



HAL
open science

Renforcement d'un poly(oxyéthylène) par dispersion de whiskers de cellulose en voie fondue : contraintes et alternatives

Alix Gassiot-Talabot

► To cite this version:

Alix Gassiot-Talabot. Renforcement d'un poly(oxyéthylène) par dispersion de whiskers de cellulose en voie fondue : contraintes et alternatives. Polymères. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015STET4016 . tel-01561375

HAL Id: tel-01561375

<https://theses.hal.science/tel-01561375>

Submitted on 12 Jul 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.

THESE

Présentée à

L'Université Jean Monnet, Saint-Etienne

Ecole doctorale Science Ingénierie Santé (ED SIS 488)

Pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR

Spécialité « **Chimie et Sciences des Matériaux** »

Par

Alix GASSIOT-TALABOT

Renforcement d'un poly(oxyéthylène) par dispersion de whiskers de cellulose en voie fondue : contraintes et alternatives

Directeurs de thèse : Christian CARROT, Jean-Yves SANCHEZ

Co-encadrante : Melinda DESSE

Présentée et soutenue le 3 décembre 2015

Devant un jury composé de :

Nadia EL KISSI, <i>Directeur de Recherche</i>	Rapporteur
Yves GROHENS, <i>Professeur</i>	Rapporteur
Fannie ALLOIN, <i>Directeur de Recherche</i>	Examineur
Melinda DESSE, <i>Maître de Conférences</i>	Examineur
Jean-Yves SANCHEZ, <i>Professeur</i>	Examineur
Christian CARROT, <i>Professeur</i>	Examineur
Yannick MOLMERET, <i>Docteur</i>	Invité

"Personne ne sait de quoi il est capable avant d'avoir essayé."

Publilius Syrus

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus sincères remerciements aux membres de jury, pour avoir consacré du temps et de l'énergie à lire mon travail. Merci à Madame Nadia EL KISSI d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit mais également pour m'avoir permis d'utiliser les extrudeuses au Laboratoire de Rhéologie et au Laboratoire Génie des Procédés Papetiers à Grenoble. Sans ces manipulations, je n'aurais pas eu ce sentiment d'aboutissement. Merci à Monsieur Yves Grohens d'avoir accepté et pris le temps de rapporter cette thèse. Je remercie Madame Fanny ALLOIN d'accepter de participer et de présider ce jury, ainsi que pour les discussions lors des journées scientifiques ARC Energie.

Je souhaite remercier la Région Rhône Alpes et son programme ARC Energie, ainsi que le KIC InnoEnergy d'avoir financé ce projet durant ces trois années.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@UJM) à l'université Jean Monnet de Saint Etienne. Je tiens à remercier Monsieur Christian CARROT, professeur et directeur du site stéphanois de l'IMP, pour son rôle en tant que directeur de thèse. Merci pour sa confiance et son implication malgré son emploi du temps chargé. Je le remercie pour son excellent encadrement et son aide précieuse, mais également pour les infrastructures et les moyens mis en place pour le bon déroulement de ma thèse.

Je voudrais remercier Jean-Yves SANCHEZ, co-directeur de thèse, pour sa contribution dans le projet, ainsi que son accueil lors de mon séjour au LEPMI.

Un grand merci à Melinda DESSE, pour son encadrement durant ces trois années. A travers de nombreuses réunions et discussions, elle a su m'accompagner tout au long de ma thèse. Grâce à ses conseils, j'ai acquis une démarche scientifique et des expériences techniques. Au-delà d'une chef, j'ai rencontré une amie, qui aime autant manger que moi. Comme tu aimes dire, c'est une belle rencontre !

Je souhaiterais également remercier Marc DESCHAMPS pour son regard d'industriel sur le projet, sans oublier Yannick MOLMERET pour toute son aide lors des journées d'extrusion à Grenoble et pour son implication dans le projet. Je tiens à remercier Amadou THIAM pour la synthèse des POE, ainsi que pour les discussions et explications lors des réunions.

J'aimerais également remercier Isabelle ANSELME-BERTRAND du Centre de Microscopie de Saint Etienne pour toutes ces heures à chercher une aiguille dans une botte de foin, Agnès CREPET de l'IMP@UCBL pour toutes les analyses SEC des POE, Marie-Claude BARTHOLIN des Mines pour son aide avec l'utilisation de la canne à US, ainsi que Stéphanie REYNAUD du laboratoire Hubert Curien pour son application dans mes images MEB.

Je souhaite remercier tous les permanents du laboratoire, qui durant ces trois années m'ont permis d'avoir de belles conversations scientifiques comme culinaires ! Merci notamment à Frédéric PROCHAZKA pour ces demi-journées consacrées à ma thèse, mais aussi et surtout pour les moments de détente et de rigolade passés autour d'un thé et de m&m's ! Merci également à Natalie MIGNARD pour sa bonne humeur et ces discussions de bricolage et de décoration partagées.

Je n'oublie pas de remercier Caroline PILLON, pour les côtés techniques, mais aussi les pauses café ou thé ! Merci à Gilles AZESSAT l'homme à tout faire du labo sans qui ma voiture serait une voiture en kit (en fait c'est déjà le cas mais merci pour les réparations). Merci à Carole DROUGARD de nous avoir proposé d'être ses cobayes. Ces séances de relaxations sont tombées à pic pour la fin de thèse !

Merci aux "anciens", Céline, Tarik, Rémi et Basak, de vraies amitiés sont nées et grâce à vous mon arrivée au labo était au top ! Je tiens à remercier les doctorants qui ont partagé ces trois années, Benjamin, Olivier, Elodie, Pierrick, Anouar, Karama, Ked, Sirine et Hana. Les moments passés ensemble ont apporté une bonne ambiance au labo, indispensable pour bien travailler !

J'aimerais ajouter quelques pensées spéciales pour trois personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi joyeuse. Merci Marie pour ta bonne humeur, ton écoute, tes tartes aux citrons et les karaokés chez toi ! Merci Dalila de m'avoir accueillie dans ton bureau et de m'avoir permis de "t'appriivoiser" ! Merci pour tes petits plats (salés et sucrés) et pour les délires partagés. Merci Fanny pour toutes tes relectures, ton soutien et tes encouragements, pour ton bazar, pour être bon public à mes blagues et bêtises. Merci à vous trois pour ces trois belles années, pour m'avoir supporté avec mes chansons et autres folies du genre, pour "the good, the bad and the crazy" ! Avec la fin de thèse, c'est des tonnes de souvenirs partagés avec vous et de belles amitiés qui restent.

Je tiens à remercier mes amis qui m'ont permis de penser à autre chose qu'à mes whiskers, avec une spéciale dédicace aux canapés de Carole et Cécile lors de mes déplacements à Grenoble, et un grand merci pour ma Juju qui malgré la distance a su me motiver, me soutenir et surtout partager toujours autant de délires avec moi.

Je voudrais remercier ma famille, mes parents Martine et Jacques, mes sœurs, Anne-Laure et Audrey et mon frère, Arthur. Je sais que pour vous les whiskers de cellulose et l'extrusion restent du chinois,

que mon titre de thèse rime avec "Les chevalier paysans de l'an mille au lac de Paladru", mais vous avez accepté mes choix et grâce à vous j'ai gardé la motivation et l'envie d'aller jusqu'au bout des choses. Merci.

Je finirais par remercier Lolo, pour tant de choses mais principalement pour me faire rire tous les jours, pour me faire à manger (☺), pour avoir supporté mes crises de Madame Range Tout et pour m'avoir soutenue durant ces mois de rédaction. Ce n'est que partie remise !

Petit clin d'œil pour la fin, à tous mes amis ou personnes rencontrés qui m'ont souvent demandé « Mais c'est quoi en fait une thèse ? », « Et ça amène à quoi une thèse ? »! Grâce à ces questions et ces explications, j'ai pu prouver que le plastique c'est fantastique, mais surtout que la recherche c'est un beau milieu !

« - C'est une bonne situation ça scribe ?

- Vous savez, moi je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Moi, si je devais résumer ma vie aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. Des gens qui m'ont tendu la main, peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seul chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forment une destinée... Parce que quand on a le goût de la chose, quand on a le goût de la chose bien faite, le beau geste, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face je dirais, le miroir qui vous aide à avancer. Alors ça n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire, j'ai pu : et je dis merci à la vie, je lui dis merci, je chante la vie, je danse la vie... je ne suis qu'amour ! Et finalement, quand beaucoup de gens aujourd'hui me disent « Mais comment fais-tu pour avoir cette humanité ? », et bien je leur réponds très simplement, je leur dis que c'est ce goût de l'amour ce goût donc qui m'a poussé aujourd'hui à entreprendre une construction mécanique, mais demain qui sait ? Peut-être simplement à me mettre au service de la communauté, à faire le don, le don de soi... »

Astérix et Obélix : mission Cléopâtre, Panoramix et Otis.

Merci à tous pour votre soutien et votre présence, merci...

Résumé

L'objectif de cette étude est la réalisation de séparateurs de batterie haute performance par extrusion. Ces électrolytes polymères solides nécessitent d'être perméables au courant ionique mais aussi isolants électrique, tout en étant résistants mécaniquement. Une des possibilités étudiée pour le renfort mécanique est la dispersion de charges nanométriques (whiskers de cellulose) dans un polymère. Les whiskers de cellulose sont des bâtonnets cristallins d'une longueur entre 100 et 300nm et d'un diamètre entre 5 et 20 nm. Lorsque ces charges sont dispersées de façon homogène, elles forment un réseau percolant, améliorant de cette façon le renfort mécanique de la matrice pour de faibles concentrations. Le but est donc de réaliser cette dispersion dans un polymère fondu par extrusion, en comparaison avec le procédé bien établi d'évaporation de solvant. Les difficultés principales viennent de l'agglomération des whiskers de cellulose via des liaisons hydrogènes et du milieu très concentré dans lequel ces charges doivent être dispersées.

Ainsi, la première partie de l'étude est de déterminer le processus de préparation des whiskers de cellulose, limitant l'agglomération et permettant d'obtenir une suspension stable. Ce système stable est nécessaire pour la formation d'un réseau par évaporation de solvant. Une fois le protocole optimisé, la deuxième partie de l'étude porte sur la dispersion de ces whiskers dans la matrice fondue au mélangeur interne et en extrusion. Les mélanges et films obtenus sont caractérisés par analyse en rhéologie dynamique, analyse thermique et analyse mécanique. Une dégradation de la matrice ainsi qu'une orientation des whiskers sont observées. Pour contourner ces contraintes, plusieurs alternatives sont utilisées. La première consiste à adsorber un copolymère sur les whiskers ; cette méthode augmente l'effet hydrodynamique mais aucun réseau n'est obtenu. La deuxième alternative est l'utilisation d'un polymère de faible masse molaire, permettant de diminuer la viscosité du mélange et par conséquent de limiter l'orientation des charges. Cette voie permet la formation d'un réseau percolant, tout en évitant la dégradation de la matrice dans l'extrudeuse. La troisième alternative utilise un copolymère de faible masse molaire synthétisé à partir d'un monomère porteur de doubles liaisons. La faible masse molaire permet de diminuer la cristallinité du séparateur et donc d'améliorer les performances ioniques à basse température. Les doubles liaisons permettent une réticulation assurant la tenue mécanique du film.

Mots-clefs

Whiskers de cellulose, poly(oxyéthylène), mélangeur interne, extrusion, dispersion, percolation, rhéologie dynamique, compatibilisation.

Abstract

The aim of this study is to produce high-performance battery separators through extrusion. These solid polymer electrolytes should be permeable to ionic current but electrically insulating, all the while maintaining sufficient mechanical resistance. To this end, the dispersion of nanometric fillers (cellulose whiskers) in a polymer is studied. Cellulose whiskers are crystalline sticks, with a length between 100 and 300 nm and a diameter between 5 and 20 nm. It is well known that a homogeneous dispersion of these fillers allows a percolating network, improving the mechanical reinforcement of the matrix at low concentrations. The goal is to carry out this dispersion in molten polymer through extrusion, as opposed to the well-established solvent evaporation process. The main difficulties are the aggregation of cellulose whiskers which occurs through hydrogen bonding and the concentrated medium in which these fillers are dispersed.

The first part of the study is to determine the optimum process to prepare cellulose whiskers in order to limit aggregation and thus obtain a stable aqueous suspension. This stable system is necessary to obtain a percolating network in the polymer matrix through solvent evaporation. Once the protocol optimised, the second part of the study focuses on the dispersion of these whiskers in the molten matrix using both the internal mixer and the extruder. Blends and films are characterized by dynamical rheology analysis, thermal analysis and mechanical analysis: a degradation of the matrix and an orientation of the whiskers are observed. To by-pass these issues, several alternatives are used. The first one involves the adsorption of a copolymer on the whiskers. This method increases the hydrodynamic effect; however no percolation network is obtained. The second alternative is to use a low molar mass polymer. This leads to a decreased polymer viscosity which limits the orientation of the fillers, allowing the percolating network to form and prevents polymer degradation. The third way uses a copolymer with a low mass molar, synthesized from a monomer which carries double bonds. The low molar mass allows the decrease of the separator crystallinity thus improving the ionic performances at low temperatures. The double bonds can crosslink under UV light, which enhances the mechanical strength of the film.

Keywords

Cellulose whiskers, poly(ethylene oxide), internal mixer, extrusion, dispersion, percolation, dynamical rheology, compatibilisation.

Abréviations

%r	Pourcentage d'allongement à la rupture
AFM	Microscope à force atomique
ATG	Analyse thermo gravimétrique
CAB	Acétobutyrate de cellulose
CNT	Nanotube de carbone
CW	Whiskers de cellulose
L	Laboratoire
I	Industriel
s	Séché
l	Lyophilisé
N	Neutralisé
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E	Module d'Young (MPa)
G'	Module de conservation (Pa)
G''	Module de perte (Pa)
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HLB	Paramètre d'équilibre hydrophile-lipophile
IRTF	Infra rouge à transformée de Fourier
LDPE	Polyéthylène basse densité
LiOH	Hydroxyde de lithium
LiTfSi	Sel de lithium bis(trifluorométhane)sulfonimide
MEB	Microscope électronique à balayage
MM	Masse molaire (g/mol)
MOP	Microscope optique polariseur
M _w	Masse molaire en poids (g/mol)

NaOH	Hydroxyde de sodium
NFC	Nanofibrilles de cellulose
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PEG	Poly(éthylène glycol)
PLA	Acide polylactique
POE	Poly(oxyéthylène)
POE-POP-POE	Poly(oxyéthylène)- bloc- Poly(oxypropylène)-bloc-Poly(oxyéthylène)
PP	Polypropylène
PVA	Poly(acétate de vinyle)
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SANS	Diffusion de neutrons aux petits angles
SAXS	Diffusion de rayons X
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
T_c	Température de cristallisation (°C)
TEM	Microscope électronique à transmission
TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)
T_f	Température de fusion (°C)
US	Ultrason
χ_c	Taux de cristallinité (%)
η^*	Viscosité complexe
η_0	Viscosité newtonienne

Sommaire

Introduction générale.....	21
Chapitre I : Etat de l'art	25
I.1. Les whiskers de cellulose.....	25
I.1.1. La cellulose	25
I.1.2. La synthèse des whiskers de cellulose	27
I.1.3. La biodégradation des whiskers de cellulose	31
I.1.4. La toxicité des whiskers de cellulose	32
I.1.5. Les propriétés thermiques et mécaniques des whiskers de cellulose	32
I.1.6. La rhéologie des suspensions de whiskers de cellulose dans l'eau.....	34
I.1.7. Modification chimique de la surface des whiskers de cellulose	38
I.1.7.1. Modification chimique covalente.....	40
I.1.7.2. Modification par greffage "onto"	41
I.1.7.3. Modification par greffage "from"	42
I.2. Dispersion des whiskers de cellulose	45
I.2.1. Interactions matrice-whiskers de cellulose.....	45
I.2.2. Interactions charge-charge et phénomènes de percolation.....	45
I.2.3. Techniques d'estimation de la qualité de la dispersion	49
I.2.4. Procédés de dispersion.....	50
I.2.4.1. Voie solvant	50
I.2.4.2. Voie fondue	52
I.3. Dispersion des whiskers de cellulose dans les polymères après modification de surface	55
I.3.1. Dispersion après modification chimique covalente	55
I.3.2. Dispersion après modification par greffage	58
I.3.3. Dispersion par adjonction de compatibilisants	60
Chapitre II : Matériaux et méthodes	65
II.1 Matériaux	65
II.1.1 Le poly(oxyéthylène) POE.....	65
II.1.1.1 POE H.....	66
II.1.1.2 POE C	66
II.1.2 Les whiskers de cellulose.....	68
II.1.2.1 Synthèse des whiskers de cellulose.....	68
II.1.2.2 Caractérisation des whiskers de cellulose.....	69

II.1.3 Copolymère poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)	69
II.2 Méthodes de dispersion et de mise en forme	71
II.2.1 Voie solvant	71
II.2.2 Voie fondue	72
II.2.2.1 Mélangeur interne.....	72
II.2.2.2 Presse	74
II.2.2.3 Extrusion micro-compounder bi-vis	74
II.3 Méthodes de caractérisation	76
II.3.1 Analyse thermique	76
II.3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique ATG.....	76
II.3.1.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC	77
II.3.2 Analyse microscopique.....	77
II.3.3 Analyse rhéologique en spectrométrie mécanique dynamique	78
II.3.3.1 Analyse en contrainte imposée	78
II.3.3.2 Analyse en déformation imposée	78
II.3.4 Détermination des masses molaires	78
II.3.4.1 Rhéologie inverse	78
II.3.4.2 Chromatographie d'exclusion stérique SEC	80
II.3.5 Analyse mécanique en traction.....	81
II.3.6 Analyse Infra-Rouge (IRTF)	81
Chapitre III : Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose pour leur dispersion	83
III.1. Agglomération des whiskers	83
III.2. Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose en suspension aqueuse	86
III.2.1. Lyophilisation.....	86
III.2.2. Neutralisation	86
III.2.3. Sonification.....	88
III.3. Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose pour la dispersion dans le POE H ..	90
III.3.1. Effet du séchage	90
III.3.2. Effet de la lyophilisation	95
III.3.3. Effet de la neutralisation	96
III.3.3. Effet des ultra-sons.....	101
Conclusion du chapitre.....	103
Chapitre IV : Etude de la dispersion des whiskers de cellulose dans le POE H	107
IV.1. Films par voie solvant.....	107

IV.1.1. Analyse rhéologique des films	107
IV.1.2. Justification théorique de la loi proposée par Dufresne.....	108
IV.1.3. Effets hydrodynamiques liés à la présence des whiskers dans les films.....	111
IV.1.4. Renforts mécaniques des films	112
IV.2. Mélanges en fondu	118
IV.2.1. Analyse rhéologique et effet hydrodynamique	118
IV.2.2. Analyse mécanique et thermique	120
IV.2.3. Modification du procédé.....	125
Conclusion du chapitre.....	128
Chapitre V : Utilisation d'un copolymère pour l'amélioration de la dispersion des CW dans le POE.	131
V.1. Modification de surface des whiskers par adjonction de compatibilisant	132
V.1.1. Analyse IR des whiskers et des compatibilisants	132
V.1.2. Effet du protocole d'adsorption.....	133
V.1.3. Effet de la concentration des whiskers sur l'adsorption.....	137
V.1.4. Effet de la concentration du compatibilisant sur l'adsorption	139
V.2. Effet de la modification de surface des whiskers sur la dispersion en fondu.....	140
V.2.1. Effet du protocole d'ajout sur la dispersion en mélangeur interne.....	141
V.2.2. Effet de la longueur des chaînes du compatibilisant sur la dispersion	148
Conclusion du chapitre.....	155
Chapitre VI : Extrusion du POE contenant des whiskers	157
VI.1. Variation du process d'ajout en extrusion	157
VI.1.1. Protocole d'extrusion.....	157
VI.1.2. Effet des protocoles d'ajout sur la dispersion.....	158
VI.1.3. Effet du sel de lithium en extrusion	161
VI.1.4. Conclusion : Effet néfaste de l'orientation sur la formation du réseau de CW	169
VI.2. Extrusion avec un POE de faible masse molaire	171
V.2.1. Protocoles d'extrusion	171
V.2.2. Caractérisation de la dispersion.....	172
Conclusion du chapitre.....	175
Chapitre VII : Utilisation d'un copolymère réticulable pour l'extrusion de films séparateurs de batteries	177
VII.1 Etude de la cinétique de réticulation du POE C	178
VII.1.1 Réticulation thermique du POE à haute température	178
VII.1.2. Détermination du point de gel.....	179

VII.1.3. Cinétique de réticulation et point de gel	181
VII.1.4 Effet de la masse molaire moyenne en poids du POE C	182
VII.1.5 Effet de la masse molaire du précurseur	185
VII.1.6 Extrudabilité des copolymères.....	188
VII.2 Etude de l'effet de l'hydrogénation du POE C sur la réticulation	188
VII.2.1 Hydrogénation du POE C.....	188
VII.2.2 Effet de l'hydrogénation sur la réticulation du POE C.....	190
VII.2.3 Effet d'un photo-amorceur	191
Conclusion du chapitre.....	193
Conclusion générale	195
Références.....	199

Introduction générale

Avec l'épuisement des ressources fossiles (gaz, pétrole, charbon), l'enjeu de la transition énergétique est de passer d'un système utilisant ces ressources non renouvelables à un système utilisant des ressources renouvelables, grâce notamment aux énergies intermittentes que sont les énergies solaire, éolienne ou marémotrice. De son côté, l'énergie nucléaire reste une des sources les plus importantes d'énergie en France. Mais, quelle que soit la source de l'énergie, la demande diurne est plus importante que la demande nocturne, si bien que le stockage et la distribution d'énergie sont des enjeux essentiels pour notre société.

Le stockage, qui est une nécessité, montre des avantages aussi bien économiques qu'écologiques et il n'est pas étonnant de constater que les technologies de stockage sont en plein développement, avec de forts progrès ces dernières décennies dans la technologie des batteries [1]. Le stockage individuel, présent notamment avec les véhicules électriques ou hybrides, nécessite des batteries à forte énergie spécifique. La technologie d'électrolyte liquide, avec l'utilisation de solvant, est performante en termes de transport énergétique entre les électrodes mais reste peu sécuritaire (risque de fuite et d'explosion). Il faut donc chercher ailleurs et l'utilisation d'électrolytes polymères solides est en plein essor dans la recherche des batteries lithium-polymères.

Ces électrolytes, aussi appelés séparateurs de batterie, sont des membranes placées entre l'anode et la cathode. Elles sont perméables au courant ionique et servent d'isolant électrique entre les deux électrodes [2]. Généralement composés de poly(oxyéthylène) ou du poly(oxypropylène), les électrolytes polymères ont une faible conductivité ionique à basse température. Cela est dû à la forte cristallinité de ces polymères, ce qui limite leur utilisation en batterie. De plus, durant les cycles de charge et de décharge de ces batteries, des dendrites de lithium viennent se former à la surface des électrodes. Ces dendrites en croissance déchirent le séparateur, qui, alors, ne peut plus jouer son rôle. Pour pallier ces lacunes, les recherches actuelles visent à développer des batteries plus performantes notamment par l'amélioration des séparateurs solides. L'entreprise française BlueSolution du groupe Bolloré fait partie des plus gros fabricants mondiaux de batteries et cherche à développer des solutions technologiques par une recherche accrue sur cette thématique. La Région Rhône-Alpes porte un intérêt particulier sur la recherche effectuée dans le domaine de l'énergie. Cette thèse, rentrant dans ses axes scientifiques, est financée par la communauté de recherche académique de la Région Rhône-Alpes « ARC 4 Energie ».

Cette thèse participe par ailleurs au projet européen PENLIB, Polymer Electrolyte Nanocomposite for advanced Lithium Polymer Battery, collaboration entre BlueSolution, le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) Université Joseph Fourier à Grenoble , l'Université d'Uppsala et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) Université Jean Monnet à Saint-Etienne. Ce projet vise à réaliser des séparateurs de batteries haute performance à base de poly(oxyéthylène) (POE) par extrusion, ce procédé de mise en forme permettant des cadences élevées. L'objectif est de résoudre la contradiction entre une mobilité ionique élevée et une tenue mécanique permettant la manipulation et la sécurité, auxquelles s'ajoute la possibilité de limiter l'apparition de dendrites. Deux voies sont étudiées dans ce projet. La première vise à améliorer les propriétés mécaniques du POE par l'ajout de charges nanométriques, agissant comme renfort mécanique mais formant également une barrière aux dendrites de lithium. La deuxième voie utiliserait un copolymère de POE (POE C), avec un monomère porteur de doubles liaisons, de faible masse molaire et réticulable. La faible masse molaire permet de diminuer la cristallinité du séparateur et donc d'améliorer les performances ioniques à basse température, tandis que la réticulation assure la tenue mécanique du film.

Parmi les charges fibrillaires nanométriques, le choix s'est porté sur l'utilisation de produits biosourcés à base de cellulose, objets d'une recherche intense en matériaux. La cellulose, première source de polymère sur le sol terrestre, est de plus en plus utilisée comme renfort des polymères [3]. En effet, la cellulose est constituée de nombreuses microfibrilles cristallines, ce qui lui confère ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les whiskers de cellulose, cristaux sous la forme de bâtonnets de taille nanométrique, peuvent être facilement obtenus à partir de la cellulose et être dispersés dans des matrices polymères pour préparer des nanocomposites. Si la dispersion est homogène, les whiskers vont former un réseau percolant favorisé par des liaisons hydrogène. Ce réseau peut être obtenu pour de faibles concentrations grâce au grand facteur de forme des whiskers et peut amener un renfort mécanique très important de la matrice. Cette percolation a été observée dans la littérature pour des composites obtenus par la technique de coulée-évaporation. Cette méthode par voie solvant est trop lente pour les applications industrielles. Il a donc été envisagé de réaliser la dispersion et la mise en forme par des technologies continues telles que l'extrusion. Cette technologie permet de réaliser des films fins par coulée et refroidissement sur un tambour à partir d'une filière plate de façon continue. BlueSolution maîtrise déjà cette technique pour les électrolytes polymère solide et polymère-gel conventionnels, et souhaiterait des développements en ce sens.

L'objectif de cette thèse concerne la dispersion des whiskers de cellulose par voie fondue dans le POE pour augmenter les propriétés mécaniques du POE. Le verrou scientifique de cette recherche est le

risque d'agglomération des whiskers via la formation de liaisons hydrogènes avant ou lors de l'extrusion, ce qui rend leur dispersion difficile. Plusieurs pistes seront explorées pour lever ce verrou, au travers d'une variation des processus de synthèse des whiskers, des conditions du procédé, de traitements de surface ou de l'ajout d'additifs. La réussite sera évaluée au travers de critère de percolation des whiskers, en particulier par des techniques de rhéométrie dynamique et des analyses mécaniques. La dégradation éventuelle de la matrice POE sera aussi suivie et considérée comme un critère discriminant. Ces résultats seront également évalués par comparaison avec la référence constituée par la dispersion obtenue par la méthode conventionnelle, par voie solvant. Des alternatives seront aussi étudiées, en particulier en utilisant un copolymère de POE réticulable synthétisé au LEPMI et éventuellement avec sa mise en forme par extrusion.

Le premier chapitre de ce travail propose une étude bibliographique qui présente un état de l'art sur les whiskers de cellulose, leurs suspensions dans l'eau, leurs modifications de surface, leurs interactions, leurs dispersions par différents procédés et leurs applications dans les polymères.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes utilisés dans cette thèse. Les whiskers de cellulose ainsi que les différents polymères seront décrits. Les techniques de mises en forme et les techniques d'analyse thermique, microscopique, rhéologique et mécanique seront précisées.

Le troisième chapitre porte sur la détermination des étapes et des traitements importants lors de la préparation des whiskers, pour limiter l'agglomération et favoriser une dispersion homogène des whiskers dans le POE par voie solvant et par voie fondue.

Le quatrième chapitre est axé sur la dispersion des whiskers dans le POE en comparant la dispersion par voie solvant et voie fondue. L'effet de la concentration ainsi que l'influence du protocole de préparation des mélanges sur la dispersion et la formation du réseau percolant sont étudiés.

Le cinquième chapitre étudie des modifications de surface des whiskers par ajout de compatibilisant et l'effet apporté à leur dispersion dans le POE.

Le sixième chapitre montre une étude de la dispersion et de la mise en forme par extrusion. Celle-ci va permettre de déterminer l'influence de l'extrusion sur la matrice ainsi que sur la dispersion des charges.

Le dernier chapitre étudie le copolymère POE C synthétisé par le LEPMI. L'analyse rhéologique va permettre de déterminer les conditions de mise en forme pour réaliser un séparateur de batterie POE C-whiskers de cellulose.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Les whiskers de cellulose

I.1.1. La cellulose

La cellulose a été découverte en 1834 par Anselme Payen, chimiste français, alors qu'il étudiait la composition du bois. Il s'agit d'un biopolymère semi cristallin très abondant sur terre. Elle représente plus de 50% de la biomasse terrestre. On la trouve dans les cellules des végétaux mais également des animaux. Elle peut notamment être extraite de l'enveloppe externe d'animaux marins appelés tuniciers. La Figure 1 montre le détail de la structure de la cellulose, de la source à la chaîne de cellulose. Les fibres cellulosiques sont constituées de microfibrilles de cellulose, elles-mêmes composées de microfibrilles. Ces dernières sont des chaînes de cellulose comportant des parties amorphes et des parties cristallines.

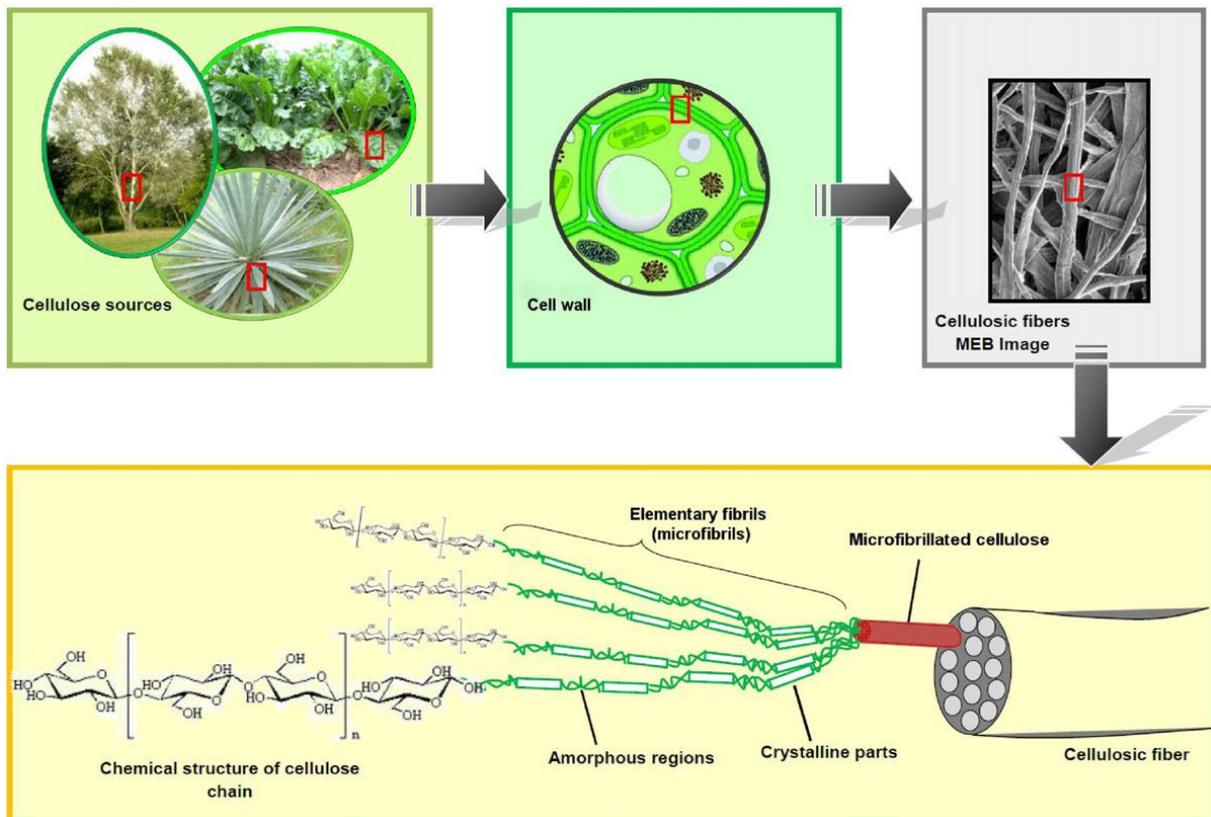


Figure 1 : Détails de la fibre cellulosique [4].

La cellulose est un polymère renouvelable, biodégradable et présent dans le monde entier, utilisé sous de nombreuses formes : fibres pour textile ou papier, esters ou éthers de cellulose comme épaississant ou gélifiant dans l'industrie des peintures, des cosmétiques ou alimentaire. Sa structure chimique est un enchaînement d'unités D-glucopyranose $C_6H_{10}O_5$ avec des groupements OH libres tout au long de la chaîne macromoléculaire (Figure 2). Ces groupements hydroxyles vont former des liaisons hydrogènes fortes entre les chaînes de cellulose. Ce sont ces liaisons qui confèrent à la cellulose des propriétés comme une structure microfibrillaire à plusieurs échelles et une forte cohésion [4].

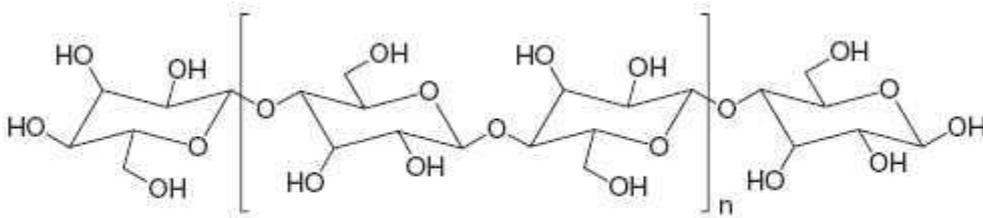


Figure 2 : Structure macromoléculaire de la cellulose.

Il existe six formes différentes de cellulose appelées allomorphes (Figure 3). La cellulose I, dite cellulose native, correspond à la cellulose microfibrillaire que l'on trouve dans la nature [4]. Les autres formes sont obtenues par traitements thermiques ou chimiques de la cellulose I. Par exemple, la cellulose II, obtenue par recristallisation, est considérée comme la forme cristalline la plus stable [5]. La différence entre ces deux formes est la direction parallèle ou anti-parallèle entre les chaînes de cellulose. Ainsi avec des formes cristallines différentes, les celluloses n'ont pas les mêmes propriétés physiques et chimiques. C'est pourquoi les études sur la cellulose et ses dérivés sont diverses et variées, et que les recherches ne cessent d'avancer sur les propriétés et les applications de ces celluloses. C'est à partir de la cellulose I que les whiskers, bâtonnets nanométriques hautement cristallins, sont obtenus.

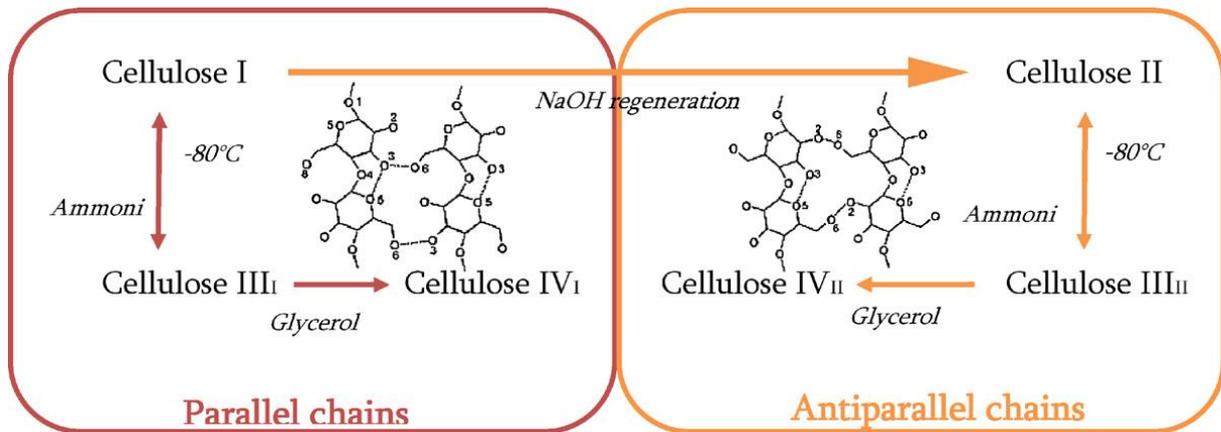


Figure 3: Allomorphes de la cellulose [4].

I.1.2. La synthèse des whiskers de cellulose

Les whiskers de cellulose (CW), également appelés cellulose nanocristalline, correspondent à la zone cristalline des nanofibrilles de cellulose (Figure 4) et sont obtenus par hydrolyse acide des nanofibrilles. Cette hydrolyse va supprimer les régions amorphes pour ne conserver que les parties cristallines de taille nanométrique. Les CW sont donc des nanoparticules allongées en forme de bâtonnets, caractérisés par un grand facteur de forme. En effet, ils ont généralement une longueur entre 100 et 300 nm et un diamètre entre 5 et 20 nm. Ces dimensions peuvent toutefois varier selon les conditions de l'hydrolyse et de la source de cellulose.

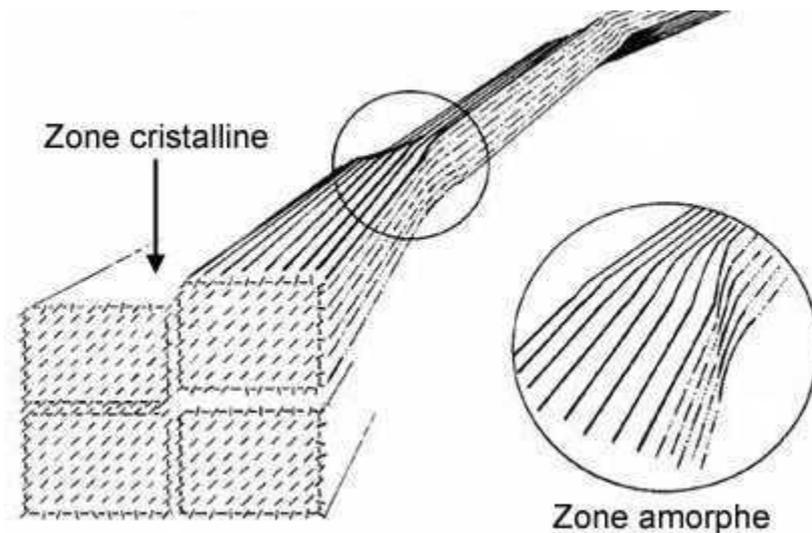


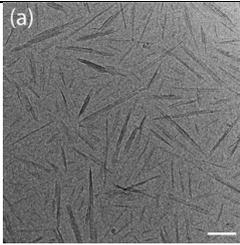
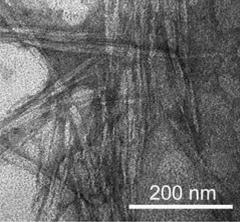
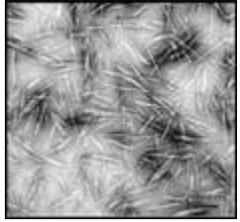
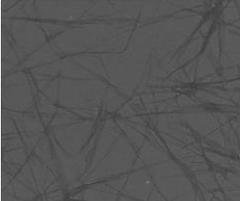
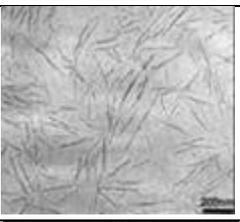
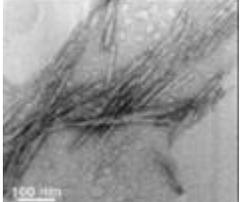
Figure 4 : Représentation des zones amorphes et des zones cristallines le long d'une microfibrille [6].

Plusieurs acides peuvent être utilisés pour l'hydrolyse des microfibrilles, principalement l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Araki et al ont montré que la stabilité de la suspension de CW dépend des dimensions des particules, de leur polydispersité en taille et de la charge surfacique [7]. L'acide sulfurique conduit à une suspension plus stable que l'acide chlorhydrique grâce aux charges surfaciques qui résultent de l'hydrolyse [8]. En effet, la surface des CW obtenus par l'acide sulfurique porte des fonctions sulfate acide $\text{OSO}_3^-/\text{H}^+$, alors que pour celles préparées par HCl, les surfaces ne sont pas chargées. Ainsi, les charges négatives assurent la stabilisation électrostatique des whiskers dans la solution aqueuse par des forces de répulsion et évitent l'agrégation des CW [9]. Toutefois, une étape de sonification est nécessaire, afin de rompre les liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, qui maintiennent les CW en agrégats [10]. Cette étape améliore la stabilité des suspensions et la dispersion de CW. Néanmoins, la quantité de groupements sulfates ainsi que la taille des CW dépendent des conditions d'hydrolyse, de la concentration d'acide, des temps et température d'hydrolyse. Bondeson et al ont étudié ces différents paramètres d'hydrolyse sur la synthèse de whiskers de cellulose à partir de cellulose d'épicéa [11]. A l'aide d'un plan d'expérience, ils ont déterminé les conditions optimales du procédé d'hydrolyse : 63,5% en poids d'acide sulfurique, 130 min d'hydrolyse à 44°C et 30 min de sonification. Ils ont ainsi obtenu une suspension stable de CW avec des dimensions entre 200 et 400 nm de long et 10 nm de diamètre.

L'hydrolyse par l'acide sulfurique apporte des charges négatives permettant la stabilité de la suspension mais également des protons libres pouvant créer des liaisons hydrogènes. La neutralisation par NaOH ou LiOH permet de remplacer les protons H^+ libres et mobiles par Na^+ ou Li^+ ainsi que de réduire l'acidité des CW [12]. Cette neutralisation consiste à ajouter l'hydroxyde de sodium ou de lithium jusqu'à avoir un pH neutre. Une étude de l'effet de la neutralisation par la soude sur la cristallinité et la stabilité thermique a été réalisée par Martinez-Sanz et al en 2011 [13]. Ils ont effectué la neutralisation des CW issus de bactéries après des temps d'hydrolyse différents (2h, 48h et 69h). Ils ont pu ainsi comparer l'effet de la neutralisation sur la cristallinité des CW par mesure de diffraction des rayons X (DRX) et sur la température de dégradation par analyse thermogravimétrique (ATG). La cristallinité augmente légèrement après neutralisation, mais cette observation n'est significative qu'après une longue hydrolyse (48h) et aucune modification de structure cristallographique n'est engendrée. De plus, l'analyse thermique montre que la neutralisation déplace la dégradation vers les plus hautes températures : pour les CW ayant subi une hydrolyse de 2h, la température de dégradation passe de 93°C pour les CW non neutralisés à 212°C pour les CW neutralisés, température comparables avec la transformation des polymères fondus [13].

Les dimensions des whiskers dépendent également de la source de la cellulose. Les techniques utilisées pour caractériser la morphologie des CW sont la microscopie (microscopie électronique à transmission TEM, microscopie électronique à balayage MEB, microscopie à force atomique AFM) ainsi que des techniques de diffusion de la lumière (diffusion des rayons X SAXS, diffusion des neutrons aux petits angles SANS) [3]. La technique la plus utilisée est le TEM mais des agglomérats se forment lors de la préparation des échantillons, c'est pourquoi Abitbol et al ont utilisé la technique de la microscopie électronique en transmission en mode cryogénique [14]. Le Tableau 1 rassemble les dimensions caractéristiques mesurées sur plusieurs sources de cellulose. Le facteur de forme L/d est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre des fibres, un paramètre important dans l'utilisation des CW comme renfort d'une matrice.

Tableau 1 : Dimensions caractéristiques mesurées au TEM ou cryo-TEM de whiskers de cellulose issus de différentes sources.

Source	Longueur nm	Diamètre nm	Facteur de forme L/d	Cliché	Références
Coton	130 nm	13 nm	10		Abitbol et al [14]
Arbre (Pin)	200-400 nm	10 nm	20-40		Bondeson et al [11]
Ramie	150-250 nm	6-8 nm	28		Habibi et al [15]
Tunicien	500-700 nm	10 nm	60		Angles et Dufresne [16]
Bactérie	1450 nm	28 nm	52		Martinez-Sanz et al [13]
Pulpe de betterave	210 nm	5 nm	40		Azizi Samir et al [17]
MCC	210 nm	5 nm	40		Kvien, Tanem, and Oksman [18]

I.1.3. La biodégradation des whiskers de cellulose

Le caractère biodégradable des whiskers de cellulose de coton a été étudié par Kümmerer et al [19]. Une étude comparant des nanotubes de carbone à simple et doubles paroi, des fullerènes, des nanoparticules d'amidon, des grains d'amidon et des fibres de cellulose a été réalisée. Ces différentes particules ont subi le test de la bouteille fermée, basé sur le contrôle de la consommation d'oxygène dans une solution test. Cette consommation est comparée à la demande d'oxygène théorique. Ce test permet donc de suivre le pourcentage de dégradation au cours du temps. Le Tableau 2 montre l'évolution de la dégradation de ces particules pendant 28 jours.

Tableau 2 : Evolution du pourcentage de dégradation par rapport au pourcentage de demande d'oxygène théorique pour les différentes particules [19].

	Jour 0	Jour 1	Jour 7	Jour 14	Jour 21	Jour 28
Fibres de cellulose	0	-2,6	1,7	21	37	45
Nanocellulose cristalline	0	-1,4	1,9	46	53	54
Grains d'amidon	0	-1	4,4	47	60	63
Nanoparticules d'amidon	0	-1	41	57	60	58
Nanotubes de carbone simple	0	0	0	0	0	0
Nanotubes de carbone double	0	0	0	0	0	0
Fullerènes	0	0	0	0	0	0

On peut voir que la biodégradabilité des nanowhiskers de cellulose est légèrement inférieure à celle des nanocristaux d'amidon, mais surtout bien meilleure que celle des nanotubes de carbone et des fullerènes qui ne se dégradent pas du tout. Ceci serait dû à la plus grande surface disponible des CW. Il est également intéressant de noter que la forte cristallinité des nanowhiskers n'a pas d'impact sur la biodégradabilité. La meilleure biodégradation de l'amidon est due à sa chaîne poly(α -D-glucose) qui offre un plus grand volume libre comparé à la chaîne poly(β -D-glucose) de la cellulose. En effet, celle-ci favorise des liaisons hydrogènes inter-moléculaires réduisant le volume libre et donc, l'accès à la chaîne pour la dégradation [19].

I.1.4. La toxicité des whiskers de cellulose

La toxicité est un paramètre important dans l'utilisation des nanoparticules. En effet, de nombreuses études ont mis en avant la toxicité, notamment des nanotubes de carbone (NTC). Les NTC sont principalement toxique par inhalation [20]. Ils sont capables de produire des inflammations des poumons mais également des changements biologiques entraînant des déficiences des fonctions respiratoires. Cette toxicité est principalement due aux dimensions nanométriques des NTC mais également à leurs propriétés de surface et à la formations de couronnes [21]. Pour les CW, plusieurs études approfondies ont été menées par FP Innovation, l'université d'Ottawa et Environnement Canada. Des tests de toxicités sur des espèces aquatiques telles que les puces d'eau et des poissons ont été réalisées [22]. Il s'agit de tests de contrôle de toxicité, de tests bactériologiques, de reproduction et de développement d'embryons. Ils ont permis de mettre en avant la non-toxicité des CW sur les espèces aquatiques. Des études sur la toxicité par inhalation, par ingestion et dermatologique sur les mammifères sont en cours. Il n'y a aucun effet à court-terme, et les effets à long-terme sont actuellement étudiés, en particulier pour l'assimilation de la nanocellulose et les effets d'expositions répétées [22]. Une étude récente a mis en avant la toxicité pulmonaire des CW sur des souris de laboratoire en comparant les résultats d'exposition de whiskers de cellulose sous différentes formes, gel ou suspension à 10%_m et sous forme de poudre, à de l'amiante [23]. Ils ont ainsi mis en évidence qu'en fonction de la dose d'exposition, les CW provoquaient des dégâts tissulaires et des réponses inflammatoires importantes dans les poumons. Les réponses sont différentes selon la morphologie et les dimensions des CW. Ces résultats sont à valider par l'Institut National pour la Sécurité et la Santé Professionnelle, mais les précautions sont tout de même à prendre lors de la manipulation des whiskers de cellulose. Ainsi ces deux caractères, biodégradabilité et une toxicité moins importante que les nanotubes de carbone ou l'amiante, sont des points positifs pour l'utilisation des whiskers de cellulose dans l'industrie des polymères.

I.1.5. Les propriétés thermiques et mécaniques des whiskers de cellulose

La présence de nombreux groupes hydroxyles à la surface de la cellulose induit la formation de liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires qui vont gouverner les propriétés thermiques et mécaniques de la cellulose et donc des CW [4].

Les propriétés thermiques des whiskers de cellulose sont limitées, car les fibres de cellulose se dégradent très rapidement après leur fusion. En effet la température de fusion de la cellulose se

situé aux alentours de 150°C, et la dégradation commence autour de 200-220°C. Ceci limite l'utilisation des CW dans des polymères à haut point de fusion ou avec une température de transition vitreuse élevée [24]. L'acide utilisé pour l'hydrolyse peut avoir une influence sur cette température de dégradation. Roman et Winter ont démontré que le fait d'augmenter la quantité de groupements sulfates, lors de l'hydrolyse à l'acide sulfurique, diminuait la température à laquelle la dégradation commence [25]. De plus, les traitements de surface des CW peuvent affecter le début de la dégradation, ainsi l'acétylation de surface rend les whiskers plus résistants aux hautes températures [26].

La détermination des propriétés mécaniques des cristaux de cellulose a été l'objet de nombreuses recherches théoriques puis expérimentales depuis les années 1930. La première modélisation du module d'élasticité de la cellulose a été réalisée par Meyer et Lotmar [27]. Elle utilise le modèle de représentation élémentaire de la cellulose d'après Meyer et Mark (Figure 5), combiné avec les forces moléculaires de rappel (forces angulaires et forces de valence) déduit des spectres Raman. Par la suite, Lyons et Treloar ont effectué successivement quelques modifications prenant en compte l'influence des cycles de glucose [28].

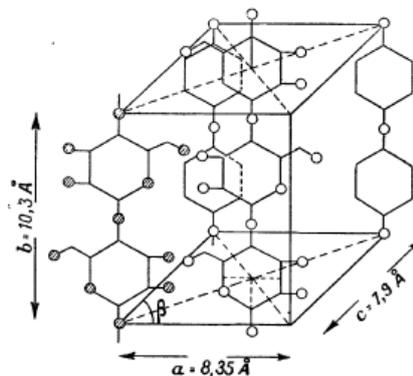


Figure 5 : Modèle de la cellulose d'après Meyer et Mark [29]

En 1962, Sakurada et al ont été les premiers à donner le module élastique (138 GPa) d'un cristal de cellulose de ramie en utilisant la diffraction des rayons X [30]. Par la même méthode, Matsuo et al ont confirmé en 1990 cette valeur, entre 120 et 135 GPa [31]. En 1991, Tashiro et Kabayashi estiment de façon théorique le module d'Young à 167 GPa [32]. Celui-ci est plus grand que celui trouvé par diffraction des rayons X, mais leur estimation est réalisée à très basse température, en dessous de 0°C, pour une chaîne immobile, alors que les mesures expérimentales sont réalisées à température ambiante. La spectroscopie Raman a permis à Sturcova et al de mesurer le module élastique des whiskers de cellulose de tunicier à 143 GPa [32], et à Rusli et Eichhorn d'estimer ce même module

des whiskers de coton à 105 GPa [33]. La microscopie à force atomique a permis de confirmer la valeur du module pour les whiskers de tunicier à 150 GPa [34]. La source de la cellulose a une influence sur la valeur de ce module mécanique mais il reste tout de même bien plus important que celui de la cellulose microcristalline qui est compris entre 5 et 25 GPa [35].

I.1.6. La rhéologie des suspensions de whiskers de cellulose dans l'eau

L'étude de la rhéologie des suspensions de whiskers cellulose dans l'eau a suscité un fort intérêt ces dix dernières années. Araki et al sont parmi les premiers à mesurer le comportement de la viscosité des suspensions aqueuses de whiskers de cellulose extraits de la pulpe de bois et hydrolysés de deux manières différentes : par l'acide sulfurique (H_2SO_4) et par l'acide chlorhydrique (HCl) [7]. Ils ont ainsi mis en évidence que la viscosité apparente des suspensions dans l'eau de CW obtenus par hydrolyse par H_2SO_4 ne dépend pas du temps (Figure 6). En comparaison, la viscosité des suspensions de CW obtenus par hydrolyse par HCl a un comportement thixotrope, la viscosité diminuant avec le temps, pour des concentrations élevées et un comportement anti-thixotrope, la viscosité augmentant avec le temps, pour de faibles concentrations.

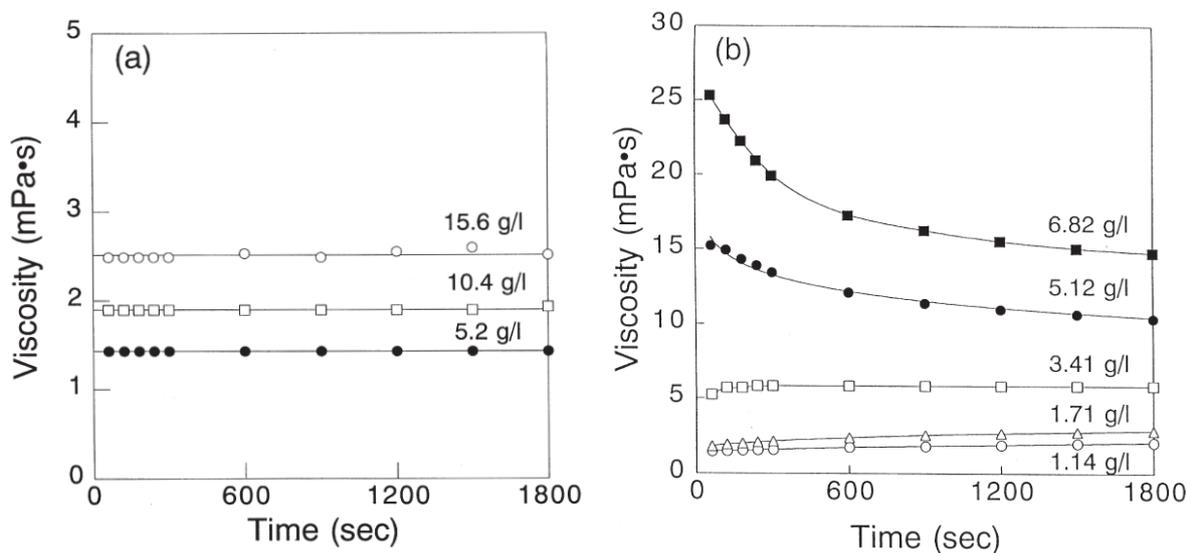


Figure 6 : Dépendance au temps de la viscosité pour a) des suspensions de CW obtenus par traitement H_2SO_4 et b) des suspensions de CW obtenus par traitement HCl [7].

Le comportement thixotrope des suspensions de CW obtenus par traitement par HCl indique un effet d'agrégation inter-particules par des liaisons de Van der Waals. Néanmoins, les suspensions de CW

(obtenus par hydrolyse par H_2SO_4 et par HCl) présentent un comportement rhéologique rhéofluidifiant : la viscosité diminue lorsque le cisaillement augmente. Ce comportement est plus marqué pour la cellulose traitée par hydrolyse à l' HCl , ce qui pourrait s'expliquer par une cassure des agglomérats. Contrairement à ces suspensions, le comportement rhéofluidifiant des CW obtenus par hydrolyse par H_2SO_4 dans l'eau peut s'expliquer par une orientation des whiskers avec l'écoulement [7] ; en effet, la stabilisation de la suspension par des charges négatives (OSO_3^-) diminue fortement la présence d'agglomérats.

La rhéologie des suspensions dans l'eau de whiskers de tuniciers (facteur de forme de 140) sous cisaillement a été étudiée, pour déterminer si l'effet d'orientation induit par le cisaillement était présent dans le régime dilué et semi dilué, et s'il pouvait être mesuré et décrit [36]. Une phase isotrope a été mise en évidence jusqu'à une concentration de 0,8% m . Au-delà de cette concentration une suspension biphasique est observée jusqu'à une concentration de 2,5% m où la suspension devient complètement anisotrope. Pour la phase isotrope, deux plateaux limitent un comportement rhéofluidifiant. Un plateau aux faibles taux de cisaillement montre une viscosité indépendante du cisaillement, dans ce régime les CW sont orientés de façon aléatoire. Le plateau aux taux élevés de cisaillement montre que les CW sont orientés de façon stable. Il y a donc un comportement indépendant du cisaillement pour de faibles et hautes valeurs de cisaillement. Pour des valeurs intermédiaires, les whiskers s'orientent dans la direction de l'écoulement ce qui réduit la viscosité. A l'inverse, la phase anisotrope est composée d'un plateau entouré de deux régions rhéofluidifiantes. Pour des faibles taux de cisaillement, la suspension est désordonnée et pour des forts taux de cisaillement, la suspension est ordonnée. Ce comportement visible sur la Figure 7 est similaire aux solutions de polymères liquides. Bercea et Navard ont déterminé une concentration critique régime dilué - semi dilué dépendant de l'état d'ordre des CW [36].

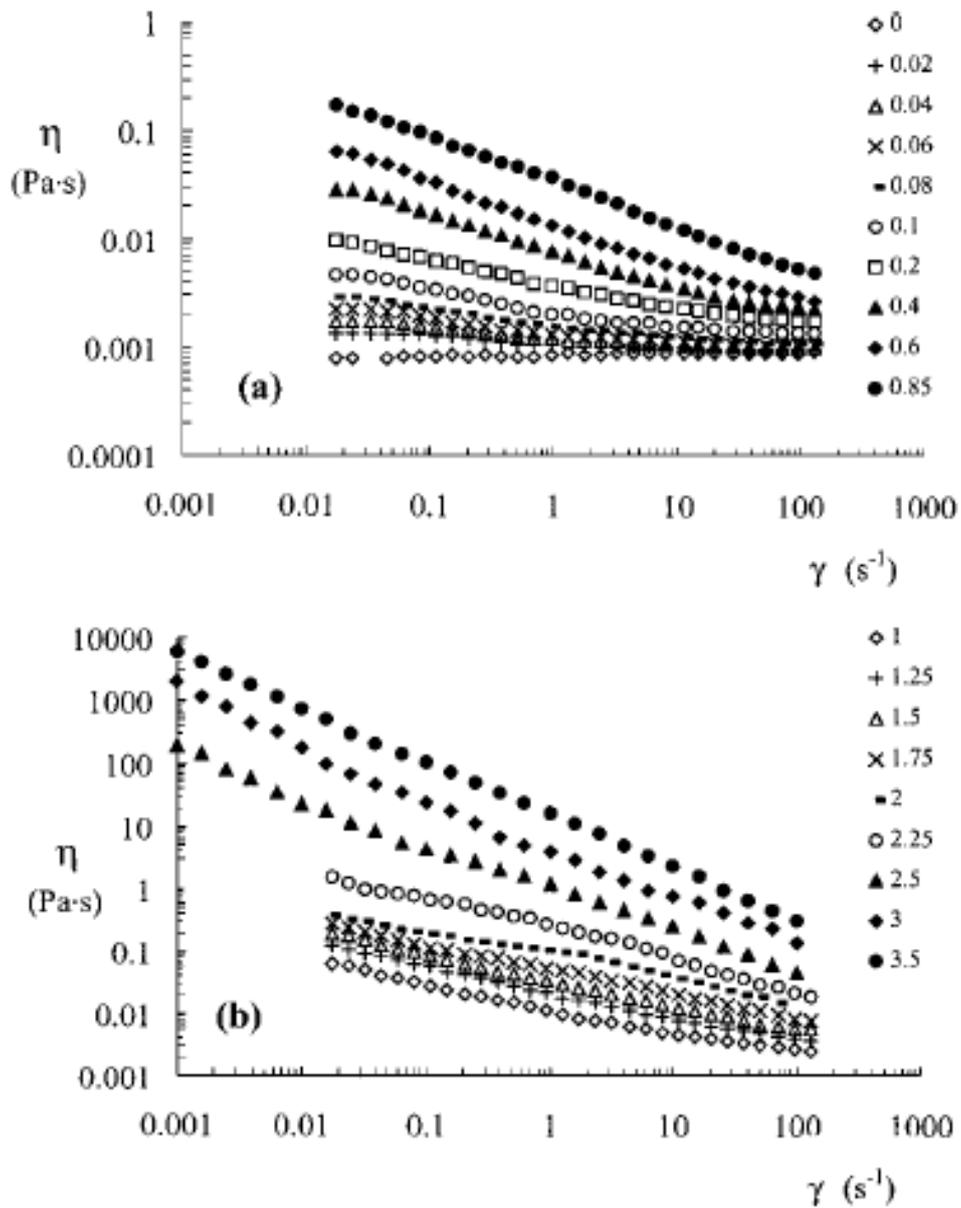


Figure 7 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de whiskers de cellulose dans l'eau pour des concentrations de a) 0 à 0,85% m et b) de 1 à 3,5% m [36].

En 2002, Tatsumi et al ont étudié l'effet de la concentration et du facteur de forme sur les propriétés rhéologiques des suspensions de fibres de cellulose : cellulose microcristalline, cellulose bactérienne et cellulose fibrillaire [37]. Pour de faibles concentrations, l'écoulement de la suspension de cellulose microcristalline, bactérienne et fibrillaire est non newtonien. Lorsque la concentration augmente, l'écoulement devient newtonien au-delà d'une concentration critique. A partir de cette concentration, la contrainte de cisaillement présente un plateau indépendant du taux de cisaillement, indiquant la formation d'un réseau dans la suspension. La concentration critique mesurée est en accord avec la valeur théorique calculée à l'aide de l'équation de Mason [38] et

prend en compte le volume des fibres. En effet, les fibres ont un volume exclu plus grand que le volume des particules sphériques, ce qui va engendrer des interactions fortes manifestées par la formation du réseau [37]. En 2004, Azizi Samir et al ont étudié le comportement de la viscosité sous cisaillement des CW de tunicier dans le diméthylformamide [39], afin de comparer les résultats obtenus avec l'étude de Bercéa et Navard [36]. Pour de fortes concentrations, ils ont observé une rhéofluidification à de faibles taux de cisaillement indiquant un alignement des CW, et une déstructuration du réseau avec l'augmentation du taux de cisaillement. Pour de faibles concentrations, le comportement est similaire à celui observé par Bercéa et Navard [36] mais à de plus faibles viscosités. Ils ont ainsi démontré que le comportement rhéologique des CW de tunicier est identique dans l'eau et dans le diméthylformamide [39].

Agode et al ont étudié l'effet de la congélation et du séchage sur le comportement rhéologique de la cellulose microcristalline de canne à sucre [40], Liu et al ont observé le comportement en cisaillement de suspensions de CW de coton pour différentes concentrations [41], Ureña et al ont déterminé l'effet de la température sur la viscosité de CW de coton pour différentes concentrations [42], Boluk et al ont étudié le comportement rhéologique en viscosité capillaire de CW de pulpe de conifère [43]. Toutes ces études ont confirmé les résultats précédemment exposés. Les suspensions de whiskers de cellulose en régime dilué ont un comportement rhéofluidifiant avec l'augmentation du cisaillement et l'augmentation de la concentration. Les propriétés rhéologiques sont principalement liées à la concentration, à la température et au facteur de forme. Boluk et al ont également observé la disparition du comportement rhéofluidifiant avec l'ajout d'électrolyte [43]. En effet, avec l'addition du sel NaCl les suspensions de CW présentent un comportement newtonien, la viscosité diminue avec l'augmentation de la concentration en sel, et au-delà d'une concentration en électrolyte de 10mM, la suspension coagule.

Récemment, Derakhshandeh et al ont réalisé une étude sur le seuil d'écoulement et l'écoulement d'une suspension de whiskers de cellulose par mesures rhéologiques couplées à la diffusion de la lumière [44]. Les variations du module de conservation et de la viscosité en fonction du temps, présentées en Figure 8, montrent que les suspensions concentrées de whiskers vieillissent après un temps critique, sous l'action du cisaillement, par orientation des CW. Le mouvement des whiskers est réversible pour des déformations faibles. Au-delà d'une certaine déformation, les changements sont irréversibles. Cette limite, déterminée avec la diffusion de la lumière, correspond au point de croisement entre le module de conservation et le module de perte, observable sur les mesures dynamiques [44].

