (du moins en milieu homogène).

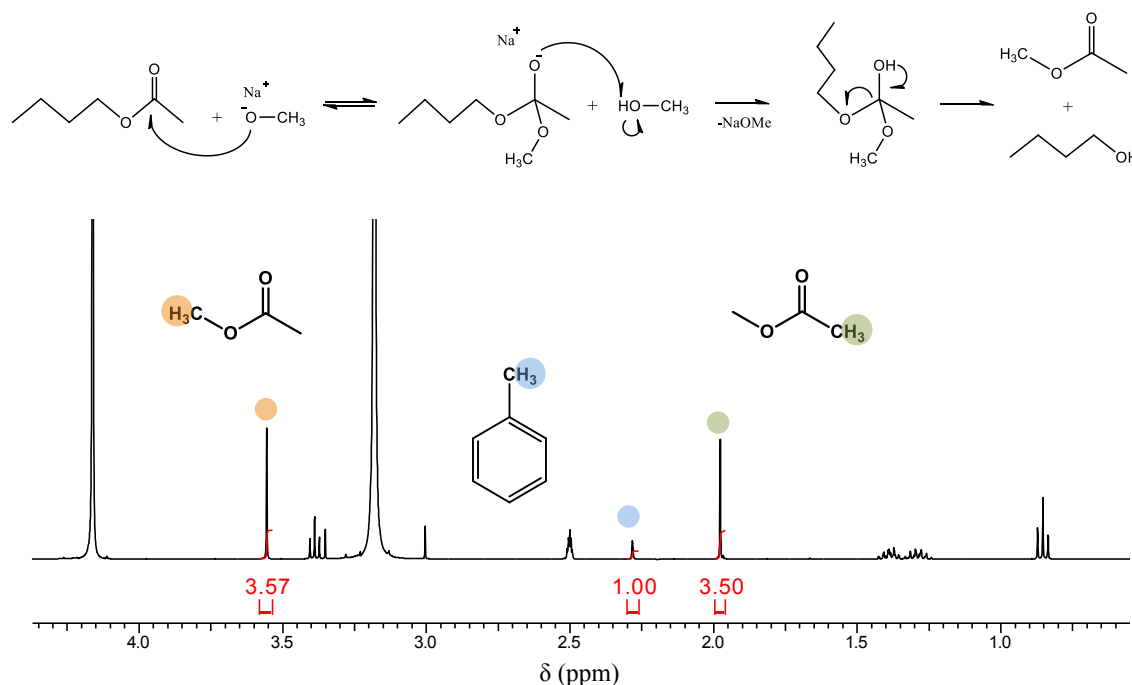


Figure III - 20: Schéma réactionnel de transestérification de Zemplén entre l'acétate de butyle et le méthanol et le spectre RMN ^1H type obtenu après analyse du milieu réactionnel. Les protons de l'acétate de méthyle (orange et vert) et de toluène (bleu) sont attribués sur le spectre.

La méthode a ensuite été testée sur l'acétate de cellulose commercial déjà employé pour le dosage RMN du phosphore ^{31}P (39,8 %mass en acétyle). On observe très vite la formation d'un gel compact au cours de la réaction. Après 30 min, un aliquote du milieu a été analysé par RMN ^1H (**Figure III-21**). Contrairement à la réaction en milieu homogène, on trouve que le nombre de mole d'acétate de méthyle formé (8 mmol.g^{-1}) est inférieur au nombre de mole d'acétate annoncé par le fabricant (16 mmol.g^{-1}). La réaction n'est donc pas totale dans ce cas, ce qui peut facilement s'expliquer par le caractère hétérogène du gel obtenu (le réactif ne peut pas atteindre toutes les fonctions acétates). Suite à ces résultats, la méthode n'a pas été appliquée aux NCC acétylés.

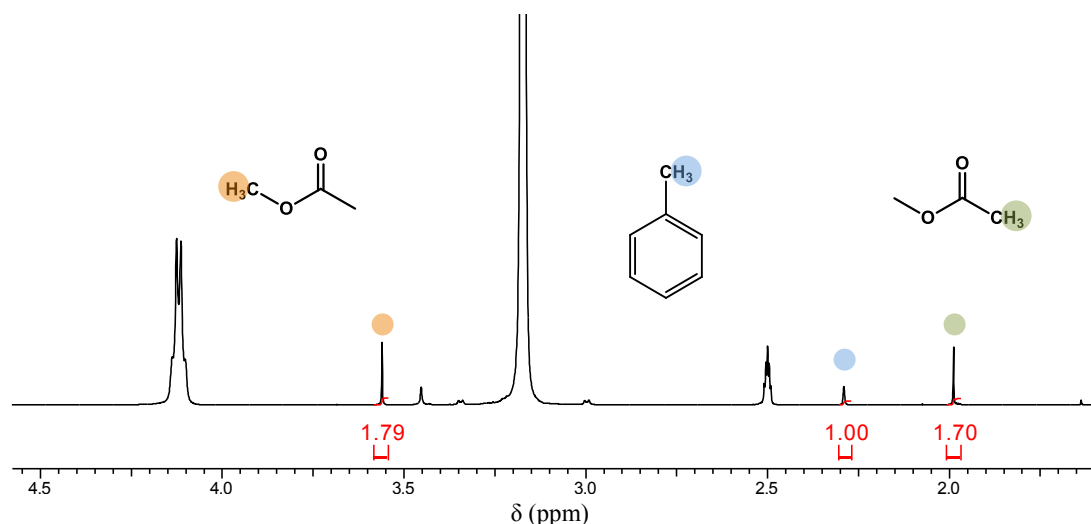


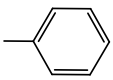
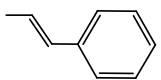
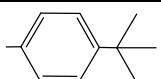
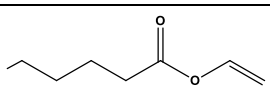
Figure III - 21: RMN du proton ^1H après méthanolyse sur l'acétate de cellulose.

C. EXTENSION DE LA TRANSESTÉRIFICATION À D'AUTRES ESTERS DE VINYLES

C.1. Conditions de réaction

L'applicabilité de la méthode à d'autres esters de vinyle a été vérifiée en conduisant la réaction avec une sélection d'esters de vinyle commerciaux diversement substitués (**Tableau III-6**). Les réactions ont été réalisées dans le DMSO pendant 45 min, dans les conditions de l'acétylation de l'échantillon DMSO-1.

Tableau III - 6: Réactifs employés pour vérifier l'applicabilité de la méthode à des esters de vinyle diversement substitués.

$\text{NCC-OH} + \text{CH}_2=\text{CH-O-CO-R} \xrightarrow[\text{80 } ^\circ\text{C, 45 min}]{\text{DMSO, K}_2\text{CO}_3} \text{NCC-O-CO-R}$ $N_{\text{VA}}/N_{\text{OHs}} = 1,5$	
Ester de vinyle [CH ₂ =CH-O-CO-R]	-R
Vinyl methacrylate (VM)	
Vinyl benzoate (VB)	
Vinyl cinnamate (VCin)	
Vinyl 4- <i>tert</i> -butylbenzoate (V4tbB)	
Divinyl adipate (DVA)	
Vinyl chloroacetate (VCIA)	-CH ₂ -Cl
Vinyl trifluoroacetate (VtFA)	-CF ₃

C.2. Caractérisation des NCC estérifiés par IR-TF et RMN ¹³C CP-MAS

Pour vérifier le greffage, les échantillons modifiés ont été analysés par analyse IR-TF (**Figure III-22**) et par RMN ¹³C CP-MAS (**Figure III-23**). Les signaux caractéristiques de l'ester greffé ont été attribués directement sur les différents spectres. Le greffage a été confirmé pour toutes les réactions sauf dans le cas du trifluoroacétate de vinyle (VtFA), pour lequel la fonction ester n'a pas été clairement identifiée sur les spectres IR-TF et RMN du carbone. Une nouvelle bande infrarouge a cependant été détectée vers 1700 cm⁻¹ et la présence de fluore dans l'échantillon a été attestée par RMN du fluore ¹⁹F, sous la forme d'un seul environnement chimique vers -77 ppm (**Figure III-24**). Dans ce cas particulier, le caractère très électronégatif du groupement CF₃ rend la fonction ester instable vis à vis de l'eau. En effet il a été montré que les polymères comme le poly(trifluoroacétate) peuvent conduire à la formation d'acide trifluoroacétique en contact avec l'humidité de l'air (Haas 1956).

La fonction trifluoroacétate greffée sur les NCC pourrait donc avoir subi une hydrolyse lors de l'étape de dialyse avec l'eau. Dans tous les autres cas, le greffage s'est avéré satisfaisant, confirmant l'applicabilité de la méthode à un grand nombre d'esters de vinyle. Le déplacement chimique observé vers 40 ppm sur certains spectres RMN ^{13}C (signalé par un astérisque **Figure III-23**), a été attribué au DMSO résiduel parfois présent en surface des NCC (Hayashi 1997). Le signal supplémentaire détecté vers 165 ppm dans le spectre RMN ^{13}C de NCC-CIA n'a pas été attribué à ce stade de l'étude. Il est possible qu'il résulte d'une réaction secondaire liée au caractère électronégatif du chlore (le carbone du méthylène peut subir une substitution nucléophile), par exemple avec K_2CO_3 (Hauser 1962). La présence de chlore a par ailleurs été confirmée par la RMN solide du chlore ^{35}Cl , sous la forme d'un seul environnement chimique vers 51 ppm (**Figure III-24**).

En variant le type d'ester de vinyle utilisé il est donc possible de fonctionnaliser la surface des NCC avec des groupements très variés qui peuvent apporter de nouvelles propriétés : une réactivité de surface grâce aux fonctions méthacryliques (réaction avec VM) ou ester de vinyle (réaction avec DVA), des groupes aromatiques photo-actifs (réaction avec VB, VCin ou V4tbB), ou encore des groupes halogénés (réaction avec VCIA). Dans le cas de la réaction avec DVA, l'ester de vinyle terminal a pu être identifié sur les spectres IR-TF et RMN ^{13}C , ce qui semble indiquer que la réaction se produit uniquement sur l'une des deux fonctions ester de vinyle disponibles. L'ester de vinyle terminal peut donc être utilisé pour un couplage ultérieur avec des molécules hydroxylées. Le greffage de groupes cinnamoyle avec VCin est également intéressant car ce type de fonction peut subir une dimérisation ou une isomérisation *trans-cis* sous irradiation UV (Abrakhi 2012). Par ailleurs, la fonction chloroacétate greffée avec VCIA peut être utilisée pour amorcer une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), et donc greffer des polymères à la surface des NCC de manière contrôlée (Lin 2013, Çankaya 2015).

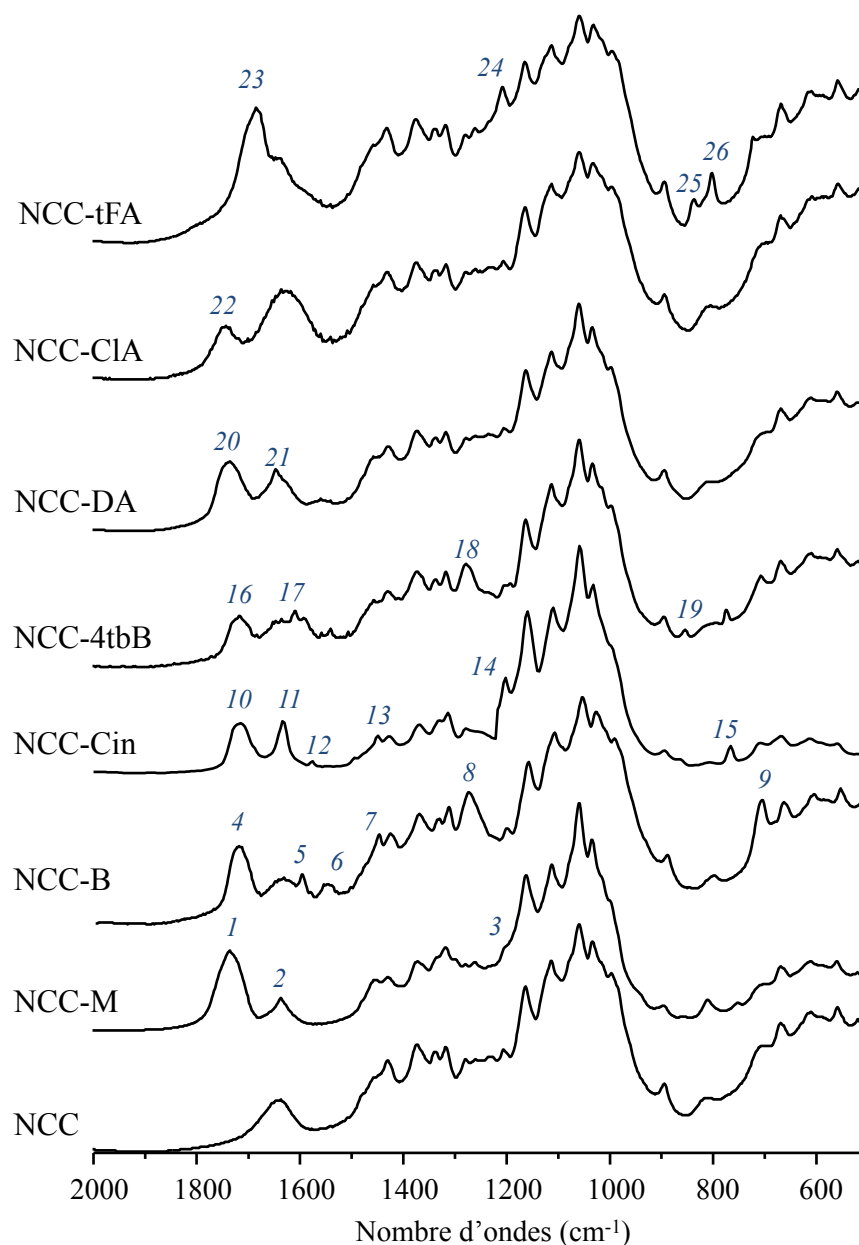


Figure III - 22: Spectres IR-TF des NCC non modifiés et estérifiés par les esters de vinyle sélectionnés. ν , élongation; γ , déformation or plan. $\nu_{C=O}$: 1, 4, 10, 16, 20, 22; $\nu_{C=C}$: 2, 11, 21; $\nu_{C=C(ar)}$: 5, 7, 12, 13, 17; ν_{C-O} : 3, 8, 14, 18; γ_{C-H} : 9, 15, 19 ν_{C-F} : 24; non identifiés : 6, 23, 25, 26.

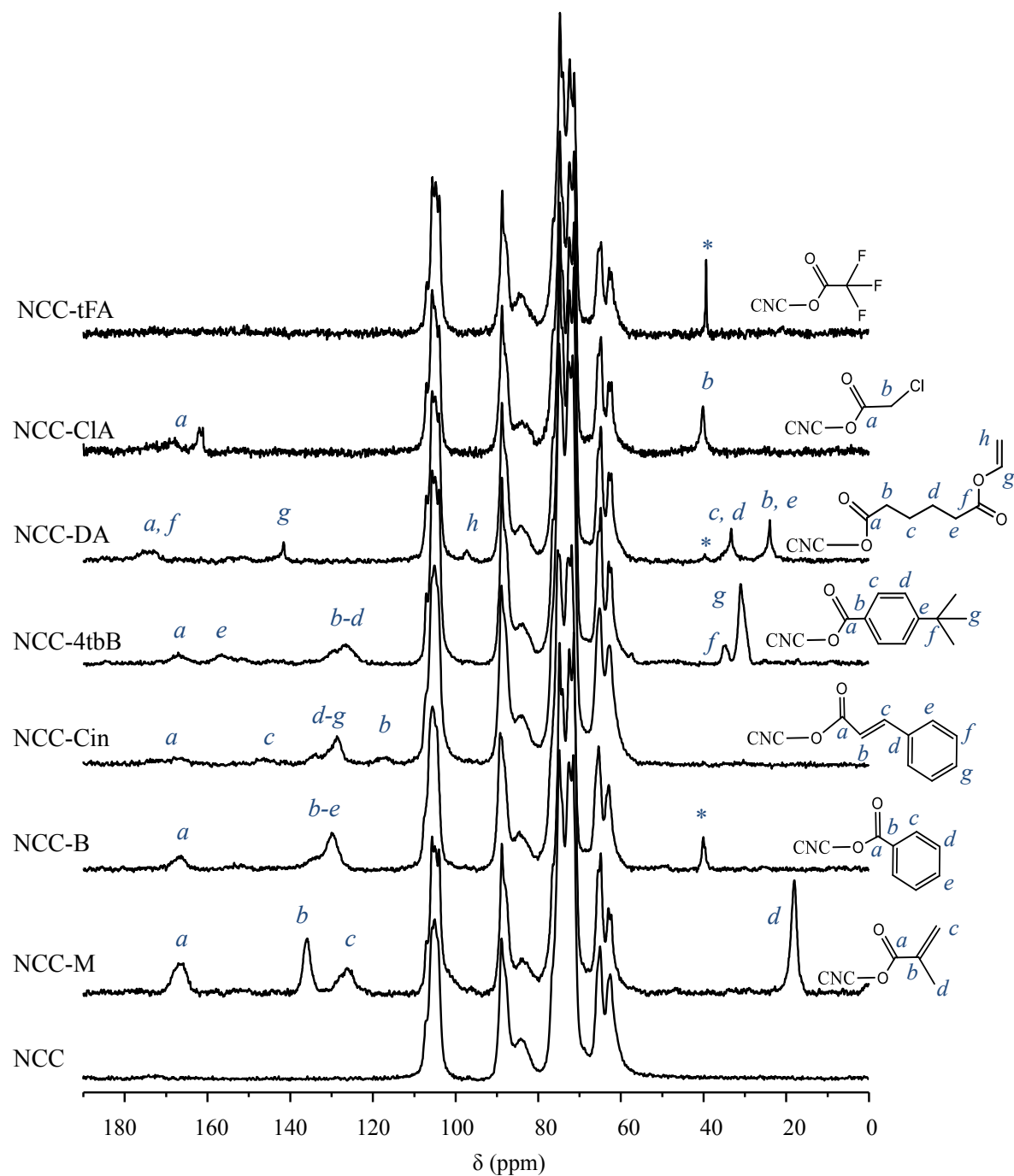


Figure III - 23: Spectres RMN ^{13}C CP-MAS des NCC avant et après estérification par les esters de vinyle sélectionnés.

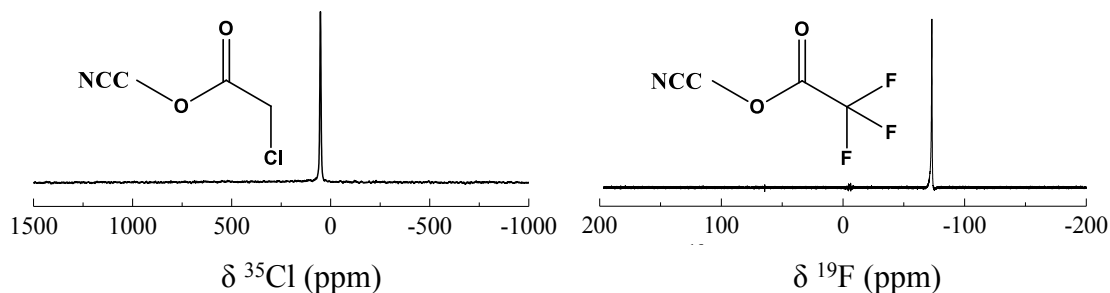


Figure III - 24: Spectres RMN solide ^{35}Cl et ^{19}F des NCC-CIA et NCC-tFA.

C.3. Stabilité thermique des NCC estérifiés

La stabilité thermique des NCC estérifiés a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'azote, qui permet de suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Les thermogrammes sont présentés **Figure III-25** et les données de dégradation sont reportées dans le **Tableau III-7**. Trois grandeurs caractéristiques ont été particulièrement observées : la température à 5 % de perte de masse $T_{5\%}$ (hors perte d'eau), la température de dégradation maximale T_{max} et la teneur en résidu Y_c à 600 °C (en %).

Le thermogramme des NCC non modifiés est conforme à celui généralement obtenu avec les nanocristaux de cellulose produits par hydrolyse à l'acide sulfurique (Wang 2007, Roman 2004, Peng 2013). La dégradation de la cellulose se produit en plusieurs étapes (Shafizadeh 1982). La première perte de masse entre 25 et 100 °C correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée. La deuxième perte de masse entre 250 et 400 °C correspond à la décomposition de la cellulose sous forme de goudrons volatiles (lévoglucosanes et anhydroglucoses) et charbons, suivant des processus de dépolymérisation et déshydratation. La troisième perte de masse entre 400 et 600 °C correspond à la conversion des charbons aliphatiques en charbons aromatiques. Par rapport à la cellulose pure ($T_{\text{max}} = 337$ °C), les groupes sulfates en surface des NCC favorisent la dégradation et conduisent à une perte de stabilité thermique (Wang 2007) qui ici est de l'ordre de 40 °C ($T_{\text{max}} = 296$ °C). Dans la plupart des cas, la dégradation des NCC estérifiés commence plus tôt ($T_{5\%}$ diminue sauf pour NCC-M) mais la température de dégradation maximale est retardée (T_{max} augmente sauf pour NCC- $\text{A}_{\text{DMSO-1}}$ et NCC-M). La meilleure stabilité thermique est obtenue les NCC-CIA qui subit une perte de masse de seulement 24 % après chauffage à 315 °C. La bonne

stabilité thermique de cet échantillon peut être attribuée à la présence de chlore labile, qui pourrait agir comme inhibiteur de radicaux et pourrait perturber le processus de dégradation de la cellulose (en particulier les processus radicalaires) (Dufton 1995, Mesch 2010). La présence de noyaux aromatiques semble accélérer la dégradation de la cellulose, comme le montre la perte de masse de 6 à 12 % mesurée entre 100 et 250 °C pour les échantillons NCC-B, NCC-Cin et NCC-4tbB (contre 2 à 8 % pour les autres échantillons).

Enfin, si l'on considère l'apport en carbone fourni par le greffage, le taux de résidu est attendu à la hausse, particulièrement pour les fonctions aromatiques. Or ici, on remarque que le taux de résidu diminue. Les fonctions greffées participent probablement à la formation d'espèces volatiles lors de la dégradation.

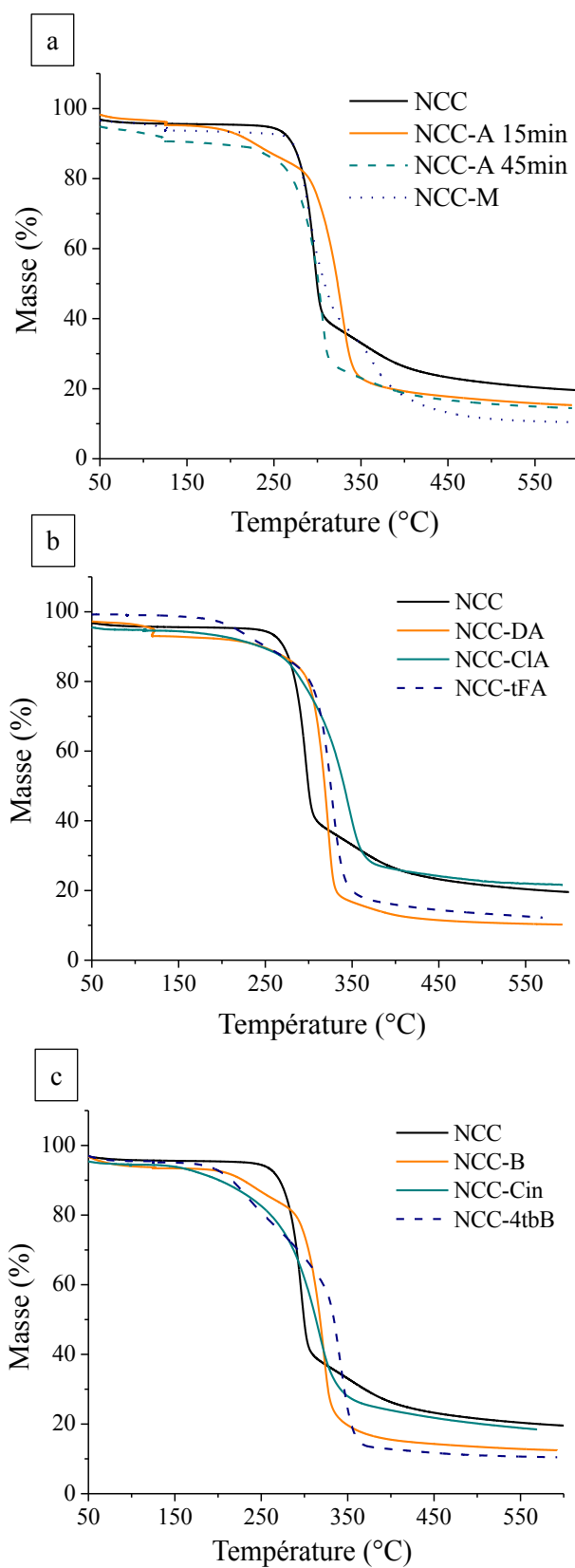


Figure III - 25: Thermogrammes des NCC acétylés (15 et 45 min, DMSO-1) et des NCC modifiés par différents esters de vinyle pendant 45 min dans les conditions DMSO-1.

Tableau III - 7: Températures caractéristiques de dégradation des NCC obtenues par ATG: température à 5 % de perte de masse ($T_{5\%}$), température de dégradation maximale ($T_{\max}$) et taux de résidu (Y_c).

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Y_c (%)
NCC	270	296	20
NCC-A _{DMSO-1} (15 min)	228	328	15
NCC-A _{DMSO-1} (45 min)	245	305	15
NCC-M	273	289	10
NCC-B	239	322	13
NCC-Cin	256	317	18
NCC-4tbB	214	341	10
NCC-DA	264	322	10
NCC-CIA	248	346	22
NCC-tFA	225	324	12

D. CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE III

Au cours de ce chapitre, la modification chimique des NCC par transestérification des esters de vinyle a été envisagée dans le but de développer une méthode de fonctionnalisation douce, permettant de greffer des fonctions variées à la surface des NCC.

Une étude préliminaire a été conduite avec l'acétate de vinyle (AV) choisi comme réactif modèle, afin de i) identifier les paramètres à prendre en compte pour réussir une fonctionnalisation contrôlée et efficace et ii) évaluer l'impact du traitement sur les propriétés physico-chimiques des NCC tel que la cristallinité, la morphologie, la charge de surface, la dispersibilité ou la stabilité thermique. Nous avons montré que la qualité de dispersion des NCC dans les solvants organiques influence de manière significative la réactivité de surface, la réaction étant plus efficace dans le DMSO qui permet une meilleure dispersion et est relativement peu toxique. La concentration initiale en ester de vinyle est également importante, car elle influence la cinétique de réaction. Dans tous les cas, la cinétique se décompose en un greffage initial rapide, suivi d'un second régime plus lent attribué à i) la diffusion lente des réactifs à l'intérieur des agrégats de NCC et/ou ii) la différence de nucléophilie entre les OH présents à la surface des NCC (OH sur les carbones 2, 3 ou 6). Nous avons notamment observé qu'un nombre significatif de OH de surface (environ 25 % pour une réaction dans le DMSO) ne sont pas substitués après 4 h de réaction dans nos conditions, ce qui peut s'expliquer par la réactivité plus faible du OH en position C3. Le traitement ne modifie pas la charge négative de surface, ce qui permet de disperser les NCC à la fois dans l'eau et dans des solvants peu polaires.

Cette méthode de modification a été étendue à d'autres esters de vinyle diversement substitués, confirmant son caractère polyvalent. Le greffage a été confirmé dans tous les cas, sauf avec le trifluoroacétate de vinyle qui conduit à des nanoparticules contenant bien du fluor mais ne présentent pas les signaux attendus en IR-TF et RMN solide du carbone. La réaction avec les esters halogénés est donc à optimiser. La transestérification par les esters de vinyloxy apparaît donc comme une méthode prometteuse permettant de moduler les propriétés de surface des NCC dans des conditions douces et dans un solvant peu toxique (DMSO). Dans certains cas, comme les NCC-Cin, NCC-DA et NCC-ClA, une post-fonctionnalisation est envisageable. Le greffage de polymères par ATRP à partir des groupes

chlorométhylène greffés a notamment été envisagé dans une étude préliminaire (incomplète) jusqu'ici, présentée en **Annexe 2**. Les résultats obtenus jusqu'à présent semblent confirmer la faisabilité de la réaction.

CHAPITRE IV – UTILISATION DES NCC COMME CHARGE DANS LES REVÊTEMENTS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE

CHAPITRE IV – UTILISATION DES NCC COMME CHARGE DANS LES REVÊTEMENTS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE..... 117

A. INCORPORATION DES NCC DANS LES REVÊTEMENTS ARKEMA	118
A.1. Présentation des matrices	118
A.2. Propriétés rhéologiques des dispersions de NCC	119
A.2.1. Contexte	119
A.2.2. Courbes de viscosité des dispersions aqueuses de NCC	120
A.2.3. Test de thixotropie sur les dispersions aqueuses de NCC.....	121
A.2.4. Rhéologie des NCC dans les formulations SNAP et ENCOR.....	123
A.2.4.1. Courbes de viscosité.....	123
A.2.4.2. Courbes d'écoulement.....	126
A.2.4.3. Test de thixotropie sur les dispersions latex-NCC.....	127
A.3. Préparation des films composites chargés en NCC.....	129
A.3.1. Méthode	129
A.3.2. État de dispersion des NCC au sein des films	130
A.3.2.1. Observation par microscopie optique.....	131
A.3.2.2. Observation par microscopie électronique en transmission	133
B. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FILMS COMPOSITES CHARGÉS EN NCC.....	134
B.1. Choix de la méthode de caractérisation	134
B.2. Propriétés mécaniques des composites.....	135
C. PROPRIÉTÉS BARRIÈRES À L'EAU ET À L'OXYGÈNE DES FILMS COMPOSITES CHARGÉS EN NCC.....	139
C.1. Perméabilité à la vapeur d'eau	139
C.2. Perméabilité à l'oxygène	141
C.3. Solution bicouche pour l'amélioration des propriétés barrières à l'O ₂	142
C.3.1. Préparation des films 100 % NCC.....	143
C.3.2. Casting sur film 100 % NCC acétylés	144
D. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE IV.....	148

A. INCORPORATION DES NCC DANS LES REVÊTEMENTS ARKEMA

A.1. Présentation des matrices

Dans notre étude, il s'agit d'utiliser les NCC comme charge dans des matrices polymères du laboratoire d'application « ARKEMA Coating Resins », sélectionnées pour leurs propriétés à priori adaptées aux applications de revêtements de protection. Les trois références choisies ont déjà fait leur preuve dans leurs applications respectives, à savoir en tant que peinture protectrice ou encore en tant que vernis de finition sur support métallique.

Deux d'entre elles sont des dispersions latex, aussi appelées « water born », de polymères acryliques (type styrène-acrylate) référencées SNAP 2142 et ENCOR 2433. Leur taux de solide est compris entre 45 et 50 %. Ces résines présentent un caractère hydrophobe (ENCOR > SNAP) intéressant pour limiter la prise en eau. La principale différence entre ces deux résines se trouve au niveau des propriétés du film obtenu après séchage. La référence SNAP présente de bonnes propriétés de filmification avec une température minimale de formation de film (TMFF) proche de 5 °C et présente un rendu final lisse et brillant en surface. La référence ENCOR est en revanche plus rigide (TMFF = 21 °C) mais peut conduire à la formation de craquelures lors du séchage. Néanmoins, ses propriétés barrières à la vapeur d'eau sont potentiellement plus élevées. Les avantages des formulations latex résident dans l'absence de solvant organique et d'émission de composés volatiles que dans la possibilité de filmifier à température ambiante.

La troisième matrice est un polyuréthane (PU), aussi appelée « solvent born », qui se présente sous forme d'un bi-composant : une base polymère type poly-ol (SYNOCURE 9293 BA70, ARKEMA) à 70 %mass dans de l'acétate de butyle et un isocyanate trimère (TOLONATE HDT LV2, Vencorex), obtenu à partir de l'hexaméthylène diisocyanate. Cette matrice est donc réticulable en présence d'un catalyseur à base d'étain (DBTDL) en solution à 1 % dans de l'acétate de butyle. Ce polymère permet de former des films transparents (absence de surfactants), résistant mécaniquement et chimiquement. Grâce à sa densité de réticulation plus élevée, cette résine laisse présager de bonnes propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène. La réticulation est possible à température ambiante mais peut aussi être accélérée par chauffage. Par contre, des volatiles sont libérés lors du séchage bien que le taux de solide de la résine soit élevé.

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à une étude préliminaire sur la rhéologie des NCC dispersés dans l'eau, puis dans les latex ARKEMA. Dans une deuxième partie, des composites chargés en NCC non modifiés et acétylés ont été préparées à partir des trois matrices disponibles. Dans une troisième partie, les propriétés des films composites ont été discutées, en terme de qualité de dispersion, de performances mécaniques et de perméabilité à l'eau et à l'oxygène. L'impact des NCC estérifiés à partir des autres ester de vinyle n'a pas pu être étudié par manque de temps.

A.2. Propriétés rhéologiques des dispersions de NCC

Par manque de temps, seul les NCC non fonctionnalisés ont été considérés pour cette étude rhéologique.

