HAL
open science

Acylation des nanocelluloses en milieu aqueux par transestérification des esters de vinyle et utilisation comme charge dans le caoutchouc naturel

Benjamin Dhuiège

To cite this version:

Benjamin Dhuiège. Acylation des nanocelluloses en milieu aqueux par transestérification des esters de vinyle et utilisation comme charge dans le caoutchouc naturel. Polymères. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0645 . tel-01583033

HAL Id: tel-01583033

https://theses.hal.science/tel-01583033

Submitted on 6 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences Chimiques

SPÉCIALITÉ : Polymères

Par Benjamin DHUIÈGE

Acylation des Nanocelluloses en Milieu Aqueux par Transestérification des Esters de Vinyle et Utilisation comme Charge dans le Caoutchouc Naturel

Sous la direction de : Gilles SÈBE

Soutenue le 11 Juillet 2017

Membres du jury :

M. CRAMAIL, Henri	Pr., LCPO, Univ. de Bordeaux	Président
Mme LABORIE, Marie-Pierre	Pr., Chair of Forest Biomaterials, Univ. de Freiburg	Rapporteur
M. DUFRESNE, Alain	Pr., AGORA, Univ. de Grenoble	Rapporteur
M. LEONARDI, Frédéric	Mc-HDR, IPREM-EPCP, Univ. de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
M. SÈBE, Gilles	Mc-HDR, LCPO, Univ. de Bordeaux	Examinateur
Mme ANDRÉ, Sandrine	Ing. Rech., CANOE, Pau	invitée
M. CHARMAN, Maxime	Ing. Rech., EMAC, Viodos-Abense-de-Bas	invité

Titre : Acylation des nanocelluloses en milieu aqueux par transestérification des esters de vinyle et utilisation comme charge dans le caoutchouc naturel

Résumé :

Ce travail de thèse a pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux composites (élastomères, adhésifs) en utilisant les nanocelluloses (NCC et NFC) comme renforts mécaniques biosourcés. Une méthode de fonctionnalisation des nanocelluloses en conditions aqueuses a d'abord été développée, dans le but ultime d'améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères. La réaction, basée sur la transestérification des esters de vinyle, a été optimisée à partir de l'acétate de vinyle utilisé comme réactif modèle. Le greffage en conditions basiques s'est avéré efficace, mais a également conduit à la formation de poly(acétate de vinyle) (PVAc) comme produit secondaire. Pour pallier à ce problème, un deuxième protocole en conditions neutres a également été développé, mais des rendements moins bons ont été obtenus dans ce cas. Les nanocelluloses non modifiées et acétylées ont ensuite été dispersés dans une matrice caoutchouc naturel (NR) afin d'étudier l'impact de cette charge sur les performances thermomécaniques du matériau cru ou vulcanisé. Une amélioration des propriétés mécaniques a pu être observée en présence de NCC ou NFC, mais l'acétylation des nanoparticules n'a pas conduit à de meilleures performances. Enfin, une valorisation du PVAc produit lors de l'acétylation des nanocelluloses en conditions aqueuses basiques a été proposée. La dispersion des NCC acétylés dans le PVAc polymérisé in-situ a en effet permis de produire des composites aux propriétés améliorées. L'utilisation ultérieure de ces composites comme charge (mélange-maître) dans des matrices NR ou EVA a été discutée.

Mots clés :

Nanocelluloses, fonctionnalisation, acétate de vinyle, milieu aqueux, nanocomposites, caoutchouc naturel, PVAc.

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

[LCPO, UMR 5629, 16 avenue Pey Berland 33607 PESSAC]

Title: Acylation of nanocelluloses in aqueous media by transesterification of vinyl esters and utilization as filler in natural rubber

Abstract:

The objective of this research work consists in the elaboration of novel composite materials (elastomers, adhesives) using nanocelluloses (CNC and NFC) as biobased reinforcing fillers. A method allowing the functionalization of nanocelluloses in aqueous conditions was first developed, with the aim of ultimately improving their compatibility with polymer matrices. The reaction, based on the transesterification of vinyl esters, was optimized with vinyl acetate selected as model reactant. The grafting performed in basic aqueous conditions was efficient, but also led to the formation of poly(vinyl acetate) as a by-product. To limit this problem, a second protocol in neutral aqueous conditions was also developed, but lower yields were obtained in that case. The unmodified and acetylated nanocelluloses were then dispersed in a natural rubber matrix (NR), to study the impact of this filler on the thermomechanical performances of the crude and vulcanized material. An improvement of the mechanical properties was observed in the presence of NCC or NFC, but the acetylation of the nanoparticles did not enhance further the performances. Finally, a valorization of the PVAc produced during the acetylation of the nanocelluloses in basic aqueous conditions was proposed. The dispersion of the acetylated NCC in the PVAc polymerized in-situ indeed led to the production of composites with improved properties. The subsequent utilization of these composites as filler (master batch) in NR or EVA matrices was discussed.

Keywords:

Nanocelluloses, functionalization, vinyl acetate, aqueous medium, nanocomposites, natural rubber, PVAc.

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

[LCPO, UMR 5629, 16 avenue Pey Berland 33607 PESSAC]

SOMMAIRE

Remerciements……... **1**

Liste des abréviations…… **5**

Introduction générale…… **7**

Chapitre I État de l'art…….. **11**

Chapitre II Section expérimentale : matériaux, protocoles et méthodes de caractérisation……. **73**

Chapitre III Modification chimique des nanocelluloses par transestérification des esters de vinyle en milieu aqueux……..... **111**

Chapitre IV Étude des propriétés du caoutchouc naturel chargé par les nanocelluloses.……..... **161**

Chapitre V Exploitation du poly(acétate de vinyle) produit *in-situ* lors de l'acétylation des NCC en conditions aqueuses basiques…… **187**

Conclusion générale et perspectives…..……... **211**

Annexes……... **215**

Références bibliographiques……. **229**

REMERCIEMENTS

Les trois années de thèse sont très intensives. Elles sont souvent comparées à un « ascenseur émotionnel » ou des « montagnes russes d'émotions » et ce n'est pas totalement faux ! La recherche demande des nerfs d'acier, une émotion à toute épreuve et une dévotion sans faille, il faut faire preuve de persévérance, de curiosité et de volonté pour aboutir à tous les objectifs fixés durant ces trois années. Même si, parfois, tous les objectifs ne sont pas atteints – et ce n'est souvent pas faute d'avoir essayé – nos travaux de recherche ont tout de même permis d'avancer dans notre domaine et de débloquer quelques verrous scientifiques nécessaires pour des études ultérieures. Trois ans est une période courte pour révolutionner la science ! (« Rome ne s'est pas faite en un jour ! »). Quoiqu'il en soit, la thèse a été riche aussi bien dans la découverte scientifique que dans l'extension de mon réseau professionnel. Elle m'a permis d'acquérir des compétences supplémentaires dans de nombreuses techniques d'analyse, d'enrichir mes connaissances dans les domaines scientifiques du bois, de la cellulose et des composites à base de caoutchouc naturel et de nanocelluloses mais également de connaître de nombreuses personnes au sein des différents laboratoires du campus universitaire et des partenaires du projet industriel NAWHICEL-2 avec qui j'ai pu échanger ces trois dernières années. Je finirai par dire que j'ai adoré ces trois années de thèse, ce qui m'a conforté dans l'idée de vouloir travailler dans le secteur de la Recherche & du Développement dans le secteur industriel.

Ces travaux de thèse se sont déroulés au LCPO, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, laboratoire du CNRS associé à l'Université de Bordeaux (UMR5629). Je remercie ses directeurs successifs, Pr. Henri CRAMAIL et Pr. Sébastien LECOMMANDOUX, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'adresse ensuite toute ma reconnaissance au Professeur Henri CRAMAIL pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, au Professeur Marie-Pierre LABORIE ainsi qu'au Professeur Alain DUFRESNE pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques et suggestions m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de mon manuscrit et de mon interprétation sur les résultats obtenus durant ces trois années de thèse. Je remercie également Dr. Frédéric LEONARDI en tant qu'examinateur, Dr. Sandrine ANDRÉ et Dr. Maxime CHARMAN d'avoir accepté mon invitation à faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Gilles SÈBE. Je le remercie de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet, de m'avoir laissé autant d'autonomie et de liberté dans la gestion et l'organisation d'un tel projet en collaboration avec des industriels. Ce fut un réel plaisir de travailler avec le Dr. Gille SÈBE pendant ces trois années. Gilles a toujours su être présent (je me rappelle avoir passé plusieurs fois plus de 4h en réunion avec lui sur l'explication et l'interprétation de mes résultats !). Grâce à ses qualités de perfectionniste (son côté carré, concis, pointilleux et précis), je pense que j'ai beaucoup progressé dans la rédaction et la présentation de mes résultats et que, même si j'ai tendance à vouloir en dire trop à chaque fois, je penserai toujours à lui en me disant : « Va droit à l'essentiel ! », « Ne noie pas ton discours avec trop de détails ! » ou encore « Trop d'informations tuent l'information ! ». Je le remercie énormément de m'avoir laissé communiquer mes résultats sous forme de présentation orale ou de posters lors de congrès internationaux. J'ai pu ainsi étendre mon réseau professionnel vers les États-Unis (ACS de Denver, 2015 et de San Diego, 2016) et vers l'Europe (Pologne, Hongrie et Suède). En tout cas, l'aventure n'est pas terminée ! Je vais continuer de travailler avec lui pour un contrat postdoctoral d'un an sur l'étude d'émulsions de Pickering stabilisées par des nanocelluloses en collaboration entre le LCPO et le laboratoire BIA (Biopolymères, Interactions et Assemblages) de l'INRA de Nantes.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin dans l'avancée du projet NAWHICEL-2 : Maxime CHARMAN de l'entreprise EMAC ; Sandrine ANDRÉ, Célia MERCADER, Hubert THUILLIER, Simon JESTIN et Christophe MAGRO de la plateforme technologique CANOE ; Christian BRET de l'entreprise AEC Polymers ; Blanca PALOMO-LOSADA et Maxime OLIVE de la société RESCOLL ; Gaëtan MAO de l'entreprise JTT Composite ; Bruno LOEZ de l'entreprise Cooper Standard ; Claire JACQUET et Cyril BALDACCHINO de l'association APESA ; Fabien SLIWA et Frédéric LEONARDI de l'équipe EPCP-IPREM de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour ; Marina LOPEZ-GUIA du pôle Xylofutur et Elodie LACASSAGNE du pôle Elastopôle.

Tout travail de recherche en thèse nécessite, outre l'aide du directeur de thèse, la contribution scientifique de nombreuses personnes du laboratoire ou extérieures qui peuvent aider soit par leur expertise dans les différentes techniques d'analyse, soit par le recul qu'ils peuvent avoir sur l'interprétation des résultats. Je remercie ainsi : Gérard DIMIER et Cédric Le COZ pour leur aide conséquente sur les analyses thermomécaniques ; Estelle MORVAN, Anne-Laure WIROTIUS, Jean-Marie LASNIER et Noël PINAUD pour leur soutien dans les

analyses RMN du solide ; Christine LABRUGÈRE pour son énorme implication lors des analyses XPS ; Éric LEBRAUD pour les analyses DRX ; Gilles PECASTAING pour ses belles images AFM ; Jean-François Le MEINS et Christophe SCHATZ pour l'analyse de dispersions aqueuses colloïdales ; Patrick GARRIGUE pour m'avoir prêté leur microscope électronique à balayage ; Mélina PETREL et Sabrina LACOMME pour tous leurs efforts de découpe de mes matériaux composites pour l'obtention de superbes clichés par MET ; Najim OUNAJMA pour la partie goniométrie et mouillabilité et Amélie VAX, Adrien THEZ et Eric VIROL pour les analyses SEC. Ces travaux de recherche nécessitent également l'aide des personnes de l'ombre, indispensable pour le bon fonctionnement du laboratoire. Je remercie ainsi tout le personnel technique et administratif du LCPO : Bernadette GUILLABERT et Loïc PÉTRAULT pour leur aide au quotidien ; Corinne GONÇALVES De CARVALHO, Dominique RICHARD, Catherine ROULINAT et Claude Le PIERRES pour leur soutien administratif et moral avec une mention spéciale pour Frédérique HAM-PICHAVANT (ma maman de cœur du laboratoire).

Cela fait 7 ans maintenant que je fais partie des locaux de l'ENSCBP (École Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux) – site hébergeur du LCPO – tout d'abord en tant qu'étudiant puis en tant que doctorant et depuis tout ce temps, j'ai eu la chance de faire la connaissance de plusieurs personnes qui m'ont suivi, soutenu et supporté pendant toutes ces années et avec qui je garderai contact encore pour de nombreuses années à venir. Je remercie donc : Célia LOURENÇO, Mireille FRIMIGACCI et Didier CAMPAGNE (mon papa de cœur) pour tous les moments et délires partagés, pour avoir su m'écouter et me remonter le moral quand ça n'allait pas et pour avoir été présent pour moi tout simplement et Mathilde ROYER, Rémi RATEAU et Baptiste LAGARDÈRE pour leur soutien.

Je tenais également à remercier tout le personnel du LCPO, permanents et étudiants, qui, à un moment ou à un autre de ces trois années, m'ont prodigué des conseils scientifiques, fourni une aide matérielle et technique, ou tout simplement un soutien moral. Je ne nommerai personne en particulier mais je préfère faire des équipes afin de remercier la plus grande majorité des personnes que j'ai côtoyées. Tout d'abord, je souhaite dédicacer ces remerciements aux gitans de Gitanie (Laura, Dounia, Martin & Boris) avec qui j'ai passé d'incroyables moments de fous-rire, de délires, de vacances et de soirées – sans eux, la vie pendant ces trois ans aurait été beaucoup plus triste. Je remercie également : les Flèches, les Anciens de CBP, la lignée des petits Sèbe, la Woody Team, l'ADoC, la Team Gras, la Team Organisatrice du Séminaire du LCPO, les Anciens du LCPO (devenus docteurs maintenant) &

les petits nouveaux (en devenir), les Post-Docs, le groupe Piscine, Karaoké, Musique & Danse, l'association de volley (ASCPA), les fous de la Burdi Color & le laboratoire du CRPP. Je terminerai par remercier toute ma famille qui a pu assister à ma soutenance de thèse, qui a pensé à moi en cette journée spéciale et qui m'a soutenu pendant toutes ces années d'études.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Techniques d'analyses

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

Grandeurs physicochimiques

$\mathbf{Ac_{/OH}}$ **(%)**	Taux d'acétylation
Đ	Indice de polymolécularité
$\overline{DPn}$	Degré de polymérisation
DSS	Degré de substitution de surface
E	Module élastique
E'	Module de conservation
$\mathbf{E_l}$	Energie de liaison
Extra. (%)	Taux d'extractibles
ICr	Indice de cristallinité
$\mathbf{M_c}$	Masse molaire critique entre nœuds de réticulation
MFi	Mémoire de forme après i cycles d'étirement
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse
OHs (%)	Fraction de -OH en surface (%)
PDI	Indice de polydispersité
R (%)	Taux de résidus à 675°C
$\mathbf{T_{5\%}}$	Température à 5% de dégradation
tan δ	Facteur d'amortissement
$\mathbf{T_g}$	Température de transition vitreuse
$\mathbf{T_{max}}$	Température de dégradation maximale
Z-average	Taille moyenne des particules en suspension
γ_S	Energie de surface
ΔR	Différence de rétrodiffusion
ΔT	Différence de transmission
$\boldsymbol{\varepsilon_r}$	Elongation à la rupture
$\boldsymbol{\sigma_r}$	Contrainte à la rupture
ξ	Potentiel zêta

Produits chimiques et matériaux

AV	Acétate de vinyle
$C_2H_6O_2$	Ethylène glycol
CH_2I_2	Diiodométhane
EPDM	Terpolymère éthylène-propylène-diène monomère
EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
NCC	Nanocristaux de cellulose
NFC	Nanofibrilles de cellulose
NR	Caoutchouc naturel
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
THF	Tétrahydrofurane
ZDEC	Diéthyldithiocarbamate de zinc
ZMBT	2-mercaptobenzothiazole de zinc
ZnO	Oxyde de zinc

INTRODUCTION GÉNÉRALE

It had long since come to my attention that people of accomplishment rarely sat back and let things happen to them. They went out and happened to things.

Leonardo da Vinci

Dans la grande partie des consciences populaires, les matériaux composites sont souvent considérés comme de grandes innovations technologiques. Cependant, si l'on regarde de plus près dans la nature, il en existe partout, dans tous les règnes (animal, végétal, *etc.*), et ce depuis des millions d'années. Ces matériaux composites naturels présentent des propriétés remarquables voire inégalées en laboratoire en raison de leurs conditions singulières et complexes d'élaboration [**Berlioz**, 2007]. Depuis les années 1940, les scientifiques se sont tout particulièrement intéressés à ces matériaux, dans le but de remplacer la matrice polymère unique souvent moins performante. La combinaison intrinsèque des propriétés des différents constituants du matériau composite permet d'offrir un éventail de performances très large répondant aux attentes de plus en plus exigeantes des industries. Plus récemment, le monde scientifique s'est plus particulièrement intéressé aux « nanocomposites », constitués de composants dont l'une au moins des dimensions est à l'échelle du nanomètre, et qui permettent d'obtenir des propriétés mécaniques supérieures à celles des matériaux plastiques classiques [**Samir**, 2005], [**Hubbe,** 2008], [**Moon**, 2011], [**Kim**, 2015].

Parallèlement à ces avancées, la prise en compte des nouveaux challenges sociétaux liés à l'épuisement croissant des ressources fossiles et au concept de développement durable, ont conduit les scientifiques à développer des matériaux plus écologiques, en accord avec les nouvelles réglementations environnementales [**Thomas**, 2011]. Dans ce contexte, la biomasse lignocellulosique est une source de matière première abondante, renouvelable, peu onéreuse et facilement accessible [**Klemm**, 2005], [**Thomas**, 2011]. Chaque année, des milliards de tonnes de résidus issus du bois, de la paille de céréales, des tiges de bagasse ou autre fibres végétales sont produits à travers le monde, et peuvent trouver des applications dans de multiples domaines comme l'emballage, la construction, l'automobile, l'aérospatial, le transport, l'électronique ou l'énergie [**Bledzki**, 1999], [**Samir**, 2005]. La cellulose que l'on retrouve dans ces résidus, est actuellement utilisée dans plusieurs secteurs d'activités comme

la construction, le textile, la papeterie, ou d'autres domaines plus spécifiques (fabrication d'éponges, tubes de dialyse, cellophane, *etc*.) [**Berlioz**, 2007]. Ce biopolymère naturel est le principal constituant de la paroi cellulaire des végétaux et représente environ 50% de cette biomasse [**Mazza**, 2009]. Il forme le squelette rigide des cellules végétales [**Ben Mabrouk**, 2011], mais se retrouve également dans divers autres organismes vivants comme les algues (*Valonia*), les bactéries, certains champignons (*Allomyces*) ou animaux marins (tuniciers) [**Brown**, 1886]. Dans la nature, la cellulose végétale est structurée en microfibrilles, dans lesquelles des cristallites de taille nanométrique s'alternent avec des régions amorphes [**Kim**, 2015]. Grâce à leur cette structure semi-cristalline, les fibres cellulosiques possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, permettant ainsi d'envisager leur utilisation pour la fabrication de composites, en tant que charge ou bien agent de renfort [**Moon**, 2011].

Ces dernières années, l'intérêt croissant pour les nanocomposites a conduit les scientifiques à développer un nouveau type de matériau exploitant les propriétés uniques de la cellulose nanométrique. Cette nanocellulose, utilisée sous forme de nanocristaux (NCC) ou bien de nanofibrilles (NFC), est obtenue par traitement chimique ou physique des substrats cellulosiques comme le coton, la cellulose microcristalline ou les fibres papetières. Les NCC sont principalement produits par hydrolyse acide [**Hubbe**, 2008], [**Habibi**, 2010] et les NFC par désintégration mécanique [**Dufresne**, 1997], [**Iwamoto**, 2007], [**Zimmermann**, 2010]. L'intérêt pour ces nanoparticules réside en particulier dans leur surface spécifique élevée, bonnes propriétés mécaniques, facteur de forme élevé et faible densité, qui permettent notamment leur utilisation comme renfort des matrices polymères [**Moon**, 2011]. Les NCC et NFC peuvent également servir de brique de base pour l'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels structurés [**Tingaut**, 2012], [**Lin**, 2012] [**Kim**, 2015]. Cependant, le développement de matériaux innovants à partir de nanocelluloses requière généralement le contrôle de leurs propriétés de surface par des fonctionnalisations chimiques [**Moon**, 2011], [**Tingaut**, 2012], [**Lavoine**, 2012], [**Eyley**, 2014]. En particulier, les nanocelluloses sont très hydrophiles et ont tendance à s'agréger de manière quasi-irréversible par liaisons hydrogènes, ce qui rend difficile leur dispersion dans les milieux peu polaires (solvants ou polymères) [**Nishiyama**, 2002], [**Nishiyama**, 2008]. La fonctionnalisation chimique peut alors permettre, par exemple, d'améliorer la compatibilité de ces nanoparticules avec les matrices polymères hydrophobes, ou bien de conférer de nouvelles propriétés au matériau.

C'est donc dans ce contexte scientifique que s'inscrit le projet NAWHICEL-2 (acronyme pour « *NAnoWHIskers of CELlulose* »), un consortium entre plusieurs partenaires industriels et académiques français. Il regroupe les partenaires suivants : **EMAC** (Viodos-Abense-de-Bas, Pyrénées-Atlantiques), **AEC Polymers** (Le Barp, Gironde), la plateforme technologique **CANOE** (Pessac, Gironde & Pau, Pyrénées-Atlantiques), **RESCOLL** (Pessac, Gironde), **JTT Composite** (Mérignac, Gironde), **Cooper Standard** (Vitré, Ille-et-Vilaine), **APESA** (Pau, Pyrénées-Atlantiques), l'**Université de Pau et des pays de l'Adour** et l'**Université de Bordeaux**. Ce projet est financé par trois différentes entités françaises : **BPI France**, le **Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques** et la **Région Aquitaine** et labellisé par deux pôles d'excellence et de compétitivité : **Elastopôle** et **Xylofutur**. NAWHICEL-2 est donc un projet R&D collaboratif retenu dans le cadre du FUI16, qui a pour vocation de développer une nouvelle génération de colles et de composites élastomères à base de nanocellulose, pour les marchés du transport (automobile, aéronautique) et de l'énergie (éolien principalement). La substitution des charges d'origine fossile par ce nanomatériau biosourcé (en tant qu'agents de rhéologie, renforts mécaniques, agents barrières, *etc.*), pourrait en effet permettre d'améliorer les performances de ces matériaux, tout en diminuant leur impact environnemental.

Le rôle du **Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques** (LCPO, Pessac, Gironde) dans ce projet, a donc consisté à développer une méthode de fonctionnalisation des nanocelluloses compatible avec les contraintes industrielles, dans le but ultime d'améliorer leur affinité avec les matrices polymères du projet (en particulier le caoutchouc naturel). Une méthode de fonctionnalisation basée sur la transesterification des esters de vinyle a donc été développée en milieu aqueux au cours de ce travail de thèse. Les nanocelluloses (modifiées ou non) ont ensuite été incorporées dans une matrice de caoutchouc naturel, et l'impact de ces nanocharges sur les propriétés thermomécaniques des composites a été étudié de façon détaillée.

Le manuscrit présenté ici est divisé en cinq chapitres.

Le *Chapitre I* est une étude bibliographique présentant la cellulose et les nanocelluloses, puis détaillant les méthodes de fonctionnalisation chimique des NCC et NFC reportées dans la littérature. Ce chapitre se termine par un état de l'art sur le renforcement mécanique du caoutchouc naturel par les nanocelluloses.

Le *Chapitre II* est une section expérimentale dédiée à la description des matériaux, protocoles et méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette thèse.

Le *Chapitre III* est consacré au développement de la méthode de fonctionnalisation des nanocelluloses en milieux aqueux à partir des esters de vinyle.

Le *Chapitre IV* est une étude détaillée sur les propriétés du caoutchouc naturel chargé par les nanocelluloses, modifiées ou non.

Enfin, le *Chapitre V* est une étude qui vise à valoriser le poly(acétate de vinyle) produit *in-situ*, lors de l'acétylation des nanocelluloses en conditions aqueuses basiques. La possibilité de récupérer et d'utiliser ce polymère sous la forme d'un composite chargé par les nanocelluloses contenu dans le milieu réactionnel a notamment été discuté.

CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART

A painter should begin every canvas with a
wash of black, because all things in nature are
dark except where exposed by the light.
Leonardo da Vinci

SOMMAIRE

A. GÉNÉRALITÉS SUR LA CELLULOSE 13

A.1. Composition, structure et configuration de la cellulose 14

A.2. Hiérarchie de structure dans la paroi cellulaire 19

B. OBTENTION ET PROPRIÉTÉS DES NANOCELLULOSES 24

B.1. Fabrication des pâtes cellulosiques 24

B.2. Les nanocristaux de cellulose (NCC) 25

B.3. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) 32

B.4. Applications des NCC et NFC 33

C. FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DES NANOCELLULOSES 40

C.1. Contexte 40

C.2. Estérification 41

C.3. Autres réactions 45

D. LES COMPOSITES CAOUTCHOUC NATUREL / NANOCELLULOSES 52

D.1. Généralités sur la matrice caoutchouc naturel 52

D.2. Utilisation de nanocelluloses comme renfort du caoutchouc naturel 64

E. CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE I 71

Ce chapitre présente l'état de l'art sur la fonctionnalisation chimique des nanocelluloses et l'utilisation de ces nanocelluloses comme renfort mécanique dans la matrice caoutchouc naturel (NR). Certes, ce bilan n'est pas exhaustif, mais nous avons fait figurer les résultats les plus pertinents pour la suite de notre étude. Les éléments bibliographiques sur des sujets plus spécifiques ont été ajoutés dans les chapitres concernés.

Dans une première partie, nous commencerons par décrire la cellulose, en mettant l'accent sur ses propriétés physico-chimiques et structurales. Nous détaillerons par la suite les différentes méthodes de préparation des nanocelluloses, *i.e.* les nanocristaux (NCC) et les nanofibrilles (NFC) de cellulose, ainsi que les propriétés intéressantes qui leur sont associées. Les principales modifications chimiques réalisées à la surface des nanocelluloses seront présentées dans une troisième partie. Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'utilisation de ces nanocelluloses comme renfort mécanique dans la matrice caoutchouc naturel, en incluant une description rapide de la matrice élastomère, de la vulcanisation au soufre et des différents modèles utilisés pour décrire ce renforcement mécanique.