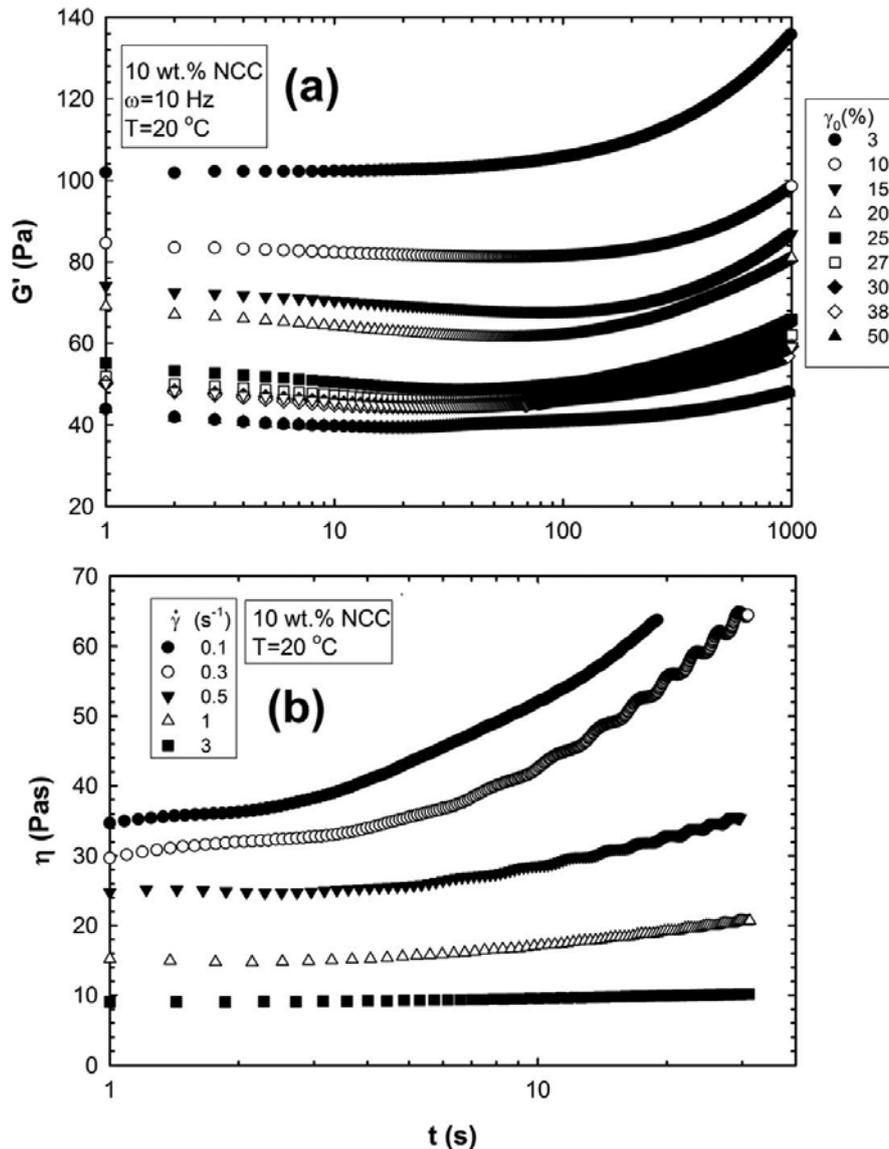


Figure 8 : Suspension de CW à 10% dans l'eau a) Variation du module de conservation en fonction du temps pour différentes déformations b) Variation de la viscosité en fonction du temps à différents taux de cisaillement [44].

I.1.7. Modification chimique de la surface des whiskers de cellulose

De nombreuses études sur la modification de surface des whiskers de cellulose ont été réalisées. L'objectif visé est de faciliter la dispersion des CW dans la matrice d'un composite, notamment dans le cas d'une matrice apolaire hydrophobe. En effet, dans ce cas, le fait de compatibiliser les CW polaires hydrophiles va permettre de diminuer la composante polaire et de faciliter la dispersion. Ce sont les groupes hydroxyles actifs à la surface qui permettent une modification des CW par le biais d'une réaction chimique [45]. Lin et al ont calculé la quantité de groupes hydroxyles actifs à la

surface d'un nanocristal de cellulose sous forme de bâtonnet, avec des dimensions géométriques uniformes comme indiqué sur la Figure 9 [46].

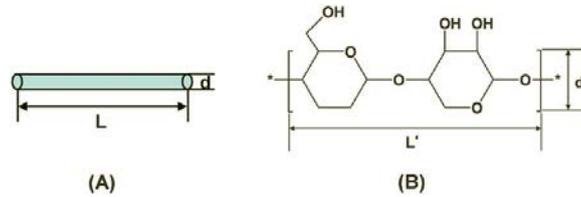


Figure 9 : Dimensions (A) d'un nanocristal de cellulose et (B) de l'unité de répétition d'un chaîne simple de cellulose [46].

La quantité d'hydroxyles actifs $n_{SurfaceOH}$ est calculée à partir de la structure moléculaire avec N_1 le nombre de nanocristaux de cellulose, N_2 le nombre de groupes hydroxyles actifs sur un nanocristal, N_A le nombre d'Avogadro, V_{CN} le volume d'un nanocristal, S_{CN} la surface d'un nanocristal, S' la surface de deux unités de glucoses, ρ_{CN} la masse volumique de la cellulose de coton, d la diamètre et L la longueur d'un nanocristal de cellulose, d' le diamètre et L' la longueur de deux unités de glucose (dimensions considérées comme constantes). Avec les dimensions suivantes, mesurées au TEM ou avec l'AFM, $d = 4$ nm, $L = 250$ nm, $d' = 0,79$ nm et $L' = 1,03$ nm, ils ont déterminé par les équations 1 à 6, une quantité de groupes hydroxyles actifs à la surface des whiskers de cellulose égale à 0,0038 mol/g. [46]

$$n_{SurfaceOH} = \left(\frac{N_1 N_2}{N_A} \right) = 3 \left(\frac{w}{\rho_{CN} V_{CN}} \right) \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right) \frac{1}{N_A} \quad \text{Équation 1}$$

$$\text{Avec } N_1 = \left(\frac{w}{\rho_{CN}} \right) / V_{CN} \quad \text{Équation 2}$$

$$N_2 = 3 \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right) \quad \text{Équation 3}$$

$$V_{CN} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L \quad \text{Équation 4}$$

$$S_{CN} = \pi d L + \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \approx \pi d L \quad \text{Équation 5}$$

$$S' = d' L' \quad \text{Équation 6}$$

Mais tous les groupes hydroxyles n'ont pas la même réactivité. En effet, le OH lié au groupement méthylène est plus réactif que les deux autres OH directement présents sur le cycle, ce qui va induire des ordres de préférence lors de la modification. Ainsi cette modification chimique sur les différents sites va pouvoir être contrôlée.

Des agents de couplage ou agents de greffage utilisés afin de faciliter la modification sont des petites molécules pour rendre les CW hydrophobes et établir une interface entre les fibres et la matrice. Ils peuvent être de nature différente, mais la taille, la fonctionnalité, la structure de chaîne, le degré de polymolécularité sont des paramètres importants pour apporter une bonne compatibilisation [47].

Trois techniques principales de modification des whiskers de cellulose sont rapportées : la modification chimique, le greffage onto et le greffage from.

I.1.7.1. Modification chimique covalente

La modification chimique covalente consiste à substituer les groupes hydroxyles à la surface des whiskers de cellulose par de petites molécules. Plusieurs réactions sont utilisées. L'oxydation par le radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl), en présence de NaBr ou NaOCl, a été introduite par De Nooy et al en 1994 et permet d'oxyder uniquement les groupes hydroxyles primaires des polysaccharides [48]. Araki et al en 2001 [49] et Habibi et al en 2006 [50] ont également utilisé cette technique, mais comme étape intermédiaire, avant de greffer une chaîne de polymère. Après l'oxydation par radical TEMPO, les whiskers de cellulose conservent leur morphologie initiale : les suspensions dans l'eau sont homogènes, ne présentent pas de floculation ni de sédimentation, et une biréfringence est également observée. Toutefois, Montanari et al ont montré qu'une oxydation excessive faisait diminuer la taille des cristaux [51]. Plus récemment, cette oxydation par radical TEMPO a également été utilisée par Salajkovo et al pour adsorber des sels d'ammonium sur les CW oxydés [52]. Ils ont observé une biréfringence des suspensions dans le toluène. Des mesures d'angles de contact montrent une hydrophobicité. Ces CW ainsi modifiés peuvent être dispersés dans des polymères non-polaires grâce à cette modification de surface.

L'acétylation est également utilisée. Cetin et al ont modifié la surface des CW par transestérification avec l'acétate de vinyle [53], qui ne réagit que sur les groupes hydroxyles accessibles, ne modifiant ni les dimensions, ni la cristallinité des CW, pour des temps de réaction courts. L'augmentation du temps de réaction permettait d'augmenter le niveau d'acétylation et d'avoir une meilleure stabilité des suspensions, mais a un effet négatif sur la cristallinité et les dimensions. Lin et al ont également utilisé l'acétylation comme modification de surface en faisant réagir les groupes hydroxyles des whiskers de cellulose avec l'anhydride acétique [54]. La structure cristalline n'est pas modifiée par cette réaction et la polarité des whiskers est diminuée permettant ainsi une meilleure dispersion dans différents solvants organiques. Une meilleure stabilité thermique est également observée avec une augmentation de la température de dégradation.

La silylation permet de diminuer le caractère hydrophile des CW. Tanpina et al ont utilisé un silane comportant des groupes isocyanates réactifs sur les groupes hydroxyles de la cellulose [55]. Gousse et al ont utilisé cette modification avec différents silanes et différents degrés de substitution [56]. L'estérification avec des chaînes d'acide gras peut également être utilisée [57].

I.1.7.2. Modification par greffage "onto"

Le greffage "onto" utilise un agent de couplage pour greffer des chaînes de polymères présynthétisés sur les groupes hydroxyles. Araki et al ont greffé une chaîne de polyéthylène glycol terminée par un groupe amino (PEG-NH₂) sur des CW modifiés par carboxylation par TEMPO [49]. La liaison amine correspond à la fonction greffée entre la cellulose et le polymère. Les suspensions aqueuses de whiskers ainsi greffés sont plus stables, même avec l'ajout de sel. En effet, pour des concentrations de chlorure de sodium inférieures à 2 mol/L, la suspension reste stable et montre toujours une biréfringence, là où une suspension de whiskers non modifiés précipite et perd cette biréfringence. Une amélioration de la stabilité lors d'une augmentation de température est également observée. Après lyophilisation, la dispersion est améliorée dans l'eau et dans les solvants non aqueux comme le chloroforme [49]. Kloser et Grey [58], Lin et Dufresne [59], ont travaillé sur le greffage de longues chaînes de POE pour comprendre l'effet du greffage sur la stabilité électrostatique et thermique.

Kloser et Grey ont utilisé le greffage "onto" avec une stratégie d'ouverture de cycle [58]. Dans un premier temps, les CW sont désulfatés par hydroxyde de sodium, puis la fonctionnalisation se fait sur les surfaces par un PEO terminé époxy. Dans des conditions alcalines, la réaction nucléophile par les groupes hydroxyles va ouvrir le cycle époxy et former la liaison covalente entre la cellulose et la chaîne de PEO. La nature covalente de cette liaison est confirmée par l'augmentation de la masse molaire. Les CW greffés sont bien dispersés et forment une suspension colloïdale stable alors que les non greffés s'agrègent et précipitent [58].

Récemment, Lin et Dufresne ont également compatibilisé des CW avec du PEO mais dans l'optique d'envelopper et de protéger la cellulose par le polymère [59]. Tout d'abord des chaînes courtes de PEG sont greffées sur les whiskers par la formation de liaisons amines physiques. Puis de longues chaînes de PEO sont immobilisées par adsorption physique. Une bonne adsorption du PEO sur les CW greffés PEG est observée au TEM. Les images montrent une membrane ordonnée et régulière, et des whiskers incorporés dans la matrice de PEG et de POE. Il n'y a pas de modifications de cristallinité et les deux couches de polymère améliorent la stabilité thermique des CW (Figure 10) [59].

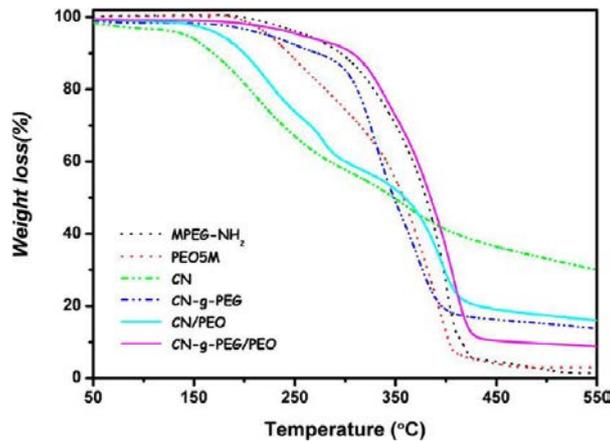


Figure 10 : Thermogrammes d'ATG pour les différents CW [59]

I.1.7.3. Modification par greffage "from"

La deuxième méthode correspond au greffage "from". Elle consiste à greffer une chaîne de polymère qui se polymérise in-situ à l'aide d'un amorceur. La réaction la plus courante est la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), avec comme initiateur un alcool ou un groupe hydroxyle (ce qui explique l'intérêt de la cellulose dans ce type de modification). Cette technique est très utilisée pour greffer le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) sur les whiskers de cellulose (Figure 11). Habibi et al ont étudié ce greffage en utilisant le 2-éthylhexanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) comme catalyseur [15]. Des observations au microscope optique à transmission et par diffraction aux grands angles indiquent que les CW gardent leur morphologie initiale ainsi que leur cristallinité. La mesure d'angle de contact montre le changement d'hydrophobicité des CW modifiés, car le greffage par le PCL rend les CW plus hydrophobes. La stabilité de la suspension des whiskers est améliorée dans le toluène.

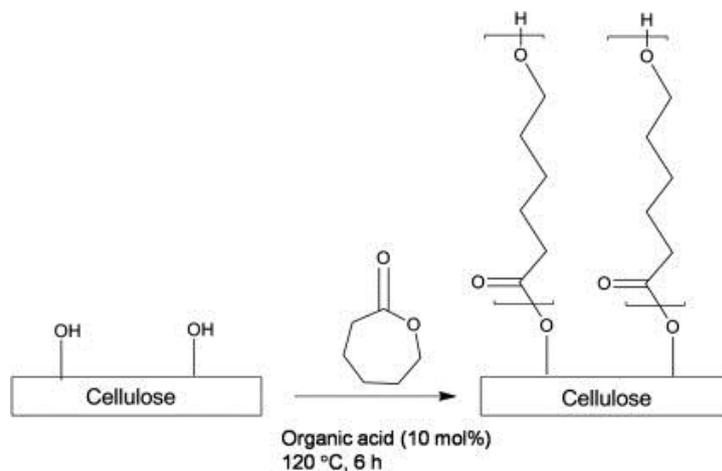


Figure 11 : schéma de la réaction de greffage du PCL sur la cellulose par ROP [60]

Cette réaction de polymérisation par ouverture de cycle est également utilisée pour greffer des chaînes d'acide polylactique (PLA) à la surface des CW. L'analyse IR met en évidence l'apparition d'un pic autour de 1700 cm^{-1} , qui correspond à la fréquence d'étirement des groupes carbonyles portés par les chaînes de polyester greffées. Cette modification rend les suspensions de whiskers plus homogènes et plus stables dans des solvants apolaires, même après 72h [61].

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) est aussi utilisée pour le greffage "from". Morandi et al ont greffé des chaînes de polystyrène sur des CW par cette technique [62]. La surface des CW est d'abord modifiée par estérification avec le bromure de 2-bromoisobutyryl afin d'introduire des sites réactifs à l'ATRP. La polymérisation des chaînes de polystyrène se fait à partir de ces sites en présence de styrène et du système catalytique $\text{CuBr}/(\text{N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine})$. La densité finale de greffage peut être contrôlée par le nombre de sites réactifs, lui-même contrôlé par les conditions d'estérification. Les caractérisations par XPS et IR prouvent que la longueur des chaînes greffées peut être contrôlée par la quantité initiale monomère/amorceur ainsi que par la conversion finale. Cette modification de surface n'a pas d'influence sur la cristallinité de la cellulose mais la morphologie est légèrement modifiée [62]. Majoinen et al utilisent la même méthode de greffage pour modifier les CW par des chaînes de polyacrylique avec une densité de greffage proche de $0,3\text{ chaînes/nm}^2$ [63].

Le schéma de la Figure 12 représente une synthèse des différentes voies de modification regroupées par Lin et al dans leur revue bibliographique [46].

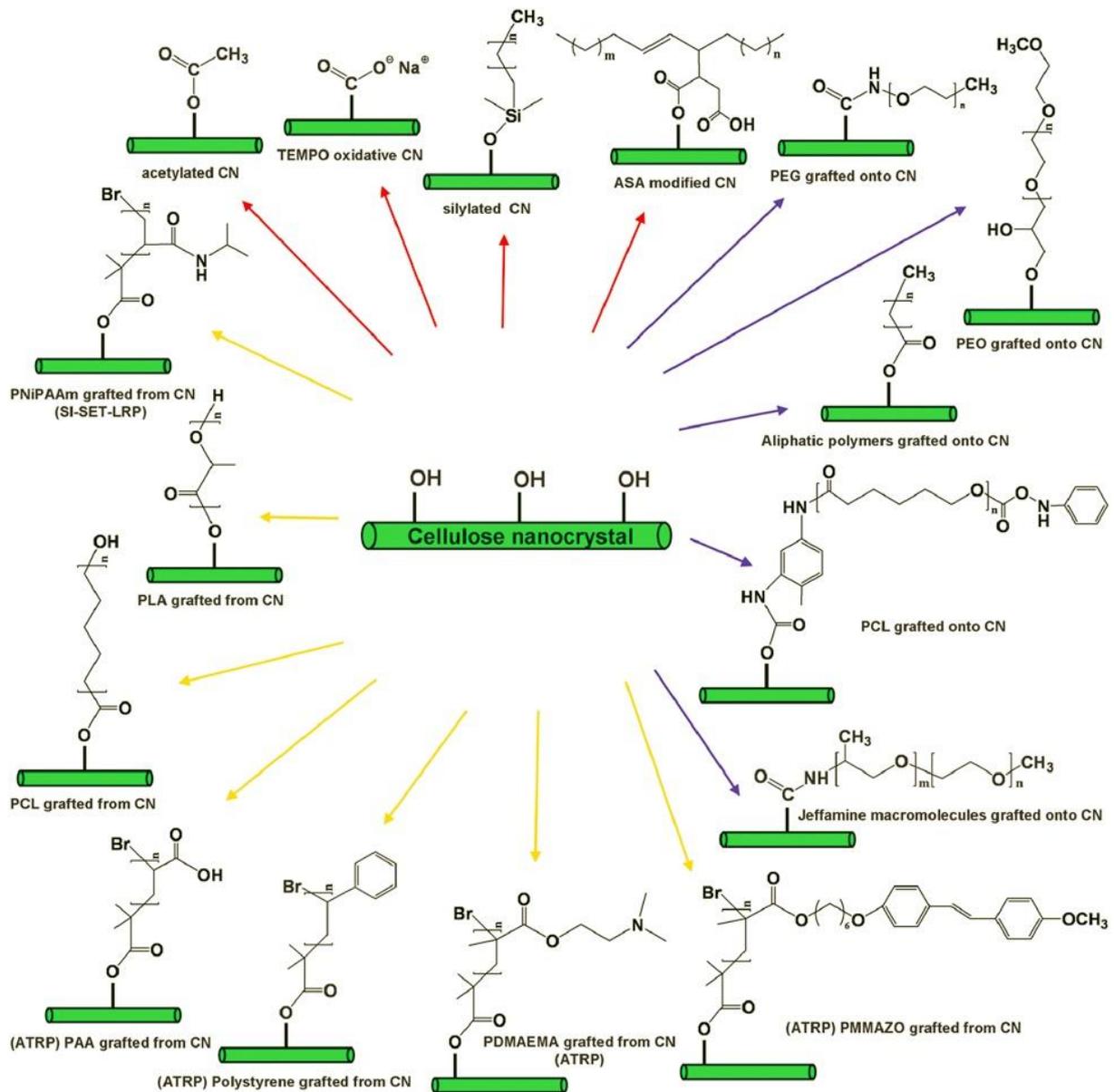


Figure 12 : Schéma des différentes voies de modification chimiques des whiskers de cellulose [46] : en rouge modification chimique, en bleu greffage "onto" et en jaune greffage "from".

Le temps de réaction de la modification chimique est un paramètre important. Pour un temps trop long pendant la modification, les nanocristaux peuvent être attaqués par le réactif, ce qui peut fragiliser et détruire la structure originale et diminuer la cristallinité, or la structure, la morphologie et la cristallinité doivent rester intacte afin de garder les propriétés des whiskers de cellulose [53].

I.2. Dispersion des whiskers de cellulose

Lors de l'élaboration d'un composite, l'ajout de charges ne suffit pas à l'amélioration du renfort. Les propriétés intrinsèques des CW mais également de la matrice sont à prendre en compte. La dispersion des whiskers de cellulose conditionne les propriétés finales du composite. La microstructure de la matrice et les interactions charge-charge et charge-matrice vont affecter le comportement mécanique.

I.2.1. Interactions matrice-whiskers de cellulose

Les interactions charge-matrice conditionnent les propriétés mécaniques des composites. L'adhésion à l'interphase permet le transfert d'efforts entre la matrice et les charges, et l'énergie interfaciale est un paramètre très important. Ces interactions peuvent être physiques (liaisons hydrogènes, Van der Waals) ou chimiques (liaisons covalentes). La nature des liaisons va dépendre des constituants ainsi que des additifs. Ces interactions sont difficiles à obtenir pour les charges d'origine végétale car leur polarité est élevée et elles sont donc peu compatibles avec des matrices apolaires [64]. Pour améliorer ces interactions, l'interface peut être modifiée, à l'aide d'un compatibilisant ou par réaction chimique.

I.2.2. Interactions charge-charge et phénomènes de percolation

Les interactions charge-charge sont présentes dans les CW [64]. Elles sont de natures géométriques, ioniques, hydrogènes ou de Van Der Waals, et contribuent à la formation d'un réseau qui améliore les propriétés du composite [8]. Lors de la dispersion de whiskers de cellulose, la formation de ce réseau percolant est le paramètre clé du renfort de la matrice. Le terme percolation fut introduit par Hammersley en 1957 dans un modèle géométrique statique. La percolation est définie comme la formation d'un réseau tridimensionnel grâce aux interactions entre charges lorsque les particules, au-delà d'une concentration critique de charges, appelée seuil de percolation, entrent en contact. Favier et al [65], ont déterminé que, pour des whiskers de cellulose, les liaisons hydrogènes entre fibres de cellulose étaient suffisamment fortes pour passer d'un état de connexions locale à un état infini avec augmentation du nombre de connexions pour former un réseau et conférer une rigidité suffisante au composite. Le seuil de percolation est défini par la fraction volumique critique séparant ces deux états et permettant la formation du réseau de CW. Ce seuil est calculé en utilisant la théorie

de percolation statique pour des particules cylindriques en fonction du facteur de forme [65]. La concentration nécessaire pour obtenir un réseau tridimensionnel déterminée par simulation numérique est de 0,75%v pour des CW de tunicier, avec un facteur de forme $L/d=100$. Il en découle la relation suivante permettant de déterminer le seuil de percolation V_{RC} en fonction du rapport L/d pour une population de whiskers monodisperse.

$$V_{RC} = \frac{0,7}{L/d} \quad \text{Équation 7}$$

Après dispersion dans une matrice de latex, l'augmentation des propriétés élastiques des nanocomposites renforcés apparaît liée au développement d'un réseau percolant. Une augmentation du module de conservation avec la concentration de CW et un maintien de ce module au-delà de la température de transition vitreuse du latex a permis de valider cette hypothèse [66]. La Figure 13 représente le logarithme du module élastique en fonction de la fraction volumique de whiskers pour une température au-delà de la T_g .

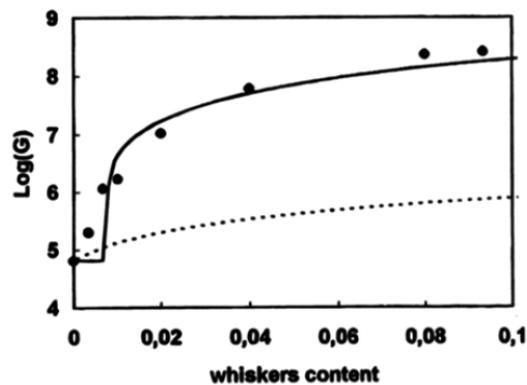


Figure 13 : Log du module élastique G en fonction de la fraction volumique de whiskers de cellulose pour la température 325 K : comparaison entre les points expérimentaux (points noirs), le modèle de champ moyen (ligne pointillé) et le modèle de percolation (ligne continue) [66].

Cette représentation permet de confronter les points expérimentaux avec deux modèles, le modèle de champ moyen, pour des fibres courtes dispersées de façon homogène sans interaction, et le modèle de percolation de Takayanagi [67] modifié par Ouali [68], qui prend en compte de fortes interactions entre nanocharges de cellulose. Le modèle de percolation suit les points expérimentaux au-delà d'une fraction volumique de 1%v en CW. Le réseau percolant est responsable de la stabilité du module élastique au-delà de la T_g .

Ce phénomène de percolation est aussi observé pour de nombreuses autres charges, notamment pour les charges comme les nanotubes de carbone (CNT). Mun et al ont étudié le comportement rhéologique de nanocomposites à base de nanotubes de carbone [69] et ont proposé un modèle décrivant la percolation des CNT dans un composite, notamment en définissant le seuil de percolation rhéologique en utilisant le point de croisement G'/G'' en rhéologie dynamique. Ce point de croisement correspond à la transition d'un comportement visqueux à un comportement élastique. Les comportements des modules en fonction de la concentration en CNT sont présentés schématiquement Figure 14. Pour un polymère pur, un seul point de croisement est observé (Figure 14 a). Avec l'ajout de CNT, les modules augmentent et les pentes diminuent, significativement pour G' et légèrement pour G'' . Un deuxième point de croisement apparaît aux basses fréquences (Figure 14 b). Avec l'augmentation de la concentration, les deux points de croisement se rejoignent et disparaissent, et un plateau apparaît pour G' (Figure 14 c). Ces changements montrent le phénomène de percolation rhéologique avec l'ajout de CNT, et indique une transition d'un comportement liquide à un comportement solide avec une hausse de l'élasticité sur tout le domaine de fréquences [69].

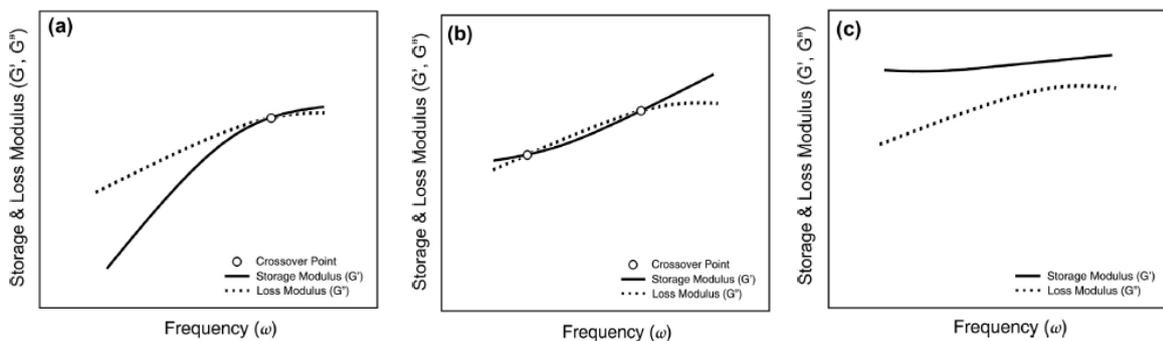


Figure 14 : G' et G'' typiques pour des mélanges polymère-CNT en fonction de la fréquence pour a) le polymère pur, b) le mélange avec faible concentration de CNT et c) le mélange avec forte concentration de CNT [69].

Pan et Li ont étudié l'influence du facteur de forme de CNT dispersé dans une matrice de polypropylène sur la percolation [70]. Lors de l'augmentation de la concentration en charges, l'analyse en rhéologie dynamique montre une transition d'un comportement liquide à un comportement de solide viscoélastique. Le facteur de forme influence le seuil de percolation.

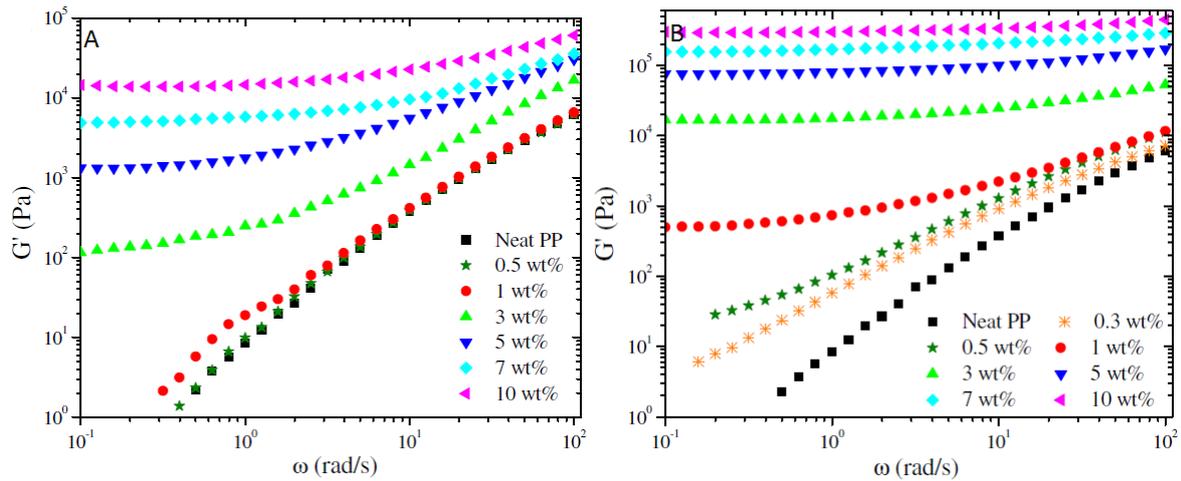


Figure 15 : Module de conservation en fonction de la fréquence pour les composites à base de différents CNT A) avec un facteur de forme de 51 et B) avec un facteur de forme de 167 [70].

La Figure 15, représente le module de conservation en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en nanotubes de carbone (0wt% à 10wt%) pour un facteur de forme de 51 dans le graphique 15 A et un facteur de forme de 167 pour le graphique 15 B. Plus le facteur de forme est élevé, plus le seuil de percolation est bas. Cette étude montre que la formation du réseau percolant dépend de la concentration mais également du facteur de forme [70]. Loos et Manas-Zloczower ont comparé la percolation de composites à base de nanotubes de carbones et de whiskers de cellulose [71]. Pour les CW, un réseau percolant est obtenu pour des températures au-delà de la température de transition vitreuse de la matrice et pour une fraction volumique au-delà du seuil de percolation théorique. Le module du composite augmente fortement à partir de ce seuil. L'ajout de whiskers, et donc la percolation, a un effet positif sur le comportement mécanique, grâce à la formation de liaisons hydrogènes entre les charges. Pour les CNT, la formation du réseau percolant est également observée pour des concentrations au seuil de percolation. L'effet sur le comportement mécanique est fonction de la matrice. Dans une matrice polyamide, le module devient constant à partir du seuil de percolation, alors que, dans une matrice polyéthylène, le module passe par un maximum au seuil de percolation. L'absence de liaisons physiques entre les nanotubes de carbones explique cette diminution du renfort par rupture du réseau [71].

La formation d'un réseau entre les whiskers de cellulose permet donc le renfort et le maintien mécanique au-delà de la température de transition vitreuse de la matrice des nanocomposites. La dispersion des charges doit être suffisamment homogène pour permettre la formation des interactions entre charges et la formation du réseau. Les paragraphes suivants traitent des méthodes d'évaluation de la dispersion et des procédés de dispersion.

I.2.3. Techniques d'estimation de la qualité de la dispersion

L'estimation de la qualité de la dispersion des whiskers de cellulose est réalisée par des techniques optiques, mécaniques et rhéologiques. Elle peut aussi être observée à l'œil nu, en effet, la transparence est conservée lorsque la dispersion est homogène pour un polymère initialement transparent. Une opacité indique des agglomérats micrométriques. La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour réaliser une analyse morphologique sur le faciès de rupture du nanocomposite. Selon les travaux de Dufresne, les nanocristaux apparaissent sous la forme de points blancs, pouvant correspondre à la section transverses des whiskers (Figure 16), et ces observations leur permettent d'obtenir des informations comme l'homogénéité du composite, le niveau de dispersion des charges, la présence d'agglomérats [8].

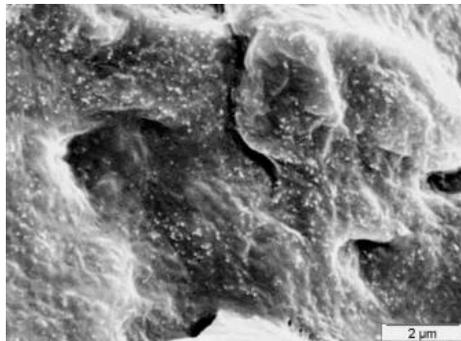


Figure 16 : Faciès de rupture d'un film POE+6%w CW observé au MEB [72]

Mais ces points blancs peuvent également être des poussières ou des effets de charges dus à la métallisation. C'est pourquoi d'autres techniques comme la microscopie électronique à transmission (MET) sont également utilisées, sur des coupes d'environ 50 µm d'épaisseur obtenue par ultramicrotomie [73]. Le contraste et la sensibilité du film au faisceau sont des problèmes pour l'observation. La microscopie à force atomique (AFM) [74], la diffusion de rayons X (SAXS) et la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sont aussi utilisées pour déterminer la qualité de la dispersion [8].

L'analyse rhéologique en dynamique est sensible à la formation d'un réseau percolant. Lors d'un balayage en fréquence, un plateau aux faibles déformations indique un comportement élastique lié à un réseau entre les CW. La Figure 17 montre l'apparition d'un plateau aux basses fréquences à partir d'une concentration de 3%_m de whiskers de cellulose. Cette percolation indique une transition d'un comportement liquide à un comportement élastique. Au-delà de ce seuil de percolation, les interactions charges-charges contrôlent les propriétés rhéologiques, et le réseau percolant tridimensionnel est formé [75].

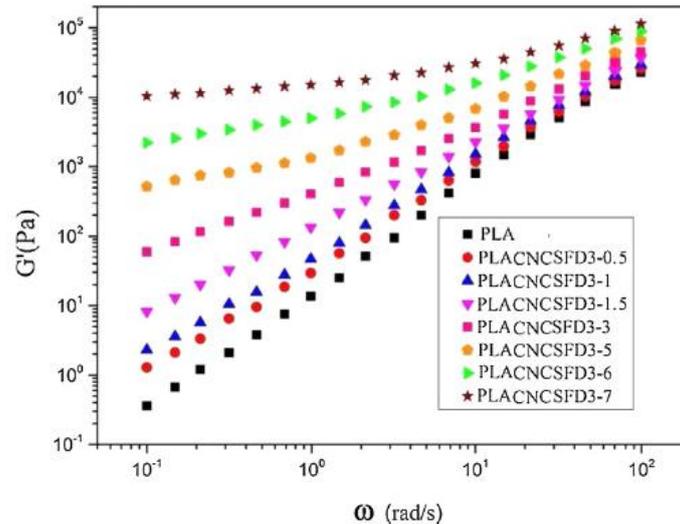


Figure 17 : Visco-élasticité linéaire de mélanges matrice-CW pour différents taux de CW [75]

1.2.4. Procédés de dispersion

1.2.4.1. Voie solvant

Plusieurs techniques de mise en œuvre sont utilisées pour mélanger les charges de cellulose et les matrices polymères, elles ont un impact sur les propriétés finales du nanocomposite. La technique la plus utilisée est la coulée-évaporation [64]. Les whiskers en suspension sont mélangés à la matrice en solution. Cette solution est ensuite coulée sur une plaque, le plus souvent en téflon, et le solvant est évaporé. Un film fin et homogène est ainsi obtenu. L'eau est le solvant privilégié car elle assure la stabilité des suspensions aqueuses de whiskers de cellulose. Le choix du polymère est par contre limité aux matrices hydrosolubles ou hydrodispersibles [8]. Depuis 2004, de nombreuses études portent sur la dispersion de whiskers de cellulose par cette technique. Roohani et al [76] ainsi que Kaboorani et al [74] ont dispersé des CW dans une matrice de PVA. Savadekar et Mhaske [77] ont observé une bonne dispersion de whiskers de cellulose dans une matrice d'amidon plastifié avec néanmoins la formation d'agglomérats pour de fortes concentrations. Une amélioration de la résistance à la rupture est observée, mais elle est accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture [77]. Bendahou et al [78] ont observé un comportement caoutchoutique pour de faibles concentrations en CW et un comportement fragile pour des concentrations plus élevées dans des films de caoutchouc naturel renforcés par des CW de palmier dattier. L'allongement à la rupture des films renforcés diminue de 400% pour 1%_m de CW à 15% pour 15%_m de CW. Plusieurs études ont étudié spécifiquement les matrices de POE. Xu et al [79] ont comparé cette dispersion pour les

nanocristaux de cellulose (CW) et des nanofibrilles de cellulose (NFC), et ils ont observé une résistance à la rupture et un module élastique plus élevés pour les NFC, mais également une faible contrainte à la rupture dû à des agglomérats. Cette agglomération, moins présente pour les CW, est due au facteur de forme plus élevé des fibrilles [78]. Samir et al ont noté, pour des whiskers de tunicier dans le poly(oxyéthylène) [39], que l'ajout de CW n'avait pas ou que peu d'influence sur les températures caractéristiques de la matrice, fusion ou transition vitreuse, et sur le taux de cristallinité. Les analyses rhéologiques permettent d'observer une stabilité du module de conservation pour des températures au-delà de la fusion, ce qui confirme la présence d'un réseau percolant.

Le caractère hydrophile des CW favorise les systèmes dispersés dans l'eau, mais limite les polymères utilisés [64]. C'est pourquoi d'autres solvants sont utilisés comme le diméthylformamide, le toluène ou le diméthylsulfoxyde. Toutefois, cela nécessite soit un changement de solvant en plusieurs étapes, soit le séchage et la redispersion. Ces différentes étapes peuvent provoquer la réagglomération, et la redispersion des CW dans ces solvants nécessite la sonification. Sanchez-Garcia et al [80] utilisent le chloroforme pour les matrices PLA, et Samir et al [39] redispersent les CW séchés dans le DMF avant d'ajouter une solution de POE dissout dans le DMF. Rueda et al utilisent également le DMF pour une matrice de polyuréthane thermoplastique [81]. Une dispersion homogène est obtenue par interaction grâce aux liaisons hydrogènes. Pour de faibles concentrations en CW, le composite est dur mais reste ductile. Lorsque la concentration augmente, la rigidité et la stabilité par rapport à la température du matériau augmentent [81]. Elanthikkal et al [82] ont dispersé les whiskers de cellulose dans le tétrahydrofurane pour réaliser des films à base de poly(éthylène acétate de vinyle) (EVA). Ces composites présentent une amélioration de leurs propriétés mécaniques avec l'augmentation de la concentration en CW, liée à la bonne dispersion et aux interactions polaires entre charge et matrice [82]. Des modifications de surface sont également utilisées pour modifier les interactions dans les solvants organiques et les matrices (voir paragraphe I.3).

Le procédé de coulée-évaporation est un procédé lent, qui engendre les performances mécaniques les plus élevées, car l'évaporation laisse un temps suffisant pour l'organisation des whiskers en un réseau percolant [8]. Mais il s'agit d'un procédé difficilement transposable en industrie, et d'autres méthodes sont étudiées.

I.2.4.2. Voie fondue

Pour la dispersion en fondu par extrusion (Figure 18), l'ajout des whiskers peut se faire soit sous forme de suspension liquide, soit sous forme sèche. L'avantage de cette technique est la rapidité de mélange et de mise en forme. Néanmoins, les temps de résidences peuvent être trop courts pour une dispersion adéquate et la formation d'un réseau. L'orientation des fibres liée à la contrainte de cisaillement ainsi qu'une diminution du facteur de forme peuvent également limiter la formation du réseau [8].

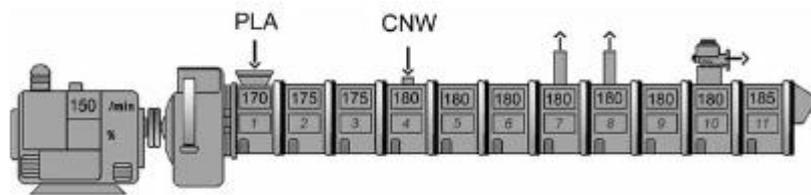


Figure 18 : Exemple d'extrusion du PLA avec ajout de CW en suspension en zone 4 d'une extrudeuse bicus corotative [73]

Alloin et al ont comparé les deux procédés, évaporation de solvant et extrusion, pour la dispersion de whiskers de cellulose dans le poly(oxyéthylène) [83]. Une suspension aqueuse de 6%*m* de CW est mélangée au POE dans le méthanol. La solution est soit coulée sur une plaque de téflon pour évaporer le solvant, soit lyophilisée pour ajout dans l'extrudeuse à 180°C. Les films ainsi obtenus sont séchés sous vide pendant 1 à 4 semaines à 75°C avant d'être stockés dans une boîte à gants. Les observations au MEB et au TEM montrent un film par évaporation de solvant contenant des points blancs répartis de façon homogène. Pour le film extrudé de nombreux agglomérats sont présents. L'extrusion diminue la longueur des CW et modifie la distribution de taille qui est plus étroite. Le facteur de forme semble malgré tout faiblement modifié et l'impact sur la percolation est donc limité. L'analyse spectrométrique mécanique dynamique des films obtenus par coulée évaporation en balayage en fréquences à 90°C permet d'observer la présence d'un plateau sur le module de conservation et une viscosité complexe plus élevée que pour la matrice seule, traduisant la présence d'un réseau physique. Ceci n'est pas visible pour le film extrudé. En effet, les modules de conservation et de perte dépendent de la fréquence, traduisant un comportement fluide. Ces deux comportements sont visibles en fluage pour les films POE+6%*m* CW (Figure 19). Le plateau présent pour le film par évaporation de solvant traduit bien un comportement élastique et la formation d'un réseau, tandis que le film extrudé montre un comportement de liquide [83].

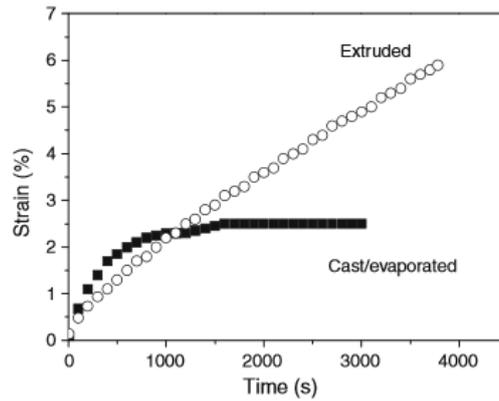


Figure 19 : Essais de fluage sur les films extrudés (cercles vides) et obtenus par évaporation de solvant (cercles pleins) pour des formulations POE+6% CW [83].

Selon les auteurs, la diminution des propriétés élastiques du composite extrudé est due aux coupures de chaînes de la matrice POE, à la dégradation thermique et à l'agrégation et l'orientation des CW. Les mesures de DMA sur les films ne montrent pas de différence dans le sens de l'extrusion et dans le sens transverse (Figure 20), ce qui semble réfuter l'hypothèse d'orientation.

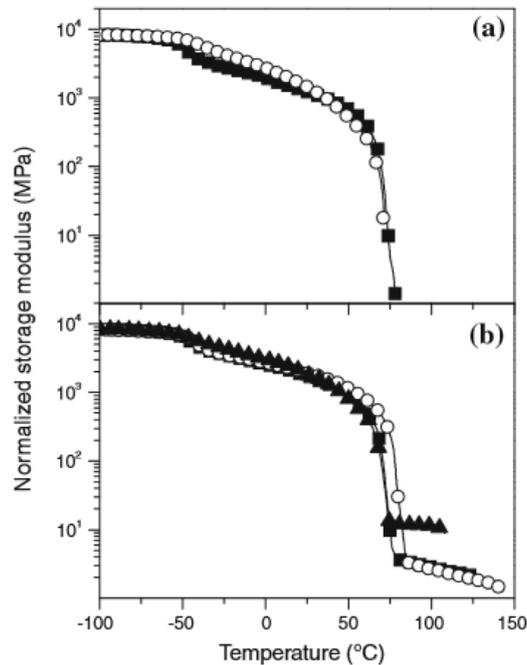


Figure 20 : Module de conservation normalisé par la valeur moyenne des modules en fonction de la température pour a) les films de POE par évaporation de solvant (cercles vides) et par extrusion (carrés pleins) et b) les films POE+6% CW par évaporation de solvant (triangles pleins) et extrudés avec la coupe dans le sens de l'extrusion (cercles vides) et dans le sens transverse à l'extrusion (carrés pleins) [83].

Si une évolution similaire du module de conservation est obtenue sur toute la gamme de température, seul le film obtenu par évaporation présente un module de conservation constant au-delà de la température de fusion et il ne chute qu'à des températures supérieures à 100°C. Il y a donc eu formation d'un réseau par interaction charge-charge, apportant l'effet de renfort. Pour le film extrudé, au-delà de la fusion, le module chute progressivement, indiquant que le réseau percolant est peu structuré ou absent. La faible densité de liaisons hydrogène entre les agglomérats éloignés, la haute viscosité du POE fondu, le temps de résidence réduit et la contrainte mécanique empêchent la formation d'un réseau percolant entre whiskers de cellulose dans le procédé d'extrusion.

Oksman et al ont dispersé les CW par extrusion au sein d'une matrice d'acide polylactique [73] entre 170°C et 200°C, l'ajout des CW se fait en suspension dans le diméthylacétamide. Certaines formulations contiennent du polyéthylèneglycol, pour diminuer la viscosité de la matrice, et du PLA modifié anhydride maléique (PLA-MA) comme agent de couplage. La dispersion qui en résulte n'est pas homogène et il y a dégradation des CW lorsque la formulation ne contient que le PLA et la cellulose. L'ajout du PLA-MA avec les CW améliore la dispersion ainsi que l'allongement et la contrainte à la rupture (Figure 21). L'ajout du PEG permet un allongement cinq fois plus élevé malgré une diminution de la contrainte à la rupture. Le PEG joue le rôle de compatibilisant et aide à la dispersion homogène des charges par extrusion [73].

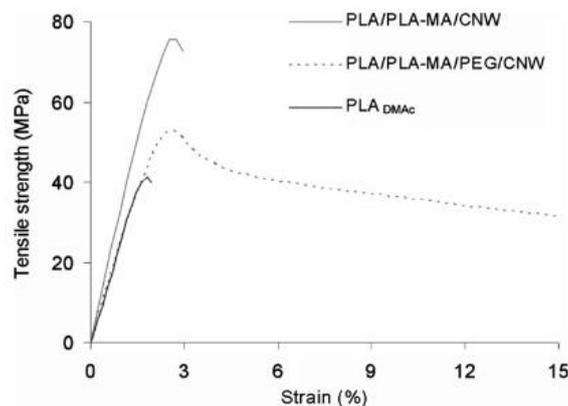


Figure 21 : Courbes de traction des échantillons PLA, PLA/PLA-MA/CW et PLA/PLA-MA/PEG/CW [73].

Azouz et al ont dispersé des CW secs dans une matrice de polyéthylène basse densité (LDPE) par extrusion à 160°C. Les films extrudés sont noirs indiquant ainsi une probable dégradation [84]. Les groupes sulfates des whiskers de cellulose diminuent la stabilité thermique de la cellulose, par une réaction de déshydratation de ces fonctions. Des agglomérats sont visibles au MEB. L'extrusion de

films LDPE/CW/POE, contenant des whiskers de cellulose prétraités par du POE, mélangés en solution aqueuse au POE, puis lyophilisés avant d'être ajoutés dans l'extrudeuse, donne des films transparents et plus homogènes. Le POE adsorbé sur les CW, les protègent de la dégradation par interaction entre les atomes d'oxygènes du POE et les groupes hydroxyles de la cellulose [84].

Hietala et al ont mis en forme par extrusion des nanocomposites à base d'amidon et de nanofibres de cellulose [85]. L'addition de charges entraîne une amélioration de la contrainte à la rupture et du module de la matrice, mais l'agglomération présente pour de fortes concentrations empêche l'amélioration de la résistance à la rupture. La présence de cellulose réduit la sensibilité à l'humidité de la matrice d'amidon [85]. La comparaison de la dispersion CW et NFC en extrusion permet de mettre en avant la difficulté de dispersion de ces charges en extrusion par rapport à la voie solvant vue précédemment.

I.3. Dispersion des whiskers de cellulose dans les polymères après modification de surface

Le manque de compatibilité entre les whiskers de cellulose et la matrice est généralement à l'origine de la mauvaise dispersion en voie fondue. C'est pourquoi la modification des CW est une solution pour les disperser de façon plus homogène en extrusion. Grâce au grand nombre de groupements hydroxyles de la surface des whiskers de cellulose, des modifications de cette surface peuvent être effectuées afin d'améliorer la dispersion des CW au sein d'une matrice polymère. Ces modifications peuvent être de natures différentes : modifications chimiques (estérification, éthérification, oxydation, silylation), modifications par greffage (grafting-onto et grafting-from) et modifications de surface non covalente (utilisant l'adsorption de compatibilisants et le dépôt d'une couche de polymères). Ces modifications de surfaces sont utilisées pour obtenir une meilleure dispersion, mais également pour améliorer l'énergie de surface afin d'augmenter la compatibilité avec la matrice. Ces réactions ont été décrites au paragraphe I.7.

I.3.1. Dispersion après modification chimique covalente

Lin et al ont dispersé des CW modifiés par acétylation dans une matrice de polylactide par évaporation de solvant [54]. La Figure 22 montre l'effet de la concentration en CW modifiés sur les propriétés mécaniques des mélanges.

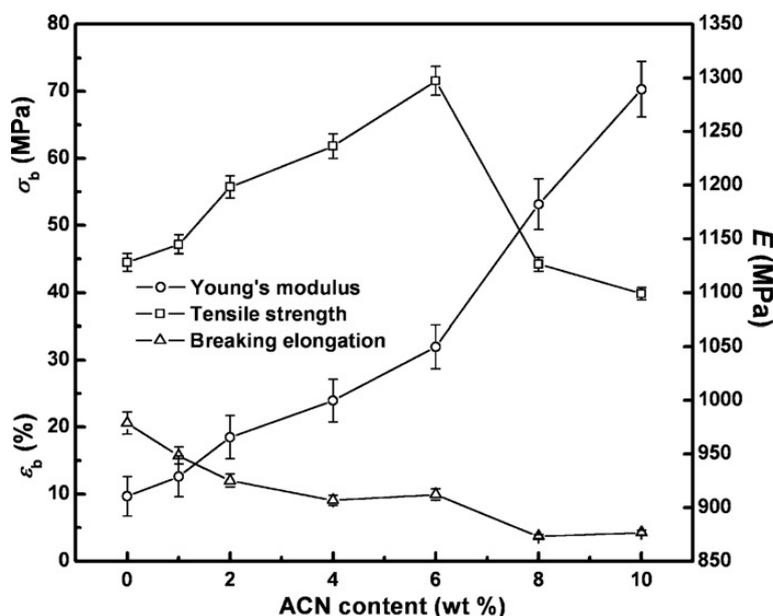


Figure 22 : Effet de la concentration en whiskers de cellulose modifiés sur les paramètres mécaniques d'un mélange PLA/CW [54]

Une augmentation du module d'Young avec la concentration en CW est observée, accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture. La contrainte maximale présente un maximum pour une concentration de 6% de CW. Cette concentration permet une bonne dispersion des charges tout en évitant leur agglomération. L'ajout de CW à des concentrations supérieures aide à la formation d'un réseau élastique, mais favorise également l'agglomération diminuant ainsi la contrainte à la rupture. Les caractérisations ATG, DSC et DMA mettent en évidence l'amélioration des propriétés thermiques des nanocomposites avec l'ajout de whiskers modifiés. L'amélioration de ces propriétés est attribuée à la dispersion homogène d'une concentration optimale de CW modifiés et à une forte adhésion interfaciale entre la matrice et les whiskers [54].

Grunert et Winter ont modifié des whiskers de cellulose par silylation afin d'améliorer la compatibilité avec une matrice thermoplastique hydrophobe acétobutyrate de cellulose (CAB) [86]. Les films de CAB chargés CW triméthylsilylés sont obtenus par évaporation de solvant. La concentration de CW ne modifie pas la température de transition vitreuse mais la température de fusion est légèrement augmentée, en lien avec une plus forte interaction entre la matrice et les CW. L'analyse DMA des films jusqu'à 130°C ne montre pas d'amélioration des modules avec la modification de surface, mais à partir de 130°C le module des nanocomposites reste stable [86].

Junior de Menezes et al ont utilisé l'estérification pour modifier des whiskers de cellulose par différents chlorures d'acide présentant des chaînes aliphatiques de longueurs variables (C18, C12, C6) [87]. Ces CW préalablement modifiés sont dispersés dans le polyéthylène basse densité (LDPE)

par extrusion. L'analyse morphologique montre un film matrice-CW modifiés transparent comme un film de LDPE seul, en comparaison d'un film avec les CW non modifiés qui présente des points noirs dû aux agglomérats. La transparence du film indique une dispersion homogène grâce aux chaînes aliphatiques qui empêche l'agglomération des whiskers. L'ajout de CW modifiés dans la matrice ne modifie pas la température de fusion mais entraîne une augmentation de la température de dégradation, plus ou moins importante selon la concentration en whiskers et selon le type de chaînes aliphatiques à leur surface.

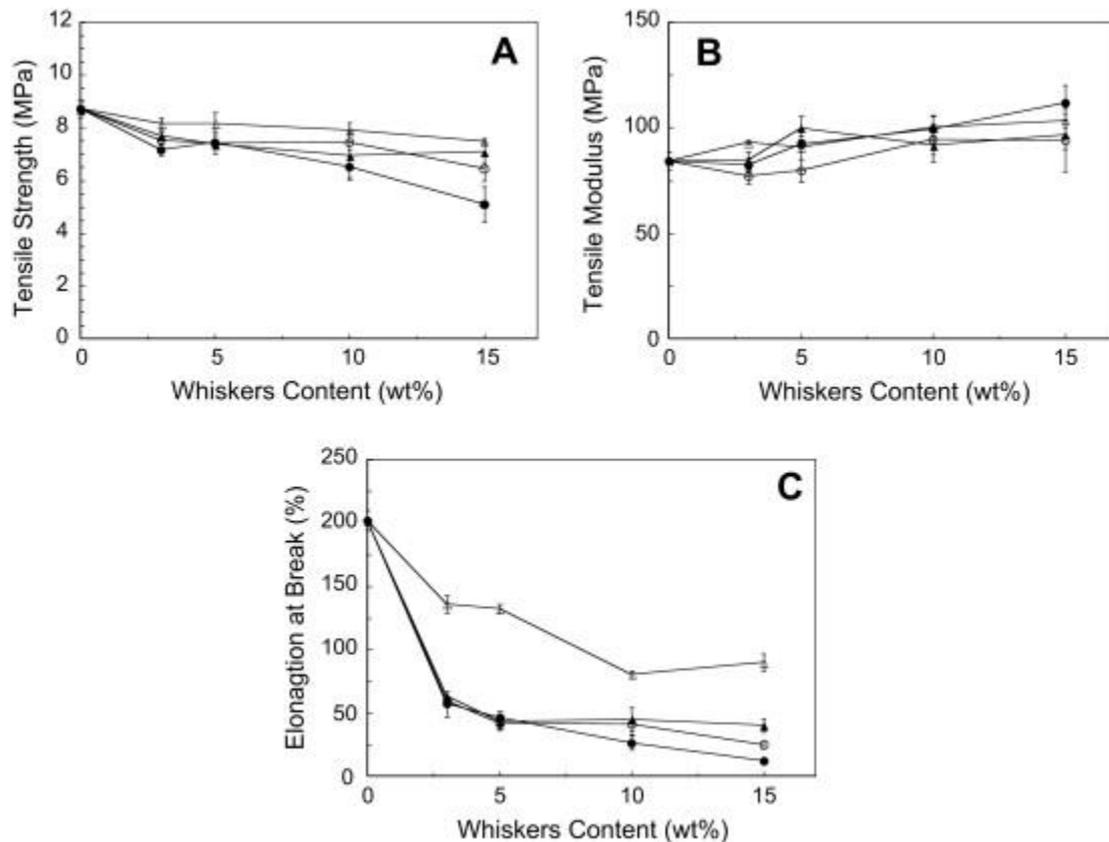


Figure 23 : Evolution de la résistance à la traction (A), du module d'Young (B) et de l'allongement à la rupture (C) en fonction de la concentration de whiskers de cellulose pour les films renforcés avec des whiskers non modifiés (cercles pleins), modifiés par C6 (cercles vides), C12 (triangles pleins) et C18 (triangles vides) [87].

Les propriétés mécaniques sont analysées par des tests de traction (Figure 23). Une légère augmentation du module d'Young est observée avec la concentration en whiskers. L'effet de la modification de surface est visible sur l'allongement à la rupture, qui diminue fortement avec l'ajout de whiskers puis se stabilise avec l'augmentation de la concentration. Lorsque les CW dispersés sont modifiés avec une longue chaîne aliphatique, l'allongement est plus élevé du fait d'une meilleure dispersion [87].

I.3.2. Dispersion après modification par greffage

Habibi et al ont dispersé des CW greffés PCL dans une matrice de PCL par évaporation de solvant [15]. La modification de surface a été réalisée afin d'augmenter l'adhésion fibres–matrice. Les films PCL-CW greffés PCL sont analysés par DSC, DMA et traction. La température de transition vitreuse de la matrice n'est pas affectée par l'ajout de charges, et la température de fusion diminue avec la concentration. La cristallinité de la matrice augmente avec le taux de CW, indiquant une bonne compatibilité entre la matrice et les charges. Les mesures de DMA permettent d'observer l'augmentation du module de conservation avec la concentration. L'ajout de ces charges permet également l'amélioration importante du module d'Young de 230 MPa pour un film non chargés à 582 MPa pour un film contenant jusqu'à 40%_m de CW greffés PCL. Cette forte concentration engendre des agglomérats et une forte diminution de l'allongement à la rupture [15].

Goffin et al ont dispersé ces mêmes nanocharges greffées PCL dans une matrice PCL par extrusion à 120°C [88]. Une dispersion sans agglomérats est observée en AFM, et les CW ne sont pas dégradés par l'extrusion à haute température. L'analyse dynamique mécanique indique une amélioration de la réponse élastique avec la concentration en whiskers greffés. Une modification de la tangente de l'angle de perte est également observée, ce qui indique un mouvement moléculaire restreint, dû aux interactions entre les whiskers greffés et les chaînes de polymère agissant comme réticulation physique. La mesure en spectromécanique dynamique, Figure 24, montre la formation d'un réseau percolant identifié par l'apparition d'un plateau sur le module de conservation, visible pour de faibles concentrations en whiskers (dès 2%_m).

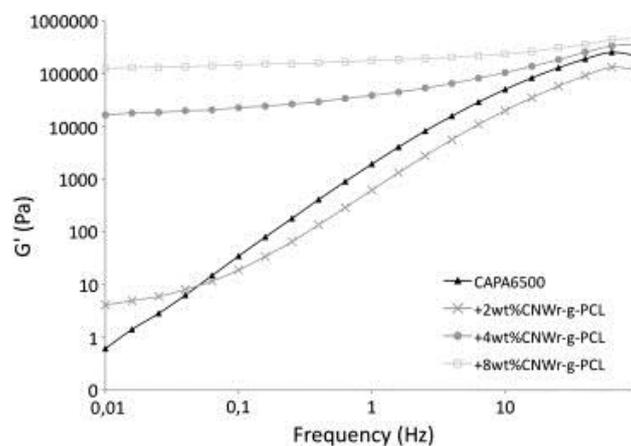


Figure 24 : Visco-élasticité linéaire des mélanges PCL et PCL-CW_{grefféPCL} [88]

Ce plateau dépend de la longueur des chaînes de PCL greffées à la surface des CW, de longues chaînes étant favorables à la formation du réseau [88].

La même équipe a fait une étude similaire avec du PLA à la place du PCL [61]. Après modification par greffage de PLA, les CW sont mélangés à la matrice PLA par extrusion. Le greffage par des chaînes de PLA améliore la compatibilité entre la cellulose et les matrices hydrophobes PLA, rendant possible le mélange en voie fondue (extrusion) malgré une température de transformation du PLA proche de la température de dégradation de la cellulose. Les analyses DMA montrent, qu'en dessous de la température de transition vitreuse, l'effet de renfort des CW est faible, à cause de l'effet de plastification de la matrice des chaînes de PLA greffés. Au-delà de cette température, les whiskers augmente le module de conservation et l'effet de renfort [61].

Les CW greffés POE développés par Lin et Dufresne permettent la mise en forme par extrusion dans le polystyrène à 200°C [59]. En effet les deux couches PEG/PEO (cf partie 7.2), améliorent la stabilité thermique des whiskers permettant ainsi une mise en forme à une température au-delà de leur température de dégradation. Par analyse AFM et SEM, une dispersion homogène des CW et une bonne compatibilisation avec la matrice PS sont observées. Les deux couches à la surface des whiskers limitent la formation d'agglomérats et améliorent la dispersion dans le film. Cette modification ne bloque pas la totalité des interactions entre les whiskers, permettant tout de même la formation d'un réseau tridimensionnel. Ce dernier est visible par l'augmentation importante du module de conservation au-delà du seuil de percolation (Figure 25). Grâce à la présence de ce réseau percolant, les whiskers de cellulose modifiés permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et les propriétés barrière de la matrice [59].

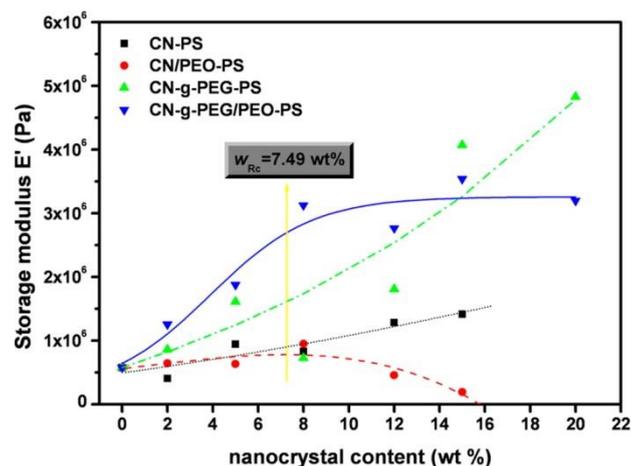


Figure 25 : Module de conservation à $T_g+10^\circ\text{C}$ soit 116°C pour les nanocomposites extrudés en fonction du taux de whiskers de cellulose [59]

Le greffage de longues chaînes de molécules à la surface des whiskers de cellulose est une modification qui va faciliter la dispersion par extrusion et dans des conditions sans solvant. En effet

lorsque les chaînes greffées sont d'une nature proche de la matrice, elles vont fondre à des températures voisines de celle de la matrice et faciliter la dispersion.

1.3.3. Dispersion par adjonction de compatibilisants

Des modifications non covalentes peuvent également être utilisées. Dans ce cas, les whiskers de cellulose sont modifiés par des compatibilisants qui s'adsorbent sur leur surface. Heux et al ont été parmi les premiers à utiliser les compatibilisants afin de disperser les whiskers en milieu non polaire [89]. Pour cela, ils ont utilisé un compatibilisant anionique, ester phosphorique du poly(oxyéthylène) nonylphenyl ether (Beycostat NA®). Des mesures de SANS ont mis en évidence que le compatibilisant forme une couche d'environ 1,5 nm sur la surface des whiskers responsable d'une dispersion homogène et stable en suspension [90]. Kim et al [91] et Rojas et al [92] ont utilisé un compatibilisant non ionique, le monostéarate de sorbitane, pour modifier les whiskers de cellulose et pour améliorer leur dispersion dans une matrice de polystyrène. Zhou et al ont utilisé des polymères triblocs d'oligosaccharides xyloglucan-poly(éthylène glycol)- polystyrène [93]. Une amélioration de la stabilité de la dispersion des whiskers est observée dans le toluène non-polaire. Dhar et al [94] ont étudié les interactions entre un compatibilisant cationique, le tétradécyl trométhyl ammonium bromide (TTAB), et les CW. Les interactions identifiées dans leur étude sont des interactions électrostatiques, mais la formation de micelles entre les CW permet également d'obtenir une suspension stable et homogène. Récemment, Pereda et al [95] ont compatibilisé les whiskers de cellulose à l'aide du POE pour limiter leur agglomération. Les whiskers ainsi modifiés ont été dispersés par extrusion dans le polyéthylène basse densité à 160°C. Une amélioration de la dégradation thermique des whiskers et une amélioration de la dispersion sont observés grâce à la compatibilisation. Mais la formation du réseau percolant est tout de même gênée par les taux de cisaillement élevés en extrusion, par l'agglomération des whiskers non modifiés et par la compatibilisation qui empêche les interactions directes entre whiskers. Le choix d'un compatibilisant de même famille que la matrice semble un choix intéressant pour disperser les whiskers.

Ainsi d'autres copolymères peuvent être utilisés comme compatibilisant, notamment les POE-POP-POE, qui sont des copolymères non-ioniques à trois blocs ou polyoxamères. Ils sont composés d'un bloc central hydrophobe de poly(oxyde de propylène) et de deux blocs externes hydrophiles de poly(oxyde d'éthylène). Ils ont pour formule générale $H(OCH_2CH_2)_x(OCH(CH_3)CH_2)_y(OCH_2CH_2)_xOH$ avec une structure représentée en Figure 26.

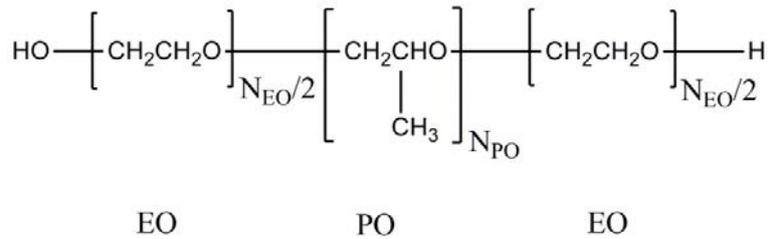


Figure 26 : Structure du copolymère poly(OE-b-OP-b-OE)[96]

Leur structure amphiphile leur confère des propriétés compatibilisantes notamment pour augmenter la solubilité dans l'eau de molécules hydrophobes, ou augmenter la miscibilité de deux molécules d'hydrophobicités différentes.

Différentes morphologies sont observées lors de l'adsorption des polyoxamères sur des substrats en fonction de l'hydrophobicité de ces surfaces. Li et al ont observé ces morphologies sur des substrats polyoléfines hydrophobes (polypropylène et polyéthylène) et sur un substrat hydrophile (cellulose) [97]. Après immersion de ces films dans des solutions de différentes concentrations en polyoxamères, les films ont été caractérisés par mesure d'angle de contact, microscopie à force atomique et par simulation en dynamique moléculaire, permettant de quantifier l'affinité des chaînes du copolymère avec la surface. Ainsi, les blocs éthylène oxyde ont une grande affinité avec les surfaces hydrophiles comme la cellulose ; les blocs propylène oxyde ont une plus grande affinité avec les surfaces hydrophobes comme le PP et PE. La Figure 27 montre les effets attendus et les énergies d'interactions dans les différents cas. Au-delà de la CMC, des micelles se forment et la configuration de celles-ci sur les surfaces va également être fonction des hydrophobicités.