A.2.1. Contexte

Le contrôle des propriétés rhéologiques est un paramètre important lors de l'utilisation d'un additif dans une formulation pour revêtement, car la rhéologie conditionne les propriétés et les fonctions d'usage ou d'application du matériau. La plupart des produits formulés possèdent une rhéologie complexe, qui dépend du niveau de structuration ou d'organisation des différents éléments constitutifs du produit et de l'équilibre des forces d'interaction entre ces différents éléments. Des comportements rhéologiques différents (rhéoépaississement, rhéofluidification,...) peuvent ainsi être observés lorsque des particules sont dispersées dans une formulation, suivant leur taille, leur facteur de forme ou leur chimie de surface (Tseng 2003, Chiou 2005, Srivastava 2012, Sharma 2016). Par ailleurs, en fonction de la méthode d'application choisie (enduction, spray, roll to roll), les propriétés rhéologiques recherchées pour les formulations sont différentes. Il nous est donc apparu important d'étudier l'impact des NCC sur la rhéologie de nos formulations latex SNAP et ENCOR. En effet, lors de son application sur un substrat, la formulation doit rester suffisamment visqueuse pour garantir la tenue du film après application sur la surface. L'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement doit être également connue pour bien contrôler l'épaisseur de dépôt humide (problème rencontré pour les peintures). Par contre, la rhéologie de la

référence PU (SYNOCURE) en présence de NCC n'a pas été étudiée, car l'acétate de butyle n'est pas un bon solvant pour disperser les nanoparticules de cellulose.

Pour cette étude, nous avons préparé des suspensions de NCC à différentes concentrations (dans l'eau ou les latex) et nous avons ensuite effectué différentes mesures. Tout d'abord, la viscosité « η » en fonction du taux de cisaillement « $\dot{\gamma}$ » des NCC dispersés dans l'eau à différentes concentrations a été mesurée (**courbe de viscosité**). Des mesures de thixotropie ont ensuite été effectuées sur trois concentrations, soit 10, 50 et 100 g/L pour vérifier si la viscosité de la dispersion est dépendante du temps. Pour cela, une rampe de cisaillement croissant est appliquée suivi d'un palier, avant d'appliquer une rampe de cisaillement inverse. Ces courbes constituent des valeurs références, qui seront comparées au comportement rhéologique des NCC dispersés dans les latex. En complément, le taux de contrainte « τ » en fonction du taux de cisaillement « $\dot{\gamma}$ » a été mesuré pour les mélanges NCC-latex (**courbes d'écoulement**).

A.2.2. Courbes de viscosité des dispersions aqueuses de NCC

La viscosité dynamique « η » en fonction du taux de cisaillement « $\dot{\gamma}$ » est reportée **Figure IV-1**, pour différentes concentrations de NCC dans l'eau (0 à 100 mg/mL). Pour les suspensions de NCC peu concentrées, la viscosité à faible taux de cisaillement est trop faible pour être mesurée par le capteur de force, c'est pourquoi la plage de taux de cisaillement est plus petite dans ce cas. Ces mesures en limites de détection les rendent peu fiables.

Comme nous l'attendions, la viscosité au repos, ou à faible taux de cisaillement, augmente avec la concentration en NCC. Elle augmente d'un facteur 7 lorsque l'on passe de 20 à 50 mg/mL et d'un facteur 230 de 20 à 80 mg/mL (valeurs prises à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$). D'une manière générale, nos dispersions de NCC se comportent donc comme des fluides rhéofluidifiants : la viscosité diminue lentement avec le taux de cisaillement (Urena-Benavides 2011). Pour les concentrations les plus élevées en NCC (85 et 100 mg/mL), la diminution de η est de une décade environ sur la plage de taux de cisaillement utilisée. Ce phénomène de rhéofluidification est directement lié à la perte du réseau percolant (désordonné) formé par les NCC. Lorsque le cisaillement est suffisamment important, les NCC tendent à s'aligner avec le cisaillement et l'effet « gélifiant » des NCC est perdu, la viscosité chute (Bercea 2000, Urena-Benavides

2011, Shafiei-Sabet 2012). Dans notre cas, les concentrations nécessaires pour observer ce phénomène sont élevées, alors que ce type de réseau est attendu à faible concentration. Cela est probablement dû à la taille relativement petite des NCC utilisés pour notre étude ($L = 110 \pm 47$ nm, $D = 5 \pm 1$ nm). En effet, des NCC possédant un facteur de forme deux fois plus élevé peuvent augmenter la viscosité significativement, avec une chute de plusieurs décades à des taux de cisaillement élevés (Qiao 2016).

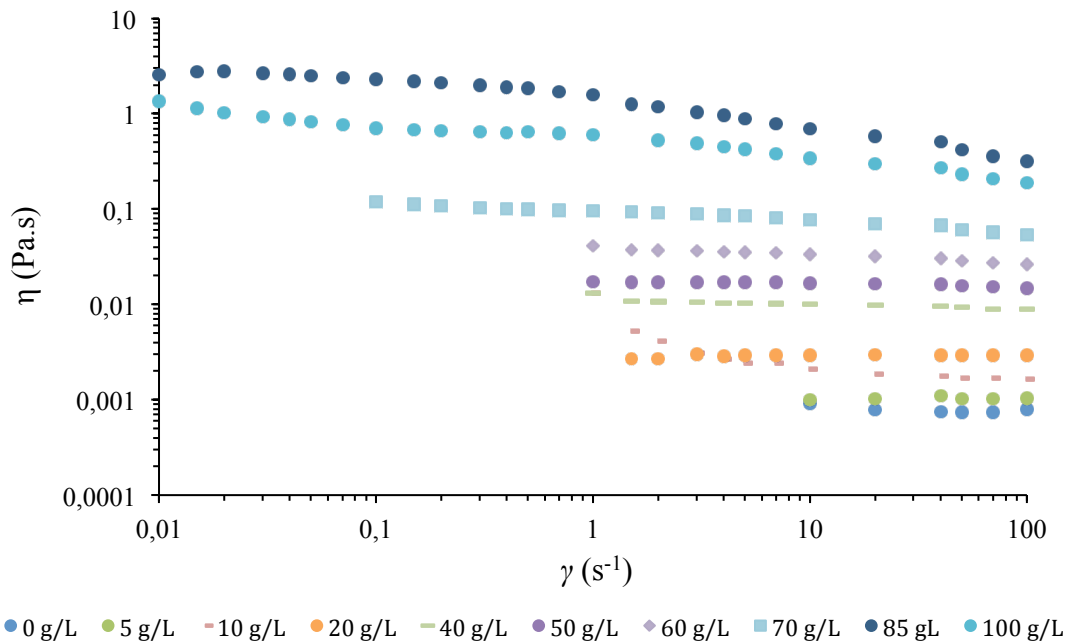


Figure IV- 1: Courbes de viscosité des NCC dispersés dans l'eau à différentes concentrations : viscosité dynamique « η » en fonction du taux de cisaillement « $\dot{\gamma}$ ».

A.2.3. Test de thixotropie sur les dispersions aqueuses de NCC

Un fluide thixotrope est un fluide dont la viscosité varie au cours du temps, à cisaillement constant (le phénomène est réversible). On parle de thixotropie lorsque la viscosité diminue au cours du temps (destruction) et d'anti-thixotropie lorsqu'elle augmente (restructuration). Le caractère thixotrope d'un fluide est évalué par l'application d'une rampe de cisaillement en trois étapes: une montée en cisaillement, un palier et une descente. La montée et le plateau visent à déstructurer l'organisation au sein du fluide ; la descente permet de vérifier si la viscosité est similaire à celle mesurée en montée, ou si elle subit un décalage dans le temps (un retard). Pour un

fluide rhéofluidifiant, les phases de montée-descente sont superposées. La viscosité ne diminuera pas non plus au cours du temps si l'on applique un palier. Un fluide thixotrope en revanche, aura besoin de plus de temps pour retrouver sa viscosité originale, car elle est dépendante de l'organisation au sein du fluide. Si l'on applique un cisaillement constant à ce fluide, la viscosité continuera de diminuer à travers une destructuration lente au sein du fluide. La viscosité en phase de descente d'un tel fluide sera donc inférieure à celle mesurée en montée, car sa réorganisation n'est pas instantanée. On observe alors ce que l'on appelle une hystérèse. Ce phénomène est recherché car il joue un rôle important dans l'application des peintures. Un exemple simple peut illustrer son utilité, lorsque l'on souhaite appliquer une peinture au pinceau sur un mur vertical. La peinture est visqueuse au repos mais fluide lors de l'application. Si la récupération en viscosité est trop rapide, on observera la marque du pinceau sur la peinture. A l'inverse, si la récupération est trop lente, la peinture coule sur le mur ou forme des gouttes.

Les propriétés thixotropiques des suspensions aqueuses de NCC ont été évaluées pour deux concentrations, 50 et 100 g/L (**Figure IV-2**). Pour la suspension à 50 mg/mL, la viscosité décroît lentement lorsque le taux de cisaillement augmente et ne diminue plus à cisaillement constant à 30 s^{-1} . Sur la phase de retour, la viscosité ne suis pas le même profile que pour la montée. Les valeurs inférieures mesurées montrent que la structuration n'est pas existante ou trop lente à cette concentration en NCC, ne révélant pas de phénomène de thixotropie.

Pour la concentration la plus élevée à 100 mg/mL, la viscosité diminue suivant un profil différent. La viscosité à faible cisaillement semble générer un plateau Newtonien : la viscosité reste constante pour les faibles taux de cisaillement, que l'on appelle aussi « viscosité zéro » lorsque le taux de cisaillement tend vers zéro (fluide au repos). Cela signifie que le fluide ne va pas s'écouler dans le temps, sans l'application d'une force. Ce critère est intéressant lorsque l'on souhaite avoir une bonne stabilité dans le temps pour des émulsions ou suspensions. Cette propriété est visible par l'aspect gélifié de la dispersion à 100 mg/mL. Ensuite, la rhéofluidification est à nouveau observée ainsi que la viscosité invariante à cisaillement constant à 60 s^{-1} . En revanche, un léger décalage sur la phase de descente est observé en viscosité, indiquant que les liaisons hydrogènes se reforment lentement entre les NCC. Le profil de la courbe reste cependant le même, ne formant pas d'hystérèse notable.

Ces mesures confirment que les NCC n'ont pas de prédisposition franche à la production de dispersions thixotropes dans nos conditions. Les NCC peuvent cependant épaissir la dispersion (viscosité au repos) et ainsi former un gel pour une concentration supérieure à 85 mg/mL.

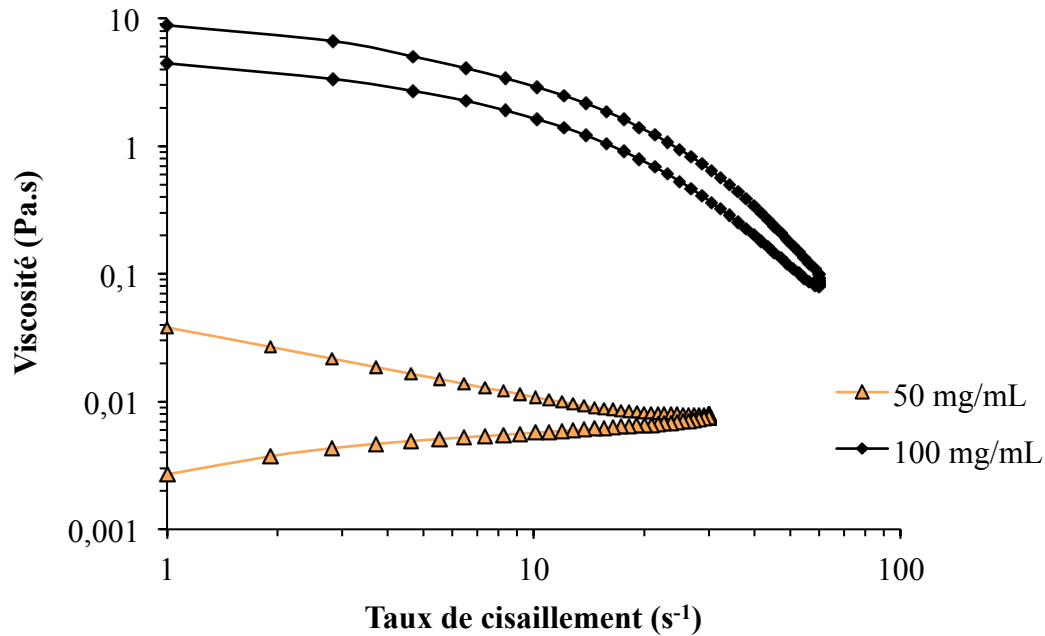


Figure IV- 2: Mesures de thixotropie sur des dispersions de NCC à 50 et 100 mg/mL.

A.2.4. Rhéologie des NCC dans les formulations SNAP et ENCOR

L'influence des NCC sur la rhéologie des latex SNAP et ENCOR a été évaluée, en effectuant les mêmes tests. Avec ces références, il est possible de tirer profit de la présence d'eau dans les latex pour disperser efficacement les NCC. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la rhéologie des dispersions chargées en NCC modifiés n'a malheureusement pas pu être étudiée.

A.2.4.1. Courbes de viscosité

Les dispersions NCC-latex utilisées pour la fabrication des composites à 4 et 10 %mass (film sec) ont été analysées par rhéométrie et comparées aux latex sans NCC. La concentration réelle en NCC dans la formulation est alors de 1,6 et

2,9 %mass respectivement. Les courbes de viscosités mesurées pour les latex SNAP et ENCOR sont représentées **Figure IV-3**.

En l'absence de NCC, la viscosité au repos du latex ENCOR est 10 fois supérieure à celle du latex SNAP, ce qui laisse présager une meilleure tenue du film humide après dépôt. Dans les deux cas, un comportement rhéofluidifiant est observé. L'incorporation des NCC dans les formulations latex entraîne une augmentation de la viscosité quelque soit le taux de cisaillement, et ce malgré la dilution du latex engendrée par l'ajout des NCC (dispersion aqueuse) et du faible taux de charge. Le latex SNAP semble plus sensible à l'ajout des NCC, avec une augmentation de viscosité trois fois supérieure à celle observée pour le latex ENCOR avec 1,6 %mass de NCC dans la formulation. Ce phénomène peut être lié au caractère supposé hydrophile du polymère constitutif du latex SNAP, qui pourrait interagir facilement avec les NCC. En revanche, le comportement inverse est observé à 2,9 %mass de NCC, avec une viscosité trois fois supérieure pour le latex ENCOR.

La viscosité élevée des dispersions NCC-latex au repos semble rester constante en dessous de $0,01 \text{ s}^{-1}$. Comme nous l'avons vu pour la dispersion de NCC dans l'eau à 100 mg/mL, cela peut être lié à un seuil d'écoulement : la viscosité est suffisamment élevée pour empêcher son écoulement en dessous de cette valeur. On peut donc associer cette stabilité à une structuration possible des NCC au sein du latex pour former un gel, comme la formation d'un réseau percolant dans la phase aqueuse (pas d'orientation préférentielle des NCC). L'existence d'un tel seuil peut être intéressant, car il permet d'être moins sensible à l'écoulement par gravité lors de l'application d'une peinture sur un substrat incliné. Nous avons vu dans la partie précédente que les dispersions à faible concentration en NCC seuls ne présentent pas de plateau Newtonien à faible taux de cisaillement.

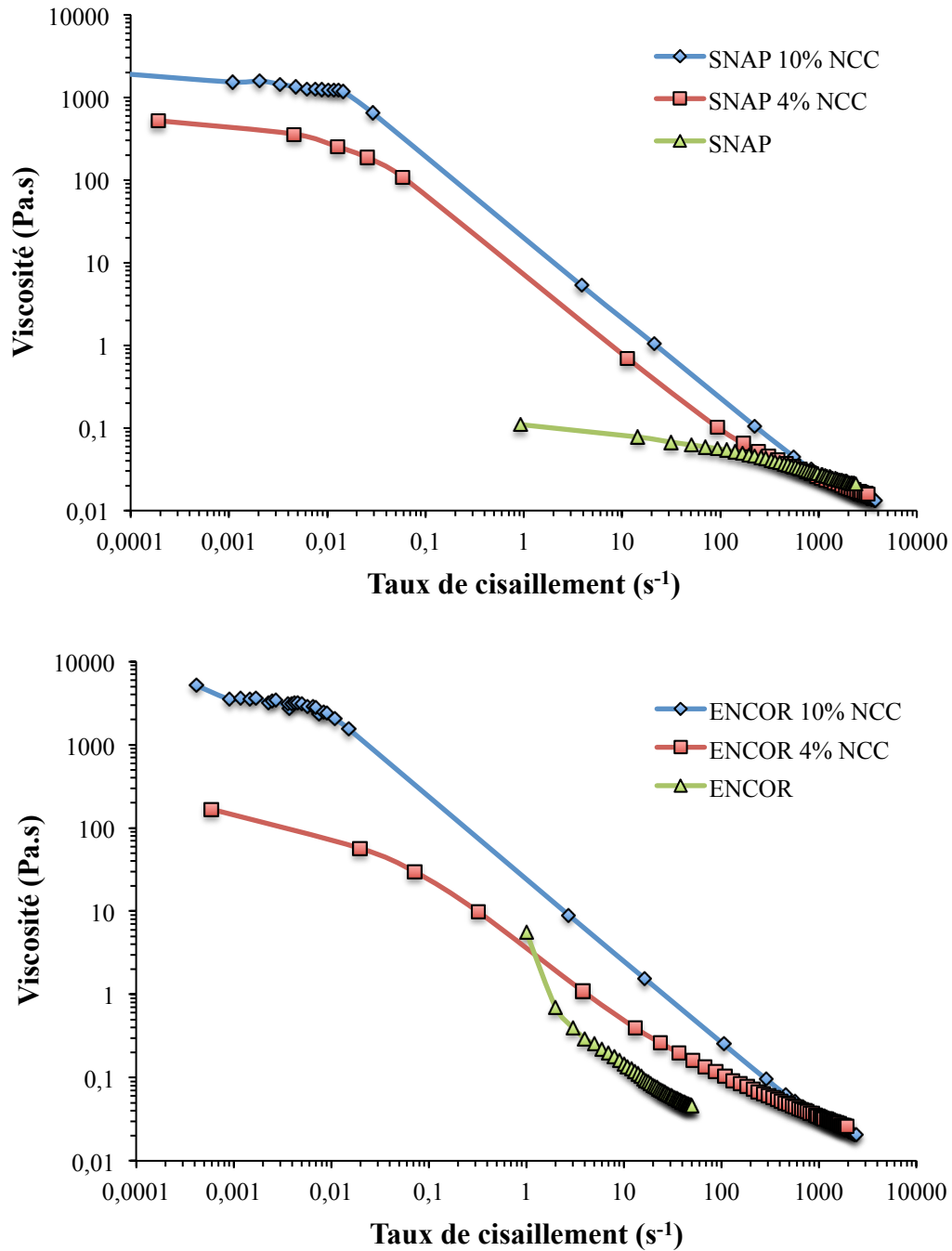


Figure IV- 3: Courbes de viscosité des dispersions de NCC-SNAP et NCC-ENCOR pour les composites à 4 et 10 %mass en NCC.

Au-delà de $0,01 \text{ s}^{-1}$, une rhéofluidification importante est observée avec une chute de six décades en viscosité, pour atteindre celle du latex seul au delà de 400 s^{-1} dans les deux cas. L'alignement des NCC est donc induit par le cisaillement. A fort taux de cisaillement, il est difficile à dire si un second plateau apparaît pour qualifier ce fluide comme isotrope. La formation de phases nématiques est écartée car l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ne correspond pas. Les

trois zones observables dans le cas d'un cristal liquide sont i) une première diminution de la viscosité due à l'alignement des domaines auto-assemblés, ii) un plateau lorsque tous les domaines sont alignés suivant le cisaillement puis iii) une seconde diminution lorsque le taux de cisaillement est suffisamment intense pour détruire les zones auto-assemblées et isoler les particules (Onogi 1980).

A.2.4.2. Courbes d'écoulement

Les formulations latex les plus chargées en NCC présentent une certaine consistance assimilable à celle d'un gel, spécialement pour la formulation ENCOR. Lorsque le fluide est déposé sur une surface, il ne s'écoule pas sous son propre poids et garde sa forme. Cette propriété a été mise en évidence en mesurant le taux de contrainte « τ » en fonction du taux de cisaillement « $\dot{\gamma}$ ». La valeur de la contrainte dite « seuil » est mesurée sur un plateau, dans la zone des faibles taux de cisaillement. Les courbes obtenues sont représentées **Figure IV-4**. Pour les latex seuls, le comportement rhéofluidifiant est bien vérifié avec une contrainte qui augmente moins vite que le cisaillement (pente inférieure à 1). Les courbes obtenues pour les dispersions latex-NCC présentent un plateau en terme de contrainte à faible taux de cisaillement. Ce plateau est d'autant plus clair lorsque la concentration en NCC augmente, avoisinant les 20 et 25 Pa pour les références SNAP et ENCOR respectivement, à 2,9 %mass en NCC.

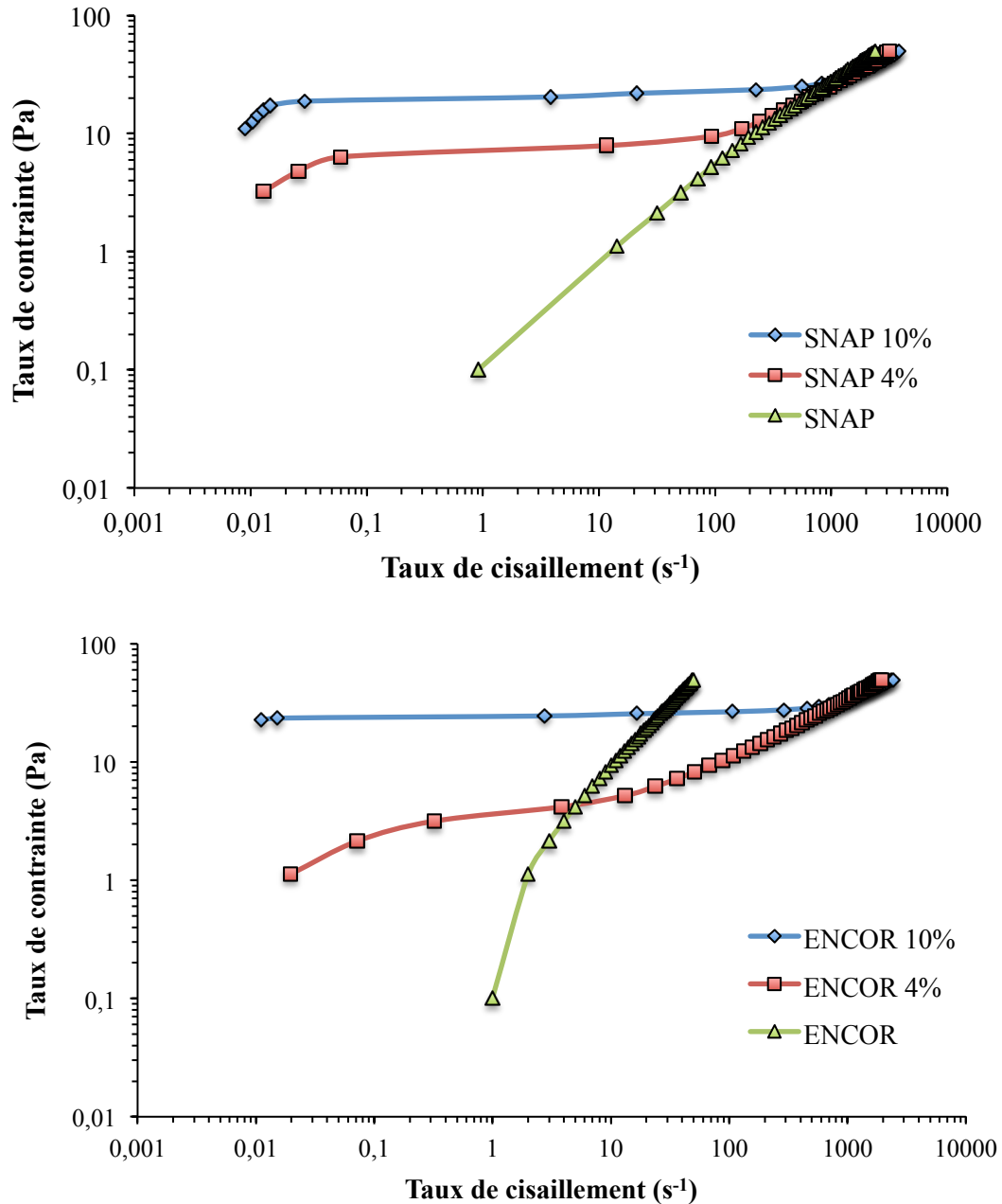


Figure IV- 4: Courbes d'écoulement des dispersions de NCC-SNAP et NCC-ENCOR pour les composites à 4 et 10 %mass en NCC.

A.2.4.3. Test de thixotropie sur les dispersions latex-NCC

Des rampes de cisaillement ont également été appliquées aux formulations – dans les mêmes conditions que les suspensions aqueuses de NCC – afin d'identifier d'éventuelles propriétés de thixotropie (**Figure IV-5**).

En l'absence de NCC, les courbes de montée-descente en cisaillement des deux latex se superposent, confirmant leur caractère rhéofluidifiant et non thixotrope. Avec

1,6 %mass en NCC, une faible hystérèse est observée, mais uniquement pour la formulation SNAP. Par contre, avec 2,6 %mass de NCC, l'hystérèse est visible pour les deux latex et s'amplifie dans le cas du SNAP. Ce décalage d'une décade entre la phase de montée et de descente peut donc limiter l'apparition de marques superficielles sur le film, induites par l'enduction.

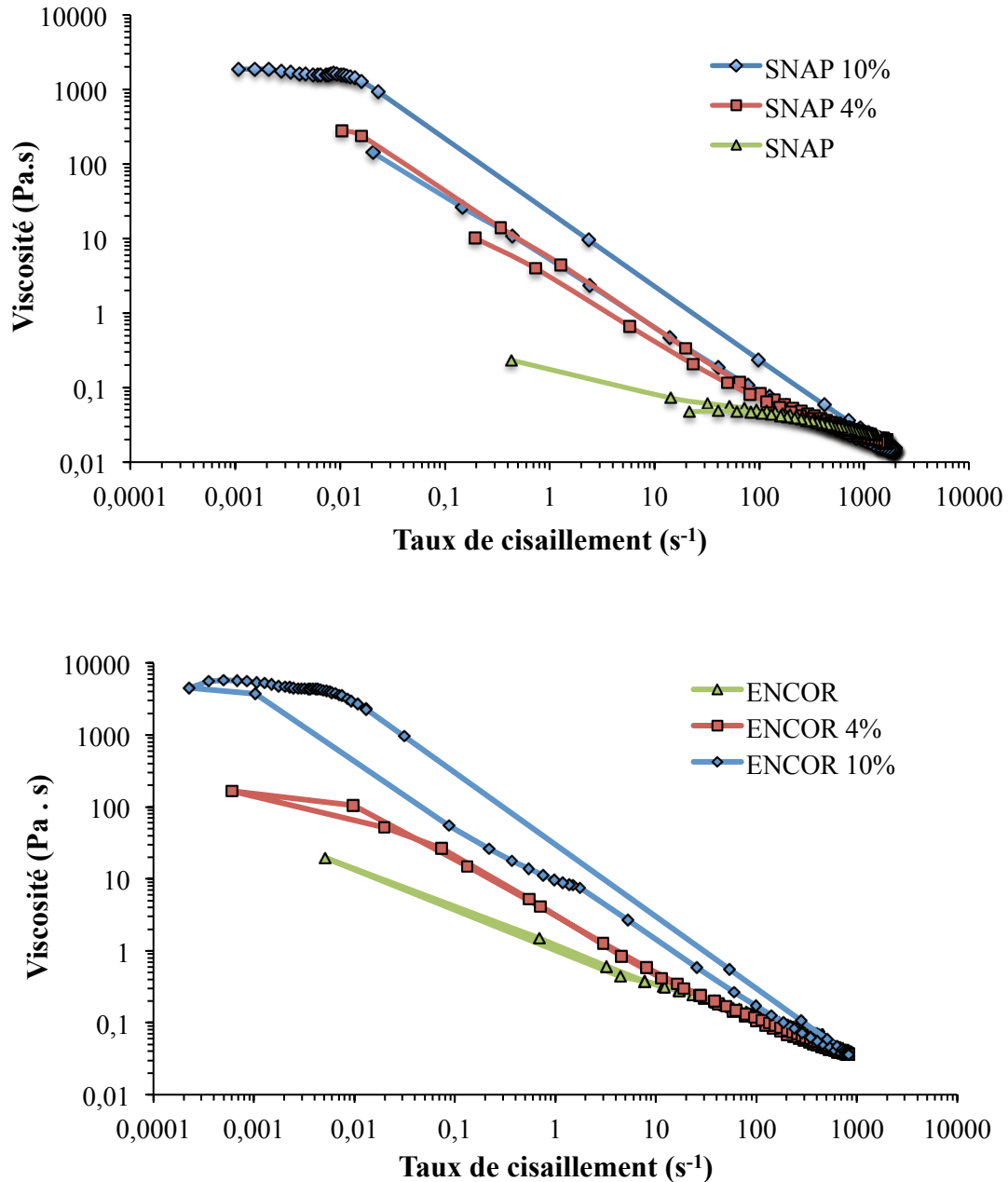


Figure IV- 5: Courbes d'écoulement des dispersions de NCC-SNAP et NCC-ENCOR pour les composites à 4 et 10 %mass en NCC.

A.3. Préparation des films composites chargés en NCC

A.3.1. Méthode

La production des films composites s'effectue par enduction, en plusieurs étapes (**Figure IV-6**). Premièrement, les NCC sont pré-dispersés soit dans l'eau, soit dans l'acétate de butyle pour être incorporés aux latex ou au PU, respectivement. Le polymère et les NCC sont mélangés par agitation mécanique. Dans le cas du mélange avec la résine SYNOCURE, une étape de dégazage peut être ajoutée pour éliminer l'air emprisonné. Les formulations sont déposées sur une plaque par enduction, en contrôlant la hauteur du film humide à l'aide d'une lame réglable, à une vitesse d'environ 5 cm/s.

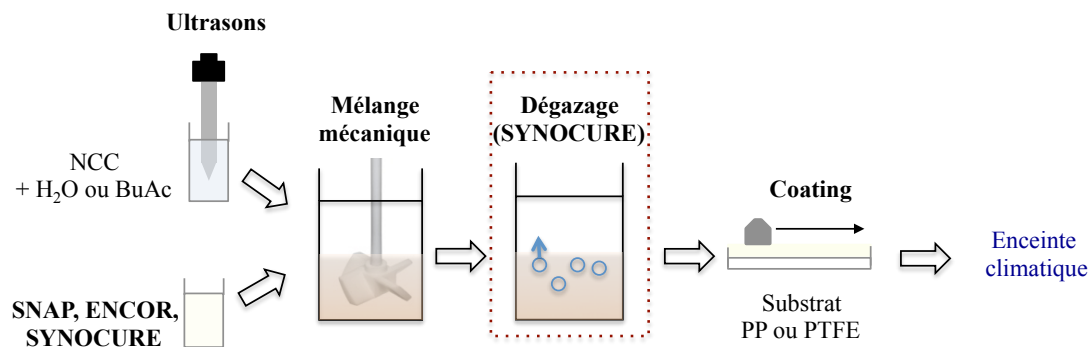


Figure IV- 6: Méthode de préparation des films composites.

Voici une représentation d'un cycle de séchage type pour la formation de films composites à partir des formulations latex, à température et humidité relative contrôlées :

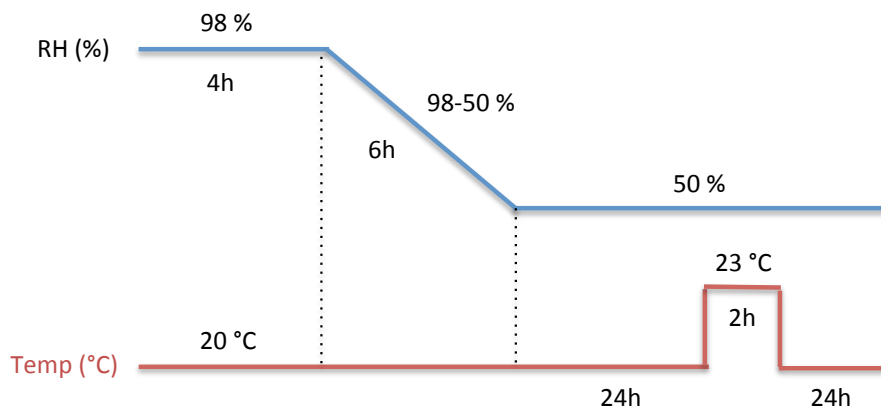


Figure IV- 7: Rampe de séchage en enceinte climatique utilisée pour les formulations latex ; RH : humidité relative.

Les échantillons sont ramenés à 23 °C et RH= 50 % en 6 h. Les pré-dispersions de NCC dans l'eau sont préparées de sorte à utiliser un minimum de solvant, pour ne pas déstabiliser les latex. Les composites préparés sont à 4 et 10 %mass en NCC à l'état sec. La concentration en NCC dans les dispersions latex est alors de 1,6 et 2,9 %mass pour les composites (secs) à 4 et 10 %mass, respectivement.

Les films PU à partir de la référence SYNOCURE en revanche, sont obtenus par simple chauffe à 60 °C pendant 4h à RH= 40 %. Ces composites n'ont été analysés que pour un taux de charge de 4 %mass en NCC car la dispersion dans cette matrice s'est avérée difficile. En effet, le nombre important d'agrégats de grosse taille a été observé à l'œil nu pour un taux de 10 %mass en NCC.

A.3.2. État de dispersion des NCC au sein des films

Lors de l'élaboration des films composites, la première interrogation porte sur la qualité de la dispersion des NCC dans la matrice. Pour l'évaluer, nous avons observé les films par microscopie optique et par microscopie électronique en transmission (MET). La dispersion des NCC non modifiés et acétylés (conditions DMSO-1 pendant 45 min ; $AC_{/OH}\%$ = 6 %) a été particulièrement étudiée.

A.3.2.1. Observation par microscopie optique

Les différents films chargés en NCC non modifiés et acétylés ont été observés par microscopie optique entre polariseurs croisés. La lumière est donc atténuée par l'angle appliqué entre les polariseurs. Grâce à la biréfringence des NCC, des zones plus claires peuvent être observées si les particules sont agrégées. Avec la résolution du microscope optique, seul des objets microniques peuvent être mis en évidence, ce qui nous permet d'avoir une première évaluation de l'état de dispersion. Les clichés obtenus sont représentés **Figure IV-8**.