A. GÉNÉRALITÉS SUR LA CELLULOSE

Même si la cellulose a été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie ne commencent à être connues, détaillées et expliquées que depuis les travaux du pionner Hermann Staudinger dans les années 1920 [**Staudinger**, 1920]. La découverte de la cellulose est attribuée au chimiste français Anselme Payen en 1838 qui décrit la cellulose comme une fibre rigide composant les tissus végétaux, qui résiste aux traitements chimiques par l'acide et l'ammoniaque et après diverses extractions à l'eau, à l'alcool ou à l'éther. Le terme « cellulose » n'apparaît qu'un an plus tard dans l'un de ces rapports scientifiques à l'académie Française [**Brongniart**, 1839].

Ce biopolymère semi-cristallin représente plus de 50% de la biomasse lignocellulosique. Il constitue le squelette rigide des végétaux (bois, coton, jute, lin, bambou, ramie, chanvre, blé, avoine, riz, maïs, *etc*.), dont la teneur en matière sèche varie de 30 à 90% selon les espèces végétales (**Tableau I-1**) [**Bledzki**, 1999]. La cellulose se retrouve également dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins tels que les tuniciers, mais également chez certaines espèces de champignons, d'algues ou de bactéries [**Brown**, 1996]. La cellulose représente ainsi la ressource naturelle, renouvelable, biodégradable la plus abondante sur Terre, avec une production naturelle annuelle estimée à 150 milliards de tonnes en 2005 [**Klemm**, 2005].

Tableau I-1 : Composition en cellulose de diverses fibres naturelles végétales [**Bledzki**, 1999].

Fibre	Cellulose (%)
Bois	~50
Coton	82,7
Jute	64,4
Lin	64,1
Ramie	68,6
Sisal	65,6

Les secteurs d'activités les plus consommateurs de cellulose sont traditionnellement les industries du papier et du carton. Seul 2% de la production mondiale annuelle de cellulose (soit environ 3 milliards de tonnes) est utilisé à l'échelle industrielle pour une valorisation sous une autre forme, comme les fibres textiles ou les dérivés cellulosiques (ester, éthers, *etc.*) [**Marchessault**, 1983], [**Chanzy**, 1980]. Ces derniers sont notamment présents dans le domaine des revêtements, filtres, films optiques ou matériaux structurels, mais également dans l'agroalimentaire, la cosmétique et la pharmaceutique.

A.1. Composition, structure et configuration de la cellulose

A.1.1. Composition et structure chimique de la cellulose

Contrairement aux polymères de synthèse, la cellulose n'est pas produite par un système chimique catalytique mais résulte d'un processus enzymatique complexe dans lequel les précurseurs glycosidiques sont assemblés rigoureusement pour former des molécules de cellulose. La composition chimique élémentaire de la cellulose est chiffrée à 44% de carbone, 6% d'hydrogène et 50% d'oxygène (massique). Sa formule chimique brute unitaire $C_6H_{10}O_5$ n'a été déterminée qu'en 1913 par Willstätter et Zechmeister [**Willstätter**, 1913], notamment grâce aux avancés technologiques en matière de spectroscopie IR et DRX. Les travaux sur le glucose, la cellobiose [**Haworth**, 1925], [**Charlton**, 1926] ainsi que les expériences de dégradation partielle de la cellulose et de ses dérivés [**Irvine**, 1922], [**Friese**, 1927], [**Fredemberg**, 1961] ont permis de définir la cellulose comme un homopolymère linéaire constitué d'unités D-glucopyranoses liées entre elles par des liaisons β(1→4) glycosidiques. La cellulose fait partie de la famille des polysaccharides. Les unités élémentaires répétées, appelées Unité AnhydroGlucopyranose (AGU), possèdent une conformation chaise $^4C_1$ [**Chu**, 1968], les trois fonctions -OH étant situées en équatorial (deux fonctions alcools secondaires en C_2 et C_3 et une fonction alcool primaire en C_6).

L'enchaînement des motifs pyranoses conduit à une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice (**Figure I-1**). L'extrémité réductrice possède un carbone anomérique (forme α ou β), qui n'est pas lié à une autre unité glucidique ; il existe alors un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde minoritaire de cette extrémité [**Berlioz**, 2007]. Généralement, la dégradation de la cellulose s'effectue à partir de cette extrémité réductrice [**Mazza**, 2009].

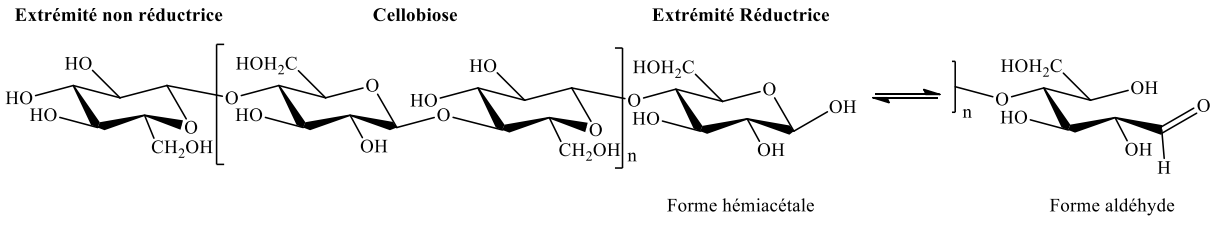


Figure I-1 : Structure macromoléculaire de la cellulose et équilibre hémiacétale/aldéhyde au niveau de la partie réductrice.

La longueur du motif répété, appelé cellobiose, est estimée par le calcul à 10,3 Å [**Mazza**, 2009]. La cellulose est donc un polymère de glucose stéréo-régulier dont le degré de

polymérisation ($\overline{DPn}$) dépend de l'origine de la fibre végétale et du procédé d'extraction employé (**Tableau I-2**) [**Ben Mabrouk**, 2011]. En général, le $\overline{DPn}$ varie en 400 et 14 000, ce qui correspond à une longueur de 40 nm à 1,4 µm.

Tableau I-2 : Degré de polymérisation ($\overline{\boldsymbol{DPn}}$) de la cellulose issue de différentes espèces végétales.

Origine de la cellulose	$\overline{DPn}$	Réf.
Bois de bouleau	10 000	[**Dinand**, 1997]
Bois de l'épicéa	8 000	[**Dinand**, 1997]
Fibres de coton	2 000 – 14 000	[**Marx-Figini**, 1969]
Lin, chanvre, ramie	9 000 – 10 000	[**Goring**, 1962]
Pulpe de betterave	800 – 7 500	[**Dinand**, 1997]

A.1.2. Configuration moléculaire de la cellulose

La configuration β des liaisons (1→4) glycosidiques assure la planéité de la molécule [**Clastrom**, 1957]. En effet, la disposition des fonctions hydroxyles libres sur chacune des unités pyranoses permet d'établir des interactions intramoléculaires, stabilisant la macromolécule dans son orientation linéaire et lui conférant ainsi une forte rigidité [**Ben Mabrouk**, 2011]. Des interactions intermoléculaires permettent de maintenir la disposition parallèle des chaînes polymères entre elles. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires se créent au sein d'une même chaîne polymère, principalement entre le -OH du C_3 d'une unité et l'oxygène O_5 de l'unité adjacente, ainsi qu'entre le -OH du C_6 et l'oxygène O_2 de l'unité adjacente (**Figure I-2**) [**French**, 1993], [**Nishiyama**, 2002 et 2003]. Les interactions hydrogènes intermoléculaires se font entre le -OH du C_6 et l'oxygène O_3 de la chaîne polymère voisine.

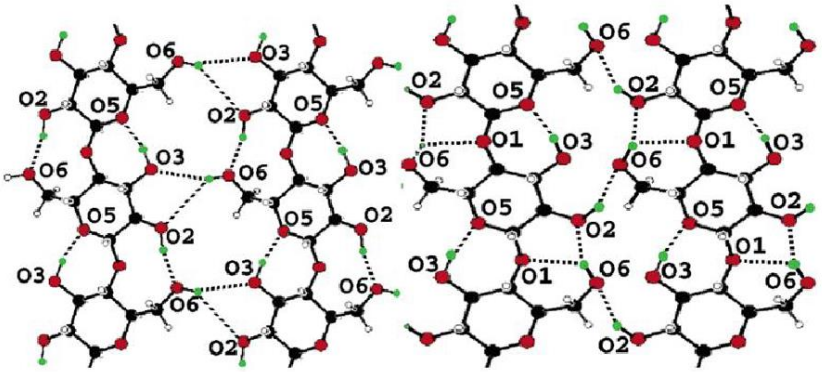


Figure I-2 : Représentation schématique des interactions hydrogènes inter- et intramoléculaires de la cellulose [**Nishiyama**, 2002].

La disposition des atomes d'hydrogène en position axiale sur chaque unité permet en outre une extension maximale de la chaîne polymère conduisant ainsi à une structure très condensée [**Meyer**, 1937], [**Honjo**, 1958]. Cette structure explique la grande résistance mécanique à la traction de la cellulose et son insolubilité dans l'eau [**Ben Mabrouk**, 2011].

A.1.3. Organisation et structure semi-cristalline de la cellulose

Dans les plantes, la cellulose se trouve dans un état solide ordonné pseudo-cristallin. La structure cristalline à l'état natif est de type I (I_α ou I_β) [**Gardner**, 1974], [**Chanzy**, 1979], [**Helbert**, 1997], mais d'autres allomorphes (type II, III_I, III_{II}, IV_I et IV_{II}) peuvent également être obtenus après divers traitements physiques, chimiques et/ou thermiques (**Figure I-3** et **Tableau I-3**).

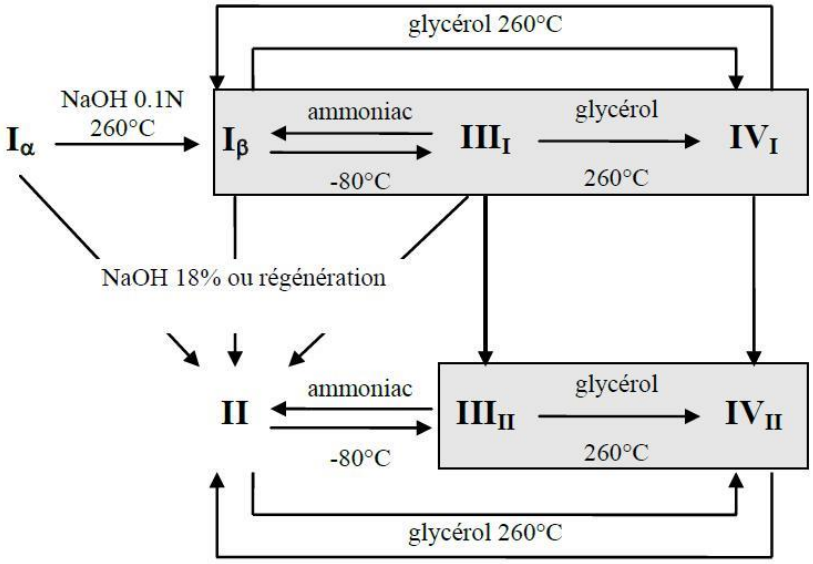


Figure I-3 : Polymorphisme de la cellulose [**Pérez**, 2005].

Grâce aux avancées technologiques de la spectroscopie RMN du ^{13}C, la cellulose I a pu être identifiée sous deux dimorphismes : la forme I_α [**Atalla**, 1984] et la forme I_β [**Sarko**, 1974], [**Atalla**, 1985], dont les proportions varient selon l'origine de la cellulose [**Vanderhart**, 1984], [**Belton**, 1989], [**Sugiyama**, 1991], [**Wada**, 1993], [**Debzi**, 1997], [**Imai**, 1998]. La cellulose I_α se retrouve davantage dans les organismes primitifs tels que les bactéries, les algues [**Berlioz**, 2007] alors que la cellulose I_β se retrouve plutôt dans les plantes supérieures (bois, coton, *etc*.) et les tuniciers [**Belton**, 1989]. Récemment, les travaux de Sugiyama, Finkenstadt et Nishiyama ont permis de confirmer et d'affiner les structures cristallographiques des deux phases I_α et I_β par la détermination des différents systèmes de réseau de liaisons hydrogènes (**Figure I-4**) [**Sugiyama**, 1991], [**Finkenstadt**, 1998],

[**Nishiyama et Kim**, 2003]. La cellulose I_α est constituée d'une phase triclinique avec des chaînes parallèles et une chaîne unique par maille (**Tableau I-3**).La cellulose I_β est constituée d'une phase monoclinique avec des chaînes également parallèles comptant deux chaînes par maille (**Tableau I-3**). A noter que l'on peut passer de manière irréversible de la cellulose I_α à la cellulose I_β par traitement à la soude à 260°C (**Figure I-3**).

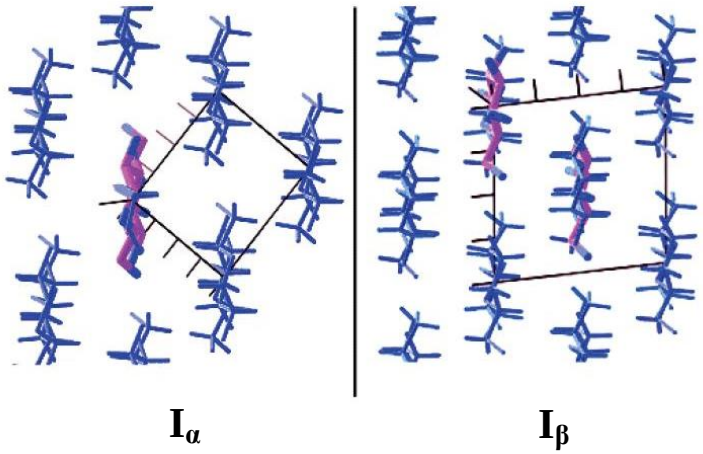


Figure I-4 : Représentation schématique des mailles élémentaires de la cellulose I_α et I_β [**Sugiyama**, 1991].

Tableau I-3 : Paramètres de la maille élémentaire des différents allomorphes de la cellulose.

Polymorphe	Maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Angles (°)	Réf.
I_α	Triclinique	0,593	0,674	1,036	α = 67 ; β = 117 ; γ = 99	[**Nishiyama**, 2003]
I_β	Monoclinique	0,801	0,817	1,036	α = 67 ; β = 97, 3 ; γ = 99	[**Nishiyama**, 2002]
II	Monoclinique	0,801	0,904	1,036	α = 67 ; β = 117, 1 ; γ = 99	[**Kolpak**, 1976]
III	Monoclinique	1,025	0,778	1,034	α = 67 ; β = 122, 4 ; γ = 99	[**Sarko**, 1976]
IV	Monoclinique	0,801	0,812	1,034	α = 67 ; β = 120 ; γ = 99	[**Gardiner**, 1985]

La transition de la cellulose I à la cellulose II est une transformation irréversible thermodynamiquement favorable, qui peut être réalisée de deux manières différentes : une régénération chimique après dissolution de la cellulose I, ou bien une mercerisation. Cette dernière méthode, mise au point par Mercer en 1844, consiste à traiter les fibres de cellulose à la soude concentrée à 18% [**Mercer**, 1896], [**Kolpak**, 1978]. Ce traitement conduit à un arrangement antiparallèle des chaînes de cellulose, ce qui permet d'augmenter le nombre de liaisons hydrogènes intermoléculaires et ainsi d'obtenir une meilleure stabilité de la structure (**Figure I-5**). Les fibres mercerisées possèdent donc une résistance mécanique et un pouvoir

gonflant à l'eau plus importants qu'avant le traitement. Le taux de conversion de la cellulose I en cellulose II dépend de la cristallinité des fibres, de la concentration en soude, du temps et de la température de réaction.

La cellulose III est obtenue soit à partir de la cellulose I, soit à partir de la cellulose II après un traitement à l'ammoniaque liquide ou certaines amines. La cellulose IV_I ou IV_{II} est obtenue à partir de la cellulose III_I ou III_{II} portée à haute température (260°C) dans le glycérol ou à partir de la cellulose I par mercerisation à haute température (supérieur à 90°C) [**Hess**, 1941], [**Hess**, 1957]. La cellulose IV a souvent été définie comme étant la forme désordonnée de la cellulose I et se rencontre aussi à l'état natif (dans les parois primaires du coton ou certains champignons par exemple) [**Chanzy**, 1978].

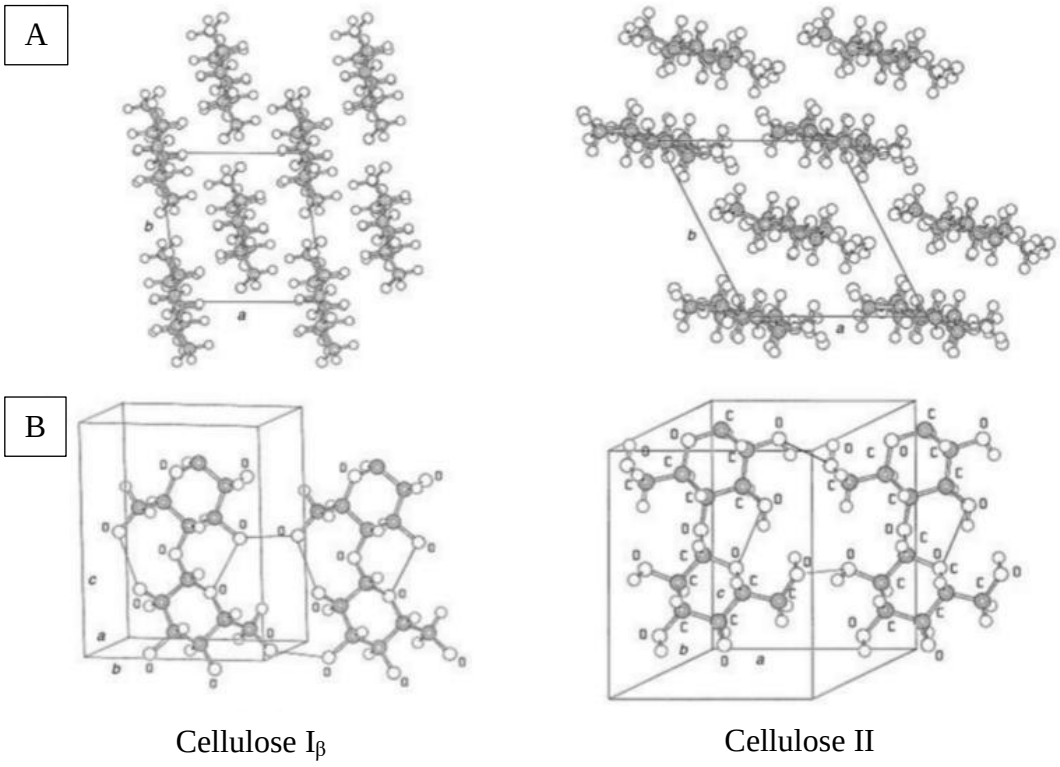


Figure I-5 : Structures cristallines des celluloses I_β et II : (A) projection de l'unité de la maille (UM) sur le plan (a,b) ; (B) projection de l'UM parallèle aux plans cristallographiques (100) pour la cellulose I et (010) pour la cellulose II [**Von Nageli**, 1998].

Au sein du cristal, les chaînes macromoléculaires cellulosiques interagissent parallèlement entre elles par des interactions hydrogènes intermoléculaires formant ainsi des feuillets. Ces feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van der Waals selon l'axe perpendiculaire au plan des feuillets [**Gardner**, 1974].

A.2. Hiérarchie de structure dans la paroi cellulaire

A.2.1. Arrangement des microfibrilles de cellulose

La cellulose est le principal constituant de la paroi cellulaire des végétaux ou du bois. L'organisation et la structure des macrofibres de cellulose au sein de cette paroi végétale sont décrites et représentées sur la **Figure I-6**.

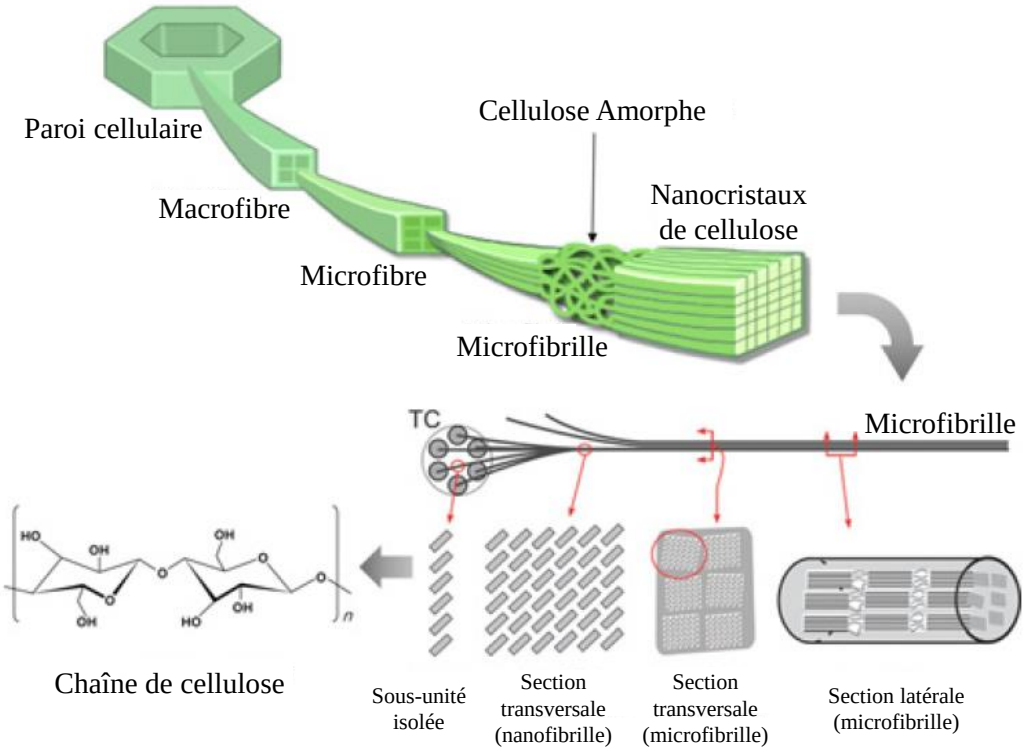


Figure I-6 : Hiérarchie de structure de la cellulose dans la paroi cellulaire végétale [**Kim**, 2015].

La microfibre de cellulose est constituée de longues chaînes parallèles de cellulose biosynthétisées et cristallisées simultanément [**Benziman**, 1980]. Les interactions hydrogènes intra- et intermoléculaires, dues aux nombreux groupements hydroxyles, ainsi que les forces de Van der Waals entre les différents feuillets forment deux réseaux de liaisons permettant d'assurer la cohésion de la fibre et lui confèrent les caractéristiques d'un édifice cristallisé, ordonné et assemblé de microfibrilles [**French**, 1993]. La nature microfibrillaire de la cellulose a été mise en évidence et démontrée par la microscopie électronique [**Frey-Wyssling**, 1948], [**Preston**, 1948]. L'arrangement des microfibrilles est décrit aujourd'hui comme une alternance de zones bien ordonnées (cristallites) distribuées le long des microfibrilles et de régions plus désordonnées (amorphes) – **Figure I-6**. La cristallinité de

la microfibrille de cellulose correspond donc à la proportion de régions ordonnées (zones cristallines) au sein de la fibre par rapport aux zones amorphes et est étroitement liée à l'origine et aux traitements physico-chimiques utilisés pour l'extraction de la cellulose [**Nishiyama**, 2003]. La partie non cristalline identifiée par les spectroscopies DRX et RMN du ^{13}C (CP-MAS) est attribuable aux zones amorphes présentes à l'intérieur des microfibrilles, mais également à la surface des cristallites, moins ordonnée que le cœur.

A.2.2. Organisation des microfibrilles de cellulose au sein de la paroi cellulaire

Dans la paroi cellulaire des végétaux ou du bois, les microfibrilles sont enchevêtrées dans une matrice amorphe hautement réticulée constituée de lignine, d'hémicellulose, de pectine et de protéines [**Vinceent**, 1999]. Cette paroi possède des fonctions mécanique, physiologique et morphologique indispensables à la tenue de la cellule végétale. Les microfibrilles de cellulose constituent la base de l'édifice architectural complexe dont la composition et la constitution se diversifient suivant les espèces [**Ben Mabrouk**, 2011]. Dans le cas du bois, la disposition et l'orientation de ces fibrilles par rapport à l'axe de la cellule permet de définir, de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule, quatre couches intrinsèquement liées (**Figure I-7**) : la lamelle moyenne, la paroi primaire, la paroi secondaire (divisée en trois parties) et le couche verruqueuse (ou cavité de la cellule appelée également lumen) [**Phillip**, 1979], [**Bridlack**, 1992], [**Robert**, 2000]. L'épaisseur, la composition, l'architecture et les propriétés des différentes couches pariétales varient en fonction de la cellule, du tissu et de l'organe et évoluent au cours du temps de maturation de la cellule et de l'arbre.

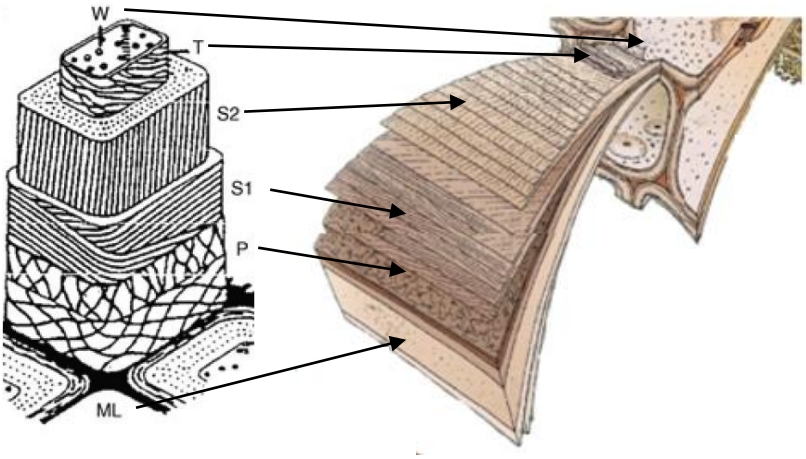


Figure I-7 : Structure des parois cellulaires végétales du bois. ML = lamelle moyenne, P = paroi primaire, S1 = paroi secondaire externe, S2 = paroi secondaire centrale, T = paroi secondaire tertiaire, W = couche verruqueuse [**Krässig**, 1993].