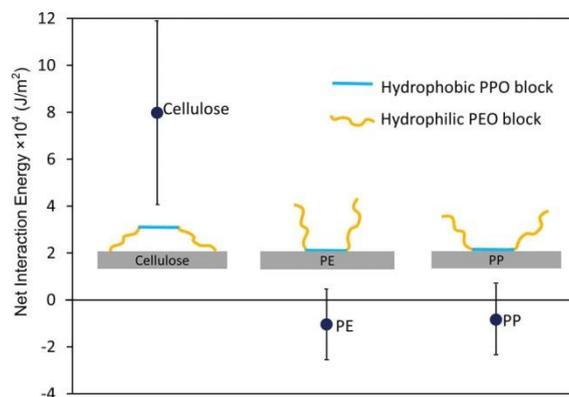


Figure 27 : Energie d'interaction du polyoxamère adsorbé sur les surfaces de cellulose, PP et PE et leur configuration [97].

Les copolymères sont utilisés pour disperser des particules, comme la silice, la laponite et la cellulose. En 1991, Hergeth et al ont étudié l'adsorption du $\text{POE}_{91}\text{-POP}_{34}\text{-POE}_{91}$ sur des particules de silice [98]. Ils ont pu observer un effet critique d'adsorption, c'est-à-dire une adsorption multi-site ainsi qu'une interaction entre le copolymère libre et la couche adsorbée. Sun et Raghavan ont étudié la transition sol gel sous chauffage du Pluronic®F127 en présence de particules de laponite [99]. Les solutions concentrées de F127 présentent une transition sol-gel aux environs de 40°C et la présence de laponite va décaler cette transition sol-gel vers de plus faibles concentrations en copolymère. Le polyoxamère va stabiliser les particules à basse température par l'adsorption des blocs PO sur la laponite. Avec l'augmentation de la température, les micelles de F127 présentes en solution vont flocculer et vont ainsi former un réseau avec les laponites adsorbées, et un gel stable est ainsi obtenu. Les résultats de rhéologie dynamique sont présentés en Figure 28 et montrent une réponse visqueuse à 25°C et une réponse élastique caractéristique d'un gel à 70°C.

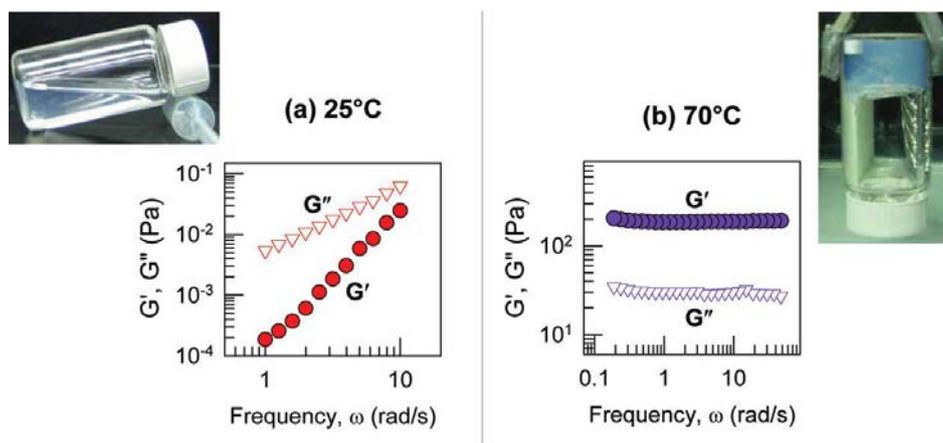


Figure 28 : Résultats de rhéologie dynamique d'une solution 3% laponite + 3,6% Pluronic®F127 à a) 25°C et b) 70°C. [99]

Grâce aux faibles concentrations des deux composants et à une transition réversible, des applications variées peuvent utiliser ce phénomène [99]. Les polyoxamères sont également utilisés comme compatibilisant de la cellulose. Lv et al ont utilisé le Pluronic®F127 sur une membrane d'acétate de cellulose comme agent porogène et agent de modification de surface [100]. Récemment, Lin et Dufresne ont étudié l'inclusion de deux polyoxamères dans des β -cyclodextrines greffés sur des nanocristaux de cellulose. L'interaction entre le bloc hydrophobe du copolymère avec la β -cyclodextrine permet cette inclusion. Le copolymère engendre une stabilité stérique et facilite la formation d'hydrogels. L'étude rhéologique permet d'observer une stabilité thermique et structurale des hydrogels, ceci pour des taux élevés de nanocristaux de cellulose modifiés. De bons résultats de

résistance sous différentes conditions de pH vont permettre à cette structure d'hydrogel, cellulose - β -cyclodextrine - polyoxamère d'être utilisée dans le relargage de médicaments [101]. La modification des whiskers par ce type de compatibilisant est fortement utilisée dans la formation de gel mais elle ne l'est pas pour la dispersion en voie fondu de whiskers.

Cette partie a montré que la modification de surface des whiskers permettait une amélioration de leur dispersion dans un polymère que ce soit par évaporation de solvant ou par extrusion. Le Tableau 3 synthétise les modifications vu dans ce paragraphe.

Tableau 3 : Synthèse des mélanges regroupant les différentes matrices, les différentes modifications de surface et les différentes mises en forme.

Modification des CW	Matrice	Mise en forme	Réf
Acétylation	PLA	Evaporation de solvant	Lin et al, 2011
Silylation	CAB	Evaporation de solvant	Grunert et Winter, 2002
Estérification	LDPE	Extrusion	Junior de Mendezes, 2009
ROP du PCL	PCL	Evaportaion de solvant	Habibi et al, 2008
ROP du PCL	PCL	Extrusion	Goffin et al, 2011
ROP du PLA	PLA	Extrusion	Goffin et al, 2011
Greffage du PEG	PS	Extrusion	Lin et Dufresne, 2013
Compatibilisant	PLA	Extrusion	Fortunati et al, 2011

Certaines modifications comme l'acétylation ou le greffage de polymère, sont très souvent employés. Mais cette étude bibliographique montre l'absence de travaux sur l'utilisation de compatibilisant comme aide à la dispersion des whiskers dans une matrice polymère. C'est pourquoi dans ce manuscrit, l'adsorption de copolymère POE-POP-POE sur les whiskers et la dispersion de ces derniers par mélangeur interne feront l'objet d'une partie des recherches.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés dans cette étude : la matrice, les charges, ainsi que les copolymères utilisés afin de compatibiliser les whiskers. Les deux poly(oxyéthylène)s étudiés sont présentés, mais les caractéristiques et la réactivité du copolymère synthétisé au LEPMI seront plus amplement développées dans le dernier chapitre. Les méthodes expérimentales de mise en forme et de caractérisations rhéologique, thermique et microscopique, vont également être décrites.

II.1 Matériaux

II.1.1 Le poly(oxyéthylène) POE

Le poly(oxyéthylène) (POE) est un polymère hydrosoluble semi-cristallin, avec une cristallinité pouvant aller jusqu'à 80%. Ce polymère (Figure 29) est le produit de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène avec l'éthylène glycol ou avec un oligomère d'éthylène glycol. La réaction est amorcée par un catalyseur acide ou basique qui va ainsi déterminer le mécanisme cationique ou anionique de la polymérisation. Les catalyseurs alcalins comme l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou le carbonate de sodium (Na₂CO₃) sont le plus souvent utilisés [102].



Figure 29 : Unité de répétition du POE.

Une large gamme de masse molaire est commercialisée : de 200 g/mol à 20 000 g/mol il est appelé poly(éthylène glycol) (PEG), et de 20 000 g/mol à plus de 2 000 000 g/mol il est nommé poly(oxyéthylène). La transition vitreuse dépend de la masse molaire et varie entre -70°C et -50°C [103]. La température de fusion dépend également de la masse. Pour de petites masses jusqu'à 6 000 g/mol, le point de fusion évolue de -15°C à 65°C, pour des masses supérieures la température de fusion reste constante autour de 65°C. Sa masse volumique varie de 1,13 g.cm⁻³ dans son état amorphe à 1,3 g.cm⁻³ lorsqu'il est totalement cristallin.

Deux POE sont utilisés dans ce travail, un homopolymère de haute masse molaire appelé POE H et un copolymère POE C portant des doubles liaisons et donc réticulable, synthétisé au LEPMI. Ces deux polymères sont présentés ci-dessous. Le POE C sera étudié plus en détails dans le chapitre VII.

II.1.1.1 POE H

Le POE utilisé dans cette étude est un homopolymère commercialisé par Union Carbide, filiale de Dow Chemical (Midland, Etats-Unis), sous la référence Polyox Résine® WSRN-750 et d'une masse molaire moyenne en poids initiale de 300 000 g/mol. La masse molaire moyenne en poids précise de 265 000 g/mol a été déterminée par rhéologie inverse (voir II.3.4.2). Le domaine de stabilité thermique est déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG) sous azote et s'étend jusqu'à 330°C. La température de transition vitreuse est de -60°C et sa température de fusion de 63°C. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer le taux de cristallinité à partir de l'enthalpie de fusion du polymère prise au second passage. L'enthalpie de fusion du POE 100% cristallin est de 204 J/g. La mesure donne un taux de cristallinité de 70% pour le POE H.

II.1.1.2 POE C

Le deuxième polymère utilisé dans cette thèse est un copolymère synthétisé au LEPMI. La réaction entre un poly(éthylène glycol) et le 3-chloro-2-(chlorométhyl)-1-propène en présence d'hydroxyde de potassium permet la polymérisation du copolymère nommé POE C (Figure 30).

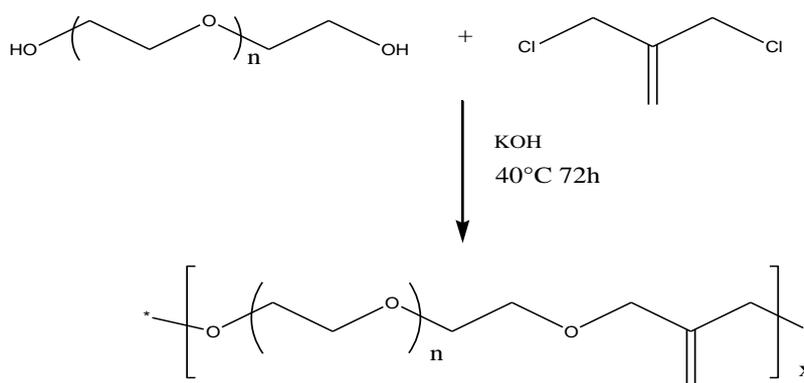


Figure 30 : réaction de synthèse du POE C.

La particularité de ce polymère est la double liaison présente qui va permettre une réticulation contrôlée sous rayonnement ultra-violet (UV). La densité du réseau du polymère due à cette réticulation va dépendre du nombre de doubles liaisons le long de la chaîne. Ce nombre de doubles liaisons dépend de la masse molaire du polymère mais également de la masse molaire du monomère PEG. Ainsi, plusieurs lots de POE C ont été synthétisés à partir de PEG de masse molaire 1000 et 1500 g/mol. Ils ont été caractérisés par analyse thermique (ATG/DSC), par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et en rhéologie inverse (les résultats sont regroupés dans le Tableau 4).

Tableau 4: Températures caractéristiques et masses molaires moyennes en poids des différents lots de POE C

MM PEG initial g/mol	Température de début de dégradation (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	M _w SEC g/mol	M _w rhéologie inverse g/mol
1 000	310	34	14	-60	57 000	45 000 dont 28% à 83 000
1 000	321	37	15	-57	61 000	40 000 dont 31% à 71 000
1 000	322	40	12	-59	38 000	33 000 dont 20% à 58 000
1 500	329	40	11	-59	31 000	41 000 dont 17% à 133 000

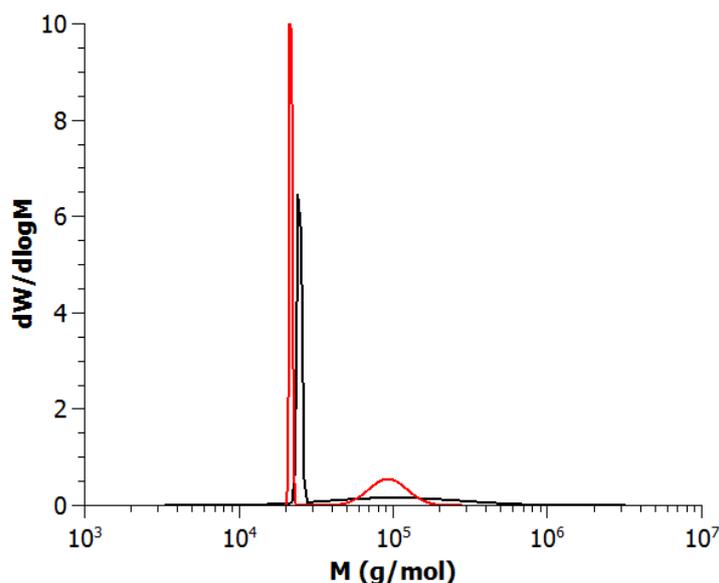


Figure 31 : Distribution de masse molaire pour le POE C-1 000-45 000 (noir) et le POE C-1 500-41 000(rouge).

Les masses molaires moyennes en poids obtenues par SEC et par rhéologie inverse sont différentes. En effet, la mesure à l'aide de la rhéologie inverse indique une double population au sein des échantillons de copolymères : l'une aux faibles masses et l'autre moins importante aux hautes masses (exemples présentés Figure 31). Cette observation indique qu'une pré-réticulation a eu lieu au sein du copolymère dans le flacon lors du transport entre le LEPMI et l'IMP, ou lors du stockage. Cette réactivité importante est à prendre en compte lors de l'utilisation du POE C.

II.1.2 Les whiskers de cellulose

II.1.2.1 Synthèse des whiskers de cellulose

Les whiskers de cellulose sont synthétisés au laboratoire à partir de cellulose microcristalline. Cette cellulose provient de linters de coton, fibres courtes sur les graines de coton, et est produite par FMC BioPolymer (Philadelphie, USA) sous la référence AVICEL PH 105 NF. La synthèse de la cellulose nanocristalline (ou whiskers de cellulose) suit le protocole optimisé décrit par Bondenson et al [11]. 10g de cellulose microcristalline sont mis en solution aqueuse dans un erlenmeyer dans 100 ml d'eau déionisée. L'erlenmeyer est placé dans un bain de glace, et sous agitation magnétique, 64,8%(w/w) d'acide sulfurique sont ajoutés au goutte à goutte. Lorsque tout l'acide est ajouté, la solution est placée dans un bain d'huile chauffé à 45°C pendant 3h. Une fois l'hydrolyse acide terminée, 100ml d'eau déionisée sont ajoutés afin de stopper la réaction. Cinq cycles de centrifugation (10min à une vitesse de 10 500 rpm soit une accélération de 12 326 g) sont par la suite réalisés dans le but de laver la solution de l'acide présent en excès. A chaque cycle, le surnageant est supprimé et les whiskers seront lavés à l'eau déionisée. Pour finir, la solution de whiskers est placée dans une membrane de dialyse avec une masse molaire de coupure (MWCO) entre 12 000-14 000 g/mol. Cette membrane est placée dans un cristalliseur rempli d'eau déionisée sous agitation magnétique. La dialyse dure environ 2 jours pendant lesquels l'eau est changée 2 à 3 fois afin d'optimiser la dialyse. Une fois la dialyse finie, la solution de whiskers subit un traitement aux ultra-sons à l'aide d'une canne à ultra-sons. Pendant cette phase, le bécher est placé dans un bain de glace afin de limiter l'augmentation de température ce qui engendrerait la désulfatation des whiskers [104]. La solution de whiskers est ensuite neutralisée par une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de lithium à une concentration de 0,25N ajoutée au goutte à goutte jusqu'à un pH de 7. Enfin, ils sont lyophilisés.

II.1.2.2 Caractérisation des whiskers de cellulose

Les whiskers de cellulose sont observés au microscope électronique à transmission (MET) après dépôt sur une grille d'observation et traitement de contraste à l'acétate d'uranyle. Les clichés MET, présentés Figure 32, montrent une agglomération très importante. Malgré cette agglomération, la taille de certains whiskers est mesurable permettant ainsi de déterminer la longueur L entre 100 et 300 nm et le diamètre d entre 10 et 22 nm. Avec ces mesures, le facteur de forme $\frac{L}{d}$ varie entre 12 et 17.

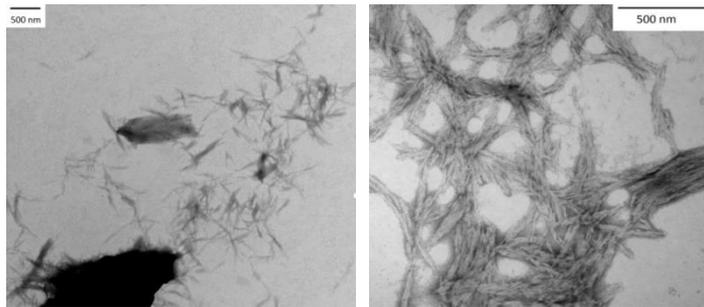


Figure 32 : Images MET de whiskers de cellulose contrastés à l'acétate d'uranyle.

Les whiskers de cellulose ont une stabilité thermique jusqu'à 180°C - 200°C sans neutralisation des groupes sulfates et jusqu'à 220°C avec neutralisation ; cette augmentation de la température de dégradation après neutralisation est en accord avec la littérature [13]. La température de fusion est de 140-150°C, mais comme elle est proche du début de la dégradation thermique, elle est difficilement observable.

II.1.3 Copolymère poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)

Un copolymère poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) est utilisé comme compatibilisant. C'est un copolymère non-ionique à trois blocs (figure 5). Le bloc central POP est hydrophobe et les deux blocs externes POE sont hydrophiles. Ils sont connus sous les noms commerciaux Pluronic®(Aldrich) et Kolliphor®(BASF). Ils sont utilisés dans les domaines industriel, cosmétique et pharmaceutique, pour la formulation de détergents, émulsifiants, stabilisateurs et lubrifiants. Dans notre cas, ils seront utilisés comme compatibilisant pour modifier la surface des whiskers par adsorption. Ces copolymères forment une structure micellaire lorsqu'ils sont en solution aqueuse [105]. La formation des micelles est induite avec l'augmentation de la concentration, à partir d'une concentration micellaire critique CMC mais également dans certains cas

à une température micellaire critique. La CMC se détermine par une mesure de tension de surface. Cette concentration va être un paramètre important lors de l'adsorption du copolymère sur une particule. Plusieurs études ont permis de faire le lien entre la CMC et la structure du copolymère. La longueur des chaînes du copolymère est importante pour la CMC mais également pour l'hydrophobicité (Figure 33).

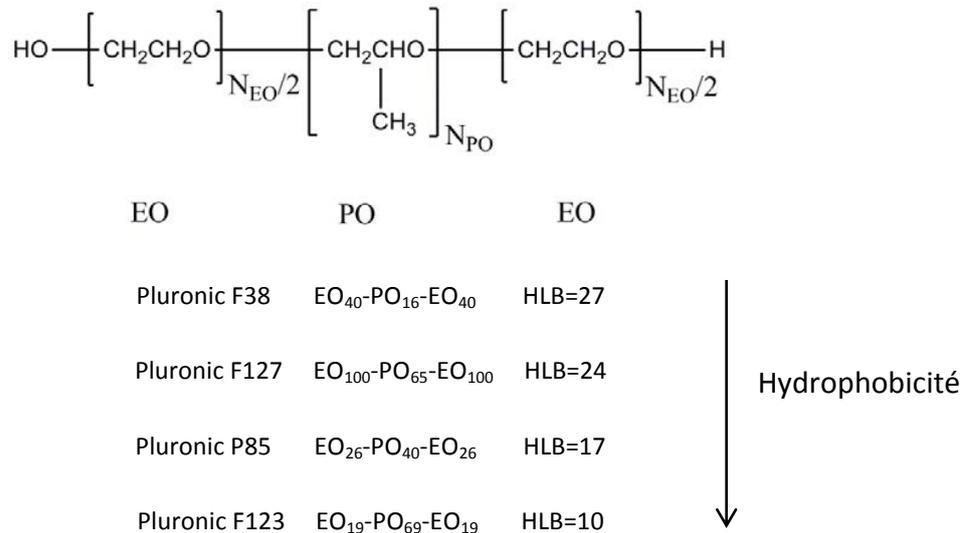


Figure 33 : Exemple de poloxamères avec différentes longueurs de chaîne et donc différentes hydrophobicité [96].

Les copolymères avec de courtes chaînes propylène oxide et de longues chaînes éthylène oxide sont hydrophiles, et inversement, ceux avec de longues chaînes PO et de courtes chaînes EO sont hydrophobes. Le rapport entre ces longueurs va déterminer le paramètre d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) selon l'équation 8.

$$HLB = -36.0 \frac{N_{PO}}{N_{PO} + N_{EO}} + 33.2 \quad \text{Équation 8}$$

Avec N_{PO} le nombre de groupement propylène oxide et N_{EO} le nombre de groupement éthylène oxide.

Plus le HLB est élevé, plus le compatibilisant a un caractère hydrophile et plus la solubilité dans l'eau est grande. Ce paramètre doit être choisi en fonction du milieu et de l'application dans lequel le copolymère va être utilisé [96].

Les copolymères utilisés au chapitre V de cette étude sont le Pluronic® L35, le Pluronic® F68 et le Pluronic® F127, commercialisés par Aldrich. Leurs longueurs des groupes, masse molaire, paramètre HLB et concentration micellaire critique, sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des Pluronic® L35, F68 et F127.

	N _{EO}	N _{PO}	M _w g/mol	HLB	CMC mol/L
Pluronic® L35	22	16	1900	20	5,5.10 ⁻³
Pluronic® F68	152	31	8400	29	4,8.10 ⁻⁴
Pluronic® F127	200	62	12600	22	2,8.10 ⁻⁶

L'adsorption de ces copolymères est étudiée dans le chapitre IV. Les paramètres d'adsorption tels que la concentration en copolymère et en CW ainsi que le protocole seront optimisés afin de favoriser la meilleure adsorption.

II.2 Méthodes de dispersion et de mise en forme

II.2.1 Voie solvant

La dispersion par voie solvant, nommée également coulée-évaporation (Figure 34), est utilisée comme référence dans ce travail. Le POE est mis en solution dans de l'eau déionisée sous agitation magnétique afin de dissoudre le polymère. La quantité nécessaire de whiskers de cellulose lyophilisés est mise en suspension dans l'eau déionisée afin de préparer une suspension stable de whiskers. Puis, les deux liquides sont mis ensemble sous agitation magnétique durant 24h. La solution de POE contenant les CW est coulée sur une plaque de polyéthylène. Le solvant est ensuite évaporé, dans un premier temps à température ambiante pendant 72h, puis dans un deuxième temps dans une étuve à 40°C pendant 24h. Les films obtenus ont une épaisseur de 100 à 250 µm.

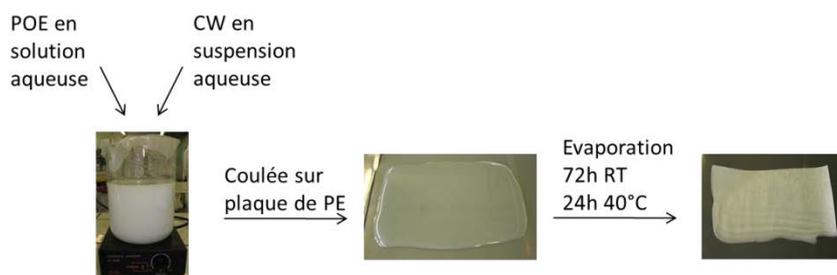


Figure 34 : Protocole de dispersion en voie solvant.

II.2.2 Voie fondue

II.2.2.1 Mélangeur interne

Les mélanges en fondu sont réalisés en mélangeur interne dans un premier temps. Cette méthode est représentative des écoulements de cisaillement de l'extrusion pour des quantités de matière plus faibles que dans une extrudeuse. Bien que la rotation des rotors soit contrarotative, le taux de cisaillement est contrôlé. Le mélangeur interne utilisé est un appareil Thermo-Haake Rheomix 600 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) (Figure 35) avec des pales de type « roller rotor » non interpénétrées tournants en sens contraire. La chambre de mélangeage d'un volume de 70 cm³ régulée en température doit être remplie à 70% du volume totale pour obtenir le mélangeage le plus efficace. Dans ces conditions, Brouillet-Fourmann et al [106] ont montré que le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est lié à la vitesse de rotation N par l'équation 9

$$\dot{\gamma} = 0,5N \quad \text{Équation 9}$$

et que la contrainte de cisaillement τ est liée au couple mesuré M par l'équation 10.

$$\tau = 10^4 M \quad \text{Équation 10}$$

Ces mesures ont été évaluées par un étalonnage du couple et de la vitesse de cisaillement pour des polymères newtoniens.

La matrice et les charges sont pesées en fonction de la composition puis introduits dans la chambre préchauffée du mélangeur via un entonnoir et la chambre est fermée par un piston. Le couple et la température sont suivis et enregistrés.



Figure 35 : Photo du mélangeur interne Thermo-Haake Rheomix 600 utilisé.

Lors de ses travaux de thèse, M. Castro a mis en avant un phénomène de dégradation du POE pendant la préparation de mélanges au mélangeur interne [107] [108]. Il a suivi la dégradation d'un POE d'une masse molaire moyenne en poids de 120 000 g/mol par une étude par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Pendant un mélange à 150 °C à 50 tr/min, il a prélevé des échantillons à différents instants dans la chambre de mélangeage et a suivi la masse en SEC. Il a ainsi observé une diminution de masse molaire moyenne en poids progressive de 120 000 g/mol à 40 000 g/mol en moins de dix minutes (Figure 36). Cette dégradation est thermomécanique et engendre des coupures de chaînes du POE. Elle est d'autant plus importante que la masse molaire initiale est grande. L'optimisation des paramètres de mélange pour le POE est donc importante dans le cas de l'étude réalisée ici, le POE ayant une masse molaire moyenne en poids plus élevée (265 000 g/mol).

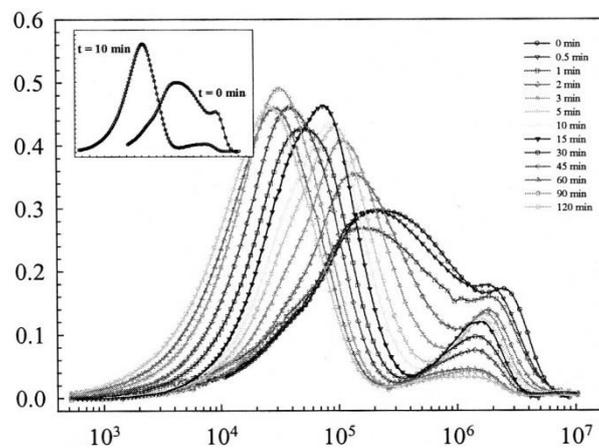


Figure 36 : Distribution des masses molaires du POE à différents temps de mélange [107].

Plusieurs vitesses des rotors et température, ont été testées sur le POE seul. Une analyse de spectrométrie mécanique dynamique sur les mélanges a été réalisée pour obtenir l'évolution des modules de conservation et de perte afin de déterminer ensuite la distribution de masse par rhéologie inverse (voir chapitre II.3.4.2). La Figure 37 présente cette distribution de masse pour différents mélanges. Les mélanges à 80°C pour des vitesses de 10, 30, 50, 150 rpm (rotations par minute) sont représentés sur le graphique a). Les mélanges réalisés à 50 rpm aux températures de 70°C, 80°C et 100°C sont visibles sur le graphique b).

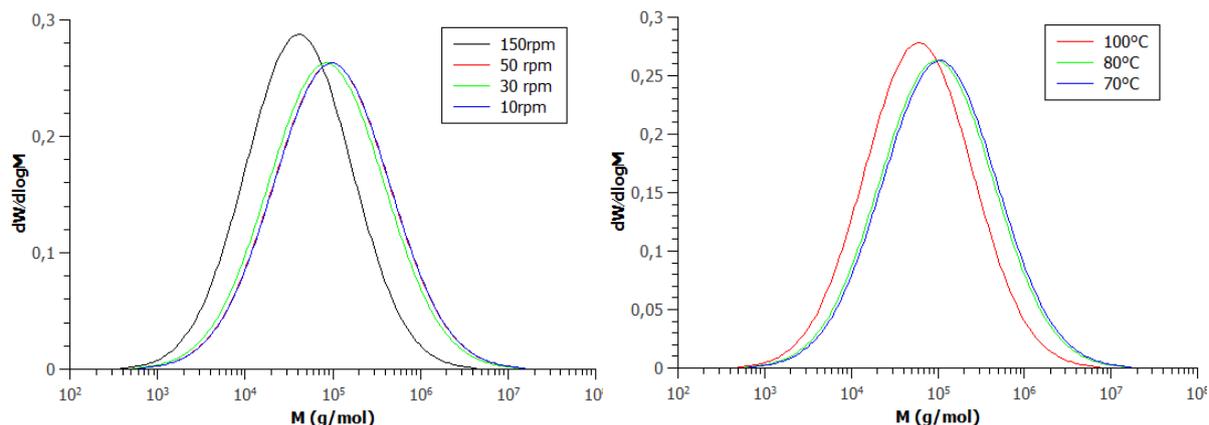


Figure 37 : Distribution de masses déterminées par rhéologie inverse pour les mélanges POE à différentes températures et différentes vitesses de rotors dans le mélangeur interne.

Ces graphiques montrent un déplacement des distributions de masses vers les plus faibles masses indiquant la coupure de chaîne pour les mélanges à 150 rpm et à 100°C, due à la dégradation thermomécanique subie par le POE. À partir de ces résultats, les paramètres ont été choisis de manière à obtenir un polymère fondu en minimisant la dégradation de la matrice POE. Tous les mélanges en mélangeur interne ont donc été réalisés à 80°C et 50 rpm. Selon les équations 9 et 10, cette vitesse de 50 tours par minute correspondait à un cisaillement de 25 s^{-1} [106].

II.2.2.2 Presse

Les mélanges réalisés au mélangeur interne ont été moulés à la presse Scamia (Crosne, France) pour les analyses rhéologiques et mécaniques en pastilles et éprouvettes de traction. Les moules et le polymère sont chauffés à 100°C au contact des plateaux pendant 10 min puis pressés sous compression à 25 MPa pendant 8 min.

II.2.2.3 Extrusion micro-compounder bi-vis

Le micro-compounder utilisée pour les premiers essais d'extrusion est l'appareil Haake Minilab II Thermo Scientific (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) (Figure 38). Il s'agit d'une bi-vis conique co-rotative avec une longueur des vis de 100 mm et une capacité de 7 cm^3 . Un canal de recirculation permet de ré-acheminer la matière vers la zone d'alimentation pour moduler le temps de résidence, deux capteurs de pression dans le canal mesurent la perte de charge. Deux modes de fonctionnement sont possibles, le mode recirculation en circuit fermé et le mode extrusion en circuit ouvert. Le couple, la température, la vitesse des vis et la perte de charge dans le canal de recirculation sont suivis au cours du mélangeage.

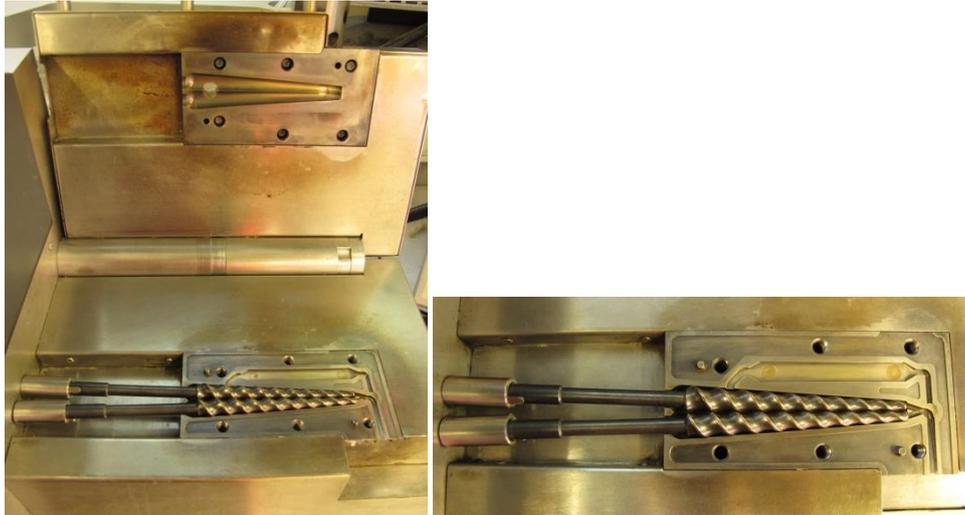


Figure 38 : Photos du micro-compounder bi-vis Haake Minilab II Thermo Scientific.

Les premiers tests réalisés nous ont permis de déterminer les paramètres d'extrusion, température du fourreau et vitesses des vis. Les différentes températures testées sont 75°C, 80°C, 90°C, 100°C et 130°C, et les différentes vitesses de vis sont 50 rpm, 80 rpm, 100 rpm et 150 rpm. Plusieurs couples température-vitesse des vis n'ont pas été retenus du fait du blocage des vis (par augmentation de la viscosité et du couple) ou après observation de la dégradation à la sortie de filière : couleur grise, présence de bulles, effet peau de requin, jonc collant. Le couple optimisé est une température de 100°C avec une vitesse des vis de 80 rpm (cisaillement de 46 s^{-1}). L'alimentation de l'extrudeuse est un problème majeur. La trémie n'est pas refroidie, le POE forme rapidement un bouchon avant d'arriver dans le fourreau et l'ajout de matière devient trop long par rapport au temps de recirculation dans l'extrudeuse (10 min). Une autre micro-extrudeuse a donc été testée au Laboratoire de Rhéologie et des Procédés de Grenoble, la DSM micro 15 (Figure 39).



Figure 39 : Photo du micro-compounder bi-vis DSM micro 15.

Il s'agit également d'une bi-vis conique co-rotative avec une longueur de vis de 150 mm et une capacité de 15 cm³. La trémie n'est pas refroidie mais sa position latérale facilite l'ajout de matière. Cette extrudeuse est munie d'un refroidissement à l'air en sortie de filière. Les premiers essais ont été réalisés avec le couple 100°C/80 rpm, mais le film est difficilement manipulable. La température a donc été diminuée et les paramètres choisis sont 90°C et 80 rpm. Les rubans ont une épaisseur homogène avec un bel aspect sans bulle ni rugosité.

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Analyse thermique

II.3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique ATG

La dégradation des matériaux est suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) par mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. La mesure se fait sur une balance Mettler Toledo TGA / DSC1 Star^e System (Columbus, USA) de 30°C à 600°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote. Les masses d'échantillons sont comprises entre 5 et 10 mg. La courbe de dégradation du POE est représenté Figure 40 avec une température de dégradation de 330°C.

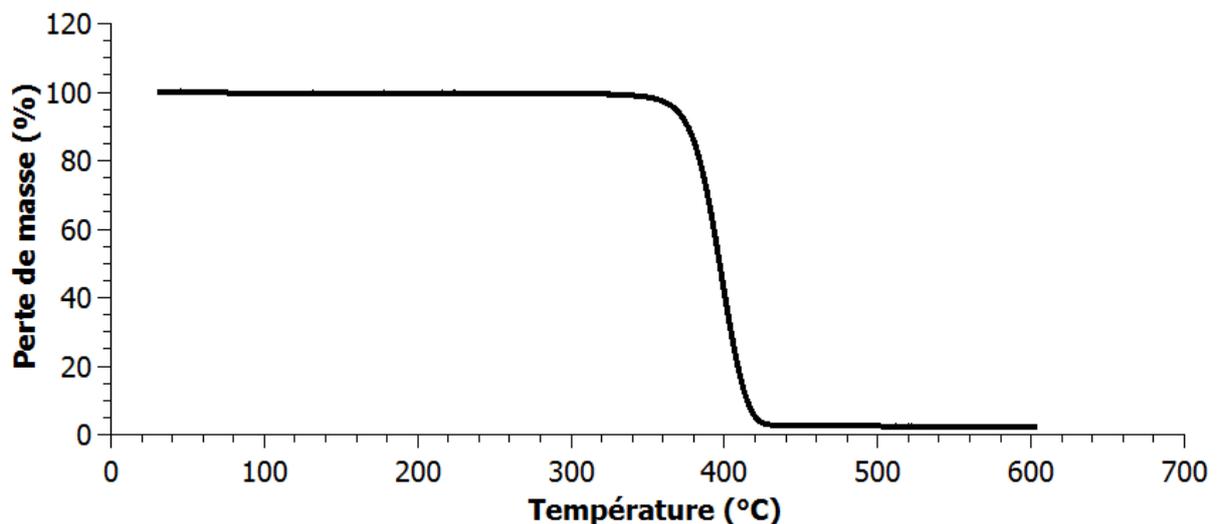


Figure 40 : Perte de masse du POE en fonction de la température.

II.3.1.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC

La calorimétrie différentielle à balayage a permis de déterminer les transitions de phases (températures de fusion et cristallisation, température de transition vitreuse, enthalpies de réaction) par mesure des différences d'échanges de chaleur entre l'échantillon et l'air comme référence. L'appareil utilisé est une DSC Q10 couplé à un bloc froid DSC Refrigerated Cooling System (TA Instrument). La mesure effectuée est un balayage de -80°C à 150°C à 10°C/min, sur une masse de 5 mg. Un premier cycle permet d'effacer l'histoire thermique puis deux cycles sont effectués pour observer la fusion et la cristallisation (Figure 41). L'enthalpie de fusion permet de déterminer le taux de cristallinité des mélanges en fonction de l'enthalpie de fusion d'un POE 100% cristallin de 204 J/g [109].

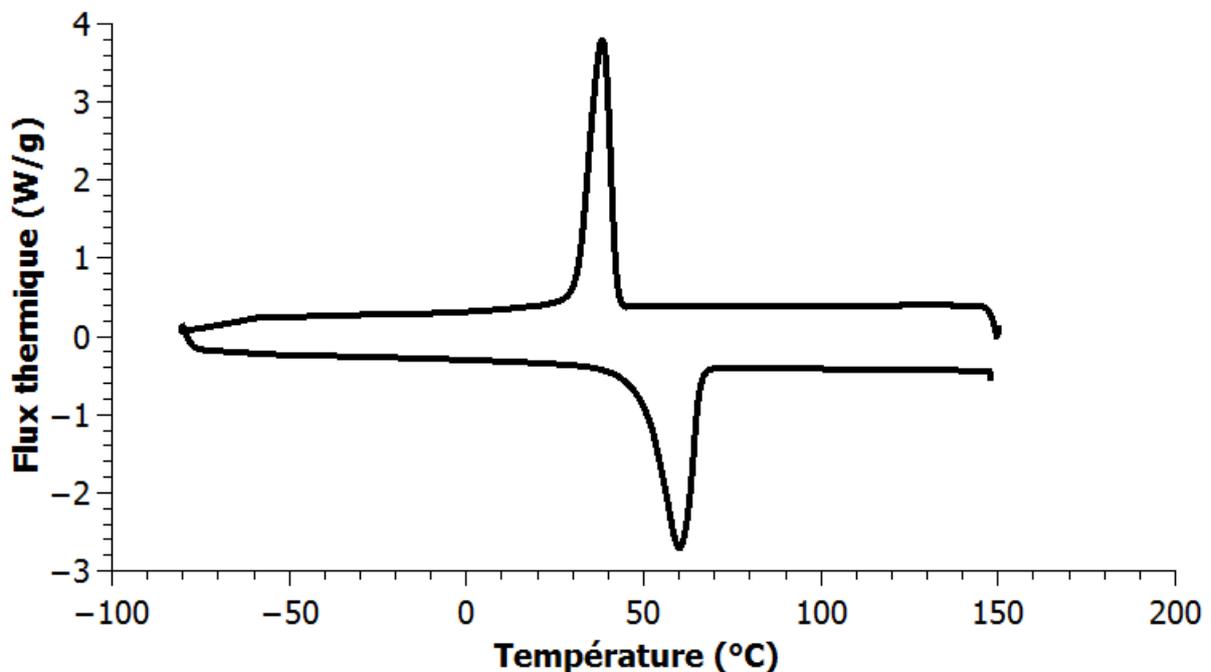


Figure 41 : Courbe DSC du POE.

II.3.2 Analyse microscopique

Plusieurs techniques d'analyse microscopique sont utilisées au cours de cette étude. Un microscope optique Leica (Nanterre, France) est utilisé en mode polariseur analyseur croisés afin d'observer les morphologies cristallines à la surface des échantillons et la présence de sphérolites. Le microscope électronique à transmission (MET) est utilisé pour mesurer les dimensions des whiskers de cellulose. L'appareil utilisé est un Hitachi H-800 avec un faisceau d'électrons accélérés sous 75 kV. Une goutte

de suspension est déposée sur une grille de cuivre. Une fois sec, l'échantillon est contrasté afin d'améliorer l'observation au MET. Le contraste positif est obtenu par traitement aux vapeurs de tétr oxyde d'osmium. Le contraste négatif est obtenu par traitement dans une solution à 2% d'acétate d'uranyle dans l'éthanol.

II.3.3 Analyse rhéologique en spectrométrie mécanique dynamique

II.3.3.1 Analyse en contrainte imposée

Les mesures rhéologiques sur les films à l'état fondu sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR301 (Graz, Autriche) en mode dynamique. Les plateaux utilisés sont de type plan-plan d'un diamètre de 25 mm pour les films par évaporation de solvant et d'un diamètre de 8 mm pour les films extrudés. L'entrefer est compris entre 0,3 mm et 1 mm et la température d'analyse est de 100°C ou 70°C selon les échantillons. Un balayage en déformation de 0,01% à 100% est réalisé à 1 rad/s pour déterminer le domaine de linéarité du mélange. Les balayages en fréquences sont ensuite effectués de 100 à 0,01 rad/s pour une contrainte de 100 Pa.

II.3.3.2 Analyse en déformation imposée

Les mesures sur les mélanges obtenus en mélangeur interne sont effectuées sur un rhéomètre à déformation imposée Ares G2 (TA Instrument) avec des plateaux de type plan-plan de 25 mm de diamètre en mode dynamique. Les échantillons sont sous forme de pastilles. Pour chaque échantillon, un balayage en déformation de 0,01% à 100% à 1 rad/s est réalisé pour déterminer le domaine linéaire. Un balayage en fréquence de 100 à 0,01 rad/s est ensuite effectué à une déformation dans le domaine linéaire. Pour les POE C des balayages en temps aux fréquences de 1 rad/s et 10 rad/s pour différentes températures ont également été utilisés pour le suivi de cinétiques réactionnelles et les déterminations des points de gel (cf chapitre VII).

II.3.4 Détermination des masses molaires

II.3.4.1 Rhéologie inverse

La rhéologie inverse est une technique combinant mesure, modélisation et méthodes numériques. Elle permet de déterminer la distribution de masses molaires des polymères. Cette méthode est

basée sur le calcul des modules à partir de la distribution de masses molaires [110] [111] [112]. Ce principe s'appuie sur le fait que la diffusion du polymère dans son environnement se fait par un mécanisme de reptation dans le tube, selon De Gennes et Doi-Edwards. Il suppose que la viscosité limite η_0 et le temps de relaxation λ_0 suivent les lois d'échelle suivantes (équation 11 et équation 12) avec une masse molaire pour des fractions monomoléculaires :

$$\eta_0 = KM^{3,4} \text{ si } M > M_c \quad \text{Équation 11}$$

$$\eta_0 = K'M \text{ si } M < M_c \quad \text{Équation 12}$$

avec K et K' les constantes numériques fonction de la nature chimique et de la température, M la masse molaire et M_c la masse critique d'apparition des enchevêtrements.

Les molécules sont supposées relaxer avec une fonction exponentielle F(t) selon l'équation 13.

$$F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_0}\right) \quad \text{Équation 13}$$

Mais la relaxation des petites molécules influe sur la relaxation des molécules plus longues, et lors de la reptation, le tube est raccourci ou dilaté. Ce phénomène peut être pris en compte de deux manières. La première interprétation porte sur le tube qui se renouvelle en considérant qu'un obstacle à la reptation, c'est-à-dire un point de croisement temporaire entre deux molécules i et j, n'est présent que si aucune des deux molécules impliquées n'a relaxé.

$$P(i, j, t) = W_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \times W_j \exp\left(-\frac{t}{\lambda_j}\right) \quad \text{Équation 14}$$

avec P(i,j,t) la probabilité que les molécules i et j soient enchevêtrées, W la fraction massique de l'espèce non relaxé, λ_i et λ_j les temps de relaxations, fonctions complexes de l'environnement fonction de $W_i, W_j, \lambda_{0i}, \lambda_{0j}$.

Donnant ainsi le module de relaxation G (t) suivant :

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_0^\infty F^{1/2}(t, M) W(M) dM \right)^2 \quad \text{Équation 15}$$

avec G_N^0 le module de plateau caoutchoutique.

La deuxième interprétation en terme de dynamique moléculaire est une dilution dynamique du tube par la relaxation des molécules les plus petites. Cette relaxation libère des contraintes à un temps donné et élargi le tube par augmentation de la distance entre enchevêtrements. Le temps de relaxation est ainsi modifié (équation 16)

$$\lambda_i = \lambda_{0i} \int_M^\infty W(M) dM \quad \text{Équation 16}$$

modifiant ainsi le module de relaxation présent dans l'équation 17.

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_0^\infty F(t, M) W(M) \left(\int_M^\infty W(M) dM \right) dM \right) \quad \text{Équation 17}$$

A partir de ce module de relaxation, les modules de conservation G' et de perte G'' peuvent être calculés. Dans le principe de la rhéologie inverse, on réalise une minimisation de $W(M)$ à partir des fonctions G' et G'' obtenus par balayage en fréquences. La distribution de masse est calculée en imposant une forme de distribution (Wesslau, Schultz Zimm, ...) pour accélérer le calcul.

Les paramètres nécessaires à la détermination de la distribution de masse des POE sont

- La masse du monomère $m_0=44$ g/mol
- La masse entre enchevêtrements $M_e=1750$ g/mol [113] [114]
- La masse critique d'apparition des enchevêtrements $M_c=2M_e$
- Le module au plateau caoutchoutique $G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} = 1,8$ MPa avec ρ la masse volumique, R la constante des gaz parfait et T la température [115][114]
- La loi d'échelle pour les molécules enchevêtrées à température donnée
 $\eta_0 = 1,3 \cdot 10^{-13} M^{3,32}$ à 100°C [107][116].

II.3.4.2 Chromatographie d'exclusion stérique SEC

Les polymères ont été analysés en chromatographie SEC. Les analyses sont réalisées à la plateforme de caractérisation des polymères par chromatographie liquide du laboratoire IMP. Le solvant utilisé est l'eau. 2 mg de produit sont dissout dans 2 ml de tampon AcAc/AcNH à pH 4,5. La solution est agitée pendant 2h, puis filtrée sur un filtre seringue de 0,45 μ m. 100 microlitres sont injectés dans l'appareil. Le système se compose d'un dégazeur VWR (Radnor, Etats-Unis), d'une pompe Argilent 1260 Infinity (Santa Clara, Etats-Unis) dont le débit est fixé à 0.5 ml/mn et d'un injecteur automatique Waters 717 plus (Milford, Etats-Unis). Les colonnes utilisées sont des colonnes Tosoh (Minato-Ku, Japon) TSK PW 6000 et TSK PW 2500. La détection utilisée est une double détection diffusion de la lumière MALS Wyatt (Santa Barbara, Etats-Unis) EOS avec un laser 690 nm et une cellule K5, et réfractomètre Wyatt (Santa Barbara, Etats-Unis) Optilan T-rex dont $l=658$ nm (thermostaté à 25°C). Les étalons utilisés sont le Pullulan 20K et le Pullulan 200K. Ici, les masses sont

mesurées à partir de la diffusion de la lumière avec le dn/dc de 0,11 mL/g pour le POE. La masse molaire obtenue est comparée à celle obtenue par rhéologie inverse.

II.3.5 Analyse mécanique en traction

L'analyse mécanique en traction est réalisée sur un appareil Shimazu AGS-X (Japon). Pour les films, les éprouvettes sont découpées au sein même du film avec une longueur entre 17 et 20 mm et une largeur entre 3,5 et 5,5 mm. Les tests de traction sont faits à une vitesse d'étirement de 10 mm/min avec un capteur 500 N. Pour les mélanges, les éprouvettes sont moulées par compression à la presse. Elles sont sous forme d'haltère de dimensions 2 mm x 5 mm x 55 mm. Les tests sont réalisés avec une vitesse d'étirement de 10 mm/min avec un capteur 10 kN. A partir des mesures d'allongement Δl de la traverse et de la force exercée F , la contrainte et l'allongement sont déterminés grâce aux équations 18 et 19.

$$\sigma = \frac{F}{W_0 e_0} \left(1 + \frac{\Delta l}{L_0} \right) \quad \text{Équation 18}$$

$$\varepsilon = \ln \left(1 + \frac{\Delta l}{L_0} \right) \quad \text{Équation 19}$$

Les valeurs W_0 , e_0 et L_0 sont les dimensions initiales de l'éprouvette et représentent respectivement la largeur, l'épaisseur et la longueur. Le tracé de la contrainte en fonction de l'allongement permet d'obtenir le module d'Young des échantillons.

II.3.6 Analyse Infra-Rouge (IRTF)

L'analyse physico-chimique infra-rouge est utilisée pour déterminer les fonctions chimiques présentes sur les whiskers. L'appareil utilisé est un spectroscope infra-rouge à transformée de fourier Nexus Thermo Nicolet (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) en mode absorption via le module ATR omniscamper. L'échantillon est placé au contact du diamant, un blanc à 64 scans est effectué et le spectre est obtenu.

Chapitre III : Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose pour leur dispersion

Dans ce chapitre, l'influence de la préparation des whiskers sur la dispersion est étudiée. Outre leur synthèse, il existe différents traitements auxquels ces charges peuvent être soumises afin d'obtenir la suspension la plus stable possible et ainsi former un réseau percolant. Cette percolation permet une nette augmentation des propriétés mécaniques et est donc le but à atteindre. Dans une première partie, différents tests sont effectués pour obtenir une suspension aqueuse stable. La deuxième partie est axée sur l'optimisation de la dispersion des whiskers en milieu fondu. Selon la littérature, la percolation des whiskers est observée pour des films préparés par voie solvant. Cette méthode de préparation de nanocomposites servira donc d'élément de comparaison.

III.1. Agglomération des whiskers

Dans ces expériences préliminaires, des essais de dispersion des whiskers produits de la préparation par hydrolyse acide ont été réalisés. La concentration a été choisie pour assurer la percolation, donc bien au-dessus du seuil théorique. Pour ce faire la loi empirique proposée par Dufresne a été utilisée [8]. Cette loi, utilisant des observations expérimentales sur plusieurs types de fibres, permet la prédiction théorique de la concentration de percolation des whiskers ϕ_p à partir du facteur de forme p selon l'équation 20 :

$$\phi_p = \frac{0,7}{p} \quad \text{Équation 20}$$

Pour les whiskers attendus, les facteurs de forme sont généralement compris entre 12 et 17 et suivant l'équation 20, les concentrations de seuil sont donc entre 4,2%v et 5,8%v. La densité du POE peut être calculée à partir de sa densité en phase amorphe (1,13) et en phase cristalline (1,3), et du taux de cristallinité (70%). Elle est donc de 1,24. Celle des CW est de 1,6 [117]. Le taux de 4,2%v correspond donc à 6,7% m. La concentration a été fixée à 10% m largement au-dessus de ce seuil pour augmenter les chances d'observer la percolation.

La dispersion en voie solvant a été utilisée pour observer la structuration éventuelle du réseau des CW. Elle est réalisée par évaporation de solvant comme indiqué dans le chapitre II.2.1 après mélange du POE en solution aqueuse et des whiskers de cellulose en suspension aqueuse. Les whiskers sont séchés à l'étuve et redispersés dans l'eau à l'aide d'un ultra turrax, ils seront nommés CW_{LS} (L pour laboratoire et s pour séché). La solution est ensuite coulée sur une plaque de PE et le solvant est évaporé durant 72h à température ambiante et 24h dans une étuve à 40°C. La dispersion des whiskers synthétisés au laboratoire a été comparée à celle des whiskers de l'entreprise canadienne FP Innovation (nommés CW_I, I pour industriel). Leur facteur de forme étant de 16, le seuil de percolation est de 7%_m. Pour ce faire, les films sont analysés en spectrométrie mécanique dynamique. La Figure 42 représente les balayages en fréquences pour les films POE et POE contenant 10%_m de whiskers CW_I et CW_{LS}.

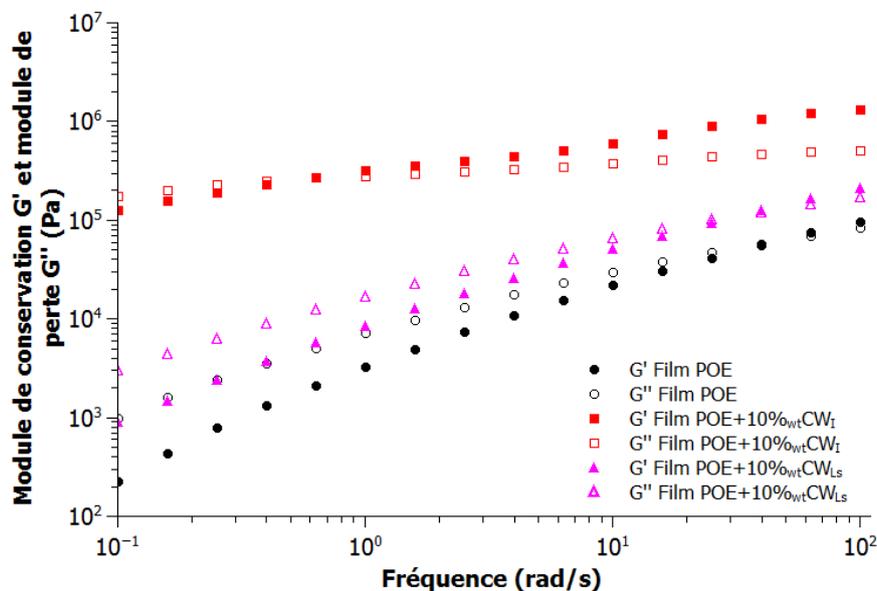


Figure 42 : Balayages en fréquences à 100°C pour les films POE (rond), POE+10%_mCW_I (carré) et POE+10%_mCW_{LS} (triangle). G' : symboles pleins ; G'' : symboles vides.

La comparaison avec le film de POE montre une augmentation des modules due à l'ajout de charges. Le film contenant les whiskers industriels présente un plateau aux basses fréquences et ce, à partir d'une fréquence de 10 rad/s. Ce plateau aux basses fréquences indique la présence d'un réseau percolant [75], contrairement au film avec les whiskers synthétisés au laboratoire où aucun plateau n'est visible. En l'absence de plateau, une quantification du renfort peut être faite en comparant les valeurs de module à haute fréquence au plateau caoutchoutique. Pour les whiskers de laboratoire, le module à haute fréquence passe de 72 kPa à 162 kPa indiquant un effet de renfort de 225%

supérieur à celui qui peut être obtenu par une dispersion de charges isométriques. Cet effet de renfort n'est cependant pas comparable à celui lié à la présence d'un réseau. Il est essentiellement de nature hydrodynamique. L'absence de percolation indique que les CW synthétisés au laboratoire ne sont pas dispersés de façon homogène. Les agglomérats dans la suspension [10] sont montrés Figure 43. Des amas allongés de longueur 1 μm et de diamètre allant jusqu'à 200 nm sont observés. Si on suppose une occupation de la section de 78,5%, un diamètre moyen des CW de 15 nm et une longueur moyenne des CW de 200 nm, il y a une centaine de CW dans un agglomérat en « fagot ». Il est donc nécessaire d'optimiser le traitement des charges pour séparer les CW et limiter la formation d'agglomérats.

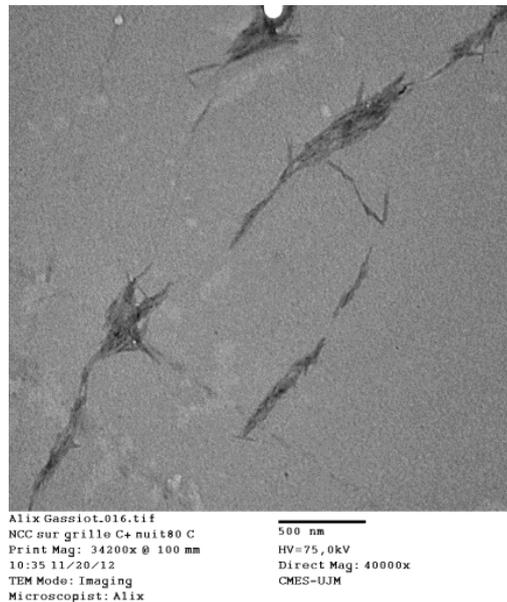


Figure 43 : Image TEM d'une suspension aqueuse de CW_L.

La suite de ce chapitre portera donc sur des modifications des différentes étapes de préparation des whiskers, par l'observation de l'effet sur des suspensions d'abord, puis par une comparaison de la dispersion dans le POE en voie solvant et en voie fondue.

III.2. Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose en suspension aqueuse

III.2.1. Lyophilisation

Afin d'obtenir une bonne dispersion dans les films et les mélanges, la préparation des whiskers de cellulose a été optimisée. Différentes étapes de traitements ont été testées sur les whiskers de cellulose, pour obtenir une suspension stable.

Lors de la réalisation des premiers films, de gros agglomérats de CW visibles à l'œil nu ont été observés. Le séchage à l'étuve, suivant l'étape des lavages, agglomère les whiskers, leur redispersion dans l'eau à l'ultra turrax n'est pas suffisante pour casser les agglomérats et obtenir une suspension stable. Ainsi, le séchage par lyophilisation des whiskers a été substitué au séchage à l'étuve. Avec la lyophilisation, les CW sont obtenus sous forme de poudre fine.

III.2.2. Neutralisation

La neutralisation est une étape importante, elle consiste à neutraliser, par ajout d'hydroxyde de sodium ou de lithium, les groupements sulfates présents à la surface des whiskers suite à l'hydrolyse acide (Figure 44). Les charges négatives de ces groupements sont nécessaires à la stabilité des whiskers par répulsion lorsque ceux-ci sont en suspension aqueuse [8]. Toutefois, la formation de liaisons hydrogènes entre whiskers lors du séchage peut empêcher la redispersion en solution. La neutralisation permet de remplacer l'ion H^+ par des ions Na^+ ou Li^+ pour limiter, par encombrement stérique, la formation des liaisons hydrogènes pendant le séchage [10].

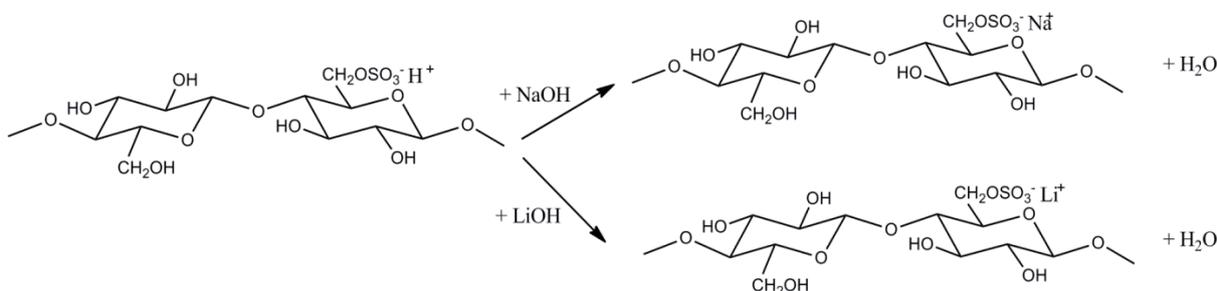


Figure 44 : Réaction de neutralisation par hydroxyde de sodium ou hydroxyde de lithium.

Différents whiskers ont été fabriqués : séchés (CW_{Ls}), lyophilisés (CW_{Li}), neutralisés par NaOH ou LiOH et séchés ($CW_{LN(NaOH)s}$ et $CW_{LN(LiOH)s}$), neutralisés par NaOH ou LiOH et lyophilisés ($CW_{LN(NaOH)l}$ et $CW_{LN(LiOH)l}$). Ils sont mis en suspension dans l'eau par mélange à l'ultra turrax durant 10 min. Ces suspensions sont comparées à la suspension de whiskers industriels qui sont neutralisés et lyophilisés (CW_{INI}). Les photos de la Figure 45 montrent l'évolution des suspensions pour les temps $t=0$, $t=1h$ et $t=8h$.

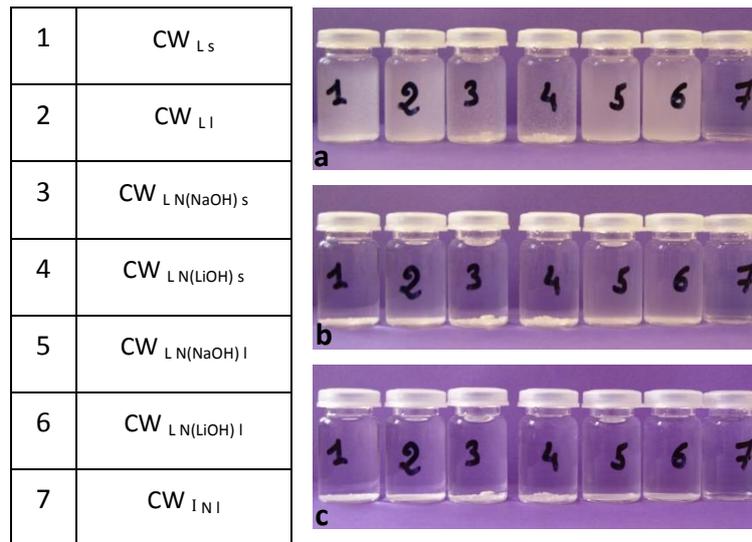


Figure 45 : Evolution des suspensions pour des temps a) $t=0$, b) $t=1h$ et c) $t=8h$.

Une grande différence de stabilité est observée entre les whiskers du laboratoire et les whiskers industriels. La turbidité de la suspension est également un élément de comparaison, bien qu'elle dépende de la concentration ainsi que du facteur de forme des whiskers, lui-même fonction de la source de cellulose. Ici les suspensions ont la même concentration. Les whiskers du laboratoire sont synthétisés à partir de linters de coton alors que les whiskers industriels sont obtenus à partir de bois. Mais avec des facteurs de forme proches, entre 12 et 17 pour les whiskers du laboratoire et 17 pour ceux de l'industrie, cette différence de turbidité peut être utilisée pour cette comparaison. La turbidité de la suspension est liée aux agglomérats, qui vont jouer sur la sédimentation plus ou moins rapide. Alors que la décantation des suspensions des whiskers du laboratoire est observée, les suspensions contenant les CW_{INL} sont toujours stables au bout de 8h. Une différence est également notée entre les whiskers séchés à l'étuve et lyophilisés. Au bout d'une heure, les seules suspensions encore stables sont celles avec des whiskers neutralisés et lyophilisés. La neutralisation semble donc jouer un rôle important sur les agglomérats après séchage, par substitution des protons par les cations Na^+ et Li^+ et par conséquent en limitant la formation de liaisons hydrogène entre les whiskers pendant le séchage (lyophilisation ou étuve) [10]. La nature du contre-ion va aussi avoir de

l'importance, plus la taille ou le rayon de Van der Waals du contre-ion augmente, meilleure est la stabilité des whiskers en suspension [64][118]. Les liaisons hydrogènes vont aussi jouer un rôle sur la taille des agglomérats présents dans la suspension et sur la vitesse de sédimentation. En effet, la loi de Stokes définit la vitesse de sédimentation de particules sphériques dans un liquide en fonction du diamètre de la particule (équation 21).

$$v = \frac{2r^2 g \Delta \rho}{9\eta} \quad \text{Équation 21}$$

Avec r le diamètre de la particule, g la gravité, $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide, et η la viscosité dynamique du fluide [119].

Plus la taille de la particule est importante, plus la vitesse de sédimentation est grande. Cette loi peut être appliquée à tout type de particules. Pour les whiskers de cellulose, la loi peut être adaptée en prenant en compte la forme allongée avec un volume de forme d'ellipsoïde (équation 22).

$$v = 0,222 \frac{(1-V\rho)}{V\eta_0} b^2 \ln \left(\frac{2a}{b} \right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec V le volume de l'ellipsoïde, ρ la masse volumique du solvant, η_0 la viscosité du solvant, a la longueur de l'ellipse et b la largeur de l'ellipse [120].

Ainsi, une sédimentation plus lente indique des agglomérats de plus petite taille. Cependant, la neutralisation et le séchage par lyophilisation ne semblent pas suffisants pour avoir une suspension stable de whiskers.

III.2.3. Sonification

Une sonification des suspensions par des ultra-sons a été réalisée avant la neutralisation et la lyophilisation mais également lors de la redispersion dans l'eau. Une canne à ultra-sons est plongée dans la solution qui est placée dans un bain de glace afin de limiter l'augmentation de température pendant le traitement. En effet, une température trop élevée peut entraîner une désulfatation à la surface des whiskers [104]. Cette désulfatation pourrait nuire à la stabilité des suspensions de whiskers liée aux anions et augmenter leur agglomération avant la neutralisation. 500 kJ/kg sont appliqués aux whiskers avant la lyophilisation et pendant leur redispersion. Les photos des suspensions à $t=0$, $t=1h$ et $t=8h$ sont présentées Figure 46.



Figure 46 : Evolution des suspensions de CW_LN(NaOH)I (5) et CW_LUSN(NaOH)IUS (8) pour des temps a) t=0, b) t=1h et c) t=8h.

On peut voir qu'après traitement aux ultra-sons, la suspension de whiskers reste complètement stable dans le temps et qu'aucune décantation n'est observée. Les ultra-sons séparent les whiskers, rompent les liaisons hydrogènes entre whiskers permettant une dispersion dans l'eau homogène et une suspension stable par formation de liaisons hydrogènes entre les whiskers et l'eau [121][10]. Les étapes idéales pour obtenir une suspension stable de whiskers de cellulose sont donc une neutralisation par une solution d'hydroxyde alcalin, des ultra-sons, une lyophilisation et une redispersion à l'aide de l'ultra-turrax et d'ultra-sons. Les whiskers ainsi obtenus sont observés au TEM (Figure 47). Les agglomérats sont rares et les whiskers individualisés sont plus facilement observables.