Pour les trois films sans nanocristaux, le fond lumineux est homogène et sombre avec des rayures observables, induites par la lame utilisée pour retirer le film du substrat. Après ajout des NCC non modifiés et acétylés (NCC-A), on observe dans tous les cas l'apparition de zones plus claires. Dans le cas des latex, les zones sont fines et allongées, équivalentes en taille entre 10 et 50 μm environ. Cela indiquerait un niveau d'agrégation relativement élevé. Il n'y a pas de différence notable entre les NCC modifiés ou non. Cependant, il n'est pas possible de savoir ici s'il ne s'agit pas d'un défaut de matière (zone plus ou moins dense en polymère). En revanche, il est très clair que pour la référence SYNOCURE, la pré-dispersion des NCC (modifiés ou non) dans l'acétate de butyle est inefficace. Les objets sont de l'ordre de la centaine de microns et présentent une iridescence marquée, caractéristique des NCC. On peut donc affirmer que la dispersion est très mauvaise dans ce cas. Pour les latex, des analyses par microscopie électronique sont nécessaires pour conclure sur l'état de dispersion.

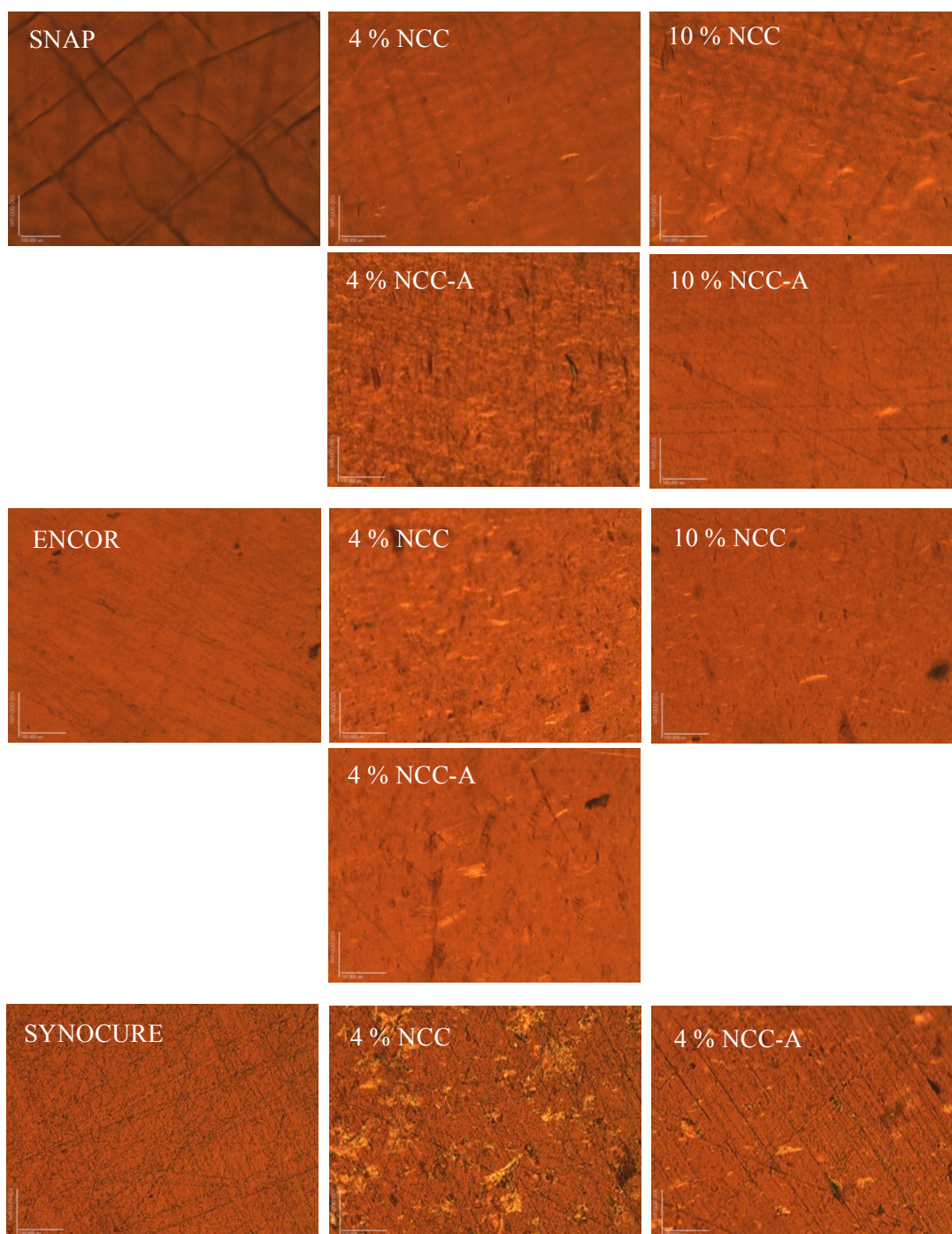


Figure IV- 8: Observation par microscopie optique des films SNAP, ENCOR et SYNOCURE, chargés ou non en NCC non modifiés (NCC) ou NCC acétylés (NCC-A ; $\text{Ac/OH}\% = 6\%$).

A.3.2.2. Observation par microscopie électronique en transmission

Pour lever le doute sur les zones claires observées en microscopie optique pour les films composites SNAP et ENCOR, ces échantillons ont été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) (**Figure IV-9**). Les échantillons analysés sont obtenus par découpe sur la tranche du film composite.

On remarque que finalement les NCC non modifiés sont relativement bien dispersés dans le volume du matériau. On trouve tout de même quelques clusters disparates au sein du film, dont la taille est de l'ordre du micron, bien inférieur à celles des zones claires observées en microscopie optique. L'état de dispersion des NCC non modifiés semble équivalent pour les deux latex avec la présence de rares agglomérats, comme le montre le cliché ENCOR à 10 %mass en NCC.

Pour les NCC acétylés (NCC-A), la pré-dispersion dans l'eau semble être efficace pour limiter la formation d'agrégats dans le film. En effet, on observe une qualité de dispersion semblable à celle des NCC non modifiés. Les micrographies TEM obtenues à 4 %mass en NCC-A sont présentées **Figure IV-9**. On retrouve, comme dans le cas des NCC non modifiés, des regroupements de NCC ponctuellement dans le film (illustré par ENCOR à 4 %mass en NCC-A).

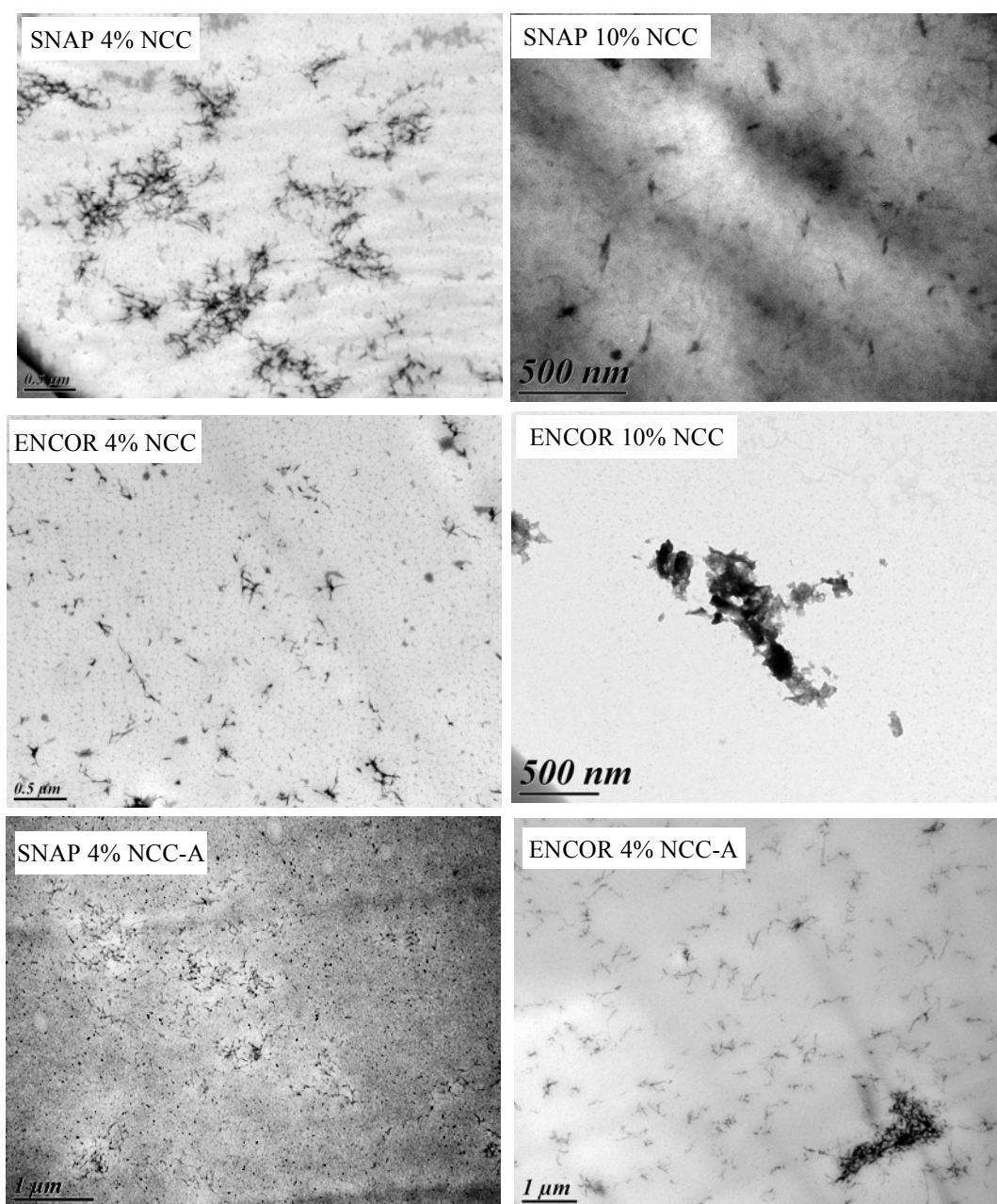


Figure IV- 9: Observation des films composites SNAP et ENCORE, chargés en NCC non modifiés (NCC) et NCC acétylés (NCC-A ; $Ac_{OH}\%$ = 6 %).

B. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FILMS COMPOSITES CHARGÉS EN NCC

B.1. Choix de la méthode de caractérisation

Les propriétés mécaniques des films composites réalisés à partir des références SNAP, ENCOR et SYNOCURE ont été évaluées en fonction du taux de charge, grâce à l'analyse mécanique dynamique (DMA) en mode traction.

La transition vitreuse (T_g) des polymères acryliques SNAP et ENCOR est proche de l'ambiant – soit 30 °C environ – et présentent un fluage relativement important dès que la température excède T_g . Il n'a donc pas été possible d'analyser ces échantillons de manière reproductible par mesures de traction classique, dans nos conditions de laboratoire. Nous avons opté pour des analyses par DMA en mode fréquence. La température est fixée à une température proche (mais supérieure) de la T_g du polymère et la fréquence de sollicitation varie. Le comportement mécanique des polymères en fonction de la température peut être déduit à partir des mesures effectuées en fréquence, grâce à l'existence de la relation temps-température (Manikandan 2001). Les sollicitations à haute fréquence correspondent alors aux basses températures et inversement. A haute fréquence, la durée de sollicitation est inférieure au temps de relaxation du polymère, la réponse est donc élastique comme dans le cas du plateau vitreux à basse température. A l'inverse, si le temps de sollicitation est plus long, les chaînes polymères peuvent relaxer et la réponse sera de type visqueuse comme dans le cas du plateau caoutchoutique à plus haute température.

Pour nos expériences, une seule température a été choisie (30 °C pour les latex et 50 °C pour le PU) et la plage de fréquences est de 100 à 0,001 Hz. Le choix de la température autour de T_g permet de limiter le fluage du polymère dans un premier temps. Par ailleurs, nous souhaitons, dans la mesure du possible, caractériser les matériaux depuis leur plateau vitreux jusqu'à l'état caoutchoutique dans notre plage de fréquences.

B.2. Propriétés mécaniques des composites

Les balayages DMA obtenus en fréquences pour les différents composites chargés en NCC sont représentés **Figure IV-10**.

On remarque que pour la référence SNAP, le renforcement par les NCC est relativement intéressant. Le module élastique E à haute fréquence (basse température), initialement à 0,2 GPa, augmente pour atteindre 0,6 et 0,9 GPa pour une teneur en NCC de 4 et 10 %mass, respectivement. Cette augmentation du module confirme la bonne interaction entre les NCC et le polymère. L'augmentation importante de la valeur du plateau caoutchoutique (E augmente de deux décades à basses fréquences

ou hautes températures) révèle une augmentation significative de la cohésion du matériau. Le plateau caoutchoutique étant initialement à 4 MPa sans NCC, passe à 25 puis à 270 MPa pour 4 et 10 %mass en NCC, respectivement.

Concernant la référence ENCOR, l'impact des NCC sur les propriétés mécaniques est moindre. Le plateau vitreux (hautes fréquences) reste quasi constant après ajout des NCC, autour de 0,7 GPa. Le caractère supposé plus hydrophobe de la référence ENCOR peut être à l'origine des interactions limitées avec la cellulose. Par contre, la valeur du plateau caoutchoutique augmente elle aussi : elle passe de 1 MPa sans NCC à 4 puis 27 MPa avec l'ajout de 4 et 10 %mass de NCC, respectivement. L'augmentation reste néanmoins moins importante que dans le cas de la référence SNAP. On remarque tout de même que les performances mécaniques de la référence SNAP chargée à 4 %mass de NCC sont équivalentes à celles de la référence ENCOR chargée à 10 %mass en NCC. Seul le plateau vitreux de ENCOR est plus élevé que SNAP, comme nous l'attendions, grâce à la réticulation locale du polymère.

Après acétylation, les NCC-A semblent apporter le même renforcement que les NCC non modifiés dans le cas de la référence SNAP, avec une légère augmentation du plateau caoutchoutique. À l'inverse, l'augmentation de l'hydrophobie des NCC n'améliore pas le renforcement pour la référence ENCOR.

Après acétylation, les NCC-A semblent apporter le même renforcement que les NCC non modifiés dans le cas de la référence SNAP, avec une légère augmentation de la valeur du plateau caoutchoutique. Par contre, avec la référence ENCOR, elle conduit à une diminution des propriétés mécaniques du matériau, en particulier au niveau du plateau vitreux (haute fréquence). Le renforcement d'une matrice polymère par des NCC est le résultat d'un compromis entre i) une bonne adhésion à l'interface charge/matrice et ii) la formation d'un réseau percolant au sein de la matrice par liaison hydrogène (interactions inter-particules), qui n'est possible qu'au dessus d'une certaine concentration en NCC (seuil de percolation) (Morin 2002, Azizi 2005, Bras 2010, Dufresne 2015). Dans ce contexte, les pertes de propriétés mécaniques observées avec la matrice ENCOR après acétylation, pourrait être liée à une interface moins bonne, couplé à une perte des interactions inter-particules suite à la substitution des OH par des groupes acétyles.

En ce qui concerne la référence SYNOCURE, la présence de 4 %mass de NCC ne modifie pas de manière significative le module élastique du plateau vitreux, qui stagne autour de 1 GPa (**Figure IV-11**). En revanche, le plateau caoutchoutique

est augmenté de 10 à 35 MPa. Il semble donc qu'une partie des contraintes mécaniques soit transmise aux NCC agrégés, via le réseau polymère, probablement grâce à la réaction entre les fonctions isocyanates du PU et les fonctions OH de la cellulose. Après acétylation, les NCC-A ont un pouvoir renforçant plus faible au niveau du plateau vitreux, ce qui pourrait s'expliquer par la réduction du nombre de OH de surface disponibles pour réagir avec les isocyanates, sachant que la dispersion est légèrement améliorée avec l'acétylation. La valeur du plateau caoutchoutique est légèrement augmentée, en lien avec la dispersion légèrement améliorée (agrégats plus petits).

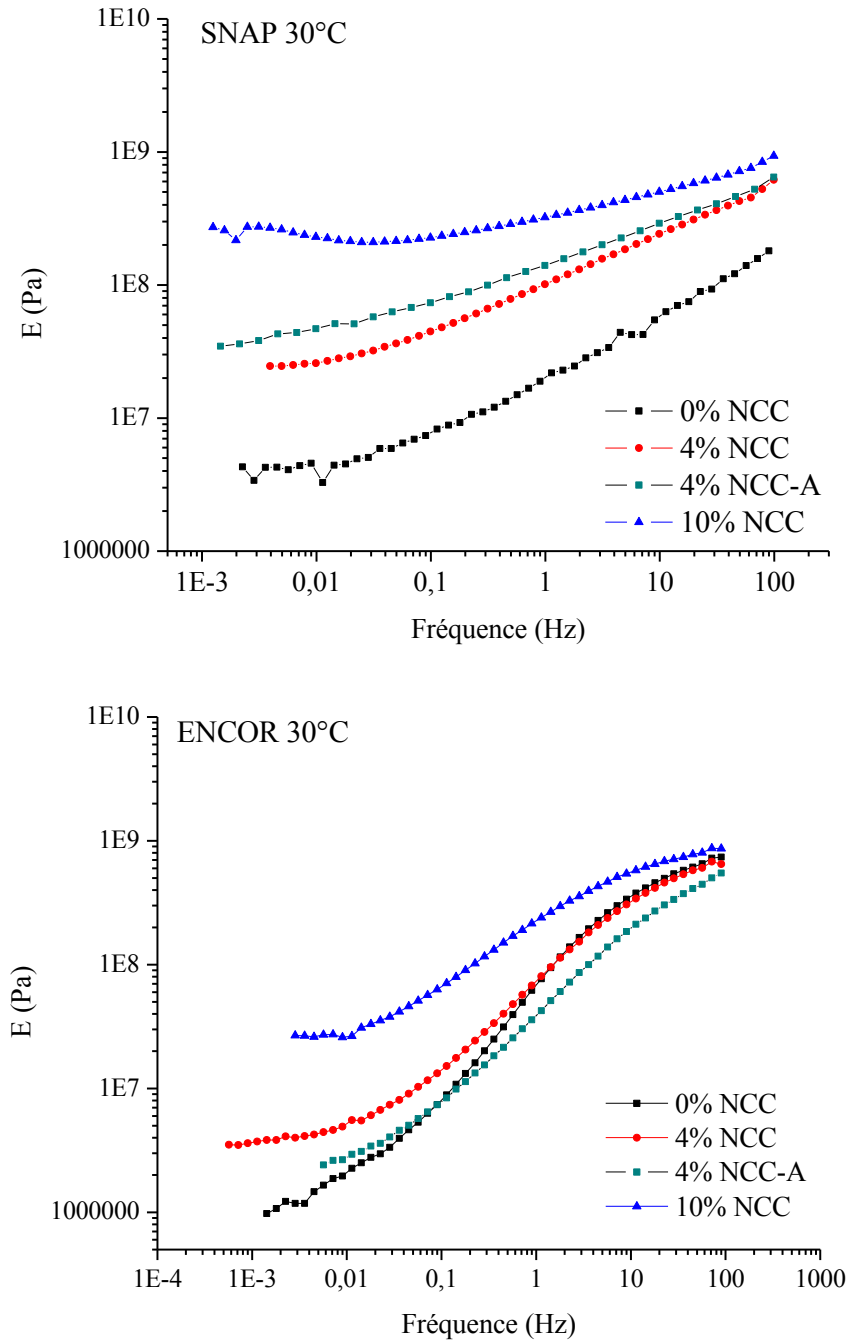


Figure IV- 10: Courbes DMA obtenues en fréquences à 30 °C, pour les matrices chargées en NCC. Le module élastique E' est représenté en fonction de la fréquence de sollicitation.

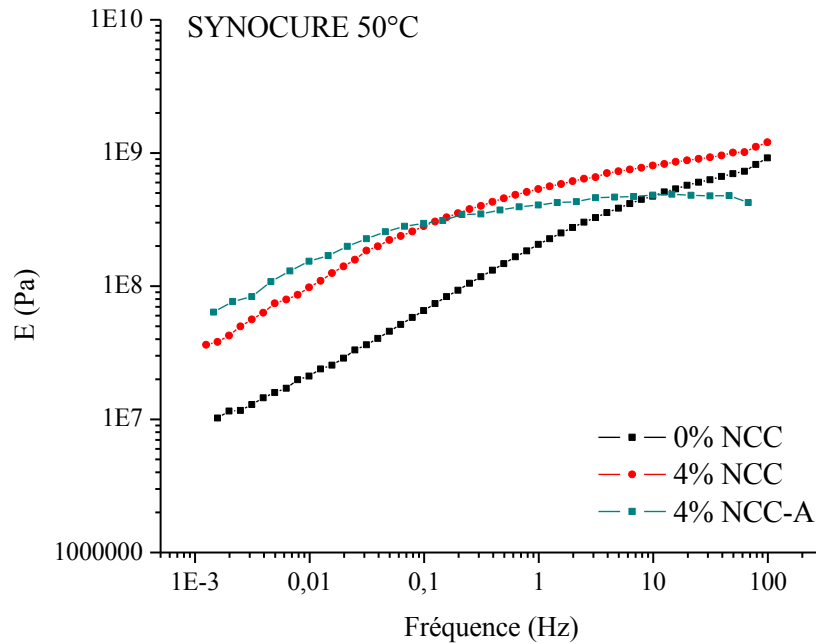


Figure IV- 11: Courbes DMA obtenues en fréquences à 50 °C, pour la référence SYNOCURE chargées ou non en NCC. Le module élastique E' est représenté en fonction de la fréquence de sollicitation.

C. PROPRIÉTÉS BARRIÈRES À L'EAU ET À L'OXYGÈNE DES FILMS COMPOSITES CHARGÉS EN NCC

C.1. Perméabilité à la vapeur d'eau

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des différents films composites ont été évaluées par le calcul du facteur de perméabilité « K » obtenu à partir des mesures du WVTR (Cf. Chapitre VI). Les valeurs de K sont des valeurs normalisées car elles prennent en compte l'épaisseur des films et sont donc représentatives de la performance du matériau. Pour chaque matrice, les films composites ont été comparés à un film référence sans NCC préparé dans les mêmes conditions. A noter que certains composites n'ont pas pu être testés en raison de la difficulté à obtenir un film sans défauts, à savoir les films à 10 %mass en NCC-A pour le latex ENCOR. Malgré les différentes conditions envisagées (rampe de séchage plus longue, ajout d'agent plastifiant pour améliorer la filmification ou d'un anti-moussant pour supprimer les bulles), nous n'avons pas pu obtenir de film suffisamment uniforme pour effectuer une analyse correcte du WVTR dans ce cas. En effet, pour incorporer les NCC à une telle concentration, il faut introduire une trop grande quantité d'eau qui dilue

fortement le latex et nuit à la filmification lors du casting. Le film obtenu est alors cassant et présente un aspect rugueux en surface.

Les différentes valeurs de K obtenues pour les différents composites (à 23 °C et RH = 50 %) sont présentées dans le **Tableau IV-1**. Pour les polymères non chargés, on observe une augmentation de la valeur de K dans l'ordre SYNOCURE < ENCOR < SNAP ($1,5.10^{-5} \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$; $4,4.10^{-5} \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$; $1,1.10^{-4} \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$). Les meilleures propriétés barrières sont obtenues pour la résine SYNOCURE, qui peut s'expliquer par la présence d'un réseau réticulé dans ce cas, qui peut limiter la diffusion de l'eau dans le film, mais aussi par la présence de zones cristallines (PU semi-cristallin), ce qui n'est pas le cas des références SNAP et ENCOR complètement amorphes. La référence SNAP étant moins hydrophobe que ENCOR, elle conduit logiquement à de moins bonnes performances. Les performances inférieures de la référence SNAP sont certainement liées à l'hydrophilie supérieure de la matrice. L'addition de 4 %mass de NCC ou NCC-A n'a aucun impact sur les propriétés barrières des références ENCOR et SYNOCURE, par contre, elle permet de diminuer de manière significative la valeur de K pour la référence SNAP. L'acétylation des NCC dans ce cas conduit à de meilleures performances, la perméabilité à la vapeur d'eau étant alors comparable à celle de la référence ENCOR sans NCC. Ce résultat peut s'expliquer par la prise en eau réduite des NCC-A et/ou à une meilleure filmification en présence des NCC-A. Cette dernière hypothèse est appuyée par les bonnes performances mécaniques de ce latex en présence de 4 %mass en NCC (**Figure IV-10**). Les performances sont cependant moins bonnes avec 10 %mass de NCC, même après acétylation, mais le film est sans défaut apparent, contrairement à la référence ENCOR. La référence SNAP peut donc accepter une certaine quantité de NCC, sans perdre des propriétés barrières à l'eau et de filmification, contrairement aux autres matrices. Nous verrons dans le prochain chapitre que ces NCC peuvent avoir un impact positif sur les propriétés barrières à l'oxygène du matériau.

Tableau IV- 1 : Facteur de perméabilité à la vapeur d'eau des matrices polymères chargées ou non en NCC.

	Facteur de perméabilité « K » ($10^{-4} \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$)		
	SNAP	ENCOR	SYNOCURE
0 %	1,06	0,44	0,15
4 %mass. NCC	0,65	0,36	0,27
4 %mass. NCC-A	0,41	0,35	
10 %mass. NCC	0,73	13,7	
10 %mass. NCC-A	1,04		

C.2. Perméabilité à l'oxygène

Au vue des données de la littérature, nous espérons surtout une amélioration des propriétés barrières vis à vis de l'oxygène après l'addition de NCC (Cf. Chapitre VI). Le fait de ne pas détériorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau malgré l'ajout de charges hydrophiles est déjà un point important.

La perméabilité à l'oxygène des différents films composites a été évaluée grâce à la mesure de leur OTR (Oxygen Transfer Rate), soit le flux d'oxygène traversant les films (à 23 °C et RH = 50 %). A partir de l'OTR, la perméabilité à l'oxygène « P_{O_2} » peut être calculée. Les valeurs de P_{O_2} sont des valeurs normalisées car elles prennent en compte l'épaisseur des films et sont donc représentatives de la performance du matériau (Cf. Chapitre VI). Les perméabilités P_{O_2} peuvent donc être comparées entre elles (**Tableau IV-2**).

Pour les polymères non chargés en NCC, on observe une augmentation de la valeur de P_{O_2} dans l'ordre SYNOCURE < SNAP < ENCOR. Conformément à ce que l'on pouvait prévoir, la référence SYNOCURE est la matrice polymère la plus performante, en partie grâce à sa structure réticulée et semi-cristalline (porosité réduite). Elle possède également de groupements polaires (C=O, N-H) capables de limiter la diffusion de l'oxygène par interactions intermoléculaires fortes. Ces liaisons confèrent par ailleurs un caractère semi-cristallin au PU, ce qui peut contribuer à l'augmentation des propriétés barrières à l'oxygène (structure dense). En comparaison, les films SNAP et ENCOR sont 10 fois moins performants. Malgré la réticulation locale du film ENCOR (Cf. Chapitre II), sa perméabilité à l'oxygène est plus grande que celle du film SNAP, certainement par le nombre plus faible de groupements polaires dans la matrice (groupes carbonyles et alcools dans le cas de SNAP).

Quelque soit le polymère, on observe une légère diminution de la perméabilité à l'oxygène après l'incorporation des nanocristaux de cellulose. L'addition de 4 et 10 %mass de NCC dans la matrice SNAP conduit à une diminution de la perméabilité de l'oxygène de 11 et 21 %, respectivement. Pour les matrices ENCOR et SYNOCURE, la diminution est de 14 et 3 %, respectivement, avec 4 %mass de NCC (les films à 10 %mass n'ont pas pu être analysés). Cette diminution de la perméabilité peut s'expliquer par l'augmentation de la tortuosité – et donc du temps de l'oxygène – au sein du matériau.

L'acétylation des NCC permet d'améliorer légèrement les propriétés du composite SNAP, mais uniquement à faible taux de charge (perméabilité réduite de 17 % à 4 %mass en NCC-A, par rapport au polymère seul). Par contre, l'acétylation n'a quasiment aucun effet sur les composites SYNOCURE.

Tableau IV- 2: Perméabilité à l'oxygène des matrices polymères chargées ou non en NCC.

	Perméabilité à l'oxygène « P_{O_2} » ($\text{cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$)		
	SNAP	ENCOR	SYNOCURE
0 %	165588	210417	25088
4 %mass. NCC	146459	180878	24348
4 %mass. NCC-A	137174	Saturation	23835
10 %mass. NCC	130575	176103	
10 %mass. NCC-A	137625		

C.3. Solution bicouche pour l'amélioration des propriétés barrières à l'O₂

L'incorporation de NCC dans nos matrices polymères a permis d'améliorer légèrement les propriétés barrières à l'oxygène des matériaux, mais l'effet reste relativement limité. Pour être plus efficace et exploiter au mieux le potentiel de la cellulose comme barrière à l'oxygène, une solution bicouche a été proposée. Le principe consiste à former un film 100 % NCC dans un premier temps, puis de l'enduire de polymère (**Figure IV-12**). En effet, les films composés à 100 % de cellulose sont connus pour leur transparence et leurs bonnes propriétés barrières à l'oxygène (Cf. Chapitre I).

La méthode par évaporation de solvant (casting) est intéressante pour déposer le polymère à la surface du film NCC, mais se limite à des études à l'échelle du laboratoire. Pour couvrir des surfaces importantes, les méthodes de coating sont plus adaptées. En effet, le polymère (phase solvant ou aqueuse) peut être appliquée par enduction, barre-coating ou par spray par exemple. Les couches déposées sont par ailleurs fines et contrôlable en épaisseur.

C.3.1. Préparation des films 100 % NCC

Dans un premier temps, nous avons tenté d'enduire les polymères sur un film constitué à 100 % de NCC non modifiés. Différents problèmes se sont présentés à nous lors des essais.

La première étape consiste à utiliser une dispersion aqueuse de NCC pour obtenir un film à 100 % de cellulose, par séchage contrôlé. L'objectif est d'enduire ultérieurement ce film de cellulose par du polymère et de récupérer l'ensemble après séchage. En raison de leur facteur de forme important et des liaisons hydrogènes possibles entre NCC, des films rigides peuvent être obtenus après élimination de l'eau. Cependant, les NCC n'étant pas déformables, il subsiste des défauts ou lacunes au sein du film, qui génèrent des contraintes. Le film se déforme alors lors du séchage sous l'effet de ces contraintes, ce qui donne finalement un aspect gondolé au film. Nous avons observé ce phénomène lors de nos premiers essais, c'est pourquoi nous avons ensuite additionné un plastifiant, le glycérol (Svagan 2009), dans des proportions pouvant atteindre les 20 % en masse. Ce plastifiant permet à la fois de combler les défauts et de rendre le film plus souple, moins cassant, tout en maintenant le réseau de liaisons hydrogènes entre NCC. Nous avons donc obtenu des films 100 % NCC avec le glycérol, mais ils restent déformés jusqu'à 20 % en masse de plastifiant et sont trop mou pour être découlés du moule. Nous avons donc abandonné cette option et envisagé de déposer le polymère sur un film 100 % NCC acétylés ($A_{C/OH}\%$ = 6 %), ce qui s'est avéré plus facile. Le film a été réalisé en présence de 12 % mass de glycérol. Les films NCC-A obtenus ont pour épaisseur $80 \pm 8 \mu\text{m}$ et ne présentent pas de défauts apparents.

C.3.2. Casting sur film 100 % NCC acétylés

Pour limiter les problèmes de démouillage du dépôt humide, nous avons déposé le polymère à l'aide d'un polypropylène (PP) sur une plaque de PTFE (**Figure IV-12**). L'épaisseur finale du composite est dans ce cas supérieure à celle obtenue pour les films monocouche, soit 600 μm contre 200 μm précédemment. La filmification avec les NCC-A n'a pas généré de décollement du film lors du séchage, avec seulement 12 %mass de glycérol. Il semblerait que les fonctions acétate jouent le rôle de plastifiant interne et rendent le film NCC moins rigide.



Figure IV- 12: Moules PP utilisés sur une plaque PTFE pour obtenir les films bicouches.

La tranche des films bicouche a été observée par MEB, après cryofracture, afin d'identifier d'éventuelles différences au niveau de l'interface des films NCC et polymères (**Figure IV-13**). Dans les trois cas, aucun défaut n'est observé au sein des films polymères. Il en est de même pour le film de cellulose, dont l'épaisseur mesurée varie entre 80 et 90 μm . Les défauts observés pour le bicouche ENCOR/NCC ont été formés lors de la congélation du composite dans l'azote liquide. En effet, la contraction du composite est si importante lors du refroidissement que les déformations génèrent des fissures dans le film.

Dans le cas du composite SYNOCURE/NCC, le film NCC ne se fracture pas au même niveau que la matrice polymère. On remarque qu'une partie du film NCC-A est manquante. L'interface cellulose-polymère semble ici moins solide que pour les bicouches obtenus avec les latex. Cette observation suggère que la réaction entre l'isocyanate de la matrice et les fonctions OH de la cellulose n'est pas homogène ou systématique à la surface des NCC. Cela pourrait s'expliquer par la diminution du

nombre de OH de surface après acétylation, limitant la formation de liaison covalentes.

Dans ce cas, le dépôt de polymère sous forme de latex semble plus efficace et permet de diffuser au sein du film NCC, ce qui expliquerait les meilleurs résultats en termes de perméabilité.