Les microfibrilles de cellulose s'ordonnent suivant un angle donné par rapport à l'axe de la cellule. En fonction de l'angle d'orientation, trois régions différentes se distinguent et changent d'une strate à l'autre :

- **Paroi externe (S1)** : cette sous-couche mince (0,2-0,3 µm) constitue 10-20% de la paroi secondaire totale et est composée de fibrilles cellulosiques enroulées sous forme d'hélices antiparallèles (une couche dans un sens puis une autre couche dans l'autre sens). L'orientation des microfibrilles est quasi-transverse (60-80°) [**Barnett**, 2004].
- **Paroi centrale (S2)** : elle constitue 70-90% de la totalité de la paroi secondaire, cette paroi, la plus épaisse (1-5 µm), est composée de microfibrilles de cellulose sous forme d'hélices parallèles, compactes avec une orientation à angle faible (5-30°) [**Barnett**, 2004]. La rigidité de cette paroi est corrélée avec son épaisseur.
- **Paroi interne (S3) ou tertiaire (T)** : cette paroi fine (0,04-0,1 µm), voisine du lumen, compose 2 à 8% la paroi secondaire. Les fibrilles de cellulose orientées quasi-perpendiculairement (60-90°) sont espacées par la lignine et les hémicelluloses [**Barnett**, 2004].

A.2.3. Autres constituants de la paroi cellulaire

Dans les parois cellulaires, la cellulose est associée à d'autres substances chimiques naturelles : la lignine, les hémicelluloses et, dans une moindre mesure, les pectines, les cires, l'eau et les minéraux (**Tableau I-4**).

Tableau I-4 : Composition chimique des fibres végétales issues de différentes espèces [**Gassan**, 1996].

Composantes (%)	Bois	Coton	Jute	Lin	Ramie	Sisal
Cellulose	40 - 50	82,7	64,4	64,1	68,6	65,8
Lignine	15 - 35	-	11,8	2	0,6	9,9
Hémicellulose	25 - 40	5,7	12	16,7	13,1	12
Pectines	-	5,7	0,2	1,8	1,9	0,8
Cires	-	0,6	0,5	1,5	0,3	0,3
Eau	-	11	11,1	13,9	15,5	11,2

A.2.3.i. La Lignine

La lignine après la cellulose, est la deuxième structure macromoléculaire la plus abondante dans la paroi cellulaire des végétaux. La lignine est un polymère naturel hydrocarboné réticulé *in-situ* dans les trois dimensions avec une structure complexe constituée de groupements phénoliques et aliphatiques variables selon l'espèce végétale, son âge et les

conditions climatiques environnementales dans lesquelles elle a évolué [**Adler**, 1977], [**Gandini**, 2011]. Elle constitue le ciment du tissu fibreux. La lignine est synthétisée naturellement par une polycondensation aléatoire de trois différents précurseurs de la famille des alcools phénylpropénoïques : les alcools coumarique, coniférylique et sinapylique (**Figure I-8**). La lignine est donc un polymère hétérogène constitué de polyphénols, conférant à la plante une rigidité et une hydrophobicité élevées. Elle est également considérée comme un polymère thermoplastique avec une température de transition vitreuse autour de 90°C et soluble dans les solutions alcalines chaudes.

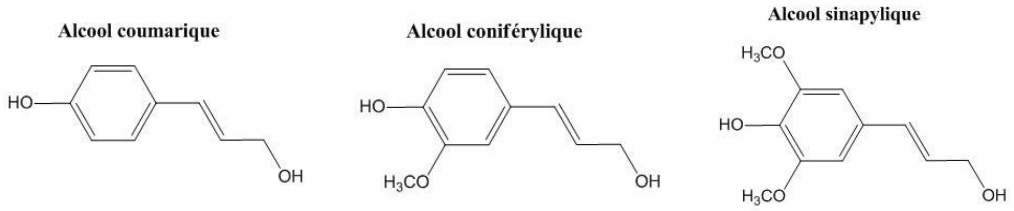


Figure I-8 : Structures des trois précurseurs dans la synthèse de la lignine [**Gandini**, 2011].

A.2.3.ii. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses font partie de la famille des polysaccharides présents dans les végétaux et sont constitués d'enchaînement de sucres tels que le glucose, le mannose, la xylose ou l'arabinose **(Figure I-9**) [**Wertz**, 2010]. Les hémicelluloses sont souvent ramifiés et de faible masse molaire (le $\overline{DPn}$ est généralement inférieur à 150) et diffèrent suivant l'origine, le tissu cellulaire et leur stade de maturation. Du fait de la grande diversité des hémicelluloses, deux principales classes ont pu être déterminées : les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides [**Dudkin**, 1969]. Les hémicelluloses sont solubles dans des solutions alcalines diluées (à 10% en soude par exemple). La compatibilité entre la lignine et les fibres cellulosiques est assurée par les hémicelluloses (**Figure I-10**).

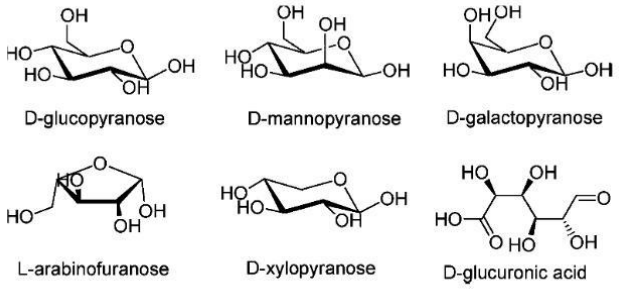


Figure I-9 : Les principaux monomères des hémicelluloses [**Gandini**, 2011].

A.2.3.iii. Les autres constituants

Les extractibles et les substances minérales sont présents dans les tissus végétaux dans une moindre mesure. Les extractibles sont les composants des végétaux qui peuvent facilement être extraits par l'utilisation de solvants organiques courants (méthanol, éthanol, acétone, toluène ou dichlorométhane) comme les acides gras, les résines, les stérols, les cires et les pectines [**Xu**, 2010]. Les minéraux, quant à eux, servent de nutriments qui assurent essentiellement la bonne croissance des végétaux comme les différents éléments minéraux N, P, S, Ca et métalliques Fe, Mn, Zn, Cu. Certains des minéraux, comme le SiO_2, permettent même aux végétaux d'obtenir des propriétés antimicrobiologiques et une rigidité supérieure de la tige [**Xu**, 2010].

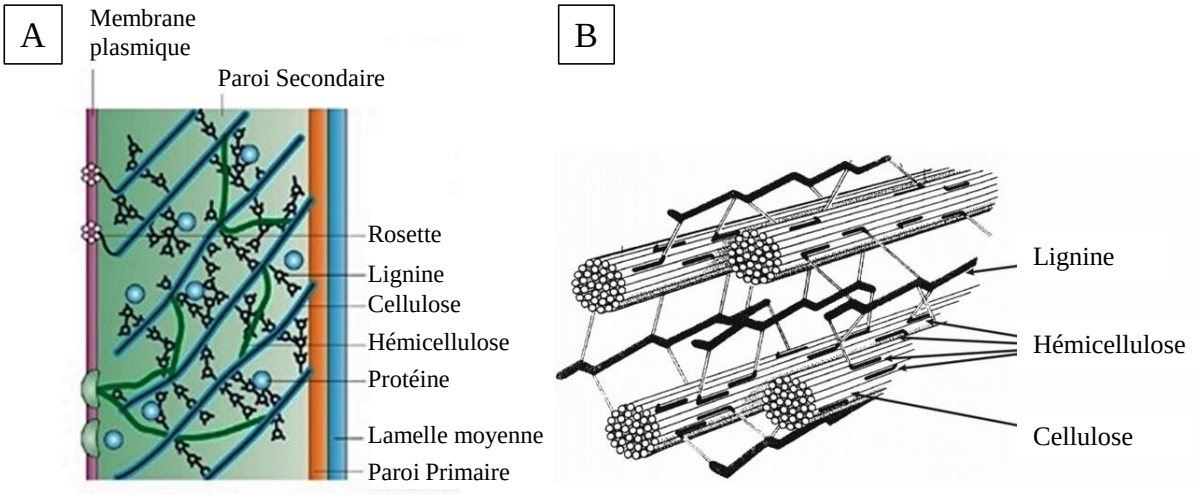


Figure I-10 : Représentations schématiques en coupe [**Ilnicka**, 2015] (A) et en 3D simplifiée [**Boerjan,** 2003] (B) de l'association de la cellulose, de la lignine, des hémicelluloses et des protéines de la paroi cellulaire du bois.

B. OBTENTION ET PROPRIÉTÉS DES NANOCELLULOSES

B.1. Fabrication des pâtes cellulosiques

Les nanocelluloses sont généralement produites à partir de pâtes cellulosiques, obtenues après élimination des autres constituants cellulaires (lignine, hémicelluloses, *etc.*) selon différents procédés. Ces procédés peuvent être classifiés en trois grands types, en fonction de la nature des opérations de traitement de la matière végétale (procédés **AFOCEL** – Association Forêt Cellulose) [**Berlioz**, 2007]:

- **Les pâtes mécaniques :** Ce sont des pâtes à hauts rendements, peu onéreuses et aux propriétés mécaniques modestes. Ces procédés de traitements sont principalement utilisés pour les bois résineux qui possèdent des fibres longues (3-4 mm). La séparation des fibres se fait en deux étapes, par un défibrage mécanique (qui peut être facilité par un prétraitement à la vapeur ou par des produits chimiques) suivi du raffinage des fibres. Il s'agit d'un procédé peu onéreux en produits chimiques, mais très consommateur d'énergie. Les pâtes ainsi produites possèdent des propriétés mécaniques et de blancheur (après blanchiment) inférieures à celles des pâtes chimiques.
- **Les pâtes chimiques :** Le rendement est plus faible (la masse de pâte sèche par rapport à la masse de bois est de l'ordre de 45%), le procédé est plus coûteux mais les propriétés mécaniques obtenues sont supérieures. La séparation des fibres se fait par la dissolution chimique de la lignine. Cette étape se fait dans un réacteur de cuisson. Nous distinguons principalement deux types de pâtes chimiques :
    - **La pâte kraft** est obtenue à partir d'un procédé alcalin mettant en jeu une solution de soude et de sulfure de sodium. Le procédé kraft correspond au mode de fabrication de pâte à papier le plus important au monde.
    - **La pâte chimique au bisulfite** est obtenue à partir d'un procédé de cuisson avec une solution de bisulfite (ou des entités chimiques associées, comme le monosulfite) et une base (ammonium, calcium, sodium, *etc.*). Ce procédé peut être réalisé dans des conditions acides, neutres ou basiques.
- **Les pâtes mi-chimiques :** Il s'agit d'une combinaison de procédés de cuisson (pâte chimique) et de défibrage (pâte mécanique). Dans la plupart des cas, une cuisson courte est effectuée avec une liqueur monosulfite, suivie d'un défibrage et d'un raffinage.

L'extraction des nanocelluloses s'effectue à partir de la pâte cellulosique délignifiée, selon deux méthodes différentes : i) l'hydrolyse acide, qui conduit à la production de nanocristaux de cellulose (NCC), ou ii) le traitement mécanique, qui conduit à la production de nanofibrilles de cellulose (NFC) [**Moon**, 2011].

B.2. Les nanocristaux de cellulose (NCC)

B.2.1. Hydrolyse acide de la cellulose

La liaison β(1→4)-glycosidique de la cellulose est particulièrement sensible à l'hydrolyse acide. Le mécanisme réactionnel de cette hydrolyse est schématisé sur la **Figure I-11**. Nous distinguons trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide (catalyseur) interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison β(1→4)-glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [**Philipp**, 1979].

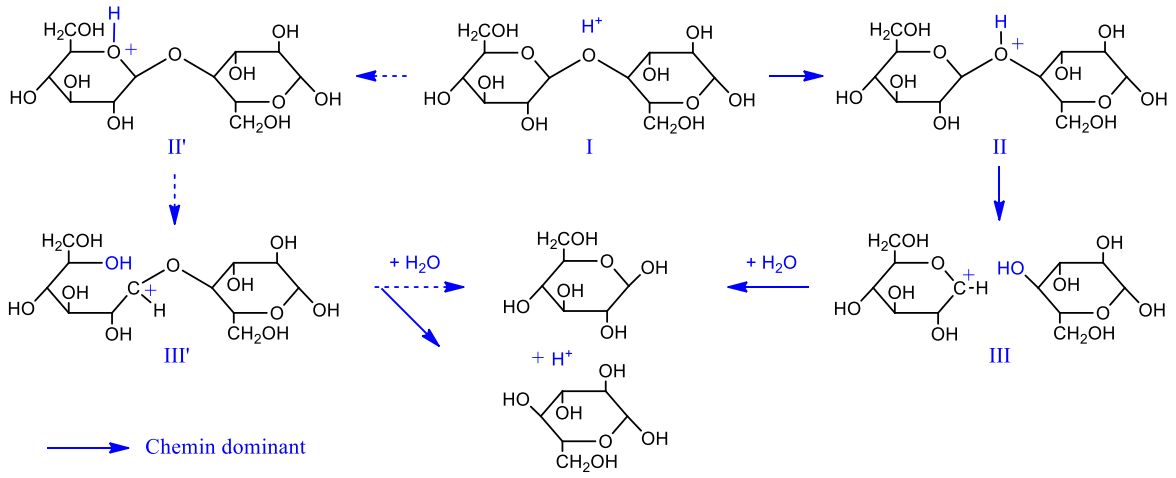


Figure I-11 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose [**Philipp**, 1979].

L'hydrolyse acide permet d'éliminer les zones amorphes du substrat cellulosique de départ, et de récupérer uniquement les zones cristallines (NCC) en suspensions aqueuses [**Battista**, 1956], [**Marchessault**, 1961]. En effet, les zones amorphes sont plus accessibles et donc plus sensibles à l'hydrolyse acide. L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique, mais

l'hydrolyse peut également être effectuée à partir d'autres acides comme l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, *etc*. [**Moon**, 2011]. Dans le cas de l'acide sulfurique, le traitement conduit au greffage de groupements sulfates négatifs en surface des NCC, qui stabilisent la suspension aqueuse par des interactions électrostatiques répulsives. A la suite de ce traitement, les nanocristaux ne sont pas nécessairement individualisés, car ils interagissent par liaisons hydrogènes et/ou de Van der Waals [**Orts**, 1998]. Il est donc en général nécessaire de compléter l'hydrolyse par un traitement aux ultrasons, afin de casser ces interactions faibles et obtenir une dispersion correcte de NCC.

B.2.2. Morphologie et cristallinité des NCC

Les caractéristiques morphologiques et la cristallinité des NCC obtenus dépendent fortement de l'origine de la cellulose ainsi que des conditions d'hydrolyse utilisées, comme le type et la concentration en acide, la température, la durée du traitement et l'utilisation ou non d'ultrasons [**Ben Mabrouk**, 2011]. Cependant, tous les types de NCC sont constitués quasiment à 100% de cellulose et possèdent une morphologie de type bâtonnet (**Figure I-12**) avec un facteur de forme (*i.e.* rapport de la longueur sur le diamètre) élevé. Les NCC issus du bois sont hautement cristallins (54-88%) avec une fraction en allomorphe I_β élevée (68-94%) [**Moon**, 2011].

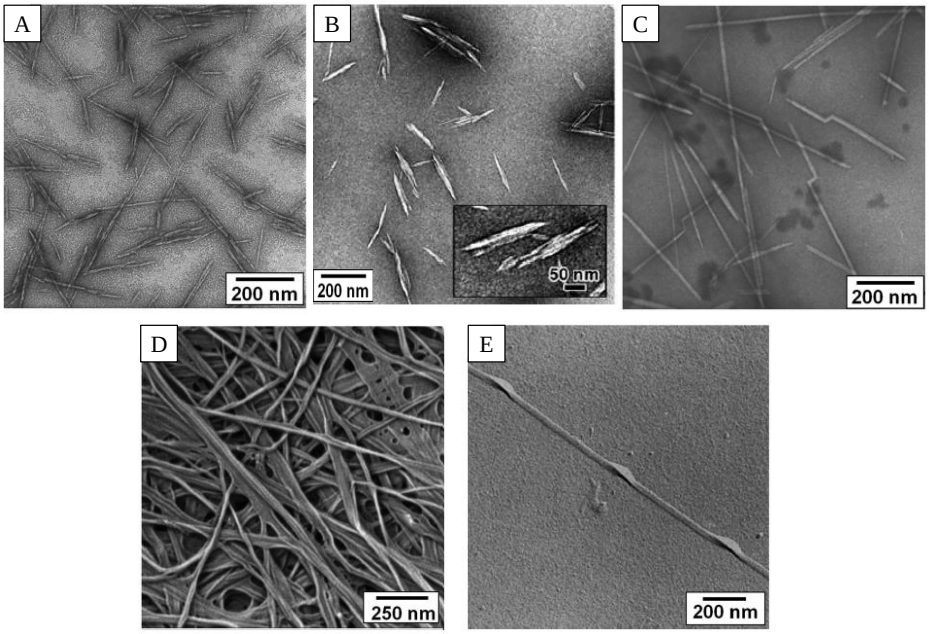


Figure I-12 : Images MET (A, B, C, E) ou MEB (D) des NCC issus de différentes sources de cellulose par hydrolyse en présence d'acide sulfurique : bois (A) [**Moon**, 2011], coton (B) [**Elazzouzi-Hafraoui**, 2008], tunicier (C) [**Moon**, 2011] et des microfibrilles séparées du milieu de culture des bactéries *Acetobacter* (D) [**Ifuku**, 2007] ou issues de l'hydrolyse acide et du raffinage mécanique des algues *Valonia* (E) [**Hanley**, 1997].

Néanmoins, nous observons de grandes différences en fonction de la source de cellulose utilisée. Par exemple, les microfibrilles de cellulose d'algues et de tuniciers qui sont très cristallines conduisent à des NCC de quelques micromètres de long [**Sassi**, 1995], alors que les microfibrilles de bois, qui présentent une cristallinité plus faible donnent des NCC plus courts, de quelques centaines de nanomètres [**Fengel**, 1984]. Le **Tableau I-5** résume les dimensions des NCC issus des sources de cellulose les plus couramment utilisées [**Elazzouzi**, 2006]. Les dimensions des NCC sont estimées à partir de techniques comme la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou encore la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS : « *Small-Angle X-ray Scattering* » et SANS : « *Small-Angle Neutrons Scattering* »). Nous retrouvons une forte dispersité au niveau des longueurs mesurées pour une source de cellulose donnée, qui est probablement liée à la distribution hétérogène des régions amorphes à l'intérieur des microfibrilles ainsi qu'aux conditions d'hydrolyse [**Battista**, 1962].

Tableau I-5 : Dimensions des NCC issus de différentes sources [**Elazzouzi**, 2006].

Source de cellulose	Technique	Longueur	Section transversale
Bois	MET	180 ± 75 nm	3,5 nm
	MET	100-200 m	5 nm
	AFM	141 ± 6 nm	5,0 ± 0,3 nm
	Combinées	105 ± 30 nm	4 x12 nm²
Coton	MET	100-150 nm	5-10 nm
	MET	70-170 nm	~ 7 nm
	DLS	225 nm	15 nm
	AFM	150-210 nm	5-11 nm
	Combinées	105-145 nm	7 x 20 nm²
Tunicier	MET	1 µm	10-20 nm
	MET	1-3 µm	15-30 nm
	SANS	-	8,8 x18,2 nm²
	DLS	1,16 µm	16 nm
	Combinées	1,08 µm	10 x 23 nm²
Acetobacter	MET	0,1 à 1-2 µm	10 x 50 nm²
***Valonia* (algues)**	MET	> 1 µm	10-20 nm

B.2.3. Propriétés mécaniques des NCC

Les liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires gouvernent les propriétés mécaniques de la cellulose cristalline. Cependant, la compréhension des propriétés mécaniques intrinsèques des NCC reste limitée en raison de la taille nanométrique des particules et des méthodes de caractérisation utilisées. De nombreux paramètres sont à prendre en compte quant à l'étude de ces propriétés : la structure cristalline (I_α, I_β, II), le taux de cristallinité, les défauts, ainsi que l'impact de la technique de mesure employée. De plus, en raison de l'anisotropie des NCC (*i.e.* l'arrangement asymétrique des chaînes cellulosiques au sein d'une maille cristalline), les propriétés mécaniques sont différentes selon la direction étudiée. La plupart des auteurs se sont principalement focalisées sur les propriétés élastiques des NCC le long de l'axe de la fibre (E_A) et, dans une moindre mesure, dans la direction transversale (E_T). Les résultats sont répertoriés dans le **Tableau I-6**.

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques élastiques des NCC issus de différentes sources de cellulose.

Sources de cellulose	E_A (GPa)	E_T (GPa)	Technique	Réf.
Bois	-	18-50	AFM	[**Lahiji**, 2010]
Plantes	57 ; 105	-	Raman	[**Rusli**, 2008]
Bactérie	78 ± 17	-	AFM	[**Guhados**, 2008]
Tunicier (NCC-o-TEMPO)	145 ± 31	-	AFM	[**Iwamoto**, 2009]

B.2.4. Auto-organisation des NCC en suspension ou sous forme de films

B.2.4.i. Suspensions aqueuses de NCC

Un comportement de type cristal liquide est attendu pour toute nanoparticule asymétrique en suspension, à partir du moment où sa morphologie est de type « bâtonnet » ou bien « disque plat ». Les NCC, en forme de bâtonnets, n'en font pas l'exception. Grâce à leur rigidité, morphologie et facteur de forme, les NCC ont tendance à former des arrangements de type chiral nématique (ou cholestérique) à partir d'une concentration critique en suspension aqueuse [**Habibi**, 2010]. Les NCC forment alors une phase chirale nématique d'empilement de plans cellulosiques parallèles entre eux le long de l'axe nématique (**Figure I-13.B**). Chaque plan est pivoté d'un angle de déphasage qui dépend de la concentration en NCC ; ceci entraîne la formation d'une organisation hélicoïdale en suspension, avec un pas de vis « p » bien défini [**Orts**, 1998].

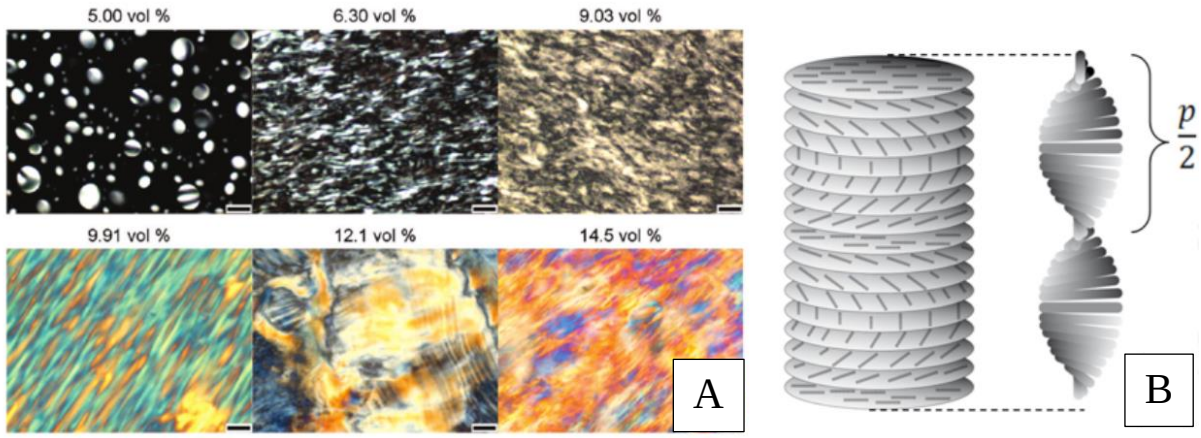


Figure I-13 : (A) Observation de dispersions aqueuses de NCC par microscopie optique à lumière polarisée à différentes concentrations (échelle 50 µm) [**Ureña-Benavides**, 2011] et (B) représentation de la formation d'une phase nématique sous forme d'hélice de pas « p », [**Börjesson**, 2015].

Un tel alignement engendre des phénomènes d'iridescence entre polariseurs croisés (**Figure I-13.A**), provoqués par la biréfringence des nanocristaux alignés au sein de domaines plus ou moins isolés [**Dong**, 1996]. La variation des paramètres tels que la taille des NCC, leur morphologie, dispersité ou charge surfacique peut affecter les propriétés de la suspension en modifiant le pas de vis, la taille des domaines biréfringents ou leur organisation [**Orts**, 1998].

B.2.4.ii. Films de NCC

A partir de ces suspensions, il est possible de fabriquer des films 100% NCC par dépôt sur une surface plane, après élimination de l'eau, tout en conservant l'auto-assemblage des NCC à l'état solide. Une fois séchés, ces films ont des propriétés optiques variables en fonction de l'épaisseur du film, de la nature des NCC, et des conditions de séchage [**Roman**, 2005], [**Picard**, 2012], [**Lagerwall**, 2014]. En général, nous observons un phénomène d'iridescence à la surface du film, avec une coloration liée à la valeur du pas de vis de la structure hélicoïdale (**Figure I-14.A**). La structure de ces phases nématiques en milieu aqueux est difficile à conserver dans un film après séchage. Néanmoins, dans certains cas, nous avons pu observer des domaines de forme conique par microscopie, dans un film obtenu après un séchage très lent d'une suspension de NCC (**Figure I-14.B**). Les propriétés particulières de ces films cellulosiques permettent d'envisager leur utilisation comme filtre dans certains dispositifs optiques.

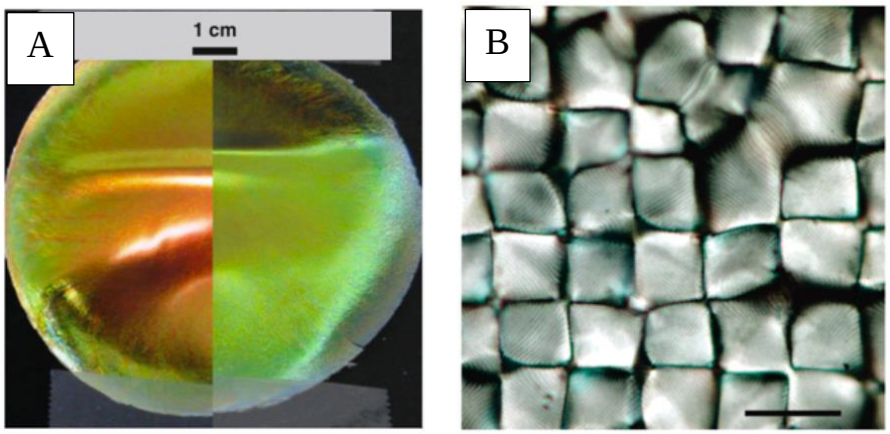


Figure I-14 : (A) Observation à l'œil nu de l'iridescence de surface d'un film de NCC, [**Beck**, 2013] et (B) organisation conique observée à travers deux polariseurs croisés à la surface d'un film de NCC (échelle 40 µm) [**Roman**, 2005].