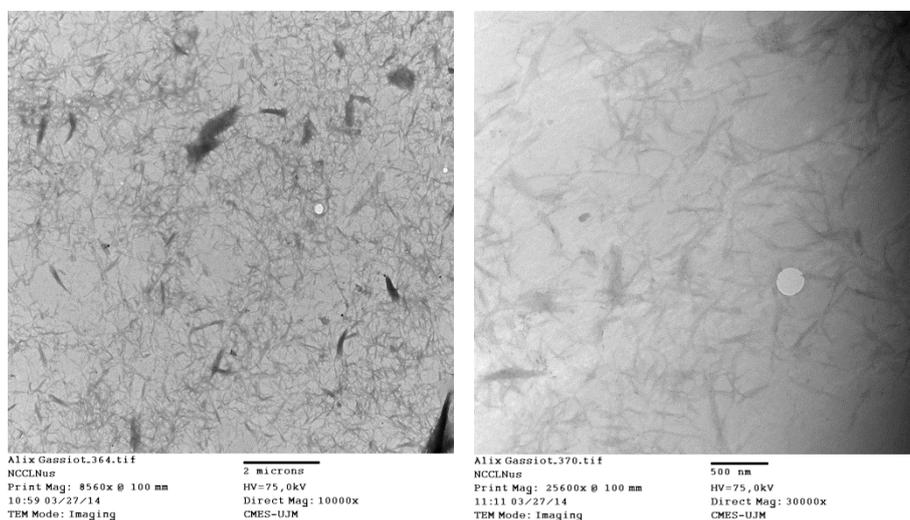


Figure 47 : Images TEM de CW_LNus dans l'eau.

III.3. Optimisation de la préparation des whiskers de cellulose pour la dispersion dans le POE H

Les différents whiskers ont été mélangés, soit par voie solvant, soit en fondu avec le POE pour obtenir des films par évaporation de solvant ou des échantillons massifs après passage au mélangeur interne. Les films obtenus par voie solvant et les mélanges obtenus par voie fondue sont caractérisés en spectrométrie mécanique dynamique afin d'observer l'effet de ces étapes de préparation des whiskers de cellulose sur leur dispersion au sein de la matrice.

III.3.1. Effet du séchage

Le séchage à l'étuve des whiskers a montré la formation de blocs impossibles à disperser dans l'eau. La première étape d'optimisation étudiée dans cette partie porte sur la méthode d'ajout des CW. Pour les films par évaporation de solvant, les whiskers sont séchés, lyophilisés ou centrifugés puis remis en suspension dans l'eau à l'aide de l'ultra-turrax. L'ajout après centrifugation permet de récupérer les whiskers humides, pour limiter l'agglomération par liaisons hydrogènes. Par contre, le contrôle de la quantité est plus difficile. Une équivalence masse humide-masse sèche est déterminée par mesure de masse à la sortie de la centrifugeuse et après séchage en étuve à vide à 70°C durant 30h. La masse humide correspondant à la masse désirée est ainsi récupérée et introduite dans le mélange. Les solutions sont coulées et le solvant évaporé, suivant le processus établi dans le chapitre II.2.1. Les modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence sont comparés aux modules du film POE, obtenu de la même façon, sur la Figure 48.

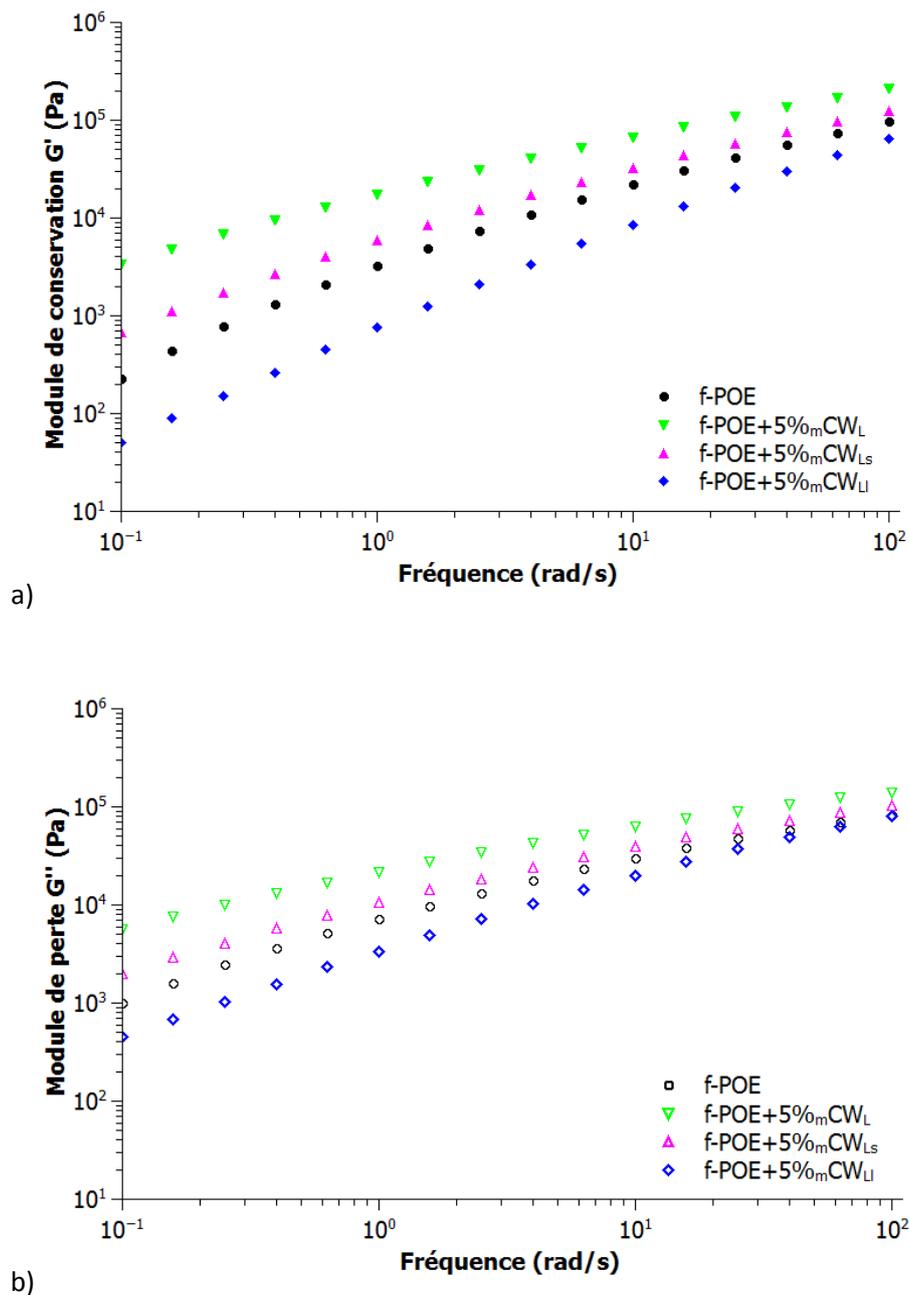


Figure 48 : Balayage en fréquences à 100°C des films POE (rond), POE+5% $m_{CW_{Lcentrifugés}}$ (triangle pointe bas), POE+5% $m_{CW_{Lséchés}}$ (triangle pointe haut) et POE+5% $m_{CW_{Llyophilisés}}$ (losange).

La variation des modules n'est pas identique pour les trois films contenant 5% m de whiskers. Le film contenant les whiskers séchés conserve le module du POE avec un gain de quelques pourcents. Le module à haute fréquence augmente de 10% environ par rapport au POE seul. Cette augmentation correspond à ce qui serait attendu et calculé par une loi d'Einstein appliquée aux modules (équation 23), valable pour des particules isométriques dispersées dans un fluide en suspension peu

concentrée. Le calcul par l'équation 23 donne en effet une augmentation de 11% pour un taux volumique de 4,2%v.

$$G(\phi)/G(0) = 1 + 2,5\phi \quad \text{Équation 23}$$

Par comparaison avec le POE, le film obtenu avec les CW centrifugés présente une augmentation de module de 97 kPa à 208 kPa à haute fréquence (mais très similaire sur tout le domaine de fréquences), due à la présence des whiskers. Pour le film contenant les whiskers centrifugés, la présence d'eau lors de l'ajout des whiskers peut introduire une erreur sur la concentration ajoutée. Néanmoins, le film avec les whiskers lyophilisés montre une diminution du module de conservation par rapport au POE, de 97 kPa à 64 kPa à haute fréquence. Des trois traitements, aucun ne provoque de plateau aux basses fréquences indiquant la percolation, mais le taux de 5%v est trop proche du seuil théorique. Les comparaisons de modules ont été réalisées à haute fréquence pour évaluer les modifications hydrodynamiques. Toutefois, on note que la forme des courbes de module varie légèrement (l'écart en log n'est pas constant), ce qui indique une modification des temps de relaxation de la matrice.

Les mélanges réalisés au mélangeur interne se font à l'aide du mélangeur Thermo-Haake Rheomix 600 comme expliqué dans le chapitre II.2.2.1. La matrice et les charges sont pesées en fonction de la composition, puis introduits dans la chambre préchauffée du mélangeur. Le mélangeage se fait à 80°C pendant 10 minutes avec une vitesse des rotors de 50 tours par minute. Les whiskers sont ajoutés en suspension, centrifugés, séchés ou lyophilisés. Les whiskers ajoutés après séchage à l'étuve se présentent sous la forme de blocs denses. Comme précédemment, l'ajout des whiskers sous forme centrifugés ou en suspension est fait avec une concentration adéquate de la suspension récupérée après centrifugation. Si les whiskers sont ajoutés directement dans le mélangeur, cela ajoute une faible quantité d'eau, environ 10%v d'eau par rapport au POE. Si les whiskers sont redispersés dans une quantité d'eau plus importante et ajoutés sous forme de suspension, cela ajoute 28%v d'eau par rapport au POE. Les mélanges sont séchés et analysés par spectrométrie mécanique dynamique (Figure 49) et comparés au mélange POE seul.

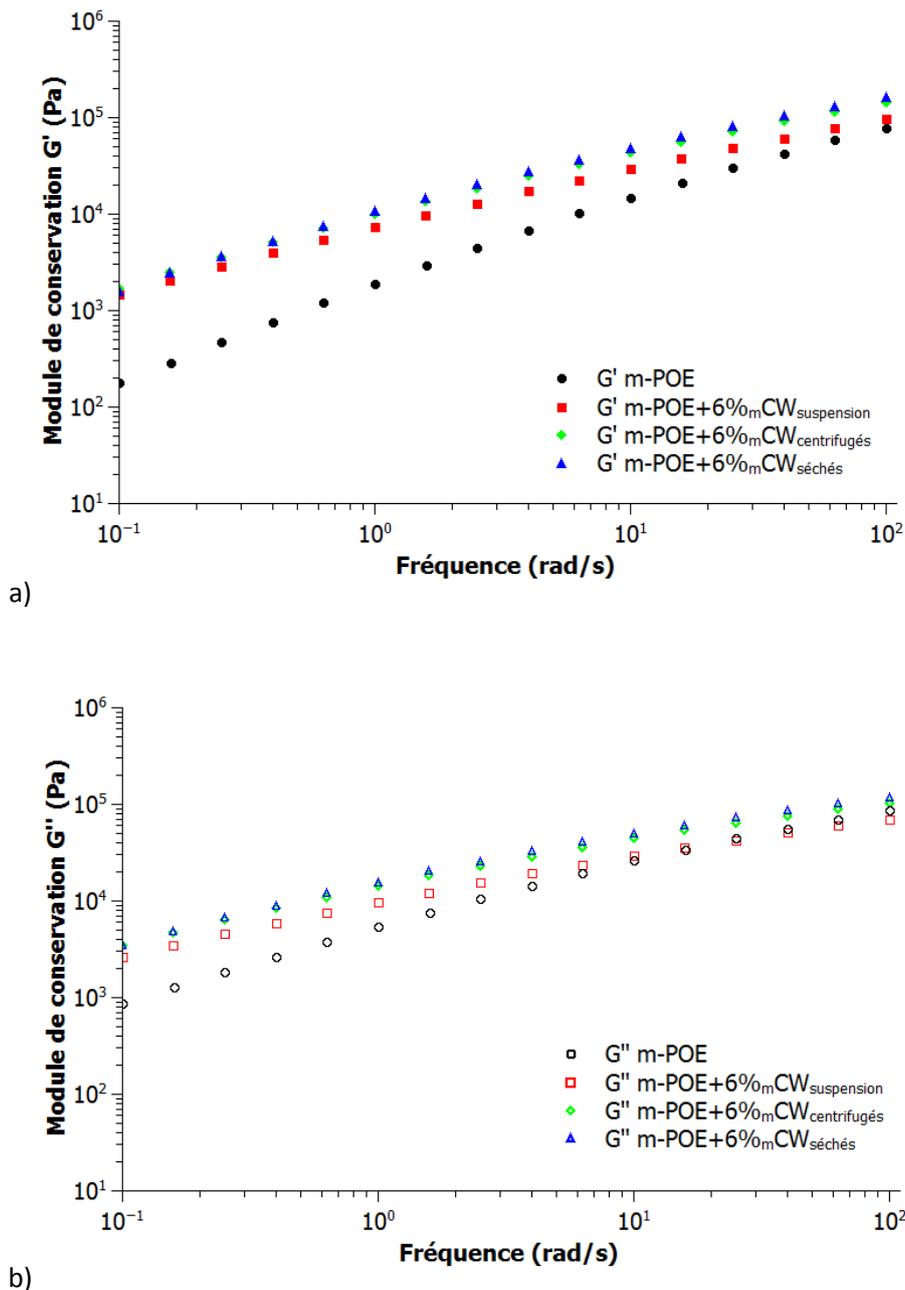


Figure 49 : a) Module de conservation G' , b) module de perte G'' à 100°C pour les mélanges POE (rond), POE+6% $mCW_{suspension}$ (carré), POE+6% $mCW_{centrifugés}$ (losange) et POE+6% $mCW_{séchés}$ (triangle).

Les modules à haute fréquence des mélanges avec les whiskers séchés ou centrifugés montrent une augmentation de 79 kPa à 142 et 163 kPa respectivement, avec l'ajout de charges par rapport au POE. Mais, le mélange réalisé avec les whiskers séchés montrent des agglomérats de whiskers visibles à l'œil nu. Contrairement aux deux autres mélanges, celui réalisé avec les whiskers en suspension est collant à la sortie du mélangeur et contient encore beaucoup d'eau, ce qui nécessite un séchage plus long avant analyse. Le module à haute fréquence de ce mélange augmente peu, de

79 kPa à 96 kPa. Cette faible augmentation peut indiquer une plastification du POE par l'eau [122]. Un mélange POE avec de l'eau a été réalisé dans les mêmes conditions au mélangeur interne avec une concentration en eau de 28%v. En fin de mélange, le polymère est collant et semble plastifié. L'analyse rhéologique (Figure 50a) montre une diminution des modules de 79 kPa à 67 kPa en présence d'eau. L'effet plastifiant de l'eau semble à l'origine du phénomène, l'eau restant difficile à extraire. Néanmoins une dégradation du POE en présence d'eau et en température n'est pas à exclure.

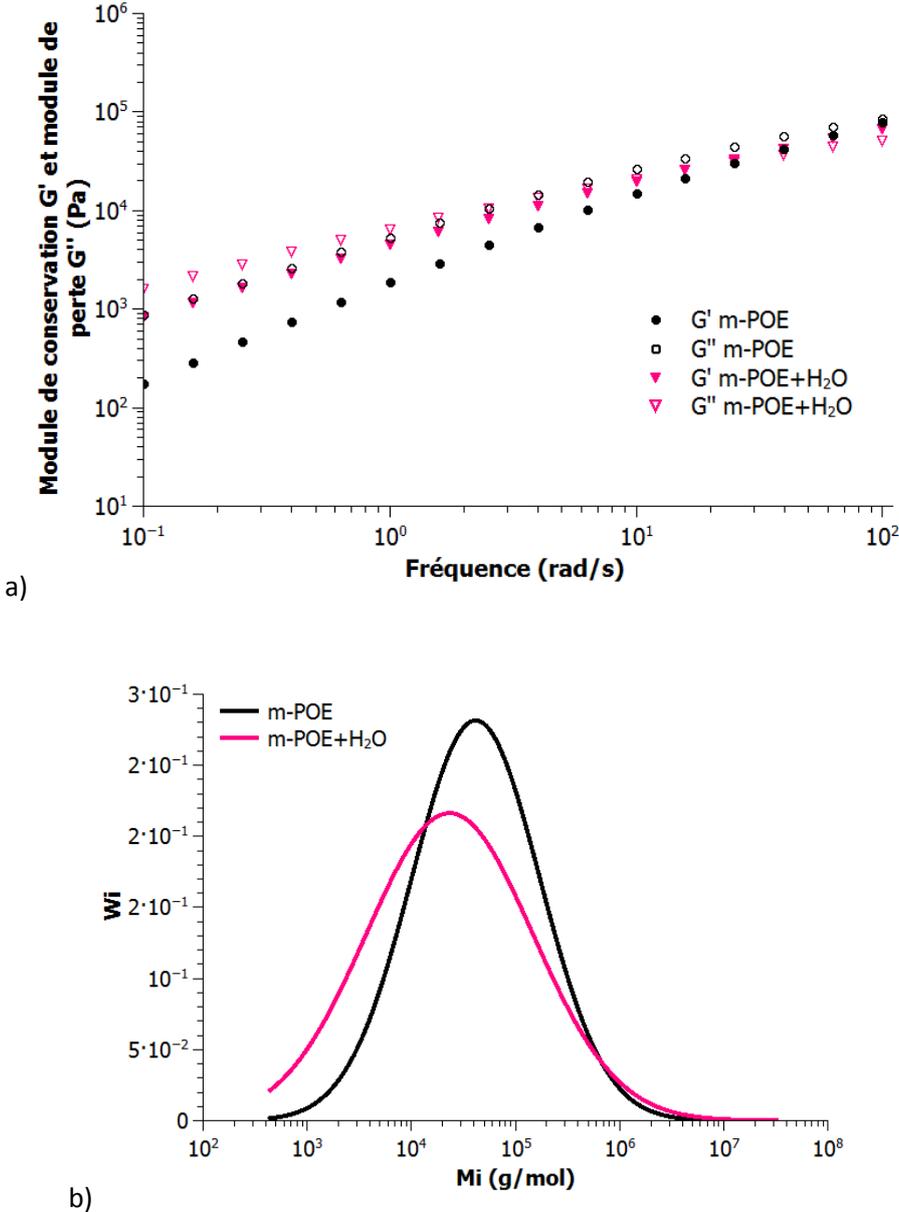


Figure 50 : a) Module de conservation et module de perte à 100°C et b) distribution de masse obtenue par rhéologie inverse pour les mélange POE (noir) et POE+H₂O (rose).

L'analyse de la distribution des masses obtenue par rhéologie inverse (Figure 50b) ne montre pas de diminution de la masse molaire moyenne en poids avec l'eau, les masses moyennes en poids sont similaires dans l'incertitude de la méthode (113 000 g/mol et 128 000 g/mol). Mais un élargissement de la distribution de masse est visible. La dégradation thermomécanique du POE en présence d'eau a été rapportée par M. Castro [107]. L'effet de l'addition d'eau permet la stabilisation de la suspension de CW mais les quantités nécessaires sont trop importantes et amènent des effets néfastes pour le POE ou provoquent des problèmes de séchage ultérieur.

III.3.2. Effet de la lyophilisation

Pour limiter cette dégradation et obtenir une dispersion homogène, la lyophilisation des whiskers a été envisagée. Les CW sont donc lyophilisés à la suite de leur production, et sont introduits dans le mélangeur interne en même temps que le POE. Pour les mélanges avec les CW lyophilisés, aucun agglomérat n'est visible à l'œil nu. La comparaison des modules de conservation et de perte de mélanges POE avec 5% $m_{CW_{séchés}}$ et POE avec 5% $m_{CW_{lyophilisés}}$ est présentée Figure 51.

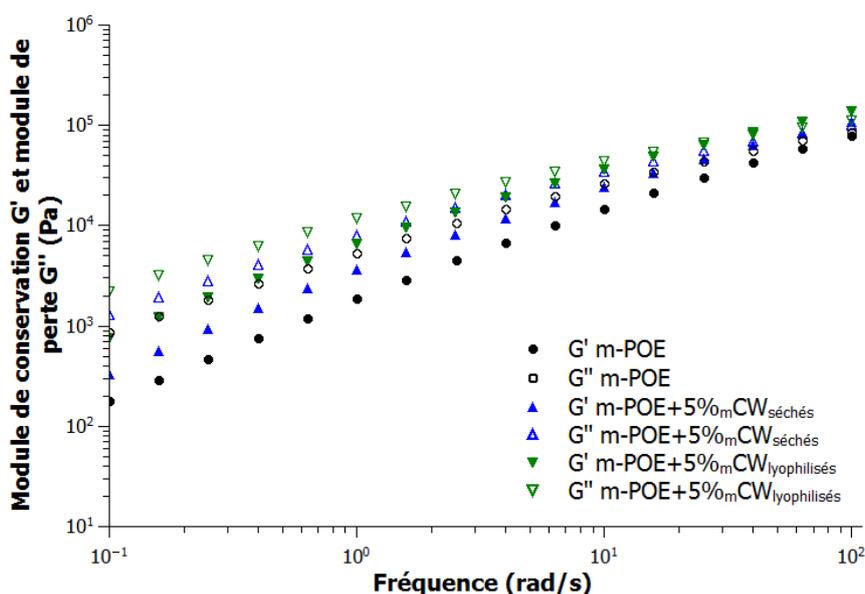


Figure 51 : Module de conservation et module de perte à 100°C pour les mélanges POE+5% $m_{CW_{séchés}}$ (triangle bleu) et POE+5% $m_{CW_{lyophilisés}}$ (triangle vert).

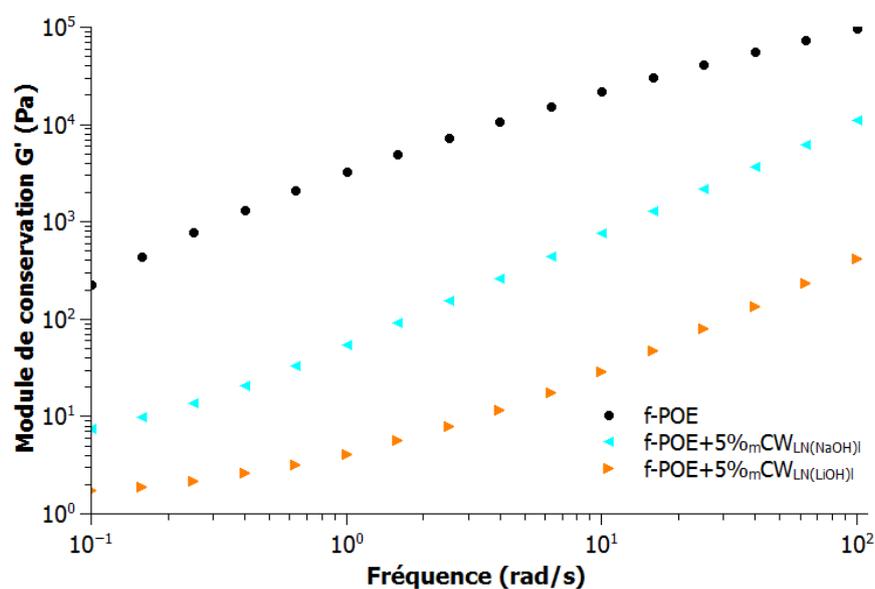
Les modules à haute fréquence augmentent avec les CW lyophilisés par rapport aux CW séchés (de 110 kPa à 140 kPa), mais la différence est plus importante à basse fréquence avec une modification de la forme des courbes. L'augmentation des modules aux basses fréquences pour le mélange avec

les whiskers lyophilisés est donc une indication d'une meilleure dispersion. En effet, comme il est réalisé à partir d'une suspension aqueuse congelée, le séchage par lyophilisation limite la formation de liaisons hydrogènes fortes entre les whiskers et facilite leur dispersion. Aucun plateau n'est néanmoins observé, la dispersion de whiskers lyophilisés n'est pas suffisante pour obtenir la percolation que ce soit dans les films par évaporation de solvant ou dans les mélanges au mélangeur interne, mais les concentrations en charge doivent être optimisées.

III.3.3. Effet de la neutralisation

Les résultats précédents montrent que le séchage avant redispersion n'est pas le seul paramètre qui entre en jeu dans la préparation d'une suspension stable et sa dispersion. La neutralisation des sulfates acides présents en surface des CW a été envisagée. Les charges négatives portées par les groupements acides permettent de stabiliser la suspension par effets électrostatiques, mais induisent un effet négatif quand les CW sont séchés. En effet lors du séchage, les whiskers de cellulose s'agglomèrent et créent des liaisons hydrogènes très difficiles à rompre lors d'une redispersion. Il s'agit de substituer le cation H^+ (des sulfates acides) par des contre-ions plus encombrants comme indiqué sur la Figure 44 dans la partie III.2. Cette étape devrait permettre une suppression des liaisons hydrogènes entre CW et donc une redispersion plus facile [118]. Les whiskers dispersés dans le POE ont subi la neutralisation par NaOH ou LiOH et sont lyophilisés.

Pour les films par évaporation de solvant, la redispersion se fait par ultra-turrax et évaporation de l'eau durant 24h. Les balayages en fréquences sont présentés Figure 52.



a)

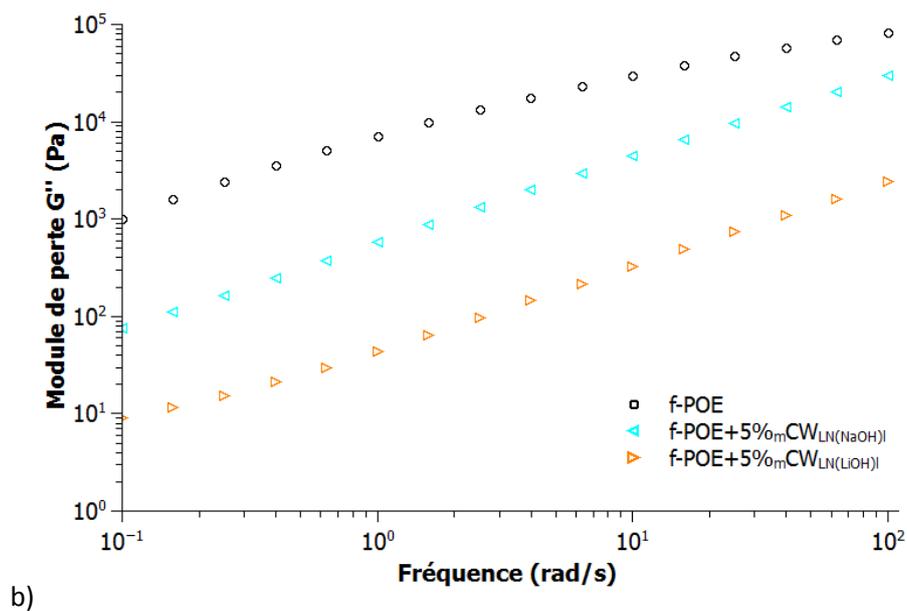


Figure 52 : Balayage en fréquences à 100°C des films POE (rond noir), POE+5% $mCW_{LN(NaOH)}$ (triangle turquoise) et POE+5% $mCW_{LN(LiOH)}$ (triangle orange).

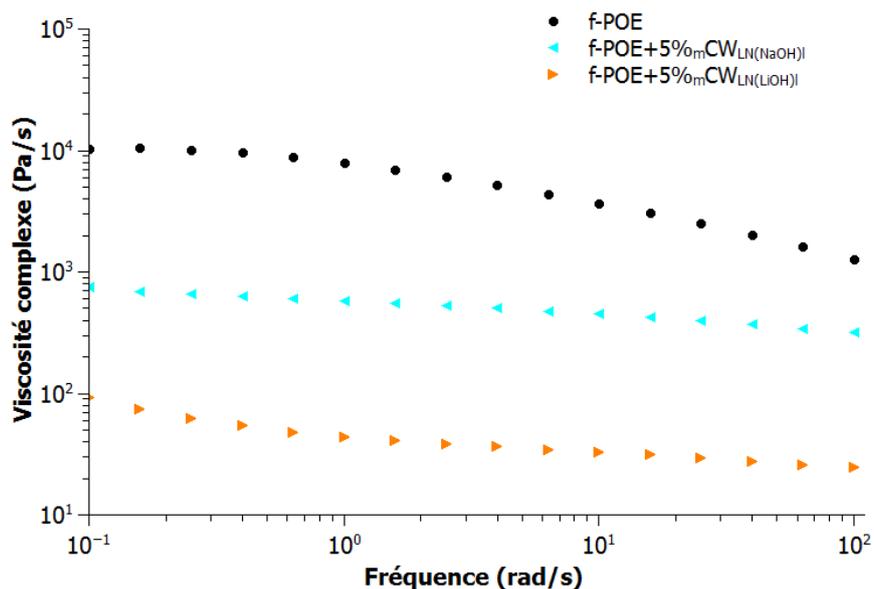


Figure 53 : Viscosité complexe des films POE (rond noir), POE+5% $mCW_{LN(NaOH)}$ (triangle turquoise) et POE+5% $mCW_{LN(LiOH)}$ (triangle orange).

Une forte diminution des modules d'un facteur de 10 à 100 est observée pour les CW neutralisés. Celle-ci peut s'expliquer par une dégradation ou une plastification du polymère. L'observation de la

viscosité complexe (Figure 53) montre des viscosités proches d'un liquide newtonien pour les films avec les whiskers neutralisés [123]. La

Figure 54 représente les distributions de masses molaires de ces films, obtenues par rhéologie inverse.

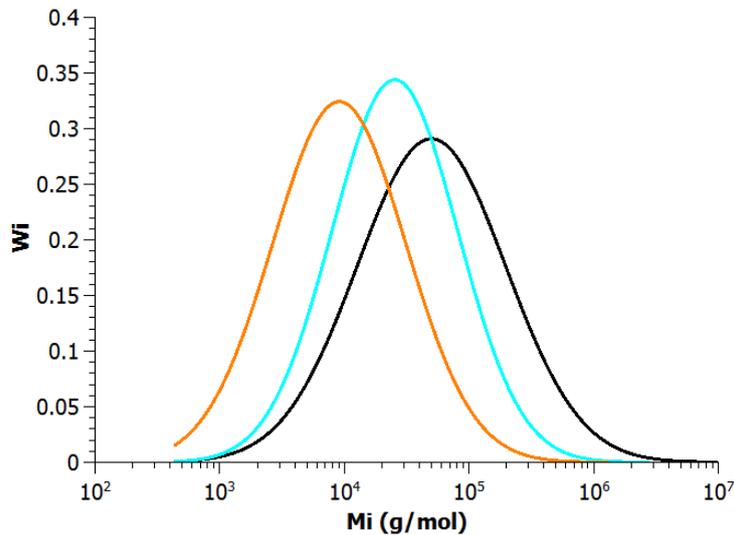


Figure 54 : Distribution des masses molaires des films POE (noir), POE+5%mcw_{LN(NaOH)I} (turquoise) et POE+5%mcw_{LN(LiOH)I} (orange).

Une forte diminution des masses molaires est observée en présence de whiskers neutralisés, notamment avec le lithium. Ces diminutions confirment la dégradation de la matrice. Pour les whiskers neutralisés avec l'hydroxyde de lithium, cette dégradation peut s'expliquer par l'effet dégradant du lithium sur la matrice [108]. En présence d'oxygène ou d'oxygène donneur, des groupes hydroperoxyde -OOH se forment aléatoirement sur un carbone de la chaîne de POE par un mécanisme entre radicaux libres. Cette réaction va provoquer des coupures de chaînes soit entre deux carbones, soit entre un carbone et un oxygène. Des chaînes de polymères plus courtes sont ainsi obtenues [124].

Pour les mélanges au mélangeur interne, les whiskers neutralisés sont lyophilisés et mélangés au POE en fondu. Les courbes du module de conservation et du module de perte en fonction de la fréquence pour les différents mélanges sont données Figure 55.

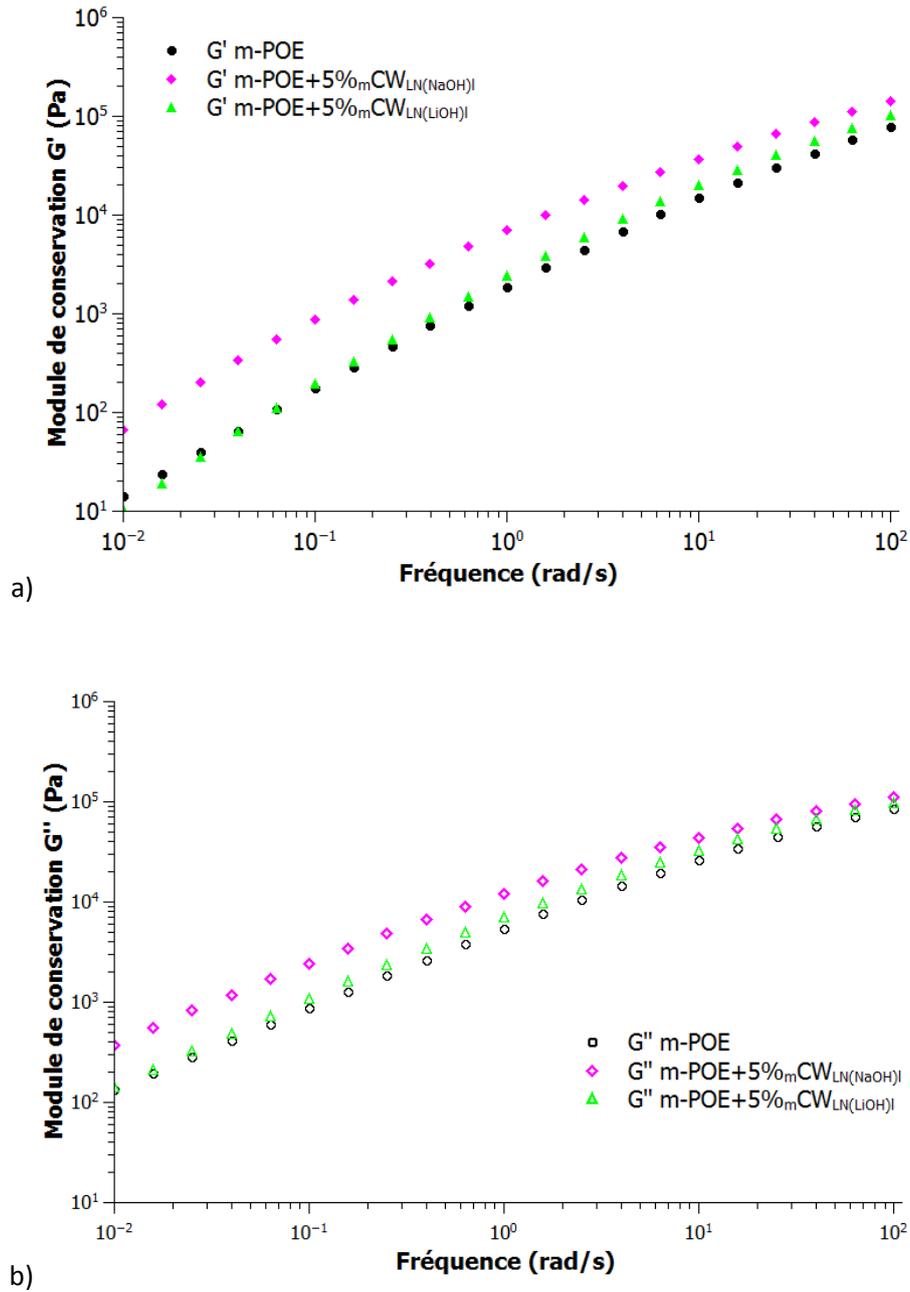


Figure 55 : a) Module de conservation et b) module de perte à 100°C pour les mélanges POE (rond), POE+5%_mCW_{LN(NaOH)} (losange) et POE+5%_mCW_{LN(LiOH)} (triangle).

Le mélange contenant les whiskers neutralisés par NaOH montre des modules supérieurs au POE, de 79 à 140 kPa aux hautes fréquences. Le module du mélange avec les whiskers neutralisés LiOH montre une légère augmentation de 5% aux hautes fréquences par rapport au POE seul, puis une diminution aux basses fréquences. Ce comportement indique une modification de la distribution des temps de relaxation et une dégradation de la matrice. Lorsqu'il y a une dégradation de la matrice, les

chaînes plus courtes relaxent plus rapidement, ce comportement se traduit par une diminution des modules de conservation G' et de perte G'' aux basses fréquences [123].

Pour confirmer cette hypothèse, des mélanges POE avec NaOH et POE avec LiOH sont réalisés avec une concentration en base de $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ et analysés dans les mêmes conditions. Les balayages en fréquences (Figure 56) montrent des modules inférieurs aux modules du POE seul. Le diagramme Cole-Cole (Figure 57) permet d'observer deux relaxations pour le mélange POE avec NaOH [125].

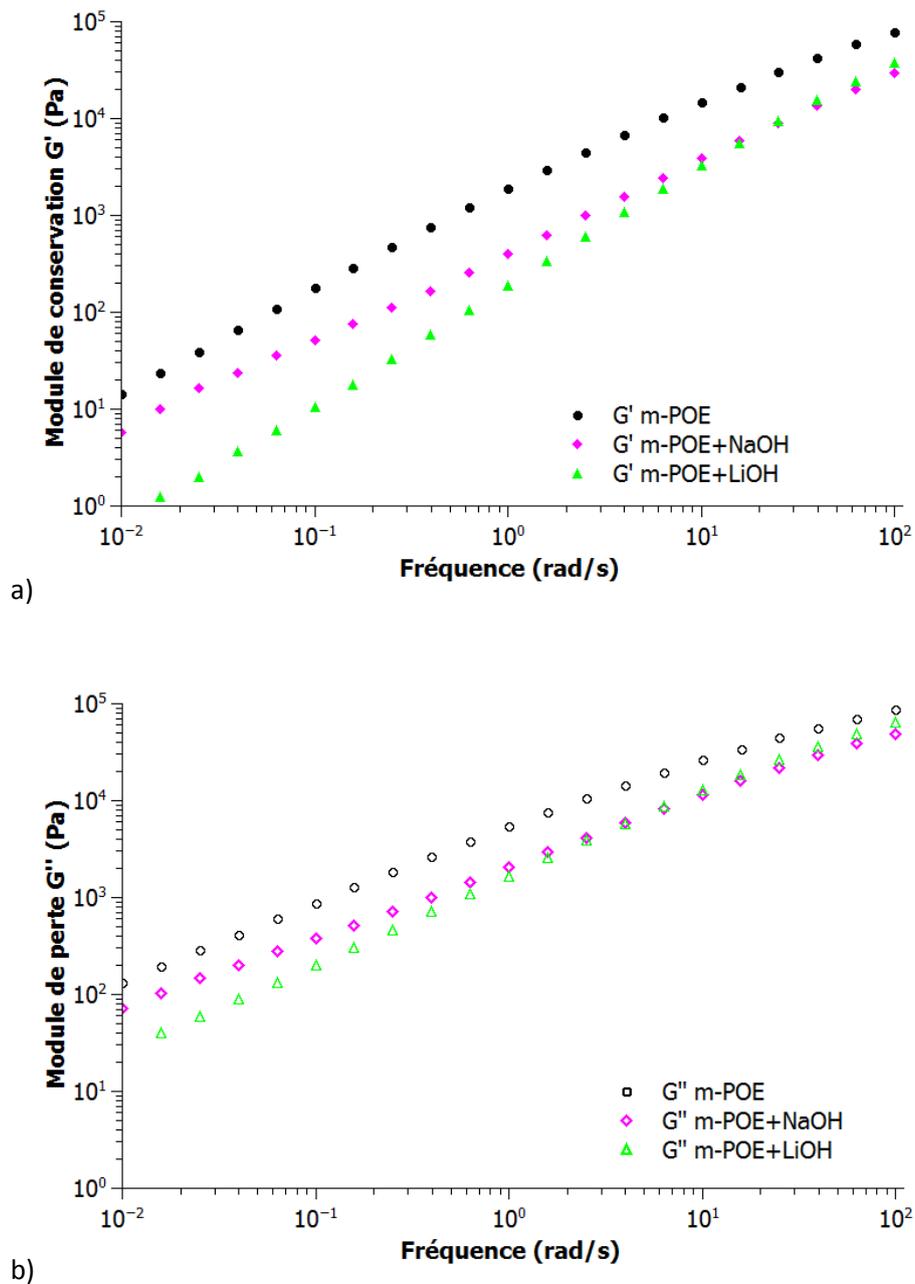


Figure 56 : a) Module de conservation et b) module de perte à 100°C pour les mélanges POE (rond), POE+NaOH (losange) et POE+LiOH (triangle).

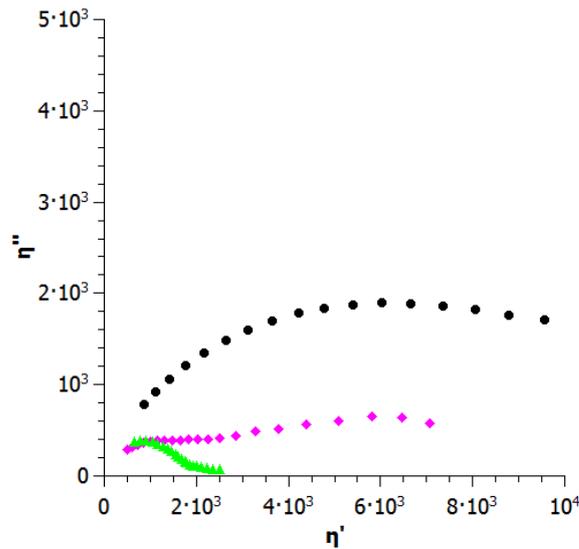


Figure 57 : Diagramme Cole-Cole pour les mélanges POE (rond), POE+NaOH (losange) et POE+LiOH (triangle).

Les deux relaxations représentent deux populations de chaînes de POE présentes dans le mélange. Ces observations indiquent une dégradation de la matrice plus importante pour la neutralisation LiOH. Les masses molaires calculées par rhéologie inverse confirment cette hypothèse. La masse molaire moyenne en poids est de 78 300 g/mol pour le mélange POE avec LiOH et de 87 400 g/mol pour le mélange POE avec NaOH, alors que la masse molaire moyenne en poids du POE mélangé dans les mêmes conditions au mélangeur interne est de 113 000 g/mol. La dégradation importante due à l'action thermo-mécanique est amplifiée par l'ajout de sel de lithium [108]. L'ajout de sodium provoque aussi une dégradation de la matrice, mais la neutralisation semble avoir un effet favorable sur la dispersion des whiskers dans la matrice et est donc réalisée systématiquement par la suite.

III.3.3. Effet des ultra-sons

La dernière étape dans les traitements des whiskers est l'utilisation des ultra-sons (US) avant lyophilisation et lors de la redispersion. Les ultra-sons permettent de détruire momentanément les agglomérats et d'affaiblir les liaisons hydrogènes par dissociation des whiskers [10]. Ce traitement permet d'obtenir une suspension très stable (voir Chapitre III.2). Les whiskers ont donc subi un traitement aux ultra-sons (500 kJ/kg) à l'aide d'une canne à ultra-sons plongée dans la suspension aqueuse de whiskers.

Pour les films en voie solvant, les whiskers sont redispersés dans l'eau à l'aide de l'ultra-turrax et des ultra-sons (500 kJ/kg). La Figure 58 donne les résultats de spectrométrie dynamique.

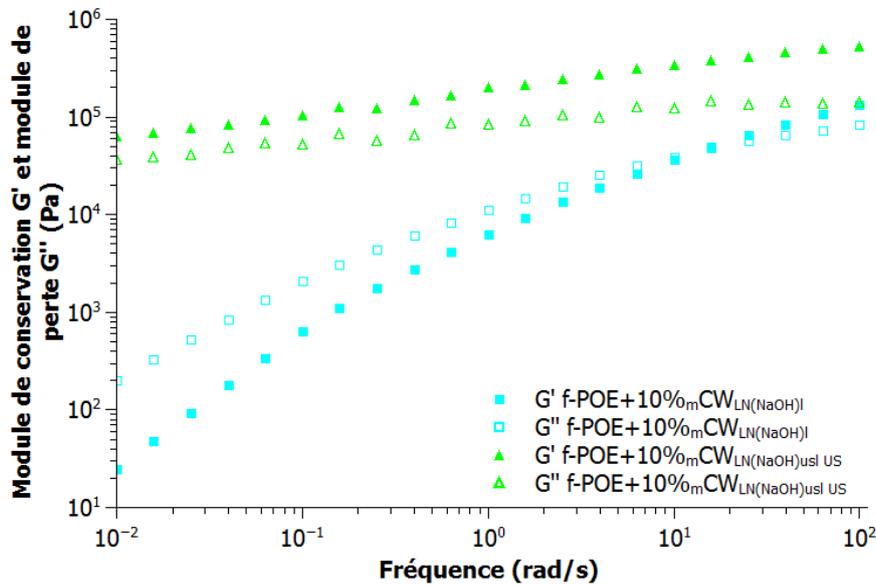


Figure 58 : Balayage en fréquences à 100°C des films POE+5% $mCW_{LN(NaOH)I}$ (carré) et POE+5% $mCW_{LN(NaOH)USI US}$ (triangle).

La différence entre des films avec whiskers sans US et avec US est remarquable. Le traitement des charges par les US permet d'obtenir un plateau indiquant la formation d'un réseau percolant et la très bonne dispersion des whiskers. La stabilité de la suspension est donc primordiale pour obtenir une dispersion homogène en film par évaporation de solvant. L'ensemble des étapes, neutralisation, ultra-sons et lyophilisation, sont donc nécessaires pour une bonne dispersion en voie solvant.

Pour les mélanges au mélangeur interne, les whiskers neutralisés, traités aux US et lyophilisés sont ajoutés au POE en fondu. La comparaison du mélange à 10% m de whiskers traités aux ultra-sons avec le mélange à 10% m de whiskers n'ayant pas subi d'ultra-sons, montre une augmentation des modules de 108 à 150 kPa à haute fréquences, et de la viscosité complexe (Figure 59), ainsi qu'une modification forte des distributions des temps de relaxation, signe d'une interaction entre les whiskers.

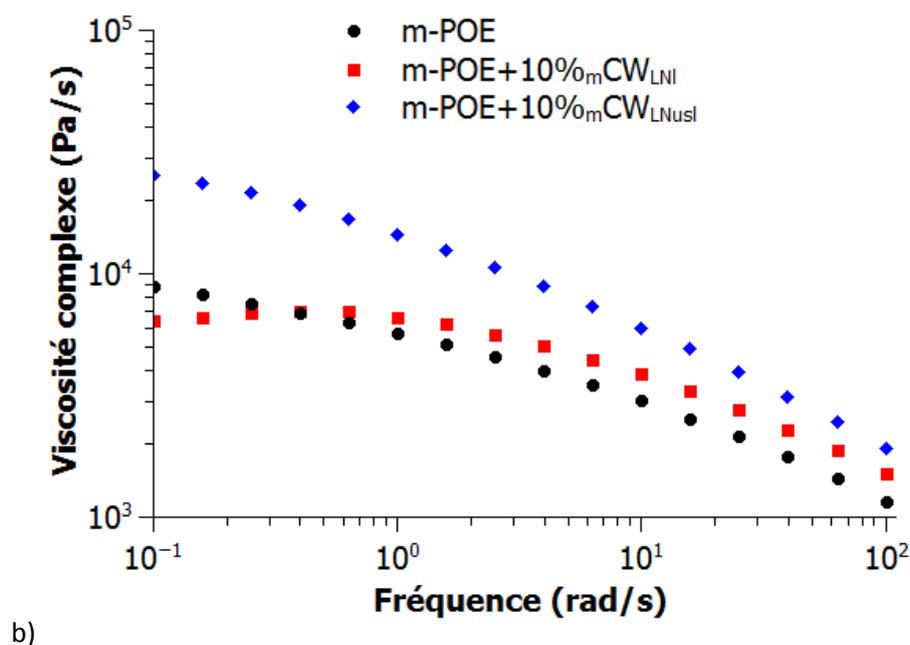
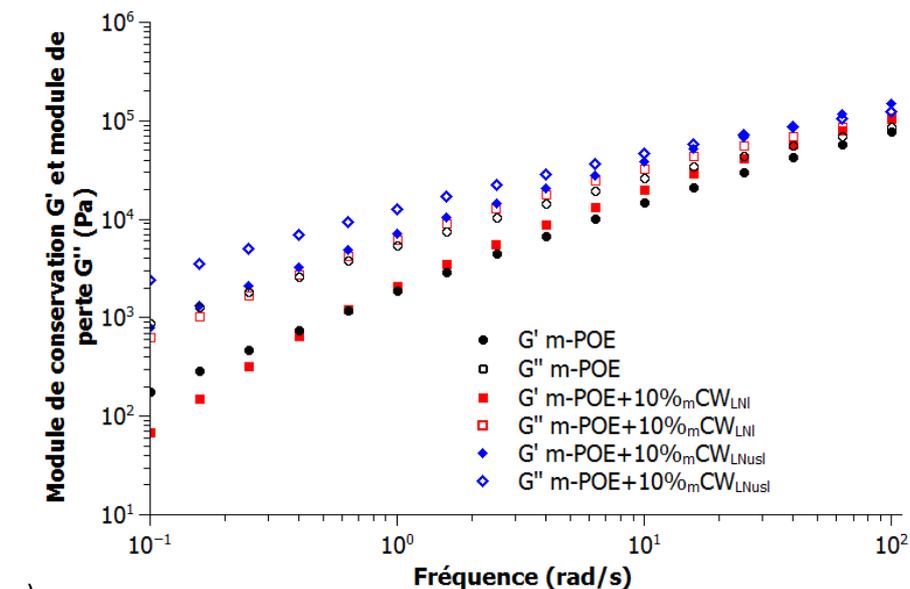


Figure 59 : a) Balayages en fréquences à 100°C et b) viscosité complexe pour le mélange POE (rond), POE+10% mCW_{LNusl} (losange) et le mélange POE+10% mCW_{LNI} (carré).

Conclusion du chapitre

Dans cette partie, l'optimisation de la préparation des whiskers de cellulose avant dispersion dans le POE a été étudiée. Les étapes de traitement aux ultra-sons suivies d'une neutralisation à l'hydroxyde de sodium et d'un séchage par lyophilisation sont nécessaires à l'obtention d'une suspension stable

permettant la formation d'un réseau percolant par évaporation de solvant. Par contre, en mélangeur interne, ces étapes ne sont pas suffisantes pour obtenir la percolation, d'autres traitements seront donc étudiés dans le chapitre V. Dans la suite, les whiskers utilisés seront obtenus selon la méthode optimisée, traités aux US, neutralisés par NaOH et lyophilisés.

Chapitre IV : Etude de la dispersion des whiskers de cellulose dans le POE H

Ce chapitre traite de l'influence de la concentration sur la dispersion des whiskers de cellulose dans la matrice polymère ainsi que de l'influence du protocole utilisé pour réaliser les films et les mélanges. Des concentrations de 0 à 10%_m en CW ont été testées dans les films et les mélanges : 0%_m, 2,5%_m, 6,5%_m et 10%_m, correspondant au POE seul, au POE avec une concentration en whiskers bien inférieure au seuil théorique de percolation, au POE avec une concentration de CW à la percolation et avec une concentration bien supérieure au seuil théorique de percolation. Des analyses rhéologiques, mécaniques, thermiques et microscopiques sont réalisées afin de déterminer l'effet de la concentration en whiskers de cellulose sur leur dispersion dans le POE H par voie solvant et voie fondue. Pour finir, l'effet du protocole utilisé sur la dispersion en voie fondue sera étudié.

IV.1. Films par voie solvant

IV.1.1. Analyse rhéologique des films

Pour les films par évaporation de solvant, les whiskers lyophilisés sont redispersés à l'aide de l'ultra-turrax et des ultra-sons dans l'eau. Ils sont ajoutés au POE en solution, agité durant 24h. L'évaporation est réalisée après coulée sur une plaque de polyéthylène. Les films ainsi obtenus sont caractérisés en spectrométrie mécanique dynamique. Les résultats sont donnés sur la Figure 60.

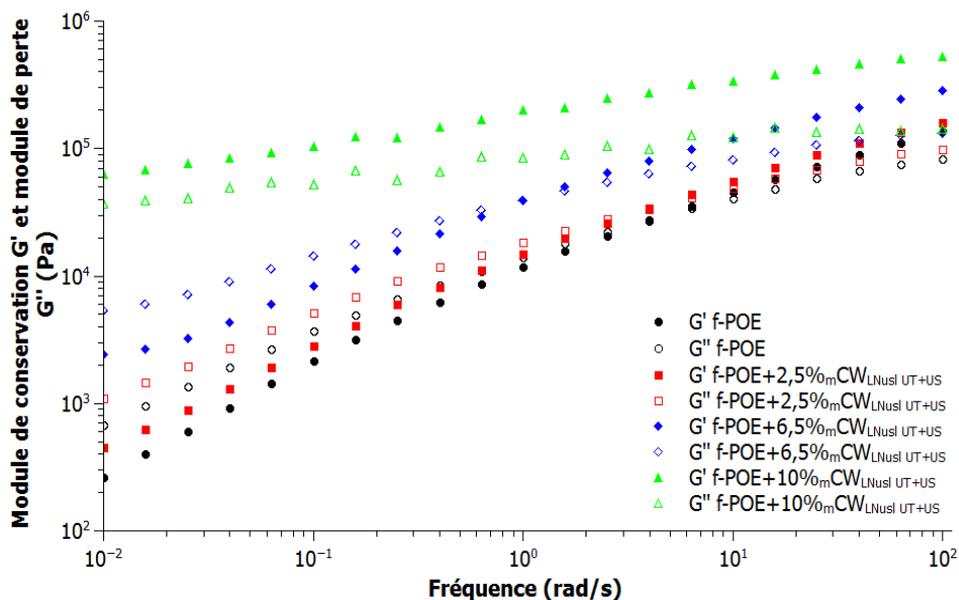


Figure 60 : Evolution des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence à 100°C pour les films avec différentes concentrations en $CW_{LNusl UT+US}$.

Une augmentation des modules est observée avec l'augmentation de la concentration. Un plateau est visible aux basses fréquences à partir de 6,5% m. Ce plateau, marqué à 10% m, indique la présence du réseau percolant de CW. La concentration 6,5% m correspond donc au seuil de percolation, ce qui équivaut à 4,1% v. La valeur expérimentale correspond approximativement à la loi de Dufresne mentionnée au début du chapitre III.

IV.1.2. Justification théorique de la loi proposée par Dufresne

La concentration critique ou seuil de percolation dépend de la forme des charges. En assimilant les fibres à des ellipsoïdes de grand axe l et de petit axe d , la fraction volumique ϕ occupée par n particules est donnée par l'équation 24

$$\Phi = \frac{n4\pi(l/2)(d/2)^2}{3V} \quad \text{Équation 24}$$

avec V le volume de référence

La fraction efficace, Φ_{eff} , occupée par des particules orientées aléatoirement est donnée par l'équation 25.

$$\Phi_{eff} = \frac{n4\pi(l/2)^3}{3V} \quad \text{Équation 25}$$

Ces deux fractions sont donc liées par l'équation 26.

$$\frac{\Phi_{eff}}{\Phi} = \frac{(l/2)^3}{(l/2)(d/2)^2} = (l/d)^2 = p^2 \quad \text{Équation 26}$$

avec p le facteur de forme.

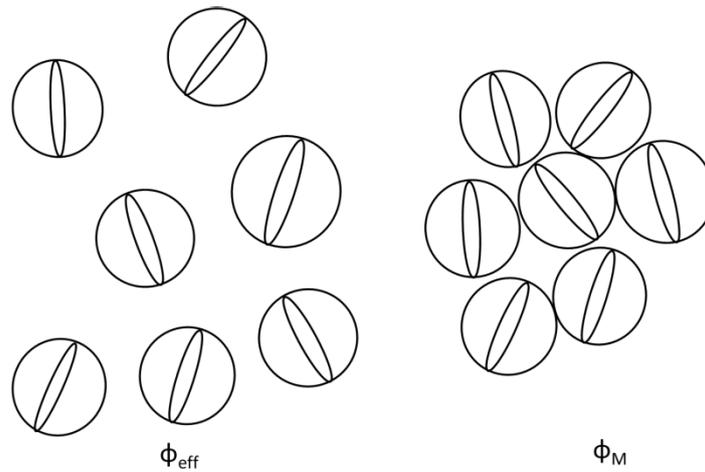


Figure 61 : Volume efficace et volume de compactage maximum pour les whiskers de cellulose.

La percolation apparaît quand Φ_{eff} atteint la fraction volumique de compactage maximum Φ_M (Figure 61) soit quand $\Phi_{eff} = \Phi_M = \Phi_p p^2$

Et la fraction volumique de percolation est alors

$$\Phi_p = \frac{\Phi_M}{p^2} \quad \text{Équation 27}$$

Ce seuil de percolation est différent de celui donné par Dufresne [8]. Ici il prend en compte le volume tridimensionnel, alors que dans la loi de Dufresne la percolation est plus souvent observée dans des films prenant en compte une percolation bidimensionnelle de disques d'épaisseur e, avec

$$\Phi = \frac{n\pi(l/2)(d/2)e}{V} \quad \text{Équation 28}$$

$$\text{Et } \Phi_{eff} = \frac{n\pi(l/2)^2 e}{V} \quad \text{Équation 29}$$

Ces deux fractions sont reliées par

$$\frac{\Phi_{eff}}{\Phi} = \frac{(l/2)^2}{(l/2)(d/2)} = (l/d) = p \quad \text{Équation 30}$$

Ce qui amène à avoir une fraction volumique de percolation

$$\Phi_p = \frac{\Phi_M}{p} \quad \text{Équation 31}$$

La percolation du réseau 3D est donc différente du réseau 2D présente dans les films et est cohérente avec les valeurs de seuil de percolation des réseaux, visible dans le Tableau 6 [126].

Tableau 6 : Seuil de percolation en fonction des réseaux et des dimensions [126].

Dimension (D)	Réseau	Coordinnence	Pc
2	Nid d'abeille (hexagonal)	3	0,697
	Carré	4	0,593
	Triangulaire	6	0,500
3	Cubique simple	6	0,307
	Cubique centré	8	0,243
	Cubique face centrées	12	0,195
	Hexagonal compact	12	0,204

Par ailleurs Onsager et al [127] ont aussi montré que dans un écoulement de cisaillement, la vorticité confie la rotation des fibres dans un plan et dans ce cas l'approche de percolation de disques est justifiée, même en volume. Du point de vue quantitatif, le volume de compactage maximum est généralement calculé pour des arrangements particuliers. Pour l'arrangement cubique centré, elle est de 0,68 donnant ainsi une relation $\Phi_p = \frac{0,68}{p}$ très proche de celle de Dufresne. Pour les arrangements cubique face centrée ou hexagonal compact, les valeurs sont de 0,74, alors que pour un arrangement aléatoire elle est de 0,62. La dispersion des tailles qui contribue à remplir les interstitiels conduit à la valeur de 0,84 [128]. Dans le cas expérimental des CW, les valeurs de seuil de percolation observés dans ce travail et le facteur de forme moyen \bar{p} des whiskers conduisent à $\Phi_p = \frac{0,84}{\bar{p}}$ indiquant bien la polydispersité des tailles des whiskers.

IV.1.3. Effets hydrodynamiques liés à la présence des whiskers dans les films

Si le décalage aux basses fréquences est lié aux interactions entre whiskers qui forment le réseau percolant, le décalage aux hautes fréquences est représentatif des interactions hydrodynamiques. Le modèle de Krieger Dougherty (équation 32) a été utilisé pour décrire ces phénomènes hydrodynamiques. Ce modèle est préférable au modèle d'Einstein car il permet de tenir compte de la valeur élevée du facteur de forme et des concentrations plus importantes ainsi que des fluides viscoélastiques [129].

$$G'(\phi) = G'(0) \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Équation 32}$$

avec $G'(\phi)$ le module à 100 rad/s à 100°C pour le polymère chargé,

ϕ la fraction volumique de charge,

$G'(0)$ le module à 100 rad/s à 100°C de la matrice POE,

$[\eta]$ la viscosité intrinsèque,

ϕ_M la fraction volumique de compactage maximum.

La viscosité intrinsèque va donner des informations sur la forme des charges, leurs orientations et leurs interactions.

La Figure 62 représente le rapport $G'(\phi)/G'(0)$ en fonction de la fraction volumique de charges. Les

valeurs expérimentales ont été ajustées par l'équation 32. Le point à 10%_m en CW est au-delà du seuil de percolation et ne peut être pris en compte par le modèle.

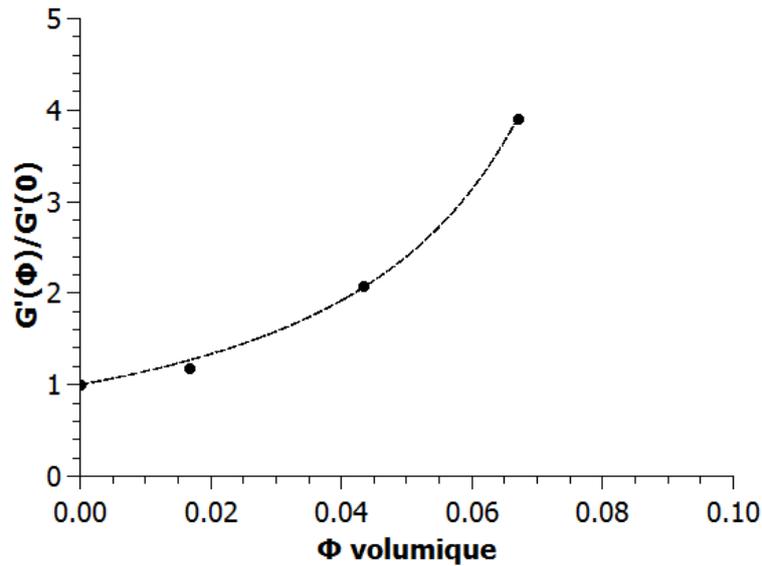


Figure 62 : $G'(\Phi)/G'(0)$ en fonction de la fraction volumique de whiskers pour les films POE+CW_{LN(NaOH)usi UT+US} (rond) et modèle de Krieger-Dougherty (- - -).

La fraction volumique de compactage maximum calculée est $\phi_m = 11\%v$ soit $18\%m$. La viscosité intrinsèque des whiskers est $[\eta]=13$. La viscosité intrinsèque pour des particules sphériques est de 2,5. Avec une valeur de 13, les charges présentes dans les films ont une forme de bâtonnets plutôt que de sphères. La fraction volumique de compactage est aussi une indication du volume où apparaît la gêne stérique forte entre charges.

IV.1.4. Renforts mécaniques des films

Le renfort mécanique des films a été étudié par des expériences de traction. Les courbes expérimentales sont présentées Figure 63.

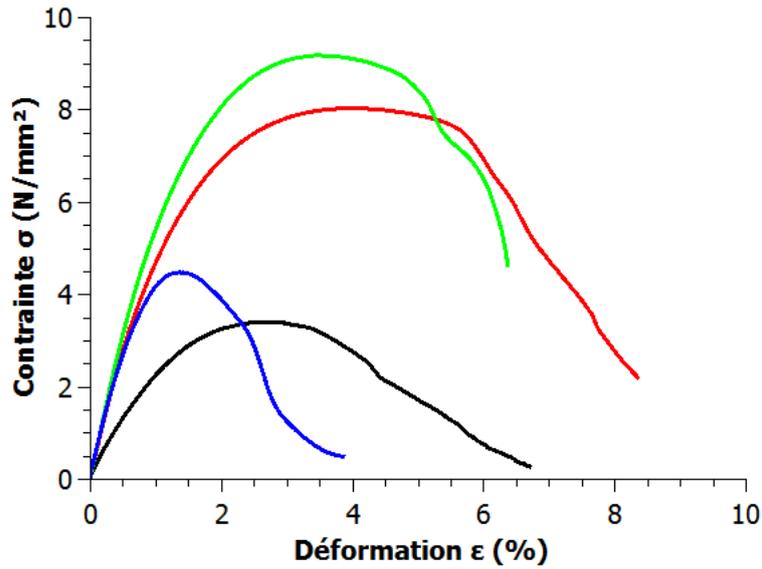
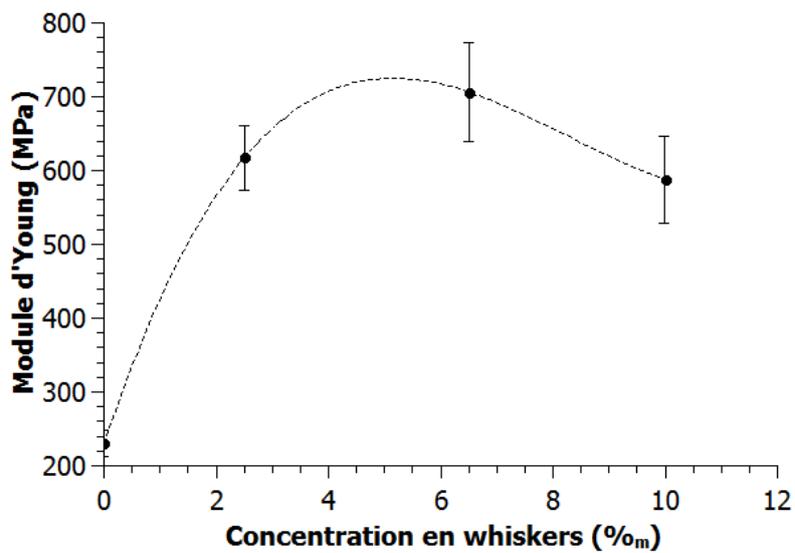


Figure 63 : Courbes de traction des films POE (noir) et POE contenant 2,5% (rouge), 6,5% (vert) et 10% (bleu) de whiskers de cellulose.