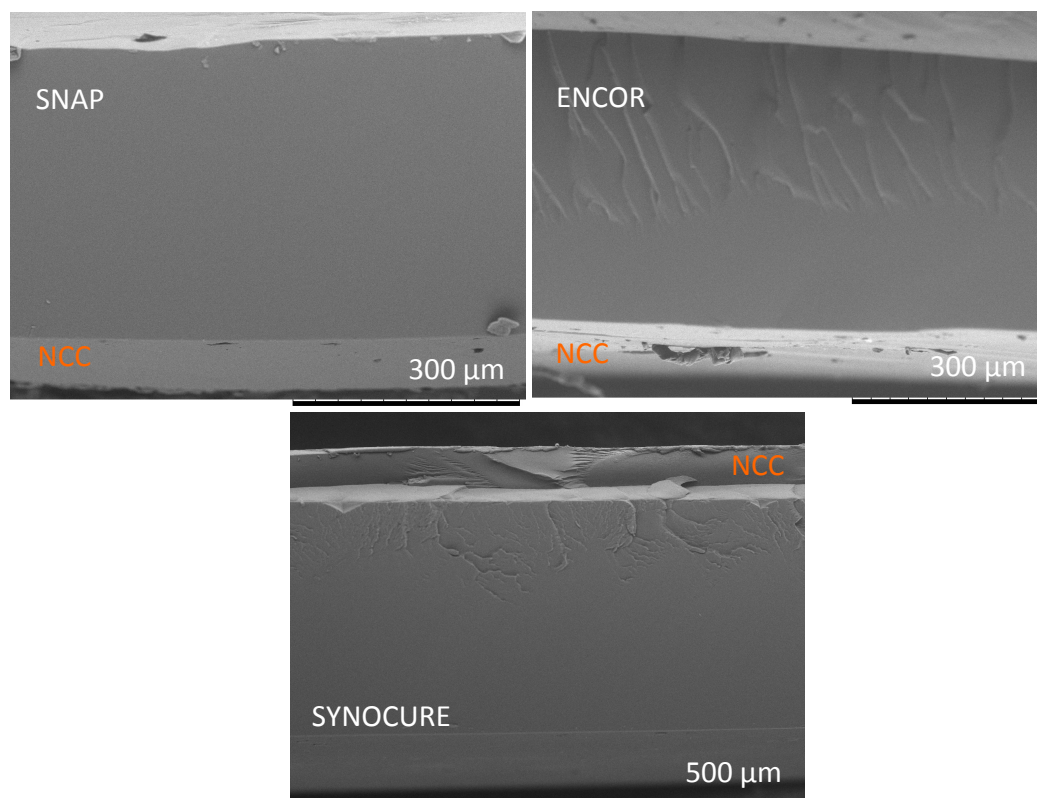


Figure IV- 13: Observation MEB de la tranche des film bicouche après cryo-fracture.

Les valeurs de perméabilité à l’oxygène obtenues pour ces composites bicouches sont présentées dans le **Tableau IV-3**. En comparaison avec les composites chargés en NCC, la solution bicouche offre une résistance au passage de l’oxygène entre 10 fois et 200 fois supérieure. Par rapport au films polymère seuls, le gain mesuré en terme de perméabilité est d’un facteur 20, 200 et 10 pour les références SNAP, ENCOR et SYNOCURE respectivement. Comme le film NCC-A est identique pour les trois références, les performances des films bicouches peuvent être comparés. Les meilleurs propriétés barrières ont cette fois été obtenues avec le latex ENCOR qui présente une valeur de P_{O_2} de $1000 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$. A titre de

comparaison, la perméabilité du polyéthylènetéréphtalate (PET), est de $1200 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ (23°C , $\text{RH}=50\%$) (Lange 2003).

Tableau IV- 3: Perméabilité à l'oxygène mesurée pour les composites bicouches.

Perméabilité à l'oxygène « P_{O_2} » ($\text{cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$)	
SNAP	8692
ENCOR	1054
SYNOCURE	2830

Les meilleurs résultats obtenus pour la solution bicouche peuvent s'expliquer i) par les bonnes propriétés barrières intrinsèques du film de NCC acétylés et ii) par la réduction de la porosité (ou des défauts) par le polymère à la surface du film cellulosique.

Connaissant la perméabilité à l'oxygène des films polymères seuls, il est également possible d'avoir une estimation de la perméabilité du film de NCC acétylé. Pour ce calcul, on considère que les couches de polymère et cellulose sont deux films bien distincts, apposés l'un sur l'autre et donc que leurs perméabilités propres sont additives. Ici, on ne tient pas compte d'une éventuelle pénétration du polymère dans le film de cellulose. La formule employée est la suivante (Hedenqvist 1999, Huang 2004) :

$$\frac{e_T}{P_T} = \frac{e_p}{P_p} + \frac{e_{NCC}}{P_{NCC}} \quad \text{Eq. IV-1}$$

avec e_T et P_T l'épaisseur et la perméabilité du film multicouche, e_p et P_p l'épaisseur et la perméabilité du polymère, e_{NCC} et P_{NCC} l'épaisseur et la perméabilité du film cellulose. Après calcul, on obtient une valeur moyenne de P_{NCC-A} est de $0,8 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ (23°C , $\text{RH}=50\%$). Cette valeur peut être comparée à celles dans la littérature, avec des polymères très barrière comme le polyéthylènevinylalcool (EVOH) qui présente une perméabilité entre 1 et $10 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ (23°C et $\text{RH}=0\%$) ou le PVOH avec $20 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ ($\text{RH}=50\%$) (Parry 1993, Lange 2003). En ce qui concerne les matériaux cellulosiques, des films produits à partir de microfibrilles fonctionnalisées carboxyméthyle peuvent atteindre une perméabilité de

$85 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH}= 50 \%$) ou $0,06 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ (à $\text{RH}= 0\%$) (Aulin 2010). Dans le même ordre de grandeur, des films obtenus à partir de nanofibrilles oxydée TEMPO atteignent une perméabilité de $0,4 \text{ cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2/24\text{h}/\text{bar}$ ($\text{RH}= 0\%$) (Fukuzumi 2009).

Le film NCC-A que nous avons obtenu possède donc de bonnes propriétés barrières, même à 50% d'humidité relative.

D. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, l'utilisation de nanocristaux de cellulose (NCC) comme nanocharges dans des matrices ARKEMA (deux latex et une résine polyuréthane) a été envisagée, dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques et barrières en vue d'une application comme revêtements anticorrosion pour le photovoltaïques.

Dans une première partie, une étude rhéologique a été réalisée pour étudier le comportement des deux latex (matrice SNAP et ENCOR) après incorporation des NCC non modifiés. Les mesures de rhéométrie ont montré que la viscosité au repos des formulations chargées avec seulement 1,6 et 2,9 %mass de NCC augmentent de plusieurs décades. Pour la plus forte concentration, l'épaississement de la formulation s'avère suffisant pour empêcher son écoulement sous effet de la gravité. Un phénomène de rhéofluidification important a été observé en présence des nanoparticules pour les deux types de matrice.

Des composites chargés en NCC non modifiés ou acétylés (4 et 10 %mass) ont été préparés par « solvant casting », en utilisant les deux latex et la résine polyuréthane (SYNOCURE) comme matrices. L'analyse microscopique a révélé que la dispersion des NCC dans les latex (voie aqueuse) était relativement homogène, qu'ils soient acétylés ou non. Par contre, la pré-dispersion des NCC dans le solvant s'est révélée inefficace dans le cas du polyuréthane, des agrégats importants étant observés dans le matériau, même après acétylation.

Les propriétés mécaniques des différents composites évaluées par DMA, se sont révélées cohérentes avec la qualité de dispersion observée par microscopie. Contrairement à la résine SYNOCURE, l'incorporation de NCC non modifiés dans les matrices à base latex a conduit à un renforcement significatif du matériau. Avec 10 %mass de NCC, le module au plateau caoutchoutique a pu être multiplié par 27 et 70 pour les matrices ENCOR et SNAP, respectivement. Le caractère supposé plus hydrophile du polymère SNAP expliquerait les meilleurs résultats obtenus dans ce cas (meilleure interface NCC-matrice). L'acétylation de NCC n'a pas conduit à une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques du matériau, probablement parce que le réseau percolant entre NCC à l'intérieur de la matrice est affecté par l'acétylation.

Enfin, les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des composites ont été évaluées par la mesure du WVTR et de l'OTR, respectivement. Grâce à la

formation d'un réseau réticulé, la matrice PU s'est révélé largement plus performante, tant au niveau de l'eau que de l'oxygène. L'incorporation de NCC (modifiés ou non) dans les matrices modifie peu la perméabilité à l'eau et diminue légèrement la perméabilité à l'oxygène. Les propriétés barrières à l'oxygène ont cependant pu être améliorées de manière significative grâce à une solution bicouche consistant à déposer les polymères sur un film 100 % NCC acétylés. Les meilleures performances ont été obtenues avec le latex ENCOR, qui permet d'atteindre les performances d'un PET.

CHAPITRE V : UTILISATION DES NCC COMME STABILISANT THERMIQUE ET UV DANS LES REVÊTEMENTS PDMS POUR L'AÉROSPATIAL

CHAPITRE V : UTILISATION DES NCC COMME STABILISANT THERMIQUE ET UV DANS LES REVÊTEMENTS PDMS POUR L'AÉROSPATIAL	151
A. CONTEXTE DE L'ÉTUDE	152
B. PRÉPARATION DES COMPOSITES PDMS-NCC	154
C. IMPACT DES NCC SUR LES PROPRIÉTÉS THERMOMÉCANIQUES DU PDMS 155	
D. INFLUENCE DES NCC SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DU PDMS	157
E. INFLUENCE DES NCC SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PDMS SOUS VIEILLISSEMENT UV	159
F. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE V	165

A. CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Au cours de cette thèse, nous avons eu l'opportunité d'initier une collaboration avec un autre groupe de recherche de notre laboratoire, travaillant sur l'amélioration des propriétés thermiques et optiques de revêtement polydiméthylsiloxane (PDMS) pour l'aérospatial. Dans ce contexte, nous avons envisagé d'étudier l'impact des NCC (utilisés comme charge), sur la stabilité thermique ainsi que la photostabilité de ce matériau aux propriétés spécifiques.

Le PDMS est un élastomère de la famille des silicones qui présente des propriétés uniques liées à sa flexibilité, transparence, bonne stabilité thermique et résistance à l'oxydation ainsi qu'à l'hydrolyse (Colas 2005, Andriot 2007, Stankova 2016). Les PDMS réticulés sont couramment utilisés comme adhésifs, agents de finition, joints ou revêtements. Ces PDMS sont généralement obtenus par hydrosilylation, en présence d'un agent réticulant et d'un catalyseur au platine (catalyseur de Karstedt) (Lappert 1995, Lewis 1997, Faglioni 2002) (**Figure V-1**). Dans le domaine de l'aérospatial, ils sont en particulier utilisés comme encapsulant ou revêtement de protection (Jochem 2012), mais doivent remplir un cahier des charges spécifique (Guillaumon 2009). Le matériau doit être transparent sur une plage de 250 à 1000 nm en longueurs d'onde (transmittance > 90 %), résistant au vieillissement sous différents rayonnements électromagnétiques (UV, électrons, protons,...), stable sur une plage de température allant de -170 à 130 °C, et posséder un faible coefficient de transfert thermique. Malgré les bonnes propriétés intrinsèques du PDMS, son utilisation dans le domaine de l'aérospatial nécessite de développer des solutions pour atteindre le niveau de performance requis, en particulier au niveau de sa stabilité thermique et photochimique. En effet, la scission homolytique des liaisons siloxanes par les radiations solaires conduit en général à une coloration du matériau, une perte de transparence et une diminution des propriétés thermomécaniques (Sharma 2012, Fisher 2013).

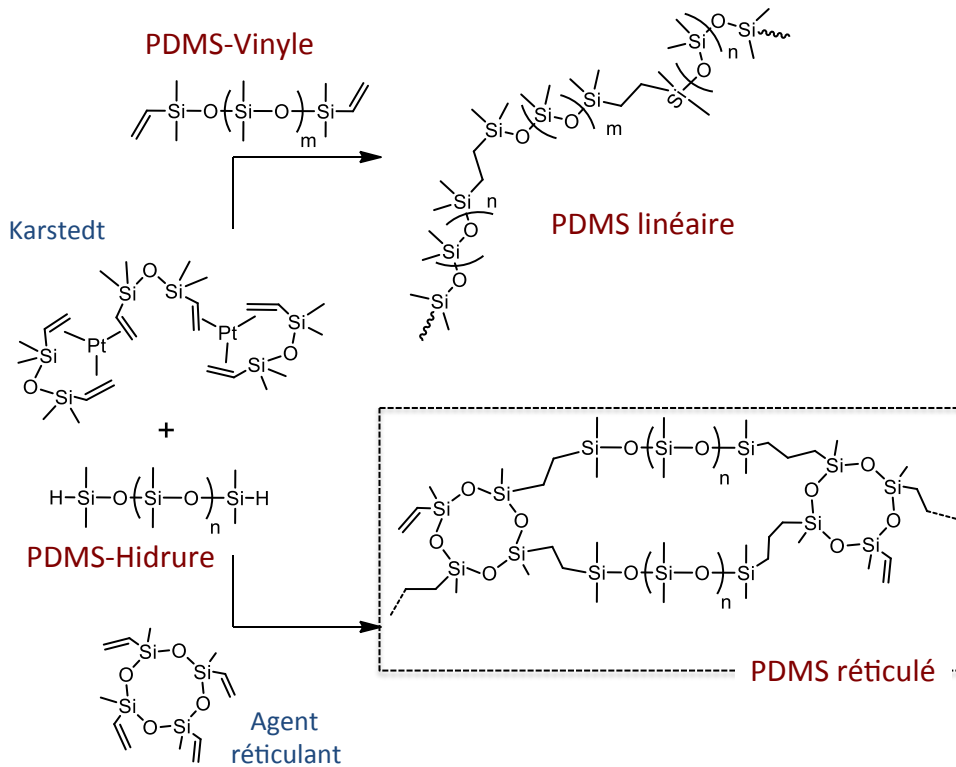


Figure V- 1: Réticulation du PDMS par hydrosilylation, en présence d'un agent réticulant et du catalyseur de Karstedt.

Différentes méthodes ont été envisagées pour limiter ce phénomène, comme le dépôt d'oxyde de zinc en surface sous forme de multicouches (Eita 2012, Lima 2012, Girigoswami 2015), l'utilisation d'agents stabilisants comme les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) ou les absorbeurs UV (UVA) (Bojinov 2010, Dobashi 2008) ou encore l'incorporation de charge minérales comme les oxydes de fer ou le mica. (Hanu 2006). Cependant, jusqu'à présent, aucune solution satisfaisante n'a été réellement trouvée.

Dans ce contexte, nous avons pensé que certains des NCC fonctionnalisés présentés dans le Chapitre III pouvaient avoir une influence positive sur les propriétés thermiques et photochimiques du PDMS. Les NCC traités par le cinnamate de vinyle (VCin), le chloroacétate de vinyle (VCIA) et le trifluoroacétate de vinyle (VtFA) sont particulièrement intéressants car leur surface est décorée de groupes susceptibles de former des radicaux, lesquels peuvent interagir avec les espèces formées lors de la thermo- ou photo-dégradation du matériau (**Figure V-2**).

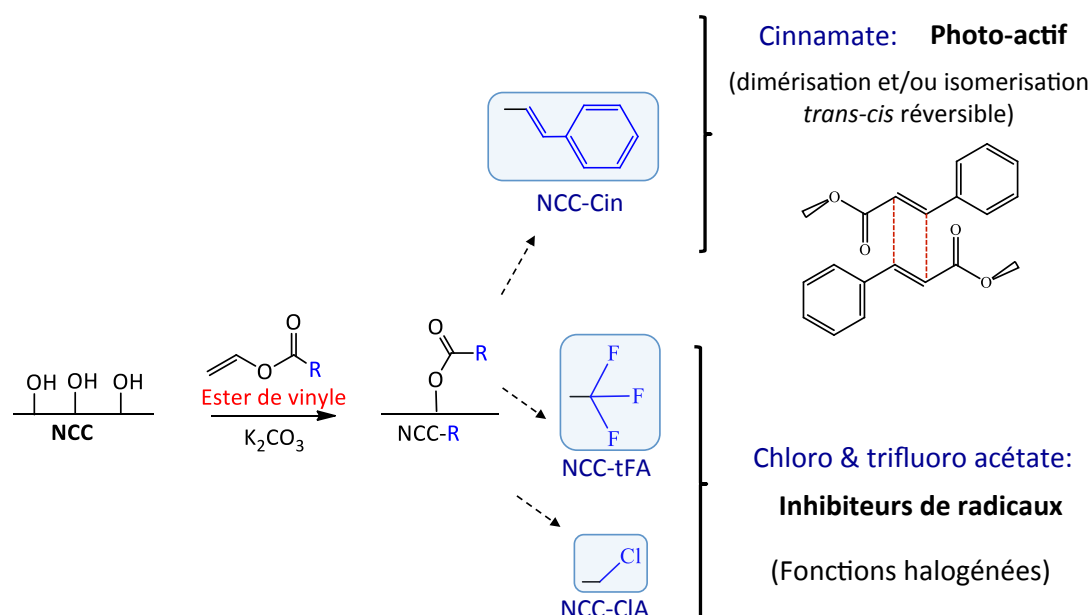


Figure V- 2: NCC fonctionnalisés choisis comme charges pour l'étude concernant l'amélioration de la stabilité thermique et de la photostabilité du PDMS.

Les cinnamates par exemple, peuvent subir une dimérisation et/ou une isomérisation *cis-trans* réversible sous irradiation UV, via un mécanisme radicalaire (Abrakhi 2012). Les groupes chlorométhyle et trifluorométhyle pour leur part, sont relativement labiles et peuvent conduire à la formation de radicaux halogénés, qui piègent les radicaux libres produits lors de la dégradation thermique ou photochimique des polymères (Dufton 1995).

B. PRÉPARATION DES COMPOSITES PDMS-NCC

Le détail de la préparation des composites est donné dans le Chapitre VI. La **Figure V-3** illustre les deux techniques utilisées pour obtenir soit des pastilles (pour l'analyse TGA et DMA), soit des films minces (pour les essais de vieillissement sous UV). En résumé, différents NCC sont pré-dispersés dans du chloroforme par ultrasons, puis ajoutés au PDMS sous agitation mécanique. Après dégazage pour éliminer le solvant, le mélange est soit enduit sur des lames de Quartz (films) soit coulé dans un moule PTFE (pastilles). Les taux de charges utilisés sont 0,5 %, 1 % ou 4 %mass en NCC. Ces taux sont volontairement faibles, pour garantir la transparence du matériau (transmittance > 90 %). La réticulation est effectuée par chauffage en étuve à 70 °C pendant 15 h. L'analyse DSC du PDMS (seul) non réticulé révèle un pic

exothermique à 80 °C, correspondant à la formation du réseau 3D. Ce pic n'a pas été observé pour les composites réticulés, ce qui confirme que la réticulation est totale dans nos conditions (15 h à 70 °C). La transition vitreuse du polymère n'est pas affectée par les NCC et reste constante à -120 °C quel que soit le composite.

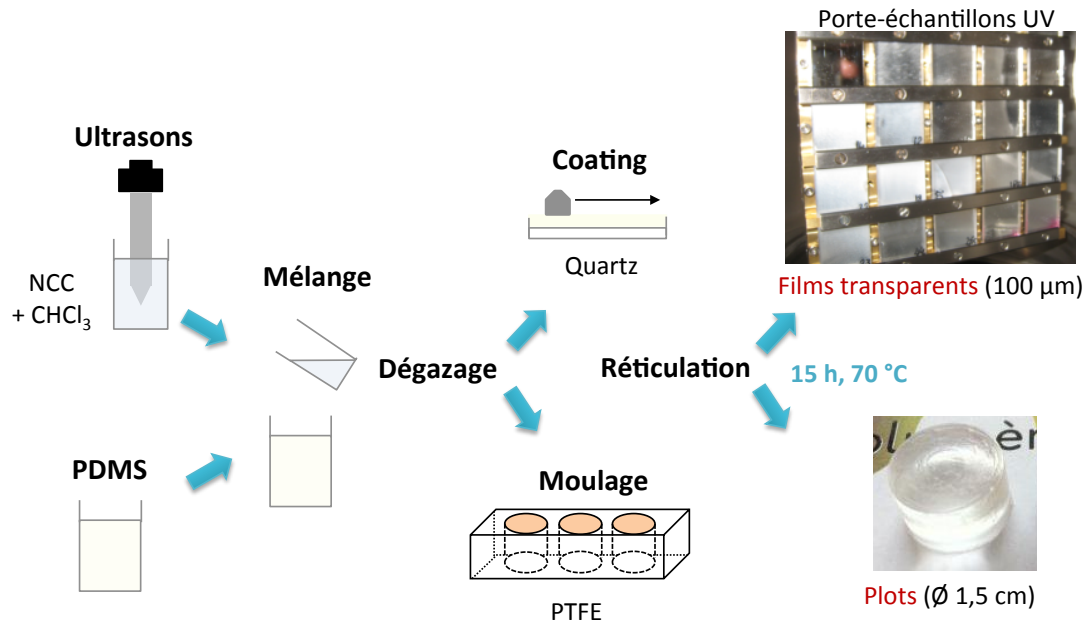


Figure V- 3: Préparation des composites PDMS-NCC sous forme de films ou de pastilles.

C. IMPACT DES NCC SUR LES PROPRIÉTÉS THERMOMÉCANIQUES DU PDMS

Les propriétés thermomécaniques du PDMS et des composites ont été évaluées par DMA, sur une plage de température allant de 30 à 250 °C (**Figure V- 4**). Le PDMS non chargé présente un module élastique de 3 MPa environ, en accord avec les valeurs de E attendues pour ce type de matériau élastomère (Meththananda 2009, Wang 2008). Les propriétés mécaniques ne varient pas de manière significative pour les composites chargés à 0,5 ou 4 %mass en NCC, modifiés ou non. Les NCC n'apportent donc pas de renforcement, mais la formation du réseau réticulé n'est a priori pas altérée par l'ajout de NCC. Le PDMS utilisé ayant une masse molaire comprise entre 20 000 et 30 000 g.mol^{-1} (correspondant à une longueur de chaîne de 80 à 120 nm environ), la distance entre nœuds de réticulation est suffisante pour tolérer la présence des NCC sans impacter significativement les propriétés

mécaniques. Comme nous l'avons discuté dans le Chapitre IV, l'absence de renforcement peut s'expliquer par une interface NCC/matrice médiocre et/ou une perte de réseau percolant suite à la substitution des OH par les groupements greffés en surface des NCC. Par ailleurs, les concentrations en NCC utilisées sont probablement insuffisantes pour atteindre le seuil de percolation.

Il est important de noter que l'amélioration des propriétés mécaniques n'est pas un objectif en soi pour ce type de revêtement, les critères importants étant les stabilités thermique et optique. Néanmoins, les performances mécaniques du matériau ne doivent pas être altérées de manière significative, ce que nous avons vérifié ici.

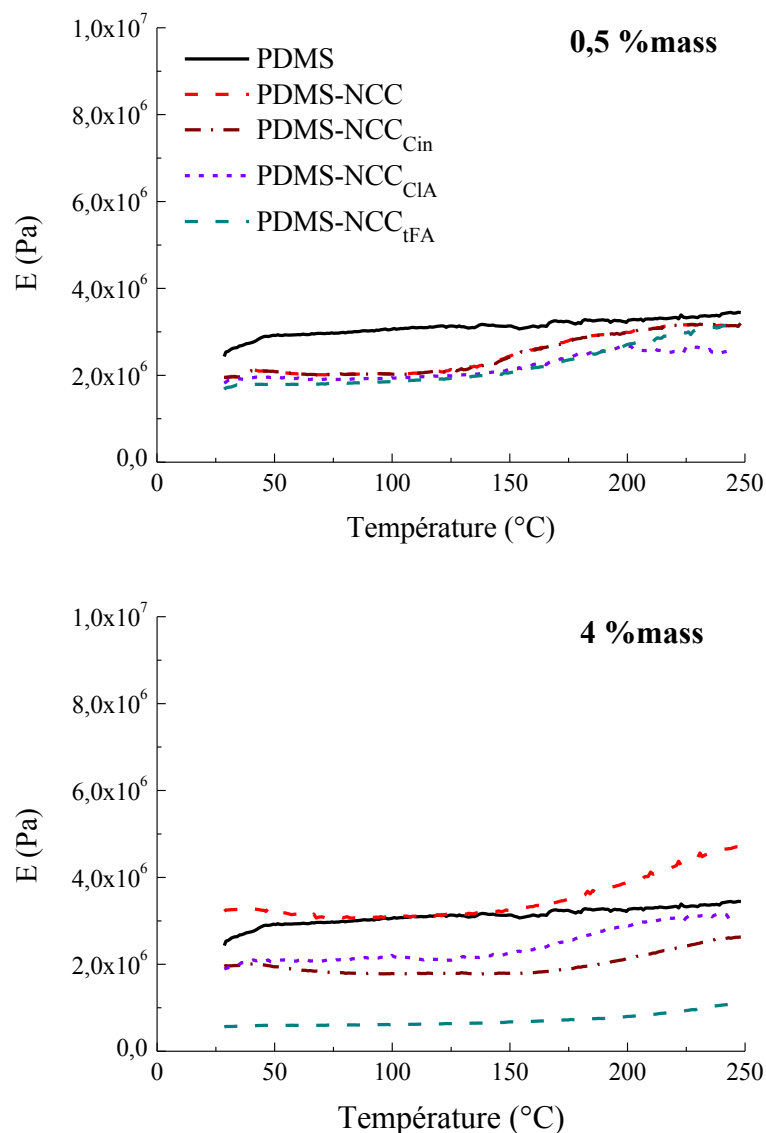


Figure V- 4: Caractérisation DMA du PDMS seul ou chargé à 0,5 ou 4 %mass de NCC traités dans différentes conditions.

D. INFLUENCE DES NCC SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DU PDMS

La stabilité thermique des composites a ensuite été déterminée par thermogravimétrie. Les thermogrammes sont donnés **Figure V-5** et les valeurs caractéristiques sont reportées dans le **Tableau V-1**. La matrice PDMS de référence présente une $T_{\max}$ de 405 °C, associée à la dépolymérisation des chaînes PDMS par des réactions de scission et à la formation d'espèces cycliques de faibles masses molaires (Camino 2001, Camino 2002). D'une manière générale, l'incorporation des NCC modifiés ou non augmente de manière significative la $T_{\max}$ du PDMS. Cette augmentation n'est cependant pas corrélée avec le niveau de stabilité mesuré pour les NCC seuls (Cf. **Tableau III-7**). La dégradation de la cellulose au sein des composites n'est réellement observable que pour le PDMS chargé à 4 %mass en NCC. Elle se traduit par une perte de masse de 1,8 et 3 % pour des températures comprises entre 250 et 360 °C, ce qui montre qu'une partie des produits de dégradation est piégée dans le matériau. Il est possible que ces sous-produits agissent comme stabilisants thermiques à l'intérieur du matériau, en perturbant les mécanismes de dégradation du PDMS. La stabilité thermique des composites tend à augmenter avec le taux de charge, quel que soit le type de NCC, mais des différences existent pour un taux de charge donné. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les NCC_{Cin} , qui conduit à une augmentation de $T_{\max}$ de 105 et 120 °C pour un taux de charge de 0,5 et 4 %mass, respectivement. La meilleure stabilisation thermique obtenue avec cette charge pourrait résulter d'une perturbation plus importante des processus liés à la scission des chaînes polymère dans ce cas, à cause de la réactivité particulière du groupe cinnamate, ou bien de la meilleure dispersion des NCC_{Cin} dans la matrice. En comparaison, la dégradation thermique du PDMS chargé avec des particules d'oxyde de fer à 5 %mass entraîne une augmentation de $T_{5\%}$ de 20 °C mais pas de $T_{\max}$ (Klemm 2011). L'utilisation de fibres de verre ou de mica ne conduit pas non plus à une amélioration (Klemm 2011).

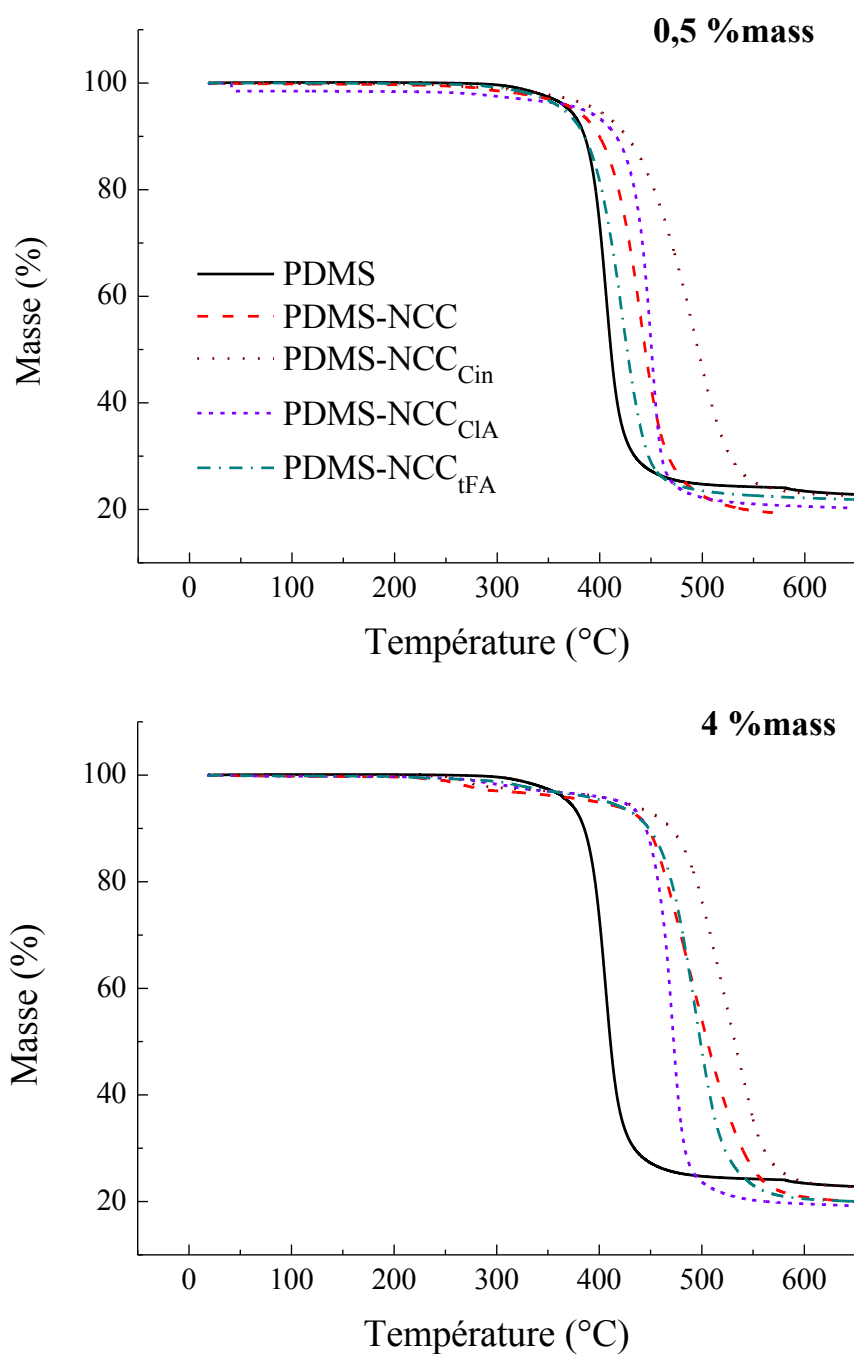


Figure V- 5: Thermogrammes du PDMS seul ou chargé à 0,5 ou 4 %mass de NCC traités dans différentes conditions.

Tableau V- 1 : Données thermogravimétriques obtenues à partir des thermogrammes de la Figure V-5.

Échantillon	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	Y _c (%)	Dégradation de la cellulose	
				Température (plage °C)	Perte (%mass)
PDMS	360	405	24	-	-
PDMS à 0,5 %mss en NCC				-	-
PDMS-NCC	420	460	19	-	-
PDMS-NCC _{Cin}	400	510	23	-	-
PDMS-NCC _{CIA}	390	460	21	-	-
PDMS-NCC _{tFA}	370	430	22	-	-
PDMS à 4 %mas en NCC					
PDMS-NCC	410	500	22	240-290	2,7
PDMS-NCC _{Cin}	425	525	23	250-300	2,3
PDMS-NCC _{CIA}	425	475	20	260-350	2,8
PDMS-NCC _{tFA}	415	500	21	290-360	1,8

T_{5%} : température à 5 % de perte de masse ; T_{max} : température de dégradation maximale ; Y_c : taux de résidu à 600 °C.

E. INFLUENCE DES NCC SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PDMS SOUS VIEILLISSEMENT UV

La performance optique dans les conditions géostationnaires (sous irradiation UV notamment) est le principal critère recherché pour les revêtements destinés à des applications aérospace. Les films composites (de 100 µm d'épaisseur environ) ont donc été irradiés sous UV, pendant 515 ou 625 ESH (Equivalent Solar Hours), parallèlement à un film PDMS non chargé utilisé comme référence. Le montage du simulateur solaire Oriel (CNES, Toulouse), est présenté **Figure V-6**. La variation de transmittance a été comparée avant et après irradiation, sur deux gammes de longueurs d'onde : 250-1000 nm et 250-400 nm. L'évolution de la transmittance sur la gamme 250-400 nm est particulièrement importante, dans la mesure où 90 % de la dose UV émise par le soleil est comprise dans cet intervalle. Les expériences ont été menées pour des composites chargés à 0,5 et 1 %mass uniquement, pour conserver une transparence maximale.