B.2.5. Propriétés rhéologiques des suspensions de NCC

La tendance des NCC à former des arrangements de type cristal liquide a un impact significatif sur les propriétés rhéologiques des dispersions. L'évolution de la viscosité de différentes dispersions aqueuses de NCC a été étudiée en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en NCC (**Figure I-15**). Les suspensions de NCC présentent un comportement rhéofluidifiant à partir d'une certaine concentration (à partir de 2,5% massique dans ce cas) et qui varie suivant le facteur de forme des nanocristaux [**De Souza**, 2004], [**Ureña-Benavides**, 2011]. Ce comportement s'explique par l'alignement des NCC dans la direction du cisaillement à partir d'un seuil critique de cisaillement (en raison de leur forme en bâtonnet), qui facilite l'écoulement sous cisaillement [**Samir**, 2004]. La formation d'un gel est également observée si la concentration en NCC est très élevée [**Ureña-Benavides**, 2011].

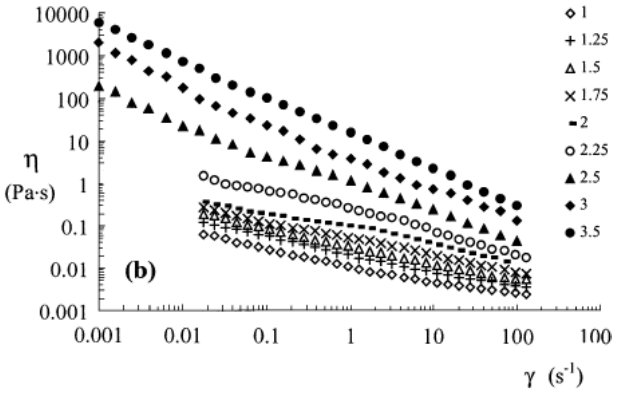


Figure I-15 : Viscosité des suspensions de NCC en fonction du taux de cisaillement pour des concentrations croissantes en NCC (concentrations massiques) [**Bercea**, 2000].

B.2.6. Autres propriétés

B.2.6.i. Biodégradabilité et biocompatibilité des NCC

Grâce à son caractère biosourcé, sa chimie de surface et ses propriétés physiques et biologiques remarquables, les NCC sont considérés comme biodégradables, biocompatibles et faiblement toxiques [**Lin**, 2014]. Ils ont été très étudiés dans le domaine biomédical ces dernières années car ils ne semblent pas causer de réponses immunitaires *in vivo* importantes [**Miyamoto**, 1989], [**Märtson**, 1999]. Quelques études sur des matériaux à base de NCC – tels que les hydrogels – ont montré des résultats préliminaires intéressants sur la biocompatibilité de ces matériaux. Ces travaux concernent principalement des études de cytotoxicité des nanocelluloses. Cependant, la cellulose est connue pour ne pas être directement dégradée *in vivo* par le corps humain à cause de l'absence d'enzyme cellulase, et l'inhalation directe de NCC peut induire des inflammations pulmonaires. La forme, *i.e.* la cristallinité, l'hydratation ou le gonflement, de la cellulose peut néanmoins affecter la dégradation, l'absorption et la réponse immunitaire. Dans une étude *in vivo* antérieure, Miyamoto *et al.* ont montré que la dégradation de la cellulose et de ses dérivés chez les spécimens canins dépend fortement de la forme de la cellulose cristalline et de son procédé de modification chimique (pour les dérivés) [**Miyamoto**, 1989]. Récemment, des recherches sur la nanocellulose oxydée ont montré une vulnérabilité plus importante à l'hydrolyse, elle serait ensuite potentiellement dégradable par le corps humain [**Li**, 2009] [**Luo**, 2013]. Globalement, il n'a pas été montré que les nanocelluloses engendraient des dommages sérieux sur le plan génétique ou cellulaire.

Les NCC ont été utilisés en biomédecine en tant qu'implants médicaux [**Guise**, 2016], dans l'ingénierie tissulaire [**Male**, 2012], [**Aravamudhan**, 2013], [**Dugan**, 2013], les voies d'administration des médicaments [**Jackson**, 2011], les processus de cicatrisation [**Brown**, 2007], les applications cardiovasculaires [**Brown**, 2013], *etc*. Les NFC sont également utilisées dans ces applications [**Brown**, 2007], [**Borges**, 2011]. En revanche, la cellulose bactérienne (BC) reste le type de nanocellulose le plus utilisé dans le domaine biomédical [**Klemm**, 2001], [**Dugan**, 2013], [**Lin**, 2014]. L'implantation *in vivo* de BC dans les animaux n'a indiqué aucun rejet, ni aucune réaction chronique d'inflammation [**Helenius**, 2006].

B.2.6.ii. Propriétés barrières à l'O_2 des NCC

La cellulose est un polymère semi-cristallin de structure rigide, formée par interactions hydrogènes intra- et intermoléculaires. Ces caractéristiques confèrent à ce matériau des propriétés barrières à l'O_2 intéressantes, en particulier sous une forme cristalline, comme dans le cas des NCC. Le dioxygène, n'interagissant pas fortement avec les fonctions -OH, peut difficilement diffuser entre les chaînes [**Sangaj**, 2004]. Il est également à noter que le nombre de groupements sulfates à la surface de la cellulose a un impact non négligeable sur les propriétés barrière à l'oxygène – moins il y a de groupements sulfates, plus les propriétés barrières à l'O_2 sont bonnes [**Herrera**, 2014]. Dans le domaine de l'emballage, ces NCC sont utilisés en combinaison avec les biopolymères tels que le chitosan, le PLA (l'acide polylactique), l'amidon pour améliorer les propriétés barrières des matériaux tout en conservant leur propriétés biodégradables [**Kim**, 2015].

B.3. Les nanofibrilles de cellulose (NFC)

B.3.1. Désintégration mécanique des microfibrilles de cellulose

Les NFC sont produits par désintégration mécanique de la microfibrille de cellulose. Les procédés mécaniques sont variés. Parmi ces procédés, il existe l'homogénéisation à haute pression [**Zimmermann**, 2010], le broyage/raffinage [**Iwamoto**, 2007], le broyage cryogénique [**Alemdar**, 2008], le traitement aux ondes ultrasonores à forte intensité [**Johnson**, 2009] ou encore la microfluidisation. Ces procédés produisent généralement de forts cisaillements qui engendrent des cassures perpendiculaires à l'axe longitudinal de la microfibrille de cellulose. Après chaque passage dans le processus mécanique de fibrillation, les particules deviennent généralement plus petites et plus uniformes en diamètre. Cependant, la cristallinité des NFC diminuent à cause des dommages mécaniques irréversibles engendrés par ces procédés. Des étapes de filtration peuvent être ajoutées afin de séparer les différentes tailles de NFC. Des étapes supplémentaires de traitement chimique sont également envisageables pour éliminer les parties amorphes ou pour fonctionnaliser la surface des NFC.

B.3.2. Morphologie et cristallinité des NFC

Les traitements mécaniques produisent un réseau interconnecté de nanofibrilles de cellulose dont le diamètre est compris entre 10 et 100 nm, avec un facteur de forme variant entre 50 et plus de 100 [**Zimmermann**, 2004], [**Gardner**, 2008] (**Figure I-16**).

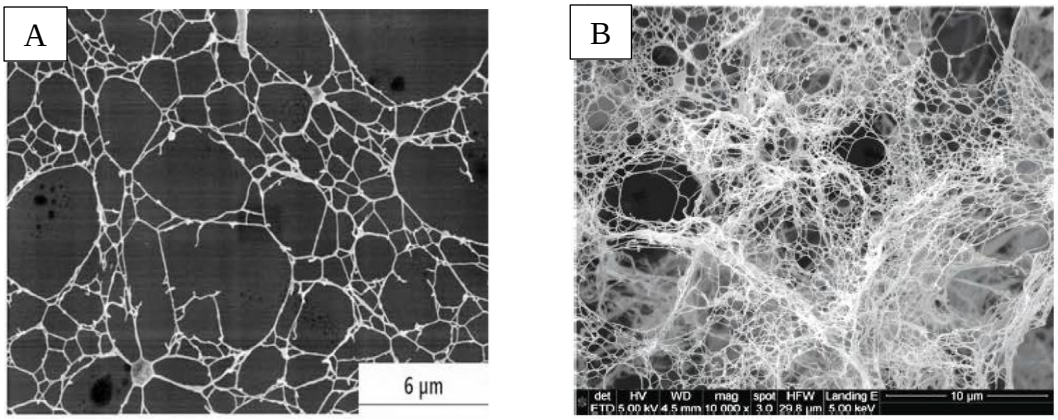


Figure I-16 : Image MEB des NFC mécaniquement isolés à partir de (A) pâte à papier issue de bois résineux et (B) poudre de cellulose issue de la paille d'avoine (NFC utilisées pour notre étude et fournies par l'EMPA).

Les NFC possèdent une plus grande proportion de zones désorganisées (amorphes) que les NCC au sein de la fibrille, la cristallinité des NFC est donc inférieure à celle des NCC [**Moon**, 2011].

B.3.3. Propriétés des NFC

Les NFC se différent des NCC pour certaines propriétés. En raison de leur facteur de forme plus élevé, les NFC en suspensions aqueuses vont former des gels à plus faibles concentrations massiques [**Moon**, 2011]. Ils vont également améliorer les performances mécaniques des matrices composites à plus faibles taux de charges [**Zimmermann**, 2010] et améliorer les propriétés barrières à l'O_2 de ces matériaux composites – l'enchevêtrement de longs filaments diminuant le nombre de défauts et de chemins préférentiels pour la diffusion du gaz [**Aulin**, 2010].

B.4. Applications des NCC et NFC

Grâce à leurs caractéristiques uniques (dimensions nanométriques, rapport de forme élevé, faible densité, biodégradabilité, *etc.*), les NCC et NFC ont le potentiel pour être utilisés dans de nombreuses applications : en particulier, le renforcement dans les nanocomposites [**Kim**, 2015], la préparation d'aérogels [**Pierre**, 2002], la stabilisation des émulsions [**Kalashnikova**, 2011], et la fabrication de papier électronique [**Kim**, 2015]. Cette liste d'applications décrites dans ce chapitre n'est pas exhaustive.

B.4.1. Renforcement dans les nanocomposites

B.4.1. i. Définitions et contexte

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : une phase continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase, la charge. La charge est un matériau qui permet généralement d'accroître les performances mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, *etc*.) et/ou d'améliorer les propriétés physiques – telles que la tenue en température, la résistance au feu, à l'abrasion, ou la conductivité électrique [**Ben Mabrouk**, 2011]. Pour atteindre les meilleures performances, les renforts mécaniques doivent posséder une densité faible, une bonne compatibilité avec la matrice, être correctement dispersés et se mettre en œuvre facilement [**Ben Mabrouk**, 2011]. Au cours des vingt dernières années, des matériaux composites renforcés par des nanocharges – particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique – ont conduit à des améliorations remarquables de propriétés par rapport à celles des matériaux composites présentant des charges micrométriques et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %) [**Novak**, 1993], [**Mark**, 1996] ; nous parlons alors de nanocomposites. Cet effet est attendu par la taille nanométrique des objets offrant une grande surface d'échange avec la matrice et facilitant le transfert de contrainte entre les deux phases [**Krishnamoorti**, 2001]. Nous pouvons distinguer trois types de nanocharges suivant leur morphologie : les nanocharges iso-dimensionnelles (silice sphérique), tubulaires (les nanotubes de carbone, les nanocelluloses) ou lamellaires (argiles plaquettaires).

Grâce à leurs propriétés et morphologie (en particulier taille nanométrique, module élastique et facteur de forme élevés), les nanocelluloses (NCC et NFC) ont le potentiel d'être utilisées comme renfort mécanique une fois dispersées dans les matrices polymères [**Bras**, 2010], [**Habibi**, 2010], [**Siqueira**, 2010], [**Bilbao-Sainz**, 2011], [**Moon**, 2011], [**Espino-Pèrez**, 2013]. Par ailleurs, l'augmentation du facteur de forme des particules entraîne généralement une augmentation des performances mécaniques à plus faibles taux de charge [**Flandin**, 2000]. Les matrices polymères étudiées sont très variées. Nous pouvons citer par exemple, les polymères acryliques, les polyoléfines, l'alcool polyvinylique, sans oublier les résines époxy ou les polyuréthanes, *etc*. Les biopolymères (chitosan, PLA, amidon, *etc*.) sont aussi très utilisés [**Kim**, 2015].

B.4.1. ii. Procédés d'élaboration des nanocomposites

La dispersion des nanocelluloses dans un milieu organique n'est pas triviale. Le principal problème est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein du milieu ou de la matrice. En effet, les nanocelluloses ont tendance à former des agrégats stabilisés par des interactions hydrogènes. Ces interactions sont généralement plus importantes que les interactions entre les nanoparticules et la matrice. Même si les nanocelluloses peuvent être dispersées dans un solvant organique, en fonction de ses propriétés de surface, il est souvent nécessaire de modifier les nanocharges par greffage chimiques ou d'utiliser des tensioactifs pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice polymère. Les principales techniques d'élaboration des nanocomposites sont : i) le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution aqueuse ou dans un solvant organique (« *solvent casting* », « *spin-coating* »), ii) le mélange dans le polymère fondu par moulage [**Bras**, 2007], extrusion [**de Menezes**, 2009], [**Alloin**, 2011] ou électrofilage (« *electrospinning* ») [**Martinez-Sanz**, 2012 et 2013], [**Zhou**, 2013] ou iii) la polymérisation *in-situ* en présence des nanoparticules [**Ben Mabrouk**, 2011].

B.4.1. iii. Facteurs influençant les propriétés mécaniques

Le renforcement mécanique des nanocomposites dépend essentiellement de trois paramètres : la morphologie des particules, leur dispersion et la qualité de l'interface [**Samir**, 2005], [**Ben Mabrouk**, 2011].

- **La morphologie de la charge :** la taille et le facteur de forme sont deux paramètres essentiels car ils conditionnent l'étendue de l'interface charge-matrice. Une augmentation de cette interface favorise le transfert des contraintes entre les deux phases et induit donc une amélioration des propriétés mécaniques. Plus le facteur de forme des nanocelluloses est élevé, plus le renforcement mécanique est important, et ceci pour des taux de charges plus faibles.

- **La qualité de la dispersion** : l'ampleur de cette interface est également déterminée par la qualité de la dispersion du renfort dans la matrice. Ce dernier paramètre est particulièrement délicat pour les nanocelluloses car elles présentent – en raison de leurs nombreuses liaisons hydrogènes – une forte tendance à l'agrégation qui se traduit par des zones de faiblesse mécanique.

- **La qualité de l'interface :** finalement, les deux paramètres prédominant sont probablement les interactions charge-matrice et charge-charge.
    - **Les interactions charge-matrice** : ces interactions peuvent être de nature physique (liaisons hydrogènes, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente). De bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon optimale du polymère aux nanocelluloses [**George**, 2000]. Les nanocelluloses présentent une polarité élevée ce qui les rend peu compatibles avec la plupart des polymères (souvent apolaire). Des modifications chimiques ou physiques sur ces renforts sont donc souvent requises pour obtenir des nanocomposites de qualité.
    - **Les interactions charge-charge** : les variations des propriétés mécaniques seraient également régies par la formation d'un réseau entre les nanocelluloses. Ce réseau, appelé réseau percolant, apparaît à partir d'un certain taux de charge et résulte des interactions fortes entre les charges (interactions physiques ou chimiques). Une description plus approfondie du modèle de percolation sera faite au *Chapitre I.D.2.3.iii*.

B.4.2. Aérogels

Plus récemment, les nanocelluloses ont également montré un fort potentiel de développement dans le domaine des aérogels, en particulier les NFC. Les aérogels sont des matériaux ultralégers et hautement poreux, caractérisés par des propriétés multiples : une faible densité (0,004-0,5 g.cm^{-3}), forte porosité (supérieure à 80%), surface spécifique élevée et faible conductivité thermique. Grâce à ces propriétés, ils trouvent des applications dans le domaine de l'isolation thermique ou acoustique, l'optoélectronique, le médical ou la catalyse [**Pierre**, 2002].

Des aérogels de NFC peuvent être préparés en remplaçant le liquide dans lequel les NFC sont dispersées (eau en général) par de l'air, tout en maintenant la structure du réseau fibrillaire (**Figure I-17**) [**Tingaut**, 2012]. Les méthodes utilisées sont le séchage sous vide [**Korhonen**, 2011], la lyophilisation [**Pääkkö**, 2008] ou le séchage au CO_2 supercritique [**Sehaqui**, 2011], qui permettent de minimiser les phénomènes d'effondrement et de rétraction de la structure. Les propriétés des aérogels dépendent intrinsèquement de plusieurs paramètres, tels que la concentration initiale en NFC, la technique de séchage, la vitesse de congélation (dans le cas de la lyophilisation), ainsi que des prétraitements chimiques ou enzymatiques éventuellement effectués en amont. Les matériaux obtenus étant très

hydrophiles et fragiles, ils nécessitent souvent d'être modifiés chimiquement pour les rendre oléophiles, améliorer leur propriétés mécaniques ou bien leur conférer de nouvelles propriétés [**Tingaut**, 2012], [**Zhang**, 2014], [**Liu**, 2017].

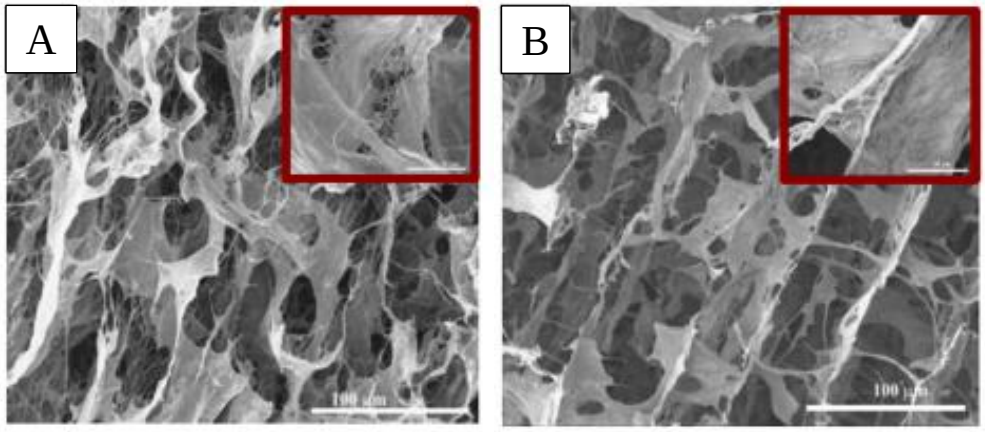


Figure I-17 : Observations MEB du cœur d'aérogels de NFC non modifiées (A) ou sylilées (B) préparés par lyophilisation [**Zhang**, 2014].

B.4.3. Stabilisation des émulsions

Les émulsions sont des formulations utilisées dans de nombreux secteurs industriels comme la pharmacie, la cosmétique, l'agroalimentaire ou la chimie. Des molécules tensioactives sont généralement utilisées pour stabiliser cinétiquement ces systèmes, mais une meilleure stabilisation peut être obtenue à partir de particules colloïdales [**Gonzenbach**, 2006], [**Studart**, 2007]. Ces émulsions dites de Pickering, sont stabilisées par des particules amphiphiles qui inhibent la coalescence des gouttelettes en dispersion, en s'adsorbant à l'interface liquide-liquide et formant une structure rigide autour des gouttelettes [**Tambe**, 1993]. Des particules inorganiques sont généralement utilisées dans ces systèmes, mais il a récemment été montré que les NCC pouvaient également donner de bons résultats, grâce à leurs propriétés amphiphiles [**Kalashnikova**, 2011 et 2012]. Les NCC permettent alors de stabiliser certaines émulsions *huile-dans-eau* en formant un réseau bidimensionnel rigide autour des gouttelettes (**Figure I-18**).

L'utilisation de NCC ou de NFC chimiquement modifiés peut également être envisageable pour la fabrication d'émulsions de Pickering. Des NCC modifiés par transestérification de l'acétate de vinyle et du cinnamate de vinyle ont permis d'obtenir des émulsions *acétate d'éthyle-dans-eau*, *toluène-dans-eau* et *cyclohexane-dans-eau* stables

[**Sèbe**, 2013]. Des émulsions inverses de type *eau-dans-toluène* et *eau-dans-huile de soja acrylée* ont été stabilisées par des NFC dont la surface a été rendue partiellement hydrophobe par silylation [**Andresen et Stenius**, 2007]. Des émulsions *heptane-dans-eau* ont également été préparées par des NCC dont la surface est greffée par des polymères en brosse thermiquement sensibles [**Zoppe**, 2012]. La stabilisation des émulsions *huile-dans-eau* par des nanocelluloses dont la phase huile serait un monomère activable permettrait d'effectuer des polymérisations en milieu dispersé [**Schüler**, 2012].

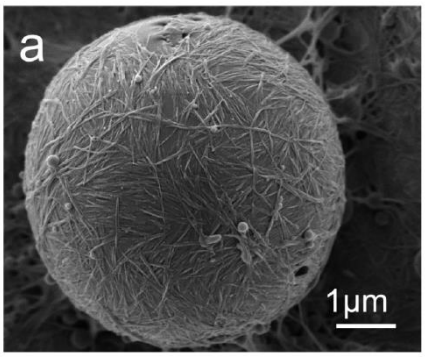


Figure I-18 : Observation par MEB d'une bille de styrène stabilisée dans l'eau par des NCC (après polymérisation) [**Kalashnikova**, 2012].

B.4.4. Applications électroniques

Les nanocelluloses offrent de grandes possibilités dans le domaine électronique et de l'industrie des semiconducteurs en raison de leur structure nanométrique, de leur prix attractif et de leur caractère renouvelable et biosourcé [**Kim**, 2015]. Les dix dernières années, de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'utilisation des nanocelluloses dans les OLED (« *Organic Light Emitting Diode* ») [**Okahisa**, 2009] [**Ummartyotin**, 2012], batteries Li-ion [**Jabbour**, 2013], [**Willgert**, 2014] ou encore les papiers électroniques semiconducteurs, transparents, flexibles et imprimables [**Tobjörk**, 2011], [**Hübler**, 2011], [**Zheng**, 2013].

Les NCC, NFC et leurs dérivés ont notamment été étudiés pour des applications de type batterie Li-ion à haute puissance en tant que séparateurs, électrolytes et composant d'électrode. La batterie est simplement composée d'un assemblage de trois papiers : i) la cathode (composé de nanotubes de carbone), ii) le séparateur (à base de nanocelluloses et de liquide ionique) et iii) l'anode (à base de lithium) en une seule structure souple, fine et permettant d'obtenir une grande surface (**Figure I-19**). [**Jabbour**, 2013]. Dans les batteries Li-ion, les séparateurs à base de NFC et poly(éthylène glycol) (PEG) possèdent d'excellentes

propriétés mécaniques (E ~ 400 MPa) tout en maintenant une bonne conductivité ionique (~ $5x10^{-5}$ S/cm) [**Willgert**, 2014].

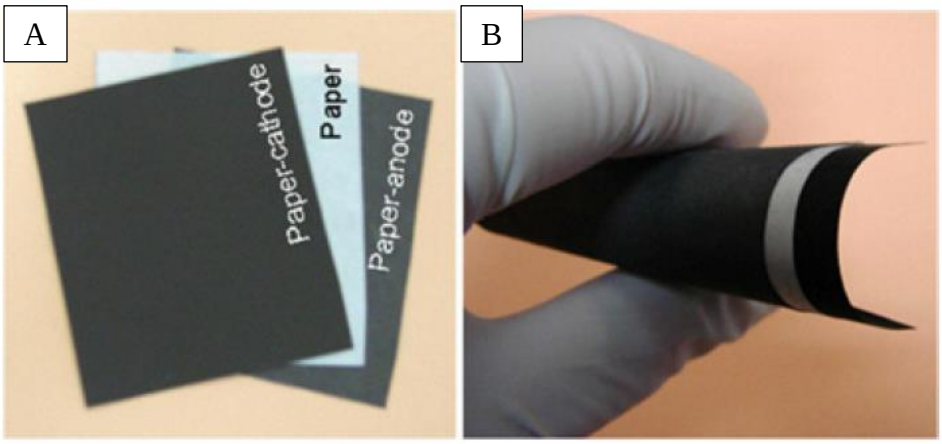


Figure I-19 : Images d'une batterie (A) faite à partir de papier constitué de cellulose et possédant (B) une structure flexible [**Jabbour**, 2013].

C. FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DES NANOCELLULOSES

C.1. Contexte

Les nanocelluloses possèdent des propriétés intrinsèques attractives mais leur surface hydroxylée pose problème pour de nombreuses applications. En effet, les NCC et NFC sont très hydrophiles et ont une forte tendance à l'agrégation par liaisons hydrogènes, ce qui rend difficile leur dispersion dans les milieux peu polaires, comme la plupart des solvants organiques ou matrices polymères. Toutefois, il est possible de contrôler leurs propriétés de surface par fonctionnalisation chimique, à partir des nombreux groupements hydroxyles accessibles en surface [**Moon**, 2011], [**Eyley**, 2014], [**Habibi**, 2014] (**Figure I-20**).

A noter que tous les groupements hydroxyles en surface n'ont pas la même réactivité. Rowland *et al.* a montré que les groupements hydroxyles en position C_2 présentent une disponibilité quasi-totale pour une modification chimique, alors que les groupements hydroxyles en position C_6 ont une réactivité intermédiaire [**Rowland**, 1972]. En revanche, les groupements hydroxyles en position C_3 sont moins réactifs, en raison de leur implication dans les interactions hydrogènes intramoléculaires [**Rowland**, 1972].

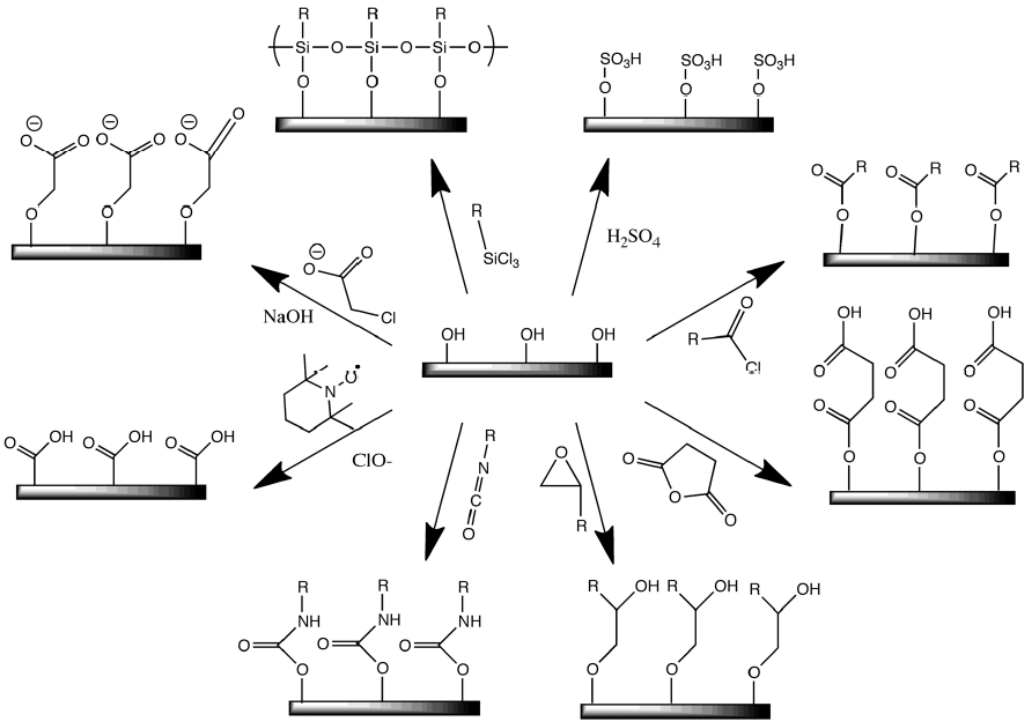


Figure I-20 : Schéma récapitulatif des différentes modifications chimiques possibles à la surface des nanocelluloses [**Moon**, 2011].