Les courbes montrent l'évolution du renfort mécanique du POE en présence de whiskers de cellulose par l'augmentation de la contrainte à la rupture par rapport au POE, avec une augmentation du module d'Young. La forme des courbes montre également que pour les films contenant 2,5% et 6,5% de whiskers, la réponse à la traction est sensiblement identique à celle du POE seul, alors que pour le film avec 10%, la réponse est modifiée indiquant l'effet du réseau de whiskers. Les valeurs du module d'Young et de la déformation à la rupture sont regroupées dans les graphiques Figure 64.



a)

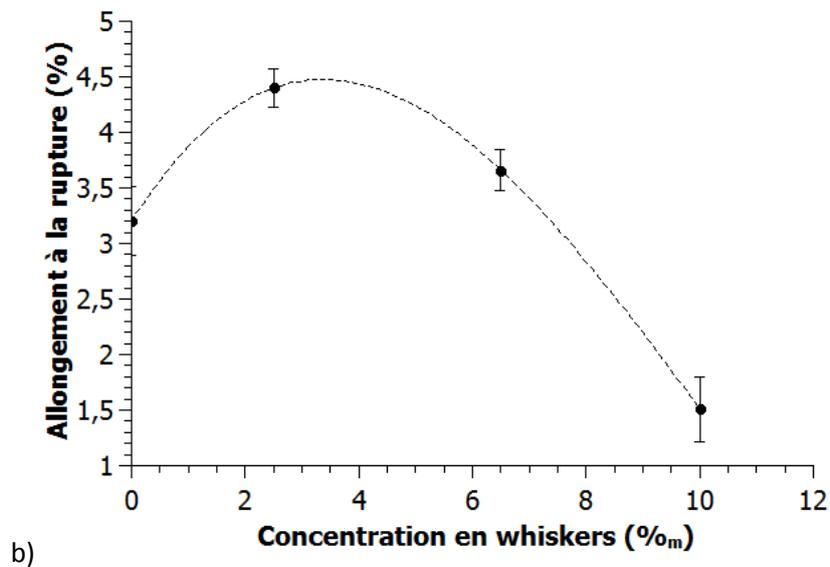
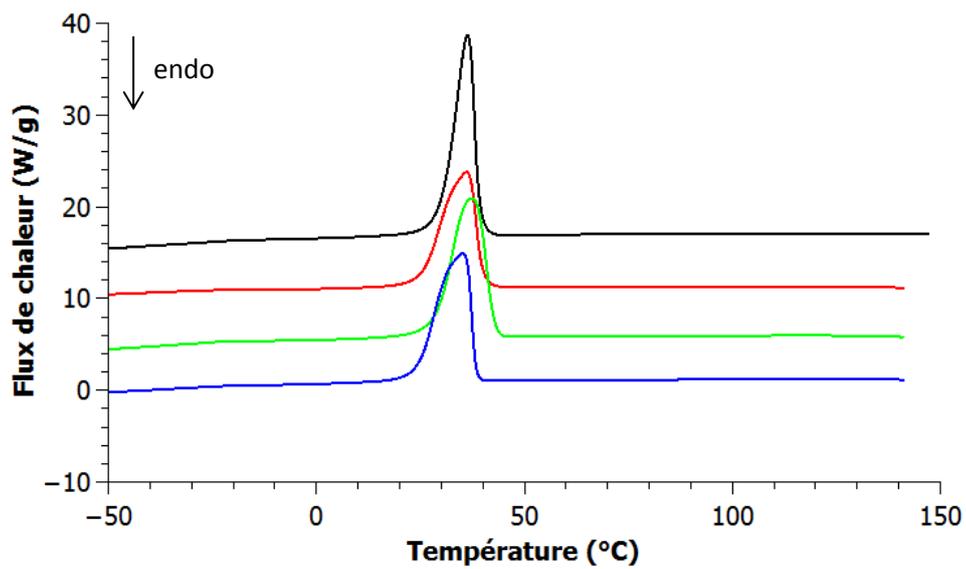
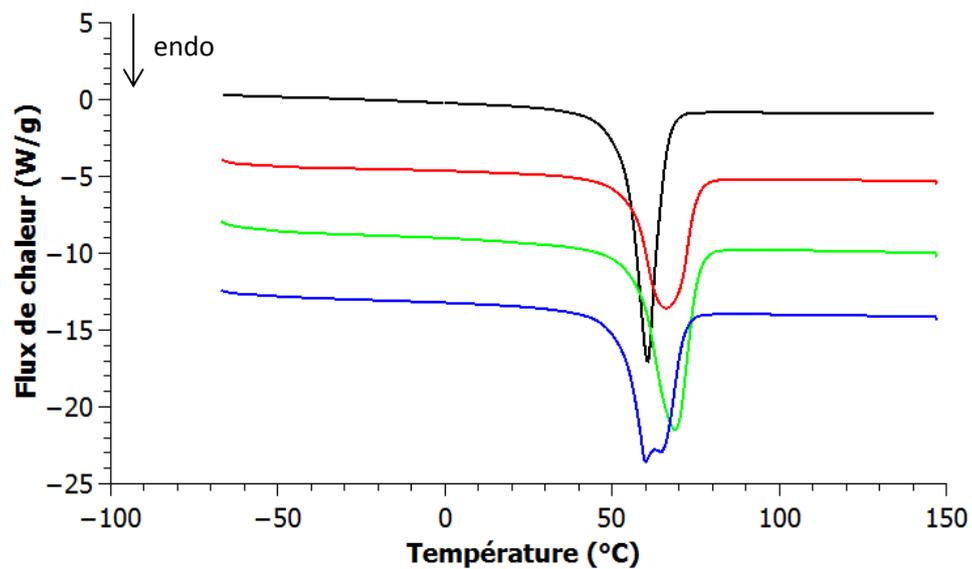


Figure 64 : a) Module d'Young en fonction de la concentration en whiskers et b) allongement à la rupture en fonction de la concentration, pour les films POE+CW_{LN(NaOH)usl UT+US}.

Le module d'Young augmente de 400 MPa dès l'introduction de 2,5%_m de CW, mais il n'augmente que très peu au-delà du seuil de percolation. Une diminution est même observée. L'allongement à la rupture (Figure 64b) augmente pour 2,5%_m de CW mais montre ensuite une forte diminution avec l'augmentation de la concentration. La présence d'agglomérats doit être suspectée, bien qu'au-delà du seuil de percolation cette diminution est normale, le réseau limitant la capacité de déformation du matériau. La cristallinité est également un élément qui peut influencer sur les propriétés mécaniques. L'analyse de celle-ci a été réalisée par DSC et MOP (microscopie optique en lumière polarisée avec polariseur croisé). Les courbes de DSC sont présentées Figure 65 et les morphologies sphérolitiques du film POE et du film POE contenant 10%_m de whiskers en Figure 66.



a)



b)

Figure 65 : Courbes DSC a) de cristallisation et b) de fusion des films POE (noir) et POE contenant 2,5% (rouge), 6,5% (vert) et 10% (bleu) de whiskers de cellulose.

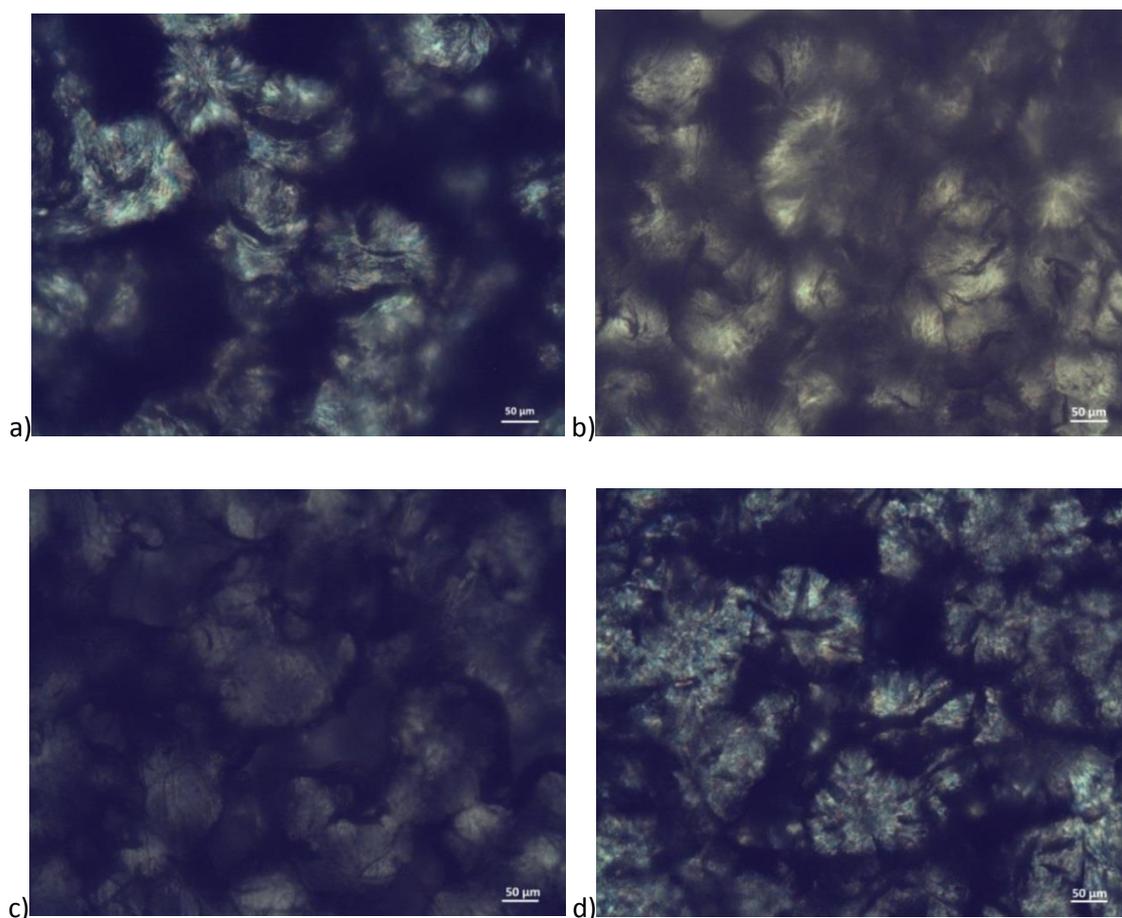


Figure 66 : Photos MOP des films POE contenant a) 0%, b) 2,5%, c) 6,5% et d) 10% de CW.

Les courbes DSC montrent une évolution de la fusion (température et enthalpie) en présence de whiskers. Les photos réalisées au microscope optique polariseur permettent d'observer une différence dans la taille et le nombre des sphérolites, représentatives de la cristallisation. Les données caractéristiques obtenues à partir de ces courbes et photos sont regroupées dans le Tableau 7, et représentées en fonction de la concentration de whiskers sur la Figure 67.

Tableau 7 : Données caractéristiques d'analyses DSC et de mesures MOP sur les différents films POE+CW_{LNUSI}.

	f-POE	f-POE + 2,5% _m CW	f-POE + 6,5% _m CW	f-POE + 10% _m CW
T _f (°C)	61	66	69	60
T _c (°C)	36	37	37	36
X _c (%)	73	72	68	81
Tailles sphérolites (μm)	140 ± 20	100 ± 30	80 ± 20	110 ± 20

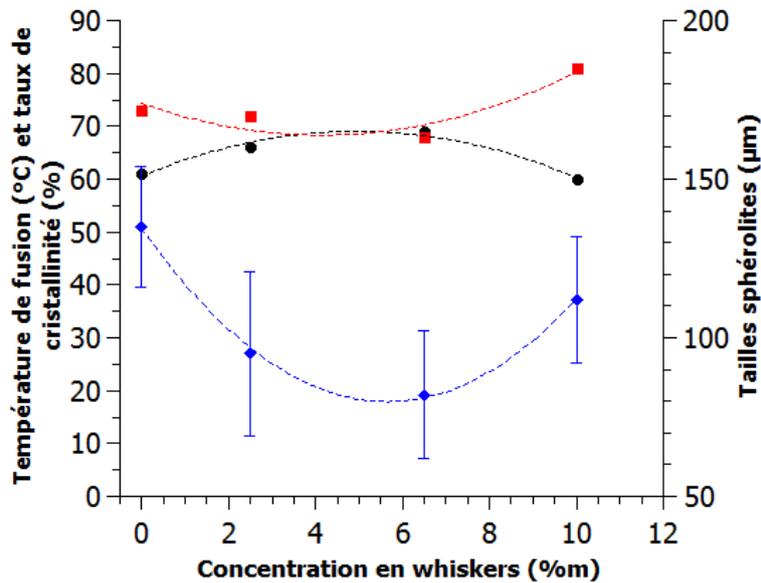


Figure 67 : Température de fusion (rond), taux de cristallinité (carré) et tailles des sphérolites (losange) en fonction de la concentration en whiskers (les pointillés sont une aide pour les yeux).

L'ajout de whiskers à des concentrations inférieures au seuil de percolation diminue la cristallinité, les sphérolites sont plus petits et la température de fusion augmente. Ces données indiquent un effet nucléant des CW avec des sphérolites plus petits et plus nombreux, et une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines. La diminution du taux de cristallinité est en accord avec la littérature et l'effet nucléant y est aussi rapporté [75] [130]. Un effet anti-nucléant est également développé pour des composites à base de POE. En calculant la pente de la courbe « taille des sphérolites en fonction du temps de cristallisation », Azizi Samir et al [72] ont comparé le taux de croissance d'un film POE avec celui d'un film POE contenant 10%_m de whiskers de tunicier. Avec des taux de croissance similaire, un effet anti-nucléant est présenté. Ici, une évolution significative est observée pour les films entre 6,5%_m et 10%_m de whiskers, avec une forte ré-augmentation du taux de cristallinité à 10%_m de charges, ainsi que de la taille des sphérolites. En parallèle, la température de fusion diminue fortement. Ces modifications morphologiques sont à relier à l'apparition du réseau de fibres dont la structure et la géométrie n'a plus d'effet nucléant sur la matrice.

IV.2. Mélanges en fondu

IV.2.1. Analyse rhéologique et effet hydrodynamique

Les mélanges au mélangeur interne pour différentes concentrations de whiskers sont réalisés en ajoutant les $CW_{LN(NaOH)usi}$ au POE en fondu. Les courbes de modules sont données Figure 68.

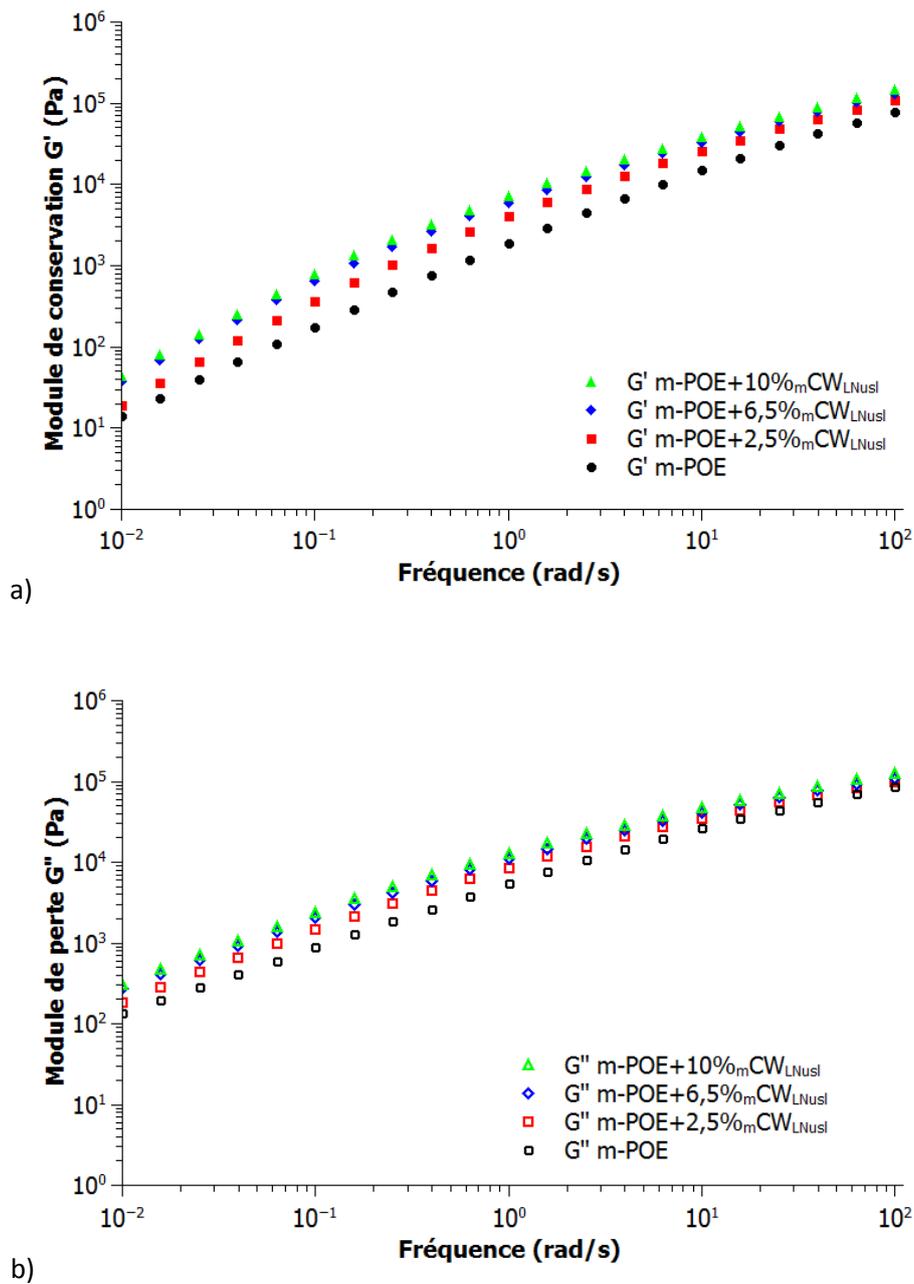


Figure 68 : a) Module de conservation et b) module de perte à 100°C pour les mélanges avec différentes concentrations de $CW_{LN(Usi)}$.

La situation est très différente de celle observée pour les films. Seule une légère augmentation des modules avec la concentration est visible, mais aucun plateau indiquant la présence d'une percolation n'est observé.

Pour observer l'effet hydrodynamique par comparaison avec les données obtenues pour les films, le rapport $G'(\Phi)/G'(0)$ en fonction de la fraction volumique de charges, pris à haute fréquence (100 rad.s), est tracé Figure 69. Les données expérimentales sont ajustées par l'équation 32 (cf IV.1.3 p107).

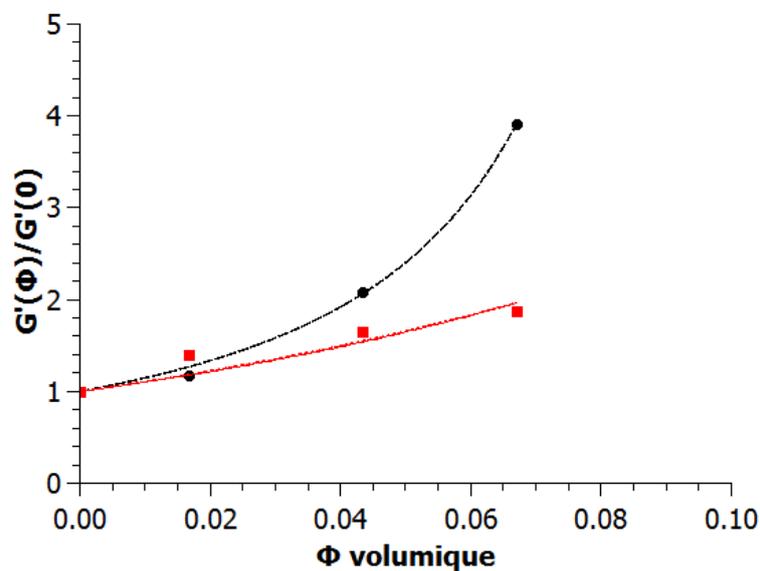


Figure 69 : $G'(\Phi)/G'(0)$ en fonction de la fraction volumique de whiskers pour les films (rond) et les mélanges (carré) avec les modèles de Krieger-Dougherty respectifs (- - - - - et).

Les courbes sont très différentes et il n'est pas observé de divergence de la viscosité pour les mélanges. Sans cette divergence et avec le peu de points présents, l'ajustement de la courbe doit être réalisé en imposant la valeur du seuil de compactage maximum à la valeur théorique de 0,68. La viscosité intrinsèque obtenue avec cet ajustement est de 9,6. Cette dernière indique que les charges sont sous forme de bâtonnets mais que leur facteur de forme est plus petit que dans les films pour lesquels $[\eta]=13$.

IV.2.2. Analyse mécanique et thermique

L'analyse mécanique a également été effectuée sur ces mélanges afin de caractériser l'action de renfort des whiskers. Les courbes expérimentales de traction sont visibles Figure 70.

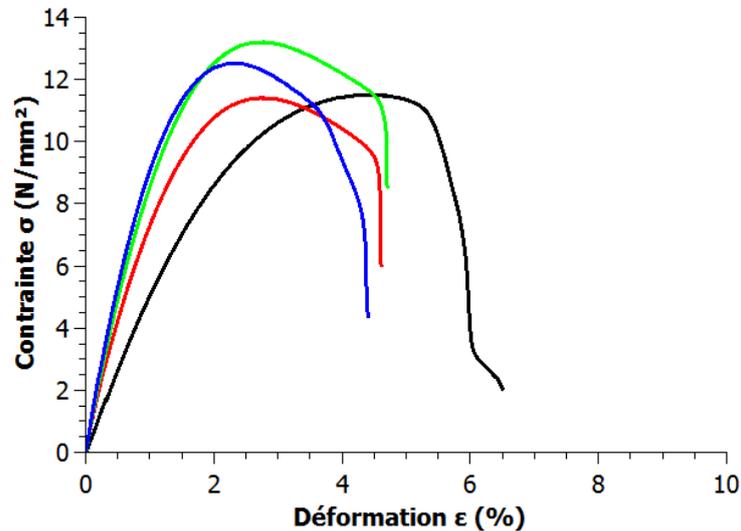
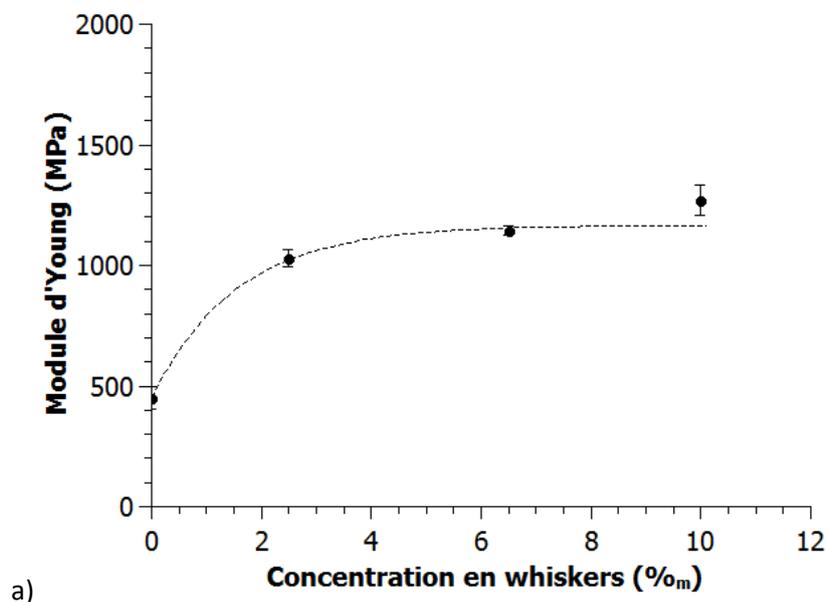


Figure 70 : Courbes de traction des mélanges POE (noir) et POE contenant 2,5% (rouge), 6,5% (vert) et 10% (bleu) de whiskers de cellulose.

Ces courbes montrent une augmentation du module d'Young avec l'ajout de whiskers. Néanmoins, la contrainte et la déformation à la rupture sont très similaires quel que soit la concentration de CW. Les valeurs caractéristiques du module d'Young et de la déformation à la rupture sont représentées en fonction de la concentration en whiskers dans les graphiques de la Figure 71.



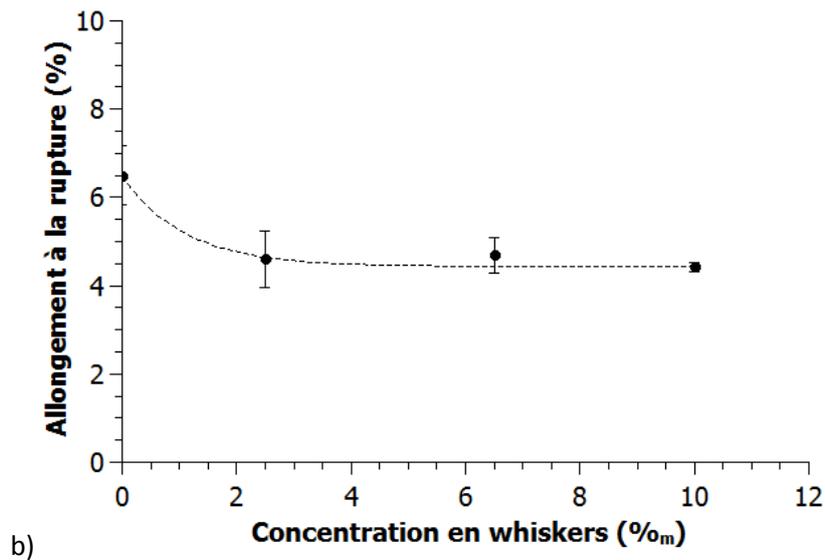
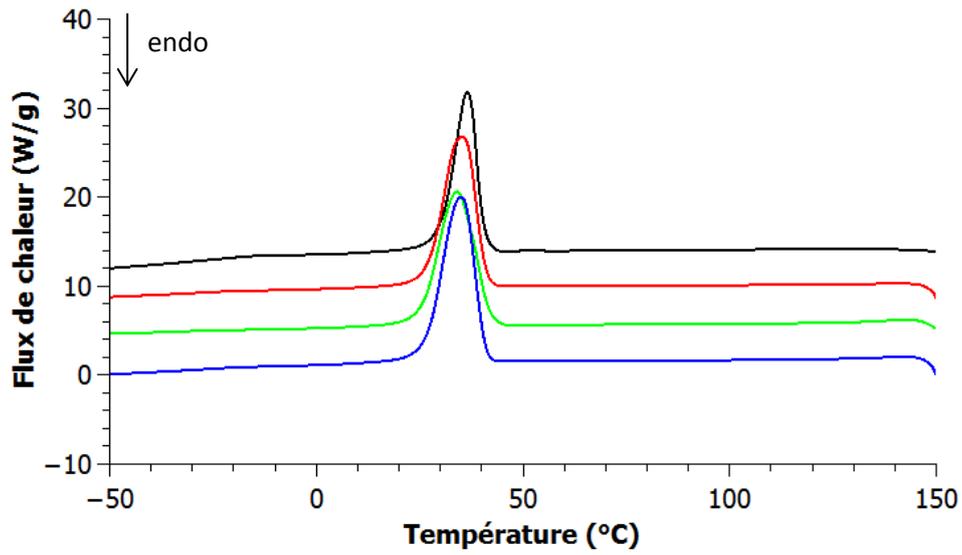


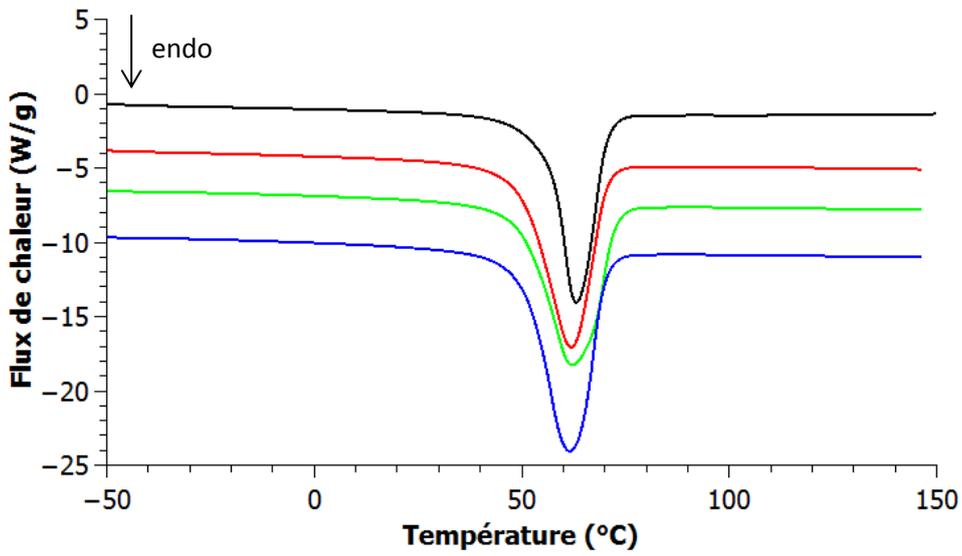
Figure 71 : a) Module d'Young et b) allongement à la rupture en fonction de la concentration, pour les mélanges POE+CW_{LN(NaOH)_{usl} UT+US-}

Le module d'Young augmente avec l'ajout de whiskers. Néanmoins, cette augmentation de 100% est bien inférieure à celle observée sur les films. Il croît légèrement avec la concentration en l'absence de formation d'un réseau. L'allongement à la rupture diminue de façon importante avec l'ajout de whiskers puis monotonement avec l'augmentation de la concentration de whiskers, mais reste néanmoins supérieure à celle obtenue sur les films au-delà de la percolation. Cette diminution est dans ce cas, liée aux agglomérats au sein du mélange.

Ces données de propriétés mécaniques peuvent être comparées aux données d'analyses thermiques et aux observations microscopiques. Les courbes DSC sont présentées Figure 72 et les clichés MOP Figure 73.



a)



b)

Figure 72 : Courbes DSC a) de cristallisation et b) de fusion des mélanges POE (noir) et POE contenant 2,5% (rouge), 6,5% (vert) et 10% (bleu) de whiskers de cellulose.

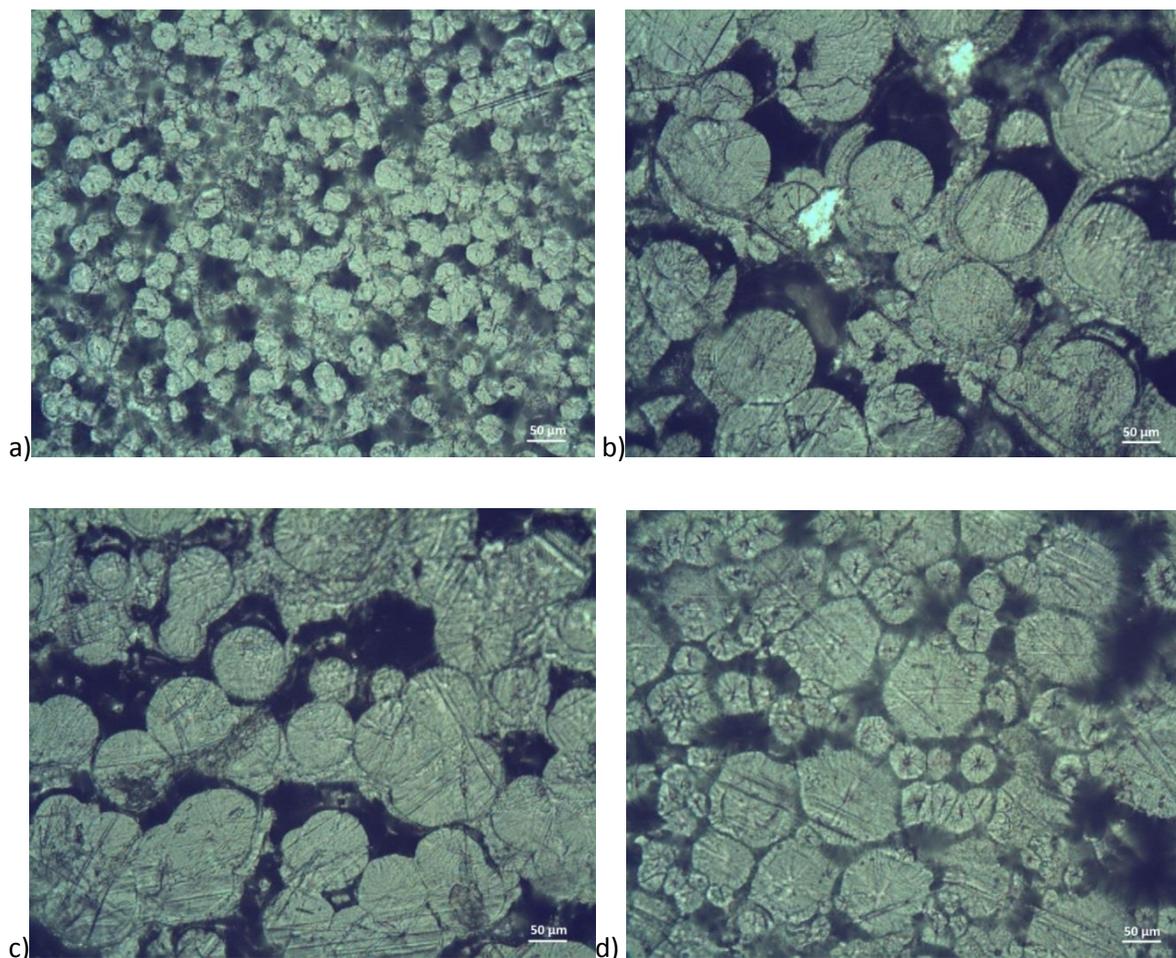


Figure 73 : Photos MOP des mélanges POE contenant a) 0%, b) 2,5%, c) 6,5% et d) 10% de CW.

Les courbes de DSC permettent d'observer une faible modification de la température de cristallisation et de la température de fusion avec l'ajout et l'augmentation de la concentration en CW. Les photos POM montrent quant à elles des évolutions de tailles de sphérolites. Les différentes données caractéristiques qui en résultent sont regroupées dans le Tableau 8 et représentées en fonction de la concentration de CW dans la Figure 74.

Tableau 8 : Données caractéristiques d'analyses DSC et de mesures MOP sur les différents mélanges POE+CW_{LNUsl}.

	m-POE	m-POE + 2,5%CW	m-POE + 6,5%CW	m-POE + 10%CW
Tf (°C)	63	62	62	61
Tc (°C)	36	35	34	35
Xc (%)	62	74	71	73
Tailles sphérolites (μm)	20 ± 3	90 ± 20 μm	80 ± 10 μm	60 ± 20 μm

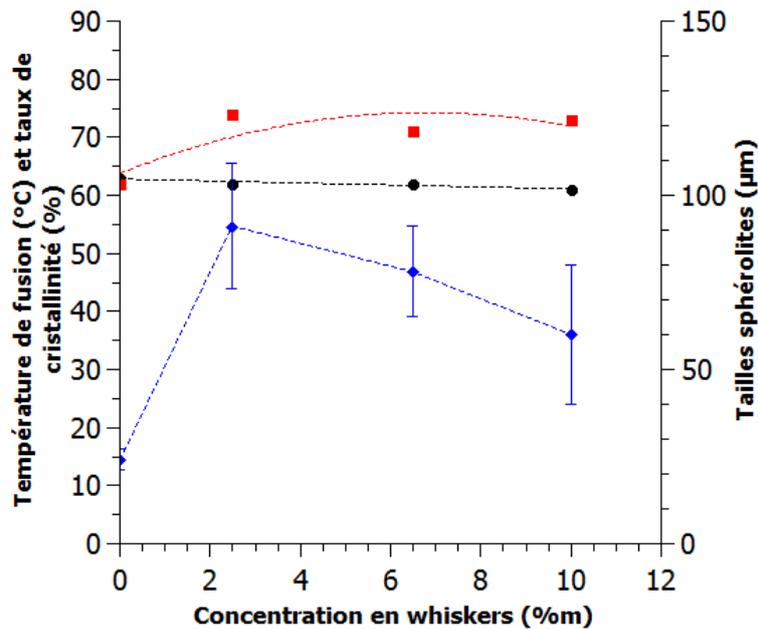


Figure 74 : Température de fusion (rond), taux de cristallinité (carré) et tailles des sphérolites (losange) en fonction de la concentration en whiskers (les pointillés sont une aide pour les yeux).

La cristallinité obtenue en mélange par voie fondue est plus faible que celle observée sur les films, la mobilité des chaînes étant réduite et la cinétique de refroidissement plus rapide, les cristaux sont aussi moins épais (température de fusion plus basse). Les sphérolites sont moins développés du fait du refroidissement brutal par rapport à une évaporation lente. Une augmentation du taux de cristallinité est observée mais la température de fusion reste constante. La taille des sphérolites est plus grande que pour le POE seul, mais elle diminue avec l'augmentation de la concentration de CW. L'effet nucléant est donc présent à toutes les concentrations mais l'agglomération des whiskers à plus haute concentration diminue cet effet. Toutefois, l'absence de changement dans l'évolution de la taille des sphérolites et la constance des autres paramètres confirment l'absence de réseau percolant dans les mélanges.

Le temps de dispersion en voie fondue étant plus court que lors de la dispersion par voie solvant, les whiskers ont moins de temps pour s'organiser et pour former le réseau percolant. De plus, une orientation des fibres dans l'écoulement va différer la percolation (voir paragraphe VI.1.4.). En effet, si on assimile les volumes d'interactions des fibres à des ellipses (cf IV.1.2.), elles sont orientées dans le sens des fibres et le volume efficace diminue.

La dispersion en voie fondue est donc plus délicate que la dispersion en voie solvant. La formation d'un réseau percolant pour cette technique de mise en forme nécessite donc des modifications de procédé ou des modifications de surface des whiskers.

IV.2.3. Modification du procédé

Précédemment, l'importance de la stabilité de la suspension de whiskers a été démontrée, grâce à leur bonne dispersion dans l'eau avant séchage, permettant une dispersion homogène et une percolation dans un film de POE. Dans cette partie, la suspension stable de départ est maintenue autant que possible dans les étapes du procédé. Pour cela, les whiskers neutralisés, traités aux ultra-sons et lyophilisés sont redispersés dans l'eau à l'aide de l'ultra-turrax et des ultra-sons. Cette suspension stable de whiskers est mélangée à une solution aqueuse de POE. La solution POE+CW est agitée durant 24h avant d'être lyophilisée. Le mélange lyophilisé est ensuite introduit dans le mélangeur interne afin de procéder au mélange en fondu. Le schéma du protocole est présenté Figure 75.

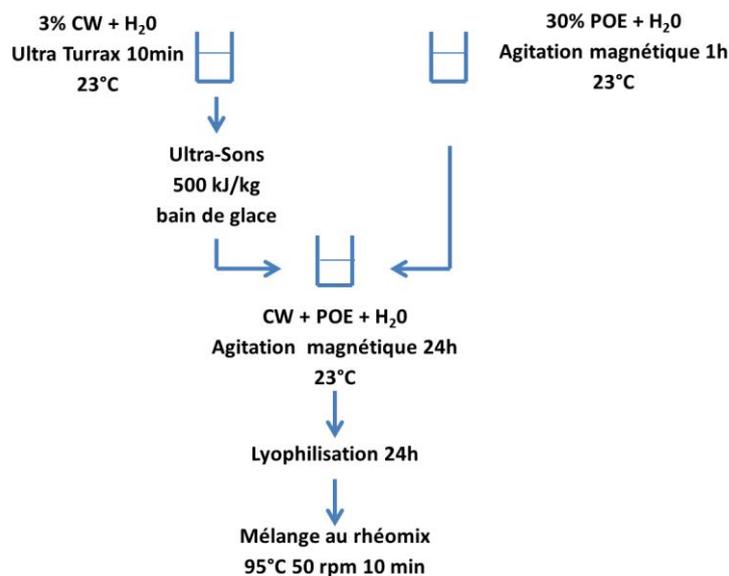


Figure 75 : Modification du protocole d'ajout en mélangeur interne.

Plusieurs concentrations de whiskers sont réalisées. Les mélanges obtenus sont analysés en spectrométrie dynamique. La comparaison du mélange contenant 10% de whiskers avec le mélange 10% de CW non lyophilisé est présentée Figure 76. Une augmentation des modules à basse fréquences est observée. La même tendance est présente pour les différentes concentrations

mais elles ne sont pas montrées ici. Cette observation indique une amélioration de la dispersion des CW ; cependant aucun réseau percolant n'est présent.

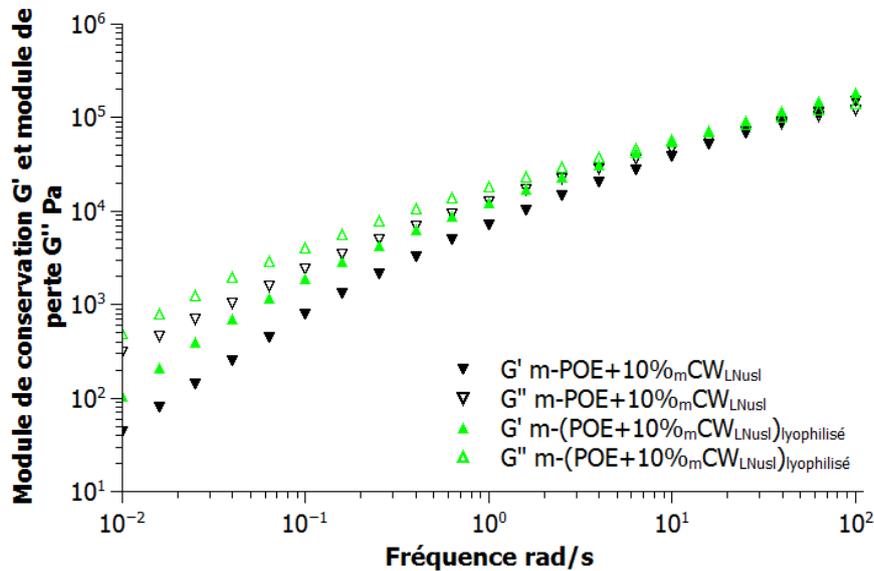


Figure 76 : Comparaison des modules de conservation et des modules de perte à 100°C pour le mélange POE+10% mCW_{LNusI} et le mélange $(POE+10\%mCW_{LNusI})_{lyophilisé}$.

Le module d'young et l'allongement à la rupture sont comparés aux valeurs obtenues pour le mélange de même concentration non lyophilisé. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résultats d'analyses mécaniques des mélanges POE + 10% mCW_{LNusI} et $m-(POE + 10\%mCW_{LNusI})_{lyophilisé}$.

	$m-(POE + 10\%mCW_{LNusI})_{lyophilisé}$	$m-POE + 10\%mCW_{LNusI}$
E (MPa)	1350 ± 90	1270 ± 60
%r (%)	6,6 ± 0,5	4,4 ± 0,1

Le module d'Young montre une petite augmentation avec la lyophilisation, mais est très proche du module du mélange non lyophilisé. L'allongement à la rupture présente une augmentation avec le protocole de lyophilisation. La différence des propriétés mécaniques des mélanges non lyophilisés peut être imputée à la présence d'agglomérats dans ce mélange [79], qui se forment lorsque la concentration en charges est supérieure à la concentration théorique nécessaire pour obtenir un

réseau percolant. Cette ré-agglomération des whiskers semble limitée avec le protocole de lyophilisation. Les mesures DSC sont également comparées et présentées Tableau 10.

Tableau 10 : Résultats d'analyses thermiques et d'observations POM des mélanges POE + 10% mCW_{LNuSl} et $m-(POE + 10\%mCW_{LNuSl})_{lyophilisé}$.

	$m-(POE + 10\%mCW_{LNuSl})_{lyophilisé}$	$m-POE + 10\%mCW_{LNuSl}$
Tf (°C)	61	61
Tc (°C)	35	35
Xc (%)	70	73
Taille des sphérolites (μm)	44 ± 7	60 ± 20

La comparaison du mélange à 10% m de CW avec le mélange non lyophilisé ne montre pas de différence des températures et du taux de cristallisation. Ces deux mélanges ont été observés au MOP et les clichés sont présentés Figure 77.

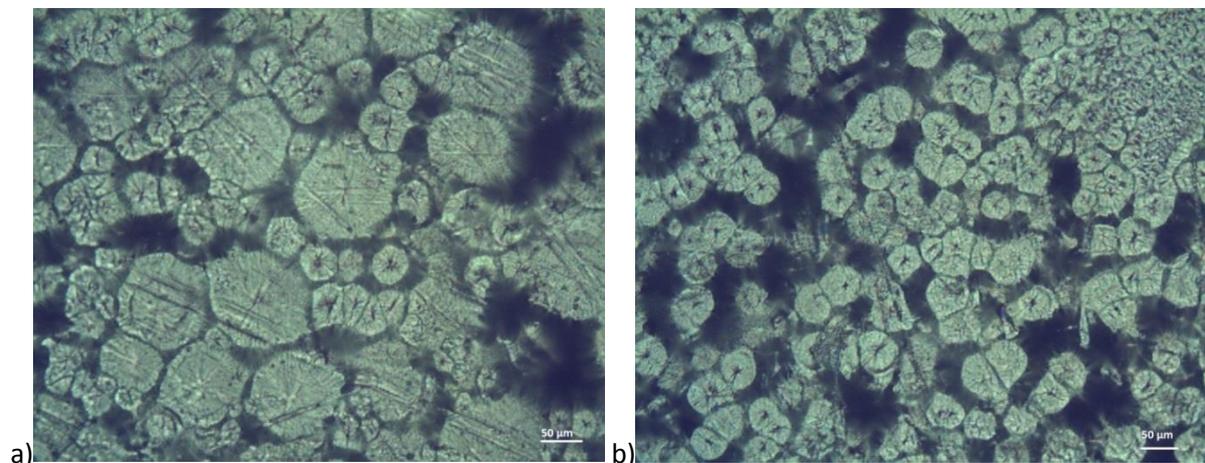


Figure 77 : Images POE a) $m-POE + 10\%mCW_{LNuSl}$ et b) $m-(POE + 10\%mCW_{LNuSl})_{lyophilisé}$

Ces clichés permettent d'observer les sphérolites des mélanges. Une taille moyenne de $60 \pm 20 \mu m$ est mesurée pour le mélange non lyophilisé, et de $44 \pm 7 \mu m$ pour le mélange lyophilisé. Les sphérolites sont également plus nombreux dans le mélange lyophilisé. Ces observations indiquent que la dispersion est plus homogène dans le mélange lyophilisé et qu'un effet nucléant des whiskers est présent. En effet une dispersion homogène des charges va permettre d'obtenir des sphérolites plus nombreux et plus petits [130].

L'optimisation du procédé de mélange en voie fondue par lyophilisation d'un pré-mélange semble améliorer la dispersion des whiskers, mais la percolation n'est pas observée et cela rajoute une étape longue au protocole. Le renfort obtenu est dû à la présence des charges et non à celle d'un réseau. La compatibilisation des whiskers semble être une solution pour améliorer cette dispersion. L'utilisation de compatibilisant pour modifier la surface des whiskers est l'objectif de la partie suivante.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les différentes étapes de préparation des whiskers ont montré leur importance pour obtenir la formation d'un réseau percolant lors de la préparation en voie solvant. Mais en voie fondue, ces étapes ne suffisent pas à disperser de façon homogène les whiskers et cette percolation n'est pas observée. La modification du procédé améliore la dispersion mais ne suffit pas pour entraîner la formation du réseau de whiskers. La compatibilisation des whiskers va être une piste étudiée dans le prochain chapitre.

Chapitre V : Utilisation d'un copolymère pour l'amélioration de la dispersion des CW dans le POE

Ultra-sons, neutralisation et lyophilisation sont nécessaires pour garantir la stabilité d'une suspension de whiskers dans l'eau. Une dispersion homogène avec formation d'un réseau percolant est obtenue dans les films fabriqués par voie solvant. Pour les mélanges réalisés au mélangeur interne en voie fondue, la percolation n'est pas réalisée avec des concentrations habituelles. Des modifications de la surface avec des copolymères sont proposées dans ce chapitre pour tenter d'améliorer la dispersion en fondu.

La modification de surface des whiskers de cellulose peut être obtenue par des liaisons covalentes, par greffage chimique ou des liaisons faibles par adsorption de compatibilisants. Cette dernière voie a été étudiée. Le copolymère bloc poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) est le compatibilisant choisi pour son affinité avec la matrice POE. Trois copolymères ($OE_x-OP_y-OE_x$) avec différentes longueurs de blocs, différentes masses molaires et différentes HLB ont été utilisés. Les caractéristiques de ces copolymères sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques des copolymères ($OE_x-OP_y-OE_x$) utilisés comme compatibilisants.

	x	y	M_w (g/mol)	HLB	CMC (mol/L)
Pluronic® L35	11	16	1 950	19	$5,3 \times 10^{-3}$
Pluronic® F68	76	31	8 400	29	$4,8 \times 10^{-4}$
Pluronic® F127	100	62	12 600	22	$2,8 \times 10^{-6}$

Dans une première étape, l'adsorption du copolymère sur les whiskers de cellulose en suspension aqueuse est étudiée. Puis, dans une deuxième étape les whiskers modifiés seront dispersés dans le POE en fondu.

V.1. Modification de surface des whiskers par adjonction de compatibilisant

L'adsorption du compatibilisant est suivie par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR. Les copolymères utilisés dans cette partie sont le Pluronic® L35 et le Pluronic® F68. Les whiskers et les copolymères sont d'abord analysés seuls en IR. Puis les différentes variables, protocole d'adsorption, concentration de whiskers et concentration du compatibilisant, sont étudiées afin d'obtenir la plus grande adsorption. Dans l'idéal, la surface des whiskers doit être recouverte de compatibilisant pour favoriser la dispersion dans le POE, en écrantant les interactions entre whiskers. Dans cette partie, les échantillons sont nommés de la façon suivante : (concentration en CW, concentration en compatibilisant, nom du compatibilisant).

V.1.1. Analyse IR des whiskers et des compatibilisants

L'analyse IRTF permet de déterminer les fonctions caractéristiques des différents composants. Si de nombreuses fonctions portées par les compatibilisants sont identiques à celles des whiskers (C-C, C-O, C-H, C-OH), certaines sont caractéristiques des copolymères et devraient permettre leur identification lorsqu'ils sont adsorbés sur les CW. Le spectre des whiskers est présenté Figure 78.

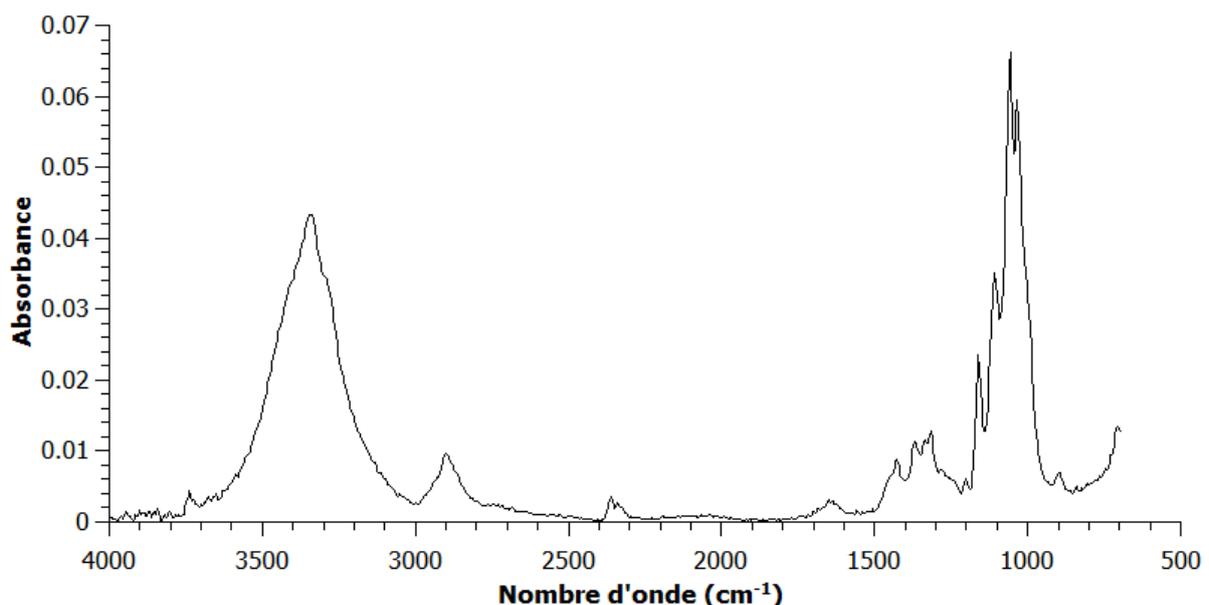


Figure 78 : Spectre IRTF des whiskers de cellulose

Le pic caractéristique de la liaison alcoolique O-H est reconnaissable entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Les liaisons C-O apparaissent entre 1000 et 1200 cm^{-1} , ainsi que les liaisons C-OH (alcools primaires et secondaires). Les liaisons C-H présentent une bande caractéristique à 2800 cm^{-1} , et les liaisons C-C à 1300-1400 cm^{-1} . Les spectres des compatibilisants F68 et L35 sont visibles dans la Figure 79.

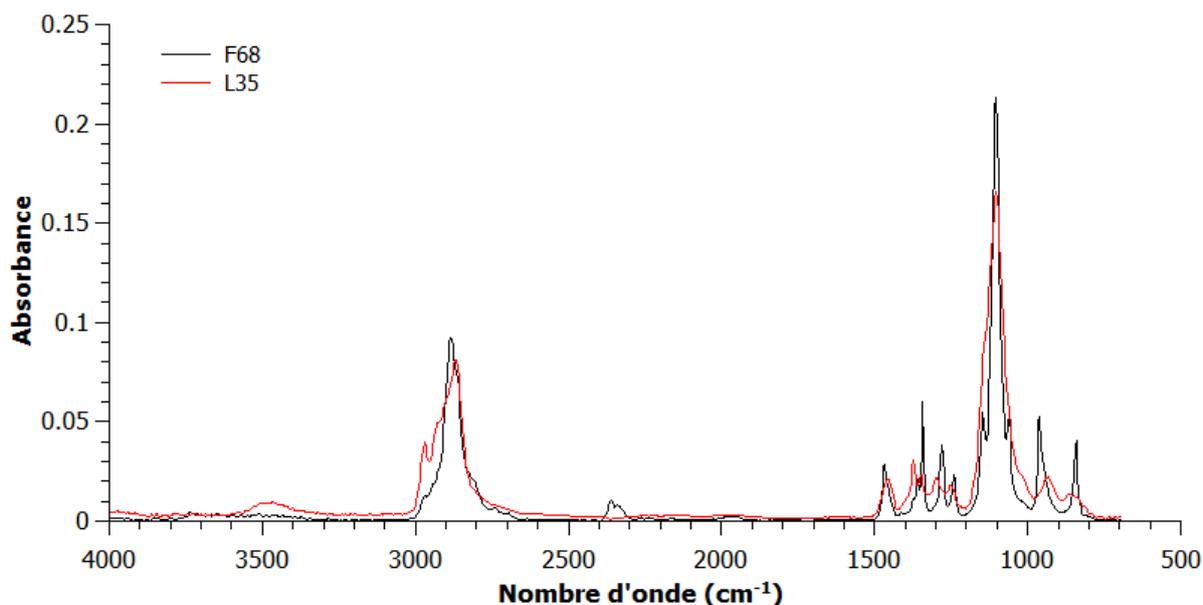


Figure 79 : Spectre IRTF du copolymère Pluronic® F68 (noir) et du copolymère Pluronic® L35 (rouge).

Les deux spectres des compatibilisants sont très similaires puisque ces copolymères ne diffèrent que par la longueur des chaînes. Le pic autour à 2870 cm^{-1} correspond aux liaisons C-H hybridées sp^3 . Les liaisons C-C sont présentes par les pics d'intensité moyenne entre 1250-1450 cm^{-1} . Le pic intense à 1100 cm^{-1} correspond aux liaisons esters C-O. Un petit pic à 3500 cm^{-1} indique la présence des alcools de bout de chaîne [97].

Par la suite, seuls les résultats de F68 sont présentés afin de ne pas surcharger le document, mais également car les résultats sont moins intéressants avec le copolymère L35.

V.1.2. Effet du protocole d'adsorption

Deux protocoles ont été testés pour optimiser l'adsorption du compatibilisant sur les whiskers. Le premier consiste à mettre les whiskers en suspension aqueuse à l'aide de l'ultra-turrax et des ultrasons, puis d'ajouter le compatibilisant dans cette suspension. La solution ainsi obtenue est agitée

durant 48h à température ambiante. Ensuite, la solution est centrifugée pour séparer le dépôt du surnageant, qui est séché et analysé.

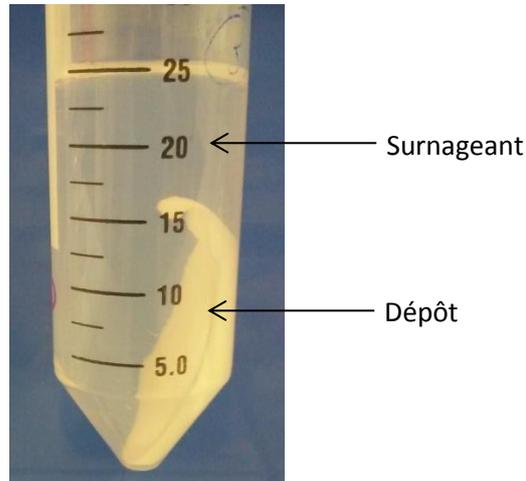


Figure 80 : Solution (CW + compatibilisant) centrifugée.

Pour le deuxième protocole, une suspension aqueuse de whiskers est préparée par ultra-turrax et ultra-sons. En parallèle, le compatibilisant est dissout dans l'eau par agitation magnétique afin d'obtenir une solution homogène. Les deux solutions sont mélangées, la solution obtenue est sonifiée et une agitation de 48h à température ambiante est appliquée. La solution finale est centrifugée, le surnageant est séparé du dépôt, puis séché et analysé. Les deux protocoles sont schématisés ci-après Figure 81.

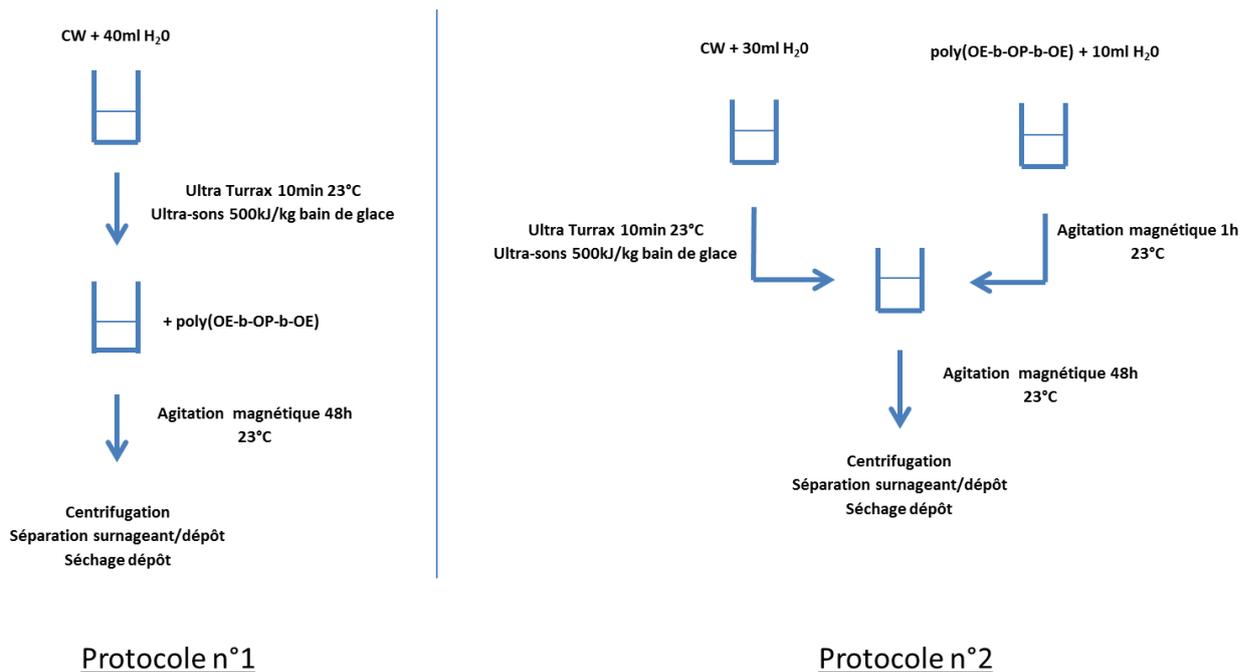


Figure 81 : Schémas des protocoles d'adsorption du compatibilisant sur les whiskers.

Ces deux protocoles sont utilisés pour tester si le passage en solution aqueuse du compatibilisant avant mélange avec la suspension de whiskers est nécessaire à l'adsorption. Les solutions contenant 0,5%_m de CW et $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L (soit à environ 75% de la CMC) de Pluronic® F68 sont réalisées selon les deux protocoles. Les whiskers ainsi obtenus sont analysés par IRTF et les spectres sont présentés Figure 82. Seul le surnageant est analysé ici, car les expériences ont montré que les dépôts ne contenaient que des whiskers.

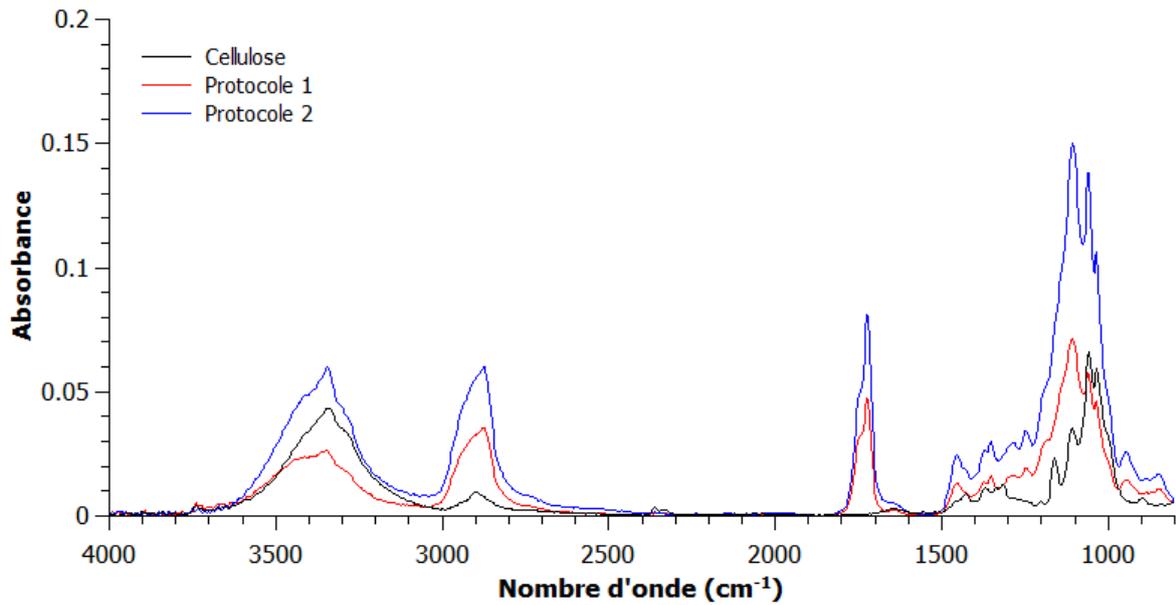


Figure 82 : Spectres IRTF des échantillons (0,5% CW, $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L F68) réalisés avec le protocole 1 (rouge) et protocole 2 (bleu), comparé au spectre de la cellulose (noir).

Les mêmes liaisons sont observées sur les spectres. La liaison alcool O-H apparaît entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Les liaisons C-H apparaissent à 2890 cm^{-1} , les fonctions C-C entre 1250 et 1450 cm^{-1} et les liaisons C-O à 1100 cm^{-1} . Comparés au whiskers seuls, les déplacements de pics sont visibles notamment aux nombres d'ondes 1450, 1275 et 950 cm^{-1} . L'adsorption est donc effective, et les deux protocoles donnent le même résultat. Un pic à 1720 cm^{-1} apparaît sur les spectres. Ce pic, caractéristique des liaisons carbonyles -C=O , fait suspecter des coupures de chaînes. Pour vérifier cette hypothèse, le compatibilisant a été mis en solution aqueuse, la solution a été agitée durant 24h, puis centrifugée et le copolymère récupéré a été séché. La comparaison des spectres avec le compatibilisant initial est présentée Figure 83.