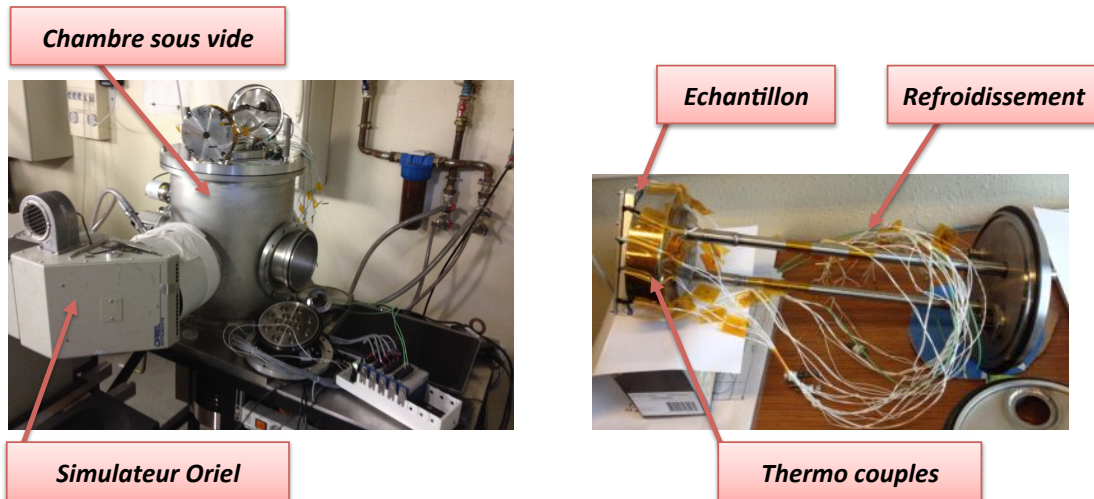


Figure V- 6: Montage du simulateur solaire Oriel utilisé pour les essais de vieillissement UV en conditions géostationnaires.

Deux sessions d'irradiation ont été effectuées, à partir de film PDMS chargés avec i) 0,5 %mass de NCC ou NCC_{Cin} (ESH= 515) (**Figure V-7**), et ii) 0,5 %mass ou 1 %mass de NCC_{CIA} ou NCC_{tFA} (ESH= 625) (**Figure V-8**). Avant l'irradiation, les films chargés en NCC, NCC_{CIA} et NCC_{tFA} présentent une transmittance équivalente et constante autour de 90 % sur la gamme 250-1000 nm, et ce quel que soit le taux de charge (**Figure V-7-a et 8-a**). En revanche, seuls les composites PDMS- NCC_{Cin} présentent une transmittance plus faible dans le domaine UV avant l'irradiation. Cette différence s'explique par une bande d'absorption observée à 270 nm, caractéristique des groupements cinnamates (attendue autour de 254 nm).

Après le vieillissement UV, une diminution importante de la transmittance est observée entre 250 et 400 nm, quel que soit le composite (**Figure V-7-b et 8-b**). Cette perte de transparence est attribuée au clivage homolytique des liaisons siloxanes du PDMS (Fisher 2013, Vasilets 1994). On observe cependant des différences en fonction des nanoparticules incorporées. Les NCC non modifiés n'ont pratiquement pas d'influence sur les propriétés optiques du PDMS, alors que les NCC fonctionnalisés par des groupes cinnamate accélèrent la dégradation, probablement à cause de la photo-réactivité particulière de ce groupement. A contrario, l'utilisation de NCC avec des fonctions halogénées en surface permet de limiter la perte en transmittance, probablement parce que les atomes de chlore et de fluor dispersés dans la matrice agissent comme inhibiteurs de radicaux, comme cela a pu être observé avec d'autres polymères (Dufton 1995, Mesch 1999, Wilén 2013). Les atomes de chlore et de fluor

labiles en surface des NCC peuvent en effet limiter la propagation des radicaux formés lors de la scission des chaînes PDMS par réaction de terminaison. Plus l'halogène est labile, plus il est efficace (Beyler 2001), ce qui explique les meilleurs résultats obtenus avec NCC_{CIA} . Le gain en stabilité UV (Δg en % ; Cf. Chapitre VI) a été estimé en comparant la transmittance moyenne des composites avec celle du PDMS de référence sur la gamme de longueurs d'onde choisie, avant et après irradiation (**Tableau V-2**). L'ajout de 0,5 %mass de NCC_{CIA} ou NCC_{tFA} permet d'obtenir un gain en stabilité UV de l'ordre de 2 à 3 % alors qu'avec 1 %mass le gain atteint 6 à 7 %. En comparaison, on obtient une stabilité intéressante entre 250 et 300 nm avec des nanoparticules ZnO, mais le matériau n'est plus suffisamment transparent entre 350 et 550 nm (Eita 2012). Dans le cas des NCC_{Cin} , le calcul du Δg n'est pas reporté, car l'absorption du groupe cinnamate observée avant irradiation UV fausse notre calcul, et surestime le Δg . Nous avons simplement constaté que la transmittance du composite après vieillissement est la plus faible dans ce cas.

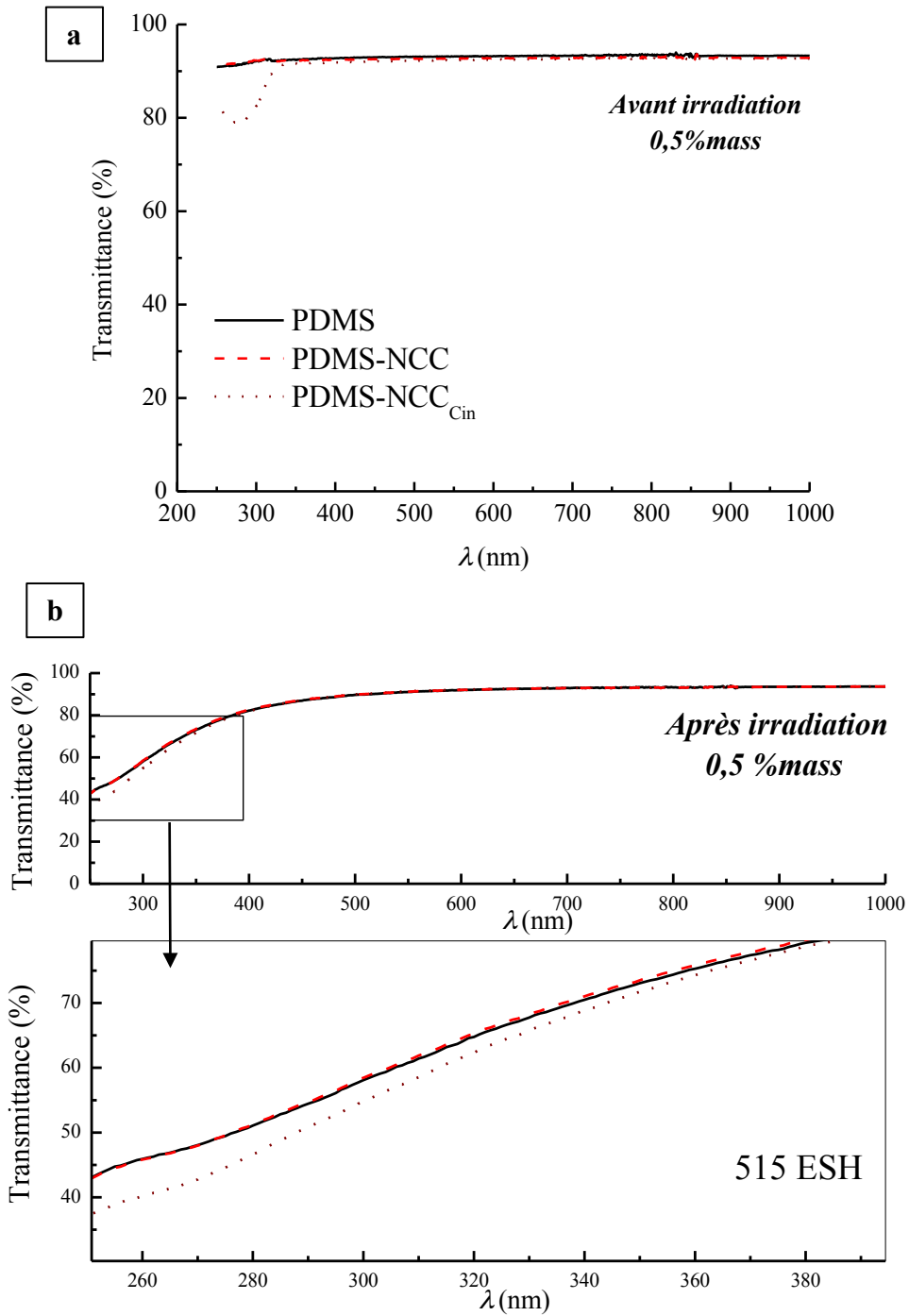


Figure V- 7: Spectre UV des films PDMS et des composites PDMS-NCC et PDMS-NCC_{Cin} (0,5 %mass) avant irradiations (a) et après irradiations (b). Un agrandissement de la zone 250-400 nm est présenté dans le dernier graphe.

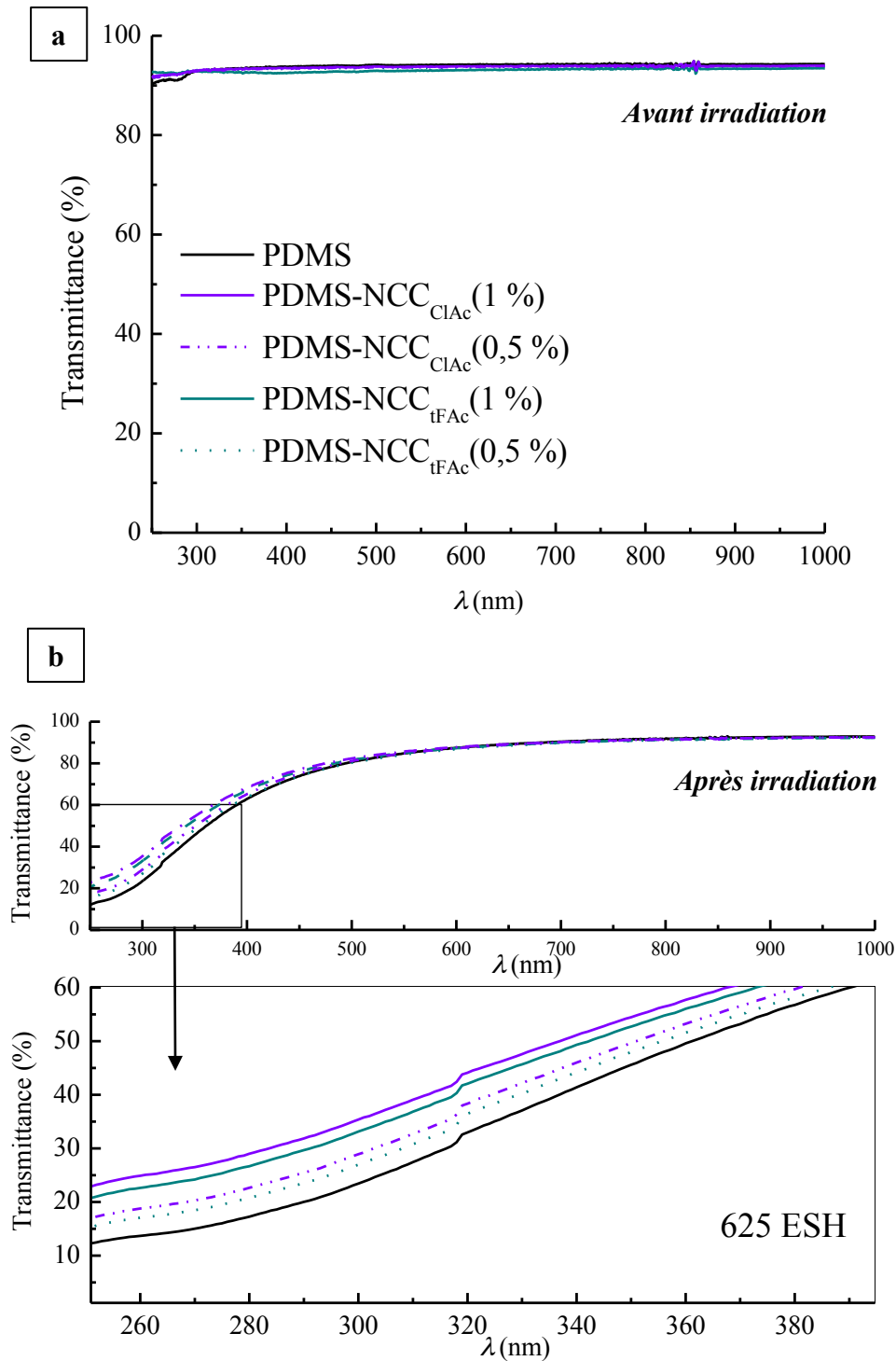


Figure V- 1 : Spectre UV des films PDMS et des composites PDMS-NCC_{CIA} et PDMS-NCC_{tFA} (0,5 et 1 %mass) avant irradiations (a) et après irradiations (b). Un agrandissement de la zone 250-400 nm est présenté dans le dernier graphe.

Tableau V- 1: Gain en stabilité UV (Δg) des films PDMS chargé avec les différents NCC (0,5 ou 1 %mass) pour les domaines 250-1000 nm et 250-400 nm.

Charge	Taux de charge (%mass)	Longueur d'ondes (nm)	Δg (gain en %)
NCC	0,5	250-1000	0,5
NCC _{tFA}	0,5	250-1000	0,3
		250-400	1,7
NCC _{tFA}	1,0	250-1000	2,0
		250-400	6,4
NCC _{CIA}	0,5	250-1000	0,8
		250-400	3,3
NCC _{CIA}	1,0	250-1000	1,9
		250-400	6,9

F. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE V

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche afin d'améliorer les performances thermiques et optiques de revêtements polydiméthylsiloxane (PDMS) conçus pour l'aérospatial, en les chargeant avec des nanocristaux de cellulose (NCC) fonctionnalisés suivant la méthode développée au chapitre II. Les NCC greffés avec les fonctions cinnamate (NCC_{Cin}), chloroacétate (NCC_{CIA}) et trifluoroacétate (NCC_{tFA}) ont été retenus pour cette étude, en raison de leur capacité à produire des radicaux.

Dans une première partie, les propriétés thermomécaniques des composites chargés à 0,5 ou 4 %mass de NCC ont été étudiées par DMA. Les résultats ont montré que l'ajout de NCC dans nos conditions expérimentales n'apportait pas de renforcement, néanmoins, il ne conduit pas non plus à la détérioration des performances mécaniques du matériau.

L'analyse thermogravimétrique a ensuite révélé que l'incorporation des nanoparticules de cellulose, modifiées ou non, améliorait grandement la stabilité thermique du PDMS. Cette stabilisation a été attribuée à une perturbation des processus de dégradation du PDMS par les sous-produits générés lors de la dégradation des NCC à l'intérieur du matériau. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec NCC_{Cin} , pour lesquels une augmentation de la température maximale de dégradation (T_{max}) de 105 et 140 °C a été mesurée, avec un taux de charge de 0,5 et 4 %mass de NCC, respectivement. La meilleure stabilisation thermique obtenue avec cette charge pourrait résulter d'une perturbation plus importante des processus liés à la scission des chaînes polymère dans ce cas, à cause de la réactivité particulière du groupe cinnamate, ou bien par la meilleure dispersion de ces nanoparticules dans la matrice. Une augmentation de T_{max} de 70 et 95 °C a tout de même été obtenue dans les autres cas, avec un taux de charge de 4 %mass.

Dans une dernière partie, les performances optiques des composites ont été évaluées en étudiant l'évolution de la transmittance du matériau avant et après irradiations sous UV dans des conditions géostationnaires. Les résultats ont montré que seuls les composites chargés en NCC greffés par les groupes chloroacétate et trifluoroacétate présenteraient une amélioration de la photostabilité. Des gains de stabilité de l'ordre de 6 à 7 % ont ainsi pu être obtenus avec ces nanoparticules sur la gamme 250-400 nm, pour un taux de charge de seulement 1 % mass. Ces bons

résultats ont été attribués au rôle d'inhibiteur de radicaux joué par les atomes de chlore et de fluor labile en surface des NCC, qui peuvent piéger les radicaux libres formés lors de la scission des chaînes PDMS provoquée par l'irradiation UV.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux revêtements de protection, destinés à être utilisés sur des supports de panneaux photovoltaïques (matrices ARKEMA) ou bien sur des modules satellites (PDMS). Les propriétés recherchées dans le cas des matrices ARKEMA étaient une bonne résistance mécanique, la légèreté et de bonnes propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène. Pour les matrices PDMS, nous cherchions à améliorer la stabilité thermique et la photostabilité sous irradiation UV (conditions géostationnaires).

Dans un contexte de développement durable, nous avons proposé une approche originale qui consiste à utiliser les nanocristaux de cellulose (NCC) comme additifs biosourcés, pour essayer d'améliorer les performances de ces revêtements. Pour pallier au problème d'incompatibilité entre les charges hydrophiles et les matrices hydrophobes nous avons d'abord développé une méthode simple à partir des esters de vinyle, permettant de fonctionnaliser la surface des NCC à façon.

Une étude préliminaire à partir de l'acétate de vinyle a d'abord permis d'identifier les paramètres à prendre en compte pour réussir une fonctionnalisation contrôlée et efficace. Les résultats ont montré que la qualité de la dispersion des NCC dans le solvant de réaction influence de manière significative la réactivité de surface, la réaction étant plus efficace dans le DMSO qui permet une meilleure dispersion et est relativement peu toxique par rapport au DMF. La concentration initiale en ester de vinyle est également importante, car elle influence fortement la cinétique de réaction. La réaction conduite dans le DMSO pendant 4 h à 80 °C permet de substituer 75 % des fonctions OH de surface, sans altérer la morphologie des NCC ni leur cristallinité. Le traitement ne modifie pas la charge négative de surface, ce qui permet de disperser les NCC à la fois dans l'eau et dans les solvants peu polaires. L'applicabilité de la méthode à d'autres réactifs a été confirmée en étendant la réaction à une sélection d'esters de vinyle commerciaux diversement substitués. La méthode offre donc la possibilité de greffer une grande variété de fonctionnalités à la surface des NCC dans des conditions relativement douces. Des fonctions réactives de type méthacrylique, ester de vinyle ou halogénure peuvent être introduites à partir de VM, DVA, VCIA ou

VtFA. Dans ce dernier cas, une optimisation des conditions de réactions s'avère tout de même nécessaire. Des groupes aromatiques photo-actifs peuvent également être greffés grâce à VB, VCin ou V4tbB.

Dans une seconde partie, nous avons envisagé d'utiliser les NCC comme nanocharges, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières (à l'eau et à l'oxygène) de matrices polymères fournies par ARKEMA. Deux formulations latex de polymères acryliques (SNAP et ENCOR) et un polyuréthane (SYNOCURE) ont été utilisées pour ces expériences. L'étude rhéologique réalisée sur les latex a montré que la viscosité au repos des formulations augmentait grandement avec seulement 3 %mass de NCC non modifiés. Un phénomène de rhéofluidification important a également été observé en présence des nanoparticules. Ce type de comportement est particulièrement intéressant pour une application dans le domaine des peintures. En effet, la viscosité élevée au repos limite l'écoulement du dépôt humide sous l'effet de la gravité, alors que le latex reste fluide lors de l'application sur le substrat. L'analyse microscopique a révélé que la dispersion des NCC dans les latex (voie aqueuse) était relativement homogène, qu'ils soient acétylés ou non. Par contre, la pré-dispersion des NCC dans le solvant s'est révélée inefficace dans le cas du polyuréthane (voie solvant), des agrégats importants étant observés dans le matériau, même après acétylation. Il est donc possible de tirer profit de la présence d'eau dans les formulations latex pour disperser de manière homogène les nanoparticules dans les matrices. Au niveau des propriétés des composites, une amélioration des propriétés mécaniques et barrières à l'oxygène a pu être observée avec les NCC non modifiés, mais l'acétylation en surface des NCC n'a pas conduit à de meilleures performances. L'incorporation de 10 %mass de NCC dans la matrice SNAP a conduit à une augmentation du module élastique d'un facteur 70, ainsi qu'à une légère amélioration des propriétés barrières à l'oxygène (environ 20 %), mais la perméabilité à l'eau n'a pas été impactée. Une forte diminution de la perméabilité à l'oxygène a cependant pu être obtenue pour les trois matrices, grâce à une solution bicouche consistant à déposer le polymère sur un film 100 % NCC acétylés. Dans ces conditions, les meilleures performances ont été obtenues avec le latex ENCOR, qui permet d'atteindre les performances du PET.

Dans une dernière partie, nous avons eu la possibilité d'élargir le champ d'application des NCC, en les utilisant comme additifs fonctionnels dans une matrice polydiméthylsiloxane (PDMS) conçue pour l'aérospatial. Les NCC greffés avec les

fonctions cinnamate, chloroacétate et trifluoroacétate ont été retenus pour cette étude, en raison de leur capacité à produire des radicaux. L'analyse thermomécanique a montré que l'ajout de nanoparticules de cellulose dans nos conditions expérimentales n'apportait pas de renfort, néanmoins, il ne conduit pas non plus à une détérioration des performances mécaniques du matériau. Par contre, les NCC (modifiés ou non), améliorent grandement la stabilité thermique du PDMS. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les groupes cinnamate, pour lesquels une augmentation de la température maximale de dégradation ($T_{\max}$) de 105 et 140 °C a été mesurée, avec 0,5 et 4 %mass de NCC, respectivement. Cette stabilisation a été attribuée à une perturbation des processus de dégradation du PDMS par les sous-produits générés lors de la dégradation nanoparticules cellulosiques à l'intérieur du matériau. Une amélioration notable des performances optiques sous irradiations UV dans les conditions géostationnaire a également été observée avec certaines charges. Des gains de stabilité de l'ordre 6-7 % ont en effet été mesurés dans le cas des composites chargés en NCC greffés par les groupes chloroacétate et trifluoroacétate. Ces bons résultats ont été attribués au rôle d'inhibiteur de radicaux joué par les atomes de chlore et fluor labiles en surface des NCC, qui peuvent piéger les radicaux libres formés lors de la scission des chaînes PDMS provoquée par l'irradiation UV.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la réaction de fonctionnalisation par les esters de vinyle mais certaines questions restent encore en suspend. Concernant la dispersibilité améliorée des NCC estérifiés, nous n'avons pas eu le temps d'explorer la possibilité de combiner plusieurs fonctions esters, afin d'adapter au mieux les propriétés interfaciales des NCC vis-à-vis du milieu environnant (solvant ou matrice polymère). En ce qui concerne le greffage de fonctions esters halogénées, la stabilisation thermique et optique observée avec le PDMS semble prometteuse. Il serait donc intéressant de vérifier si les fonctions chloroacétate peuvent apporter la même amélioration au sein de matrices polymères différentes (acryliques par exemple). Les esters halogénés semblent également très instables et requièrent de développer des conditions de réaction plus douce pour limiter leur clivage au cours du traitement de fonctionnalisation. Par ailleurs, le greffage de groupements réactifs en surface des NCC, comme les fonctions cinnamate, méthacrylate et ester de vinyle peut être utilisé, pour créer des liaisons covalentes avec la matrice, ou bien favoriser la formation d'un réseau percolant à l'intérieur de la

matrice par réaction inter-NCC. Il est également possible d'élargir encore le type de fonctionnalités qui peut être greffé à la surface des NCC, en synthétisant de nouveaux esters de vinyle à partir des acides carboxyliques correspondant. Enfin, concernant les propriétés barrières des composites, la solution bicouche à partir des films de 100 % de NCC acétylés apparaît prometteuse et mérite une étude approfondie pour l'optimiser et l'adapter à d'autres polymères.

SECTION EXPERIMENTALE

SECTION EXPERIMENTALE.....	175
A. PRODUITS CHIMIQUES ET SOLVANTS	176
A.1. Nanocristaux de cellulose.....	176
A.2. Matrices polymères	176
A.3. Transestérification avec les esters de vinyle.....	176
A.4. Méthode de phosphitylation.....	177
A.5. Méthode de déacetylation par transestérification	177
B. MODIFICATION CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION DES NCC	178
B.1. Analyse élémentaire CHNOS.....	178
B.2. Analyse des dispersions de NCC par DLS.....	178
B.3. Caractérisation des NCC par DRX.....	178
B.4. Détermination du nombre d'hydroxyles accessibles par RMN ³¹ P.....	179
B.4.1. Validation de la méthode de phosphitylation.....	179
B.4.2. Détermination du nombre d'hydroxyles de surface des NCC	180
B.5. Transesterification avec l'acétate de vinyle.....	180
B.6. Extension de la transesterification à d'autres esters de vinyle.....	181
B.6.1. Conditions de réaction	181
B.6.2. Caractérisation RMN ¹³ C, ¹⁹ F et ³⁵ Cl en phase solide	181
B.7. Dosage indirect du taux d'acétyle par RMN ³¹ P.....	182
B.8. Dosage direct du taux d'acétyle par transestérification et RMN ¹ H	182
B.8.1. Validation de la méthode avec l'acétate de butyle.....	183
B.8.2. Application de la méthode sur l'acétate de cellulose.....	183
B.9. Greffage de polymères par ATRP.....	183
B.10. Caractérisation des NCC par ATG.....	185
C. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSITES	185
C.1. Analyse rhéologique des dispersions de NCC.....	185
C.2. Préparation des nanocomposites PDMS.....	186
C.3. Analyse par microscopie optique.....	186
C.4. Analyse par Microscopie Électronique en Transmission (MET)	186
C.5. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	187
C.6. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	187
C.6.1. Caractérisation des matrices acryliques	187
C.6.2. Caractérisation des composites PDMS.....	188
C.7. Caractérisation des composites par ATG.....	188
C.8. Analyse mécanique des composites par DMA.....	188
C.8.1. Caractérisation des composites acryliques.....	188
C.8.2. Caractérisation des composites PDMS.....	188
D. MESURES DE PERMÉABILITÉ AUX GAZ	189
D.1. Mesure de perméabilité à la vapeur d'eau	189
D.2. Mesure de perméabilité à l'oxygène	190
E. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES PDMS.....	191
E.1. Vieillessement UV des PDMS.....	191
E.2. Mesure de transmittance	191
E.3. Évaluation du gain en stabilité optique	192

A. PRODUITS CHIMIQUES ET SOLVANTS

A.1. Nanocristaux de cellulose

Les nanocristaux de cellulose (NCC) utilisés tout au long de cette étude ont été fournis par l'université du Maine (USA), produits par USDA-Forest Product Laboratory. Les NCC sont obtenus par hydrolyse acide de la cellulose amorphe du bois (résineux) et neutralisés par la soude. Les bâtonnets obtenus ont pour dimensions 110 nm de longueur et 5 nm de diamètre environ. Le traitement acide-base subit par les NCC explique la présence de 1,05 %mass de soufre. Ces groupements sulfates ont donc pour contre ions des ions sodium. Les dimensions indiquées ont été vérifiées par microscopie à force atomique (AFM) et le taux de soufre par analyse élémentaire (CHNOS).

A.2. Matrices polymères

Trois matrices polymères ont été fournies par le département « Arkema Coating Resins ». Deux latex de polymères acryliques ont été utilisés, à savoir les références SNAP 2142 et ENCOR 2433. La troisième matrice est un polyuréthane bi-composant, soit une base polymère SYNOCURE 9293 BA70 (Arkema) et un isocyanate TOLONATE HDT LV2 (Vencorex).

La résine polydiméthylsiloxane (PDMS) a été fournie par la société MAP, sous forme d'un bi-composant : une base (MAPSIL QS1123) et un agent réticulant (MAPSIL QS1123). La base contient en majorité un PDMS terminé vinyle et le catalyseur au Platine. L'agent réticulant est un mélange de PDMS terminés vinyle et hydrure. La résine PDMS « référence » est un mélange base-réticulant à un ratio 10 pour 1.

A.3. Transestérification avec les esters de vinyle

Les esters de vinyle comme l'acétate de vinyle (VA, 99 %), benzoate de vinyle (VB, 99 %), cinnamate de vinyle (VCin, 95 %), 4-tert-butylbenzoate de vinyle (V4tbB, 99 %), méthacrylate de vinyle (VM, 98 %), divinyle adipate (VDA, 99 %) ont été fournis par Sigma Aldrich excepté les esters halogénés chloroacetate de vinyle

(VCIA, 99 %) et trifluoroacétate de vinyle (VtFA, 97 %), fournis par TCI Europe. Les réactifs sont utilisés sans purification particulière. Concernant les catalyseurs, le carbonate de potassium (K_2CO_3) et le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD, 98 %) ont été fournis par Sigma Aldrich. Le K_2CO_3 est conservé en étuve à 50 °C. Les solvants tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), l'acétone et l'éthanol ont été fournis par Sigma Aldrich et seul le DMSO et le DMF sont conservés sur tamis moléculaire 4 Å. Les solvants employés pour les étapes de lavage (THF, acétone, éthanol) sont employés comme tel.

A.4. Méthode de phosphitylation

L'agent de phosphitylation 2-chloro-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP, 95 %) est transféré sous Schlenk et est conservé sous atmosphère inerte. Le chloroforme est pré-séché sur du chlorure de calcium ($CaCl_2$) puis cryodistillé. La pyridine est pré-séchée sur de l'hydroxyde de potassium (KOH) puis cryodistillé sur tamis moléculaire. La référence interne *N*-Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxylic-acid-imide (N-Endo, 95 %), l'agent de relaxation chromium(III) acétylacetonate (Cr(III)Ac) et l'acétate de cellulose référence (39,8 %mass. d'acétyl, $M_n = 30\,000\text{ g.mol}^{-1}$) sont utilisés sans purification supplémentaire. Tous les produits cités ci-dessus ont été fournis par Sigma Aldrich.

A.5. Méthode de déacetylation par transestérification

La réaction s'effectue dans le méthanol anhydre, séché sur de l'hydrure de Calcium (CaH_2) et cryodistillé. L'acétate de butyle (ButAc, grade GPC) et le méthanolate de sodium (NaOMe, 95 %) sont utilisés sans purification supplémentaire.

B. MODIFICATION CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION DES NCC**B.1. Analyse élémentaire CHNOS**

Les analyses élémentaires CHNOS des NCC ont été effectuées par le laboratoire SGS Multilab (France). Les méthodes employées sont la conductibilité thermique et la spectroscopie infrarouge sous accréditation COFRAC (MO 240 LA2008, MO 150 LA 2008, ASTM D 5291).

B.2. Analyse des dispersions de NCC par DLS

Afin d'étudier la qualité de dispersion des NCC dans différents solvants (DMF, DMSO, eau), des mesures DLS sont effectuées sur un analyseur DLS Cordouan (DL135, VASCO). La cellule de mesure est réglée à 25 °C, l'épaisseur du liquide à analyser est réglable (système DTC). Ce modèle dispose d'une source laser à 633 nm et une configuration orientée à 135 ° concernant la partie détection. Chaque dispersion est préparée à 1% en masse environ et est homogénéisée par ultrasons (Bandelin 3200, 0,5 kJ). L'analyse est effectuée directement après préparation. La méthode dite « des cumulants » est utilisée pour calculer la taille moyenne des particules ainsi que l'indice de polydispersité (PDI). La taille mesurée est une moyenne de 5 mesures de 60 s.

B.3. Caractérisation des NCC par DRX

Afin de contrôler la cristallinité de nos NCC avant et après modification chimique, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) sont effectuées sur un appareil PANalytical X'pert MPD-PRO de géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur secondaire, d'un passeur de 3x15 échantillons et d'un détecteur X'celerator de plage angulaire $2\theta = 8$ - 80° . Chaque acquisition nécessite 1h30 environ. La source de rayons X Cu-K α est générée à 45 kV et 40 mA ($\lambda = 0,15418$ nm). Les échantillons sont placés dans un support en silicium et aplanis avec une lame de verre.

B.4. Détermination du nombre d'hydroxyles accessibles par RMN ^{31}P

B.4.1. Validation de la méthode de phosphitylation

Cette méthode a premièrement été testée sur un support référence, pour valider les conditions expérimentales ainsi que sa précision.

L'acétate de cellulose (72,4 mg) et la référence interne N-endo (48,6 mg, 0,263 mmol) sont placés dans un Schlenk de 50 mL avec un barreau magnétique et mis sous vide dynamique pendant 30 min. Sous flux d'azote, on ajoute 2,5 mL de pyridine et 2,5 mL de chloroforme. Enfin, l'agent de phosphitylation TMDP est ajouté sous agitation (300 μL , 1,598 mmol). La réaction entre l'agent phosphoré et les fonctions alcools est considérée comme totale au bout de 30 min à la vue de sa forte réactivité. Cette durée a été vérifiée par une réaction témoin, en effectuant deux prélèvements à 2 et 30 min.

Un tube RMN équipé d'un septum est placé sous vide pendant 15 min avec quelques microgrammes d'agent de relaxation Cr(III)Ac . Puis, 300 μL de chloroforme deutéré sont ajoutés au Cr(III)Ac pour le dissoudre. Le prélèvement du milieu réactionnel est injecté au dernier moment dans le tube RMN. Les tubes sont analysés directement après préparation car l'agent phosphoré peut se dégrader au cours du temps. Cette dégradation, principalement causée par le HCl formé lors de la réaction du TMDP avec un alcool. Sa vitesse de décomposition a été mise en évidence par une solution témoin qui rassemble tous les éléments précédents, sauf l'échantillon cellulosique. Cette dégradation a été identifiée comme négligeable entre le début de la réaction et l'analyse RMN. De plus, la quantité initiale de réactif TMDP a pu être mesurée pour effectuer notre calcul, soit 11% de moins (en mole) que la valeur théorique déduite du volume injecté.

Le spectre RMN ^{31}P est mesuré après 30 min de réaction (à 162 MHz ; $d_1 = 5$ s ; NS = 64). L'excès de TMDP est observé à 175 ppm, le N-endo et l'eau phosphitylés à 152 et 132 ppm respectivement. Le nombre de OH ayant réagis avec l'acétate de cellulose est calculé de la manière suivante avec les intégrations correspondantes à l'**Annexe 1**:

$$N_{\text{OH}} = [(1,598 \text{ mmol}) - (0,263 \text{ mmol}) \times (4,14 + 1 + 0,36)] / (72,4 \text{ mg}) = 2,09 \text{ mmol/g}$$

Une seconde mesure est effectuée dans les mêmes conditions avec 83,5 mg d'acétate de cellulose, 72,8 mg de N-endo et 250 μL de TMDP (**Annexe 1**) :

$$N_{\text{OH}_2} = [(1,332 \text{ mmol}) - (0,397 \text{ mmol}) \times (1,75 + 1 + 0,13)] / (83,5 \text{ mg}) = 2,23 \text{ mmol/g}$$

On obtient donc une valeur moyenne $N_{\text{OH}} = 2,17 \pm 0,11 \text{ mmol/g}$.