C.2. Estérification

L'estérification est sans nul doute la méthode de modification la plus répandue dans la littérature pour fonctionnaliser les nanocelluloses. Elle peut être réalisée i) par réaction avec les acides carboxyliques, ii) les anhydrides d'acide, iii) les halogénures d'acyle ou iv) les esters de vinyle (**Figure I-21**).

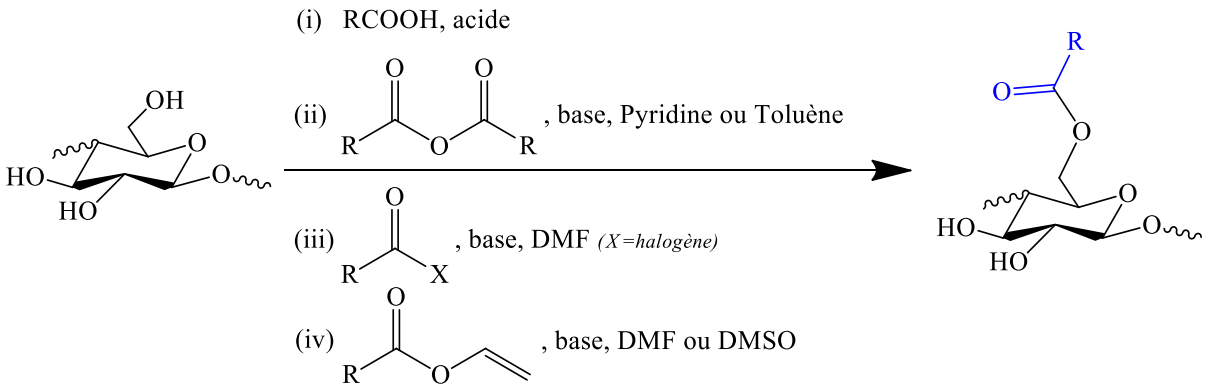


Figure I-21 : Equation bilan de l'estérification de la cellulose par réaction avec i) les acides carboxyliques, ii) les anhydrides d'acide, iii) les halogénures d'acyle ou iv) les esters de vinyle. Seule la réaction de l'alcool primaire est présentée.

C.2.1. Réaction avec les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques peuvent réagir avec la cellulose en milieu acide (HCl) pour former les esters correspondants [**Eyley**, 2014]. Cette méthode a notamment été utilisée pour greffer des fonctions acétates ou butyrates respectivement à partir d'acide acétique ou d'acide butyrique ajouté dès l'étape d'hydrolyse acide de la microfibrille de cellulose [**Braun**, 2009], [**Braun**, 2012]. D'autres acides carboxyliques ont également été utilisés comme l'acide benzoïque, phénylacétique et hydrocinnamique [**Bras**, 2014]. Dans ce procédé, les acides carboxyliques agissent aussi bien en tant que réactif que solvant lorsque la température se trouve au-dessus de leur point de fusion (130°C). Cette méthode ne nécessite donc pas l'ajout supplémentaire de solvant. L'utilisation d'acide chlorhydrique reste le seul point négatif en raison de son pouvoir corrosif et du milieu acide ayant un impact négatif sur la cellulose après un contact prolongé.

C.2.2. Réaction avec les anhydrides

L'acétylation de surface des NCC a également été réalisée à partir de l'anhydride acétique dans les solvants tels que la pyridine [**Lin**, 2011] ou le toluène [**Boufi**, 2006], [**Chadlia**, 2011] catalysée par des bases telles que la triéthylamine (Et_3N) [**Boufi**, 2006] ou la 4-diméthylaminopyridine (DMPA) [**Chadlia**, 2011]. Cette réaction nécessite l'utilisation de conditions anhydres. A noter que l'utilisation d'un solvant à pouvoir non-gonflant comme le toluène peut permettre *a priori* de restreindre le greffage à la surface des NCC [**Eyley**, 2014] mais comme il est très peu polaire, il ne permet pas de disperser les nanoparticules cellulosiques de manière convenable (de longues procédures d'échanges de solvant sont généralement nécessaires). La réaction s'accompagne aussi de la libération d'un acide carboxylique qui peut avoir un impact négatif sur la cellulose après un contact prolongé avec le matériau. La pyridine est donc souvent utilisée pour piéger l'acide libéré sous forme de pyridinium [**Boufi**, 2006], [**Bras**, 2007].

C.2.3. Réaction avec les halogénures d'acyle

La méthode d'estérification la plus répandue consiste à traiter les nanocelluloses par les halogénures d'acyle. La réaction est catalysée en milieu basique et s'effectue dans des conditions anhydres principalement dans le toluène (après des procédures d'échanges de solvants) ou le DMF sec. La méthode a notamment permis de greffer des esters d'acide gras à partir du chlorure d'hexanoyle, de lauroyle, de steroyle ou de palmitoyle dans le toluène avec le triéthylamine (Et_3N) comme catalyseur [**de Menezes**, 2009], [**Eyley**, 2014]. Le bromure de bromoisobutyryle (BiB) a également été largement utilisé dans la littérature pour greffer des groupements permettant ultérieurement d'amorcer une polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [**Yi**, 2008], [**Xu**, 2008], [**Morandi**, 2009], [**Berlioz**, 2009]. A noter que ces réactions s'accompagnent de la libération d'acides chlorhydrique ou bromhydrique qui peuvent entraîner une dégradation de la cellulose. Nous pouvons également effectuer la réaction sans solvant, à partir de chlorure d'acide en phase vapeur [**Berlioz**, 2009], [**Fumagalli**, 2013].

C.2.4. Réaction avec les esters de vinyle

Cette réaction étant la méthode choisie pour la fonctionnalisation des nanocelluloses dans ce travail de thèse, elle sera développée de manière plus approfondie dans ce chapitre.

C.2.4.i. Généralités

La transestérification est une réaction chimique réversible permettant de transformer un ester en un autre ester par échange du groupe alcoxyle en présence d'un alcool [**Otera**, 1993]. Comme la réaction est réversible, elle nécessite d'éliminer continuellement l'alcool produit au cours de la réaction, afin de déplacer l'équilibre vers la droite. Or, avec les esters de vinyle, l'alcool vinylique produit au cours de la réaction, se tautomérise rapidement en acétaldéhyde, ce qui déplace naturellement l'équilibre en faveur de la production de l'ester voulu (**Figure I-22**).

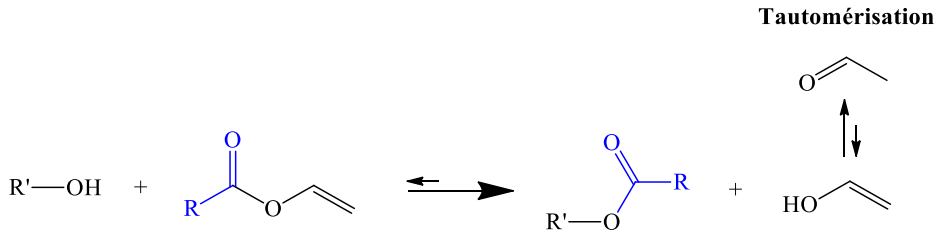


Figure I-22 : Equation bilan de la transestérification entre un alcool et un ester de vinyle.

Par rapport aux autres méthodes, l'acylation à partir des esters de vinyle permet d'utiliser des conditions de réaction plus douces (catalyse par des bases faibles comme K_2CO_3), et de greffer une grande variété de fonctions esters avec un taux de conversion élevé [**Jebrane**, 2007], [**Jebrane**, 2008], [**Çetin**, 2009], [**Sèbe**, 2013], [**Brand**, 2017]. Le sous-produit formé (acétaldéhyde) n'est pas acide et peut facilement être éliminé du milieu réactionnel ($T_{ébullition}$ = 21°C à pression atmosphérique). Un autre avantage est lié à la forte réactivité des esters de vinyle vis-à-vis des alcools encombrés, supposément parce que l'agent d'acylation est un ion acylium [**Carey**, 1984]. En revanche, comme pour les autres estérifications, la réaction nécessite généralement d'utiliser des conditions anhydres pour éviter l'hydrolyse de l'ester de vinyle.

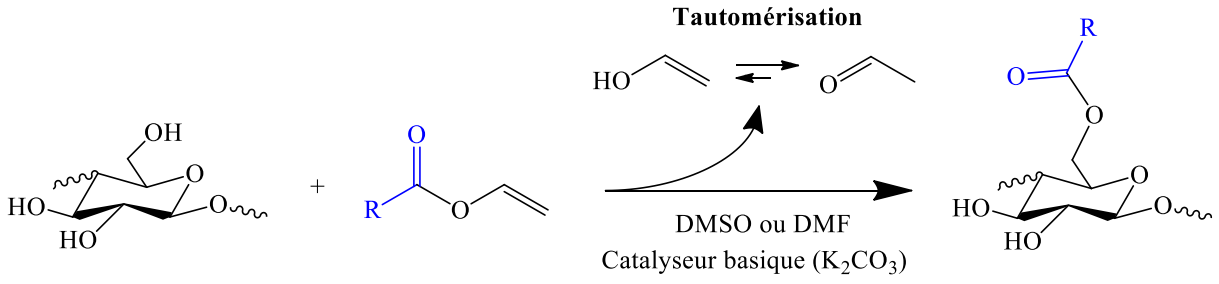


Figure I-23 : Equation bilan de la réaction d'estérification entre la cellulose et un ester de vinyle. Seule la réaction de l'alcool primaire est présentée.

Dans la littérature, cette méthode a surtout été utilisée pour l'acylation énantiosélective des alcools par catalyse enzymatique [**Chênevert**, 2009], mais elle a également montré une certaine efficacité lors de l'acylation hétérogène de substrats hydroxylés comme le bois [**Jebrane**, 2007], [**Jebrane**, 2008], [**Jebrane**, 2009], l'amidon [**Tanaka**, 1998] ou la cellulose [**Akkara**, 2001], [**Xie**, 2001], [**Cao**, 2013].

C.2.4.ii. Application à la fonctionnalisation des nanocelluloses

a) En milieu organique anhydre

Très récemment, la méthode appliquée aux nanocristaux de cellulose a permis de greffer des fonctionnalités très variées à la surface des NCC, sans impacter fortement leur structure et morphologie [**Sèbe**, 2013], [**Planes**, 2016], [**Brand**, 2016 et 2017]. Les réactions – réalisées dans le DMF ou DMSO anhydres, en présence de K_2CO_3 comme catalyseur – ont permis notamment de greffer des fonctions acétates, méthacrylates, benzoates, cinnamates, 4-tert-butylbenzoates, adipates de vinyle, chloroacétates et trifluoroacétates (**Figure I-24**).

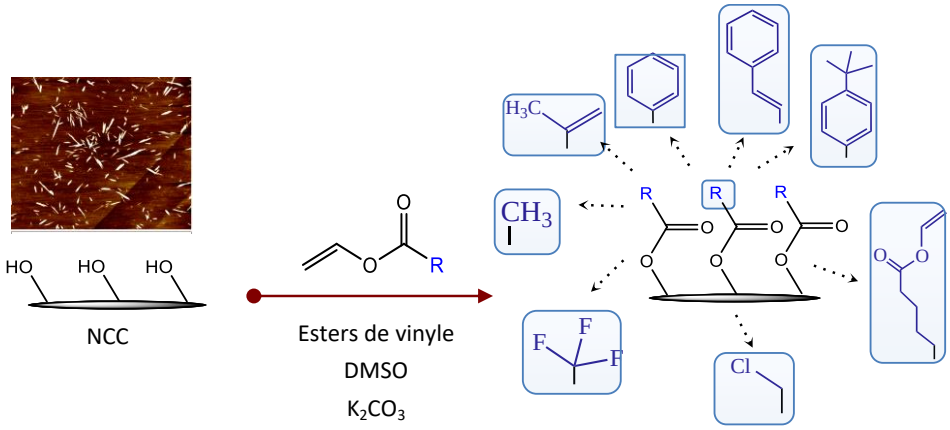


Figure I-24 : Variété de fonctions greffées à la surface des NCC en milieu organique anhydre à partir de différents esters de vinyle [**Brand**, 2017].

b) Applicabilité de la réaction en milieu aqueux

Jusqu'à présent, la fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose par les esters de vinyle a été réalisée avec succès dans des solvants organiques tels que le DMF ou le DMSO, et uniquement dans des conditions anhydres. Le développement du procédé en milieu aqueux pourrait être bénéfique d'un point de vue environnemental, en permettant notamment une fonctionnalisation directe des suspensions aqueuses de nanocellulose, sans avoir recours à des solvants organiques, ni à des méthodes couteuses en temps et en énergie pour éliminer l'eau (échange de solvant, lyophilisation). Cependant, la réaction entre les substrats cellulosiques et les esters de vinyle n'est pas triviale en milieu aqueux, ces réactifs étant d'une part peu solubles dans l'eau et, d'autre part, susceptibles de subir une hydrolyse (en compétition avec l'estérification). Les quelques réactions reportées en milieux aqueux dans la littérature concernent les poudres hydrosolubles d'amidon [**Smith**, 1960], [**Tuschhoff**, 1962], [**Mormann**, 2004]. Ces réactions ont toutes été réalisées en présence de catalyseurs basiques comme K_2CO_3, Na_2CO_3 ou NaOH (pH optimum entre 9 et 10), à partir de réactifs comme le formate de vinyle [**Smith**, 1960], l'acétate de vinyle [**Smith**, 1960], [**Tuschhoff**, 1962], [**Mormann**, 2004], le propionate de vinyle [**Smith**, 1960], [**Tuschhoff**, 1962], le butyrate de vinyle [**Tuschhoff**, 1962], le crotonate de vinyle [**Tuschhoff**, 1962], le laurate de vinyle [**Mormann**, 2004] ou le stéarate de vinyle [**Tuschhoff**, 1962]. En général, les taux de conversion obtenus sont faibles (DS = 0,1 à 1 en fonction des études), mais peuvent être améliorés en augmentant la concentration en réactif et/ou en répétant la réaction plusieurs fois sur le même substrat [**Mormann**, 2004], [**Tuschhoff**, 1962].

C.3. Autres réactions

C.3.1. Oxydation

La réaction d'oxydation permet d'introduire des fonctions aldéhyde ou acide carboxylique à la surface de la cellulose [**Eyley**, 2014]. Deux méthodologies sont principalement employées : l'oxydation par des fonctions nitroxyles (TEMPO), afin de produire sélectivement des acides carboxyliques sur les alcools primaires, et l'oxydation au periodate, permettant d'obtenir des fonctions aldéhydes à partir de deux alcools vicinaux [**Pérez**, 2010].

La réaction catalysée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyle) reste la méthode la plus populaire pour l'oxydation des nanocelluloses [**Habibi**, 2006], [**Filpponen**, 2010], [**Sadeghifar**, 2011], [**Coseri**, 2012] (**Figure I-25**). Elle s'effectue en milieu aqueux, en présence d'un second oxydant comme l'hypochlorite ou chlorite de sodium et d'un sel de bromure de sodium (NaBr) permettant de recycler le catalyseur TEMPO [**Bragd**, 2004]. La sélectivité de la réaction sur les alcools primaires est obtenue dans un domaine de pH compris entre 9 et 11. Avec un ratio molaire hypochlorite/AGU de 0,5, il est possible d'oxyder complètement les groupements hydroxyles en position C_6 à la surface des NFC, avec une perte négligeable de leur cristallinité [**Habibi**, 2006]. Par ailleurs, l'utilisation de cette méthode en prétraitement du substrat cellulosique avant l'étape de séparation par fibrillation mécanique, a prouvé son efficacité dans la réduction de la consommation énergétique associée à la production de NFC [**Montanari**, 2005], [**Saito**, 2007], [**Lasseuguette**, 2008], [**Fukuzumi**, 2009], [**Saito**, 2009].

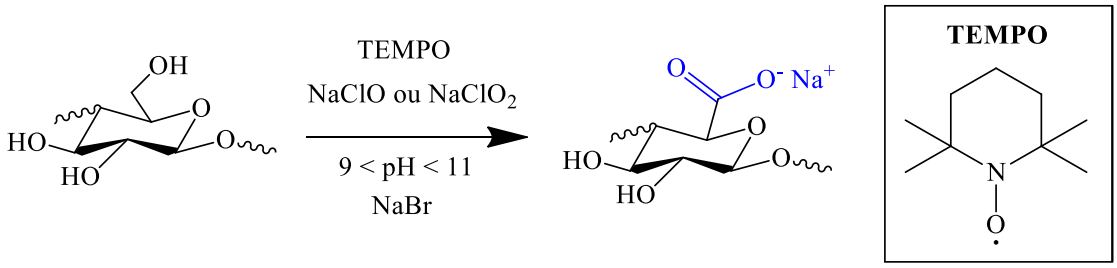


Figure I-25 : Equation bilan de l'oxydation de l'alcool primaire de la cellulose par le radical TEMPO.

L'oxydation des nanocelluloses par le m-periodate de sodium ($NaIO_4$) a récemment été envisagée par quelques équipes de recherche [**Kim**, 2000], [**Varma**, 2002], [**Coseri**, 2012] (**Figure I-26**). La réaction se déroule par coordination du diol vicinal et de l'anion periodate, pour former un intermédiaire cyclique qui se convertit rapidement en dialdéhyde en perdant l'iodate [**Bunton**, 1960]. Contrairement à l'oxydation TEMPO, cette oxydation conduit généralement à une perte importante de la cristallinité des nanocelluloses [**Kim**, 2000].

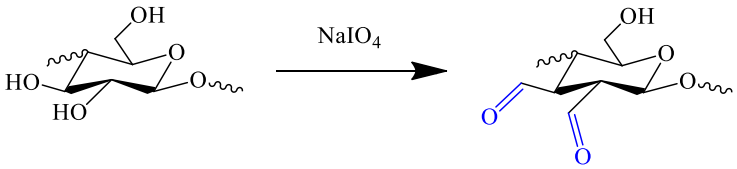


Figure I-26 : Equation bilan de l'oxydation des alcools secondaires vicinaux de la cellulose par le periodate de sodium.

C.3.2. Amidation

A partir des nanocelluloses préalablement oxydées par la méthode TEMPO, il est possible d'effectuer une amidation, de manière à introduire de nouvelles fonctionnalités (**Figure I-27**). La réaction implique l'activation préalable de la fonction acide carboxylique via la formation de l'ester N-hydroxysuccinimidyle, qui peut ensuite réagir avec une amine primaire pour former l'amide correspondant [**Eyley**, 2014]. Divers groupements ont ainsi pu être greffés à la surface des NFC oxydées notamment à partir de la propargylamine [**Filpponen**, 2010], la 11-azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amine [**Filpponen**, 2010], le polystyrène [**Harrisson**, 2011], le polyacrylate de tert-butyle [**Harrisson**, 2011] ou le polyéthylène glycol [**Araki**, 2010], tous terminés par une fonction -NH_2.

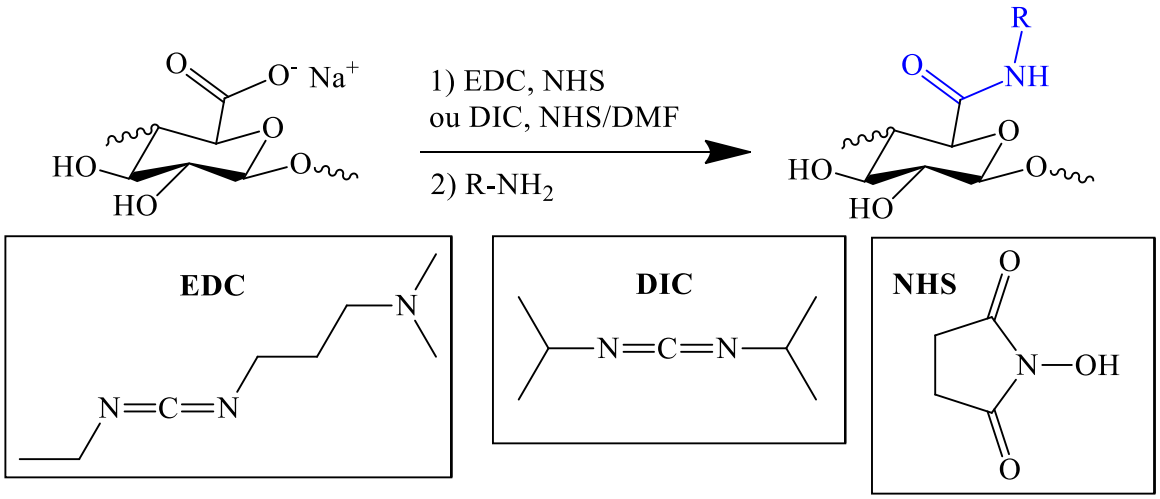


Figure I-27 : Equation bilan de la réaction d'amidation de la cellulose préalablement oxydée par le radical TEMPO.

C.3.3. Carbamation

La cellulose peut réagir avec les isocyanates, via la formation de liaisons carbamates (**Figure I-28**). La réaction, catalysée par la triéthylamine (Et_3N) [**Habibi et Dufresne**, 2008], [**Shang**, 2013] ou le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) [**Morandi**, 2012], [**Biyani**, 2013] a notamment été utilisée pour fonctionnaliser les NCC. Les différents isocyanates utilisés dans la littérature ont été le tolylène-2,4-diisocyanate pour greffer du polycaprolactone (PCL) [**Habibi et Dufresne**, 2008], ou des amorceurs ATRP photoclivables [**Morandi**, 2012], le phénylisocyanate [**Shang**, 2013], ou encore la pyrimidinone avec un groupement isocyanate pendant [**Biyani**, 2013].

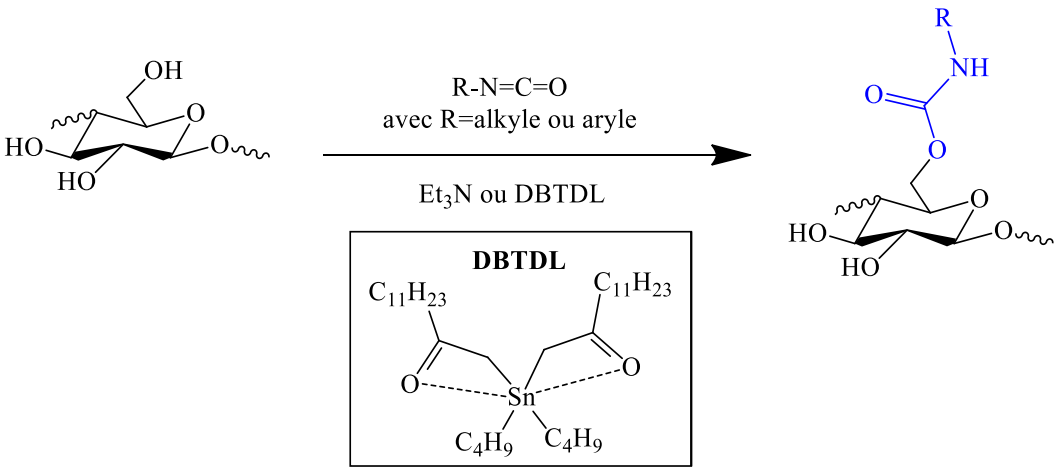


Figure I-28 : Equation bilan de la réaction de carbamation entre la cellulose et un isocyanate. Seule la réaction de l'alcool primaire est présentée.

C.3.4. Etherification

L'éthérification de la cellulose peut facilement être réalisée à partir des époxydes, la réaction étant en général catalysée par la soude ou la potasse en forte concentration (**Figure I-29**). Les principaux époxydes qui ont été utilisés pour fonctionnaliser les NCC sont : le chlorure de glycidylammonium (GTMAC) [**de la Motte**, 2011], [**Zaman**, 2012], l'épichlorohydrine [**Dong**, 2007], [**Lin**, 2013], le PEO terminé par une fonction époxyde [**Kloser**, 2010] et les éthers d'aryle [**Hassan**, 2012]. L'utilisation de l'épichlorohydrine permet notamment d'attacher des fluorophores utiles pour la bioimagerie [**Dong**, 2007] ou des β-cyclodextrine comme site actif permettant de s'attacher à un block polymère de type poly(éthylène glycol) pour des systèmes de libération de médicaments [**Lin**, 2013]. A noter qu'en général, l'éthérification engendre une diminution de la cristallinité des NCC et une conversion partielle de la cellulose I en cellulose II [**Eyley**, 2014].

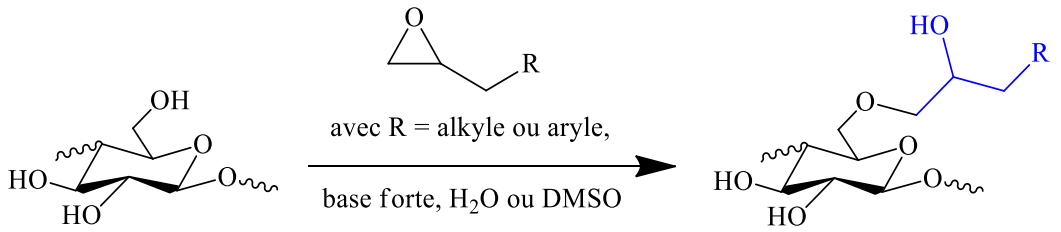


Figure I-29 : Equation bilan de la réaction d'éthérification entre la cellulose et un époxyde. Seule la réaction de l'alcool primaire est présentée.