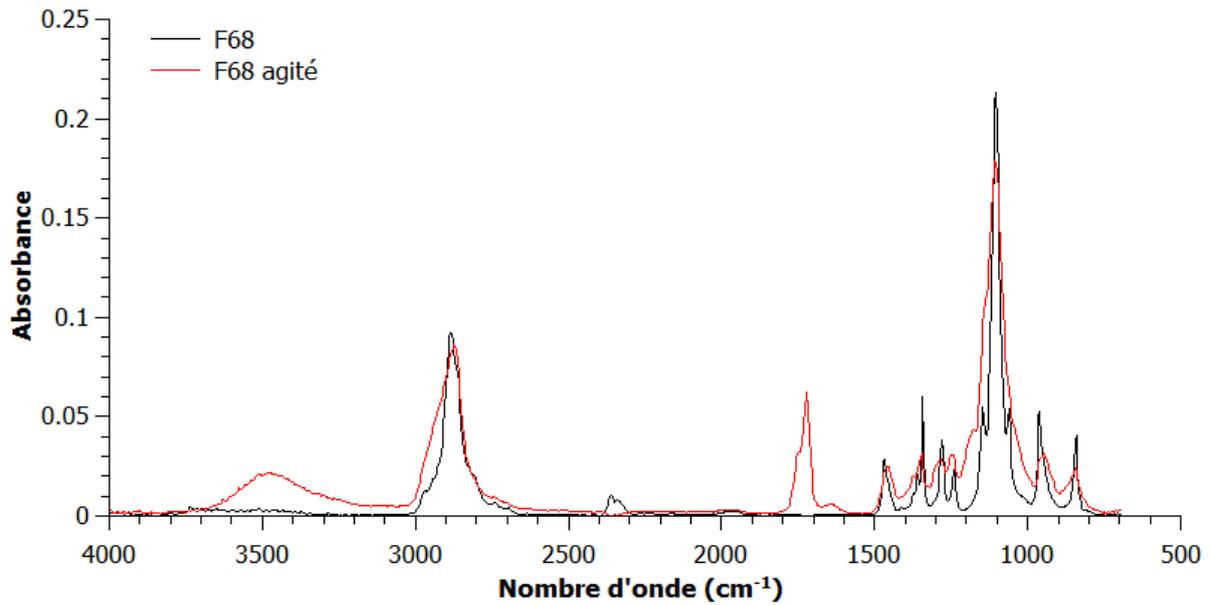
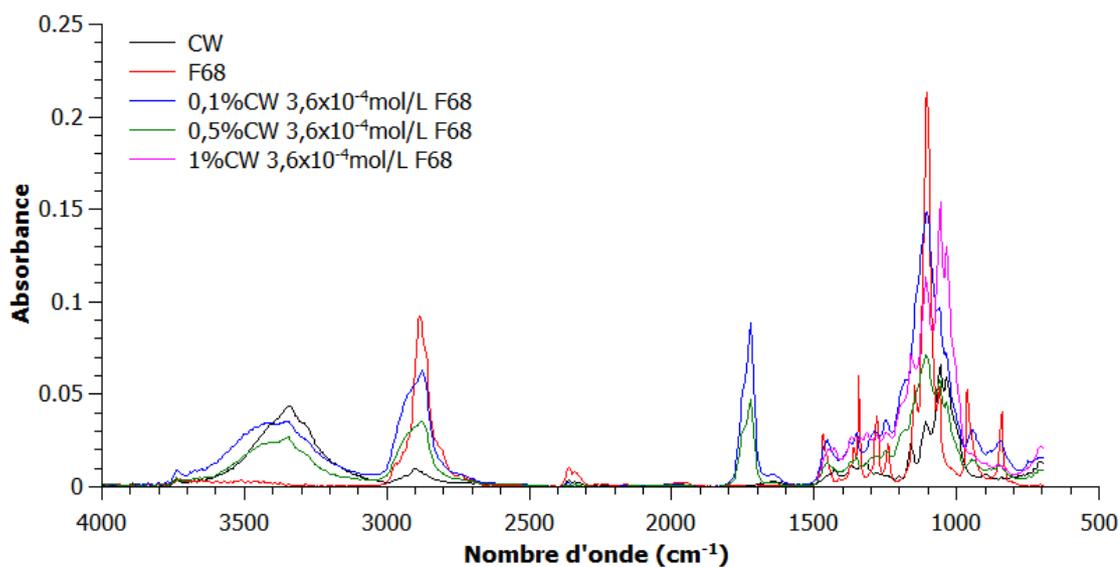


Figure 83 : Spectres IRTF du Pluronic® F68 pur (noir) et du Pluronic® F68 agité et séché (rouge).

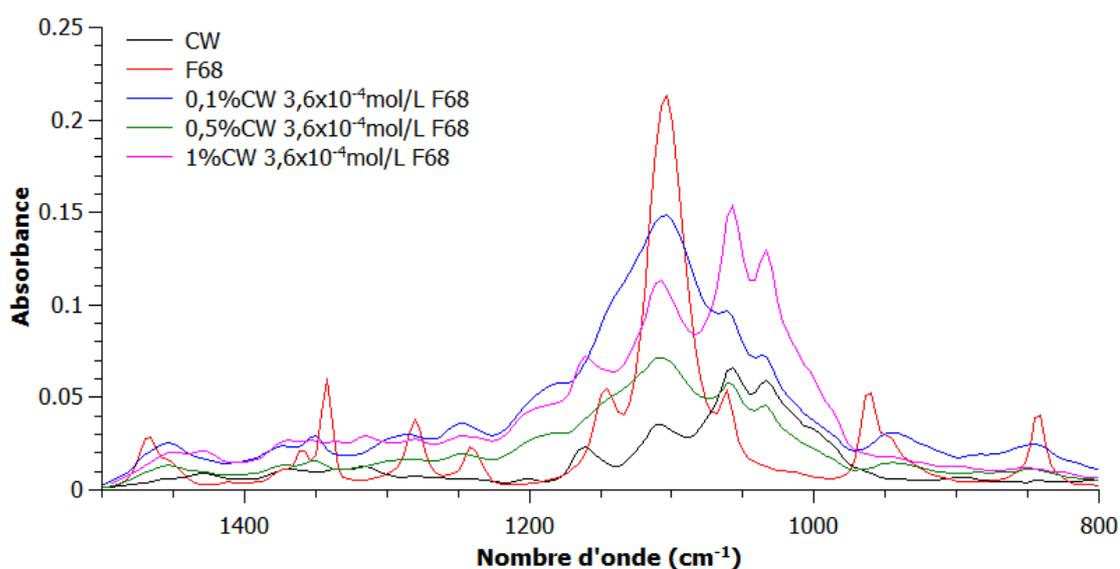
Les mêmes fonctions caractéristiques sont observées. Sur le spectre du Pluronic® F68 traité et séché, un pic est apparu à 1716 cm^{-1} . Ce pic correspond aux liaisons carbonyles et l'hypothèse que le copolymère subit des coupures de chaînes lors de l'agitation magnétique en présence d'oxygène est validée [108]. La même expérience a été conduite sur les whiskers de cellulose ; dans ce cas, les coupures de chaînes entraînant la formation d'une fonction carbonyle se produisent très peu voire pas du tout. Pour limiter ces coupures de chaînes, le protocole de mélange 1 est choisi pour la suite de ce chapitre. L'adsorption du compatibilisant sera effectuée par mise en suspension des whiskers puis ajout du compatibilisant, agitation, centrifugation et séchage avant analyse.

V.1.3. Effet de la concentration des whiskers sur l'adsorption

L'effet de la concentration de la suspension en whiskers a été étudié. Plusieurs concentrations de whiskers donc testées, 0,1%, 0,5 %m et 1% pour une concentration de F68 à $3,6 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ (soit environ 75% de la CMC). Les spectres infrarouge sont présentés Figure 84.



a)



b)

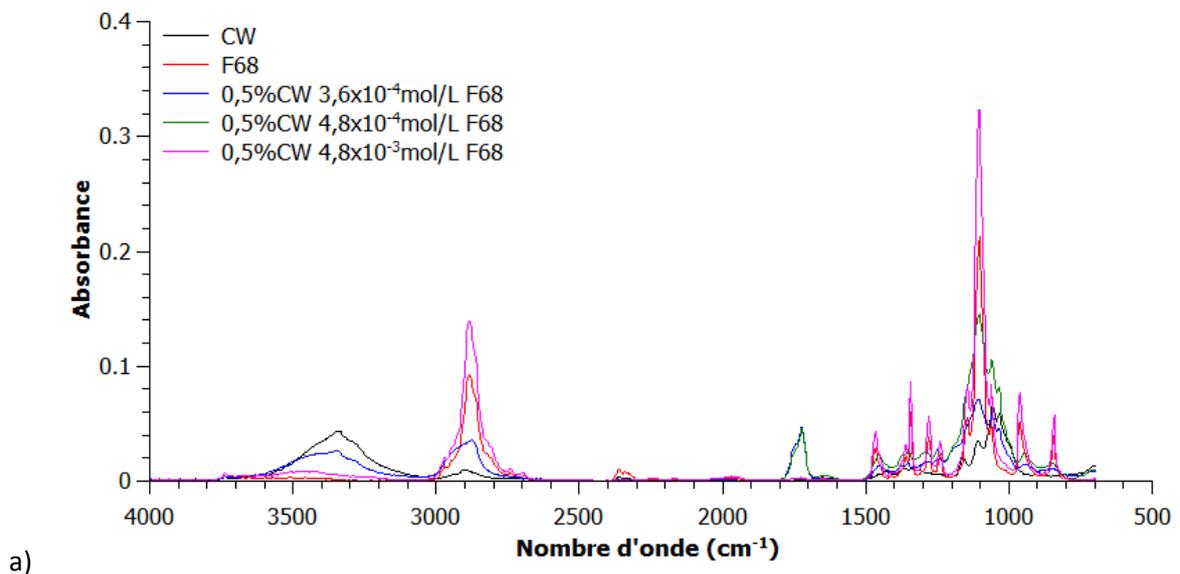
Figure 84 : a) Spectres IRTF et b) zoom de la zone 800 à 1600 cm^{-1} des échantillons CW (noir), F68 (rouge), (0,1% CW, $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L F68) (bleu), (0,5% CW, $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L F68) (vert) et (1% CW, $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L F68) (rose).

Les spectres des trois échantillons sont comparés au spectre des whiskers et au spectre du F68. Pour les échantillons avec 0,1% et 0,5% de whiskers, les courbes sont très proches. Les pics caractéristiques des whiskers et du copolymère sont présents. De plus, des déplacements de pics sont observables pour les bandes à 1450 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} et à 950 cm^{-1} . Ces déplacements indiquent l'adsorption du compatibilisant sur les CW à ces concentrations de whiskers. Pour l'échantillon à 1% de whiskers, le spectre est identique à celui des whiskers purs. L'adsorption n'est donc pas

visible à cette concentration. Soit la concentration du compatibilisant est trop faible, soit la formation d'agglomérats de CW diminue la surface de contact avec le compatibilisant. Ainsi, lorsque les CW sont trop concentrés, l'adsorption à leur surface devient difficile [89].

V.1.4. Effet de la concentration du compatibilisant sur l'adsorption

La concentration de compatibilisant a également un effet sur l'adsorption. Pour une concentration inférieure à la CMC, le compatibilisant va rester à la surface eau-air et peu de copolymère est en solution et en contact avec les whiskers. Lorsque la concentration augmente, la quantité de compatibilisant va augmenter dans la suspension de whiskers. Pour une concentration au-delà de la CMC, la formation de micelles peut limiter l'adsorption [99]. Plusieurs concentrations du Pluronic® F68 sont donc testées afin de déterminer la concentration optimum : $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L (75% de CMC), $4,8 \times 10^{-4}$ mol/L (CMC) et $4,8 \times 10^{-3}$ mol/L (10 CMC). Les whiskers obtenus après centrifugation et séchage sont analysés en IRTF et comparés au F68 pur et aux CW (Figure 85).



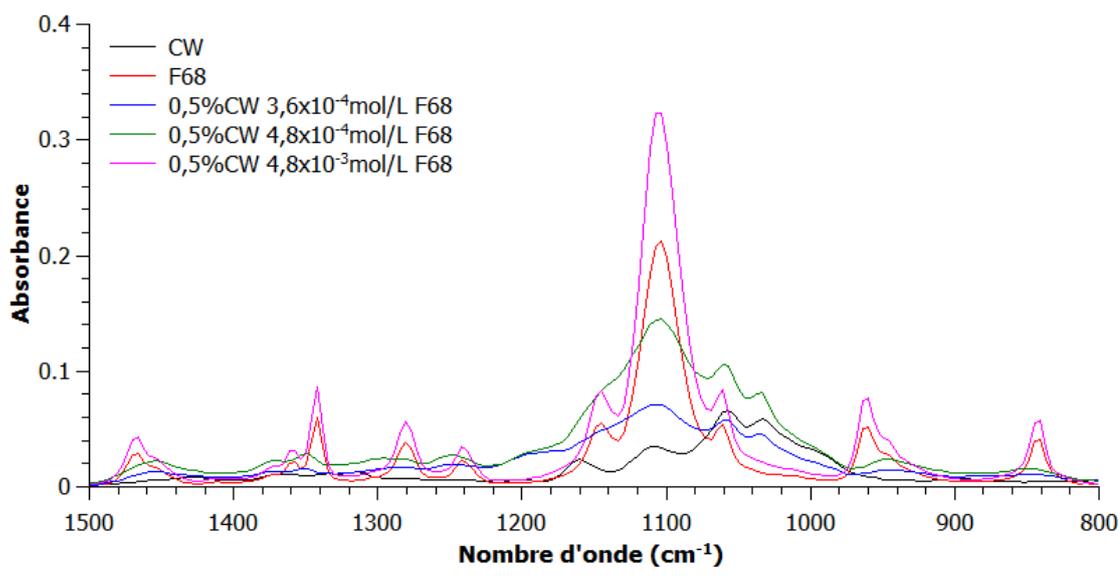


Figure 85 : a) Spectres IRTF et b) zoom de la zone 800 à 1600 cm^{-1} des échantillons CW (noir), F68 (rouge), (0,5% CW, $3,6 \times 10^{-4}$ mol/L F68) (bleu), (0,5% CW, $4,8 \times 10^{-4}$ mol/L F68) (vert) et (0,5% CW, $4,8 \times 10^{-3}$ mol/L F68) (rose).

L'observation de ces spectres montre des déplacements de pics pour les échantillons réalisés pour des concentrations à 75% de la CMC et à la CMC. Ces déplacements de pics à 1450 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} et 950 cm^{-1} entre des fonctions caractéristiques des whiskers et du compatibilisant, indiquent une adsorption du compatibilisant à la surface des CW. Pour l'échantillon à 10 CMC, seuls les pics caractéristiques du compatibilisant sont observables. L'adsorption n'a pas eu lieu, ou la suspension est trop concentrée en compatibilisant par rapport aux whiskers. Avec une concentration élevée en compatibilisant, les micelles se forment plus facilement dans la suspension et les whiskers s'agglomèrent [91]. Les concentrations optimales pour une adsorption importante et visible sont des concentrations à la CMC ou proche de la CMC.

V.2. Effet de la modification de surface des whiskers sur la dispersion en fondue

L'efficacité de la modification par un compatibilisant sur la dispersion des whiskers dans le POE fondu a ensuite été étudiée. Dans un premier temps, le protocole de mélangeage sera étudié pour déterminer si la modification de surface doit se faire avant mélange ou in-situ dans le mélangeur interne. Dans un deuxième temps, deux compatibilisants de longueurs de chaîne différentes seront utilisés.

V.2.1. Effet du protocole d'ajout sur la dispersion en mélangeur interne

L'objectif est de modifier et disperser les whiskers lors d'une étape unique de mélangeage pour simplifier le procédé. Deux protocoles d'introduction ont été comparés. Le premier protocole consiste à ajouter les produits secs, POE, CW et F68, séparément dans la chambre du mélangeur interne. Le second protocole débute avec l'adsorption du copolymère sur les whiskers en suspension aqueuse, suivi d'une lyophilisation, puis ces whiskers modifiés (nommés $(\text{CWF68})_{\text{lyophilisé}}$) sont ajoutés avec le POE sec dans le mélangeur interne. Dans les deux protocoles, le ratio de concentration CW/copolymère est de 1%*m*/1%*m*, et le mélange se fait à une température de 90°C et une vitesse des rotors de 50 rpm pendant 10min. Les deux protocoles utilisés sont schématisés Figure 86.

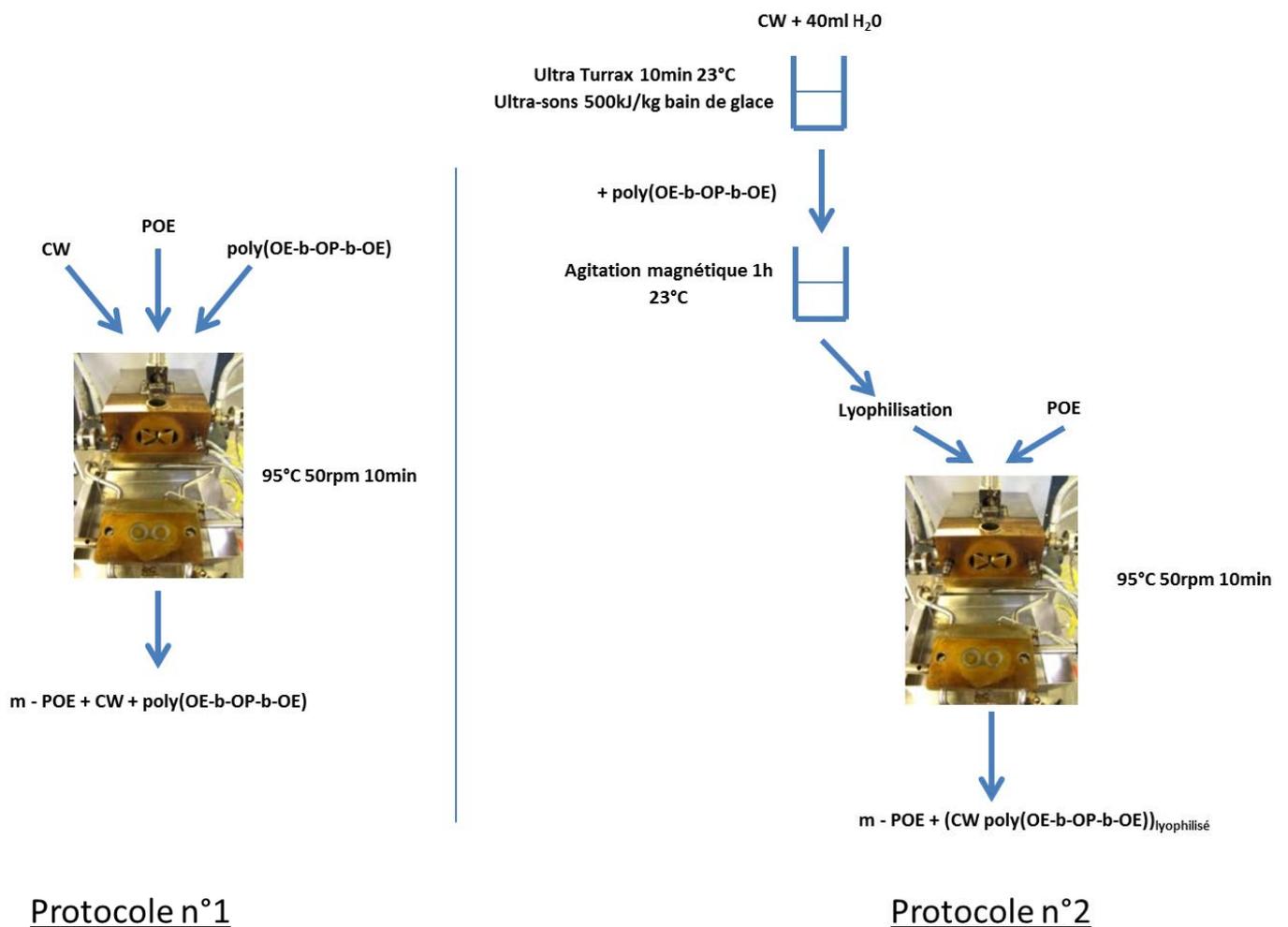


Figure 86 : Schémas des protocoles de mélangeage POE + CW + F68 dans le mélangeur interne.

Les mélanges obtenus en sortie de mélangeur interne sont moulés à la presse pour obtenir des pastilles et des éprouvettes de tractions. Les pastilles sont analysées en spectrométrie mécanique dynamique. Les balayages en fréquences en spectrométrie dynamique sont présentés Figure 87.

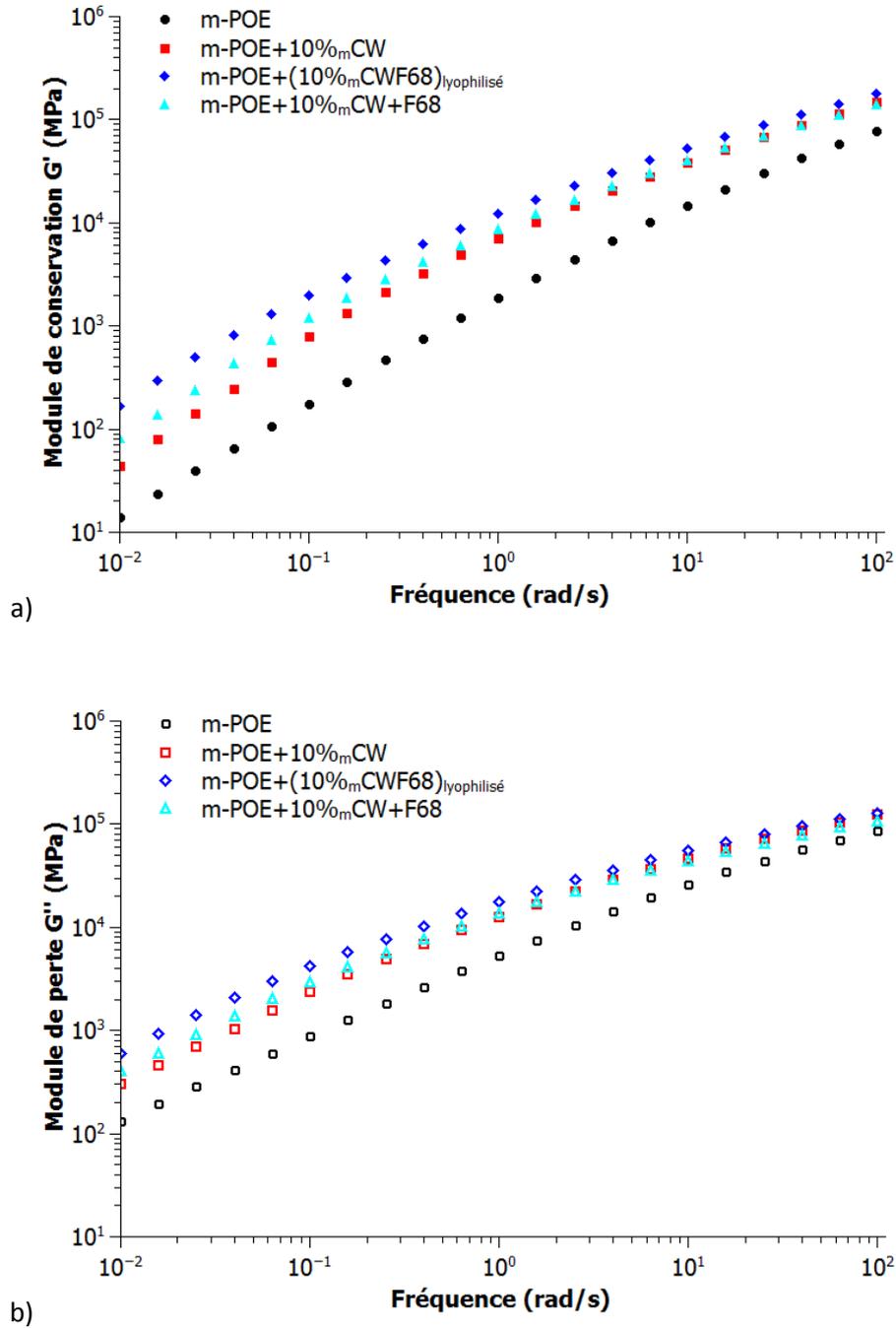


Figure 87 : a) Module de conservation et b) module de perte en fonction de la fréquence à 100°C pour les mélanges POE (rond), POE+10% mCW (carré), POE+(10% mCWF68)_{lyophilisé} (losange) et POE+10% mCW+F68 (triangle).

Les résultats sont comparés au mélange du POE seul et au mélange POE+10%*m*CW étudiés dans le chapitre IV.2. Une augmentation du module est observée à haute fréquence. Il passe de 79 kPa pour le POE à 142 kPa pour le mélange avec 10%*m*CW+F68 (protocole 1) et à 178 kPa pour le mélange avec 10%*m*CWF68 lyophilisé (protocole 2). Lorsque l'on compare avec le module de 148 kPa du mélange avec 10%*m*CW non compatibilisé, l'effet hydrodynamique n'est pas amélioré pour le mélange avec le protocole 1. Par contre, cette observation indique un effet hydrodynamique plus important avec le protocole 2.

La fraction volumique apparente peut être déterminée en utilisant l'équation 32 est comparée à la fraction volumique initiale de ces mélanges de 0,067.

$$G'(\phi) = G'(0) \left(1 - \frac{\phi_{app}}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Equation 32}$$

en prenant $G'(\phi)$ le module du mélange à 100 rad/s,

$G'(0)$ le module de la matrice POE à 100 rad/s,

$[\eta]$ la viscosité intrinsèque de 9,6 déterminée dans le chapitre précédent,

et ϕ_M la fraction volumique de compactage maximum de 0,68.

Avec ce calcul, la fraction volumique apparente du mélange POE+10%*m*CW+F68 est de 0,058 et celle du mélange POE+(10%*m*CWF68)lyophilisé est de 0,079. La comparaison avec la fraction volumique initiale de 0,067 (correspondant à 10%*m*) indique que l'adsorption est obtenue via le protocole 2 mais pas par le protocole 1. Cette adsorption donne un volume apparent des whiskers de 37.10^3 nm^3 .

Une augmentation des modules est également présente aux basses fréquences. Celle-ci est également plus importante pour le mélange avec le protocole n°2, indiquant une dispersion améliorée. Mais aucune percolation n'est observée. Pour comprendre l'effet du compatibilisant, le diagramme Cole-Cole est tracé Figure 88.

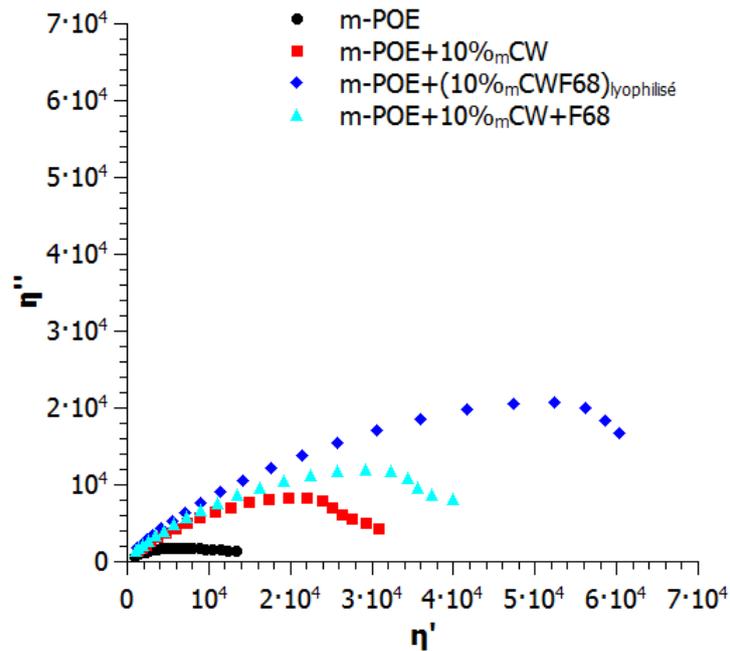


Figure 88 : Diagramme Cole-Cole pour les mélanges POE (rond), POE+10%_mCW (carré), POE+(10%_mCWF68)_{lyophilisé} (losange) et POE+10%_mCW+F68 (triangle).

Sur ce diagramme, les mélanges sont comparés au mélange du POE seul et au mélange POE+10%_mCW. Pour les trois mélanges contenant des whiskers, une deuxième relaxation est observée, attribuable aux agglomérats de CW [131]. Cette deuxième relaxation est minimisée pour le mélange avec le protocole n°2, lorsque le compatibilisant est adsorbé avant mélange. Ceci semble indiquer une homogénéisation dans le mélange et le compatibilisant a donc un effet positif sur la dispersion des whiskers.

Les analyses thermiques et en traction vont permettre de valider l'effet du compatibilisant ainsi que le protocole sur la dispersion des whiskers dans la matrice POE. Les courbes de traction sont présentées Figure 89.

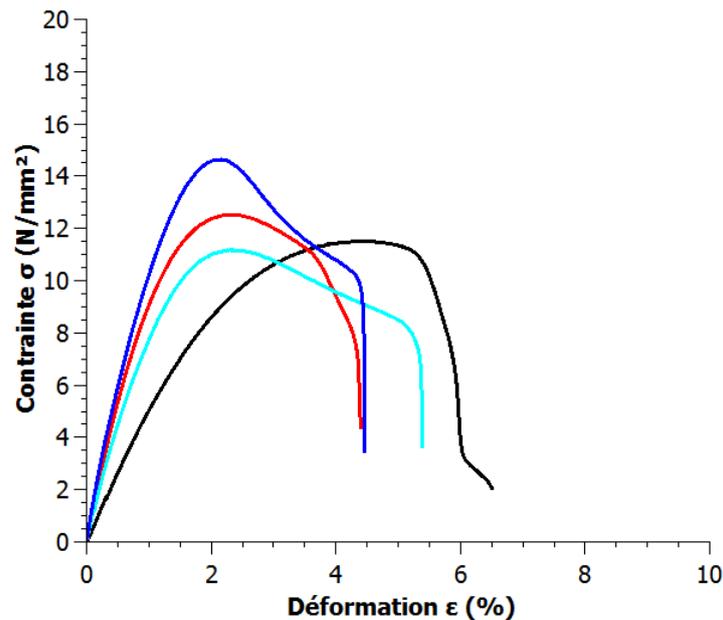


Figure 89 : Courbes de traction des mélanges POE (noir), POE+10% mCW (rouge), POE+(10% mCW F68)_{lyophilisé} (bleu) et POE+10% mCW+F68 (turquoise).

Un comportement différent est observé pour les mélanges en présence de compatibilisant. En effet, les courbes de traction du POE et POE avec 10% m de CW présente un comportement fragile. Alors qu'en présence de compatibilisant, la réponse à la traction se rapproche d'un comportement ductile. Les valeurs des modules d'Young et des allongements à la rupture sont regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Données d'analyses mécaniques pour les mélanges POE, POE+10% mCW, POE+(10% mCW F68)_{lyophilisé} et POE+10% mCW+F68.

	POE	POE + 10% mCW	POE + (10% m CW F68) _{lyophilisé}	POE + 10% m CW + F68
E (MPa)	450 ± 50	1270 ± 6	1400 ± 90	1130 ± 50
ε _r (%)	6,5 ± 0,7	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,5	5,4 ± 0,9

Le module d'Young augmente en présence de whiskers. Lorsque le compatibilisant est adsorbé avant le mélange (protocole n°2), il passe de 450 à 1400 MPa, alors qu'avec le protocole n°1, il est de 1130 MPa, similaire au module pour le mélange POE avec 10% m de CW sans compatibilisant. Une

augmentation avec le protocole n°2 indique un meilleur renfort dans la matrice. L'allongement à la rupture quant à lui diminue en présence de whiskers. Cette diminution est plus importante avec le protocole n°2 qu'avec le protocole n°1. L'amélioration du module d'Young se conjugue avec une perte de l'allongement à la rupture, néanmoins celle-ci reste du même ordre de grandeur que pour le mélange sans compatibilisant. Les courbes DSC réalisées sur les mélanges vont permettre d'observer l'effet du compatibilisant sur les propriétés thermiques. Elles sont présentées Figure 90.

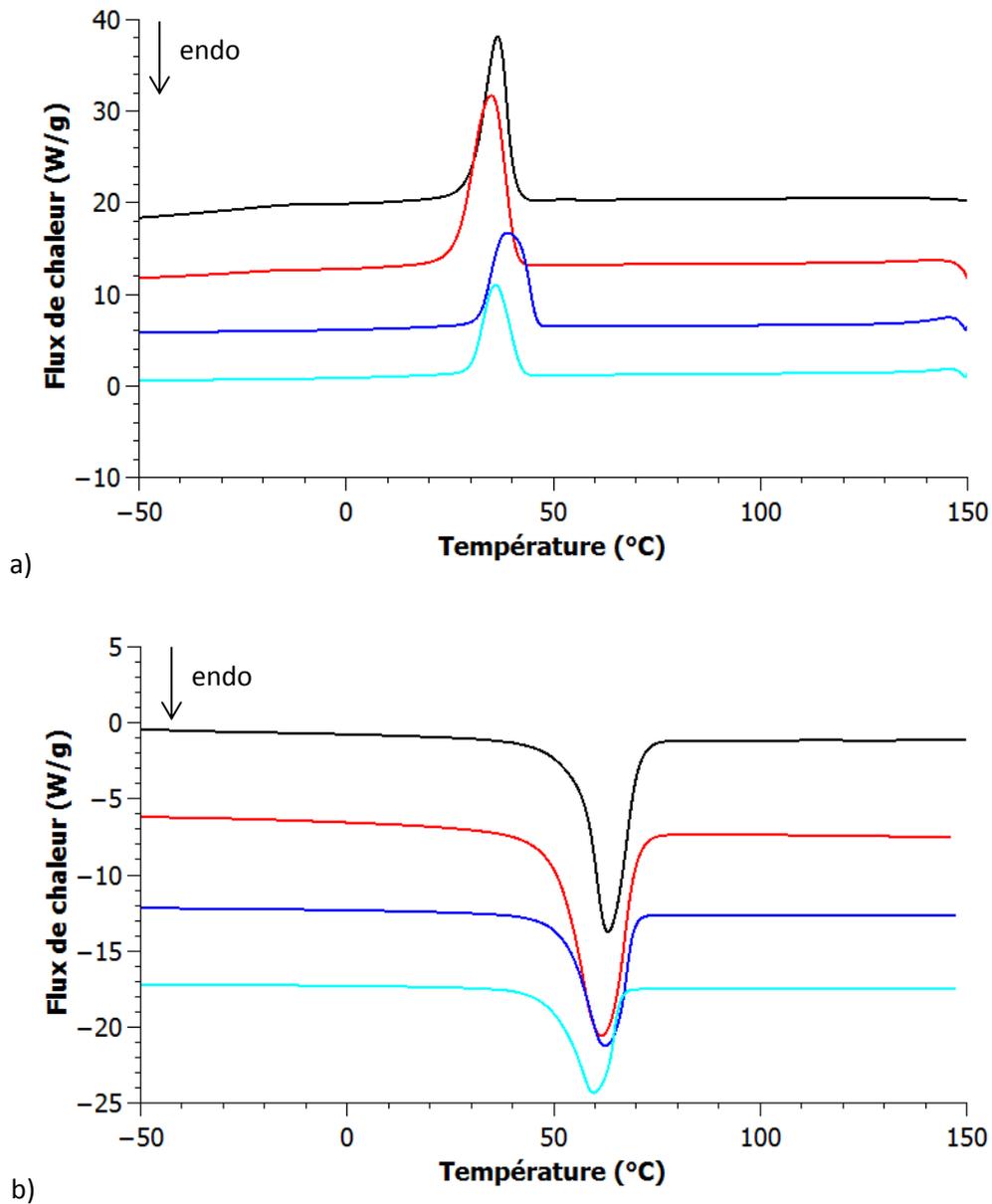


Figure 90 : Courbes DSC a) de cristallisation et b) de fusion des mélanges POE (noir), POE+10%mcW (rouge), POE+(10%mcWF68)_{lyophilisé} (bleu) et POE+10%mcW+F68 (turquoise).

Les courbes de DSC montrent une évolution de la température de cristallisation en présence de compatibilisant, ainsi que de l'enthalpie de fusion (aire sous la courbe) représentative du taux de cristallinité. La température de fusion ne semble que peu affectée. Ces données sont regroupées dans le Tableau 13, ainsi que les tailles de sphérolites déterminées à partir des images MOP présentées Figure 91.

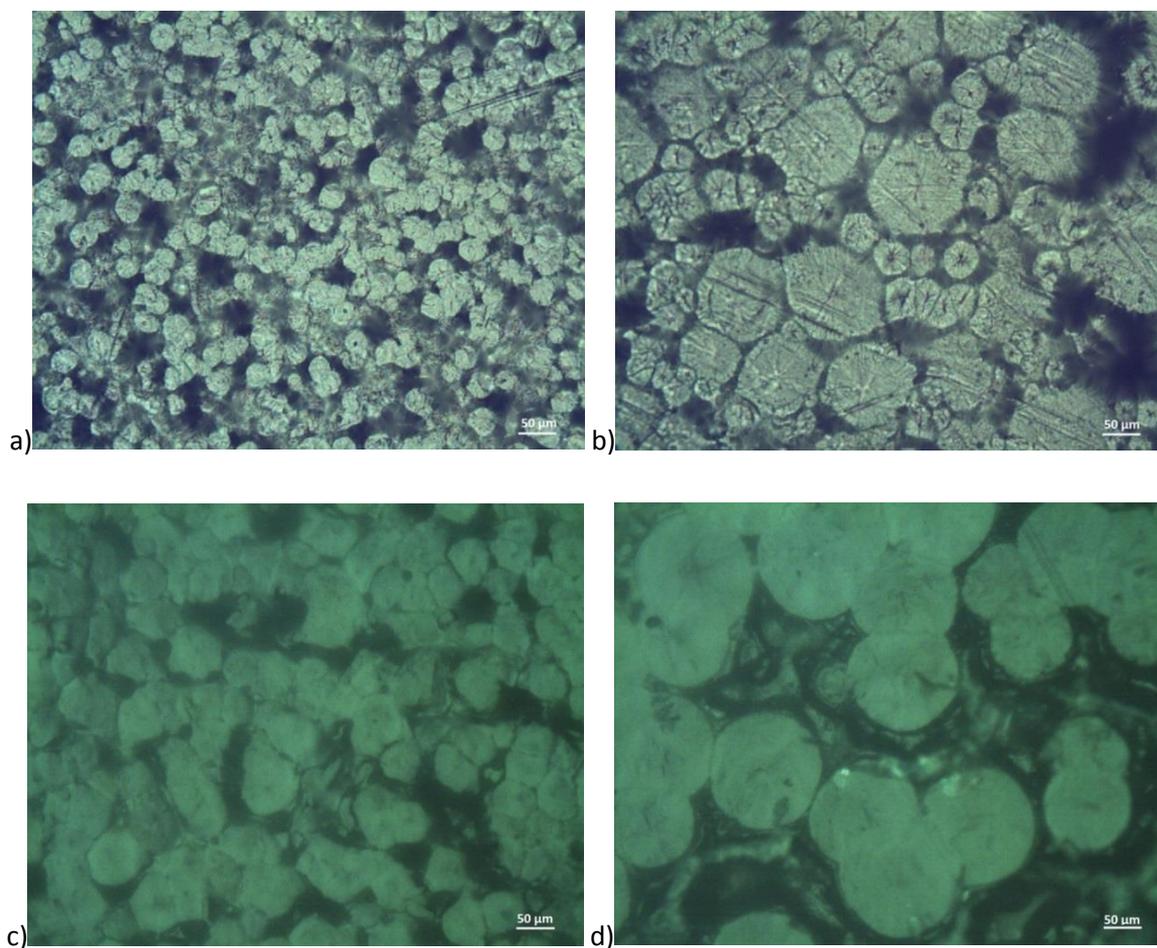


Figure 91 : Clichés MOP des mélanges a)POE, b) POE+10%mcW, c) POE+(10%mcWF68)_{lyophilisé} et d) POE+10%mcW+F68.

Tableau 13 : Données d'analyses thermiques pour les mélanges POE, POE+10%*m*CW, POE+(10%*m*CWF68)_{lyophilisé} et POE+10%*m*CW+F68.

	POE	POE + 10% <i>m</i> CW	POE + (10% <i>m</i> CW _{F68}) _{lyophilisé}	POE + 10% <i>m</i> CW + F68
T _f (°C)	63	61	62	60
T _c (°C)	36	35	39	36
X _c (%)	68	76	71	70
Tailles sphérolites (μm)	24 ± 3	60 ± 20	50 ± 20	90 ± 20

L'analyse thermique montre une diminution du taux de cristallinité du mélange avec les whiskers lorsque le compatibilisant est présent quelque soit le protocole utilisé. Cette diminution confirme l'adsorption du copolymère sur les CW. L'effet nucléant des CW est supprimé par la couche de copolymère adsorbée car la surface des whiskers n'est plus en contact direct avec le POE et l'effet sur la germination de celui-ci n'est plus présent.

Le surfactant contribue favorablement à la dispersion en écrantant les liaisons hydrogènes entre les CW. Néanmoins, cet effet peut être défavorable à la formation du réseau à laquelle les liaisons inter-whiskers contribuent. Le protocole n°2 donne de meilleurs résultats pour la dispersion des whiskers dans la matrice, avec un renfort mécanique supérieur malgré l'absence de percolation. Le copolymère adsorbé à la surface des whiskers augmente le volume des charges [97], ce qui augmente les modules [128].

V.2.2. Effet de la longueur des chaînes du compatibilisant sur la dispersion

Les dispersions de whiskers modifiés par deux copolymères de type poly(OE_x-OP_y-OE_x) de masses molaires différentes ont été comparées. Les compatibilisants utilisés sont le F68 (OE₇₆-OP₃₁-OE₇₆) et le F127 (OE₁₀₀-OP₆₂-OE₁₀₀). Le copolymère F127 possède de plus longues chaînes, ainsi pour une même concentration, la surface adsorbée des whiskers est plus grande pour le F127 que pour le F68 [96] [132]. L'objectif est d'augmenter les affinités avec la matrice. Les mélanges sont réalisés selon le

protocole n°2. Les résultats en spectrométrie dynamique en balayages en fréquences sont comparés ainsi qu'avec le POE seul et le mélange POE+10%_mCW (Figure 92).

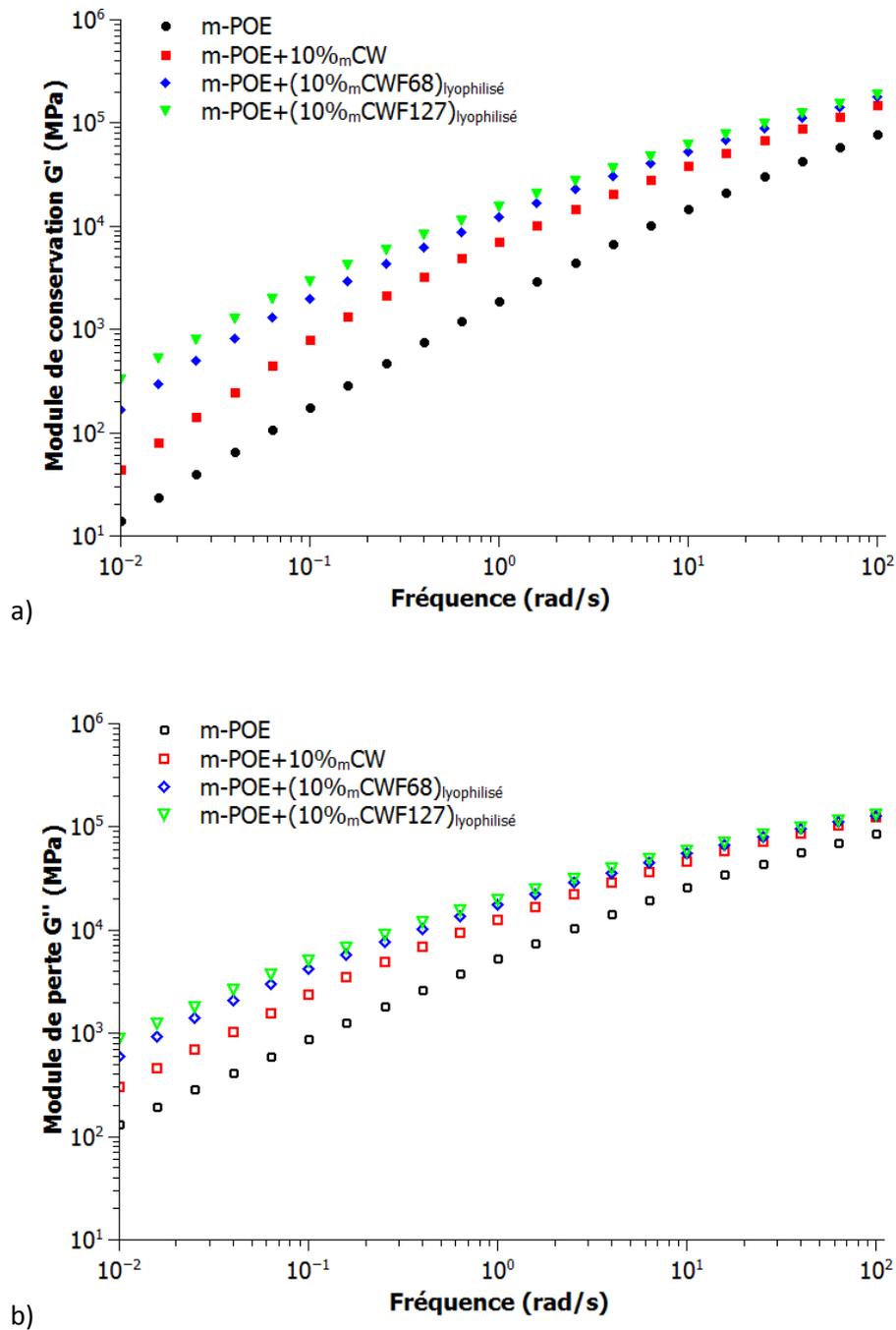


Figure 92 : a) Module de conservation et b) module de perte à 100°C en fonction de la fréquence pour les mélanges POE (rond), POE+10%_mCW (carré), POE+(10%_mCWF68)_{lyophilisé} (losange) et POE+(10%_mCWF127)_{lyophilisé} (triangle).

Les modules de conservation et de perte du mélange avec le compatibilisant à plus longues chaînes POE+(10%_mCWF127)_{lyophilisé} présentent des valeurs légèrement plus élevées que celles du mélange

POE+(10%*m*CWF68)_{lyophilisé}. L'effet est peu significatif, et cette modification est essentiellement due à un effet de volume hydrodynamique plus grand de la charge enrobée par le compatibilisant F127. L'adsorption de chaînes plus longue à la surface des whiskers augmente le volume hydrodynamique et le renfort. La surface spécifique d'un whisker S_{CW} est donnée par l'équation 33.

$$S_{CW} = \pi dL + \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi dL \quad \text{Équation 33 [46]}$$

Pour des whiskers de longueur de 154 nm et de diamètre 16 nm, la surface spécifique est de 8.10^3 nm^2 . Li et al ont déterminé qu'entre 0,1 et 0,2 mg/m² de compatibilisant sont adsorbés sur les surfaces hydrophiles [97] et Liu et al ont mesuré qu'une couche adsorbée de Pluronic® P105 poly(OE₃₇-OP₅₆-OE₃₇) avait une épaisseur entre 0,4 à 1,0 nm [133]. En supposant que l'épaisseur de la couche varie avec la masse molaire et donc avec le degré de polymérisation, les épaisseurs pour les Pluronic® F68 et Pluronic® F127 sont calculées et regroupées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Données de calcul de l'épaisseur de la couche de compatibilisant.

	Masse molaire (g/mol)	n	$R_g = \sqrt{n}l$ (nm)	Epaisseur couche (nm)
Pluronic® P105	6 500	130	3,9	0,4-1,0
Pluronic® F68	8 400	183	4,7	0,5-1,2
Pluronic® F127	12 600	262	5,7	0,6-1,5

Avec n le degré de polymérisation, R_g le rayon de giration et l la taille d'un monomère POE.

En prenant en compte l'estimation de l'épaisseur de Liu et al, les couches de compatibilisants sont plus petites que le rayon de giration du copolymère, ce qui semble étonnant. Nejadnik et al suggèrent qu'avec une conformation des copolymères de type « brosse », l'épaisseur e de la couche peut être déterminée par l'équation 34 [134].

$$e = \frac{n_{OE}}{2} l (l^2 D)^{1/3} \quad \text{Équation 34}$$

Avec n_{OE} le degré de polymérisation, l la taille d'un monomère POE et D la densité de greffage d'une « brosse » déterminée par la condition de l'équation 35

$$\frac{1}{D} < R_g^2 \quad \text{Équation 35}$$

Ainsi la densité minimum peut être calculée en fonction du rayon de giration des deux copolymères et de l'épaisseur de la couche déterminée. Les résultats des calculs sont regroupés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Données de calcul de l'épaisseur de la couche de compatibilisant.

	Masse molaire (g/mol)	n_{OE}	$R_g = \sqrt{nl}$ (nm)	D_{min} (nm ⁻²)	Epaisseur couche (nm)
Pluronic® F68	8 400	152	4,7	0,045	4,7
Pluronic® F127	12 600	198	5,7	0,031	5,4

Les valeurs obtenues par ce calcul pour l'épaisseur de la couche de compatibilisant sont plus proches des rayons de giration. Ainsi la détermination de Liu et al représente une mesure pour une conformation de type « champignon » alors que celle de Nejadnik et al correspond à une conformation de type « brosse ».

Le volume d'un whisker V_{CW} calculé à partir de l'équation 36 est de $31 \times 10^3 \text{ nm}^3$.

$$V_{CW} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 L \quad \text{Équation 36 [46]}$$

En prenant en compte l'épaisseur de la couche adsorbée, le volume apparent de charge augmente entre 32.10^3 nm^3 et 36.10^3 nm^3 pour le Pluronic® F68, et entre 32.10^3 nm^3 et 37.103 nm^3 pour le Pluronic® F127. Le volume hydrodynamique est augmenté, la fraction volumique passe de 6,5%v à 7,5%v, et le renfort hydrodynamique est d'autant plus présent.

Le diagramme Cole-Cole tracé Figure 93 montre que la seconde relaxation observée pour le mélange POE+10%mcw est plus atténuée avec le copolymère F127 qu'avec le copolymère F68.

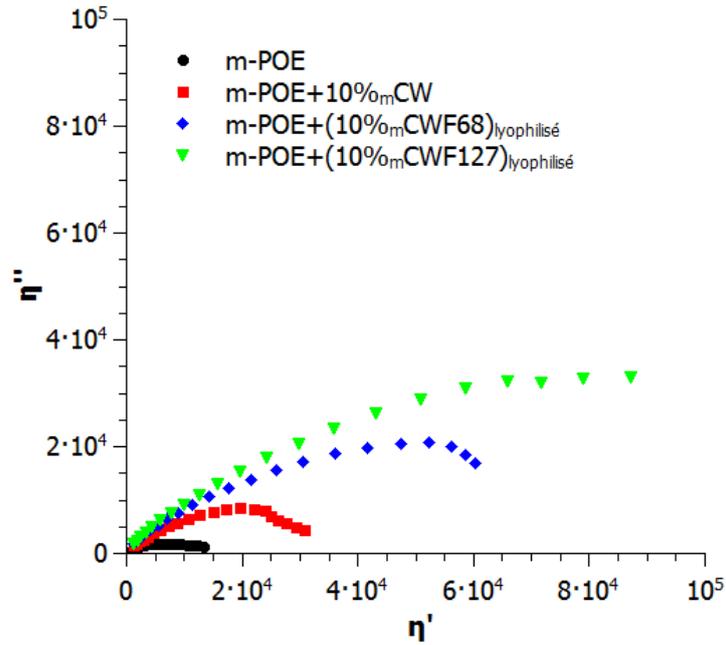


Figure 93 : Diagramme Cole-Cole pour les mélanges POE (rond), POE+10% mCW (carré), POE+(10% mCWF68)_{lyophilisé} (losange) et POE+(10% mCWF127)_{lyophilisé} (triangle).

Les analyses thermiques et en traction vont permettre de valider l'effet de la longueur de chaîne du compatibilisant sur la dispersion des whiskers dans la matrice POE. Les courbes de traction sont présentées Figure 94.

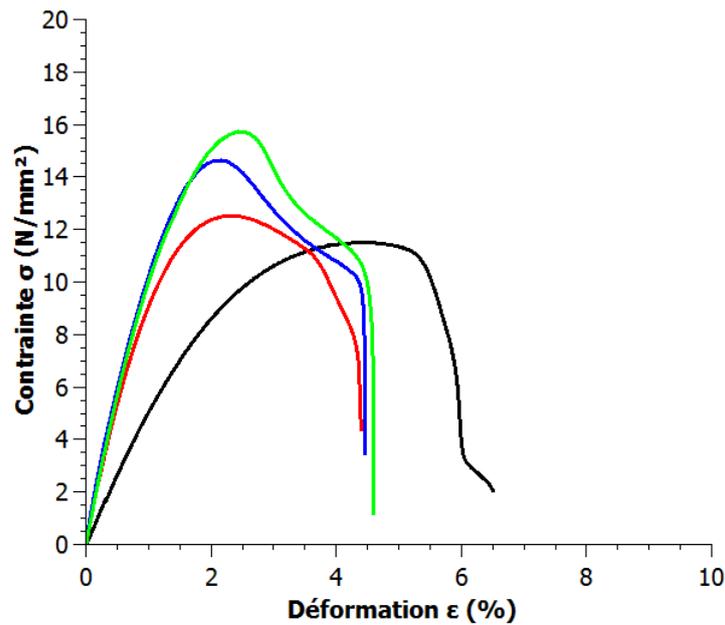


Figure 94 : Courbes de traction des mélanges POE (noir), POE+10% mCW (rouge), POE+(10% mCWF68)_{lyophilisé} (bleu) et POE+(10% mCWF127)_{lyophilisé} (vert).

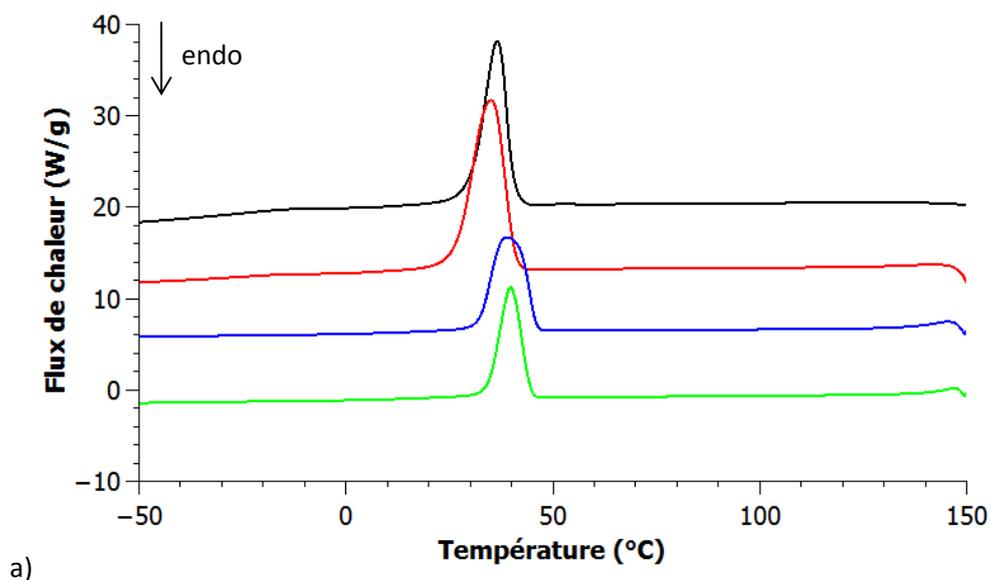
Les courbes de traction montrent un comportement très similaire pour les deux mélanges avec les compatibilisants. Une légère augmentation de la contrainte à la rupture est observée mais les modules d'Young et les déformations à la rupture sont très proches. Ces données sont regroupées dans le Tableau 16.

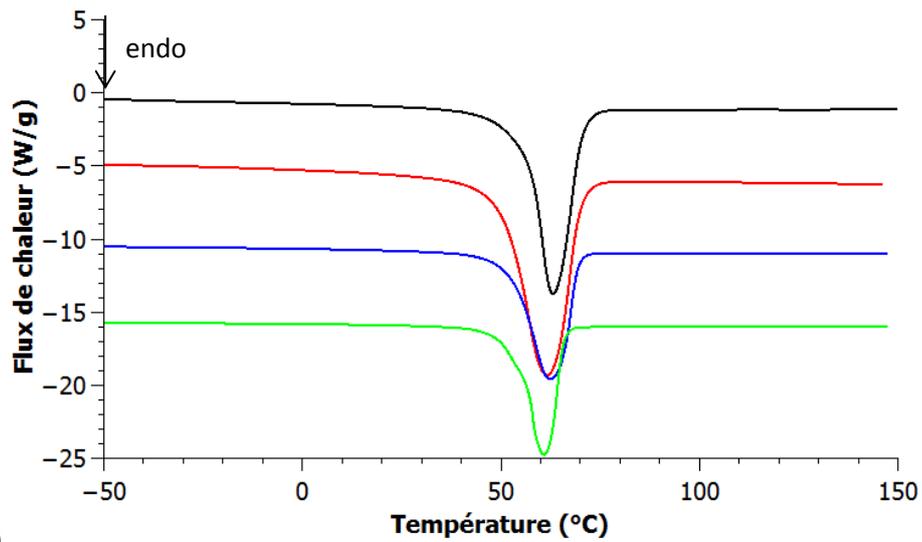
Tableau 16 : Données d'analyses mécaniques pour les mélanges POE, POE+10%*m*CW, POE+(10%*m*CWF68)_{lyophilisé} et POE+(10%*m*CWF127)_{lyophilisé}.

	POE	POE + 10% CW	POE + (10% CW _{F68}) _{freeze-drying}	POE + (10% CW _{F127}) _{freeze-drying}
E (MPa)	450 ± 50	1270 ± 60	1400 ± 90	1300 ± 100
ε _r (%)	6,5 ± 0,7	4,4 ± 0,1	4,3 ± 0,5	4,8 ± 0,9

Le module d'Young et l'allongement à la rupture sont très proches quelque soit le compatibilisant. Un renfort est apporté par les whiskers modifiés, mais la différence de longueur de chaîne des copolymères n'a pas une très grande influence sur les résultats de traction.

Les courbes DSC, présentées Figure 95, permettent d'observer l'effet de la longueur de chaîne du compatibilisant sur les températures caractéristiques ainsi que sur la cristallisation.





b)

Figure 95 : Courbes DSC a) de cristallisation et b) de fusion des mélanges POE (noir), POE+10% mCW (rouge), POE+(10% mCWF68)_{lyophilisé} (bleu) et POE+(10% mCWF127)_{lyophilisé} (vert).

Les courbes ci-dessus montrent une différence de la température de cristallisation avec le compatibilisant. La température de fusion semble moins affectée. Les données caractéristiques sont présentés Tableau 17.

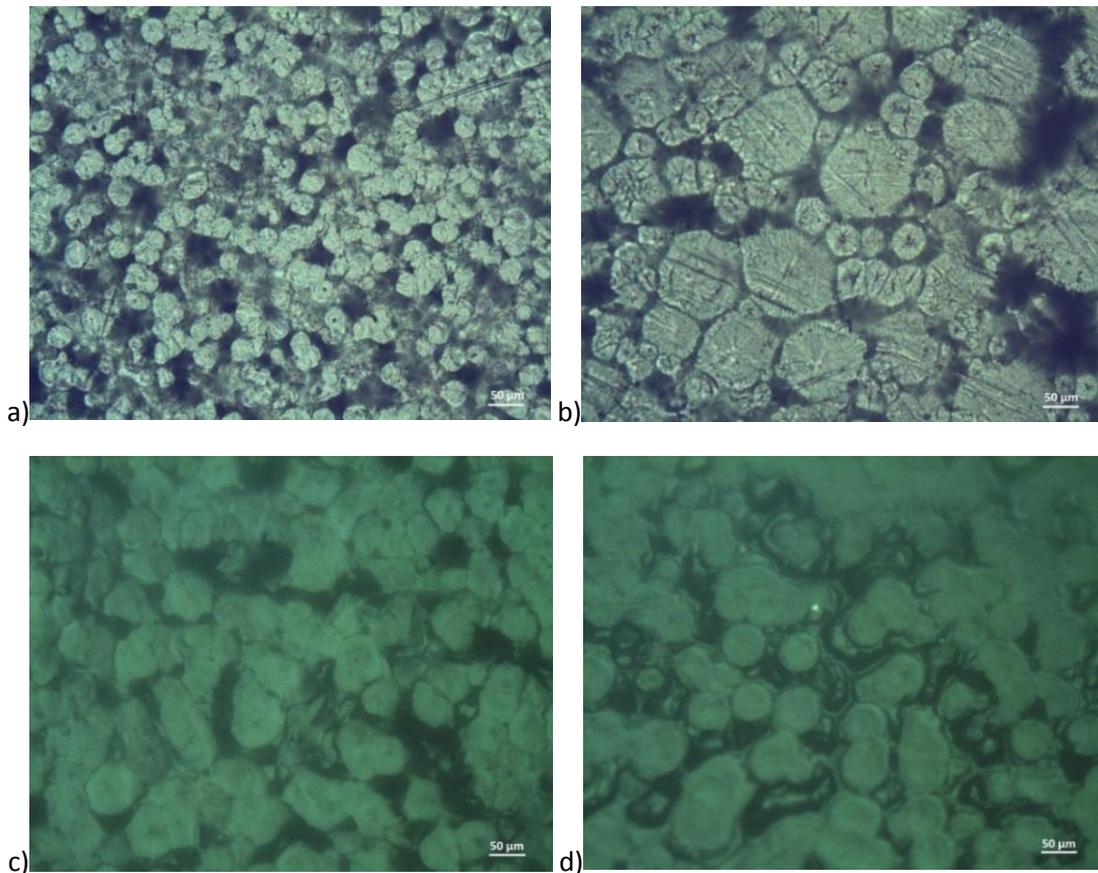


Figure 96 : Photos MOP des mélanges a) POE, b) POE+10% mCW, c) POE+(10% mCWF68)_{lyophilisé} et d) POE+(10% mCWF127)_{lyophilisé}.

Tableau 17 : Données d'analyses thermiques les mélanges POE, POE+10%CW, POE+(10% CWF_{68})_{lyophilisé} et POE+(10% CWF_{127})_{lyophilisé}.

	POE	POE + 10% CW	POE + (10% CWF_{68}) _{lyophilisé}	POE + (10% CWF_{127}) _{lyophilisé}
T_f (°C)	63	61	62	62
T_c (°C)	36	35	39	40
X_c (%)	68	76	71	70
Tailles sphérolites (μm)	24 ± 3	60 ± 20	50 ± 20	50 ± 10

Les mesures d'analyses thermiques montrent une augmentation de la température de cristallisation liée à la diminution de la mobilité des chaînes à cause du compatibilisant. Mais aucun effet de la longueur des chaînes du compatibilisant n'est visible. Une diminution du taux de cristallinité est également observée avec l'ajout de compatibilisant dans le mélange par rapport au mélange avec les CW non compatibilisés. Le copolymère F127 adsorbé empêche l'effet nucléant des CW. Ceci est normal car le POE n'est plus en contact direct avec les CW comme vu précédemment avec le copolymère F68. On retrouve donc des valeurs de taux de cristallinité proches de celle du POE seul.

Conclusion du chapitre

Dans cette partie, la dispersion des whiskers modifiés par adsorption de compatibilisant a été étudiée. Les copolymères améliorent légèrement la dispersion mais la formation d'un réseau percolant n'est pas observée dans ces mélanges. Un effet de renfort hydrodynamique est présent avec l'adsorption de longues chaînes à la surface des whiskers mais cet effet pourrait également être négatif en éloignant trop les whiskers des uns des autres et en empêchant la formation du réseau percolant [95]. Par ailleurs l'écrantage des liaisons hydrogènes entre whiskers, s'il est favorable à la dispersion, peut contribuer à empêcher la structuration du réseau et l'interaction entre CW.

Chapitre VI : Extrusion du POE contenant des whiskers

L'extrusion est une technique de mélange et de mise en forme très utilisée pour transformer les polymères. Elle permet d'obtenir notamment des films fins en continu. Si le mélangeur interne, utilisé pour des raisons de quantité de matière, permet la mise au point de formulations, l'extrusion est l'objectif de ce travail pour la dispersion en fondu des whiskers de cellulose. Les chapitres précédents ont permis de préciser les traitements et les étapes pour favoriser la dispersion des whiskers dans le POE. Dans ce chapitre, les whiskers préalablement neutralisés par l'hydroxyde de sodium, sonifiés et lyophilisés (seuls ou dans un pré-mélange avec le POE) seront dispersés dans le POE par extrusion. Un sel de lithium sera ensuite incorporé lors de l'extrusion pour l'application finale en batterie.

VI.1. Variation du process d'ajout en extrusion

VI.1.1. Protocole d'extrusion

L'étape de lyophilisation du pré-mélange pour assurer la stabilité de la dispersion des whiskers en solution aqueuse a montré une amélioration de la dispersion en mélangeur interne. Ce pré-mélange a également été utilisé en extrusion pour comparaison avec l'ajout séparé des whiskers. L'extrusion est réalisée sur une extrudeuse DSM micro 15 au Laboratoire de Rhéologie et des Procédés de Grenoble. Les deux protocoles sont comparés, l'un consistant à ajouter le POE et CW séparément dans l'extrudeuse (protocole 1, Figure 97), le second utilisant une dispersion aqueuse des CW dans le POE, lyophilisée avant introduction dans l'extrudeuse (protocole 2, Figure 97). Le mélangeage est réalisé à 90°C à 80 tours par minutes pendant 10 minutes avec recirculation, puis les films sont extrudés avec une filière plate et refroidis ensuite par un flux d'air. Les films extrudés ont entre 100 µm et 500 µm d'épaisseur.