B.4.2. Détermination du nombre d'hydroxyles de surface des NCC

Le même protocole de phosphitylation a été appliqué aux NCC afin de déterminer le nombre de fonctions alcools accessibles en surface.

Premièrement, 33,7 mg de NCC et 31,4 mg (0,170 mmol) de N-endo sont placés dans un Schlenk sous vide. 2,5 mL de chloroforme et 2,5 mL de pyridine sont ajoutés sous argon. Puis la sonde à ultrasons est introduite dans le milieu sous flux d'argon (0,5 kJ). Enfin, 250 μL d'agent de phosphitylation TMDP sont ajoutés pour une réaction de 30 min. 100 μL du milieu réactionnel sont ajoutés à 400 μL de chloroforme deutéré et quelques micro grammes de Cr(III)Ac pour être analysé par RMN ^{31}P (NS= 64, d1= 5 s).

$$N_{\text{OHs}} = [(1,332 \text{ mmol}) - (0,170 \text{ mmol}) \times (5,69 + 1 + 1,52 + 0,23)] / (33,7 \text{ mg})$$

$$N_{\text{OHs}} = 3,1 \pm 0,11 \text{ mmol/g NCC soit OHs(\%)} = 16,7 \% \text{ des OH/g de NCC}$$

B.5. Transesterification avec l'acétate de vinyle

L'acétylation des NCC en fonction du temps est effectuée dans une enceinte micro ondes Ethos TC-D140. 0,5 g de NCC et 200 mg de catalyseur K_2CO_3 sont placés dans un réacteur en téflon. 20 mL de solvant (DMF ou DMSO) sont ajoutés ainsi que l'acétate de vinyle (VA). La quantité de vinyle est définie par rapport au nombre théorique de groupements OH présents dans 1 g de cellulose. Le rapport molaire $N_{\text{VA}}/N_{\text{OH}}$ est égal à 1,5 ou 3. Dans les deux cas, le VA est en excès par rapport au nombre d'hydroxyle. Le milieu est placé sous ultrasons pendant 30 s (Bandelin 3200, 0,5 kJ) pour homogénéiser le milieu. L'acétylation est suivie au cours du temps entre 15 et 240 min, à 80 et 100 °C. La puissance des pulses micro-onde est fixée à 500 W. Après réaction, les NCC sont lavés-centrifugés dans le THF, l'acétone et l'éthanol. Une dialyse dans l'eau est effectuée quelques heures pour éliminer les traces de K_2CO_3 résiduelles. Les NCC sont finalement séchés par lyophilisation.

B.6. Extension de la transesterification à d'autres esters de vinyle

B.6.1. Conditions de réaction

Suite aux valeurs obtenues pour l'étude préliminaire avec l'acétate de vinyle dans le DMSO, les mêmes conditions de réaction ont été utilisées avec les autres esters de vinyle, pour valider cette méthode de modification. 0,5 g de NCC sont dispersés dans 20 mL de DMSO avec l'ester de vinyle pour un rapport molaire $N_{\text{Vinyle}}/N_{\text{OH}}$ égal à 1,5. Le K_2CO_3 a été utilisé comme catalyseur. Les NCC sont modifiés à 80 °C pendant 45 min sous micro-ondes. Les échantillons sont purifiés par lavage-centrifugation dans l'acétone et le THF. Les NCC modifiés sont dialysés dans l'eau (membrane 1000 à 3500 kDa) puis lyophilisés.

B.6.2. Caractérisation RMN ^{13}C , ^{19}F et ^{35}Cl en phase solide

Les échantillons sont réduits en poudre et placés dans un rotor en Zircone de 4 mm (Cortecnet, Paris), de volume compris entre 70 et 90 μL . Les mesures RMN du carbone (**RMN ^{13}C**) sont effectuées sur un spectromètre Bruker Avance II 500 MHz (Wissembourg, France) utilisant les méthodes de l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS) et de la polarisation croisée (Cross Polarization ou CP). Tous les spectres ^{13}C sont enregistrés en utilisant une séquence à deux pulses de modulation de phase (two-pulse modulation phase ou TPPM) pour le découplage proton. La fréquence de fonctionnement est de 125,8 MHz (sonde 4 mm dual CP-MAS (1H/BB)). Les échantillons sont mis en rotation à l'angle magique à 10 kHz à une température de 25 °C. Les paramètres d'acquisitions sont les suivants : temps de mélange de 6 ms, temps de recyclage d1 de 5 s, temps d'acquisition de 31 ms avec un découplage RF à 62,5 kHz et une fenêtre spectrale de 397,5 ppm (50 kHz). Le nombre moyen d'acquisitions est de l'ordre de 2000 scans. Une fonction filtre (Lorentz) de 3 Hz est appliquée à chaque spectre. Les déplacements chimiques indiqués sont relatifs à une référence externe, dans notre cas le pic caractéristique du carbonyle de la Glycine à 176,03 ppm.

Les spectres **RMN ^{35}Cl** statiques sont enregistrés sur ce même spectromètre (500 MHz) fonctionnant à 49,02 MHz. L'acquisition est faite par le biais d'une séquence d'impulsion écho (quadripolaire). Les paramètres d'acquisition sont les suivants : fenêtre spectrale de 132 kHz, durée d'impulsion $\pi/2$ de 2,10 μs , temps de

recyclage d1 de 2 s, délais de l'écho séparant les pulses de 40 μ s. Le nombre d'acquisitions est de 2500 scans. Un filtre de type Lorentzien (100 Hz) est appliqué pour limité le bruit avant la transformée de Fourier. Les déplacements chimiques ^{35}Cl indiqués sont relatifs à la référence externe NaCl fixée à 0 ppm.

Les spectres **RMN ^{19}F** statiques sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance I (300 MHz) fonctionnant à 282,4 MHz. L'échantillon en poudre est placé dans un rotor en Zircon et analysé à 25 °C. Une séquence de pulse simple est utilisée dans ce cas. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : durée d'impulsion $\pi/2$ de 3,75 μ s, temps de recyclage de 5 s et une fenêtre spectrale de 114 kHz (405 ppm). Une moyenne de 2000 scans sont enregistrés et filtrés par une fonction de type Lorentzienne de 2 Hz. Les déplacements chimiques ^{19}F indiqués sont relatifs à la référence externe TFE (acide trifluoro acétique) fixée à -77 ppm.

B.7. Dosage indirect du taux d'acétyl par RMN ^{31}P

Le protocole utilisé pour le dosage du nombre d'hydroxyles de surface des a été appliqué aux NCC acétylés, pour déterminer le nombre de fonctions hydroxyles restantes après modification. Les quantités de réactifs utilisées sont équivalentes à celles employées précédemment : environ 50 mg de NCC acétylés sont ajoutés à 50 mg de référence interne N-endo. Après pompage sous vide, 2,5 mL de chloroforme et 2,5 mL de pyridine anhydre sont ajoutés. 250 μ L de TMDP sont ajoutés pour une réaction de 30 min. 100 μ L du milieu réactionnel sont analysés dans 400 μ L de chloroforme deutéré avec quelque microgrammes de Cr(III)Ac par RMN ^{31}P (NS = 64, d1 = 5 s). La consommation de l'agent de phosphitylation TMDP est calculée de la même manière.

B.8. Dosage direct du taux d'acétyl par transestérification et RMN ^1H

Les essais de méthanolyse sur les NCC modifiés par l'acétate de vinyle ont été effectués dans le but de déterminer le taux de greffage de surface. Comme pour le dosage par RMN ^{31}P , l'utilisation d'une référence interne est nécessaire pour effectuer la quantification. Dans ce cas, la RMN du proton ^1H est utilisée de manière quantitative avec le toluène en tant que référence interne.

B.8.1. Validation de la méthode avec l'acétate de butyle

Dans un premier Schlenk de 25 mL, on injecte 450 μL (3,42 mmol) d'acétate de butyle (ButAc) ($d = 0,8825$, $M = 116,16 \text{ g.mol}^{-1}$). Dans un second Schlenk de 25 mL, sont ajouté 40 mg (0,2 eq) de NaOMe puis 5 mL de méthanol anhydre sous azote et agitation magnétique. La solution de NaOMe est ajoutée lentement au ButAc sous atmosphère inerte. Après 60 min de réaction, 100 μL (0,941 mmol) de toluène (référence interne) sont ajoutés sous azote. Un prélèvement de 50 μL est transféré dans un tube RMN avec 400 μL de DMSO deutéré. Le tube est analysé directement après préparation (temps de recyclage $d1 = 6 \text{ s}$; nombre de scans $NS = 32$). Le pic correspondant aux 3 protons du méthyl du toluène (2,28 ppm) est utilisé comme référence pour effectuer les calculs de concentration. Dans la théorie, si la conversion est totale, le nombre de moles d'acétate de méthyle (N_{MethAc}) formé est égal au nombre de mole d'acétate de butyle (N_{ButAc}) introduit initialement. Connaissant le nombre de mole de toluène introduit pour le dosage (N_{Tolu}), le rapport théorique $(N_{\text{ButAc}})/(N_{\text{Tolu}}) = 3,63$.

B.8.2. Application de la méthode sur l'acétate de cellulose

La méthode de déacétylation a été testée sur l'acétate de cellulose commercial Aldrich. 103,8 mg de cellulose acétylée est placé dans un Schlenk de 25 mL sous vide dynamique pendant 30 min. Dans un second Schlenk de 25 mL sont pesés 30 mg de NaOMe et 3 mL de méthanol anhydre sont ajoutés. La solution de NaOMe est ajoutée lentement sur l'acétate de cellulose sous atmosphère inerte. Après 1 h de réaction, 50 μL (0,471 mmol) de toluène sont ajoutés. 50 μL de solution sont prélevés et injectés dans un tube RMN avec 400 μL de DMSO deutéré pour analyse ($d_1 = 6 \text{ s}$, $NS = 48$). Le rapport molaire initial ($N_{\text{Acétyl}}/N_{\text{Toluène}}$) est de 3,63.

B.9. Greffage de polymères par ATRP

Pour évaluer la réactivité des NCC estérifiés par le chloroacetate de vinyle (NCC-ClA), différentes réactions de greffage de polymères ont été effectuées par polymérisation radicalaire à transfert d'atome (ATRP).

Pour éviter les réactions secondaires entre le catalyseur K_2CO_3 et le chloroacetate de vinyle (VClA), le K_2CO_3 a été remplacé par le TBD, largement utilisé pour des réactions de transestérification. Pour préparer les NCC-CIA, 500 mg de NCC sont dispersés dans 20 mL de DMF avec 40 mg de TBD et 0,5 mL de VClA. La réaction est effectuée à 80 °C pendant 24h, la cinétique de réaction étant identifiée comme très lente avec TBD dans ce cas. Les NCC-CIA sont purifiés par lavage-centrifugation au THF et à l'acétone, dialysés dans l'eau puis lyophilisés.

Les monomères testés sont le styrène (S), l'acrylate de méthyle (MA), le méthacrylate de méthyl (MMA), le 2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate (DMAEMA) et le l'acrylate de tert-butyle (TBA). Les NCC-CIA (100 mg) sont placés dans un Schlenk de 50 mL et pompés sous vide pendant 30 min. On ajoute 4 mL de monomère et 4 mL de DMF. On ajoute ensuite 10 μ L d'amorceur dit « sacrificiel » (chloroacetate de vinyle) avec 20 μ L de ligand PMDETA. Le milieu réactionnel est désoxygéné par bullage sous azote pendant 30 min sous agitation. 10 mg de catalyseur CuCl sont ajoutés en boîte à gants. La réaction commence lorsque le Schlenk est placé dans un bain d'huile à 70 °C. La réaction est stoppée au bout de 6 h en exposant le milieu réactionnel à l'aire. Le milieu est premièrement centrifugé pour séparer les NCC du monomère en excès. Le surnageant est récupéré pour analyser l'homopolymère formé grâce à l'amorceur sacrificiel. Les NCC et l'homopolymère sont lavés au méthanol premièrement, afin de précipiter les produits et de retirer le CuCl. Les deux produits sont dissouts dans le solvant adapté et précipités à nouveau dans méthanol. Lors de la troisième précipitation, les produits sont centrifugés et séchés à l'évaporateur rotatif.

B.10. Caractérisation des NCC par ATG

Les analyses ATG ont été effectuées dans le but de mesurer la stabilité thermique des NCC en fonctions du traitement chimique subi ou de mettre en évidence la présence de molécules greffées à leur surface (pour l'ATRP). Les appareils utilisés sont deux TGA modèle Q50 et Q500 (TA Instruments). Environ 10 mg d'échantillon sont placés sur la nacelle en platine. Les analyses s'effectuent soit sous flux d'azote soit sous flux d'air, à 60 mL/min pour le modèle Q500 et 90 mL/min pour le modèle Q50. L'échantillon est chauffé de 20 à 100 °C à 15 °C/min puis maintenu à cette température pendant 15 minutes pour éliminer les traces éventuelles de volatiles (eau, solvant, trace de réactif). La chauffe se poursuit avec une rampe de 100 à 600 °C à 15 °C/min sous azote ou à 5 °C/min sous air. La vitesse de chauffe à vitesse réduite sous air permet de mieux séparer les différents pics de décomposition, dans le but d'estimer leurs fractions massiques.

C. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSITES

C.1. Analyse rhéologique des dispersions de NCC

Afin de produire les films composites, les NCC sont dispersés dans l'eau puis ajoutés au latex polymère sous agitation mécanique. Cette pré-dispersion permet de limiter la formation d'agrégats de NCC dans le latex. Or l'ajout de ce volume d'eau peut modifier les propriétés de la formulation initiale et potentiellement modifier les propriétés finales du film. Les dispersions de NCC et les mélanges latex-NCC sont analysés sur un rhéomètre Anton Paar MCR-301, équipé d'une géométrie cône-plan de 50 mm de diamètre. Deux types de mesures sont effectués. Dans un premier temps, un balayage simple en contrainte de cisaillement est appliqué (de 0,1 à 30 Pa) pour obtenir la courbe d'écoulement de la formulation (viscosité en fonction de la contrainte). La deuxième mesure consiste à évaluer le caractère thixotrope de la formulation. Une rampe en contrainte est appliquée de 0,1 à 30 Pa, maintenue à 30 Pa pendant 1 min puis la rampe de contrainte inverse est appliquée de 30 à 0,1 Pa.

C.2. Préparation des nanocomposites PDMS

Les NCC sont pré-dispersés dans du chloroforme (50, 100 et 400 mg) à l'aide des ultrasons (Bandelin 3200, 0,5 kJ) et immédiatement ajoutés à la matrice PDMS (10 g) sous agitation mécanique. Le solvant est ensuite dégazé sous vide et l'agent réticulant (1 g) est incorporé sous agitation. Le mélange est dégazé une seconde fois. Pour les mesures DMA, le mélange est coulé dans un moule PTFE pour obtenir des cylindres de 1,5 cm de diamètre. Pour les mesures sous UV, le mélange est déposé sur des lames de Quartz de dimensions 20x20x2 mm (Suprasil, Eurolabo) à l'aide d'une lame d'enduction. Des films de 100 μm d'épaisseur sont obtenus. La réticulation est obtenue par traitement thermique à 70 °C pendant 15 h.

C.3. Analyse par microscopie optique

Les films composites (acryliques) ont été observés par microscopie optique pour détecter d'éventuels agrégats de NCC dispersés dans le film. Pour cela, un microscope optique Zeiss AX-10 a été utilisé, équipé d'un polariseur afin d'utiliser la biréfringence des NCC pour les détecter plus facilement sous forme agrégée.

C.4. Analyse par Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Les nanoparticules isolées ou dispersées dans une matrice polymère peuvent être observées par microscopie électronique en transmission (MET). La microscopie optique classique utilise la lumière dans le domaine du visible. La plus petite taille d'objets observable est donc limitée sur cette gamme de longueur d'onde (400 à 800 nm). L'utilisation d'un faisceau d'électrons comme source de lumière permet donc de travailler avec une faible longueur d'onde (4 pm sous 100 kV) et donc d'analyser des objet plus petits, atteignant la résolution atomique. Cette technique a donc été utilisée pour évaluer la qualité de dispersion des NCC dans nos matrices polymères.

L'analyse des composites polymère-NCC sont effectuées sur un microscope Hitachi H7650 fonctionnent en mode Haut Contraste (80 kV, grandissement 2000 à 200 000). Pour évaluer la qualité de dispersion des NCC dans les matrices polymères, une première étape de cryo-découpe est nécessaire afin d'obtenir un échantillon de 100 nm en épaisseur. Pour contraster les NCC, quelques microlitres d'une solution

d'acétate d'Uranyle à 1 % dans l'éthanol à 70 % sont déposés pendant 1 min. L'excédant est retiré avec du papier absorbant et la grille est séchée à température ambiante.

C.5. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Dans le cas des composites bicouches (polymère enduit sur un film de NCC), les films ont été analysés sur la tranche par MEB, afin d'observer l'interface polymère/cellulose. Le microscope électronique présente une meilleure résolution qu'un microscope optique et permet une analyse de surface avec une résolution intéressante (jusqu'à 100 nm environ).

Pour cela, les composites ont été trempés dans l'azote liquide et fracturés pour obtenir une tranche nette. Les films sont ensuite placés dans une enceinte, afin d'appliquer une couche d'or en surface par plasma sous vide (20 nm environ). Les échantillons sont placés sur le porte échantillon à l'aide d'une bande adhésive conductrice (carbone). Les micrographies ont été obtenues grâce à un microscope Hitachi model TM-1000 Tabletop, possédant une accélération de 15 kV.

C.6. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

C.6.1. Caractérisation des matrices acryliques

Les matrices polymères (dispersion latex) ont été analysées par DSC afin d'identifier leur température de transition vitreuse (T_g). Pour cela, un appareil DSC TA Q100-LN2 a été utilisé. L'échantillon (5 à 10 mg) subit une rampe de chauffe jusqu'à 200 °C puis de refroidissement jusqu'à -50 °C à 30 °C/min pour effacer son histoire thermique. Un palier de 1 min est appliqué à ces deux températures. Une seconde chauffe dite « modulée » a été choisie pour plus de lisibilité sur le thermogramme (**Annexe 3**). La vitesse est fixée à 5 °C/min jusqu'à 200 °C avec une modulation de $\pm 0,64$ °C /min. La calibration est faite avec l'Indium.

C.6.2. Caractérisation des composites PDMS

Les échantillons ont été analysés sur un appareil DSC LN2 TA Instrument. Environ 5 mg d'échantillon sont chauffés de -150 à 150 °C à 5 °C/min, avec une modulation (t/T) de $\pm 0.64^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

C.7. Caractérisation des composites par ATG

Les échantillons de 10 mg environ ont été analysés sur un appareil TA Q50, sous flux d'azote, entre 20 et 600 °C à 10 °C/min.

C.8. Analyse mécanique des composites par DMA

Les caractérisations mécaniques dynamiques présentent plusieurs avantages. Premièrement, les analyses sont contrôlées en température et sont donc plus reproductibles. Par ailleurs, la sensibilité de l'appareil permet d'effectuer des mesures sur des échantillons relativement fins (inférieur à 100 microns). De plus, dans le cas où le matériau testé aurait tendance à fluer (polymères acryliques), il est possible d'utiliser soit une géométrie différente soit une méthode d'analyse en fréquence.

C.8.1. Caractérisation des composites acryliques

Les analyses DMA ont été effectuées sur un appareil TA Instruments RSA-3. Les composites sous forme de films (de 100 à 400 microns) ont été testés en mode fréquence pour limiter le phénomène de fluage du polymère, à une température proche de T_g pour observer au mieux toutes les zones de changement de propriétés. La fréquence de sollicitation varie donc entre 100 et 0,001 Hz en appliquant une déformation de 0,1 % environ.

C.8.2. Caractérisation des composites PDMS

Les plots de PDMS de 6 mm en hauteur et 15 mm de diamètre sont chauffés de 0 à 200 °C sous flux d'azote, à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les mesures sont

effectuées en mode compression à une fréquence de sollicitation de 1 Hz et 0,1 % de déformation. La force initiale de précontrainte est de 0,5 N.

D. MESURES DE PERMÉABILITÉ AUX GAZ

D.1. Mesure de perméabilité à la vapeur d'eau

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau ont été effectués dans les conditions requises par la norme TAPPI T448 om-09. Les films testés ont une épaisseur comprise entre 100 et 400 μm . Le film de diamètre 8 cm ($50,27 \text{ cm}^2$) est placé sur une coupelle en aluminium contenant 30 g de desséchant CaCl_2 (Merk, $1 < \text{diamètre} < 2 \text{ mm}$) préalablement séché en étuve à 150°C . Le film est scellé par un joint de cire microcristalline et l'ensemble est placé dans une enceinte climatique à 23°C , $\text{RH} = 50\%$ (**Figure VI-1**). Le poids initial de l'ensemble est mesuré et suivi au cours du temps par mesures espacées de 24 h. La prise en masse permet de remonter à la quantité de vapeur d'eau traversant le film et donc de calculer sa perméabilité. La première grandeur caractéristique mesurée est le Water Vapor Transfer Rate (WVTR) ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) :

$$\text{WVTR} = \Delta m / (\Delta t \times S) \quad \text{Eq. VI-1}$$

avec Δm la prise en masse d'eau, Δt le temps relatif à la prise en eau et S la surface du film. Le WVTR est représentatif du flux de vapeur d'eau traversant l'échantillon. La seconde grandeur calculée est le coefficient de perméabilité K ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$):

$$K = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{e}{(S \times \Delta P)} \quad \text{Eq. VI-2}$$

avec Δm la prise en masse d'eau, Δt le temps relatif à la prise en eau, e l'épaisseur du film, S la surface du film et ΔP la différence de pression en vapeur d'eau de part et d'autre du film. Cette valeur tiens compte de l'épaisseur de l'échantillon contrairement au WVTR. Par ailleurs, la différence de pression de vapeur d'eau de part et d'autre du film peut être prise en compte. Dans notre cas, la pression de vapeur d'eau est considérée comme nulle du côté du desséchant, en fort excès. La pression de vapeur d'eau à 23°C à 50% d'humidité relative est de 20 mmHg. Une valeur

référence de K est donnée pour le latex ENCOR 2433 pour valider le séchage des films soit $K = 8,965 \cdot 10^{-5} \text{ mg.h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$.

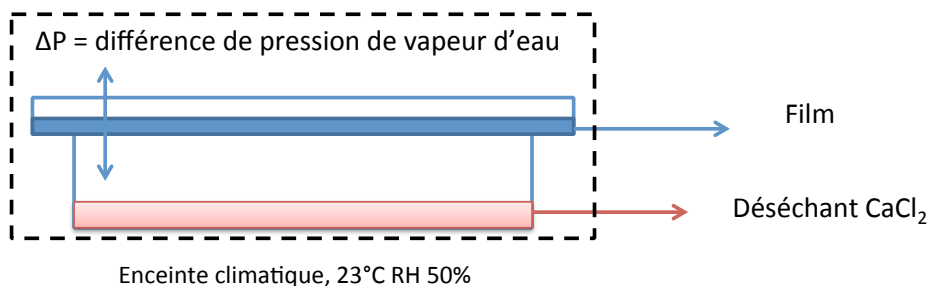


Figure VI- 1 : Illustration du support permettant les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau.

D.2. Mesure de perméabilité à l'oxygène

Les différents films ont été testés par le laboratoire d'analyse Biophy Research (Fuveau, France). Les analyses ont été effectuées sur un appareil Mocon Oxtran modèle 2/61, à 23 °C et RH = 50 %. L'épaisseur « e » des films est comprise entre 100 et 400 μm et leur surface « A » est de 10 cm^2 . Le principe du montage est le suivant :

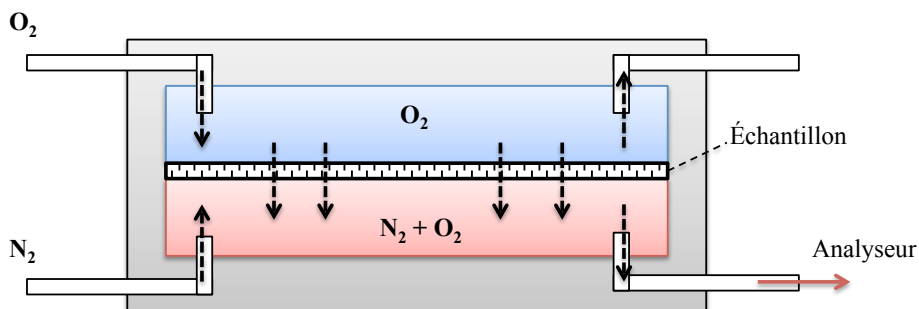


Figure VI- 2: Schéma du montage utilisé pour les analyses de perméabilité à l'oxygène.

Le film est scellé entre deux cellules. Dans la première, l'oxygène pur est contrôlé en débit ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), en humidité relative (RH= 50%) et en pression ($\Delta\text{O}_2 = 0,98 \text{ bar}$). Dans la seconde, le gaz employé est de l'azote pur ($10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). L'azote est le gaz vecteur utilisé pour transporter le volume d'oxygène « VO_2 » ayant

traversé le film vers la cellule d'analyse. Le flux d'oxygène appelé OTR est donc mesuré et peut être exprimé de cette manière :

$$OTR = \frac{VO_2}{A \times t} \quad \text{Eq. VI-3}$$

avec « t » la durée correspondante à la mesure du volume VO_2 . L'OTR est donc exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}$. La perméabilité « PO_2 » du film peut être calculée en fonction de son épaisseur « e » et de la pression d'oxygène « ΔO_2 » :

$$P_{O_2} = \frac{VO_2 \times e}{A \times t \times \Delta O_2} \quad \text{Eq. VI-4}$$

avec P_{O_2} exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 / 24\text{h}$.

E. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES PDMS

E.1. Vieillissement UV des PDMS

Les expériences de vieillissement UV en conditions géostationnaires ont été effectuées dans une chambre sous vide, couplée à une lampe à arc au Xénon (simulateur solaire Oriol, 1000 W, CNES). Cet équipement permet de reproduire les irradiations solaires, proches des conditions géostationnaires. Pendant l'irradiation, la pression est maintenue à 10^{-5} mbar et la température des échantillons est maintenue à 30 °C. L'intérieur de la chambre est recouvert d'une peinture noire pour éviter les phénomènes de réflexion. Le temps d'exposition aux UV est compris entre 500 et 650 ESH (Equivalent Solar Hours), correspondant à un vol de 6 mois en géostationnaire environ (en comparaison avec 1112 ESH par an en face Nord/Sud) (Marco 2009).

E.2. Mesure de transmittance

Les transmittances optiques des films PDMS ont été évaluées avant et après vieillissement UV, entre 250 et 1000 nm. Le spectre UV est enregistré sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 900 à double faisceau UV-Vis-NIR, couplé avec

une sphère d'intégration de 150 mm. La vitesse de balayage est fixée à 400 nm.min⁻¹ avec une résolution de 1 nm.

E.3. Évaluation du gain en stabilité optique

Le gain en stabilité optique « Δg » des composites est calculé par comparaison avec un film PDMS référence, avant et après irradiations. La transmittance moyenne T_s des films est obtenue par le calcul suivant, entre les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (Gaier 2010):

$$T_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T_s(\lambda).Is(\lambda).d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Is(\lambda).d\lambda} \quad \text{Eq. VI-5}$$

avec Is (W.μm⁻¹.m⁻²) l'irradiance solaire. Le degré de dégradation ΔT_s (en %) sur la gamme spectrale peut être calculé par :

$$\Delta T_s (\%) = T_{s(\text{avant irradiation})} - T_{s(\text{après irradiation})} \quad \text{Eq. VI-6}$$

Finalement, le gain en stabilité optique Δg (en %) peut être calculé par comparaison avec le PDMS référence :

$$\Delta g (\%) = \Delta T_{s(\text{référence})} - \Delta T_{s(\text{composite})} \quad \text{Eq. VI-7}$$

ANNEXES

ANNEXE 1

1. Détails de calcul du dosage RMN ^{31}P

Détails de calcul du dosage quantitatif par RMN ^{31}P des hydroxyles contenus dans l'acétate de cellulose référence, pour validation de la méthode.

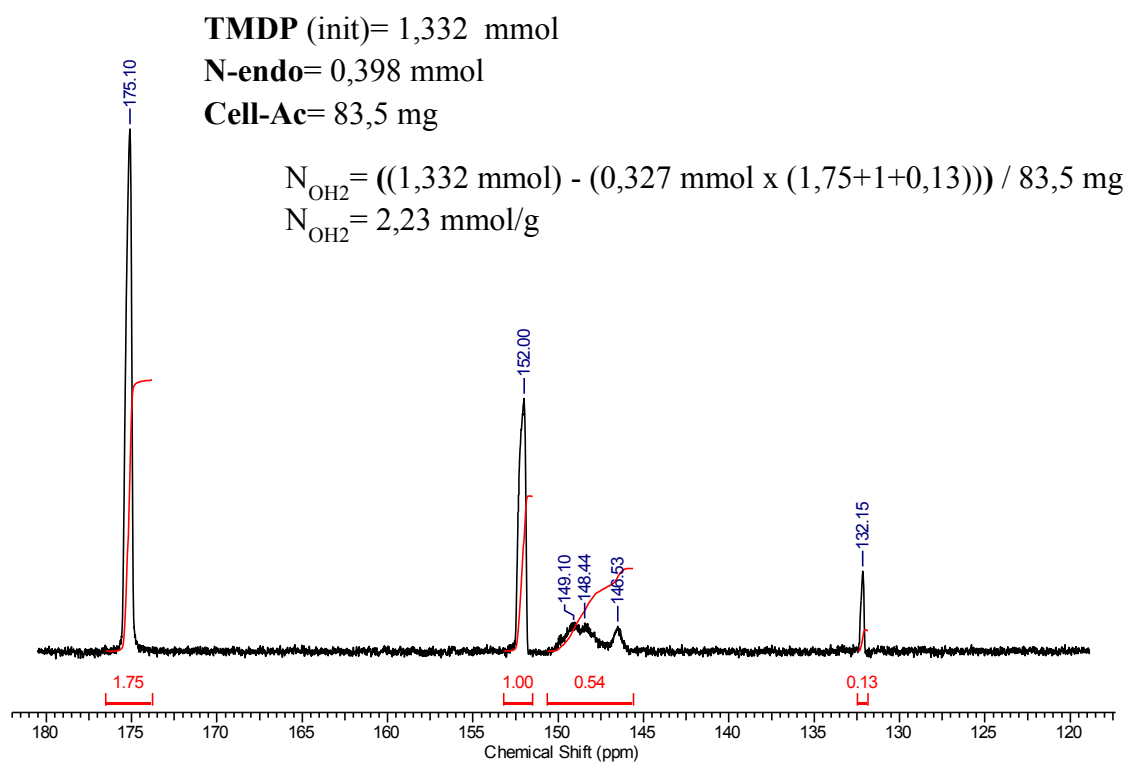
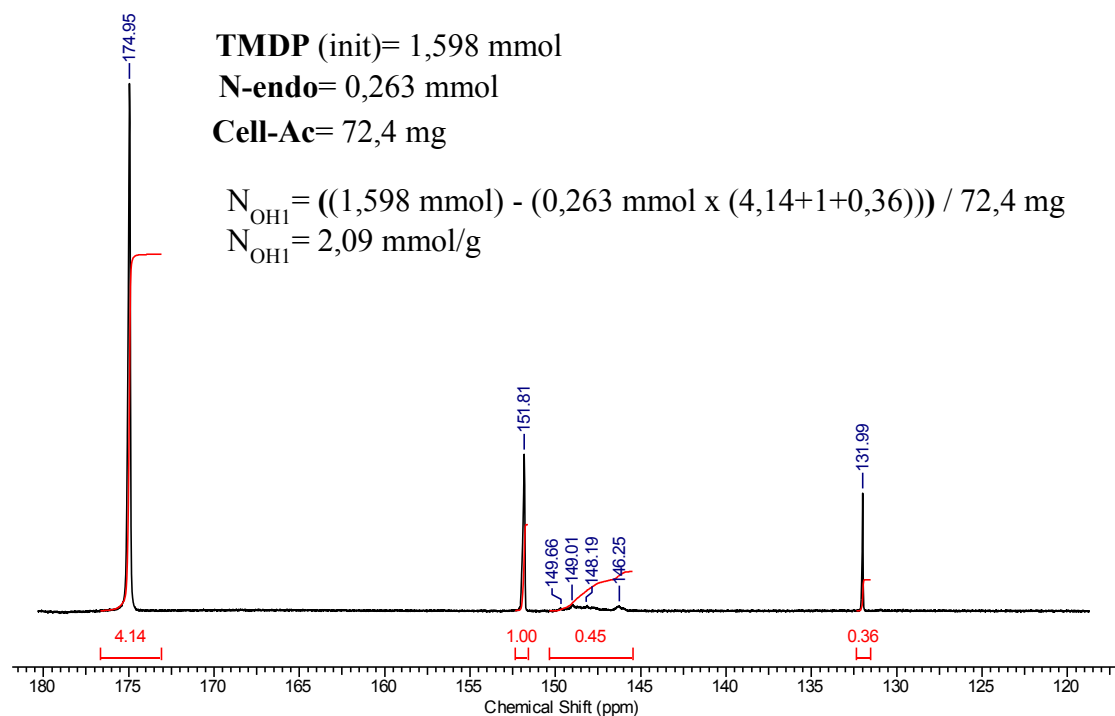


Figure A - 1: Spectre RMN ^{31}P obtenus pour les deux dosage sur l'acétate de cellulose référence. Les calculs sont détaillés sur la figure.