C.3.5. Substitution nucléophile sur les carbones hydroxylés

La réalisation de substitution nucléophile sur les carbones de la cellulose permet d'accéder à une large variété de fonctionnalisation potentielle (**Figure I-30**). La position du carbone la plus évidente pour la substitution nucléophile est la fonction alcool primaire en C_6 via un mécanisme S_N2, en prenant en considération l'encombrement stérique [**Bikales**, 1971], [**Clayden**, 2001], [**Habibi**, 2012]. La réaction peut éventuellement se dérouler sur les carbones en position C_2 et C_3 dans certaines conditions mais la réaction n'est pas favorable, en raison de leur faible réactivité, et le mécanisme reste encore à clarifier [**Koschella**, 2003], [**Petzold-Welcke**, 2009], [**Habibi**, 2012]. La chlorination avec le chlorure de thionyle sur les NCC a été reportée dans la littérature en premier [**Eyley**, 2014]. Le soufre du chlorure de thionyle permet initialement d'activer la cellulose en créant un bon groupe partant. La réaction se déroule dans la pyridine ou le toluène. Cette modification est utilisée comme un point de départ pour d'autres substitutions nucléophiles ultérieures sur la cellulose.

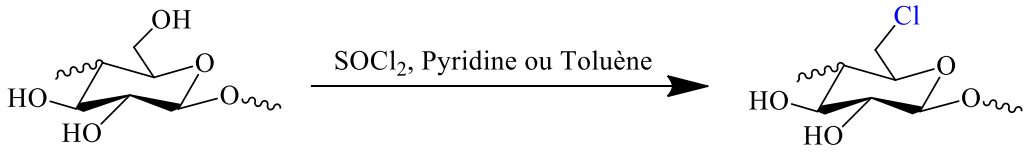


Figure I-30 : Equation bilan de la réaction de substitution de l'hydroxyle en C_6 de la cellulose par le chlore (à partir de $SOCl_2$).

C.3.6. Silylation

La silylation des NFC peut se réaliser à partir des chlorosilanes et des trialkoxysilanes (**Figure I-31**). La réaction avec les chlorosilanes engendre la production de HCl comme sous-produit généralement piégé par des molécules amines basiques [**Gousse**, 2004]. La réaction avec l'isopropyldiméthylchlorosilane dans le toluène anhydre permet de produire des nanofibres très hydrophobes, ce qui permet de les redisperser dans le THF, le toluène, le diéthyl éther, le chloroforme, le dichlorométhane ou encore dans l'huile de colza. Les NFC sylilées permettent notamment de stabiliser des émulsions de Pickering inverses *eau-dans-toluène* [**Andresen**, 2006], [**Andresen et Stenius**, 2007]. Des procédés de dépôt chimique par vapeur (CVD) peuvent également être envisagés pour greffer les chlorosilanes sur des aérogels de NFC, afin de créer des matériaux super hydrophobes montrant une absorption sélective vis-à-vis des solvants non polaires et des huiles (à la surface de l'eau par exemple) [**Andresen**, 2007], [**Lu**, 2008], [**Qu**, 2012].

La deuxième silylation concerne la modification des groupements hydroxyles des nanocelluloses par des alkoxysilanes, suivant un procédé sol-gel décrit sur la **Figure I-31** [**Zhang**, 2014], [**Saini**, 2016]. Les groupements alkoxysilanes greffés par cette technique sont plus complexes (oligomères de silane) et le type de greffage dépend des conditions de réaction. En général, des mélanges alcool-eau sont utilisés comme solvant, mais la réaction peut également être effectuée en milieu 100% aqueux [**Zhang**, 2014] [**Saini**, 2016]. Le greffage de fonctions alkoxysilanes sur les NFC a montré des propriétés intéressantes de renfort du module élastique des composites à base d'acide polylactique (PLA) [**Qu**, 2012], [**Frone**, 2013] ou de résine époxy [**Lu**, 2008].

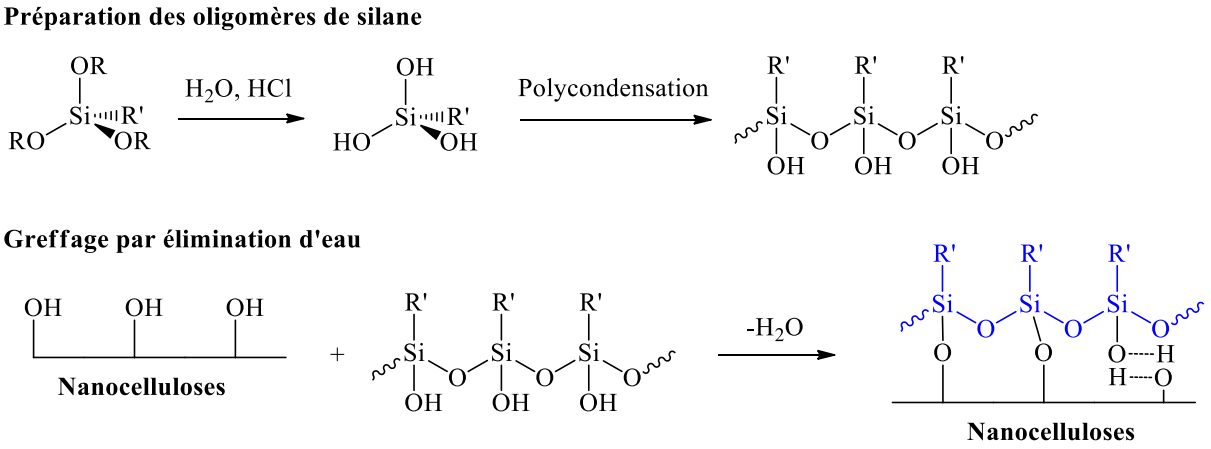


Figure I-31 : Schéma général de la silylation des nanocelluloses par les alkoxysilanes.

C.3.7. Greffage de polymères

Deux stratégies sont envisagées dans la littérature pour greffer des polymères à la surface d'un substrat : la méthode « *grafting onto* » et la méthode « *grafting from* » (**Figure I-32**).

L'approche « *grafing onto* » permet de greffer directement des polymères à la surface d'un substrat à l'aide d'un agent de couplage. Le polymère peut être complètement caractérisé en amont et les propriétés finales du matériau peuvent ainsi être contrôlées. En revanche, l'encombrement stérique généré par les longues chaînes polymères induit une réactivité et une densité de greffage plus faibles. Dans la littérature, la modification de la surface de nanocelluloses avec le tolylène-2,4-diisocyanate a permis de greffer directement le PCL (*Cf. Chapitre I-C.3.3.*) [**Habibi et Dufresne**, 2008].

L'approche « *grafting from* » permet de greffer des monomères à la surface du substrat et d'effectuer ensuite une polymérisation de ces monomères greffés à l'aide d'un amorceur. La croissance des chaînes polymères se fait donc directement depuis la surface des nanocelluloses. Toutes les techniques de polymérisation sont envisageables. Cette méthode est en générale plus rapide et facilitée car l'encombrement stérique et la viscosité du milieu sont moins importants. En revanche, la caractérisation du polymère greffé n'est pas triviale. Nous pouvons trouver dans la littérature la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du caprolactone ou du lactide [**Habibi**, 2008], [**Lin**, 2009], [**Goffin**, 2011], [**Labet**, 2012]. Cette réaction est généralement catalysée par le 2-éthyl-hexanoate d'étain (II) mais aussi par des acides [**Labet**, 2012]. Nous retrouvons également le greffage de monomère à partir du BiB pour former des polymères par ATRP : le polystyrène (PS) [**Yi**, 2008], [**Morandi**, 2009], le poly(2-diméthylaminoéthylméthacrylate) (PDMAEMA) [**Yi**, 2009] (*Cf. Chapitre I-C.2.3.*) ou le poly(6-(4-méthoxy-4 -oxy-azobenzène) hexyl méthacrylate) (PMMAzo) [**Xu**, 2008].

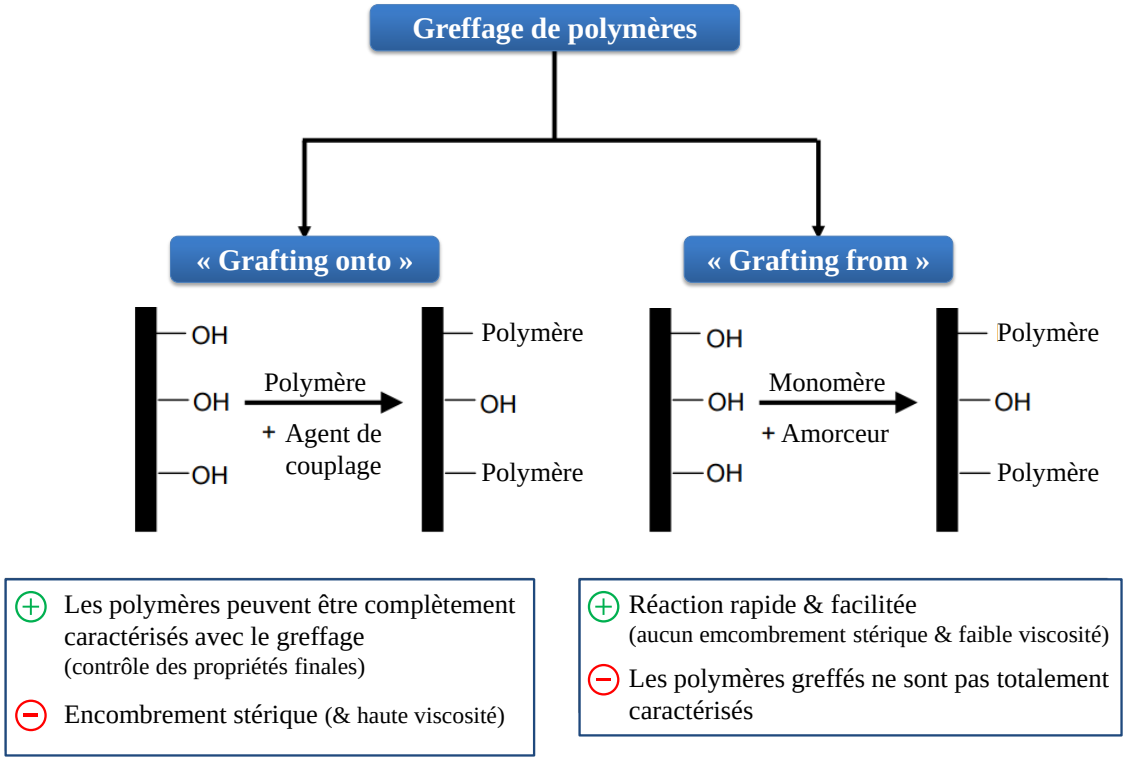


Figure I-32 : Représentation schématique des approches « grafting onto » et « grafting from » avec leurs avantages et inconvénients respectifs [**Dufresne**, 2010].

Ces méthodes permettent notamment d'améliorer la compatibilité des nanocelluloses avec les matrices polymères, ou peuvent être utilisés pour la libération de principe actif dans le domaine du médical [**Dufresne**, 2010**]**.

D. LES COMPOSITES CAOUTCHOUC NATUREL / NANOCELLULOSES

D.1. Généralités sur la matrice caoutchouc naturel

D.1.1. Présentation et propriétés de la matrice caoutchouc naturel

D.1.1.i. Historique

Aux XVIème et XVIIème siècles, les Européens découvrent l'usage du caoutchouc chez les Indiens d'Amérique Centrale et d'Amérique du Sud. Ces derniers l'utilisent notamment pour la confection de balles à jouer. En 1735, le français Charles Marie de la Condamine rapporte des échantillons de latex en France. Il crée également le mot français caoutchouc à partir de l'expression indienne « *cao-tchu* », qui signifie « bois qui pleure ». Cette nouvelle matière permet d'imperméabiliser des tissus, mais elle devient poisseuse au soleil et cassante à froid. En 1819, Thomas Hancock invente la mastication, qui permet de modeler des objets à partir de caoutchouc. En 1823, Charles Macintosh découvre que le caoutchouc naturel peut se dissoudre dans le benzol et utilise ce procédé pour la fabrication des vêtements imperméables. Mais l'industrie du caoutchouc n'a véritablement commencé à se développer qu'à partir de la découverte de la vulcanisation par Charles Goodyear en 1839. Ce traitement au soufre permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance en température de ce matériau. L'avènement de la bicyclette et surtout de l'industrie automobile va accélérer la production et l'utilisation de caoutchouc naturel [**Pire**, 2011]. Le caoutchouc naturel fait partie de la famille des élastomères.

D.1.1.ii. Production du caoutchouc naturel

De nos jours, sur les 27,2 millions de tonnes d'élastomères consommés dans le monde, 41% sont du caoutchouc naturel (source : « *International Rubber Study Group* », bulletin de 2012). Ce produit est essentiellement utilisé dans la fabrication de pneus de poids lourds ou d'avions, de pièces support moteur, de gants, de ballons, d'adhésifs *etc*. Les principaux pays producteurs dans le monde sont la Thaïlande, l'Indonésie, la Malaisie et l'Inde. Le caoutchouc est un produit naturel, qui s'écoule de l'écorce d'un arbre. Il se présente sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse, appelé latex. Il s'agit en fait d'une émulsion de particules de caoutchouc dans un sérum aqueux qui contient diverses substances minérales et organiques. Plusieurs espèces de plantes peuvent produire du latex mais la production commerciale de

caoutchouc naturel est quasi-essentiellement assurée par l'Hévéa (*Hevea brasiliensis*). Il s'agit d'une espèce originaire de la forêt amazonienne, domestiquée à la fin du XIXème siècle et principalement cultivée en Asie du Sud-Est (**Figure I-33**). Le latex est récolté quotidiennement en faisant une entaille dans l'arbre, appelée saignée, et en le laissant s'écouler dans un récipient (**Figure I-33**). Le liquide finit par coaguler, il est donc nécessaire de raviver la blessure de l'arbre régulièrement. Le latex est filtré, centrifugé et coagulé par ajout d'acide formique ou acétique. Le caoutchouc obtenu est ensuite pressé et séché.

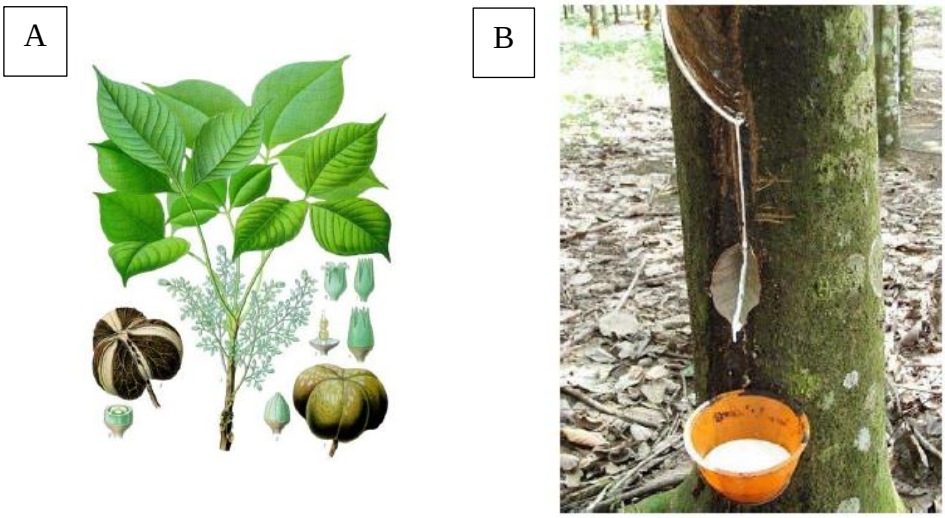


Figure I-33 : Schéma de l'*Hevea brasiliensis* (A) et récolte du latex de caoutchouc naturel par saignée de l'Hévéa (B).

D.1.1.iii. Elasticité caoutchoutique

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel (NR) est principalement composé de cis-1,4-polyisoprène (**Figure I-34**) de grande masse moléculaire (de l'ordre du million de $g.mol^{-1}$). Il contient aussi des protéines, des acides gras et des phospholipides.

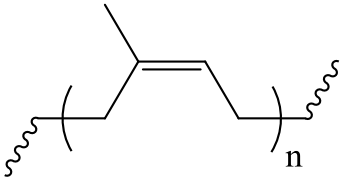


Figure I-34 : Formule chimique du cis-1,4-polyisoprène.

Pour pouvoir être utilisé en tant que matériau, le caoutchouc naturel doit être réticulé. Les chaînes macromoléculaires sont alors liées entre elles par des nœuds de réticulation et forment un réseau tridimensionnel (**Figure I-35**). Ce réseau peut être soumis à de grandes élongations et retrouver sa forme initiale lorsqu'on arrête d'appliquer la contrainte. La théorie

de l'élasticité caoutchoutique a été développée par Treloar [**Treolar**, 1943 et 1975], James et Guth [**James**, 1944], Flory [**Flory**, 1944] et Kuhn [**Kuhn**, 1946] dans les années 1940. Cette élasticité est d'origine entropique, contrairement aux matériaux cristallins ou vitreux pour lesquels la réponse est enthalpique. Lorsque l'échantillon est soumis à une traction uniaxiale, les chaînes sont en position étirée : le nombre de conformations accessibles se trouve diminué, ce qui est défavorable d'un point de vue entropique. L'entropie va alors favoriser la rétraction de l'échantillon, lorsque la sollicitation est stoppée, pour que les chaînes puissent se remettre sous forme de pelotes. Les chaînes polymères dans le réseau réticulé se comportent alors comme des ressorts entropiques. A titre d'exemple, lorsque l'on chauffe un échantillon de caoutchouc au bout duquel un poids est fixé, il se rétracte. L'énergie thermique fournie permet aux molécules d'adopter une conformation plus favorable, réduisant l'entropie du système.

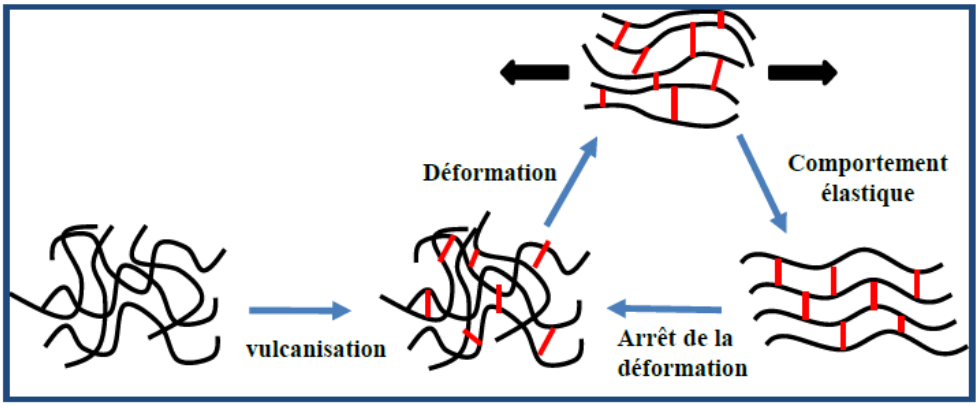


Figure I-35 : Comportement élastique du caoutchouc naturel vulcanisé [**Ben Hassine**, 2013].

La longueur et la nature statistique de la conformation des macromolécules sont les principales caractéristiques à l'origine de l'élasticité caoutchoutique. Les théories statistiques de Kuhn et Guth ont permis de montrer que la contrainte liée à la déformation du caoutchouc est directement liée à la diminution du nombre de conformations accessibles des molécules en fonction de leur étirement. Il en découle trois conditions fondamentales pour avoir une élasticité caoutchoutique : i) des chaînes longues et souples (chaînes aliphatiques), ii) des faibles barrières énergétiques aux changements de conformation (température de sollicitation au-dessus de la T_g) et iii) l'existence de points d'ancrage entre les molécules (point d'enchevêtrement (physique) ou point de réticulation (chimique)) [**Kausch**, 2001].

D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique [**Boyce**, 2000], le module d'élasticité des caoutchoucs réticulés (E) peut être directement relié au nombre d'unités moléculaires entre points de réticulation, *i.e.* à la masse molaire entre nœuds de réticulation (M_c) :

$$E = \frac{\rho RT}{M_c} \qquad (\boldsymbol{Eq.I-2})$$

où ρ est la densité du matériau, T la température, R la constante des gaz parfaits.

Lorsque le caoutchouc est soumis à une traction uniaxiale, le modèle de Mooney-Rivlin fondé sur la théorie statistique d'adaptation aléatoire de la conformation des chaînes polymères donne une description relativement précise du comportement des élastomères [**Mooney**, 1940], [**Rivlin**, 1948]. L'équation empirique de Mooney-Rivlin est la suivante :

$$\sigma = 2(C1 + \frac{C2}{\lambda})(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \qquad (\boldsymbol{Eq.I-3})$$

où C1 et C2 sont des coefficients définis de manière empirique. C1 est identifié à E/2 et permet donc d'accéder à M_c. $\lambda = L/L_0$ avec L, la longueur étirée à l'instant t et L_0, la longueur initiale.

Ce modèle ne décrit pas complètement le comportement du caoutchouc aux fortes élongations. En effet, il est nécessaire de prendre en compte l'extensibilité finie des chaînes et principalement le phénomène de cristallisation sous contrainte. Lorsque le caoutchouc est soumis à de fortes élongations, les chaînes polymères se cristallisent sous l'effet de l'orientation liée à la déformation. Les cristallites formées au cours de la déformation jouent le rôle de points de réticulation en empêchant les chaînes de glisser les unes par rapport aux autres. Nous parlons d'auto-renforcement à l'endommagement [**Kausch**, 2001].

D.1.1.iv. Cristallisation sous contrainte

La grande résistance à la rupture du caoutchouc naturel (NR) est attribuée depuis longtemps à sa capacité à cristalliser sous traction [**Gent**, 1954]. De nombreuses études ont examiné l'évolution de la cristallinité d'échantillons de NR vulcanisés soumis à des expériences de traction. Il est possible d'enregistrer simultanément la courbe contrainte-déformation de l'échantillon et les images de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) [**Toki**, 2000], [**Murakami**, 2002], [**Trabelsi**, 2003]. La **Figure I-36** présente la courbe contrainte-déformation et les diagrammes RX correspondants pour un échantillon de NR vulcanisé soumis à un cycle de déformation. Pour l'échantillon non déformé, nous

observons un halo isotrope. Les pics de diffraction générés par les cristallites apparaissent pour des taux de déformation supérieurs à 300%, et se superposent au halo isotrope. La structure des cristaux a été identifiée comme étant monoclinique, avec les paramètres de maille suivants : a = 1,89 nm ; b = 0,89 nm ; c = 0,81 nm ; β = 92° [**Bunn**, 1942]. Quand l'échantillon est rétracté, la contrainte diminue fortement, alors que le taux de cristallinité augmente légèrement avant de diminuer, suggérant un réarrangement des cristallites [**Toki**, 2000]. L'hystérésis observée est due à la surfusion des cristallites qui modifie le réseau lors du cycle de retour de l'échantillon. La cristallisation sous contrainte est un phénomène complètement réversible, le diagramme final ne comportant plus aucun pic de diffraction.

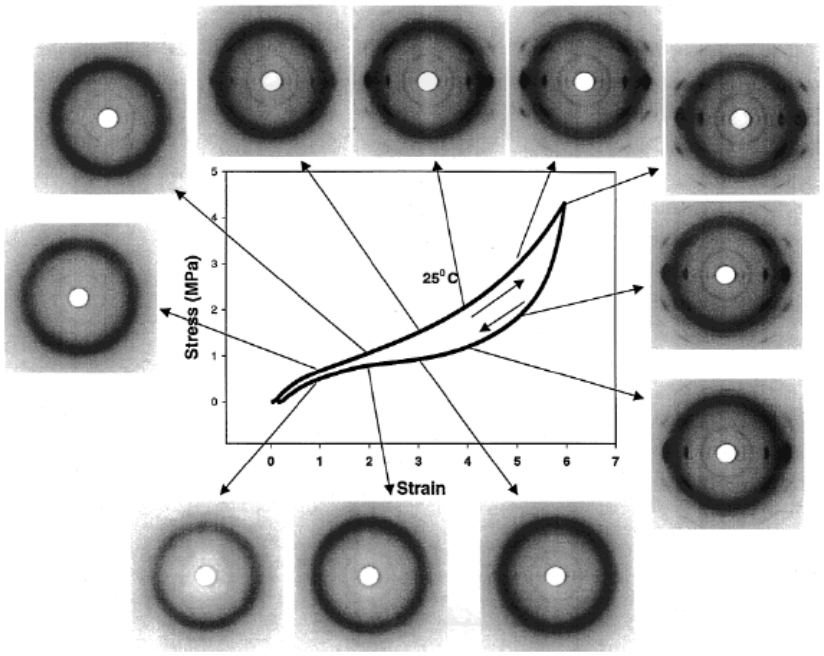


Figure I-36 : Courbe contrainte-déformation et diagrammes de WAXD correspondants pour un échantillon de NR vulcanisé soumis à un cycle de déformation à 25°C [**Toki**, 2002].

Flory prédisait que la cristallisation sous contrainte permettait de relaxer les contraintes [**Flory**, 1947]. Il est en effet favorable pour les chaînes très étirées de cristalliser. Les parties amorphes peuvent alors relaxer et donc augmenter l'entropie du système. Des études plus récentes ont montré que la majorité des molécules (75%) restaient amorphes et isotropes, même à fort taux de déformation [**Toki**, 2002]. Sur les 25% de chaînes étirées, jusqu'à 20% cristallisent, alors que 5% restent amorphes. Ce phénomène est dû à l'inhomogénéité de la densité de réticulation. Les zones très denses initient la cristallisation en favorisant l'orientation des chaînes. Les nœuds de réticulation limitent également la croissance des cristallites. Ces cristaux de type microfibrillaire s'orientent dans la direction de

l'étirement. Ils renforcent l'échantillon vulcanisé en jouant le rôle de nouveaux points de réticulation. Ils permettent également de relaxer la majorité des chaînes qui subissent alors une élongation locale plus faible que la déformation macroscopique appliquée. L'échantillon va alors pouvoir supporter un taux de déformation plus important.

D.1.1.v. Faible température de transition vitreuse

La température de transition dite « vitreuse » (T_g) est l'une des propriétés caractéristiques des polymères, et en particulier des caoutchoucs. La transition vitreuse est une transition de type cinétique [**Hutchinson**, 1997] au cours de laquelle une modification significative des propriétés physiques du matériau apparaît. Elle traduit le passage d'un état vitreux, solide, rigide à un état caoutchoutique, mou, ductile. A l'échelle macromoléculaire, la T_g est associée à une modification du degré de liberté du mouvement des segments de chaînes polymères en fonction du volume libre. En effet, lorsque la température d'un élastomère augmente, nous observons à partir de la T_g, une agitation thermique suffisante pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes [**Carrega**, 1999]. La T_g dépend ainsi de la mobilité des chaînes entre elles et, par conséquent, de la densité de réticulation. Elle est également fonction de l'encombrement stérique des segments de chaînes polymères et de leur polarité. Le caoutchouc naturel possède une très faible température de transition vitreuse (généralement comprise entre -60 et -55°C).