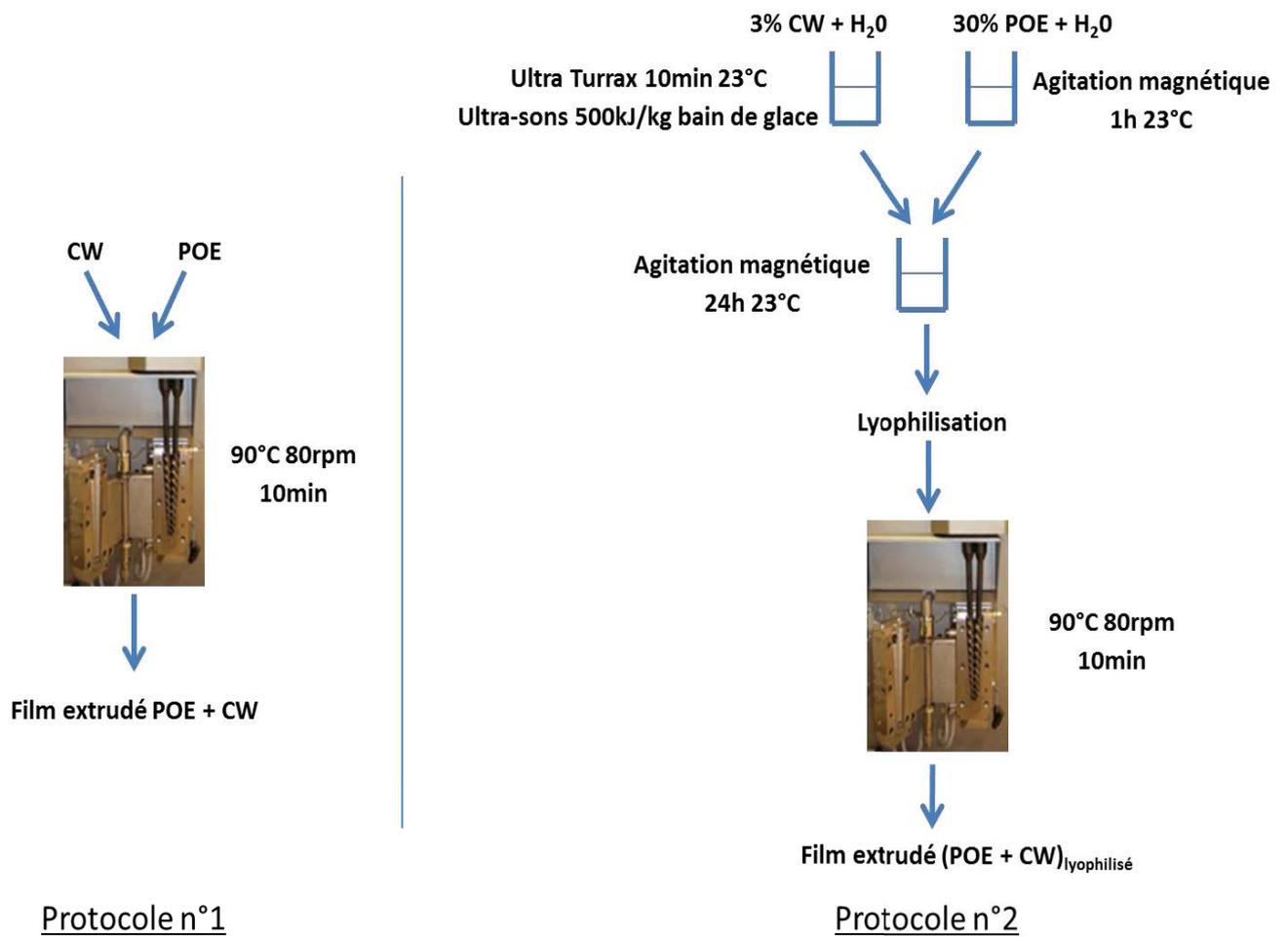


Figure 97 : Schémas des protocoles d'extrusion.

VI.1.2. Effet des protocoles d'ajout sur la dispersion

La Figure 98 présente les modules de conservation et les modules de perte à 70°C des films extrudés POE, POE+10%_mCW et (POE+10%_mCW)_{lyophilisé}.

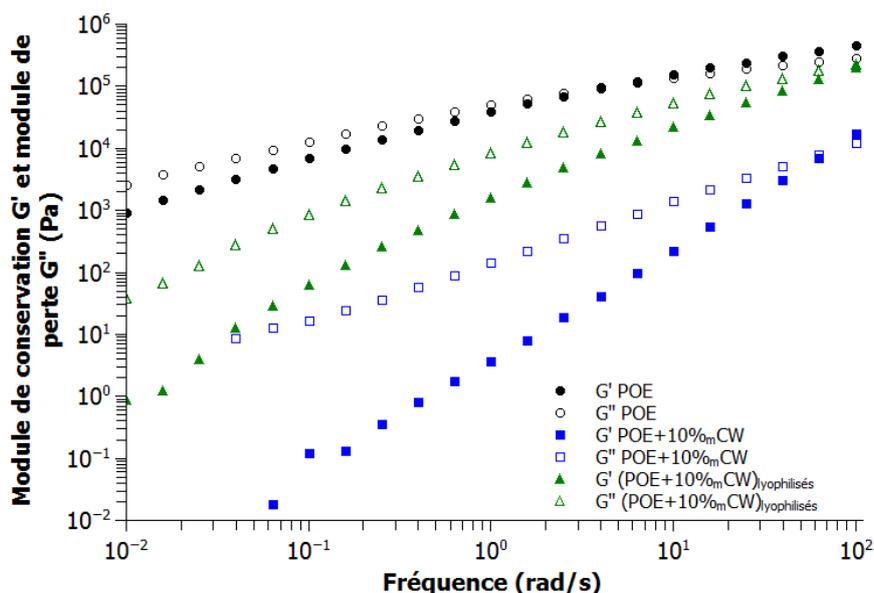


Figure 98 : Balayages en fréquences à 70°C pour les films extrudés POE (rond), POE+10%_mCW (carré) et (POE+10%_mCW)_{lyophilisé} (triangle).

Une diminution des modules est observée sur toute la gamme de fréquence. Cette diminution, très importante pour le mélange POE avec 10%_m de CW, indique une forte dégradation de la matrice. Pour ce protocole d'introduction, les pentes des modules, en échelles logarithmique, sont de 2 pour G' et de 1 pour G'' . Ces valeurs et la forme des courbes sont celles d'un polymère non enchevêtré [135] et le comportement rhéologique est newtonien. La Figure 99 montre la viscosité observée pour les films.

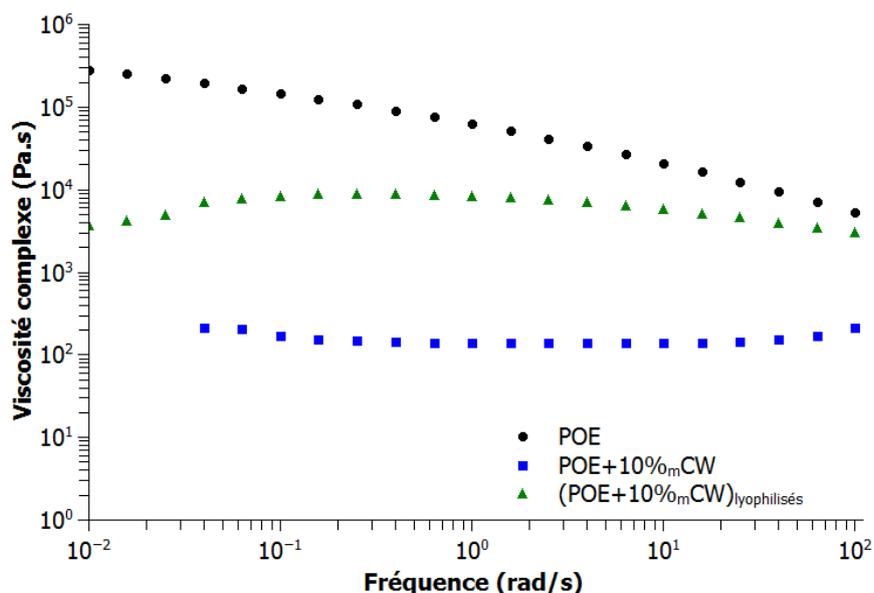


Figure 99 : Viscosités complexe en fonction de la fréquence pour les films extrudés POE (rond), POE+10%_mCW (carré) et (POE+10%_mCW)_{lyophilisé} (triangle).

La viscosité à basse fréquence est passée de 300 000 Pa.s à 200 Pa.s. Pour ce qui est des masses molaires, l'absence d'enchevêtrements indique une masse molaire inférieure à la masse critique d'apparition de ces enchevêtrements, soit 7 000 g/mol. Le mélange lyophilisé est moins dégradé en extrusion, toutefois sa stabilité est fortement compromise. En effet, pour des expériences longues au rhéomètre et un temps supérieur à 15 min pour les fréquences inférieures à 0,1 rad/s, la viscosité chute indiquant une poursuite de la dégradation. Le diagramme Cole-Cole réduit, où les viscosités sont divisées par la viscosité newtonienne (Figure 100), montre les modifications de comportement après l'extrusion.

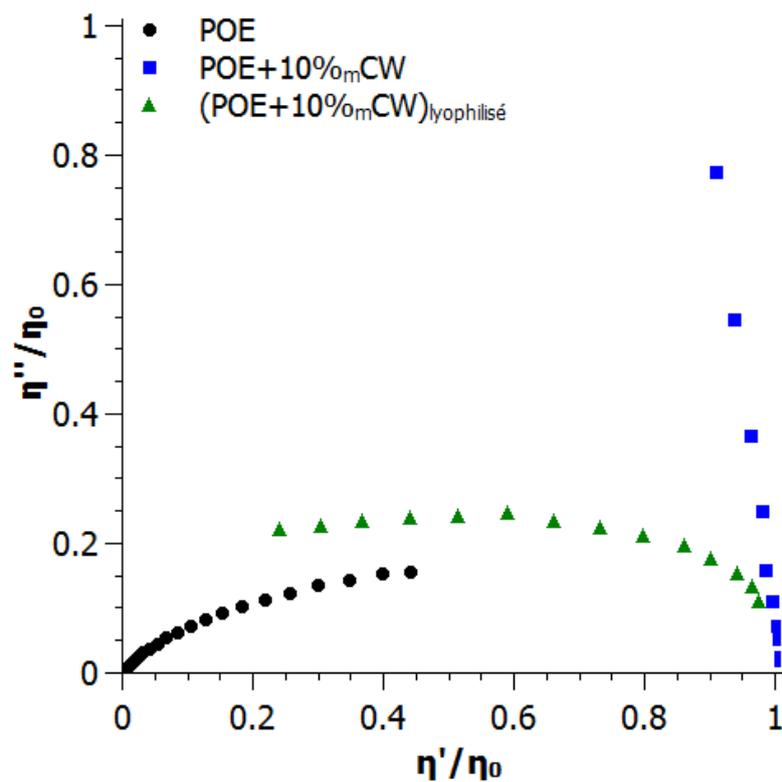


Figure 100 : Diagramme Cole-Cole des films extrudés POE (rond), POE+10%CW (carré) et (POE+10%CW)_{lyophilisé} (triangle).

Les points liés à la dégradation dans le rhéomètre ont été supprimés. Les courbes montrent une différence de comportement de relaxation selon les films extrudés. Le film (POE+10%CW)_{lyophilisé} présente un comportement viscoélastique enchevêtré avec une diminution du temps de relaxation par rapport au film POE, visible par l'augmentation du rayon de la courbe, indiquant une petite diminution de masse molaire. Le film POE+10%CW présente quant à lui un comportement de Rouse ($\eta'=\eta_0$, $\eta''=\tau_R\omega\eta_0$ avec τ_R temps de relaxation de Rouse), qui confirme une forte dégradation de la matrice jusqu'à un comportement de fluide viscoélastique non enchevêtré.

Les distributions de masses des films extrudés déterminées par rhéologie inverse à partir des balayages en fréquences sont présentées Figure 101. Les résultats sont néanmoins à prendre avec précaution car la méthode ne permet pas de prendre en compte la présence des whiskers de cellulose.

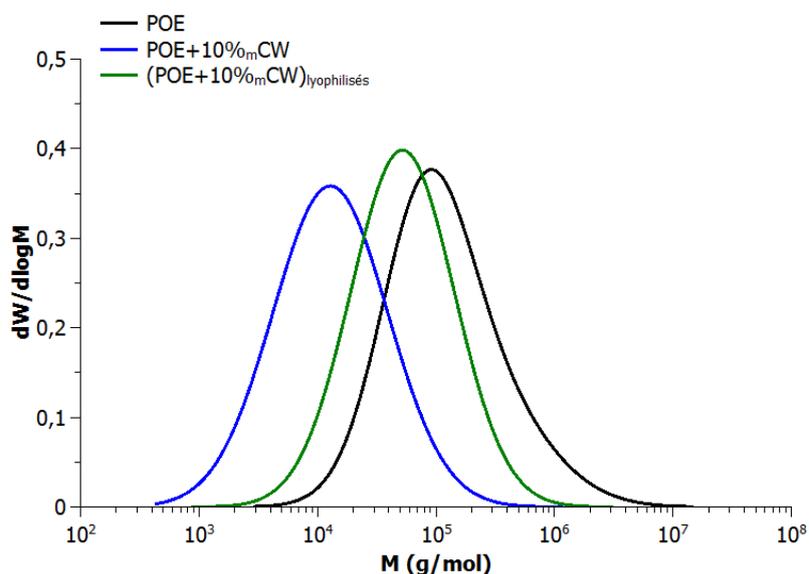


Figure 101 : Distribution de masse des films extrudés POE (noir), POE+10%_mCW (bleu) et (POE+10%_mCW)_{lyophilisé} (vert).

Ce graphique confirme les résultats rhéologiques précédents. Le film POE seul a une masse molaire moyenne en poids de 257 000 g/mol. Avec l'ajout des whiskers, la dégradation est importante avec une masse molaire moyenne en poids finale à 35 600 g/mol pour le film POE+10%_mCW et à 86 200 g/mol pour le film (POE+10%_mCW)_{lyophilisé}. Une dégradation thermo-mécanique importante est observée en présence des whiskers, notamment avec le protocole n°1 pour lequel le POE et les charges sont ajoutés séparément.

VI.1.3. Effet du sel de lithium en extrusion

Le sel de lithium, LiTfSi, est mélangé au polymère pour obtenir un électrolyte solide, le rapport molaire entre le nombre d'oxygène du POE et le nombre de lithium du sel O/Li est de 25. Les deux protocoles précédents sont utilisés et le sel de lithium est ajouté au mélange dans l'extrudeuse comme indiqué Figure 102.

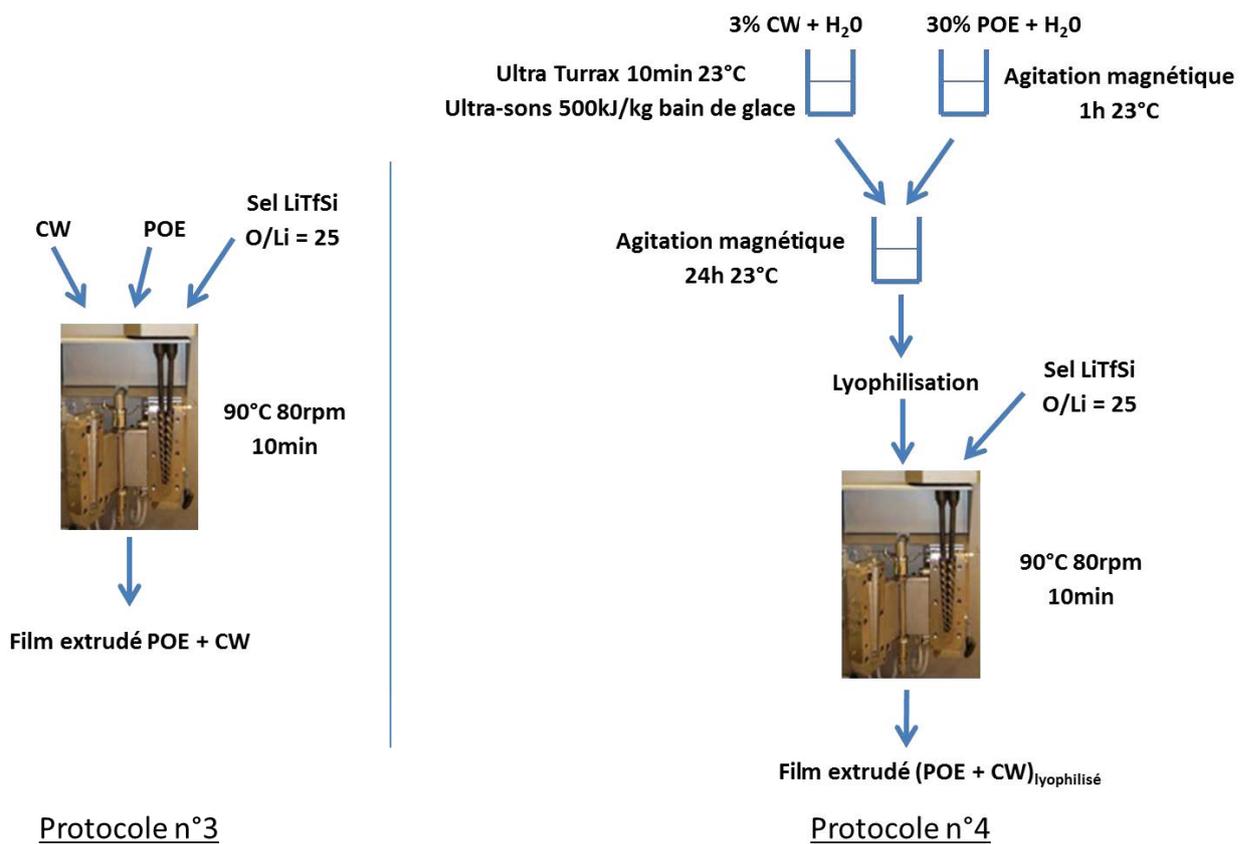


Figure 102 : Schémas des protocoles d'extrusion.

La Figure 103 compare les viscosités des différents mélanges, avec ou sans sel. Les remarques précédentes restent inchangées en présence de sel. La dégradation est importante pour le film à partir du mélange POE et CW lyophilisé. Les viscosités sont plus basses en présence de sel, de 2 900 Pa.s à 420 Pa.s, par un effet plastifiant et une augmentation du volume libre. Par contre, à basse fréquence la viscosité n'est plus newtonienne et un seuil se manifeste. Le comportement est celui d'un fluide de Bingham.

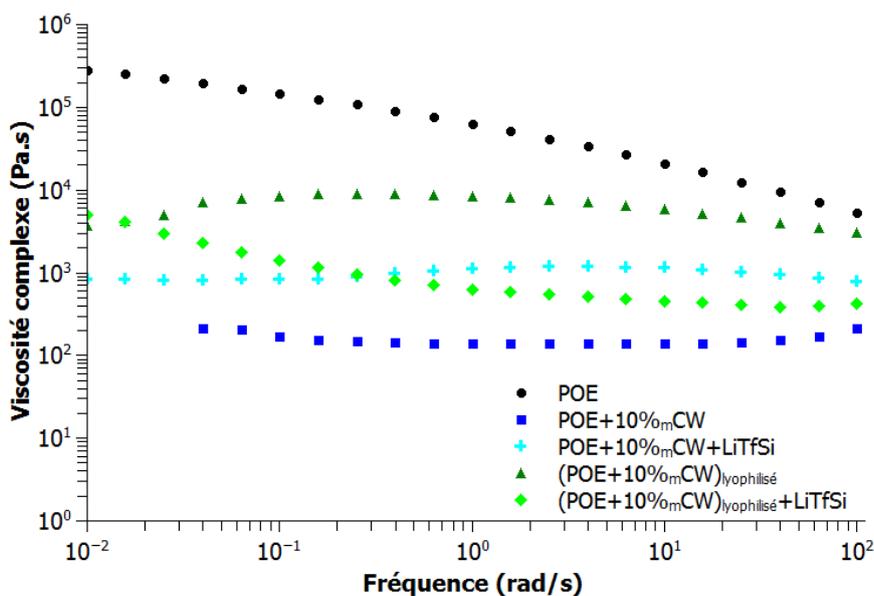


Figure 103 : Viscosités complexe à 70°C en fonction de la fréquence pour les films POE (rond), POE+10%_mCW (carré), POE+10%_mCW+LiTfSi (croix), (POE+10%_mCW)_{lyophilisé} (triangle) et (POE+10%_mCW)_{lyophilisé}+LiTfSi (losange).

Le seuil est plus visible sur la Figure 104 en modules, où des plateaux à basses fréquences à 10 Pa pour G' et 70 Pa pour G'' sont observés. Ils pourraient être associés à une réticulation physique apportée par les liaisons entre les cations Li^+ et l'oxygène du POE formant ainsi des ponts inter-chaînes [12].

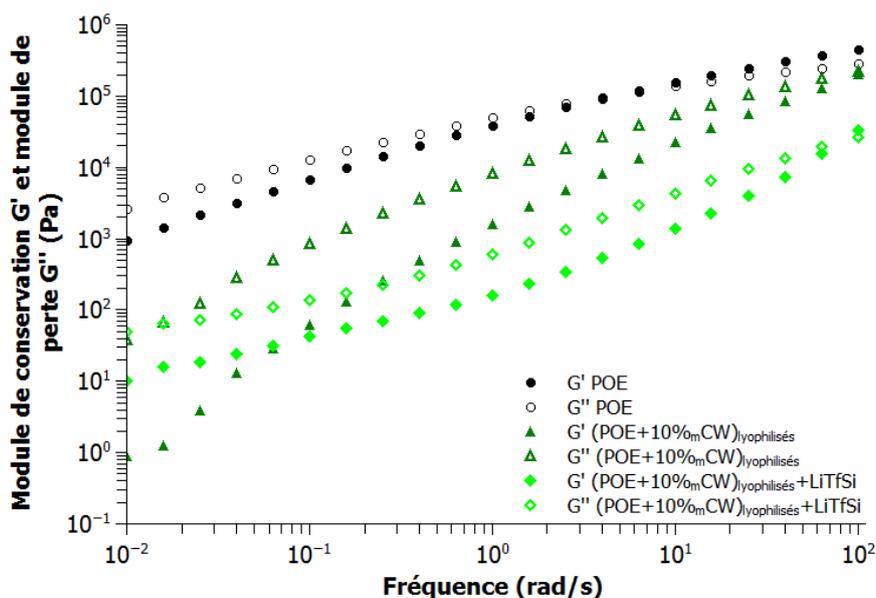


Figure 104 : Balayages en fréquences à 70°C des films POE (rond), (POE+10%_mCW)_{lyophilisés} (triangle) et (POE+10%_mCW)_{lyophilisés}+LiTfSi (losange).

Comme précédemment, la lyophilisation limite la dégradation, avec une viscosité à 10^4 Pa.s, mais les polymères sont sensibilisés à la dégradation et se dégradent dans le rhéomètre.

Le diagramme Cole-Cole réduit des films extrudés (Figure 105) a été obtenu à partir des viscosités η' et η'' .

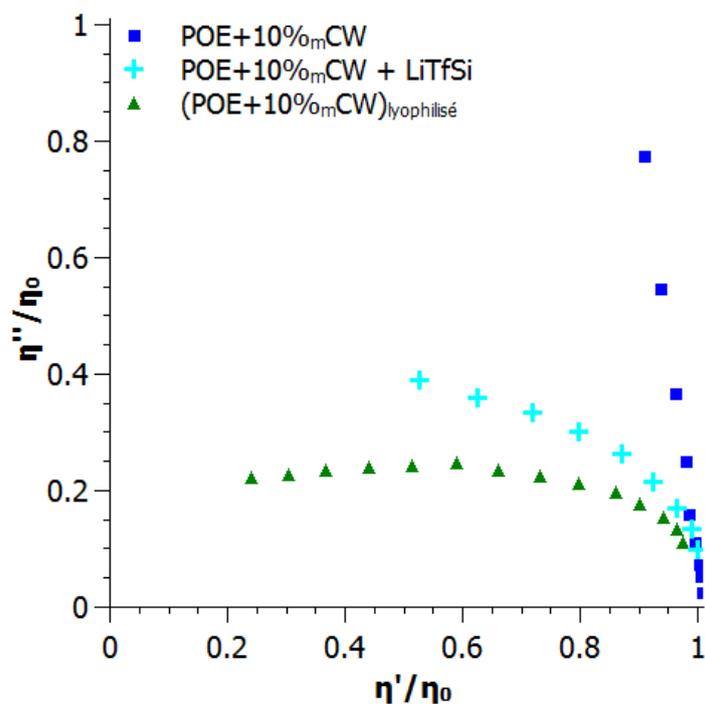


Figure 105 : Diagramme Cole-Cole pour les films extrudés.

Le fluide à seuil $(\text{POE}+10\%_{\text{m}}\text{CW})_{\text{lyophilisé}}+\text{LiTfSi}$ a une viscosité newtonienne infinie et ne peut donc pas être représenté de cette manière. Un comportement différent est observable entre le film POE+10%_mCW avec et sans sel de lithium. Pour le film avec le sel, la présence d'un arc de cercle montre un comportement viscoélastique proche du POE, indiquant une dégradation de la matrice moins importante. Pour quantifier la dégradation en présence de sel de lithium, la détermination des masses molaires est réalisée à l'aide de la rhéologie inverse. Les distributions de masse des différents films extrudés sont présentées Figure 106 et les valeurs des masses molaires moyennes en poids sont données dans le Tableau 18.

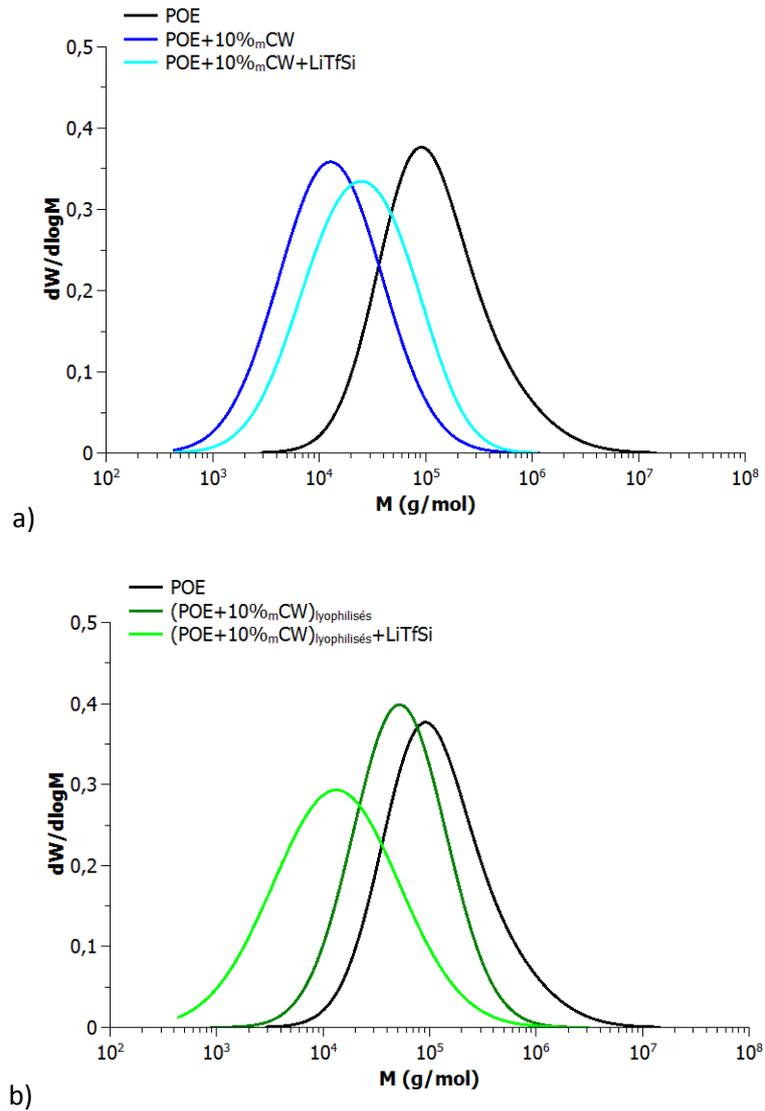


Figure 106 : Distribution de masse des différents films extrudés.

Tableau 18 : Masses molaires moyennes en poids des films extrudés obtenues par rhéologie inverse.

	POE	POE+10% _m CW	(POE+10% _m CW) _{lyophilisé}
Sans LiTfSi	M _w = 257 000 g/mol	M _w = 35 600 g/mol	M _w = 86 200 g/mol
Avec LiTfSi	/	M _w = 44 000 g/mol	M _w =33 600 g/mol

La dégradation de la matrice est visible pour les films extrudés avec le sel de Lithium, par comparaison au film POE seul (Figure 106) et la dégradation est du même ordre pour le film POE+10%_mCW avec et sans sel de lithium. Pour le film (POE+10%_mCW)_{lyophilisé} la dégradation est beaucoup plus importante avec le sel. L'effet est différent selon le protocole utilisé pour l'ajout de matière dans l'extrudeuse. Néanmoins, les essais d'extrusion de ces films ont été réalisés dans une

atmosphère ambiante non contrôlée, et une atmosphère sèche permettrait d'éviter cette dégradation.

La stabilité thermique des films extrudés a été étudiée par ATG (Figure 107).

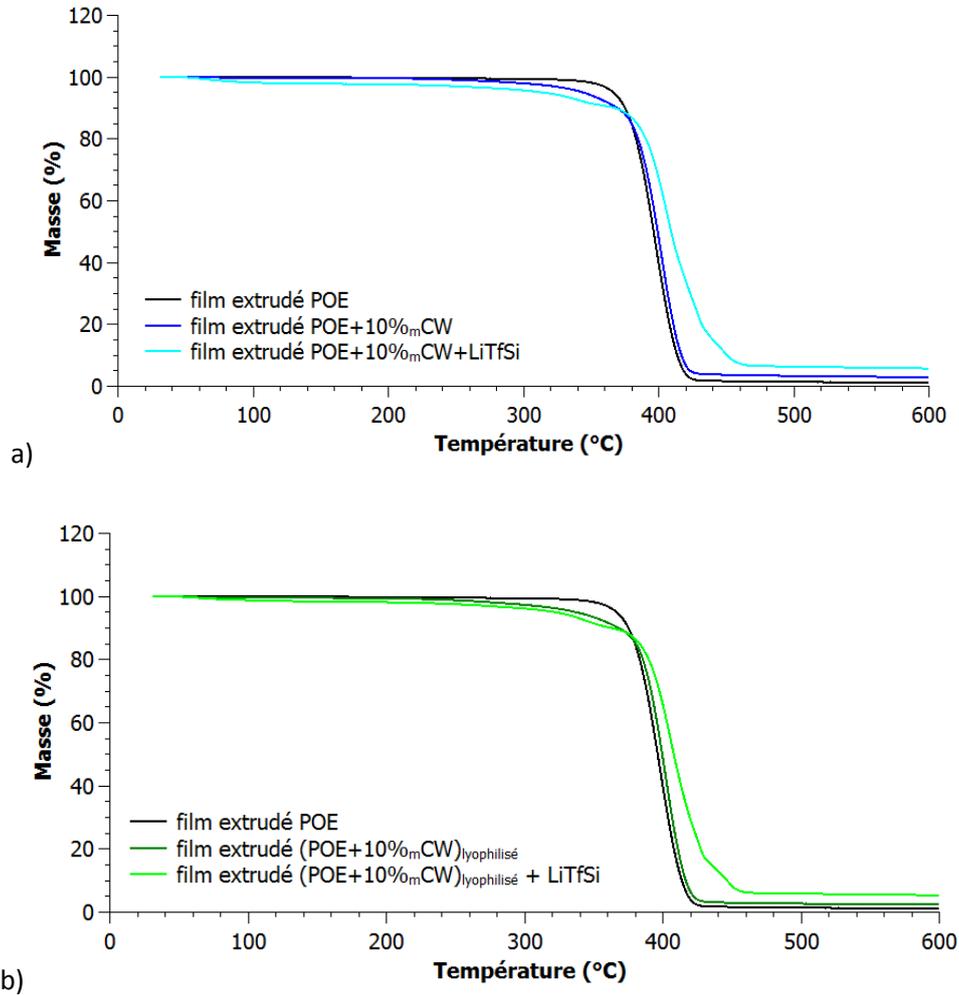


Figure 107 : Courbes d'analyses thermogravimétriques des films extrudés.

Une diminution de la température de dégradation de 340°C pour le POE à 290-300°C pour les films contenant des whiskers (pré-mélange lyophilisés ou non) est observée. Ce début de dégradation correspond aux whiskers, sensibles à la température. Avec l'ajout de sel de lithium, 2% des films sont dégradés à partir de 50°C, puis la dégradation est vraiment présente à partir de 260-280°C, correspondant à la température de début de dégradation des whiskers de cellulose. La dégradation de la matrice semble modifiée, avec notamment une température de fin de dégradation plus élevée. Pour comprendre le mécanisme, les dérivées de ces courbes sont tracées Figure 108.

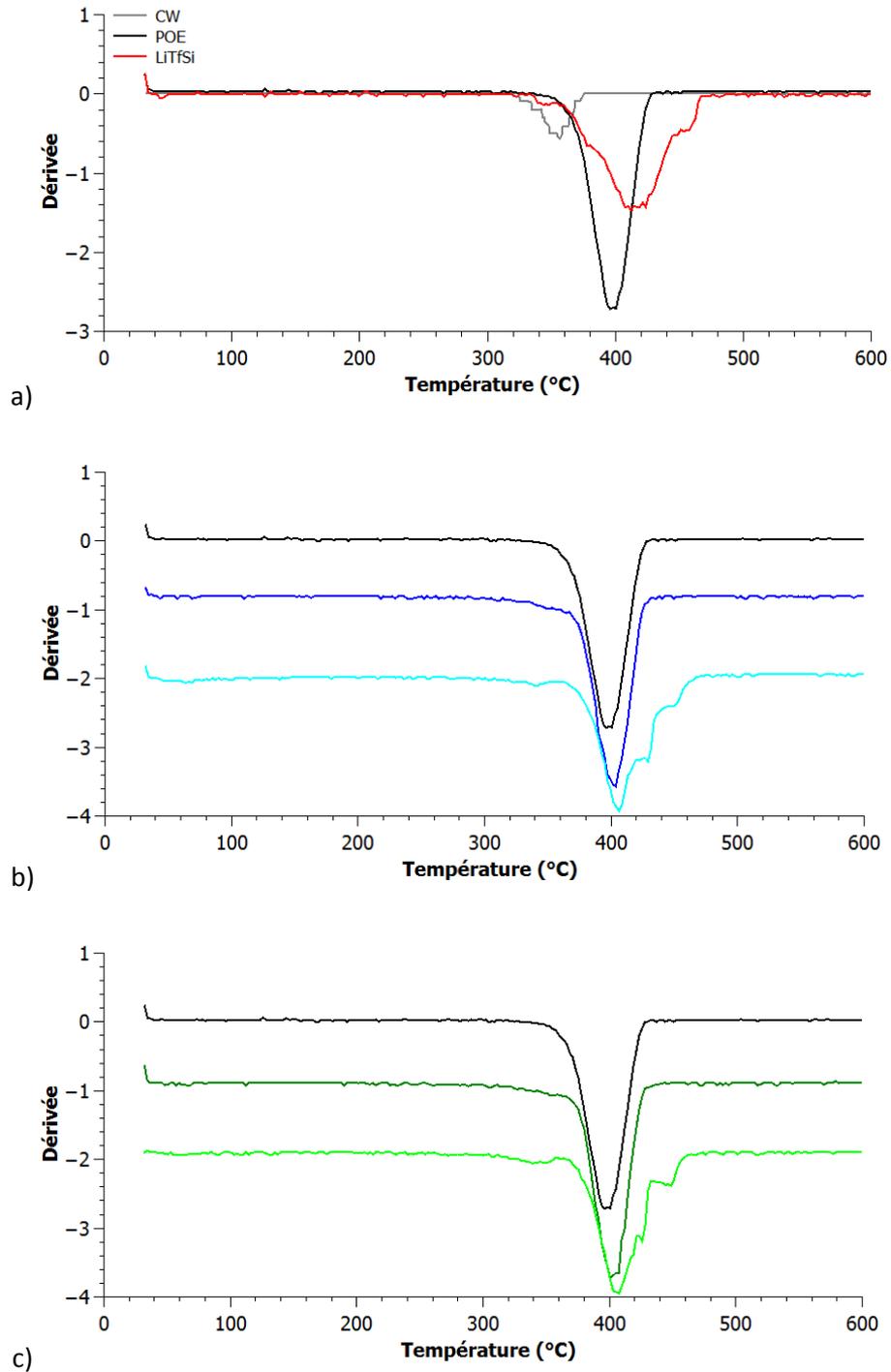


Figure 108 : Dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques des CW (gris), du sel de lithium (rouge) et des films extrudés POE (noir), POE+10%mcw (bleu), POE+10%mcw+LiTfSi (turquoise), $(\text{POE}+10\%mcw)_{\text{lyophilisé}}$ (vert) et $(\text{POE}+10\%mcw)_{\text{lyophilisé}}+\text{LiTfSi}$ (vert fluo).

Sur ces dérivées, la dégradation des whiskers est observée pour les différents films à partir de 300°C. En présence de sel de lithium, deux mécanismes supplémentaires sont visibles. Ils correspondent aux mécanismes de dégradation du sel de lithium présent dans les films à 20%m. La dégradation

thermomécanique de la matrice, observée précédemment, semble avoir peu d'influence sur la température caractéristique de dégradation, quel que soit le protocole d'extrusion utilisé. Les courbes DSC sont présentées Figure 109 afin d'étudier l'influence du sel sur les températures caractéristiques.

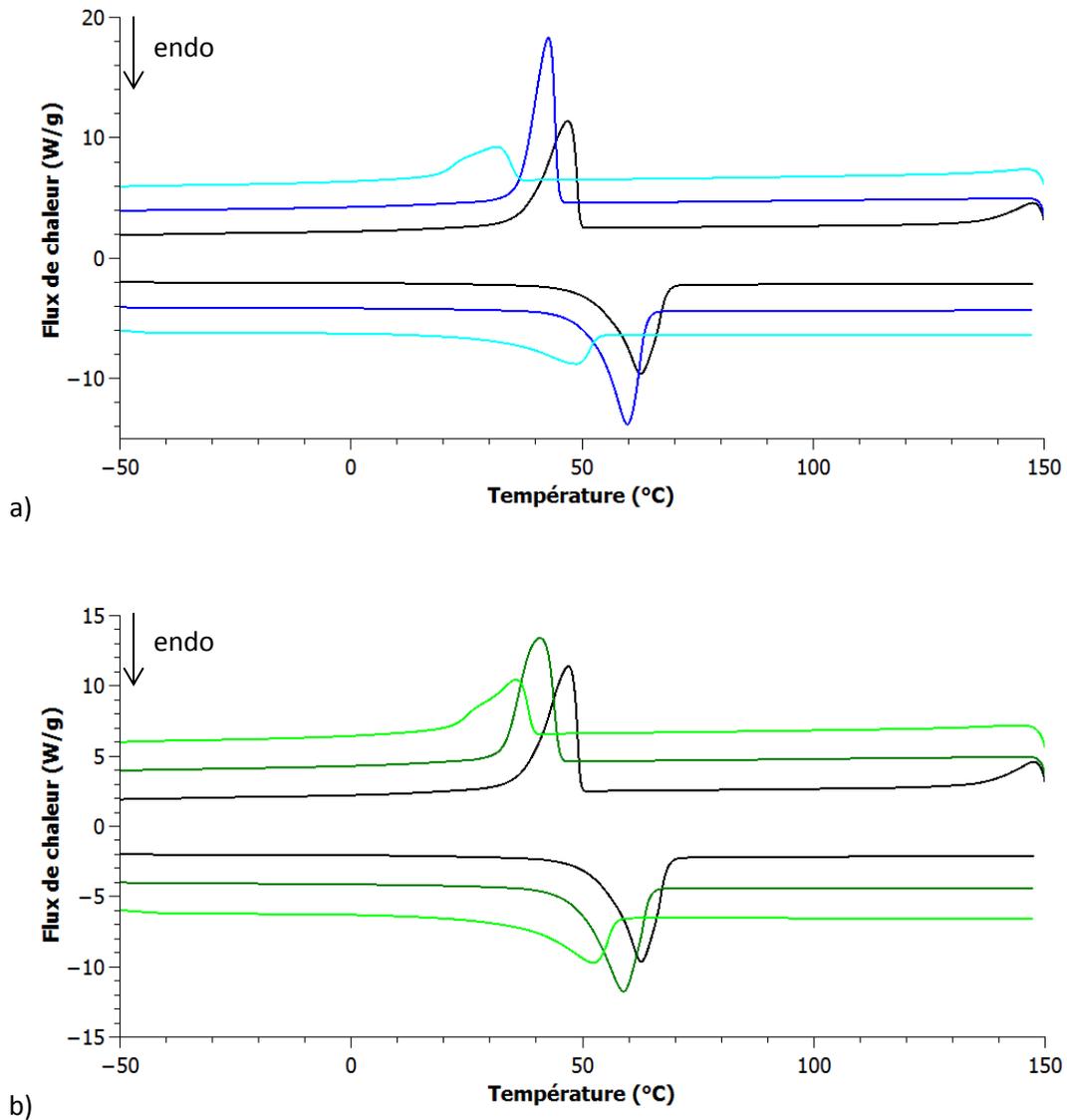


Figure 109 : Courbes DSC des films extrudés a) POE (noir), POE+10%MCW (bleu) et POE+10%MCW+LiTfSi (turquoise) et b) POE (noir), $(\text{POE}+10\%\text{MCW})_{\text{lyophilisé}}$ (vert) et $(\text{POE}+10\%\text{MCW})_{\text{lyophilisé}}+\text{LiTfSi}$ (vert fluo).

Ces courbes montrent une diminution de la température de fusion et de la température de cristallisation pour les films contenant des whiskers. Ces diminutions sont accentuées avec l'ajout de sel de lithium. Les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Données caractéristiques des analyses DSC des films extrudés.

Films extrudés	POE	POE + 10% <i>m</i> CW	POE + 10% <i>m</i> CW + LiTfSi	(POE+10% <i>m</i> CW) _{lyophilisé}	(POE+10% <i>m</i> CW) _{lyophilisé} + LiTfSi
T _f (°C)	63	60	49	58	52
T _c (°C)	47	43	31	40	35
X _c (%)	68	71	32	70	37

Ces données montrent une importante diminution des températures de fusion et de cristallisation mais également du taux de cristallinité des films en présence de sel de Lithium [12] [136]. La solubilité du lithium dans le POE, provoquant des interactions et un réseau physique formé entre les cations du lithium et les chaînes de POE, perturbent la structure cristalline du polymère sans supprimer complètement la cristallinité [12].

VI.1.4. Conclusion : Effet néfaste de l'orientation sur la formation du réseau de CW

Les mélanges réalisés en mélangeur interne et les films réalisés en extrudeuse n'ont jamais montré de réseau percolant des whiskers, alors que le réseau est observé sur les films par évaporation de solvant. L'explication la plus probable peut être donnée en reprenant l'analyse des conditions de percolation du chapitre IV. Dans un écoulement de cisaillement (mélangeur, extrudeuse, filière), l'orientation modifie le volume d'interaction des particules. En effet, les ellipses sont orientées dans le sens des fibres et le volume efficace est diminué. Pour une orientation avec un angle de θ , le petit diamètre de l'ellipsoïde de révolution est environ $l \times \sin(\theta)$ donc la fraction efficace occupée par des particules orientées à θ est donnée par l'équation 37 :

$$\Phi_{eff} = \frac{n4\pi(l/2)(d/2)^2(\sin\theta)^2}{3V} \quad \text{Équation 37}$$

soit Φ la fraction volumique occupée par n particules non changées (cf équation 24 du chapitre IV).

Le rapport des deux grandeurs donne

$$\frac{\Phi_{eff}}{\Phi} = p^2 \sin^2 \theta \quad \text{Équation 38}$$

Ce qui donne le seuil de percolation

$$\Phi_p = \frac{\Phi_M}{(p \sin \theta)^2} \quad \text{Équation 39}$$

Dans les écoulements de cisaillement, la période de rotation d'un objet sphérique est

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} (p + 1/p) \quad \text{Équation 40}$$

avec $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse de cisaillement et p le facteur de forme.

L'orientation des fibres va donc très rapidement se produire et détruire le réseau en reculant le seuil de percolation, on peut estimer qu'une demi-période conduit à l'alignement préférentiel dans l'axe de l'écoulement notamment par l'interaction avec les parois. Par exemple, dans une filière plate où le gradient de cisaillement est

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{Wh^2} \quad \text{Équation 41}$$

avec Q le débit, W la largeur de la filière et h la hauteur de la filière.

Le temps de résidence est :

$$t_R = \frac{WhL}{Q} \quad \text{Équation 42}$$

avec L la longueur de la filière.

Le temps de résidence peut donc être simplifié par :

$$t_R = \frac{6L}{\dot{\gamma}h} \quad \text{Équation 43}$$

Ainsi le rapport entre ce temps de résidence et la période de rotation est :

$$\frac{t_R}{T} \approx \frac{L}{h(p+1/p)} \quad \text{Équation 44}$$

Lorsque ce rapport est supérieur à 1, une orientation significative peut être attendue, en particulier aux bords de l'écoulement où il y a interaction avec la paroi. Les grands facteurs de forme, les longueurs d'écoulement faibles et les grands entrefers sont favorables au maintien de la désorientation et du réseau. Dans notre cas, avec une longueur de filière de 1 cm, une hauteur de

L'extrusion du film POE 20 000 a été réalisée avec une vitesse des vis de 80 rpm et à une température de 60°C pour les 10 zones et de 58°C pour la filière. Pour le film POE 20 000 avec 10%_m de whiskers la vitesse est de 90 rpm et la température de 60°C pour les zones et la filière. La température a dû être légèrement modifiée pour des raisons de facilité d'extrusion. La filière est une filière plate de 100 mm de largeur et de 0,5 mm d'épaisseur.

V.2.2. Caractérisation de la dispersion

Les films extrudés sont analysés en spectrométrie mécanique à 64°C. Les modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence sont présentés Figure 111 a et la viscosité complexe Figure 111 b.

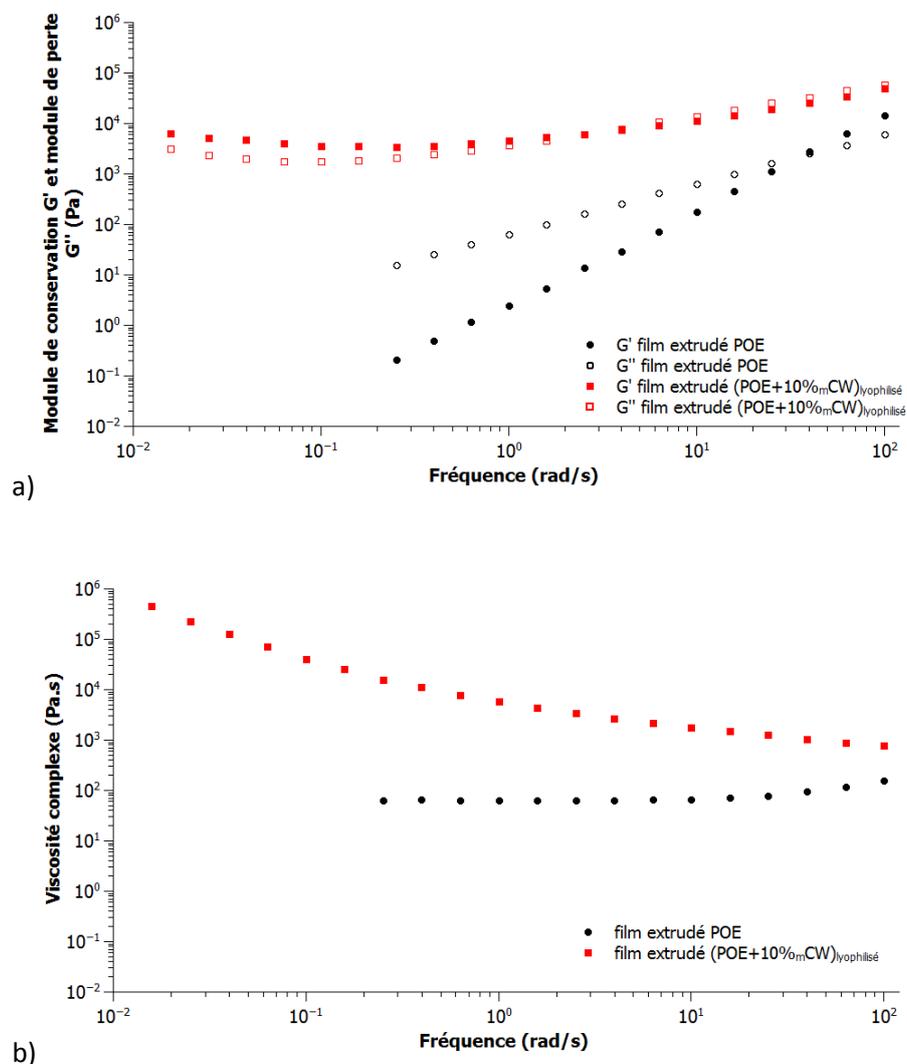


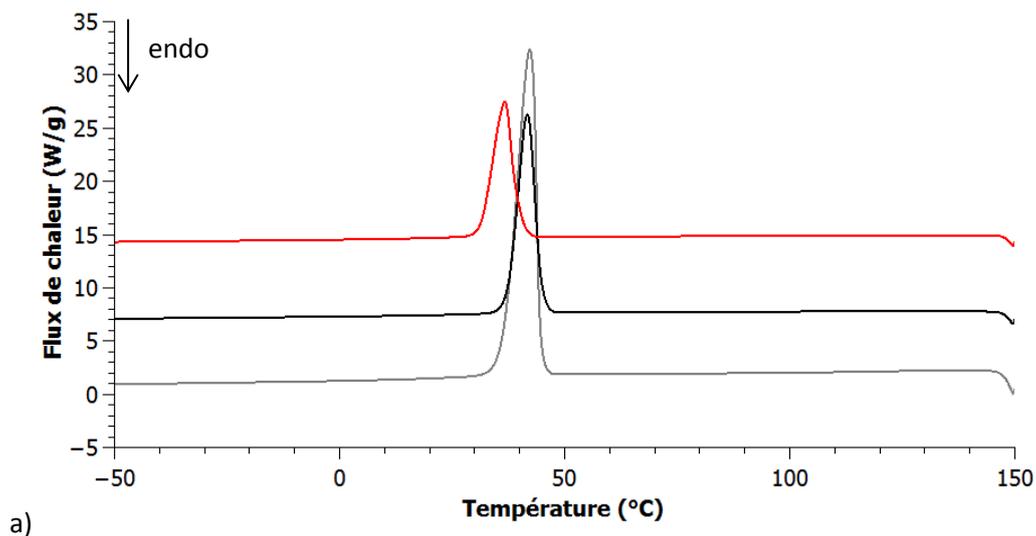
Figure 111 : a) Modules de conservation et module de perte et b) viscosité complexe en fonction de la fréquence à 64°C pour les films extrudés.

Les courbes montrent, pour le film POE 20 000, des pentes des modules de 2 pour G' et de 1 pour G'' en échelles logarithmique. La forme des courbes et les valeurs des pentes indiquent que le comportement rhéologique du POE 20 000 est newtonien. La viscosité de 60 Pa.s indique que la masse du POE après extrusion est au-delà de la masse critique d'apparition des enchevêtrements de 3 500 g/mol. La détermination des distributions de masses n'est pas possible par la technique de rhéologie inverse mais la masse molaire moyenne en poids peut être déterminée par l'équation 45 à l'aide de la viscosité limite η_0 et de K la constante.

$$\eta_0 = KM^{3,4} \quad \text{Équation 45}$$

Avec $\eta_0 = 65 \text{ Pa.s}$ et $K = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ Pa.s(mol/g)}^{3,4}$, la masse molaire moyenne en poids du POE extrudé est de 19 500 g/mol. Cette valeur prouve que le polymère ne subit pas de dégradation lors de l'extrusion. Le film POE 20 000 avec 10%*m* de whiskers montre quant à lui un plateau des modules aux basses fréquences, indice de la formation du réseau percolant des CW. La diminution de la viscosité permet donc d'éviter l'orientation des whiskers dans l'extrudeuse par une amélioration de la mobilité des whiskers dans le polymère de faible masse. La formation d'un réseau percolant entre les whiskers devient possible dans les conditions de concentration prévues par la loi de Dufresne.

Les courbes DSC, Figure 112, permettent d'observer l'effet de l'extrusion et des whiskers sur les données caractéristiques de la matrice, comparé au POE 20 000 non extrudé.



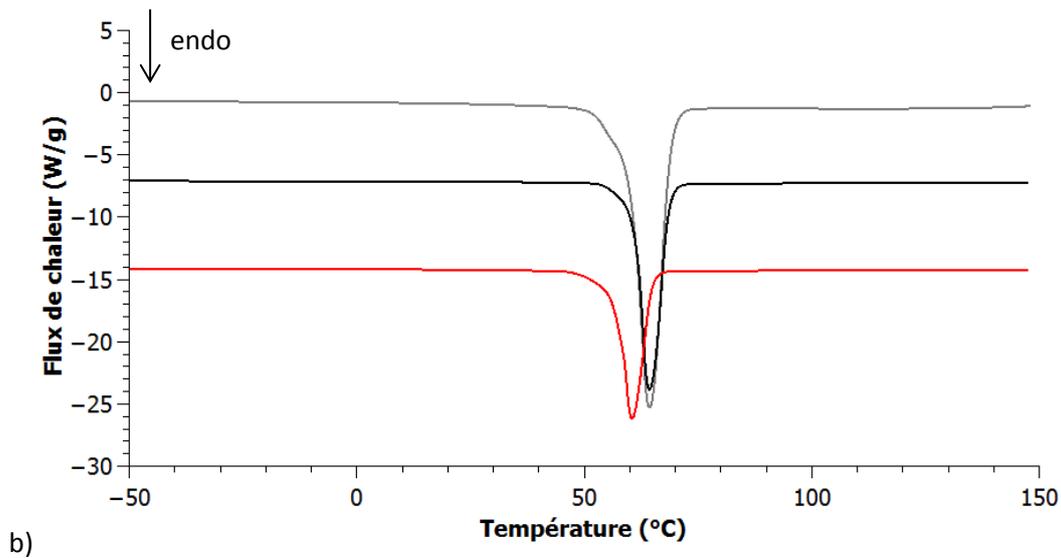


Figure 112 : Courbes de DSC a) cristallisation et b) fusion du POE 20 000 (gris), du film extrudé POE 20 000 (noir) et du film extrudé (POE 20 000 +10%*m* CW)_{lyophilisé} (rouge).

Les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Données caractéristiques des analyses DSC des films extrudés.

	POE 20 000	Film extrudé POE 20 000	Films extrudé (POE 20 000+ 10% <i>m</i> CW) _{lyophilisé}
T _f (°C)	64	64	61
T _c (°C)	41	42	36
X _c (%)	78	83	70

Ces données montrent une petite diminution des températures de fusion et de cristallisation pour le film extrudé avec les whiskers de cellulose. Le taux de cristallisation est augmenté pour le film extrudé POE mais diminué lorsque l'extrusion se fait en présence de whiskers. Ces taux de cristallinité sont très élevés et sont à relier aux clichés réalisées au MOP Figure 113.

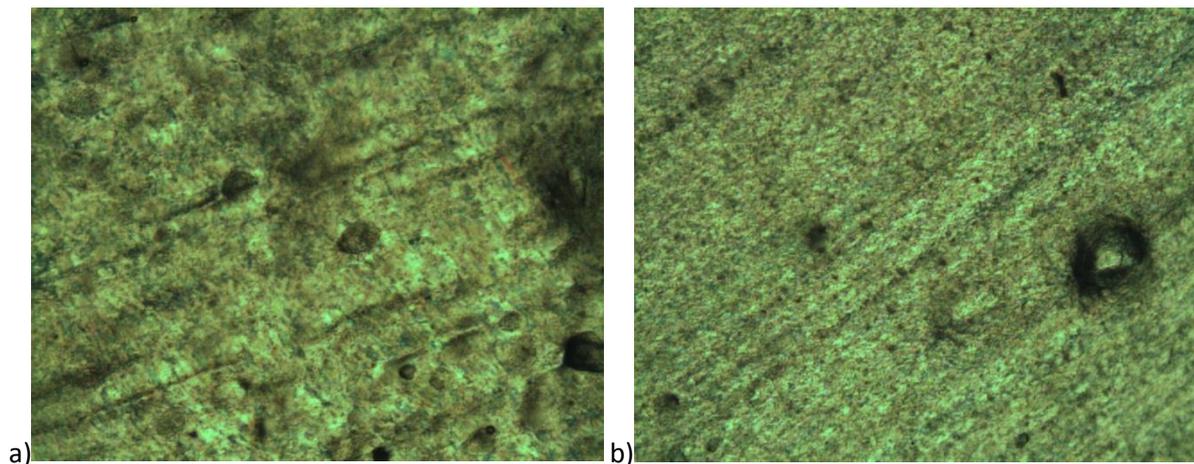


Figure 113 : Clichés MOP des films extrudés a) POE 20 000 et b) (POE 20 000 + 10% m CW)_{lyophilisé}.

Ces clichés ne montrent pas de sphérolites de grande taille. La cristallisation étant rapide et sur une fine épaisseur, la morphologie n'est pas visible. Soit les sphérolites sont très petites, soit la cristallisation est en fibrilles. Ces clichés sont tout de même en accord avec les taux de cristallisation élevés déterminés avec la DSC.

Conclusion du chapitre

Si l'addition d'un sel de lithium participe à la formation d'un réseau physique par interaction des cations avec les chaînes de POE, l'extrusion a montré une forte dégradation thermo-mécanique du POE de haute masse molaire, en présence ou non de sel de lithium. Cette dégradation importante en présence de lithium est évidemment un verrou à l'application dans le domaine des batteries. Néanmoins, la diminution de la viscosité de la matrice semble avoir un effet favorable sur la formation d'un réseau percolant. De façon générale, il semble que l'orientation des whiskers dans des écoulements avec une forte viscosité soit importante, en extrusion et en mélangeur interne, et qu'elle nuise à la formation du réseau de CW en reculant le seuil de percolation. L'extrusion d'un POE de plus faible masse molaire en présence de charges a ainsi permis de diminuer la viscosité du mélange et de limiter cette orientation. Un plateau est alors observé sur les modules lors des balayages en fréquences, indiquant la présence d'un réseau de charges.

Chapitre VII : Utilisation d'un copolymère réticulable pour l'extrusion de films séparateurs de batteries

L'échec du renforcement de films de POE par des whiskers de cellulose dans des processus d'extrusion ou de mélange est lié à l'orientation, due au cisaillement, qui déstructure le réseau de whiskers. Toutefois, il a été vu dans la dernière partie du chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir un réseau percolant lorsque le polymère utilisé avait initialement une faible viscosité. Cependant, des films réalisés avec le PEG 20000 ne permettent pas un renfort suffisant pour une utilisation comme film séparateur de batterie. Une seconde solution qui consisterait à apporter le renforcement par l'utilisation d'un polymère réticulable, et non plus par la charge elle-même a été envisagée. La faible masse initiale peut permettre d'éviter les effets d'orientation. Le copolymère devra être extrudable pour être réticulé à la sortie de la filière par irradiation. Le procédé pourra être appliqué en ligne.

Le POE C est un copolymère synthétisé par le LEPMI à partir d'un PEG de faible masse molaire (1 000 g/mol ou 1 500 g/mol) et du 3-chloro-2-(chlorométhyl)-1-propène. L'unité de répétition de ce POE porte une double liaison, qui permet la réticulation sous l'action des UV. Néanmoins pour que le procédé soit viable, il convient d'éviter la réticulation prématurée du copolymère à l'intérieur de l'extrudeuse par voie thermique. Ce chapitre montrera qu'une telle réaction existe dans un domaine de températures trop élevées et qu'elle est trop rapide pour être compatible avec les temps de résidence dans l'extrudeuse. Cette réticulation est à prendre en compte pour une éventuelle étape d'extrusion à haute température. La cinétique de réaction a donc été étudiée afin de déterminer les conditions pour l'extrusion de ce polymère, éventuellement avec un POE homopolymère et les whiskers de cellulose. Les whiskers pourraient présenter un intérêt de renfort supplémentaire, et également vis-à-vis des dendrites de lithium en batterie si un réseau de whiskers est présent. La cinétique de réticulation sera étudiée pour différents POE C, nommés « POE C - masse molaire du précurseur - masse molaire du copolymère ».

VII.1 Etude de la cinétique de réticulation du POE C

VII.1.1 Réticulation thermique du POE à haute température

La détermination des masses molaires moyennes en poids des POE C par SEC et par rhéologie inverse a montré des masses différentes (cf chapitre II). Ces différentes masses sont regroupées dans le Tableau 21 en fonction de la masse molaire du précurseur.

Tableau 21 : Masses molaires moyennes en poids déterminées par SEC et par rhéologie inverse de différents POE C.

Références	MM PEG initial g/mol	M _w SEC g/mol	M _w rhéologie inverse g/mol
POE C-1 000-45 000	1 000	57 000	45 000 dont 28% à 83 000
POE C-1 000-40 000	1 000	61 000	40 000 dont 31% à 71 000
POE C-1 000-33 000	1 000	38 000	33 000 dont 20% à 58 000
POE C-1 500-41 000	1 500	31 000	41 000 dont 17% à 133 000

La mesure par rhéologie inverse montre une double population au sein des échantillons de copolymères : l'une aux faibles masses et l'autre, moins importante, aux hautes masses. Les masses obtenues avec la SEC sont plus élevées que la masse déterminée en rhéologie inverse, sauf pour le copolymère synthétisé à partir du PEG 1 500 g/mol. Ces observations semblent indiquer qu'une réticulation prématurée a eu lieu au sein du copolymère dans le flacon, lors du transport entre le LEPMI et l'IMP, ou lors du stockage.

Plus généralement, les copolymères sont très réactifs du fait du grand nombre de doubles liaisons, et une sensibilité à la température peut être attendue en particulier dans les conditions d'extrusion. Pour confirmer cette sensibilité, des balayages en temps à différentes températures sont réalisés à 10 rad/s sur le copolymère POE C-1 000-40 000 g/mol, et présentés Figure 114.

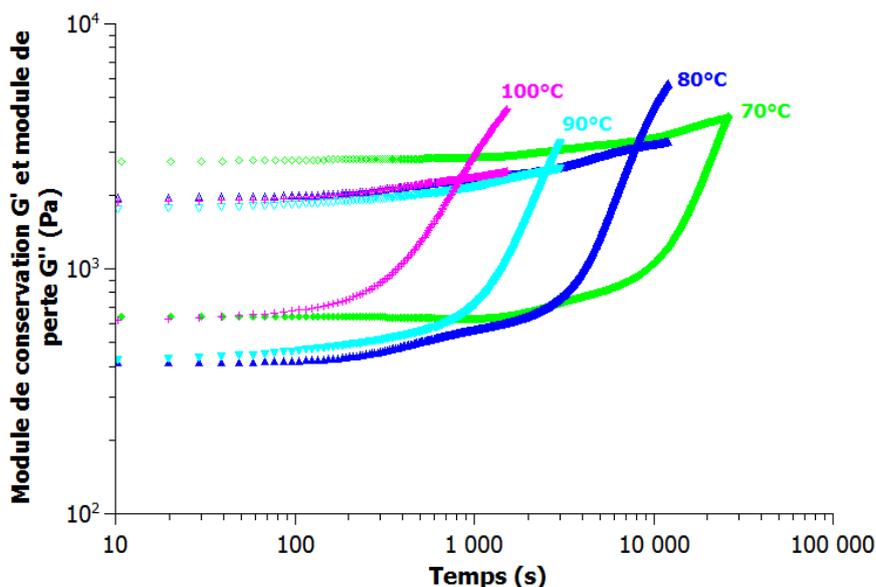


Figure 114 : Balayage en temps à différentes températures pour le copolymère POE C-1 000-40 000 g/mol à 10 rad/s.

Plus la température augmente, plus le point de croisement des modules G' et G'' est observé à des temps courts. La température joue en effet sur la réactivité du copolymère, et accélère la réaction de réticulation. La cinétique de cette réaction va être étudiée à l'aide de la détermination des points de gel.

VII.1.2. Détermination du point de gel

Le point de gel est déterminé en spectrométrie mécanique dynamique. Les balayages en temps sont effectués à deux fréquences 1 rad/s et 10 rad/s pour différentes températures comprises entre 50 et 120°C. Le point de croisement de G' et G'' est considéré comme l'apparition de la première molécule de taille infinie et donc le début de la réticulation, appelé point de gel [138]. Mais pour être considéré comme un point de gel vrai, le point de croisement doit aussi être indépendant de la fréquence. Les balayages en temps (Figure 115) permettent d'observer que le croisement $G'-G''$ n'est pas indépendant à la fréquence, et ne peut donc pas être strictement considéré comme point de gel. Winter a démontré que cette approche du point de gel est trop restrictive et n'est valable que pour certains polymères [139]. Il est théoriquement plus juste de prendre le point de croisement des courbes $\tan\delta$ en fonction du temps à différentes fréquences comme point de gel, comme présenté Figure 116 [140]. La détermination par $\tan\delta$ sera donc utilisée dans la suite du chapitre.

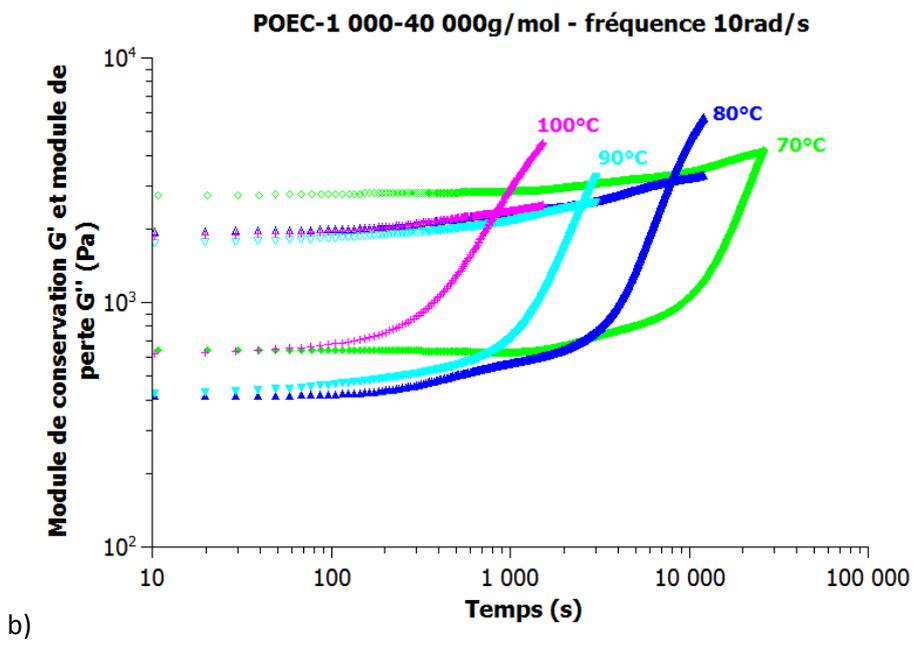
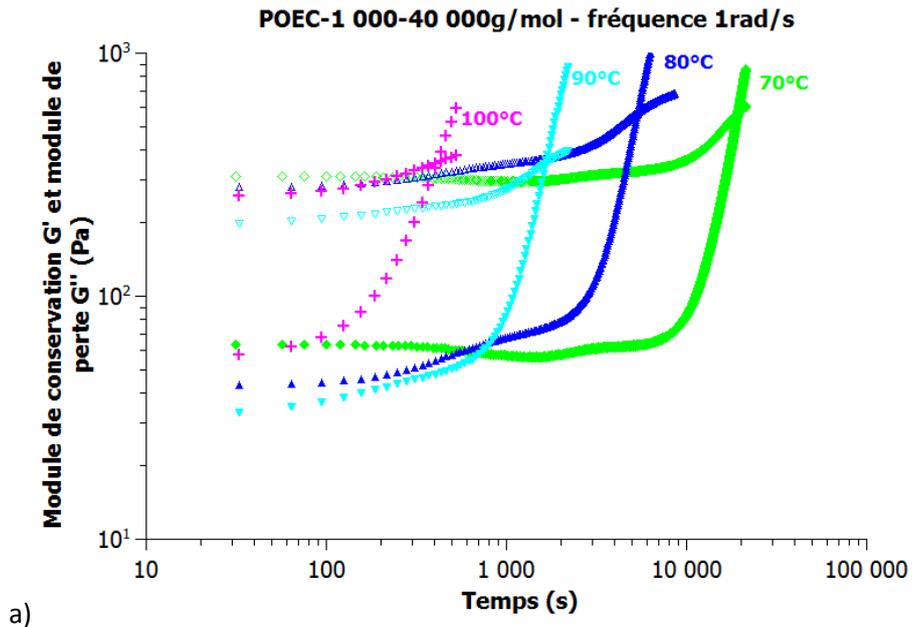


Figure 115 : Balayage en temps à différentes températures pour le copolymère POE C-1 000-40 000 g/mol à 1 rad/s A) et 10 rad/s B).