ANNEXE 2

2. Greffage par polymérisation ATRP

Différentes approches sont connues pour le greffage de polymères à la surface de nanoparticules (Roy 2009, Boyer 2016). Deux principales méthodes peuvent être retenues, à savoir la méthode « Grafting To » ou « Grafting From », possibles par ATRP. La méthode Grafting To consiste à synthétiser le polymère au préalable avec une fonction réactive en bout de chaîne, permettant son greffage à la surface dans un second temps. Dans ce cas, la synthèse du polymère est parfaitement contrôlée mais son greffage peut être plus difficile en surface dû à l'encombrement stérique. Plus le polymère est grand, plus la densité de greffage sera limitée. D'un autre côté, la méthode Grafting From consiste à fonctionnaliser le substrat par des groupements capables d'amorcer une réaction de polymérisation, comme l'ATRP qui nécessite le greffage préalable d'initiateur halogéné (brome ou chlore). La densité surfacique de fonctions est donc plus importante dans ce cas. Par ailleurs, le problème de l'encombrement stérique est fortement réduit car ici, le monomère accède facilement aux sites actifs durant la polymérisation. Le nombre de chaînes polymère est potentiellement supérieur par cette méthode tout en gardant l'aspect contrôlé de la synthèse (Morandi 2012, Lin 2013).

Le greffage de polymère par ATRP, à partir des groupes chlorométhylène greffés en surface des NCC (à partir du chloroacétate de vinyle) a donc été envisagé, afin de vérifier si un tel greffage serait possible. La méthode a donc été testée sur les NCC-ClA, avec différents monomères : le styrène (S), l'acrylate de méthyle (MA), le méthacrylate de méthyle (MMA), l'acrylate de t-butyle (tBA), diméthylaminoéthyle méthacrylate (DMAEMA). Pour ces essais, les NCC-ClA utilisés ont été obtenus par modification dans des conditions de réactions légèrement modifiées par rapport à ceux préparés dans le Chapitre III (Cf. Chapitre VI). Quelle que soit la polymérisation testée, du VCIA a été ajouté dans le milieu réactionnel comme amorceur sacrificiel afin de former de l'homopolymère libre qui peut ensuite être analysé par chromatographie à exclusion stérique (SEC) pour estimer la longueur de chaîne.

Les échantillons fonctionnalisés par ATRP ont été analysés (après lavage-centrifugation répété) par spectroscopie IR-TF (**Figure A-1**) et par RMN CP-MAS

pour certain d'entre eux (**Figure A-2**). Les premiers essais ont été réalisés à partir du styrène, car il polymérise facilement. Cette réaction a été conduite pendant 24 h, un temps relativement long pour ce type de réaction mais choisi pour compenser la plus faible réactivité du chloroacétate en comparaison avec ses homologues bromés (Mandal 2013). Le spectre IR-TF montre que la quantité de polymère en surface des NCC est relativement importante. Les intensités relatives mesurées entre la cellulose et le PS suggèrent que les proportions des deux matériaux sont proches. Le spectre RMN ^{13}C confirme cette tendance, avec des signaux relativement importants pour le PS (**Figure A-2**). Bien que la RMN ^{13}C ne soit pas quantitative, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la fraction massique en polymère. Lorsque l'on intègre les signaux de la cellulose (6 carbones par AGU) et du PS (8 carbones par unité), on obtient 2,5 unités PS par unité AGU soit les fractions massiques de 60 % en PS et 40 % en cellulose. Une analyse de cet échantillon par ATG a confirmé une teneur en PS de 70 % en masse, avec uniquement deux principales pertes de masse autour de 300 °C pour la cellulose et 435 °C pour le PS (**Figure A-3**).

En se basant sur l'hypothèse que la croissance des chaînes en surface des NCC est similaire à celles formées par l'amorceur sacrificiel, l'homopolymère PS libre formé a été analysé pour évaluer la taille des chaînes greffées. Son analyse par SEC a révélée une masse molaire moyenne en nombre $M_n = 163\,000\text{ g.mol}^{-1}$, correspondant à sa masse réelle dans ce cas (calibration PS). En tenant compte de la fraction massique en PS et de sa masse molaire, le degré de substitution peut être évalué par le calcul du nombre de chaînes greffées N_{PS} par gramme de NCC:

$$N_{\text{PS}} = (0,7 / 163\,000) / 0,3 = 14,3\text{ }\mu\text{mol/g de NCC} \quad \text{Eq. A-1}$$

soit seulement 0,5 % des OH de surface (OHs).

Cette valeur peut s'expliquer par le faible taux de greffage initial du chloroacétate dans nos conditions, et/ou par un amorçage partiel des sites chlorés. Au vu de la quantité de PS greffée, les autres réactions ont été conduites uniquement pendant 6 h. Les spectres IR-TF obtenus sont représentés **Figure A-1**, avec celui des NCC-ClA qui porte la signature du carbonyle de l'ester à 1753 cm^{-1} . Une liaison carbonyle est commune à tous ces monomères et est attendue dans cette même zone. Son augmentation en intensité après polymérisation est observée pour le PMMA et le

PDMAEMA. Dans le cas du PtbA, l'augmentation n'est pas observée mais une bande supplémentaire semble émerger du pic de l'eau, vers 1660 cm^{-1} pouvant correspondre à une fonction acide carboxylique peut-être formée après hydrolyse du PtbA. Ce dernier est en effet utilisé pour produire du PAA (poly acide acrylique) par hydrolyse acide des groupes tert-butyle. Le greffage du PMA ne semble pas opérer dans nos conditions expérimentales ou est alors très faible (certains signaux sont visibles sur le spectre RMN ^{13}C **Figure A-2**). Les signaux RMN sont cependant bien distincts pour le PMMA, confirmant le succès de la réaction dans ce cas (**Figure A-2**).

A la vue de cette étude, le greffage de polymère par ATRP semble tout à fait envisageable à partir des NCC-ClA. Les monomères les plus réactifs dans nos conditions sont le styrène et le DMAEMA. Les autres polymères n'ont pas été greffés de manière efficace, mais aucune optimisation des conditions n'a été réalisée ici. Il est en général plus difficile de polymériser le MA et le MMA de manière contrôlée par ATRP, le choix du ligand ou du solvant influant fortement sur les résultats dans ce cas (Davis 2000, Kwak 2011, Horn 2013).

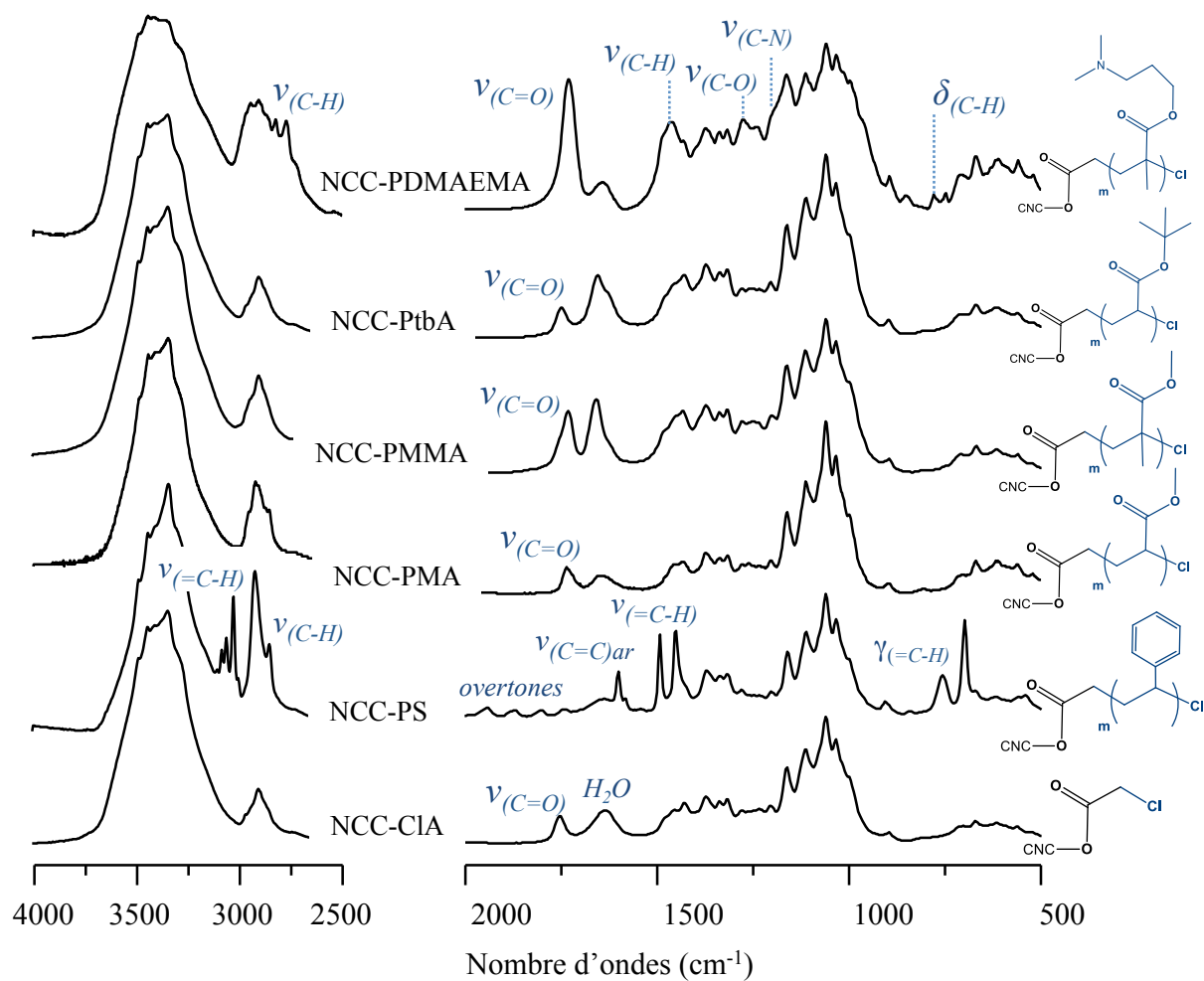


Figure A - 2: Spectres IR-TF des NCC-CIA modifiés par greffage ATRP, après 24h pour le PS et 6h pour les autres polymères.

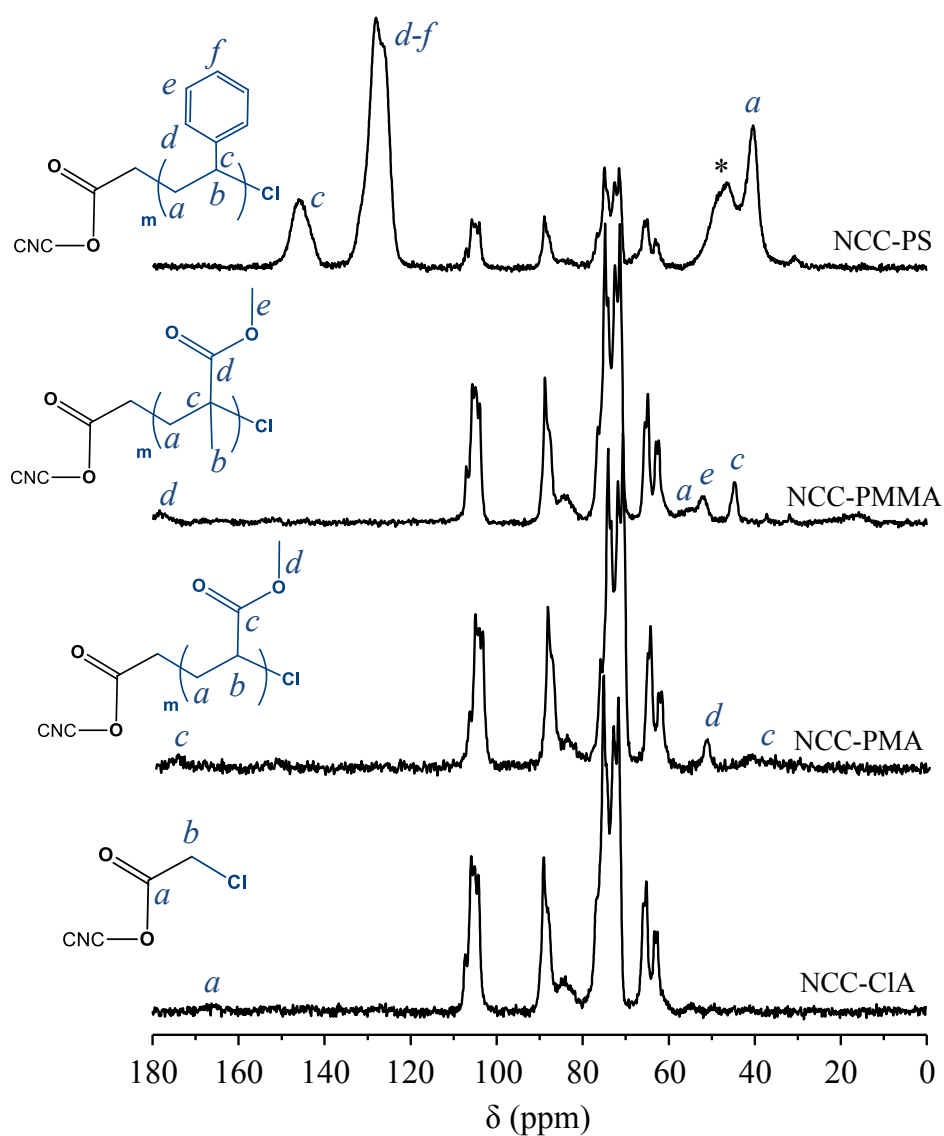


Figure A - 3: Spectres RMN ^{13}C CP-MAS des NCC-CIA avant et après fonctionnalisation par le PS (24 h de réaction), le PMA (6h) et le PMMA (6 h). Une bande de rotation est indiquée par une étoile dans le cas du NCC-PS.

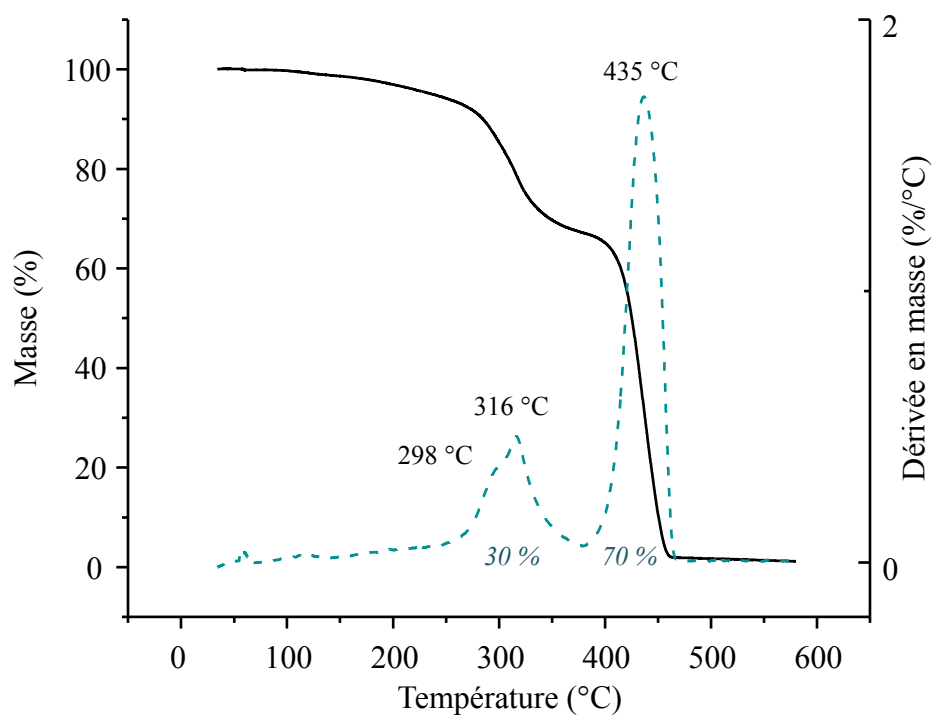
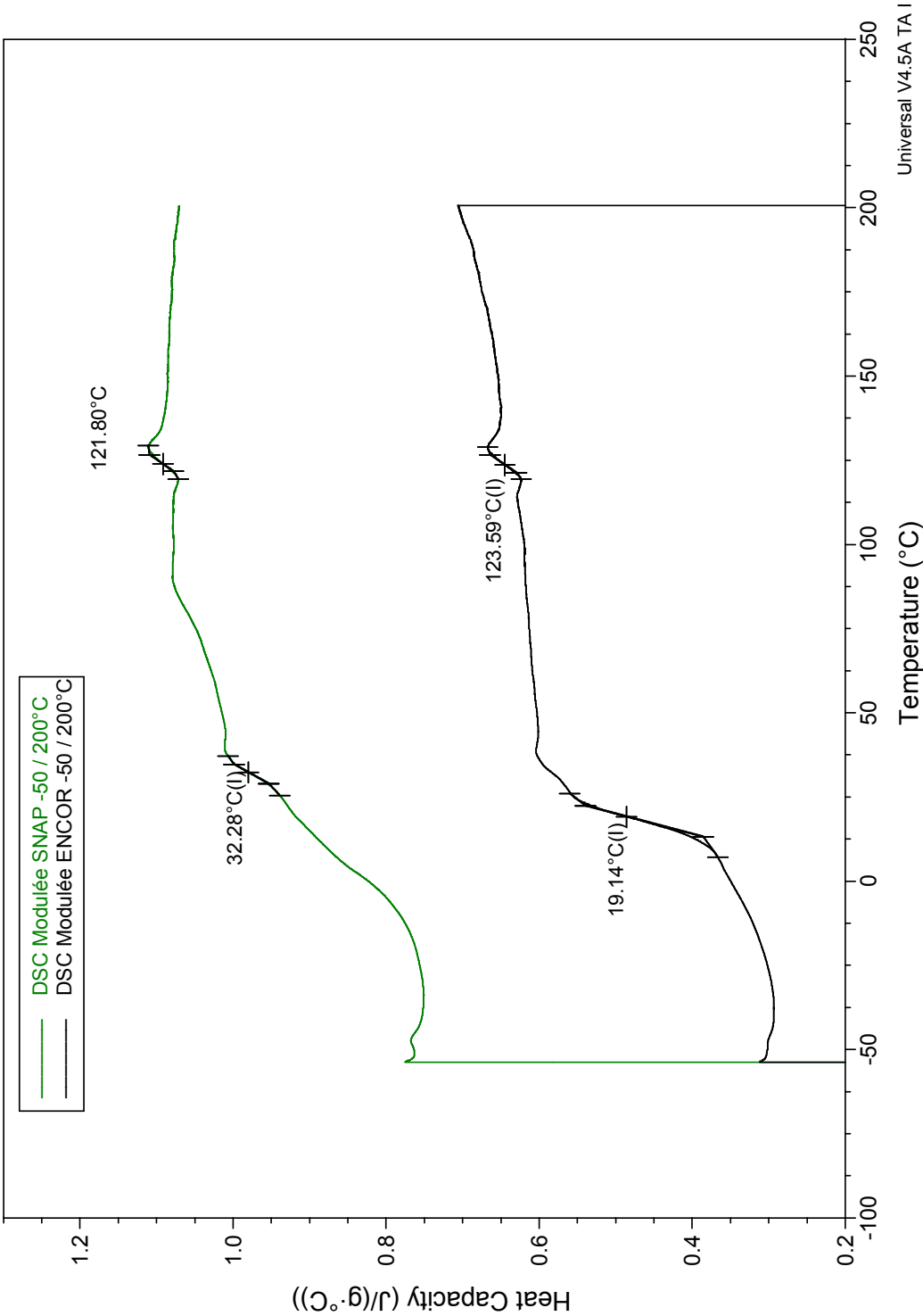


Figure A - 4: Thermogramme et sa dérivée en masse, des NCC-PS analysés par TGA sous azote.

ANNEXE 3

3. Analyse DSC des polymères acryliques



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrakhi, S.; Peralta, S.; Cantin, S.; Fichet, O.; Teyssié, D. Synthesis and Characterization of Photosensitive Cinnamate-Modified Cellulose Acetate Butyrate Spin-Coated or Network Derivatives. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *290* (5), 423–434.
- Akkara, J. A.; Kaplan, D. L.; Bruno, F. F.; Dordick, J. S. Transesterification of Insoluble Polysaccharides. US006228997B1, 2001.
- Alloin, F.; D'Apréa, A.; Dufresne, A.; Kissi, N. El; Bossard, F. Poly(oxyethylene) and Ramie Whiskers Based Nanocomposites: Influence of Processing: Extrusion and Casting/evaporation. *Cellulose* **2011**, *18* (4), 957–973.
- Andresen, M.; Stenstad, P.; Møretør, T.; Langsrud, S.; Syverud, K.; Johansson, L. S.; Stenius, P. Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-Modified Microfibrillated Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (7), 2149–2155.
- Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow Properties of Microcrystalline Cellulose Suspension Prepared by Acid Treatment of Native Cellulose. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *142* (1), 75–82.
- Aulin, C.; Gällstedt, M.; Lindström, T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings. *Cellulose* **2010**, *17* (3), 559–574.
- Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an Organic Medium Suspension. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1386–1393.
- Azouz, K. Ben; Ramires, E. C.; Van Den Fonteyne, W.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (1), 236–240.
- Beck, S.; Bouchard, J.; Chauve, G.; Berry, R. Controlled Production of Patterns in Iridescent Solid Films of Cellulose Nanocrystals. *Cellulose* **2013**, *20* (3), 1401–1411.
- Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (2), 1048–1054.
- Bercea, M.; Navard, P. Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers. *Macromolecules* **2000**, *33* (16), 6011–6016.
- Berg, O. van den; Capadona, J.; Weder, C. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (4), 1353–1357.
- Berlitz, S.; Molina-Boisseau, S.; Nishiyama, Y.; Heux, L. Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (8), 2144–2151.

- Beyler, C. L.; Hirschler, M. M. Thermal Decomposition of Polymers. In *SPE Handbook of Fire Protection Engineering*; 2001; pp 110–131.
- Bilbao-Sainz, C.; Bras, J.; Williams, T.; Sénechal, T.; Orts, W. HPMC Reinforced with Different Cellulose Nano-Particles. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86* (4), 1549–1557.
- Biswas, A., Shogren, R. L., Stevenson, D. G., Willett, J. L., & Bhowmik, P. K. (2006). Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein. *Carbohydrate Polymers*, *66*, 546–550.
- Biyani, M. V.; Foster, E. J.; Weder, C. Light-Healable Supramolecular Nanocomposites Based on Modified Cellulose Nanocrystals. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (3), 236–240.
- Blackwell, J.; Vasko, P. D.; Koenig, J. L. Infrared and Raman Spectra of the Cellulose from the Cell Wall of *Valonia Ventricosa*. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41* (11), 4375–4379.
- Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. *Cellulose* **2006**, *13* (2), 171–180.
- Boufi, S.; Belgacem, M. N. Modified Cellulose Fibres for Adsorption of Dissolved Organic Solutes. *Cellulose* **2006**, *13* (1), 81–94.
- Boujemaoui, A.; Mazières, S.; Malmström, E.; Destarac, M.; Carlmark, A. SI-RAFT/MADIX Polymerization of Vinyl Acetate on Cellulose Nanocrystals for Nanocomposite Applications. *Polymer* **2016**, *99*, 240–249.
- Börjesson, M.; Westman, G. Crystalline Nanocellulose — Preparation , Modification , and Properties. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*; 2015; 159–191.
- Borysiak, S.; Garbarczyk, J. Applying the WAXS Method to Estimate the Supramolecular Structure of Cellulose Fibres after Mercerisation. *Fibres Text. East. Eur.* **2003**, *11* (5), 104–106.
- Boyer, C.; Corrigan, N. A.; Jung, K.; Nguyen, D.; Nguyen, T.-K.; Adnan, N. N. M.; Oliver, S.; Shanmugam, S.; Yeow, J. Copper-Mediated Living Radical Polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization and Copper(0) Mediated Polymerization): From Fundamentals to Bioapplications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 1803–1949.
- Bras, J.; Vaca-Garcia, C.; Borredon, M. E.; Glasser, W. Oxygen and Water Vapor Permeability of Fully Substituted Long Chain Cellulose Esters (LCCE). *Cellulose* **2007**, *14* (4), 367–374.
- Bras, J.; Hassan, M. L.; Bruzesse, C.; Hassan, E. A.; El-Wakil, N. A.; Dufresne, A. Mechanical, Barrier, and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32* (3), 627–633.

- Braun, B.; Dorgan, J. R. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (2), 334–341.
- Brinkmann, A.; Chen, M.; Couillard, M.; Jakubek, Z. J.; Leng, T.; Johnston, L. J. Correlating Cellulose Nanocrystal Particle Size and Surface Area. *Langmuir* **2016**, *32* (24), 6105–6114.
- Buchanan, C. M.; Hyatt, J. A.; Lowman, D. W. Two-Dimensional NMR of Polysaccharides : Spectral Assignments of Cellulose Triesters. *Macromolecules* **1987**, *20* (11), 2750–2754.
- Camarero Espinosa, S.; Kuhnt, T.; Foster, E. J.; Weder, C. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (4), 1223–1230.
- Çankaya, N. Cellulose Grafting by Atom Transfer Radical Polymerization Method. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*; InTech, 2015; pp 63–92.
- Cao, X.; Habibi, Y.; Lucia, L. a. One-Pot Polymerization, Surface Grafting, and Processing of Waterborne Polyurethane-Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (38), 7137.
- Cao, X.; Dong, H.; Li, C. M. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (3), 899–904.
- Cao^a, X.; Sun, S.; Peng, X.; Zhong, L.; Sun, R.; Jiang, D. Rapid Synthesis of Cellulose Esters by Transesterification of Cellulose with Vinyl Esters under the Catalysis of NaOH or KOH in DMSO. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (10), 2489–2495.
- Cao^b, X.; Xu, C.; Wang, Y.; Liu, Y.; Liu, Y.; Chen, Y. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Nanocrystals in Nitrile Rubber. *Polym. Test.* **2013**, *32* (5), 819–826.
- Capron, I.; Cathala, B. Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (2), 291–296.
- Çetin, N. S.; Tingaut, P.; Özmen, N.; Henry, N.; Harper, D.; Dadmun, M.; Sèbe, G. Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions. *Macromol. Biosci.* **2009**, *9* (10), 997–1003.
- Chadlia, A.; Farouk, M. M. Rapid Homogeneous Esterification of Cellulose Extracted from Posidonia Induced by Microwave Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119* (6), 3372–3381.
- Champetier, G. and Viallard, R. Exchange reaction of cellulose and heavy water. Hydration of cellulose. *Bull. Soc. Chim.* **1938**, *5*, 1042.

- Chazeau, L.; Cavaille, J. Y.; Canova, G.; Dendievel, R.; Boutherin, B. Viscoelastic Properties of Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71* (11), 1797–1808.
- Chiou, B. S.; Yee, E.; Glenn, G. M.; Orts, W. J. Rheology of Starch-Clay Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59* (4), 467–475.
- Choi, J.; Suh, D. J. Catalytic Applications of Aerogels. *Catal. Surv. from Asia* **2007**, *11* (3), 123–133.
- Coskun, M.; Temüz, M. M. Grafting Studies onto Cellulose by Atom-Transfer Radical Polymerization. *Polym. Int.* **2005**, *54* (2), 342–347.
- Coulon Ghislaine. Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique [en ligne]. In : *Techniques de l'ingénieur*. Référence AM 3280 Paris : Techniques de l'ingénieur, 2000.
- Cunha, A. G.; Mougél, J. B.; Cathala, B.; Berglund, L. A.; Capron, I. Preparation of Double Pickering Emulsions Stabilized by Chemically Tailored Nanocelluloses. *Langmuir* **2014**, *30* (31), 9327–9335.
- Davis, K. a; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization of Tert -Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33* (11), 4039–4047.
- Dawsey, T. R.; McCormick, C. L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review. *J. Macromol. Sci. Part C* **1990**, *30* (3-4), 405–440.
- De Figueiredo, L. P.; Ferreira, F. F. The Rietveld Method as a Tool to Quantify the Amorphous Amount of Microcrystalline Cellulose. *J. Pharm. Sci.* **2014**, *103* (5), 1394–1399.
- De Oliveira Taipina, M.; Ferrarezi, M. M. F.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. do C. Surface Modification of Cotton Nanocrystals with a Silane Agent. *Cellulose* **2013**, *20* (1), 217–226.
- De Souza Lima, M. M.; Borsali, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25* (7), 771–787.
- Dong, S.; Roman, M. Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (45), 13810–13811.
- Dong, Y.; Holm, J.; Lassi, U. Dissolution and Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass Using Tailored Ionic Liquids. In *Ionic Liquids - Current State of the Art*; InTech, 2015; pp 365–387.
- Dong, X. M.; Revol, J.-F.; Gray, D. G. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. *Cellulose* **1998**, *5* (1), 19–32.

Dufresne, A.; Cavaillé, J.-Y.; Helbert, W. Thermoplastic Nanocomposites Filled with Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part II: Effect of Processing and Modeling. *Polym. Compos.* **1997**, *18* (2), 198–210.

Dufresne, A. Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 322–330.

Dufresne Alain. Nanocomposites polymères à rendort cellulosique [en ligne]. In : *Techniques de l'ingénieur*. Référence NM3491 V1 Paris : Techniques de l'ingénieur, 2015.

Dufton, Peter W. *Additives and Materials*; iSmithers Rapra Publishing, 1995.

Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S.; Bismarck, A.; Berglund, L. A.; Peijs, T. Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45* (1), 1–33.

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* (1), 57–65.

El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (9), 2629–2647.

Espino-Pérez, E.; Bras, J.; Ducruet, V.; Guinault, A.; Dufresne, A.; Domenek, S. Influence of Chemical Surface Modification of Cellulose Nanowhiskers on Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Poly(lactide) Based Bionanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (10), 3144–3154.

Eyley, S. S.; Thielemans, W. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals. *Nanoscale* **2014**, *6* (14), 7764–7779.

Feese, E.; Sadeghifar, H.; Gracz, H. S.; Argyropoulos, D. S.; Ghiladi, R. A. Photobactericidal Porphyrin-Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (10), 3528–3539.

Filpponen, I.; Argyropoulos, D. S. Determination of Cellulose Reactivity by Using Phosphitylation and Quantitative ³¹P NMR Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (22), 8906–8910.

Filpponen, I. The Synthetic Strategies for Unique Properties in Cellulose Nanocrystal Materials, North Carolina (Raleigh), 2009.

- Filpponen, I.; Sadeghifar, H.; Argyropoulos, D. S. Photoresponsive Cellulose Nanocrystals Regular Paper. *Nanomater. Nanotechnol.* **2011**, *1* (1), 34–43.
- Fox, S. C.; Li, B.; Xu, D.; Edgar, K. J. Regioselective Esterification and Etherification of Cellulose: A Review. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (6), 1956–1972.
- Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61* (10), 1638–1643.
- French, A. D.; Bertoniere, N. R.; Brown, R. M.; Chanzy, H.; Gray, D.; Hattori, K.; Glasser, W. Cellulose. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; Vol. 5, 473–507.
- Frone, A. N.; Berlioz, S.; Chailan, J. F.; Panaitescu, D. M. Morphology and Thermal Properties of PLA-Cellulose Nanofibers Composites. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91* (1), 377–384.
- 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* (1), 162–165.
- Fumagalli, M.; Ouhab, D.; Boisseau, S. M.; Heux, L. Versatile Gas-Phase Reactions for Surface to Bulk Esterification of Cellulose Microfibrils Aerogels. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (9), 3246–3255.
- Gaier, J. R.; Street, K. W.; Gustafson, R. J. Measurements of Solar Absorptance and Thermal Emittance of Lunar Simulants. 40th International Conference on Environmental Systems 2010, 103, 125–132.
- Garcia de Rodriguez, N. L.; Thielemans, W.; Dufresne, A. Sisal Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Acetate Nanocomposites. *Cellulose* **2006**, *13* (3), 261–270.
- Gardiner, E. S.; Sarko, A. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 16. The Crystal Structures of Celluloses IV I and IV II. *Can. J. Chem.* **1985**, *63* (1), 173–180.
- Gardner, K.; Blackwell, J. The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers* **1974**, *13* (10), 1975–2001.
- Goffin, A.-L.; Raquez, J.-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, P. Poly(ϵ -Caprolactone) Based Nanocomposites Reinforced by Surface-Grafted Cellulose Nanowhiskers via Extrusion Processing: Morphology, Rheology, and Thermo-Mechanical Properties. *Polymer* **2011**, *52* (7), 1532–1538.
- Goffin, A.-L.; Raquez, J.-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, P. From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (7), 2456–2465.

- Goodlett, V. W.; Dougherty, J. T.; Patton, H. W. Characterization of Cellulose Acetates by Nuclear Magnetic Resonance. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9*, 155–161.
- Granata, A.; Argyropoulos, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43* (6), 1538–1544.
- Grunert, M.; Winter, W. T. Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (1-2), 27–30.
- Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R. TEMPO-Mediated Surface Oxidation of Cellulose Whiskers. *Cellulose* **2006**, *13* (6), 679–687.
- Habibi^a, Y.; Dufresne, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (7), 1974–1980.
- Habibi^b, Y.; Goffin, A.-L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P.; Dufresne, A. Bionanocomposites Based on Poly(ϵ -Caprolactone)-Grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-Opening Polymerization. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (41), 5002.
- Habibi^c, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3479–3500.
- Hajji, P.; Cavaillé, J. Y.; Favier, V.; Gauthier, C.; Vigier, G. Tensile Behavior of Nanocomposites from Latex and Cellulose Whiskers. *Polym. Compos.* **1996**, *17* (4), 612–619.
- Haken, J. K. Studies in Trans-Esterification. I. Synthesis of N-Alkyl Methacrylates. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13* (4), 168–171.
- Harrington, K. J.; D'Arcy-Evans, C. Transesterification in Situ of Sunflower Seed Oil. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24* (iv), 314–318.
- Hasani, M.; Cranston, E. D.; Westman, G.; Gray, D. G. Cationic Surface Functionalization of Cellulose Nanocrystals. *Soft Matter* **2008**, *4* (11), 2238.
- Hauser, M. The Reaction of Vinyl Chloroacetate with Some Nucleophilic Reagents. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (1), 43–46.
- Hayashi, S. NMR Study of Dynamics and Evaluation of Guest Molecules in Kaolinite/dimethyl Sulphoxide Intercalation Compound. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45* (5), 724–732.
- Heath, L.; Thielemans, W. Cellulose Nanowhisker Aerogels. *Green Chem.* **2010**, *12* (8), 1448.
- Heath, L.; Zhu, L.; Thielemans, W. Chitin Nanowhisker Aerogels. *ChemSusChem* **2013**, *6* (3), 537–544.