D.1.2. Formulation

La formulation s'impose dans la mesure où les matrices élastomères, même vulcanisées, ne possèdent pas toujours toutes les propriétés adéquates pour certaines applications industrielles. Il est donc nécessaire d'ajouter aux caoutchoucs de nombreux ingrédients ayant chacun un rôle bien défini.

D.1.2.i. Agents de réticulation

Il s'agit d'un ensemble d'agents chimiques dont le rôle est de favoriser la formation de liaisons chimiques inter- et intra-chaînes. Le choix du système de réticulation dépend du type de réticulation (vulcanisation au soufre ou réticulation aux peroxydes principalement). En plus des agents de réticulation, nous ajoutons généralement des accélérateurs de réticulation qui permettent d'améliorer la cinétique de réticulation de l'élastomère.

D.1.2.ii. Charges

Il s'agit de matières organiques (fibres végétales, noirs de carbone, nanotubes de carbone), minérales (argiles), métalliques (nanofils d'argent, poudre de cuivre) ou synthétiques (silice) permettant de modifier de manière sensible les propriétés du matériau composite. Elles peuvent être dites « renforçantes » (afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice élastomère) ou « non-renforçantes ». En général, les charges sont également introduites dans la matrice polymère pour diminuer le coût du matériau.

D.1.2.iii. Additifs

Les additifs désignent des substances chimiques souvent liquides ou en poudre, qui sont en général introduits dans les polymères, pour apporter ou améliorer des propriétés spécifiques. Certains additifs sont très onéreux et sont donc incorporés en faible proportion (quelques pourcentages au maximum), à la différence d'une charge.

a) Plastifiants

Ces composants améliorent certaines propriétés du matériau telles que la tenue au froid par exemple, mais ils facilitent également la mise en œuvre du mélange. En effet, les plastifiants permettent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires (diminution de la T_g) et facilitent l'incorporation et la dispersion des différents ingrédients de la formulation. Ainsi, ils contribuent aux propriétés mécaniques finales de l'élastomère après vulcanisation [**Magonov**, 1997], [**Qu**, 2011]. Les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale, soit à base de produits d'origine animale ou de synthèse.

b) Stabilisants

Ils sont utilisés en petite quantité (en raison de leur faible solubilité dans la matrice polymère) et permettent en général de protéger la matrice élastomère contre l'oxygène (oxydation), l'ozone et les radiations UV (vieillissement). Les stabilisants sont souvent soumis à des règlementations afin de limiter leur utilisation, en vue de leur toxicité et de leur impact négatif sur l'environnement. Il s'agit en général de dérivés aminés ou phénoliques et de noirs de carbone.

c) Autres

Il existe d'autres additifs qu'on introduit dans la formulation pour assurer certaines propriétés spécifiques comme des agents de mise en œuvre, des ignifugeants, des agents gonflants, des agents desséchants, des pigments, *etc*.

D.1.3. Réticulation du caoutchouc naturel

La réticulation consiste à former un réseau tridimensionnel à partir d'un polymère linéaire, en créant des liens physiques ou chimiques entre les chaînes. Il existe deux grandes voies de réticulation chimique dans le cas du caoutchouc naturel : la réticulation par le soufre, également appelée vulcanisation au soufre (utilisée dans ce travail de thèse), et la réticulation au peroxyde (qui ne sera pas détaillée dans ce chapitre) [**Akiba**, 1997].

D.1.3.i. Vulcanisation au soufre

La découverte de la vulcanisation (provenant du mot « Vulcain », dieu romain du feu) a littéralement entrainé une révolution dans l'industrie des élastomères puisque plusieurs variétés de caoutchoucs industriels sont rapidement apparues sur le marché. En 1839, un premier brevet a été déposé par Charles Goodyear aux Etats Unis dans lequel il montre d'une part, que le traitement thermique d'un élastomère en présence de soufre augmente sa résistance et son élasticité et, d'autre part, que l'évolution de ces propriétés est faiblement dépendante des variations de température. En 1843, à Londres, ce processus a aussi été étudié par Thomas Hancock qui a élaboré un autre brevet sur la vulcanisation des élastomères. Le soufre est l'agent de réticulation le plus courant. Il est relativement peu coûteux, d'où son intérêt économique pour l'industrie du caoutchouc. La vulcanisation par des ponts de soufre rend les macromolécules solidaires entre elles. Elle permet donc de transformer un amas macromoléculaire en un réseau covalent tridimensionnel continu. Dans le cas extrême, un seul atome de soufre relie deux chaînes entre elles. Cependant, en pratique des ponts polysulfures (di- ou trisulfures) sont prédominants [**Ben Hassine**, 2013].

La vulcanisation nécessite d'ajouter un certain nombre d'ingrédients à la formulation. Le mélange doit évidemment contenir des agents de vulcanisation, *i.e.* du soufre, sous forme de soufre élémentaire S_8 ou de donneurs de soufre organiques. Cependant, la réticulation par apport de soufre seul dure plusieurs heures et ne présente aucun intérêt industriel. Nous ajoutons donc à la formulation des accélérateurs, qui peuvent être classés suivant leur efficacité. Nous distinguons :

- **Les accélérateurs lents** (30 à 60 minutes) : guanidines.
- **Les accélérateurs modérés** (15 à 30 minutes) : thiazoles, sulfénamides.
- **Les accélérateurs rapides à ultra-rapides** (inférieur à 10 minutes) : thiurames, carbamates.

Chaque famille d'accélérateur a un effet propre sur la vulcanisation. Les accélérateurs peuvent être combinés pour régler la vitesse et le démarrage de la réaction. La vitesse de vulcanisation dépend aussi de la température. En général, la réaction est effectuée à 160 °C et dure quelques minutes. Pour une meilleure expression des accélérateurs, des activateurs vont être ajoutés. Il s'agit en général de l'oxyde de zinc, d'un acide gras tel que l'acide stéarique, et parfois de bases azotées. Eventuellement, des retardateurs peuvent être utilisés pour éviter une réticulation lors de la mise en œuvre. Ce sont généralement des composés acides, tels que l'anhydride phtalique, l'acide salicylique ou benzoïque, ou des composés nitrosés comme la N-nitrosodiphénylamine.

Les propriétés des matériaux vont dépendre de la formulation utilisée. En particulier, des réseaux de nature très différente peuvent être obtenus en changeant le ratio accélérateurs/soufre (**Tableau I-7**). Nous distinguons alors trois types de vulcanisation. La vulcanisation dite conventionnelle est obtenue en utilisant un fort taux de soufre. Dans ce cas, le réseau est principalement composé de ponts polysulfures (90%) et de quelques ponts di- et monosulfures. Une quantité significative de soufre sous la forme de structures cycliques et quelques groupes pendants terminés par des accélérateurs sont également présents. A l'opposé, avec un fort ratio accélérateurs/soufre, les groupements polysulfures sont rapidement convertis en ponts di- et monosulfures (90% environ). Dans ce système dit efficace, peu de structures cycliques apparaissent mais de nombreux groupes pendants d'accélérateurs sont présents à la fin de la réaction. Pour des ratios intermédiaires, les systèmes qualifiés de semi-efficaces contiennent une quantité identique de ponts poly- et monosulfures (**Tableau I-8**).

Tableau I-7 : Formulation des différents systèmes de vulcanisation. Pce = parts pour 100 g de gomme [**Akiba**, 1997].

Type	**Soufre S** (pce)	**Accélérateurs A** (pce)	**Ratio A/S**
Conventionnelle (CV)	2,0 – 3,5	0,4 – 1,2	0,1 – 0,6
Semi-efficace (SEV)	1,0 – 1,7	1,2 – 3,5	0,7 – 2,5
Efficace (EV)	0,4 – 0,8	2,0 – 5,0	2,5 - 12

Tableau I-8 : Structure des matériaux suivant le type de vulcanisation utilisé [**Akiba**, 1997].

	Conventionnelle (CV)	Semi-efficace (SEV)	Efficace (EV)
Ponts poly- et disulfures (%)	95	50	20
Ponts monosulfures (%)	5	50	80
Concentration en cycles sulfides	Elevée	Modérée	Faible
Concentration en groupes pendants	Faible	Modérée	Modérée

Bien que la vulcanisation du caoutchouc ait été découverte il y a plus de 150 ans, son mécanisme reste encore mal compris. Un des problèmes fondamentaux est de savoir si la réaction fait intervenir des intermédiaires radicalaires, ioniques, ou les deux à la fois. Des arguments et des schémas réactionnels ont été proposés pour ces deux voies. Lors de la vulcanisation, l'acide stéarique permet de solubiliser l'oxyde de zinc en se complexant avec le métal. Le sel de zinc d'acides gras alors obtenu est une sorte de tensioactif qui permet de solubiliser les accélérateurs, en vue de former la véritable espèce catalytique : un complexe zinc-accélérateur. Ce dernier favorise l'ouverture des cycles S_8 pour former un agent sulfuré actif, qui va être responsable à la fois du greffage de soufre sur la chaîne de polymère et de la désulfuration des ponts polysulfures en ponts mono- et disulfures (**Figure I-37**).

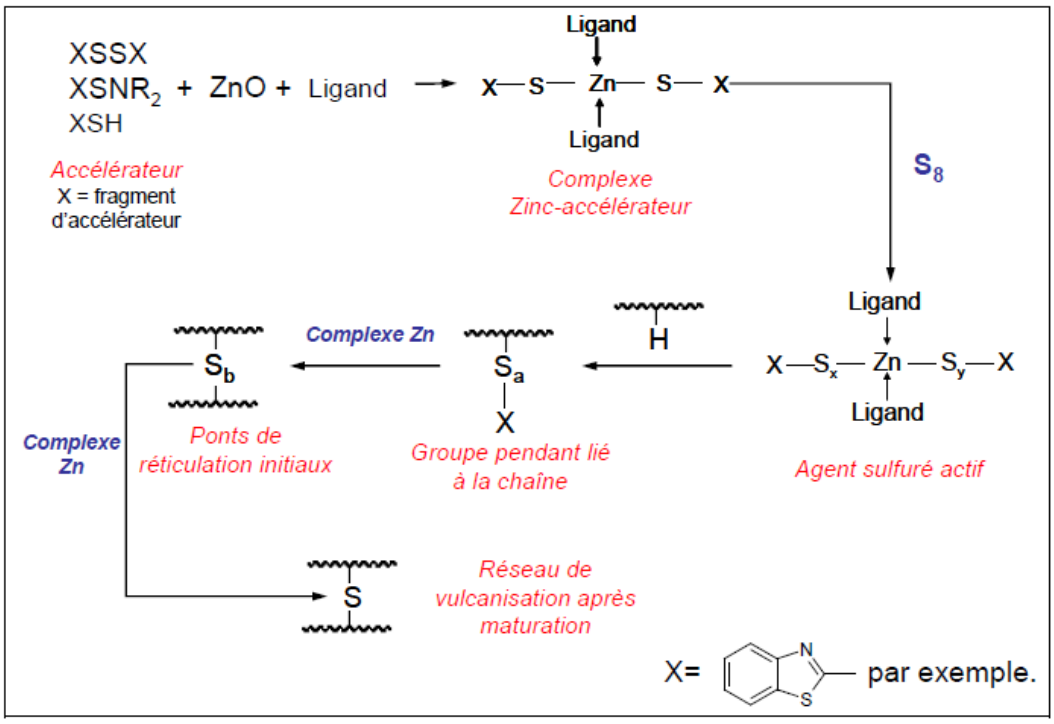


Figure I-37 : Rôle de l'oxyde de zinc et des activateurs dans la vulcanisation accélérée [**Ben Hassine**, 2013].

Les structures formées lors de la réaction de vulcanisation peuvent être analysées par différentes méthodes. La densité de réticulation peut être estimée par des mesures de gonflement, grâce à l'équation de Flory-Rehner [**Flory**, 1943] ou par des mesures mécaniques avec la détermination de la constante C1 du modèle de Mooney-Rivlin [**Mooney**, 1940]. La distribution des différents ponts sulfures peut être connue grâce au clivage sélectif des liaisons covalentes par un traitement chimique approprié. En effet, une solution de propane-2-thiol et de pipéridine va cliver préférentiellement les ponts polysulfures ; l'ajout d'une solution d'hexane-1-thiol et de pipéridine va cliver les ponts poly- et disulfures ; et une solution d'iodure de méthyle va dégrader les ponts monosulfures [**Campbell**, 1969]. Des analyses spectroscopiques, en particulier des études de RMN du ^{13}C [**Zaper**, 1987], permettent d'identifier les différents groupes structuraux présents dans un échantillon vulcanisé (**Figure I-38**) : groupes pendants, ponts sulfures, cycles sulfurés, doubles liaisons isomérisées, doubles liaisons conjuguées, *etc*. La proportion relative de ces différents groupes va influencer les propriétés finales du matériau.

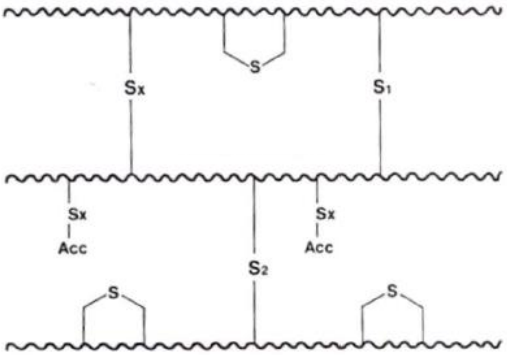


Figure I-38 : Schéma des structures présentes dans un matériau vulcanisé en présence d'accélérateur [**Chan**, 1974].

D.1.3.ii. Influence de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques

Les propriétés macroscopiques des élastomères vulcanisés, à savoir les propriétés viscoélastiques, sont largement pilotées par la densité de réticulation (nombre de ponts inter-chaînes par unité de volume ou de masse du matériau) [**Coran**, 1989]. La déformation maximale que peut atteindre un élastomère réticulé dépend de la distance moyenne entre deux nœuds de réticulation dans le réseau macromoléculaire. Cette distance est inversement proportionnelle à la densité de réticulation. Une faible densité de réticulation conduit à une grande flexibilité des chaînes macromoléculaires, *i.e.* une grande déformabilité macroscopique du matériau, et donc une grande résistance à la rupture.

Le module élastique des élastomères vulcanisés augmente avec la densité de réticulation. D'autre part, la dissipation définie par tan δ (rapport entre la composante visqueuse (E'') et la composante élastique (E') du module complexe), représentant l'énergie de déformation non stockée et convertie en chaleur, diminue quand la densité de réticulation augmente. La résistance au déchirement et à la fatigue ainsi que la dureté sont liées à l'énergie de rupture. Les valeurs de ces propriétés augmentent avec la densité de réticulation tant que cette dernière reste en-dessous d'une valeur critique. Cependant, l'ensemble de ces propriétés mécaniques varient souvent de façon antagoniste avec la densité de réticulation, si bien qu'il est difficile de trouver une densité de réticulation optimale. En effet, certaines propriétés thermomécaniques sont considérablement améliorées lorsque la densité de réticulation augmente, tandis que d'autres se dégradent. Il convient de noter que les propriétés mécaniques des élastomères vulcanisés ne dépendent pas seulement de la densité de réticulation, mais aussi de la nature du polymère linéaire de départ, de la nature des ponts inter-chaînes (C-C, C-S-C, C-S_x-C) et du taux de charges incorporées.

Dans le cas de la vulcanisation au soufre, la nature des ponts inter-chaînes (mono- ou polysulfures) peut être modulée en ajustant le rapport massique accélérateurs/soufre. Malgré la fragilité des ponts polysulfures vis-à-vis du vieillissement thermique, ils deviennent un atout précieux pour les propriétés dynamiques des élastomères vulcanisés. En effet, les réseaux formés de ponts polysulfures présentent de meilleures propriétés mécaniques que les réseaux constitués de ponts monosulfures ou carbone-carbone (réticulation au peroxyde). Cette différence est attribuée à la labilité des ponts polysulfures [**Chun**, 1996] présentant une énergie de dissociation de la liaison S–S relativement faible (**Tableau I-9**). Par conséquent, les ponts inter-chaînes vont se rompre avant les liaisons C–C du squelette de la chaîne principale, et pourront ensuite se reformer à un autre endroit du réseau macromoléculaire pour s'accommoder des contraintes. Ce mécanisme confère au matériau vulcanisé de bonnes propriétés à la rupture associées à une grande capacité à relaxer les contraintes et à fluer. C'est le cas des matériaux obtenus par vulcanisation conventionnelle capables de relaxer les contraintes internes par destruction des ponts polysulfures. Le gain en performances mécaniques se fait donc au détriment de la stabilité thermique et au vieillissement de ces matériaux.

Tableau I-9 : Energie de dissociation des ponts inter-chaînes.

Liaison Chimique	Energie de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)
S-S	257 ± 10
C-S	274 ± 15
C-C	328 ± 2

D'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter leur élasticité, mais au-delà d'une valeur seuil, elle réduit leurs propriétés à la rupture. La réticulation au peroxyde conduit à des réseaux tridimensionnels avec de meilleures propriétés mécaniques en compression sur une large gamme de températures [**Hoffman**, 1987], mais avec une résistance en traction à haute température et une résistance à la fatigue mécanique plus faibles que celles des matériaux vulcanisés au soufre.

D.2. Utilisation de nanocelluloses comme renfort du caoutchouc naturel

D.2.1. Contexte

Nous avons vu qu'il est impératif de vulcaniser le caoutchouc naturel afin de lui conférer des propriétés élastiques stables. Pour résister aux contraintes mécaniques extérieures répétées, un matériau caoutchouc doit présenter une bonne rigidité, une bonne résistance à l'usure ou à la fatigue en plus de sa bonne élasticité. De plus, sur le plan économique, la diminution du coût de fabrication d'un matériau est toujours un objectif primordial. Toutes ces considérations ont conduit les industries à introduire des charges à faible coût dans les matrices élastomères pour i) en améliorer les propriétés mécaniques (charges dites « renforçantes ») et/ou ii) en diminuer le coût de fabrication (charges dites « inertes », « diluantes », ou « non renforçantes ») [**Ben Hassine**, 2013].

Il existe aujourd'hui différents types de charges, comme la silice, le noir de carbone ou les argiles, mais les nanocelluloses pourraient constituer une alternative de choix pour certaines applications. En effet, en raison de leur propriétés et morphologie (module élastique et facteur de forme élevés, *etc*.), elles ont le potentiel pour être utilisées comme charges « renforçantes » une fois dispersées dans la matrice caoutchouc naturel (*Cf. Chapitre I-B.4.1*).

D.2.2. Propriétés mécaniques des composites caoutchouc naturel / nanocelluloses

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent dans le domaine du nanocomposite à base de nanocelluloses consiste à mélanger la matrice polymérique, souvent sous la forme de latex (c'est le cas pour le caoutchouc naturel) ou de solution aqueuse (pour les polymères hydrosolubles), avec une suspension de nanocelluloses diluée. Une fois étalées en films, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules [**Anglès**, 2000], [**Roohani**, 2008]. Toutefois, cette procédure présente de nombreux inconvénients : i) il est difficile de le transposer à l'échelle industrielle, ii) la durée de séchage peut être élevée surtout si la concentration de la suspension aqueuse de nanocelluloses est faible, iii) une répartition non homogène des nanofibres dans le film nanocomposite est parfois observée [**Helbert**, 1996] et iv) il n'y a aucune liaison covalente entre la matrice organique et les nanocelluloses.

Le **Tableau I-10** récapitule de manière non-exhaustive les propriétés mécaniques en traction de différents composites NR-nanocelluloses (crus ou vulcanisés) reportées dans la littérature. Quelle que soit la source de cellulose, nous constatons que le module élastique et la contrainte à la rupture ont tendance à augmenter avec le taux de charge, au détriment de l'élongation à la rupture. De plus, l'augmentation du module apparaît plus importante avec les NFC qu'avec les NCC, en raison du facteur de forme plus élevé [**Flandin**, 2000]. A taux de charge égal, les composites vulcanisés présentent systématiquement de meilleures performances mécaniques, que ce soit au niveau du module élastique, de la contrainte à la rupture ou de l'élongation à la rupture. A noter qu'il est difficile de comparer les différentes sources de cellulose entre elles puisque les essais de traction n'ont pas été réalisés à la même vitesse et les résultats sont largement dépendant du procédé de mise en forme utilisé.

Tableau I-10 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en traction à température ambiante des composites NR-nanocelluloses crus et cuits (vulcanisés). La vitesse de traction (v) utilisée est indiquée pour chaque type de matériau.

Origine / type de nanocelluloses	Taux de charge (%)	Composites NR-nanocelluloses crus			v (mm/min)	Réf.
		E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)		
Bambou / NCC	0	-	-	-	500	[**Visakh**, 2012]
	2,5	-	-	-		
	5	-	-	-		
	10	-	-	-		
Palmier dattier / NCC	0	0,5 ± 0,15	0,6 ± 0,1	575 ± 35	50	[**Bendahou**, 2010]
	2,5	2,8 ± 0,4	1,2 ± 0,2	358 ± 22		
	5	8,4 ± 1,1	2,7 ± 0,1	231 ± 53		
	10	118 ± 6	8,9 ± 1,2	16 ± 3		
Palmier dattier / NFC	2,5	10,5 ± 0,7	0,8 ± 0,3	14,6 ± 4,5	50	[**Bendahou**, 2010]
	5	35,5 ± 5,8	2,2 ± 0,4	13,8 ± 2,3		
	10	172 ± 62	6,0 ± 2,6	6,7 ± 2,1		
Fibres de jute / NCC	0	0,85 ± 0,1	0,7 ± 0,1	816 ± 25	5	[**Abraham**, 2012]
	2,5	2,7 ± 0,1	3,1 ± 0,1	477 ± 29		
	5	3,8 ± 0,2	4,2 ± 0,2	325 ± 24		
	10	7,2 ± 0,2	9,1 ± 0,2	101 ± 5		
Bagasse / NCC	10	6,3	4,7	65	0,6	[**Bras**, 2010]
Coton / NCC	0-20	-	16,9-24,1	370-265	-	[**Cao et Xu**, 2013]

Origine / type de nanocelluloses	Taux de charge (%)	Composites NR-nanocelluloses cuits			v (mm/min)	Réf.
		E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)		
Bambou / NCC	0	1,7 ± 0,2	9,2 ± 1,3	554 ± 9	500	[**Visakh**, 2012]
	2,5	2,6 ± 0,1	14 ± 2,1	539 ± 14		
	5	3,0 ± 0,3	14,5 ± 2,6	477 ± 13		
	10	3,8 ± 0,2	17,3 ± 1,4	455 ± 11		
Palmier dattier / NCC	0	-	-	-	50	[**Bendahou**, 2010]
	2,5	-	-	-		
	5	-	-	-		
	10	-	-	-		
Palmier dattier / NFC	2,5	-	-	-	50	[**Bendahou**, 2010]
	5	-	-	-		
	10	-	-	-		
Fibres de jute / NCC	0	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,2	912 ± 19	5	[**Abraham**, 2012]
	2,5	4,2 ± 0,3	5,2 ± 0,2	576 ± 23		
	5	6,3 ± 0,2	6,8 ± 0,2	413 ± 22		
	10	9,6 ± 0,3	12,2 ± 0,4	144 ± 5		
Bagasse / NCC	10	-	-	-	0,6	[**Bras**, 2010]
Coton / NCC	0-20	-	-	-	-	[**Cao et Xu**, 2013]

D.2.3. Modélisation des propriétés mécaniques des composites

Pour comprendre l'effet de renforcement des nanocelluloses dans les caoutchoucs observé lorsque la température est supérieure à la T_g, trois modèles mécaniques différents sont proposés : le modèle hydrodynamique, modèle du champ moyen et modèle par percolation.

D.2.3.i. Modèle hydrodynamique

En 1906, Einstein a développé un modèle hydrodynamique pour des charges rigides et sphériques dispersées dans un fluide de viscosité constante η_0 [**Einstein**, 1906]. Il a exprimé la viscosité du mélange η en fonction de la fraction volumique de charges ϕ :

$$\eta = \eta_0(1 + 2{,}5\phi) \qquad (\boldsymbol{Eq.I-4})$$

Par la suite, Smallwood [**Smallwood**, 1944] a remplacé la viscosité par le module élastique :

$$E = E_0(1 + 2{,}5\phi) \qquad (\boldsymbol{Eq.I-5})$$

où E et E_0 sont respectivement, les modules élastiques du composite et du caoutchouc naturel non chargé. Cette équation (**Eq.I-5**) ne peut être utilisée que pour les milieux très dilués (*i.e.* pour des taux de charges inférieurs au seuil de percolation). Pour prendre en compte les interactions entre particules dans le cas de taux de charges plus élevés, Guth a modifié cette équation en introduisant un terme du second ordre ($14{,}1\phi^2$), représentant les interactions charge-charge [**Guth**, 1938] :

$$E = E_0(1 + 2{,}5\phi + 14{,}1\phi^2) \qquad (\boldsymbol{Eq.I-6})$$

De plus, pour tenir compte de l'anisotropie des charges présentant une forme de bâtonnets – comme dans le cas des nanocelluloses – Guth a proposé l'équation générale suivante [**Guth**, 1945] :

$$E = E_0(1 + 0{,}67f\phi + 1{,}62f^2\phi^2) \qquad (\boldsymbol{Eq.I-7})$$

où f est le facteur de forme, défini comme le rapport entre la longueur et le diamètre des bâtonnets (f = L/d).

D.2.3.ii. Modèle du champ moyen

Le modèle théorique mécanique du champ moyen de Halpin et Tsai [**Halpin**, 1969] permet de prédire le module élastique des composites chargés par des fibres courtes. Dans ce modèle, les fibres sont présumées enrobées dans la matrice formant une phase continue homogène. Le matériau composé de ces fibres courtes dispersées de manière homogène est, d'après ce modèle, équivalent à la superposition de quatre couches. Dans chaque couche, les fibres sont parallèles entre elles et chaque couche est orientée de +45°, +90° et -45° par rapport à la première. Ce modèle prend en compte le module de la fibre, leur anisotropie et leur géométrie mais pas les éventuelles interactions entre les fibres. Le module d'élasticité en cisaillement du composite est alors déterminé par l'équation :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(1+\phi)E_f + (1-\phi)E_0}{(1-\phi)E_f + (1+\phi)E_0} \qquad (\boldsymbol{Eq.I-8})$$

Avec E_0 est le module de la matrice non chargée, E_f le module de la charge le long de l'axe de la fibre et ϕ la fraction volumique de la charge.

Les valeurs de module prédites par ce modèle sont généralement en accord avec les données expérimentales dans la zone vitreuse mais ne concordent pas pour décrire le module caoutchoutique au-dessus de la T_g dans le cas des nanocelluloses [**Favier et Canova**, 1995], [**Helbert**, 1996], [**Dubief**, 1999]. En effet, la surface spécifique élevée des nanocelluloses et leurs nombreux groupement hydroxyles en surface suggèrent de nombreuses interactions hydrogènes entre les nanoparticules et la formation d'un réseau de ces particules au sein de la matrice. Ceci mène à l'approche du modèle par percolation pour les matrices polymères renforcées par des nanocelluloses.