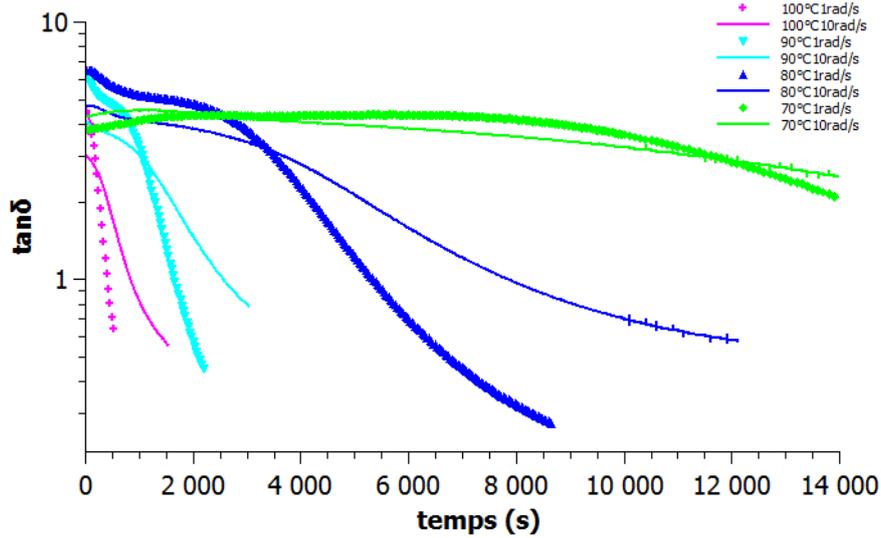


Figure 116 : Tan δ en fonction du temps pour le copolymère POE C-1 000-40 000 g/mol à différentes températures à différentes fréquences.

Ce temps de gel permettra de déterminer un temps de résidence maximum avant réticulation. En effet, il doit être supérieur au temps de séjour dans l'extrudeuse à la température d'extrusion, autour de 80-90°C.

VII.1.3. Cinétique de réticulation et point de gel

Le temps de gel, dans une réaction entre doubles liaisons d'un polymère multifonctionnel (plusieurs doubles liaisons), est lié à la fonctionnalité et à la conversion au point de gel par les équations 46 à 48.

$$t_{gel} = \frac{\ln(1-p_{gel})}{k_0} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Équation 46}$$

$$\text{Avec } p_{gel} = \frac{1}{f_w - 1} \quad \text{Équation 47}$$

$$f_w = 2 \frac{M_w}{M_{POEi}} \quad \text{Équation 48}$$

Avec t_{gel} le temps de gel, p_{gel} la conversion au point de gel, k_0 le facteur de fréquence, E_a l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température, f_w la fonctionnalité, M_w la masse molaire moyenne en poids du copolymère et M_{POEi} la masse molaire du précurseur.

Ainsi, à partir des temps de gel pour différentes températures, la courbe $\ln(t_{gel}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est tracée (Figure 117).

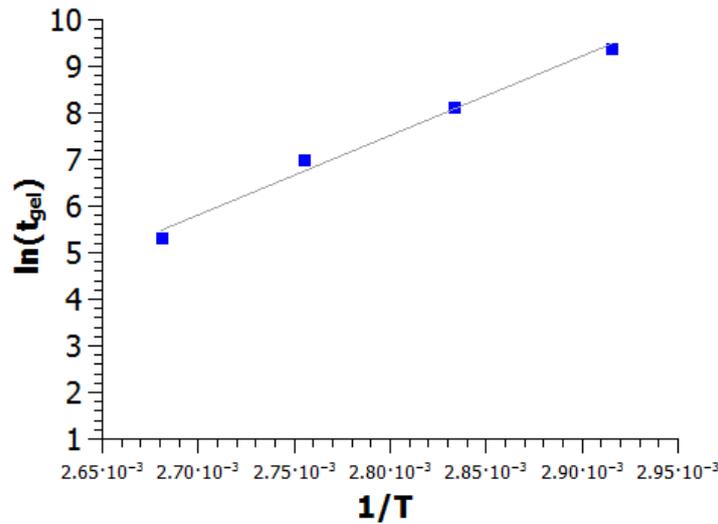


Figure 117 : $\ln(t_{gel}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le copolymère POE C-1 000-40 000g/mol.

La réticulation du copolymère suit une loi de cinétique de réaction d'ordre 2, et la réaction thermoactivée suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation E_a (équation 49), ainsi que le facteur de fréquence k_0 (équation 50) peuvent être calculés.

$$E_a = aR \quad \text{Équation 49}$$

$$k_0 = \frac{\ln(1-p_{gel})}{e^b} \quad \text{Équation 50}$$

Avec a la pente de la courbe, R la constante universelle des gaz parfaits, p_{gel} la conversion au point de gel et b l'ordonnée à l'origine.

VII.1.4 Effet de la masse molaire moyenne en poids du POE C

L'étude a d'abord porté sur l'effet de la masse molaire moyenne en poids du copolymère synthétisé sur la cinétique de réticulation, en utilisant les POE C synthétisés à partir du PEG 1 000 g/mol avec des masses molaires moyennes en masse 45 000 g/mol, 40 000 g/mol et 33 000 g/mol. La Figure 118 montre les balayages en temps à 10 rad/s à différentes températures pour les trois copolymères.

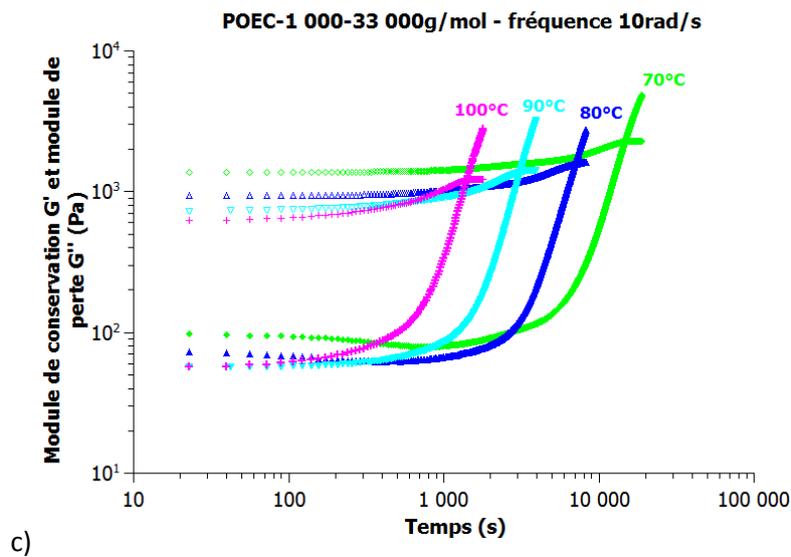
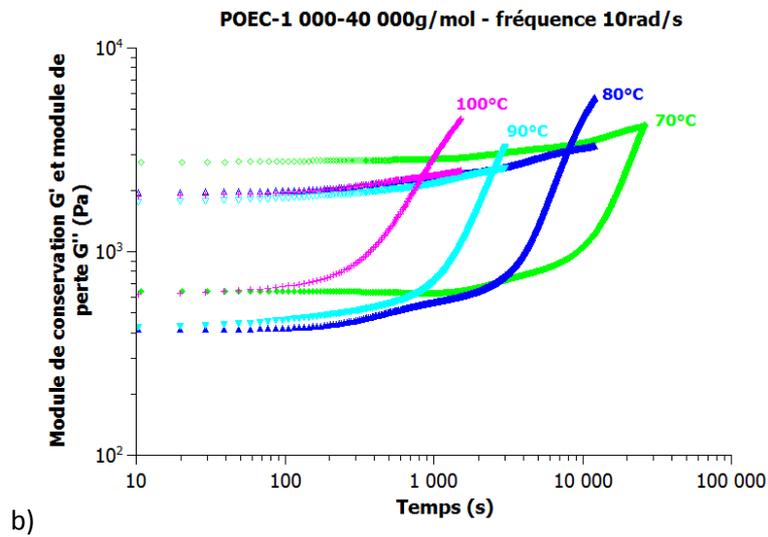
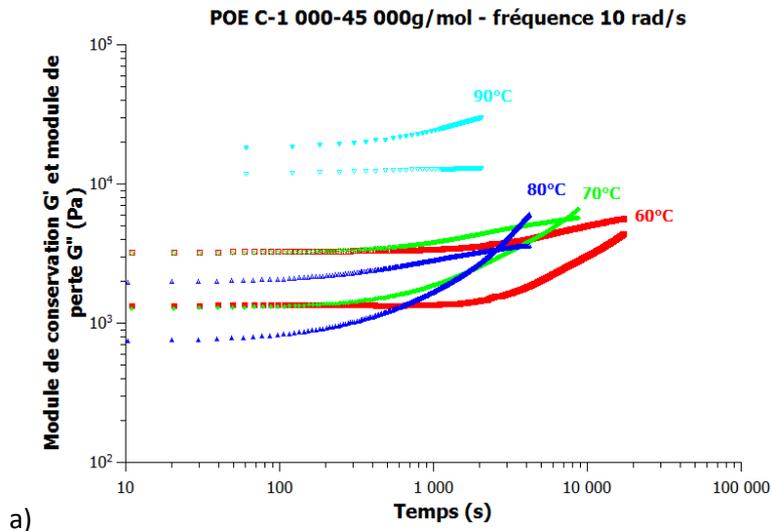


Figure 118 : Balayage en temps à 10rad/s à différentes températures pour les copolymères A) POE C-1 000-45 000 g/mol B) POE C-1 000-40 000 g/mol et C) POE C-1 000-33 000 g/mol.

Les temps de gel sont déterminés, et les courbes $\ln(t_{gel}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont tracées et représentées en Figure 119.

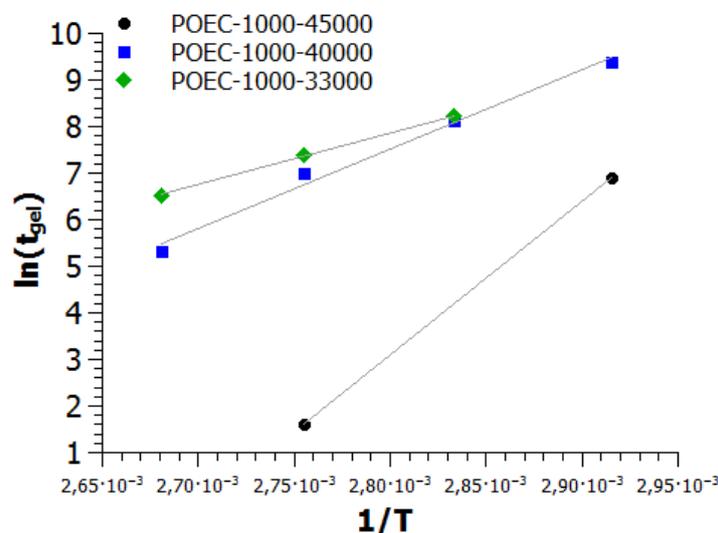


Figure 119 : $\ln(t_{gel}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les copolymères POE C-1 000-45 000g/mol (rond) POE C-1 000-40 000g/mol (carré) et POE C-1 000-33 000g/mol (losange).

Les coefficients de corrélation des droites indiquent qu'il s'agit bien d'une cinétique d'ordre 2, qui suit la loi d'Arrhenius. Le Tableau 22 regroupe les données caractéristiques de la cinétique de réticulation. Le temps de gel à 90°C est donné comme exemple.

Tableau 22 : Données de la cinétique de réticulation des POE C-1000.

Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité f_w	t_{gel} à 90°C pour exemple (s)	Conversion au point de gel P_{gel}	Facteur de fréquence k_0 (s ⁻¹)	Energie d'activation E_a (kJ.mol ⁻¹)	Corrélation r^2
45 000	90	5	0,011	$4,97.10^{36}$	273	1
40 000	80	1082	0,013	$3,40.10^{15}$	141	0,98
33 000	66	1613	0,015	$2,43.10^8$	93	0,99

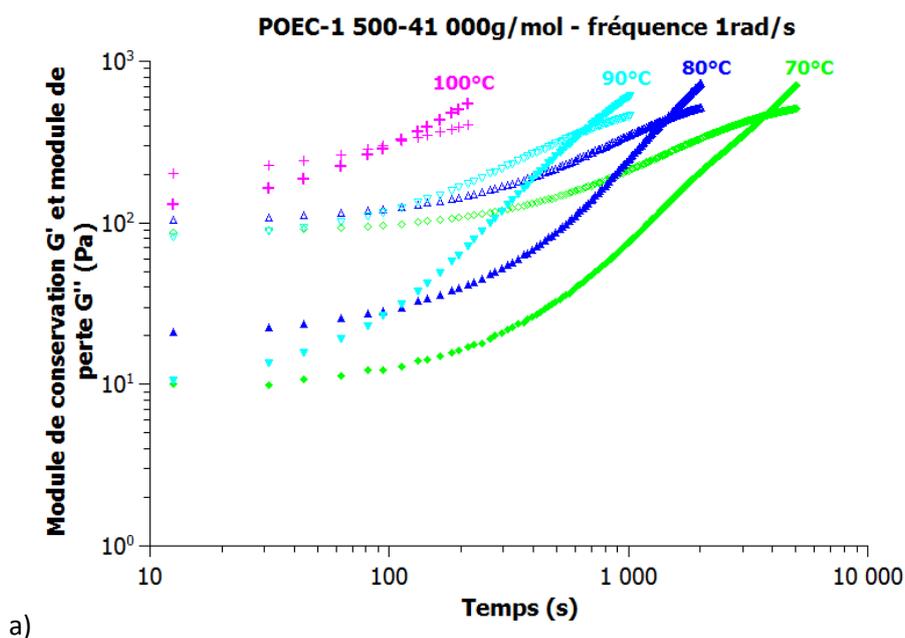
Le Tableau 22 montre une grande différence des facteurs de fréquence. Le facteur de fréquence du copolymère de masse 33 000 g/mol est de 10^8 en accord avec celle d'une réaction entre double liaisons par recombinaison de radicaux [141]. Pour les autres polymères de masse plus élevée, le facteur de fréquence est extrêmement élevé. L'énergie d'activation de la réaction pour les copolymères de masse 33 000 g/mol ou 40 000 g/mol sont de 93 kJ/mol et 141 kJ/mol, elles aussi en

accord avec une réaction entre doubles liaisons, autour de 100-150 kJ/mol selon la littérature [142]. L'énergie d'activation pour le copolymère de masse 45 000 g/mol est par contre très élevée.

De façon générale, les facteurs de fréquence et les énergies d'activation augmentent avec la masse molaire. L'augmentation de l'énergie d'activation pourrait être liée à une mobilité moindre des molécules. L'effet de la masse molaire sur le temps de gel est par ailleurs pris en compte au travers de l'augmentation de la fonctionnalité moyenne (nombre de sites réactifs par molécules). Le fait d'avoir une énergie d'activation aussi élevée pour le polymère de haute masse est en fait plutôt lié à un début de réticulation, amorcée lors de la synthèse et de la purification ou du stockage, observé sur les polymères de masse 40 000 et 45 000 g/mol. La stabilité de ces polymères n'est en effet pas assurée car aucun stabilisant ou inhibiteur n'est utilisé. Ce début de réticulation qui réduit la mobilité des chaînes et le nombre de sites encore réactifs pourrait justifier l'augmentation de l'énergie d'activation. Néanmoins la reprise de la réaction en température conduit à des temps de gel courts.

VII.1.5 Effet de la masse molaire du précurseur

Des copolymères de même masse molaire moyenne en poids ont été synthétisés à partir de deux PEG, 1 000 g/mol et 1 500 g/mol, permettant ainsi de varier la fonctionnalité à masse molaire constante. Les cinétiques observées en spectrométrie mécaniques sont présentées Figure 120 pour le copolymère de masse 41 000 g/mol avec un précurseur de masse 1 500 g/mol.



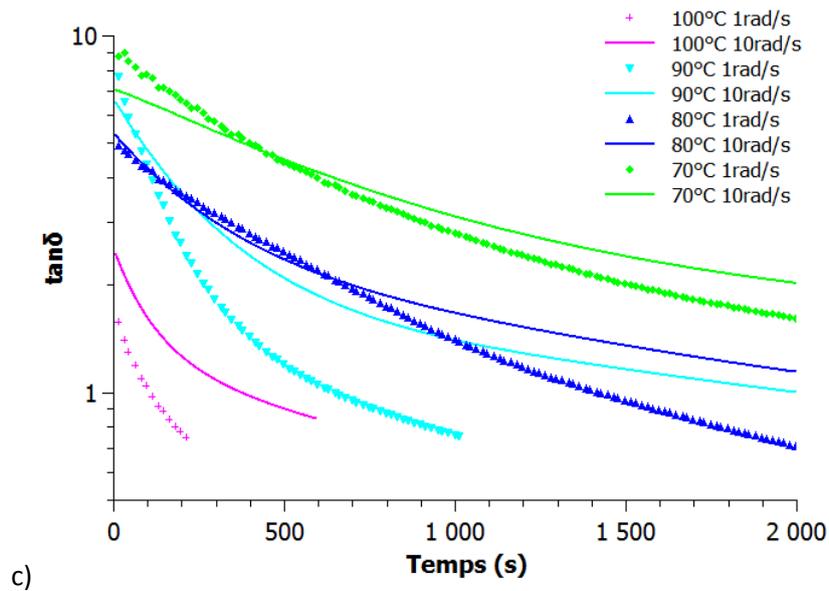
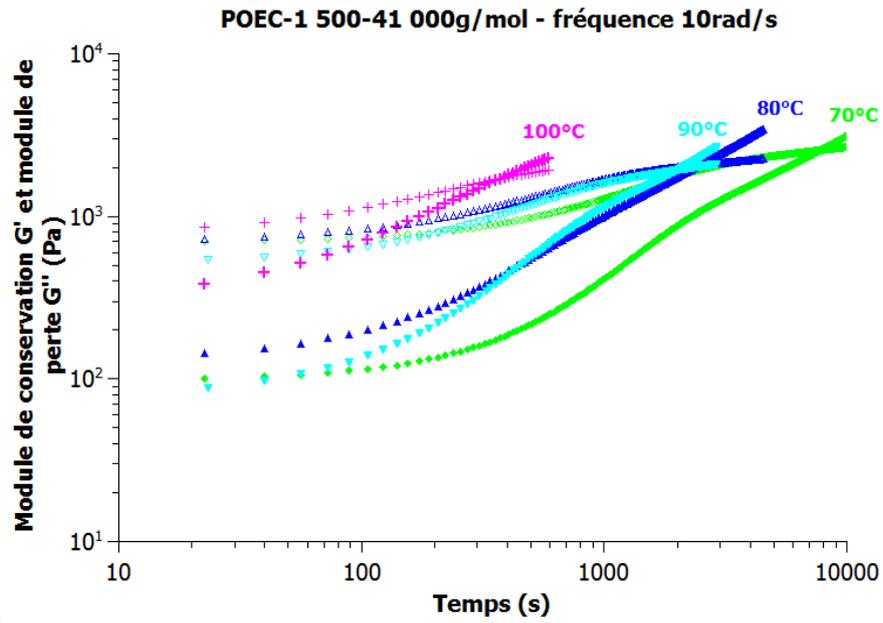


Figure 120: Balayage en temps à 1rad/s A), balayage en temps à 10rad/s B) et $\tan\delta$ en fonction du temps C) pour le POE C-1 500-41 000g/mol

Comme précédemment, les points de croisement $G'-G''$ dépendent de la fréquence et les temps de gel sont déterminés sur la courbe de $\tan\delta$. La Figure 121 montre les tracés d'Arrhenius pour les copolymères de masse $40\,000 \pm 1\,000$ g/mol avec les précurseurs 1 000 et 1 500 g/mol.

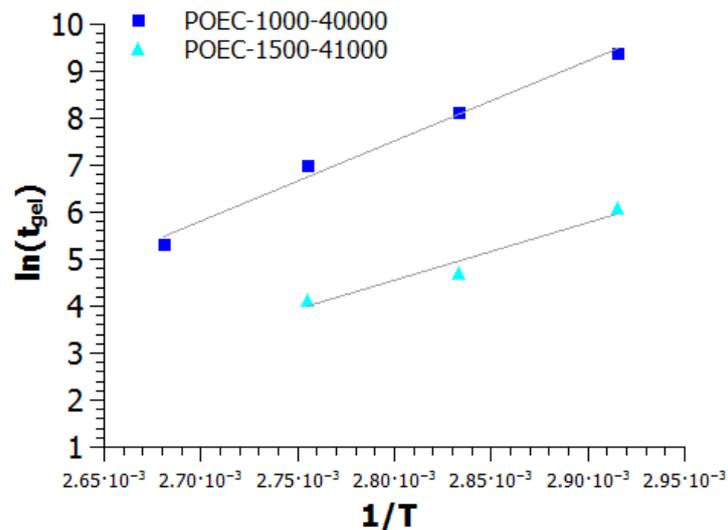


Figure 121 : $\ln(t_{gel}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le POE C-1 000-40 000g/mol (carré) et le POE C-1 500-41 000g/mol (triangle).

Les deux tracés sont représentatifs d'une cinétique d'ordre 2. Les deux droites sont proches même si une différence de pente et d'ordonnée à l'origine existe. La masse molaire du précurseur apporte une modification à la cinétique de réticulation. Le Tableau 23 regroupe les données de la cinétique de réticulation des deux copolymères.

Tableau 23 : Données de la cinétique de réticulation du POE C-1 000-40 000g/mol et le POE C-1 500-41 000g/mol.

Masse précurseur g/mol	Fonctionnalité f_w	T_{gel} à 90°C pour exemple (s)	Conversion au point de gel P_{gel}	Facteur de fréquence k_0 (s ⁻¹)	Energie d'activation E_a (kJ.mol ⁻¹)	Corrélation r^2
1 000	80	1082	0,013	$3,40 \cdot 10^{15}$	141	0,98
1 500	55	62	0,018	$1,30 \cdot 10^{11}$	101	0,95

La masse molaire du précurseur influence la fonctionnalité et donc le facteur de fréquence. L'utilisation d'un précurseur de plus grande masse molaire permet de diminuer le facteur de fréquence car le nombre de doubles liaisons par molécule diminue. L'énergie d'activation est celle de réaction entre doubles liaisons. La réactivité semble moins importante avec le précurseur de 1 500 g/mol. Mais avec un temps de gel de 62 s, contre 1082 s, cette réactivité est tout de même très

présente. La réticulation prématurée de ces copolymères est un réel problème pour l'extrusion mais également pour l'étude de cette réactivité, elle n'a pu être supprimée.

VII.1.6 Extrudabilité des copolymères

Le Tableau 24 donne les temps de gel des copolymères.

Tableau 24 : Temps de gel des copolymères aux différentes températures.

Masse molaire copolymère (g/mol)	Masse précurseur (g/mol)	t_{gel} (s)			
		70°C	80°C	90°C	100°C
33 000	1 000	/	3 746	1 613	684
40 000	1 000	11 890	3 388	1 082	204
45 000	1 000	984	/	5	/
41 000	1 500	438	110	62	/

Ces résultats montrent que le POE C est très réactif et que la réticulation est facilement déclenchée et activée par la température. Aux hautes températures, les temps sont incompatibles avec les temps de résidence de quelques minutes à une dizaine de minutes en extrudeuse bivis. Le mélange avec le POE H, qui fond à 70°C, est aussi difficile même si les temps de gel sont plus longs et que la dilution va retarder la réaction. Enfin, les auto-échauffements sont difficilement contrôlables et peuvent conduire à la réticulation dans la vis ou dans la filière, ou tout au moins à des hétérogénéités qui rendront l'extrusion de films fins difficile. Une hydrogénation partielle du copolymère, diminuant la réactivité, a donc été envisagée.

VII.2 Etude de l'effet de l'hydrogénation du POE C sur la réticulation

VII.2.1 Hydrogénation du POE C

L'hydrogénation catalytique des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'allyl-glycidyl-éther a été étudiée par Alloin et al [143]. Leur réticulation permet d'avoir des réseaux de copolymères

électrolytes amorphes à température ambiante et plus conducteurs que des réseaux à partir de ces mêmes copolymères non hydrogénés. L'hydrogénation modifie la densité de réticulation qui a un impact sur la conduction des électrolytes polymères. Dans sa thèse, Amadou Thiam [144] a préparé plusieurs copolymères avec différents taux d'hydrogénations (50%, 66%, 75% et 100%). Cette hydrogénation est réalisée à 138°C par le p-toluènesulfonyl hydrazide dans le p-xylène en présence d'une base, la N,N-Diisopropyléthylamine (DIEA) ou une résine insoluble de styrène divinylbenzène macroporeuse (Amberlyst A21). Cette base va piéger l'acide sulfonique formé et empêcher la dégradation du polymère par cet acide. La Figure 122 présente la réaction d'hydrogénation du copolymère. Celui-ci est ensuite précipité dans l'éther et récupéré par filtration.

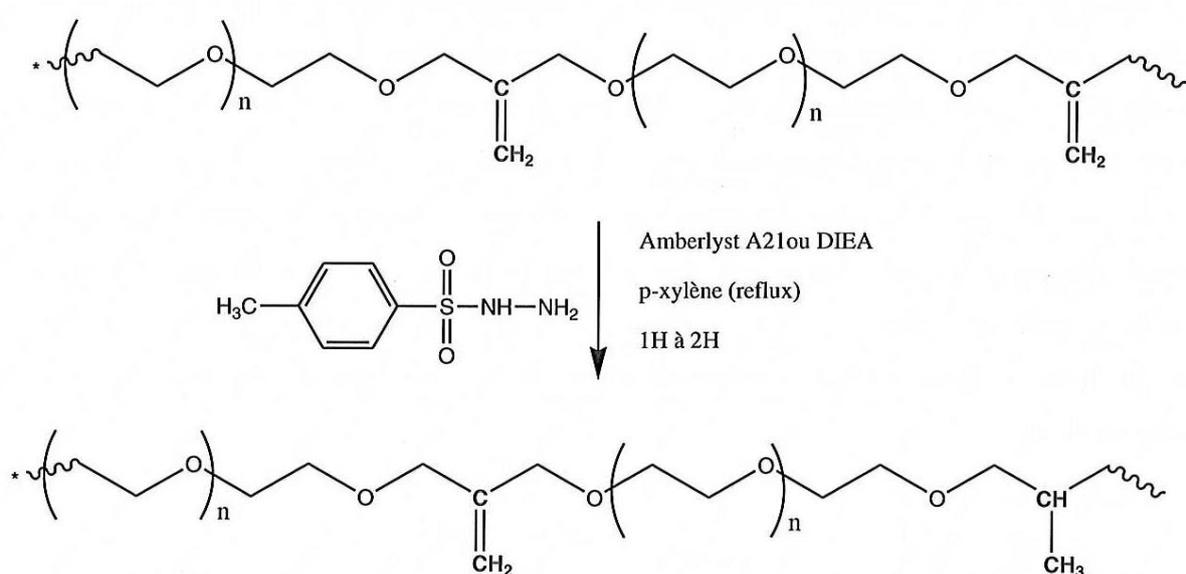


Figure 122 : Réaction d'hydrogénation du copolymère

Pour cette étude, deux copolymères hydrogénés à 75% sont synthétisés, l'un à partir du PEG 1 000 g/mol, l'autre à partir du PEG 1 500 g/mol. Les caractéristiques des copolymères sont regroupées dans le Tableau 25.

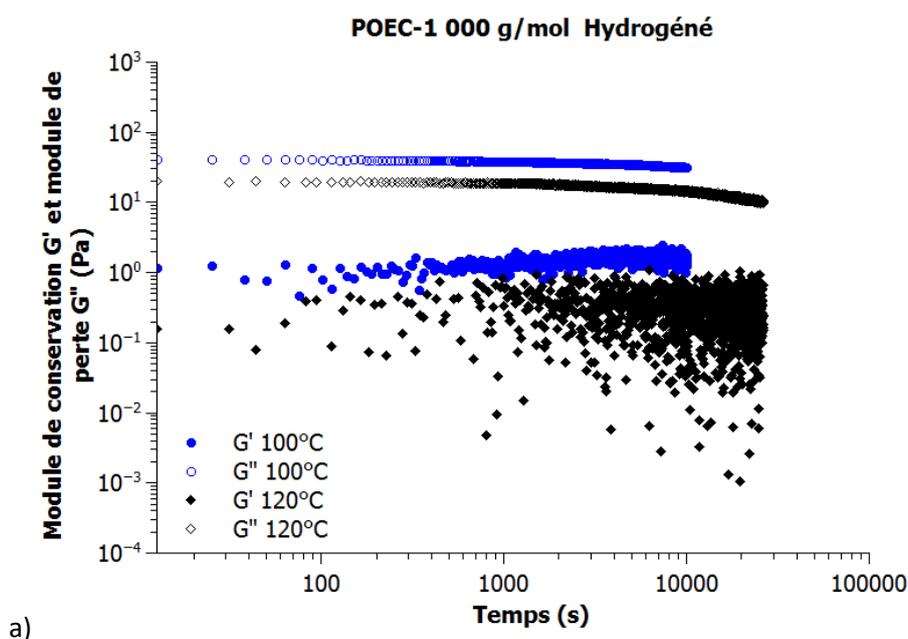
Tableau 25 : Données caractéristiques des POE C et des POE C hydrogénés.

Masse précurseur g/mol	T _f (°C)	M _w SEC g/mol	M _w rhéologie inverse g/mol	Nombre de doubles liaisons par molécules	Viscosité newtonienne η_0 (Pa.s)
1 000	40	38 000	33 000	13	300
1 000 H	36	31 000	15 000	3	20
1 500	40	31 000	41 000	9	630
1 500 H	45	22 000	14 000	2	16

La masse molaire moyenne en poids des POE C hydrogénés est plus faible que celle des POE C non hydrogénés, confirmant que les POE C non hydrogénés pourraient être partiellement et prématurément réticulés avant analyse, ce que reflète aussi la viscosité newtonienne dans le Tableau 25. En effet, elle est systématiquement d’au moins une décade supérieure.

VII.2.2 Effet de l’hydrogénation sur la réticulation du POE C

Les deux POE C hydrogénés sont analysés en spectrométrie mécanique dynamique lors de balayage en temps à 1rad/s à 100°C et à 120°C (Figure 123). Les courbes du module de conservation sont bruitées du fait des faibles modules enregistrés.



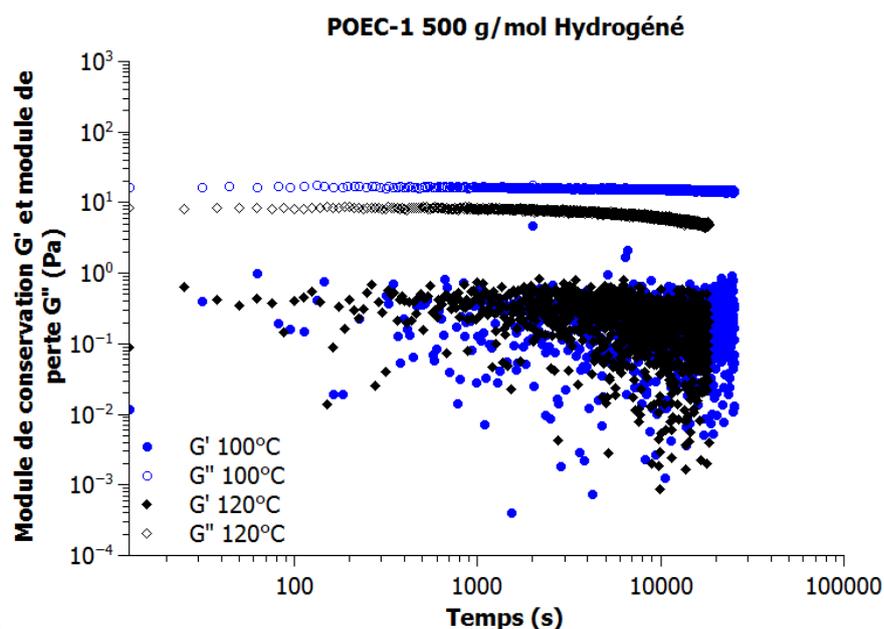


Figure 123 : Balayage en temps à 1rad/s à 100°C et 120°C pour le POE C-1 000H A) et le POE C-1 500H B).

Les courbes ne montrent aucun début de réticulation au bout de 10 000 s. Les deux copolymères sont donc stables en température. Il faut néanmoins que la réticulation reste possible afin d’apporter au film le renfort mécanique. Pour cela, un photo-amorceur doit être ajouté, pendant l’extrusion, à condition que cela ne sensibilise pas le système vis-à-vis de la température. La stabilité de cette formulation aux températures d’extrusion a donc été testée.

VII.2.3 Effet d’un photo-amorceur

La thèse d’Amadou Thiam [144] a montré que la réticulation sous UV de ces copolymères peut être amorcée par un photo-amorceur, le 1-propane,2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-méthyl (Irgacure® 2959, Ciba Specialty Chemicals). Dans le protocole de réalisation de films par voie solvant, le photo-amorceur est ajouté entre 1%_m et 2%_m, et la réticulation se fait sous UV par deux séquences d’exposition de 30 s. Pour être extrudable, ce copolymère ne doit pas réticuler avec la température même en présence du photo-amorceur. La stabilité thermique des copolymères hydrogénés avec le photo-amorceur dans des conditions d’extrusion a donc été étudiée. Les balayages en temps en spectrométrie mécaniques sont donnés Figure 124.

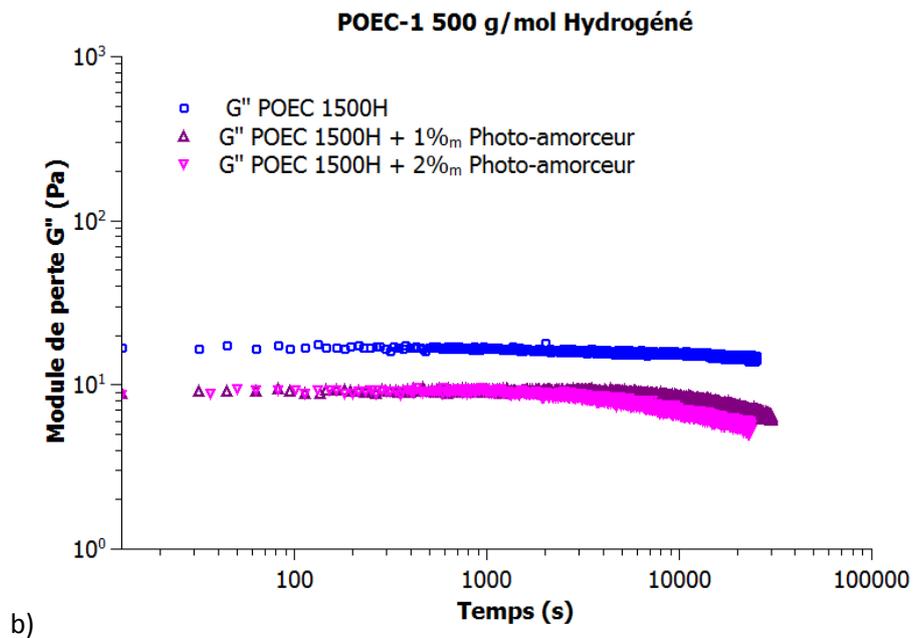
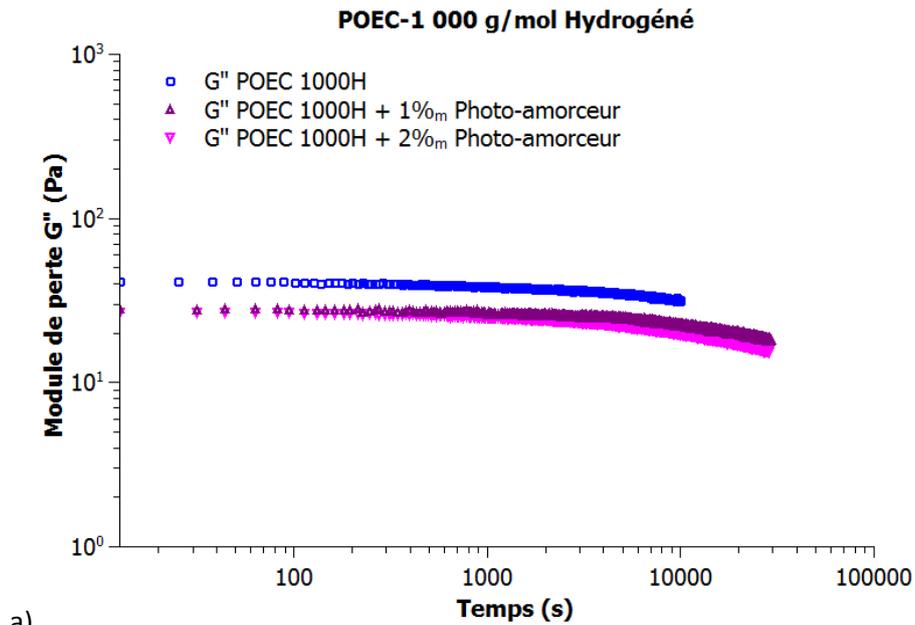


Figure 124 : Balayages en temps à 100°C et à 1rad/s des copolymères hydrogénés sans et avec 1%_m et 2%_m de photo-amorceur.

Aucun début de réticulation n'est observé au bout de 10 000s, temps très supérieur au temps de résidence en extrudeuse. L'extrusion des copolymères hydrogénés avec un photo-amorceur peut donc être réalisée à une température entre 80 et 100°C. La réticulation sous UV pourra se faire à la suite de l'extrusion.

Conclusion du chapitre

Le copolymère POE C synthétisé au LEPMI est réticulable, grâce aux doubles liaisons présentes tout au long de la chaîne. Cette réticulation se fait normalement sous UV, mais l'analyse de la cinétique de la réaction et des temps de gel à différentes températures a montré une grande réactivité aux températures incompatibles avec l'extrusion du POE H. L'hydrogénation des copolymères permet de limiter la réactivité, et la réticulation peut être réactivée à l'aide d'un photo-amorceur. Le mélange reste stable à 100°C pendant plus de 10 000 s rendant le polymère compatible avec un procédé d'extrusion où seraient incorporés des whiskers. Les travaux d'Amadou Thiam ont montré que la réticulation de ces copolymères permet d'obtenir un renfort mécanique suffisant pour des films d'électrolytes (Figure 125) [144].

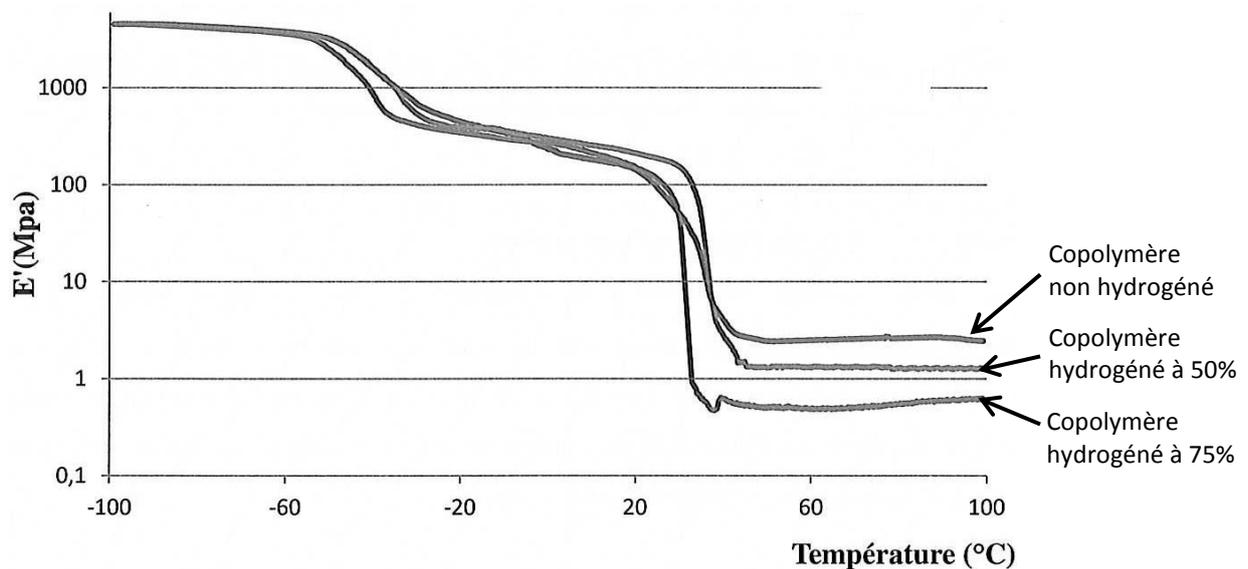


Figure 125 : Module de conservation en fonction de la température pour le copolymère non hydrogéné et deux copolymères hydrogénés à 50% et 75% [144].

Conclusion générale

La fabrication de batteries haute performance, durables et plus résistantes, est un défi du développement des moyens de stockages de l'énergie. Les progrès de cette technologie sont notamment liés au développement des séparateurs de batterie, en particulier de membranes électrolyte polymère solide. Le projet PENLIB et cette thèse, financée par l'ARC Energie, cherchent à réaliser un séparateur de batterie constitué de polyoxyéthylène et de whiskers de cellulose. La dispersion des whiskers dans le polymère était l'objectif de cette thèse. Une dispersion homogène de whiskers et la formation d'un réseau percolant devrait permettre d'améliorer les propriétés mécaniques du film. En effet, le fonctionnement optimum des batteries basée sur la technologie polymère électrolyte solide requiert une mobilité ionique qui ne peut être obtenue qu'à haute température au-delà de la fusion du POE (70°C). Or à ces températures, la résistance mécanique du POE est quasi-nulle. La résolution de cette contradiction peut passer par la réticulation physique ou chimique du polymère, par l'ajout d'un renfort fibrillaire en particulier.

Les whiskers sont fabriqués au laboratoire et des étapes d'optimisation ont été nécessaires pour leur dispersion dans le POE.

Dans le premier chapitre de résultats, les différentes étapes de préparation des whiskers (ultra-sons, neutralisation et séchage par lyophilisation) ont été étudiées et optimisées pour obtenir une suspension stable. Cette suspension stable permet la formation d'un réseau percolant lors de la préparation des films POE avec des CW en voie solvant. Ce réseau est mis en évidence en spectrométrie mécanique à l'état fondu par un plateau des modules à basses fréquences. Les conditions théoriques de la percolation ont été démontrées, permettant une justification théorique d'une loi empirique proposée initialement par A. Dufresne.

En voie fondue, les expériences ont montré que ces étapes ne suffisent pas à disperser de façon homogène les whiskers dans la matrice POE par mélangeur interne, et aucune percolation n'a été observée. L'amélioration des modules à l'état fondu reste marginale et liée à des effets hydrodynamiques essentiellement. Les lois d'évolution conventionnelles pour les systèmes chargés s'appliquent alors. La modification du procédé par l'utilisation d'un pré-mélange lyophilisé POE avec des CW a permis d'obtenir une dispersion homogène, manifestée par l'augmentation des modules et par la diminution de la taille des sphérolites du POE cristallisé. Ce changement de morphologie cristalline est dû à un effet nucléant des whiskers lorsqu'ils sont suffisamment dispersés dans la

matrice polyoxyéthylène. Une augmentation du module d'Young a également montré l'effet de renfort, mais cet effet reste limité sans réseau percolant.

La compatibilisation des whiskers a donc été étudiée dans le chapitre suivant. Cette compatibilisation de la surface des whiskers par adsorption de copolymère POE-POP-POE a montré le même effet de renfort hydrodynamique de charge. L'adsorption du copolymère triblocs améliore la dispersion, mais la formation d'un réseau percolant n'est pas observée dans ces mélanges en mélangeur interne. La modification de la surface limite les interactions hydrogènes entre whiskers et empêche donc la formation d'agglomérats. En contrepartie, les interactions nécessaires à la formation du réseau sont défavorisées.

Des essais d'extrusion ont mis en avant la dégradation thermo-mécanique de la matrice POE. L'analyse théorique montre par ailleurs que l'orientation des whiskers sous cisaillement en mélangeur ou en extrusion est un facteur limitant de la formation d'un réseau de whiskers. L'utilisation d'un polymère de faible masse molaire a alors été réalisée. L'extrusion de ce polymère n'a pas montré de dégradation par coupure de chaîne, et la diminution de la viscosité a permis de limiter l'orientation des whiskers dans l'extrudeuse et de favoriser la formation du réseau percolant. Mais ces films extrudés n'ont pas une bonne tenue mécanique. L'utilisation d'une réticulation chimique du film a donc été envisagée afin de maximiser le renfort des membranes.

Le copolymère POE C, produit de la synthèse du poly(éthylène glycol) et du 3-chloro-2-(chlorométhyl)-1-propène au LEPMI, est réticulable grâce aux doubles liaisons. La réticulation, normalement réalisée sous UV, est aussi activée par la température et est un problème pour l'extrusion. L'étude de la cinétique de la réticulation thermique activée de ces copolymères a été conduite par l'analyse des temps de gel. L'augmentation de la masse molaire du copolymère provoque une diminution des temps de gel liée à la fonctionnalité. La diminution de la masse du précurseur PEG semble également avoir un effet sur la réactivité du copolymère mais des réticulations pendant le stockage sont observées et rendent l'étude ainsi que l'extrusion délicates.

L'hydrogénation des copolymères permet de limiter la réticulation thermique. Cette réticulation peut être réactivée à l'aide du photo-amorceur mais pas par la température. Ces éléments permettent d'envisager de réaliser l'extrusion de films de copolymères, les films étant ensuite réticulés par UV à la sortie de la filière. La réticulation a été testée par A. Thiam au LEPMI. Un renfort supplémentaire par des CW n'est pas à exclure même si l'orientation en extrusion reste un obstacle. La formation du réseau chimique reste moins problématique que celle du réseau physique de whiskers.

Lors de ce travail de recherche sur la dispersion des whiskers dans une matrice polymère fondue, les problèmes liés aux étapes de préparation des whiskers mais également les problèmes liés au mélangeage et à la mise en forme ont été abordés. La formation d'un réseau percolant est difficile par voie fondue du fait de l'orientation des whiskers sous cisaillement, rendant l'augmentation du renfort mécanique limitée. Ce renfort doit être apporté par un réseau chimique obtenu par réticulation d'un POE fonctionnel. Les whiskers, par la formation d'un réseau percolant, permettent néanmoins d'apporter une barrière à la croissance de dendrites de lithium. Ainsi le couple POE C-whiskers de cellulose reste une voie à développer pour la fabrication de séparateurs de batterie.

L'utilisation de POE de faibles masses molaires pourrait limiter l'orientation des whiskers. L'extrusion d'un mélange POE H-POE C-whiskers de cellulose, post-réticulé, reste à effectuer pour valider l'effet de renfort et l'effet barrière aux dendrites. L'orientation pourrait aussi être perturbée par l'utilisation d'une charge isométrique combinée aux CW pour casser l'orientation lors de l'extrusion. Un deuxième champ de recherche serait de modifier les whiskers par greffage pour les compatibiliser avec la matrice. Il faudrait préciser si le greffage ou la modification de surface sont favorables ou non à la formation du réseau physique, car il y a ici une contradiction à lever.

Références

1. Méténier, B. *Demain, l'énergie. Paroles de chercheurs. ARC Energies*; Presses Universitaires de Grenoble, 2015.
2. Arora, P.; Zhang, Z. Battery Separators. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419–4462.
3. Brinchi, L.; Cotana, F.; Fortunati, E.; Kenny, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 154–169.
4. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 735–764.
5. Aulin, C.; Ahola, S.; Josefsson, P.; Nishino, T.; Hirose, Y.; Osterberg, M.; Wågberg, L. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures-Their surface properties and interaction with water. *Langmuir* **2009**, *25*, 7675–7685.
6. Rowland, S. P.; Roberts, E. J. The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose. *J. Polym. Sci. [A1]* **1972**, *10*, 2447–2461.
7. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *142*, 75–82.
8. Dufresne, A. Les nanotechnologies dans l'industrie papetière. *Tech. Ing.* **2010**, *NM 3500*.
9. Orts, W. J.; Godbout, L.; Marchessault, R. H.; Revol, J. F. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: a small angle neutron scattering study. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5717–5725.
10. Beck, S.; Bouchard, J.; Berry, R. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1486–1494.
11. Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* **2006**, *13*, 171–180.
12. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Gorecki, W.; Sanchez, J. Y.; Dufresne, A. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10845–10852.
13. Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 228–236.
14. Abitbol, T.; Kloser, E.; Gray, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose* **2013**, *20*, 785–794.

15. Habibi, 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*, 5002–5010.
16. Anglès, M. N.; Dufresne, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8344–8353.
17. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Paillet, M.; Dufresne, A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4313–4316.
18. Kvien, I.; Tanem, B. S.; Oksman, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3160–3165.
19. Kümmerer, K.; Menz, J.; Schubert, T.; Thielemans, W. Biodegradability of organic nanoparticles in the aqueous environment. *Chemosphere* **2011**, *82*, 1387–1392.
20. Lam, C. wing; James, J. T.; McCluskey, R.; Arepalli, S.; Hunter, R. L. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Crit. Rev. Toxicol.* **2006**, *36*, 189–217.
21. Lanone, S.; Andujar, P.; Kermanizadeh, A.; Boczkowski, J. Determinants of carbon nanotube toxicity. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 2063–2069.
22. Kovacs, T.; Naish, V.; O'Connor, B.; Blaise, C.; Gagné, F.; Hall, L.; Trudeau, V.; Martel, P. An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC). *Nanotoxicology* **2010**, *4*, 255–270.
23. Yanamala, N.; Farcas, M. T.; Hatfield, M. K.; Kisin, E. R.; Kagan, V. E.; Geraci, C. L.; Shvedova, A. A. In vivo evaluation of the pulmonary toxicity of cellulose nanocrystals: a renewable and sustainable nanomaterial of the future. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1691–1698.
24. 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*, 425–432.
25. Roman, M.; Winter, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1671–1677.
26. Wang, N.; Ding, E. Y.; Cheng, R. S. The surface modification of nanocrystalline cellulose. *Acta Polym. Sin.* **2006**, *8*, 982–987.
27. Meyer, K. H.; Lotmar, W. Sur l'élasticité de la cellulose. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV). *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 68–86.
28. Treloar, L. R. G. Calculations of elastic moduli of polymer crystals: II. Terylene. *Polymer* **1960**, *1*, 279–289.
29. Trillat, J. J. Recherches sur la structure des esters gras de la cellulose. *J. Phys. Radium* **1934**, *5*, 207–215.

30. Sakurada, I.; Nukushina, Y.; Ito, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 651–660.
31. Matsuo, M.; Sawatari, C.; Iwai, Y.; Ozaki, F. Effect of orientation distribution and crystallinity on the measurement by x-ray diffraction of the crystal lattice moduli of cellulose I and II. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3266–3275.
32. Šturcová, A.; Davies, G. R.; Eichhorn, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1055–1061.
33. Rusli, R.; Eichhorn, S. J. Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 033111.
34. Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2571–2576.
35. Eichhorn, S. J.; Young, R. J. The Young's modulus of a microcrystalline. *Cellulose* **2001**, *8*, 197–207.
36. Bercea, M.; Navard, P. Shear dynamics of aqueous suspensions of cellulose whiskers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6011–6016.
37. Tatsumi, D.; Ishioka, S.; Matsumoto, T. Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2002**, *30*, 27–32.
38. Mason, S. The motion of fibres in flowing liquids. *Pulp Pap. Mag Can* **1950**, *51*, 94.
39. 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*, 1386–1393.
40. Agode-Tandjawa, G.; Durand, S.; Berot, S.; Blassel, C.; Gaillard, C.; Garnier, C.; Doublier, J. L. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 677–686.
41. Liu, D.; Chen, X.; Yue, Y.; Chen, M.; Wu, Q. Structure and rheology of nanocrystalline cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 316–322.
42. Ureña-Benavides, E. E.; Ao, G.; Davis, V. A.; Kitchens, C. L. Rheology and phase behavior of lyotropic cellulose nanocrystal suspensions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8990–8998.
43. Boluk, Y.; Lahiji, R.; Zhao, L.; McDermott, M. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **377**, 297–303.
44. Derakhshandeh, B.; Petekidis, G.; Sabet, S. S.; Hamad, W. Y.; Hatzikiriakos, S. G. Ageing, yielding, and rheology of nanocrystalline cellulose suspensions. *J. Rheol.* **2013**, *57*, 131–148.
45. Tasker, S.; Badyal, J. P. S.; Backson, S. C. E.; Richards, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. *Polymer* **1994**, *35*, 4717–4721.
46. Lin, N.; Huang, J.; Dufresne, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3274–3294.

47. Lyatskaya, Y.; Gersappe, D.; Balazs, A. C. Effect of copolymer architecture on the efficiency of compatibilizers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6278–6283.
48. De Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; Van Bekkum, H. Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 165–166.
49. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir* **2001**, *17*, 21–27.
50. Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* **2006**, *13*, 679–687.
51. Montanari, S.; Roumani, M.; Heux, L.; Vignon, M. R. Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1665–1671.
52. Salajková, M.; Berglund, L. A.; Zhou, Q. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19798–19805.
53. 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. **2009**, *9*, 997–1003.
54. 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*, 1834–1842.
55. Taipina, M. de O.; Ferrarezi, M. M. F.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. do C. Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. *Cellulose* **2013**, *20*, 217–226.
56. Goussé, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* **2002**, *43*, 2645–2651.
57. Berlioz, S.; Molina-Boisseau, S.; Nishiyama, Y.; Heux, L. Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2144–2151.
58. Kloser, E.; Gray, D. G. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir* **2006**, *26*, 13450–13456.
59. Lin, N.; Dufresne, A. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5570–5583.
60. Carlmark, A.; Larsson, E.; Malmström, E. Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1646–1659.
61. 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*, 2456–2465.
62. Morandi, G.; Heath, L.; Thielemans, W. Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). *Langmuir* **2009**, *25*, 8280–8286.

63. 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*, 2997–3006.
64. Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479–3500.
65. Favier, V.; Dendievel, R.; Canova, G.; Cavaille, J. Y.; Gilormini, P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Mater.* **1997**, *45*, 1557–1565.
66. Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365–6367.
67. Takayanagi, M.; Uemura, S.; Minami, S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1964**, *5*, 113–122.
68. Ouali, N.; Cavallé, J. Y.; Pérez, J. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **1991**, *16*, 55–60.
69. Mun, S. C.; Kim, M.; Prakashan, K.; Jung, H. J.; Son, Y.; Park, O. O. A new approach to determine rheological percolation of carbon nanotubes in microstructured polymer matrices. *Carbon* **2014**, *67*, 64–71.
70. Pan, Y.; Li, L. Percolation and gel-like behavior of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites influenced by nanotube aspect ratio. *Polymer* **2013**, *54*, 1218–1226.
71. Loos, M. R.; Manas-Zloczower, I. Micromechanical models for carbon nanotube and cellulose nanowhisker reinforced composites. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 882–887.
72. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Dufresne, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer* **2004**, *45*, 4149–4157.
73. Oksman, K.; Mathew, A. P.; Bondeson, D.; Kvien, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2776–2784.
74. Kaboorani, A.; Riedl, B.; Blanchet, P.; Fellin, M.; Hosseinaei, O.; Wang, S. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1829–1837.
75. Kamal, M. R.; Khoshkava, V. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 105–114.
76. Roohani, M.; Habibi, Y.; Belgacem, N. M.; Ebrahim, G.; Karimi, A. N.; Dufresne, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2489–2498.

77. Savadekar, N. R.; Mhaske, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 146–151.
78. Bendahou, A.; Kaddami, H.; Raihane, M.; Habibi, Y.; Dufresne, A. Matériaux nanocomposites à base de whiskers de cellulose du palmier dattier. *Rev. Roum. Chim.* **2009**, *54*, 571–575.
79. Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L.; Zhu, J. Y.; Haagenson, D.; Wiesenborn, D. P. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2999–3009.
80. Sanchez-Garcia, M. D.; Lagaron, J. M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose* **2010**, *17*, 987–1004.
81. Rueda, L.; Saralegui, A.; Fernández d’Arlas, B.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 751–757.
82. Elanthikkal, S.; Gopalakrishnapanicker, U.; Varghese, S.; Guthrie, J. T.; Francis, T. Effect of cellulose whisker content on the properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95*, 773–779.
83. Alloin, F.; D’Aprea, A.; Dufresne, A.; El Kissi, N.; Bossard, F. Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. *Cellulose* **2011**, *18*, 957–973.
84. Ben Azouz, K.; 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.* **2011**, *1*, 236–240.
85. Hietala, M.; Mathew, A. P.; Oksman, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 950–956.
86. Grunert, M.; Winter, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 27–30.
87. 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*, 4552–4563.
88. 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*, 1532–1538.
89. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* **2000**, *16*, 8210–8212.

90. Bonini, C.; Heux, L.; Cavaillé, J. Y.; Lindner, P.; Dewhurst, C.; Terech, P. Rodlike cellulose whiskers coated with surfactant: a small-angle neutron scattering characterization. *Langmuir* **2002**, *18*, 3311–3314.
91. Kim, J.; Montero, G.; Habibi, Y.; Hinestroza, J. P.; Genzer, J.; Argyropoulos, D. S.; Rojas, O. J. Dispersion of cellulose crystallites by nonionic surfactants in a hydrophobic polymer matrix. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 2054–2061.
92. Rojas, O. J.; Montero, G. A.; Habibi, Y. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 927–935.
93. Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T. T. Self-organization of cellulose nanocrystals adsorbed with xyloglucan oligosaccharide–poly(ethylene glycol)–polystyrene triblock copolymer. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5430–5432.
94. Dhar, N.; Au, D.; Berry, R. C.; Tam, K. C. Interactions of nanocrystalline cellulose with an oppositely charged surfactant in aqueous medium. *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *415*, 310–319.
95. Pereda, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Extrusion of polysaccharide nanocrystal reinforced polymer nanocomposites through compatibilization with poly(ethylene oxide). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9365–9375.
96. Kozlov, M. Y.; Melik-Nubarov, N. S.; Batrakova, E. V.; Kabanov, A. V. Relationship between pluronic block copolymer structure, critical micellization concentration and partitioning coefficients of low molecular mass solutes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3305–3313.
97. Li, Y.; Liu, H.; Song, J.; Rojas, O. J.; Hinestroza, J. P. Adsorption and association of a symmetric PEO-PPO-PEO triblock copolymer on polypropylene, polyethylene, and cellulose surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2349–2357.
98. Hergeth, W. D.; Zimmermann, R.; Bloß, P.; Schmutzler, K.; Wartewig, S. Adsorption of POE-POP-POE block copolymers onto silica. *Colloids Surf.* **1991**, *56*, 177–187.
99. Sun, K.; Raghavan, S. R. Thermogelling aqueous fluids containing low concentrations of Pluronic F127 and laponite nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26*, 8015–8020.
100. Lv, C.; Su, Y.; Wang, Y.; Ma, X.; Sun, Q.; Jiang, Z. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 68–74.
101. Lin, N.; Dufresne, A. Supramolecular hydrogels from in situ host–guest inclusion between chemically modified cellulose nanocrystals and cyclodextrin. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 871–880.
102. polyethylene glycol: chemical product info at CHEMINDUSTRY.RU
http://chemindustry.ru/Polyethylene_Glycol.php (accessed Jul 3, 2015).
103. Faucher, J. A.; Koleske, J. V.; Jr, E. R. S.; Stratta, J. J.; Lii, C. W. W. Glass transitions of ethylene oxide polymers. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 3962–3964.

104. 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*, 19–32.
105. Patel, K.; Bahadur, P.; Guo, C.; Ma, J. H.; Liu, H. Z.; Yamashita, Y.; Khanal, A.; Nakashima, K. Salt induced micellization of very hydrophilic PEO–PPO–PEO block copolymers in aqueous solutions. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1699–1708.
106. Brouillet-Fourmann, S.; Carrot, C.; Mignard, N.; Prochazka, F. On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch. *Appl. Reol.* **2002**, *12*, 192–199.
107. Castro, M. Contrôle de la morphologie d'un mélange de polymères lors de l'extrusion de films : applications aux batteries lithium-polymère 2004.
108. Malik, P.; Castro, M.; Carrot, C. Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives, for conducting applications. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 634–640.
109. Wunderlich, B. *Macromolecular physics*; Academic Press.; New-York, 1980; Vol. 3.
110. Carrot, C.; Guillet, J. From dynamic moduli to molecular weight distribution: A study of various polydisperse linear polymers. *J. Rheol. 1978-Present* **1997**, *41*, 1203–1220.
111. Carrot, C.; Revenu, P.; Guillet, J. Rheological behavior of degraded polypropylene melts: From MWD to dynamic moduli. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 1887–1897.
112. Carrot, C.; Majeste, J. C. A modified tube dilatation theory for the relaxation of entangled linear polymer melts. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2005**, *129*, 98–105.
113. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6847–6851.
114. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain dimensions and entanglement spacings. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer New York: New York, NY, 2007; pp. 447–454.
115. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Graessley, W. W. Chain dimensions and entanglement spacings in dense macromolecular systems. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1023–1033.
116. Teramoto, A.; Fujita, H. Temperature and molecular weight dependence of the melt viscosity of polyethylene oxide in bulk. *Makromol. Chem.* **1965**, *85*, 261–272.
117. Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941–3994.
118. Dong, X. M.; Gray, D. G. Effect of counterions on ordered phase formation in suspensions of charged rodlike cellulose crystallites. *Langmuir* **1997**, *13*, 2404–2409.
119. Stokes' law. In *Encyclopedic Dictionary of Polymers*; Gooch, D. J. W., Ed.; Springer New York, 2007; pp. 929–930.

120. Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; 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.
121. Nanoscale Research Letters | Full text | Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/127> (accessed Jul 9, 2015).
122. Hey, M. J.; Ilett, S. M.; Mortimer, M.; Oates, G. Water in poly(ethylene oxide): differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance experiments. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2673.
123. Cassagnau, P. Linear viscoelasticity and dynamics of suspensions and molten polymers filled with nanoparticles of different aspect ratios. *Polymer* **2013**, *54*, 4762–4775.
124. Costa, L.; Gad, A. M.; Camino, G.; Cameron, G. G.; Qureshi, M. Y. Thermal and thermooxidative degradation of poly(ethylene oxide)-metal salt complexes. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5512–5518.
125. Carrot, C. Viscoélasticité linéaire des polymères fondus. *Tech. Ing.* **1999**, *AM 3* 620.
126. Stauffer, D.; Aharony, A. *Introduction to percolation theory*; CRC Press: London UK, 1994.
127. Onsager, L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627–659.
128. Barnes, H. A. A review of the rheology of filled viscoelastic systems. *Rheol. Rev. 2003* **2003**, 1–36.
129. Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977* **1959**, *3*, 137–152.
130. Samad, Y. A.; Asghar, A.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R. Networked cellulose entrapped and reinforced PEO-based solid polymer electrolyte for moderate temperature applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 2998–3006.
131. Carrot, C.; Olalla, B.; Fulchiron, R. Relaxation of loose agglomerates of magnesium hydroxide in a polymer melt. *Polymer* **2012**, *53*, 5560–5567.
132. Liang, X.; Mao, G.; Ng, K. Y. S. Effect of chain lengths of PEO–PPO–PEO on small unilamellar liposome morphology and stability: an AFM investigation. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 360–372.
133. Liu, X.; Wu, D.; Turgman-Cohen, S.; Genzer, J.; Theyson, T. W.; Rojas, O. J. Adsorption of a nonionic symmetric triblock copolymer on surfaces with different hydrophobicity. *Langmuir* **2010**, *26*, 9565–9574.
134. Nejadnik, M. R.; Olsson, A. L. J.; Sharma, P. K.; van der Mei, H. C.; Norde, W.; Busscher, H. J. Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir* **2009**, *25*, 6245–6249.
135. Kavanagh, G. M.; Ross-Murphy, S. B. Rheological characterisation of polymer gels. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 533–562.

136. Ghelichi, M.; Qazvini, N. T.; Jafari, S. H.; Khonakdar, H. A.; Farajollahi, Y.; Scheffler, C. Conformational, thermal, and ionic conductivity behavior of PEO in PEO/PMMA miscible blend: Investigating the effect of lithium salt. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1868–1874.
137. El Kissi, N.; Alloin, F.; Dufresne, A.; Bossard, F.; Sanchez, J. Y.; D'Aprèa, A. Influence du procédé de mise en forme de films nano-composites poly(oxyéthylène)/nano-cristaux de cellulose. *Rhéologie* **2015**, *27*, 1–11.
138. Tung, C. Y. M.; Dynes, P. J. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 569–574.
139. Winter, H.; Chambon, F. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *J. Rheol.* **1986**, *30*, 367–382.
140. Winter, H. H. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1698–1702.
141. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*; John Wiley & Sons, 2003.
142. Szöcs, F.; Becht, J.; Fischer, H. On free radical recombination in irradiated and in strained fibres of polyamides. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 173–179.
143. Alloin, F.; Sanchez, J. Y. Partial hydrogenation of unsaturated polyethers: A convenient route to curable terpolymers for lithium batteries. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2900–2909.
144. Thiam, A. Nouvelles générations d'électrolyte pour batterie lithium polymère, Université Grenoble Alpes, 2015.