- Hebeish, A.; Guthrie, J. T. Grafting on Chemically Modified Cellulose. In *The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1981; pp 196–244.
- Hedenqvist, M. S.; Gedde, U. W. Prediction of Permeability of Laminate Films; New Methods for Ultra-Thin Layers and Systems with Solute-Concentration-Dependent Diffusivity. *Packag. Technol. Sci.* **1999**, *12* (3), 131–141.
- Heinze, T.; Dicke, R.; Koschella, A.; Kull, A. H.; Klotz, E.-A.; Koch, W. Effective Preparation of Cellulose Derivatives in a New Simple Cellulose Solvent. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 627–631.
- Herrera, M. A.; Mathew, A. P.; Oksman, K. Gas Permeability and Selectivity of Cellulose Nanocrystals Films (Layers) Deposited by Spin Coating. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 494–501.
- Heux, L.; Dinand, E.; Vignon, M. R. Structural Aspects in Ultrathin Cellulose Microfibrils Followed by ¹³C CP-MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* **1999**, *40* (2), 115–124.
- Horn, M.; Matyjaszewski, K. Solvent Effects on the Activation Rate Constant in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3350–3357.
- Hsieh, Y. C.; Yano, H.; Nogi, M.; Eichhorn, S. J. An Estimation of the Young's Modulus of Bacterial Cellulose Filaments. *Cellulose* **2008**, *15* (4), 507–513.
- Hu, W.; Chen, S.; Xu, Q.; Wang, H. Solvent-Free Acetylation of Bacterial Cellulose under Moderate Conditions. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (4), 1575–1581.
- Huang, C.-H.; Wu, J.-S.; Huang, C.-C. Predicting the Permeability and Tensile Properties of Multilayer Films from the Properties of the Individual Component Layers. *Polym. J.* **2004**, *36* (5), 386–393.
- Huntley, C. J.; Crews, K. D.; Abdalla, M. A.; Russell, A. E.; Curry, M. L. Influence of Strong Acid Hydrolysis Processing on the Thermal Stability and Crystallinity of Cellulose Isolated from Wheat Straw. *Int. J. Chem. Eng.* **2015**, *2015*, 1–11.
- Ibbett, R.; Domvoglou, D.; Wortmann, F.; Schuster, K. C. Carbon-13 Solid State NMR Investigation and Modeling of the Morphological Reorganization in Regenerated Cellulose Fibres Induced by Controlled Acid Hydrolysis. *Cellulose* **2010**, *17* (2), 231–243.
- Ioelovich, M.; Leykin, A. Accessibility and Supramolecular Structure of Cellulose. *Cellul. Chem. Technol.* **2009**, *43*, 379–385.
- Isogai, A.; Usuda, M. Solid-State CP/MAS ¹³C NMR Study of Cellulose Polymorphs. *Macromol. Am. Chem. Soc.* **1989**, *22*, 3168–3172.

- Itoh, T.; Takamura, H.; Watanabe, K.; Araki, Y.; Ishido, Y. A Facile Procedure for Regioselective 1-O-Deacylation of Fully Acylated Sugars with Sodium Methoxide. *Carbohydr. Res.* **1986**, *156*, 241–246.
- Jasmani, L.; Eyley, S.; Wallbridge, R.; Thielemans, W. A Facile One-Pot Route to Cationic Cellulose Nanocrystals. *Nanoscale* **2013**, *5*, 10207–10211.
- Jebrane, M.; Sèbe, G. A Novel Simple Route to Wood Acetylation by Transesterification with Vinyl Acetate. *Holzforschung* **2007**, *61*, 143–147.
- Jebrane, M.; Sèbe, G. A New Process for the Esterification of Wood by Reaction with Vinyl Esters. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72* (4), 657–663.
- Jebrane, M.; Sèbe, G.; Cullis, I.; Evans, P. D. Photostabilisation of Wood Using Aromatic Vinyl Esters. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (2), 151–157.
- Jiang, F.; Esker, A. R.; Roman, M. Acid-Catalyzed and Solvolytic Desulfation of H₂SO₄-Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 17919–17925.
- Jochem, H. Dégradations de résines silicones en environnement spatial géostationnaire. Thèse, Université de Toulouse, Novembre 2012.
- Jorfi, M.; Foster, E. J. Recent Advances in Nanocellulose for Biomedical Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (14), 1–19.
- Junior de Menezes, A.; Siqueira, G.; Curvelo, A. A. S.; Dufresne, A. Extrusion and Characterization of Functionalized Cellulose Whiskers Reinforced Polyethylene Nanocomposites. *Polymer* **2009**, *50* (19), 4552–4563.
- Kabir, M. M.; Wang, H.; Lau, K. T.; Cardona, F. Effects of Chemical Treatments on Hemp Fibre Structure. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 13–23.
- Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7471–7479.
- Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (1), 267–275.
- Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Bertoncini, P.; Cathala, B.; Capron, I. Cellulosic Nanorods of Various Aspect Ratios for Oil in Water Pickering Emulsions. *Soft Matter* **2013**, *9* (3), 952–959.
- Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (22), 3358–3393.
- Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New

Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (24), 5438–5466.

Kim, J. H.; Shim, B. S.; Kim, H. S.; Lee, Y. J.; Min, S. K.; Jang, D.; Abas, Z.; Kim, J. Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2015**, 2 (2), 197–213.

Kono, H.; Numata, Y.; Erata, T.; Takai, M. ¹³C and ¹H Resonance Assignment of Mercerized Cellulose II by Two-Dimensional MAS NMR Spectroscopies. *Macromolecules* **2004**, 37 (14), 5310–5316.

Kvien, I.; Tanem, B. S.; Oksman, K. Characterization of Cellulose Whiskers and Their Nanocomposites by Atomic Force and Electron Microscopy. *Biomacromolecules* **2005**, 6 (6), 3160–3165.

Kwak, Y.; Magenau, A. J. D.; Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of Methyl Acrylate with Inexpensive Ligands and Ppm Concentrations of Catalyst. *Macromolecules* **2011**, 44 (4), 811–819.

Labet, M.; Thielemans, W.; Dufresne, A. Polymer Grafting onto Starch Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (9), 2916–2927.

Labet, M.; Thielemans, W. Improving the Reproducibility of Chemical Reactions on the Surface of Cellulose Nanocrystals: ROP of ϵ -Caprolactone as a Case Study. *Cellulose* **2011**, 18 (3), 607–617.

Lam, S.; Velikov, K. P.; Veleev, O. D. Pickering Stabilization of Foams and Emulsions with Particles of Biological Origin. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, 19 (5), 490–500.

Lange, J.; Wyser, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review. *Packag. Technol. Sci.* **2003**, 16 (4), 149–158.

Lagerwall, J. P. F.; Schütz, C.; Salajkova, M.; Noh, J.; Hyun Park, J.; Scalia, G.; Bergström, L. Cellulose Nanocrystal-Based Materials: From Liquid Crystal Self-Assembly and Glass Formation to Multifunctional Thin Films. *NPG Asia Mater.* **2014**, 6 (1), e80.

Lee, C. K.; Kim, E. J.; Jun, J. H. Determination of Relative Reactivities of Free Hydroxyl Groups in Cyclodextrin, Amylose, and Cellulose by Reductive-Cleavage Method. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, 20 (10), 1153–1158.

Lee, K. Y.; Blaker, J. J.; Murakami, R.; Heng, J. Y. Y.; Bismarck, A. Phase Behavior of Medium and High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions Stabilized Solely by Hydrophobized Bacterial Cellulose Nanofibrils. *Langmuir* **2014**, 30 (2), 452–460.

Lenz, R. W. Distribution of Methoxyl Groups in the Methylation of the Monosodio Derivatives of Methyl α -D-Glucopyranoside and Cellulose 1,2. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (1), 182–186.

- Li, J.; Zhang, L. P.; Peng, F.; Bian, J.; Yuan, T. Q.; Xu, F.; Sun, R. C. Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst. *Molecules* **2009**, *14* (9), 3551–3566.
- Li, F.; Biagioni, P.; Bollani, M.; Maccagnan, A.; Piergiovanni, L. Multi-Functional Coating of Cellulose Nanocrystals for Flexible Packaging Applications. *Cellulose* **2013**, *20* (5), 2491–2504.
- Li, F.; Mascheroni, E.; Piergiovanni, L. The Potential of Nanocellulose in the Packaging Field: A Review. *Packag. Technol. Sci.* **2015**, *28* (6), 475–508.
- Lin, C. xiang; Zhan, H. yu; Liu, M. hua; Fu, S. yu; Lucia, L. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Cellulose Chloroacetate in BMIMCl. *Chem. Res. Chinese Univ.* **2013**, *29* (1), 159–165.
- Lin, N.; Huang, J.; Dufresne, A. Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review. *Nanoscale* **2012**, *4* (11), 3274–3294.
- Lin, N.; Huang, J.; Chang, P. R.; Feng, J.; Yu, J. Surface Acetylation of Cellulose Nanocrystal and Its Reinforcing Function in Poly(lactic Acid). *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (4), 1834–1842.
- Liu, H.; Liu, D.; Yao, F.; Wu, Q. Fabrication and Properties of Transparent Polymethylmethacrylate/cellulose Nanocrystals Composites. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (14), 5685–5692.
- Lu, Q. W.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W. Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (14), 2310–2328.
- Majoinen, J.; Walther, A.; McKee, J. R.; Kontturi, E.; Aseyev, V.; Malho, J. M.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O. Polyelectrolyte Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals Using Cu-Mediated Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2997–3006.
- Mandal, B. M. Polymerization. In *SpringerReference*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2013; p 445.
- Manikandan Nair, K. C.; Thomas, S.; Groeninckx, G. Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of Polystyrene Composites Reinforced with Short Sisal Fibres. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61* (16), 2519–2529.
- Mansson, P. Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins. *Holzforschung* **1983**, *37*, 143–146.
- Marco, J.; Remaury, S.; Tonon, C. Eight Years GEO Ground Testing of Thermal Control Coatings. *Int. Symp. Mater. A Sp. Environ.* 2009, *33*, 1–9.

Marchessault, R. H., Morehead, F. F., and Koch, M. J. Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 327-344.

Martin, C.; Jean, B. Nanocellulose / Polymer Multilayered Thin Films : Tunable Architectures towards Tailored Physical Properties. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2014**, 29 (1), 19–30.

Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M. Optimization of the Nanofabrication by Acid Hydrolysis of Bacterial Cellulose Nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 85 (1), 228–236.

Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M. Optimization of the Dispersion of Unmodified Bacterial Cellulose Nanowhiskers into Polylactide via Melt Compounding to Significantly Enhance Barrier and Mechanical Properties. *Biomacromolecules* **2012**, 13 (11), 3887–3899.

Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M. High-Barrier Coated Bacterial Cellulose Nanowhiskers Films with Reduced Moisture Sensitivity. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98 (1), 1072–1082.

McCormick CL. A new cellulose solvent for preparing derivatives under homogeneous conditions. 1981, US Patent 4278790 A.

Meyer, K. H.; Misch, L. Positions Des Atomes Dans Le Nouveau Modele Spatial de La Cellulose. *Helv. Chim. Acta* **1937**, 20, 232–244.

Mesch, K. A. Heat Stabilizers. *Plast. Addit. Compd.* **1999**, 1 (4), 24–29.

Mohan, T.; Hribernik, S.; Kargl, R.; Stana-kleinschek, K. Nanocellulosic Materials in Tissue Engineering Applications. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends packaging*; InTech, 2015; pp 1–24.

Monogioudi, E.; Permi, P.; Filpponen, I.; Lienemann, M.; Li, B.; Argyropoulos, D.; Buchert, J.; Mattinen, M.-L. Protein Analysis by ³¹P NMR Spectroscopy in Ionic Liquid: Quantitative Determination of Enzymatically Created Cross-Links. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59 (4), 1352–1362.

Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem Soc Rev* **2011**, 40 (7), 3941–3994.

Morandi, G.; Thielemans, W. Synthesis of Cellulose Nanocrystals Bearing Photocleavable Grafts by ATRP. *Polym. Chem.* **2012**, 3 (6), 1402.

Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon Aerogels for Catalysis Applications: An Overview. *Carbon N. Y.* **2005**, 43 (3), 455–465.

Morin, A.; Dufresne, A. Nanocomposites of Chitin Whiskers from Riftia Tubes and Poly(caprolactone). *Macromolecules* **2002**, 35 (6), 2190–2199.

- Mormann, W.; Demeter, J. Silylation of Cellulose with Hexamethyldisilazane in Liquid Ammonia First Examples of Completely Trimethylsilylated Cellulose. *Macromolecules* **1999**, *32* (5), 1706–1710.
- Mormann, W.; Al-Higari, M. Acylation of Starch with Vinyl Acetate in Water. *Starch - Stärke* **2004**, *56* (34), 118–121.
- Newman, R. H. Estimation of the Lateral Dimensions of Cellulose Crystallites Using ¹³C NMR Signal Strengths. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *15* (1), 21–29.
- Newman, R. H.; Hill, S. J.; Harris, P. J. Wide-Angle X-Ray Scattering and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Data Combined to Test Models for Cellulose Microfibrils in Mung Bean Cell Walls. *Plant Physiol.* **2013**, *163* (4), 1558–1567.
- Nagy, M.; Foston, M.; Ragauskas, A. J. Rapid Quantitative Analytical Tool for Characterizing the Preparation of Biodiesel. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (11), 3883–3887.
- Nogi, M.; Yano, H. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (10), 1849–1852.
- Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (16), 1595–1598.
- Nyholm, L.; Nyström, G.; Mihranyan, A.; Strømme, M. Toward Flexible Polymer and Paper-Based Energy Storage Devices. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (33), 3751–3769.
- Nyström, D.; Lindqvist, J.; Östmark, E.; Hult, A.; Malmström, E. Superhydrophobic Bio-Fibre Surfaces via Tailored Grafting Architecture. *Chem. Commun.* **2006**, No. 34, 3594–3596.
- Onogi, S.; Asada, T. Rheology and Rheo-Optics of Polymer Liquid Crystals. In *Rheology*; Springer US: Boston, MA, 1980; pp 127–147.
- Pandey, K. K.; Pitman, A. J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2003**, *52* (3), 151–160.
- Parry RT (1993) Principles and applications of modified atmosphere packaging of foods. Chapman & Hall, Suffolk.
- Phuong, L. X.; Takayama, M.; Shida, S.; Matsumoto, Y.; Aoyagi, T. Determination of the Accessible Hydroxyl Groups in Heat-Treated *Styrax Tonkinensis* (Pierre) Craib Ex Hartwich Wood by Hydrogen-Deuterium Exchange and ²H NMR Spectroscopy. *Holzforschung* **2007**, *61* (5), 488–491.
- Pajonk, G. M. Catalytic Aerogels. *Catal. Today* **1997**, *35* (3), 319–337.

- Parnell, Edward A. *The Life And Labours of John Mercer*. Longmans; Green & Co., London, 1886, pp. 175–207, 214–216, 317.
- Park G.S., in: R.H. Mayers, J.S. Long (Eds.), *Treatise on Coatings-Characterization of Coatings*, vol. 2, Part II, Marcel Dekker, New York, 1975, Chapter 9.
- Park, S.; Johnson, D. K.; Ishizawa, C. I.; Parilla, P. A.; Davis, M. F. Measuring the Crystallinity Index of Cellulose by Solid State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance. *Cellulose* **2009**, *16* (4), 641–647.
- Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance. *Biotechnol. Biofuels* **2010**, *3* (1), 1–10.
- Payen, A. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. *Compt. Rend.*, 1838, *7*, 1052-1056.
- Pei, A.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. Functionalized Cellulose Nanocrystals as Biobased Nucleation Agents in Poly(l-Lactide) (PLLA) - Crystallization and Mechanical Property Effects. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (5), 815–821.
- Peng, Y.; Gardner, D. J.; Han, Y.; Cai, Z.; Tshabalala, M. A. Influence of Drying Method on the Surface Energy of Cellulose Nanofibrils Determined by Inverse Gas Chromatography. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *405*, 85–95.
- Phuong, L. X.; Takayama, M.; Shida, S.; Matsumoto, Y.; Aoyagi, T. Determination of the Accessible Hydroxyl Groups in Heat-Treated *Styrax Tonkinensis* (Pierre) Craib Ex Hartwich Wood by Hydrogen-Deuterium Exchange and ²H NMR Spectroscopy. *Holzforschung* **2007**, *61* (5), 488–491.
- Picard, G.; Simon, D.; Kadir, Y.; Lebreux, J. D.; Ghazayel, F. Cellulose Nanocrystal Iridescence: A New Model. *Langmuir* **2012**, *28* (41), 14799–14807.
- Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (11), 4243–4266.
- Qiao, C.; Chen, G.; Zhang, J.; Yao, J. Structure and Rheological Properties of Cellulose Nanocrystals Suspension. *Food Hydrocoll.* **2016**, *55*, 19–25.
- Ren, B.; Wang, M.; Liu, J.; Ge, J.; Zhang, X.; Dong, H. Zemplén Transesterification: A Name Reaction That Has Misled Us for 90 Years. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1390–1394.
- Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14* (3), 170–172.
- Rojas, J.; Bedoya, M.; Ciro, Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*; InTech, 2015; pp 193–228.

- Roman, M.; Winter, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1671–1677.
- Rooney, M. L. Interesterification of Starch with Methyl Palmitate. *Polymer*. **1976**, *17* (7), 555–558.
- Rowland, S. P.; Roberts, E. J.; Wade, C. P. Selective Accessibilities of Hydroxyl Groups in the Microstructure of Cotton Cellulose. *Text. Res. J.* **1969**, *39*, 530–542.
- Rowland, S. P.; Roberts, E. J.; Bose, J. L.; Wade, C. P. Assessment of the State of Order of Hydroxyl Groups and of Molecular Segments in Hydrocellulose. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9* (6), 1623–1633.
- Rowland, S. P.; Howley, P. S. Structure In “amorphous Regions”, Accessible Segments of Fibrils, of the Cotton Fiber. *Text. Res. J.* **1988**, *58* (2), 96–101.
- Roy, D.; Semsarilar, M.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. Cellulose Modification by Polymer Grafting: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (7), 2046–2064.
- Rueda, L.; Fernández d’Arlas, B.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Isocyanate-Rich Cellulose Nanocrystals and Their Selective Insertion in Elastomeric Polyurethane. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71* (16), 1953–1960.
- 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* (22), 7344–7355.
- Salas, C.; Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Carrillo, C.; Rojas, O. J. Nanocellulose Properties and Applications in Colloids and Interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19* (5), 383–396.
- Sangaj, N. S.; Malshe, V. C. Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings. *Prog. Org. Coatings* **2004**, *50* (1), 28–39.
- Sarko, A.; Muggli, R. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules* **1974**, *7* (4), 486–494.
- Sassi, J. F.; Chanzy, H. Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose* **1995**, *2* (2), 111–127.
- Saxena, A.; Ragauskas, A. J. Water Transmission Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Cellulosic Whiskers and Xylan. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78* (2), 357–360.
- Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. *Fuel* **1987**, *66* (10), 1372–1378.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: A Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 1998, p 199–210.

Seantier, B.; Bendahou, D.; Bendahou, A.; Grohens, Y.; Kaddami, H. Multi-Scale Cellulose Based New Bio-Aerogel Composites with Thermal Super-Insulating and Tunable Mechanical Properties. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 335–348.

Sèbe, G.; Ham-Pichavant, F.; Ibarboure, E.; Koffi, A. L. C.; Tingaut, P. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (2), 570–578.

Sèbe, G.; Ham-Pichavant, F.; Pecastaings, G. Dispersibility and Emulsion-Stabilizing Effect of Cellulose Nanowhiskers Esterified by Vinyl Acetate and Vinyl Cinnamate. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (8), 2937–2944.

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* (10), 786–794.

Shafiei-Sabet, S.; Hamad, W. Y.; Hatzikiriakos, S. G. Rheology of Nanocrystalline Cellulose Aqueous Suspensions. *Langmuir* **2012**, *28* (49), 17124–17133.

Shang, W.; Huang, J.; Luo, H.; Chang, P. R.; Feng, J.; Xie, G. Hydrophobic Modification of Cellulose Nanocrystal via Covalently Grafting of Castor Oil. *Cellulose* **2013**, *20* (1), 179–190.

Sharma, A. K.; Tiwari, A. K.; Dixit, A. R. Rheological Behaviour of Nanofluids: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *53*, 779–791.

Shogren, R. L., & Biswas, A. (2010). Acetylation of starch with vinyl acetate in imida- zolium ionic liquids and characterization of acetate distribution. *Carbohydrate Polymers*, *81*, 149–151.

Sehaqui, H.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Hydrophobic Cellulose Nanopaper through a Mild Esterification Procedure. *Cellulose* **2014**, *21* (1), 367–382.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and Its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (2), 425–432.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate. *Langmuir* **2010**, *26* (1), 402–411.

Siqueira, G.; Tapin-Lingua, S.; Bras, J.; da Silva Perez, D.; Dufresne, A. Mechanical Properties of Natural Rubber Nanocomposites Reinforced with Cellulosic Nanoparticles Obtained from Combined Mechanical Shearing, and Enzymatic and Acid Hydrolysis of Sisal Fibers. *Cellulose* **2011**, *18* (1), 57–65.

Smith, C. E.; Tuschhoff, J. V. Acylation of Hydroxy Compounds With Vinyl Esters. US 2928828 A, 1960.

Sobkowicz, M. J.; Braun, B.; Dorgan, J. R. Decorating in Green: Surface Esterification of Carbon and Cellulosic Nanoparticles. *Green Chem.* **2009**, *11* (5), 680.

Spyros, A.; Dais, P. Application of ³¹P NMR Spectroscopy in Food Analysis. 1. Quantitative Determination of the Mono- and Diglyceride Composition of Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48* (3), 802–805.

Srivastava, S.; Shin, J. H.; Archer, L. A. Structure and Rheology of Nanoparticle–polymer Suspensions. *Soft Matter* **2012**, *8* (15), 4097.

Strømme, M.; Mihranyan, A.; Ek, R. What to Do with All These Algae? *Mater. Lett.* **2002**, *57* (3), 569–572.

Sugiyama, J.; Vuong, R.; Chanzy, H. Electron-Diffraction Study on the 2 Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose From an Algal Cell-Wall. *Macromolecules* **1991**, *24* (14), 4168–4175.

Tasker, S.; Badyal, J. P. S.; Backson, S. C. E.; Richards, R. W. Hydroxyl Accessibility in Celluloses. *Polymer* **1994**, *35* (22), 4717–4721.

Thielemans, W.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. Starch Nanocrystals with Large Chain Surface Modifications. *Langmuir* **2006**, *22* (10), 4804–4810.

Tingaut, P.; Hauert, R.; Zimmermann, T. Highly Efficient and Straightforward Functionalization of Cellulose Films with Thiol-Ene Click Chemistry. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (40), 16066.

Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Sèbe, G. Cellulose Nanocrystals and Microfibrillated Cellulose as Building Blocks for the Design of Hierarchical Functional Materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (38), 20105.

Tolvaj, L.; Faix, O. Artificial Aging of Wood Monitored by Drift Spectroscopy and Cie L*a*b* Color Measurements. *Holzforschung* **1995**, *49* (5), 397–404.

Tseng, W. J.; Lin, K.-C. Rheology and Colloidal Structure of Aqueous TiO₂ Nanoparticle Suspensions. *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *355* (1-2), 186–192.

Tsioptsias, C.; Stefopoulos, A.; Kokkinomalis, I.; Papadopoulou, L.; Panayiotou, C. Development of Micro- and Nano-Porous Composite Materials by Processing Cellulose with Ionic Liquids and Supercritical CO₂. *Green Chem.* **2008**, *10* (9), 965.

Tsuboi, M. Infrared Spectrum and Crystal Structure of Cellulose. *J. Polym. Sci.* **1957**, *25* (109), 159–171.

- Tuschhoff, J. V.; Smith, C. E. Acylation of Starch. US 3022289 A, 1962.
- Ureña-Benavides, E. E.; Ao, G.; Davis, V. A.; Kitchens, C. L. Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 8990–8998.
- Van den Berg, O.; Schroeter, M.; Capadona, J. R.; Weder, C. Nanocomposites Based on Cellulose Whiskers and (Semi)conducting Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (26), 2746.
- VanderHart, D. L.; Atalla, R. H. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-State Carbon-13 NMR. *Macromolecules* **1984**, *17* (8), 1465–1472.
- Verlhac, C.; Dedier, J.; Chanzy, H. Availability of Surface Hydroxyl Groups in Valonia and Bacterial Cellulose. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, *28* (5), 1171–1177.
- Viet, D.; Beck-Candanedo, S.; Gray, D. G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents. *Cellulose* **2007**, *14* (2), 109–113.
- Vlček, P.; Janata, M.; Látalová, P.; Kříž, J.; Čadová, E.; Toman, L. Controlled Grafting of Cellulose Diacetate. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47* (8), 2587–2595.
- Wada, M.; Ike, M.; Tokuyasu, K. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose I Is Greatly Accelerated via Its Conversion to the Cellulose II Hydrate Form. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (4), 543–548.
- Wang, N.; Ding, E.; Cheng, R. Thermal Degradation Behaviors of Spherical Cellulose Nanocrystals with Sulfate Groups. *Polymer* **2007**, *48* (12), 3486–3493.
- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. In Industrial Organic Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, 2nd Ed., Wein- hein, 1993, p 396.
- Whistler, R.; Jeanes, A. Quantitative Estimation of Acetyl in Carbohydrate Acetates. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1943**, *15* (5), 317–318.
- Wiener, M.; Reichenauer, G.; Braxmeier, S.; Hemberger, F.; Ebert, H. P. Carbon Aerogel-Based High-Temperature Thermal Insulation. *Int. J. Thermophys.* **2009**, *30* (4), 1372–1385.
- Wilén, C. E.; Pfaendner, R. Improving Weathering Resistance of Flame-Retarded Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129* (3), 925–944.
- Wu, G. M.; Chen, J.; Huo, S. P.; Liu, G. F.; Kong, Z. W. Thermoset Nanocomposites from Two-Component Waterborne Polyurethanes and Cellulose Whiskers. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *105* (1), 207–213.
- Xie, J. & Hsieh, Y.-L. Modification of cellulose Solids by enzyme-catalyzed transesterification with vinyl esters in anhydrous organic solvents. *Fiber and Polymer*

Science, University of California at Davis, Davis, **2003**, CA 95616, American Chemical Society.

Xie, J^a. & Hsieh, Y.-L. Enzyme-catalyzed transesterification of vinyl ester on cellulose and its regioselectivity. *Fiber and Polymer Science*, University of California, Davis, CA, USA, 221st ACS National Meeting, **2001**, American Chemical Society.

Xie, J^b.; Hsieh, Y. Enzyme-Catalyzed Transesterification of Vinyl Esters on Cellulose Solids. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, 39 (11), 1931–1939.

Xie, J^c. & Hsieh, Y.-L. Regioselectivity of enzyme-catalyzed transesterification of cellulose. *Fiber and Polymer Science*, University of California, Davis, CA, USA, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **2001**, 42(1), 512-513.

Xu, F. *Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition*, 1st ed.; Elsevier, 2010.

Xu, S.; Girouard, N.; Schueneman, G.; Shofner, M. L.; Meredith, J. C. Mechanical and Thermal Properties of Waterborne Epoxy Composites Containing Cellulose Nanocrystals. *Polymer*. **2013**, 54 (24), 6589–6598.

Xu, W.; Qin, Z.; Yu, H.; Liu, Y.; Liu, N.; Zhou, Z.; Chen, L. Cellulose Nanocrystals as Organic Nanofillers for Transparent Polycarbonate Films. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15 (4), 1562.

Yang, X.; Cranston, E. D. Chemically Cross-Linked Cellulose Nanocrystal Aerogels with Shape Recovery and Superabsorbent Properties. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (20), 6016–6025.

Yu, H.; Qin, Z.; Liang, B.; Liu, N.; Zhou, Z.; Chen, L. Facile Extraction of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals with a High Yield of 93% through Hydrochloric Acid Hydrolysis under Hydrothermal Conditions. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* **2013**, 1, 3938–3944.

Yu, H. Y.; Chen, R.; Chen, G. Y.; Liu, L.; Yang, X. G.; Yao, J. M. Silylation of Cellulose Nanocrystals and Their Reinforcement of Commercial Silicone Rubber. *J. Nanoparticle Res.* **2015**, 17 (9), 1–13.

Zhang, J.; Kamdem, D. P. FTIR Characterization of Copper Ethanolamine – Wood Inter- Action for Wood Preservation. *Holzforschung* **2000**, 54, 119–122.

Zhang, Y.; Fan, X. Surface Modification of Cotton Fabrics by Transesterification with Ion-Paired Subtilisin Carlsberg in Solvents. *Cellulose* **2010**, 17 (5), 903–911.

Zhang, Z. Chemical Functionalization of Nanofibrillated Cellulose by Alkoxysilanes, Thesis, University of Bordeaux, 2014.

Zhang, Z.; Sèbe, G.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (8), 2659–2668.

Zhang, Z.; Tingaut, P.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Sèbe, G. Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network. *ChemSusChem* **2015**, 8 (16), 2681–2690.

Zhao, G. L.; Hafrén, J.; Deiana, L.; Córdova, A. Heterogeneous “Organoclick” derivatization of Polysaccharides: Photochemical Thiol-Ene Click Modification of Solid Cellulose. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31 (8), 740–744.

Zhao, H.; Kwak, J. H.; Conrad Zhang, Z.; Brown, H. M.; Arey, B. W.; Holladay, J. E. Studying Cellulose Fiber Structure by SEM, XRD, NMR and Acid Hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 68 (2), 235–241.

Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Khan, T. M.; Liu, J.-C.; Hsu, J.; Shim, J. W.; Dindar, A.; Youngblood, J. P.; Moon, R. J.; Kippelen, B. Recyclable Organic Solar Cells on Cellulose Nanocrystal Substrates. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1536.

Zweckmair, T.; Becker, M.; Ahn, K.; Hettegger, H.; Kosma, P.; Rosenau, T.; Potthast, A. A Novel Method to Analyze the Degree of Acetylation in Biopolymers. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1372, 212–220.

Titre : Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose

Résumé : Ce travail de thèse a pour objectif d'élaborer de nouveaux revêtements composites en utilisant les nanocristaux de cellulose (NCC) comme additifs biosourcés. Pour pallier au problème d'incompatibilité entre les charges hydrophiles et les matrices hydrophobes, une méthode simple à partir des esters de vinyle a été développée pour fonctionnaliser la surface des NCC. Une étude préliminaire réalisée à partir de l'acétate de vinyle utilisé comme réactif modèle, a d'abord permis d'optimiser les conditions de réaction. Ce protocole expérimental a ensuite été étendu à d'autres esters de vinyle fonctionnels, confirmant le caractère polyvalent de la méthode. Les NCC non modifiés et acétylés ont été dispersés dans des matrices acryliques (latex) ou polyuréthane (réticulable), afin d'étudier leur impact sur les performances mécaniques et barrières des composites. Une amélioration des propriétés mécaniques et barrières à l'oxygène a pu être observée dans certains cas, mais l'acétylation de surface des NCC n'a pas conduit à de meilleures performances. Une solution bicouche constituée d'un film 100 % NCC acétylés recouvert de polymère a alors été envisagée et a d'augmenter fortement les propriétés barrières à l'oxygène des différents matériaux. Certains NCC fonctionnalisés ont également été dispersés dans une matrice polydiméthylsiloxane, potentiellement utilisable comme revêtement protecteur pour l'aérospatial. Une amélioration notable de la stabilité thermique et optique sous irradiations UV dans des conditions géostationnaires a alors été observée.

Mots clés : Nanocristaux de cellulose, fonctionnalisation, esters de vinyle, nano-composites.

Title : Chemical functionalization of cellulose nanocrystals (CNC) by acylation with vinyl esters: impact on the properties of coatings filled with nanocellulose

Abstract : The objective of this research work consist in the elaboration of novel composite coatings using cellulose nanocrystals (CNC) as biobased additives. To palliate the problem of incompatibility between the hydrophilic filler and the hydrophobic matrices, a simple method based on vinyl esters was developed to functionalize the CNC surface. A preliminary study performed with vinyl acetate selected as model reactant first allowed optimizing the reaction conditions. This experimental protocol was subsequently extended to other functional vinyl esters to confirm the versatility of the method. The unmodified and acetylated CNC were dispersed in acrylic polymers (latex) or polyurethane (cross-linked resin) matrices, to study their impact on the mechanical and barrier performances of the composites. An improvement of the mechanical and barrier properties could be observed in some cases, but the CNC acetylation did not improve further the performances. A bi-layer approach consisting in a film of 100 % of acetylated CNC coated with the polymer was then envisaged, and allowed increasing significantly the oxygen barrier properties of the different resins. Some of the functionalized CNC were incorporated into a polydimethylsiloxane matrix, for a potential use as protective aerospace coating. A significant improvement in thermal stability and in optical stability under UV irradiation in geostationary conditions was then observed.

Keywords : Cellulose nanocrystals, functionalization, vinyl esters, nanocomposites.

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

[LCPO, UMR 5629, 16 avenue Pey Berland 33607 PESSAC]