D.2.3.iii. Modèle par percolation

Le modèle de renforcement mécanique par percolation est une théorie statistique appliquée à tout système impliquant un grand nombre de particules susceptibles d'être connectées entre elles [**Hammersley**, 1957]. Le seuil de percolation est déterminé par la fraction volumique critique de la charge qui sépare l'état de connexion locale (entre quelques particules isolées) de l'état de connexion infinie (entre les particules concentrées) au sein de la matrice. Lorsque le seuil de percolation est atteint, il y a coexistence de trois éléments : une phase matrice continue, une phase de charges isolées et un réseau de percolation des charges. La description la plus simple du modèle de percolation, par analogie électrique, consiste à

avoir un montage en parallèle du réseau percolant et de deux éléments en série (la matrice et les charges isolées) (**Figure I-39**) [**Ouali**, 1991].

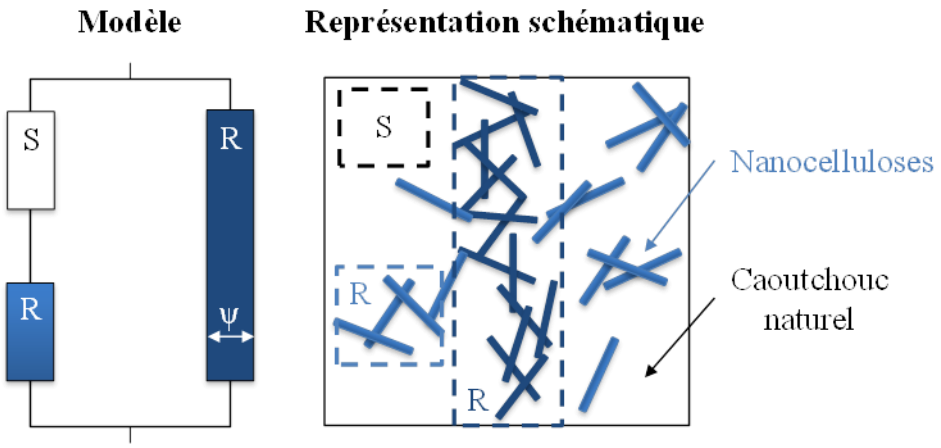


Figure I-39 : Représentation schématique du modèle de percolation selon Ouali *et al.* [**Ouali**, 1991]. R et S représentent respectivement la phase rigide (charges nanocellulosiques) et la phase molle ou « *soft* » (matrice caoutchoutique). Ψ représente la fraction volumique de la phase rigide percolante.

La modélisation du module élastique se déroule en trois étapes : le calcul du seuil de percolation, l'estimation du module de la phase percolante et le calcul du module élastique du composite [**Samir**, 2005]. La première étape consiste donc à calculer le seuil de percolation au-delà duquel ce réseau de particules commence à se former. Le seuil de percolation, pour des particules cylindriques [**Favier**, 1995], est défini par la fraction volumique critique (ϕ_c) déterminée par l'équation (**Eq.I-9**) où f est le facteur de forme :

$$\phi_c = \frac{0{,}7}{f} \qquad (\boldsymbol{Eq.I-9})$$

Le module de la phase percolante peut être estimé expérimentalement en fabricant un film 100% nanocelluloses (dans notre cas) ou théoriquement par simulation en 3D réalisée par la méthode des éléments finis [**Favier**, 1997], [**Bréchet**, 2001]. Dans ce modèle, le module élastique du composite est donné par l'équation suivante valable pour des composites chargés en particules cylindriques [**Ouali**, 1991] :

$$E = \frac{(1-2\psi+\psi\phi)E_f E_0 + (1-\phi)\psi {E_0}^2}{(1-\phi)E_f + (\phi-\psi)E_0} \qquad (\boldsymbol{Eq.I-10})$$

Où E_f et E_0 représentent respectivement les modules de la phase rigide percolante (charge) et de la phase molle (matrice non chargée) ; ψ et ϕ représentent respectivement les fractions volumiques du réseau de charges percolées et celle de la charge.

Le paramètre ajustable, ψ, est défini pour un réseau 3D par le système d'équations suivant [**De Gennes**, 1979], [**Stauffer**, 1985] :

$$\begin{cases} \psi = 0 & quand\ \phi < \phi_c \qquad (\boldsymbol{Eq.I-11.a}) \\ \psi = \phi(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c})^{0,4} & quand\ \phi > \phi_c \qquad (\boldsymbol{Eq.I-11.b}) \end{cases}$$

Aux températures élevées (lorsque T > Tg + 50K), le modèle se simplifie par l'équation **Eq. I-12** car la matrice polymère possède une rigidité négligeable à partir de cette température.

$$E = \psi E_f \qquad (\boldsymbol{Eq.I-12})$$

La validation de ce modèle, *i.e.* l'adéquation avec les résultats expérimentaux, a été faite pour des composites à base de copolymère styrène-acrylique de butyle [**Favier**, 1995] et de poly(β-hydroxyoctanoate) [**Dubief**, 1999] chargés en NCC issus de tunicier. Les interactions entre les nanoparticules jouent alors un rôle majeur dans le comportement mécanique pour des composites à base de nanocelluloses. Le modèle de percolation est le modèle qui prédit le mieux le module élastique des polymères chargés en nanocelluloses à haute température (au-dessus de la T_g). Le réseau de nanocelluloses n'a pas d'effet particulier sur le module de la matrice dans son état vitreux. Ce modèle sera choisi dans la suite de notre étude pour prédire nos résultats expérimentaux.

E. CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE I

Ce chapitre bibliographique nous donne un aperçu des possibilités d'innovation offertes par les nanocelluloses, dans le domaine des composites à matrice caoutchouc naturel. Extraites sous forme de nanocristaux (NCC) ou bien de nanofibrilles (NFC), les nanocelluloses présentent en effet une faible densité, un module élastique et facteur de forme élevés, qui permettent d'envisager leur utilisation comme renfort mécanique dans les matrices polymères telles que le caoutchouc naturel. *A priori*, la dispersion des nanocelluloses dans le caoutchouc sous sa forme latex n'est pas un problème, puisque ces particules présentent une bonne dispersibilité dans l'eau. En revanche, leur surface hydroxylée étant peu compatible avec les matrices hydrophobes telles que le polyisoprène, une mauvaise interaction entre la cellulose et la matrice caoutchouc est anticipée après élimination de l'eau. Il est cependant possible d'améliorer la compatibilité entre charge et matrice, en fonctionnalisant la surface des nanocelluloses par modification chimique, de manière à promouvoir les interactions physiques (modification de la balance hydrophile/hydrophobe) ou covalentes (greffage de fonctions réactives) avec la matrice. La fonctionnalisation chimique peut également être utilisée pour introduire de nouvelles fonctions à la surface des nanocelluloses, qui peuvent apporter de nouvelles propriétés.

Parmi les méthodes envisageables, la transestérification par les esters de vinyle, sélectionnée pour notre étude, présente plusieurs avantages : elle permet *a priori* de greffer un large éventail de fonctionnalités à la surface des nanocelluloses, avec un taux de greffage potentiellement élevé et des conditions de réaction relativement douces et non-acides. Le choix de fonctionnalités disponibles devrait permettre, *a priori*, d'accéder à un contrôle efficace des propriétés de surface des nanocelluloses en vue d'une utilisation ultérieure comme renfort dans la matrice caoutchouc naturel. Cependant, jusqu'à présent, la fonctionnalisation des nanocelluloses par les esters de vinyle a toujours nécessité l'utilisation de solvants organiques (DMF ou DMSO) et de conditions anhydres. Le développement du procédé en milieu aqueux pourrait être bénéfique d'un point de vue environnemental, en permettant notamment une fonctionnalisation directe des suspensions aqueuses de nanocellulose, sans avoir recours à des solvants organiques, ni à des méthodes couteuses en temps et en énergie pour éliminer l'eau. Ce développement est pour nous un premier challenge scientifique, qui fera l'objet de la première partie de cette thèse. L'étude de l'impact de la fonctionnalisation de la charge cellulosique sur les propriétés des composites caoutchouc naturel / nanocelluloses fera l'objet d'une deuxième partie.

CHAPITRE II – SECTION EXPÉRIMENTALE : MATÉRIAUX, PROTOCOLES ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

I have been impressed with the urgency of doing. Knowing is not enough: we must apply. Being willing is not enough: we must do.

Leonardo da Vinci

SOMMAIRE

A. MATÉRIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES 75

A.1. Description des nanocelluloses (NCC et NFC) 75
A.1.1. Les nanocristaux de cellulose (NCC) 75
A.1.2. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) 75
A.1.3. Caractérisation des nanocelluloses 76

A.2. Description des matrices polymères (NR et EVA) 93
A.2.1. Le caoutchouc naturel (NR) 93
A.2.2. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) 103

A.3. Produits chimiques 105
A.3.1. Les esters de vinyle 105
A.3.2. Les catalyseurs pour la fonctionnalisation des nanocelluloses 105
A.3.3. Les solvants 105
A.3.4. Le système de vulcanisation 106
A.3.5. Les autres charges et additifs 106

B. MODIFICATION CHIMIQUE DES NANOCELLULOSES 107

B.1. Acylation en conditions aqueuses basiques 107
B.1.1. Fonctionnalisation des NCC 107
B.1.2. Fonctionnalisation des NFC 107

B.2. Acétylation multiple en conditions aqueuse neutres 107

C. ÉLABORATION DES COMPOSITES 108

C.1. Composites à base de caoutchouc naturel 108
C.1.1. Films composites crus préparés par voie liquide 108
C.1.2. Composites préparés sur Brabender® 109

C.2. Composites à base de copolymère EVA 110

Ce chapitre est consacré à la description i) des matières premières (nanocelluloses et matrices polymères) et des produits chimiques, ii) des protocoles expérimentaux de modification chimique des nanocelluloses, et iii) des protocoles d'élaboration des matériaux composites. La description des matières premières est accompagnée d'une présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées pour les analyser. Certaines techniques sont plus détaillées que d'autres, de manière à faciliter la compréhension et l'analyse ultérieure des résultats.

A. MATÉRIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES

A.1. Description des nanocelluloses (NCC et NFC)

A.1.1. Les nanocristaux de cellulose (NCC)

Les nanocristaux de cellulose (NCC) utilisés tout au long de cette étude ont été produits par le centre de développement de l'université du Maine (USA) et fournis par USDA-Forest Product Laboratory [**Reiner,** 2013]. Les NCC sont obtenus par hydrolyse acide de la cellulose amorphe de bois (résineux) et neutralisés par la soude. Les bâtonnets obtenus ont pour dimensions 110 nm de longueur et 5 nm de diamètre environ (déterminées ultérieurement par AFM). Le traitement chimique à l'acide sulfurique suivi de la neutralisation basique, explique la présence de 1,05% massique de soufre dans le matériau. Les contre-ions des groupements sulfates présents en surface des NCC sont des ions sodium.

A.1.2. Les nanofibrilles de cellulose (NFC)

Les nanofibrilles de cellulose (NFC) employées dans cette étude ont été fournies gracieusement par le laboratoire EMPA en Suisse. Les NFC sont obtenues par désintégration mécanique de la poudre de cellulose de paille d'avoine. La poudre de cellulose gonflée préalablement à l'eau distillée subit successivement une homogénéisation à l'Ultra-Turrax® et plusieurs fibrillations dans un mélangeur à fort cisaillement [**Zhang,** 2014]. La suspension aqueuse de NFC obtenue est finalement concentrée par centrifugation pour obtenir un gel. La concentration en NFC dans le gel a été évaluée par une mesure de siccité sur une balance thermique et estimée à 24 $g.L^{-1}$ environ. Les NFC, observées par AFM, sont constituées de nanofibrilles cellulosiques, dont la longueur est micrométrique et le diamètre nanométrique (estimée ultérieurement à 13 ± 4 nm par AFM). Les NFC sont stockées et conservées en suspensions aqueuses à 4°C en présence d'azoture de sodium (de concentration inférieure à 0,05% massique) pour éviter la prolifération de moisissure. Avant d'être utilisées, les NFC sont dialysées afin d'éliminer cet antifongique.

A.1.3. Caractérisation des nanocelluloses

A.1.3.i. Structure chimique des nanocelluloses

a) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une spectrométrie d'absorption qui permet de mettre en évidence les fonctions chimiques présentes dans le matériau, via leur absorption vibrationnelle propre. Ces spectres d'absorption peuvent être obtenus soit par transmission à travers une pastille KBr (contenant le matériau sous forme de poudre), soit par réflexion sur un dispositif ATR (« *Attenuated Total Reflection* »).

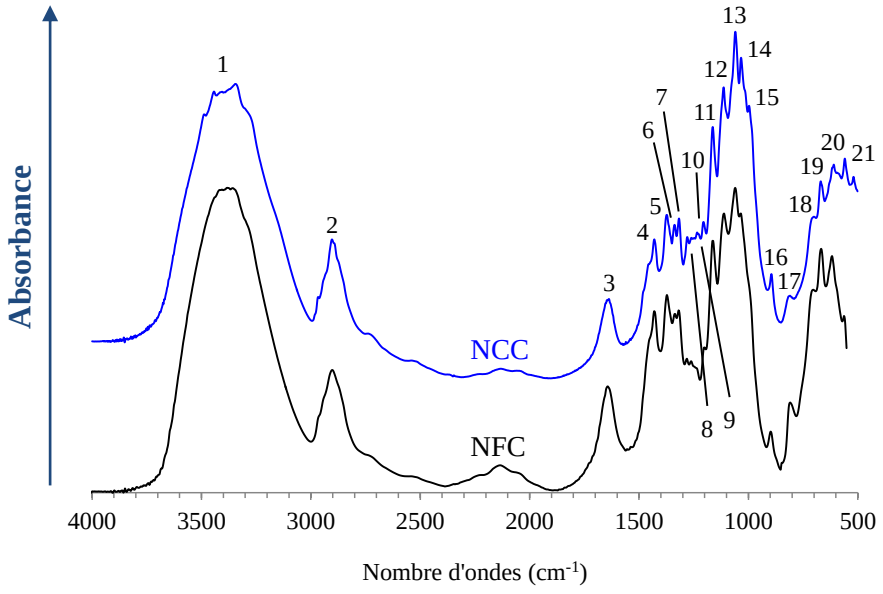


Figure II-1 : Spectres d'absorption IR-TF des NCC et des NFC en mode transmission avec l'assignation des pics caractéristiques.

Les nanocelluloses sèches sont broyées dans une matrice KBr (concentration comprise entre 1 et 2 % massique) et pressées sous vide à 200 bars pendant 5 min pour former une pastille. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker®) en mode transmission. Les enregistrements ont été effectués en mode absorbance, sur un intervalle de fréquence compris entre 4000 and 400 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1} et par itération de 64 scans. Une correction automatique de la ligne de base a été réalisée sur tous les spectres (correction élastique). Ces derniers ont été normalisés par rapport à la bande de vibration d'élongation de la liaison C-O du cycle glucopyranose de la cellulose, à 1060 cm^{-1}. Les spectres des NCC et des NFC utilisés pour notre étude sont présentés sur la **Figure II-1.** L'attribution des différents pics caractéristiques de la cellulose

(**Tableau II-1**) a été réalisée à partir des données de la littérature [**Tsuboi**, 1957], [**Blackwell**, 1970], [**Tolvaj**, 1995], [**Zhang**, 2000], [**Pandey**, 2003].

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

Types de vibrations	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Numéro
ν (OH) [liaisons hydrogènes]	3352	1
ν (CH)	2901	2
H_2O	1640	3
δ_{Sym} (CH_2) en C6	1431	4
δ (CH)	1373	5
δ_{Sym} (CH)	1331	6
δ_{wagg} (CH_2) en C6	1319	7
δ (CH)	1282	8
δ (COH) dans le plan en C6	1236	9
δ (COH) dans le plan en C6	1202	10
γ (COC) en liaison β	1165	11
ν (C-O) en C2	1111	12
ν (C-O) en C3	1060	13
γ (C-O) en C6	1032	14
γ (C-O) en C6	983	15
γ (COC) en liaison β ; γ (COC) ; γ (CCO) ; γ (CCH) en C_5 et C_6	897	16
δ (C-H)	806	17
δ (C-OH)	702	18
δ (C-OH)	665	19
γ (OH)	606	20
γ (OH)	550	21

b) Spectroscopie RMN du ^{13}C en phase solide (CP-MAS)

La spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN) est un outil de caractérisation qui permet d'avoir une information structurale à l'échelle moléculaire. Elle s'applique aux molécules possédant des noyaux à spin non nul (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P, ^{35}Cl, *etc.*), qui sont alors soumis à un champ magnétique intense. Le signal mesuré est celui de la résonnance de ces noyaux, provoquée par l'absorption d'une radiofréquence spécifique à chaque noyau. La réponse varie en fonction de l'abondance naturelle de ces noyaux et de leur rapport gyromagnétique. Une abondance naturelle proche de 100% est l'un des critères nécessaires pour effectuer une analyse quantitative (ce qui est le cas pour les noyaux ^{1}H, ^{19}F et ^{31}P par exemple). En RMN du solide, la réorientation des molécules est plus lente qu'en phase liquide, où le mouvement Brownien est omniprésent ; la résolution et la séparation du signal en sont fortement impactées. Pour améliorer la résolution du signal, l'analyse est faite en

rotation à l'angle magique (MAS ou « *Magic Angle Spinnng* ») : l'échantillon est en rotation à 54,74° par rapport au champ magnétique B_0 appliqué. Pour amplifier l'intensité du signal, l'acquisition se fait en polarisation croisée (CP ou « *Cross Polarization* »).

L'échantillon cellulosique est placé dans un rotor en Zirconium de 4 mm (Cortecnet®) de volume compris entre 70 et 90 µL, et fermé par un bouchon de type Kel-F. Les spectres RMN ^{13}C (CP-MAS) ont été réalisés sur un spectromètre 500 MHz Bruker® Avance II WB (Wissembourg à la fréquence de 125,8 MHz (sonde 4 mm dual CP-MAS (1H/BB))). Les échantillons sont mis en rotation à l'angle magique (à une fréquence de 10 kHz), puis l'acquisition est réalisée en polarisation croisée, avec un délai de relaxation d1 de 5 s à 25°C. Tous les spectres ^{13}C sont enregistrés en utilisant une séquence à deux pulses de modulation de phase (TPPM) pour le découplage du proton. Environ 2000 scans sont collectés pour chaque spectre. Une fonction filtre (Lorentz) de 3 Hz est appliquée à chaque spectre. Le déplacement chimique du ^{13}C est déterminé par rapport au pic du C_1 de la cellulose fixé à 110 ppm.

Les spectres ^{13}C (CP-MAS) des NCC et NFC utilisés pour notre étude sont présentés sur la **Figure II-2**. Les carbones de la cellulose résonnent à 110 ppm (C_1), 94 ppm (C_4 cristallin), 89 ppm (C_4 amorphe), 77-80 ppm (C_2, C_3 et C_5), 70 ppm (C_6 cristallin) et 68 ppm (C_6 amorphe) [**Atala,** 1980].

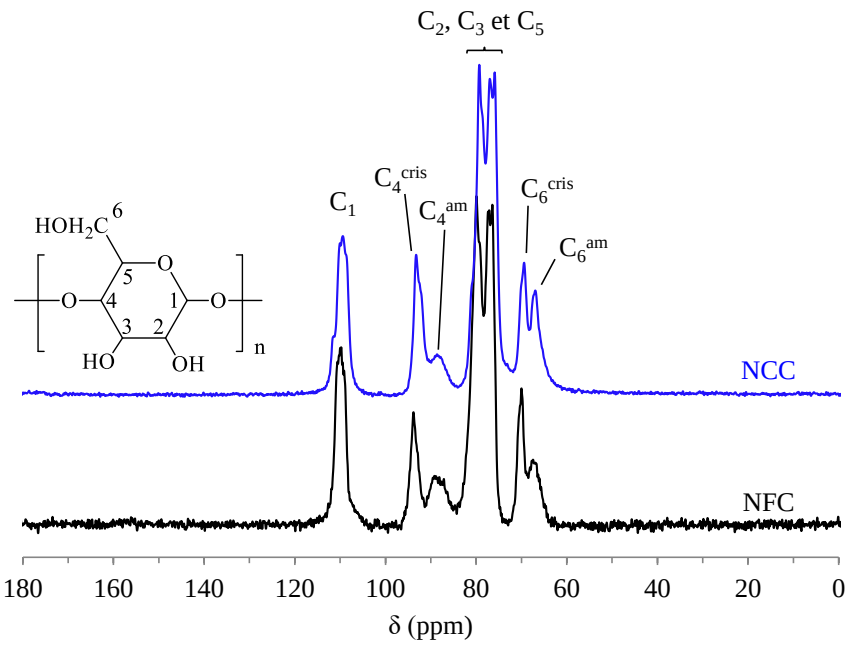


Figure II-2 : Spectres RMN ^{13}C (CP-MAS) des NCC et NFC non modifiés, avec l'attribution des pics caractéristiques (am : phase amorphe ; cris : phase cristalline).

c) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique de caractérisation semi-quantitative qui permet de sonder l'extrême surface d'un matériau (entre 3 et 5 nm de profondeur) et de déterminer la composition atomique de cette surface (sauf pour l'hydrogène). Un faisceau de photons provenant de la source de rayons X (généralement en Al 1486 eV ou en Mg 1254 eV) irradie la surface de l'échantillon. Des photoélectrons sont alors émis avec des énergies cinétiques différentes, qui dépendent non seulement des atomes présents sur l'extrême surface, mais également de leurs liaisons chimiques. Ces photoélectrons sont séparés et comptés par un analyseur hémisphérique. Cette technique repose sur l'équation bilan énergétique simplifiée (**Eq. II–1**) : l'énergie de la source ($E_{h\nu}$) est égale à la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique du photoélectron émis. Ainsi, comme nous connaissons l'énergie de la source et que nous mesurons l'énergie cinétique d'un photoélectron, nous pouvons en déduire l'énergie de liaison du photoélectron émis.

$$E_{h\nu} = E_{liaison} + E_{cinétique} \qquad (\mathbf{Eq.\,II-1})$$

La composition atomique globale de la surface du matériau est déterminée à partir de l'aire des spectres en haute résolution. L'énergie de liaison du carbone est très fortement impactée par son environnement chimique, il est alors possible de décomposer le signal haute résolution du carbone en plusieurs contributions en fonction de l'électronégativité des atomes qui l'entourent. Nous observons des déplacements en énergie correspondant à des environnements électronégatifs typiques. Par exemple, l'énergie de liaison à 286,6 eV équivaut à une liaison chimique C-O de type alcool.

Un spectromètre K-ALPHA (ThermoFisher Scientific) a été utilisé pour analyser la surface de nos échantillons, avec une source monochromatique AlKα (hν = 1 486,6 eV) et des spots d'analyse de l'ordre de 200 µm. Une fois les échantillons introduits dans la chambre d'analyse, un ultravide de 10^{-7} Pa est appliqué. Le spectre global (compris en 0 et 1350 eV) est obtenu avec une énergie de passage constante de 200 eV (**Figure II-3** et **Tableau II-2**), et les spectres en haute résolution avec une énergie de 40 eV. La compensation des charges accumulées en surface de nos échantillons a été réalisée pendant l'analyse par l'utilisation

d'un canon d'électrons et d'ions argon de faible énergie. La déconvolution des spectres, la mesure des aires et la quantification des différents atomes, ont été réalisés avec le logiciel AVANTAGE (fourni par ThermoFisher Scientific), en utilisant des coefficients correcteurs de type Scofield.

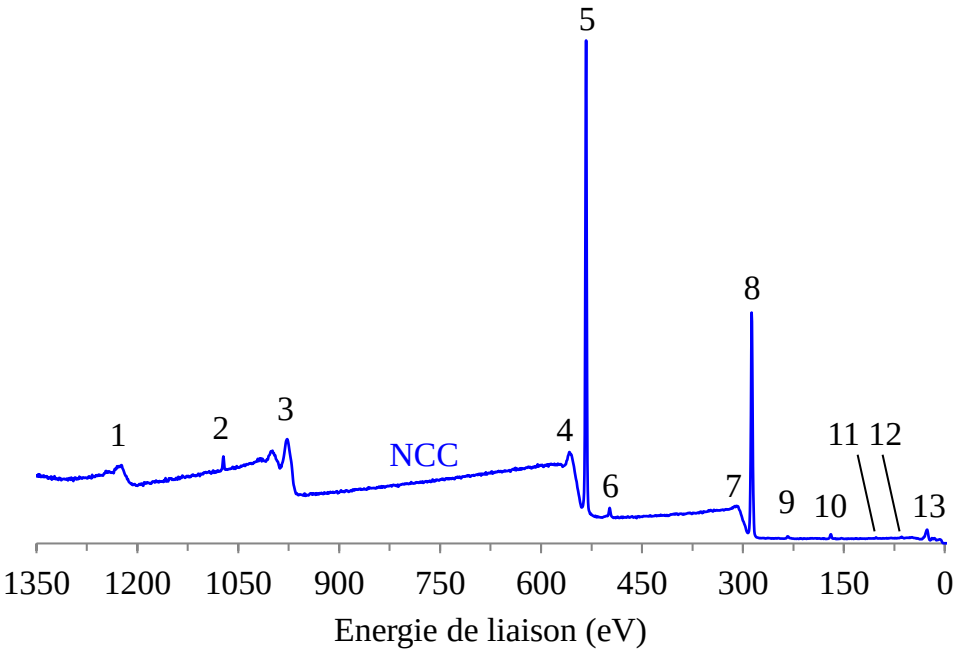


Figure II-3 : Spectre global XPS des NCC non modifiés (« *survey* »).

Tableau II-2 : Attribution des différents types d'électrons apparaissant sur le spectre global des NCC non modifiés.

Types d'électrons	Energie de liaison (eV)	Numéro
CKL_1 (électron d'Auger)	1224	1
Na_{1s}	1072	2
OKL_1 (électron d'Auger)	978	3
Pic satellite inélastique du O_{1s}	558	4
O_{1s}	533	5
Electron d'Auger du Na	498	6
Pic satellite inélastique du C_{1s}	310	7
C_{1s}	287	8
S_{2s}	234	9
S_{2p}	170	10
Si_{2p}	102	11
Na_{2s}	64	12
O_{2s}	26	13

Le spectre global XPS des NCC et NFC non modifiés présente les pics caractéristiques de la cellulose à 287 eV (C_{1s}) et 533 eV (O_{1s}), ainsi que deux autres contributions à 102 et 170 eV, associées respectivement à la présence de silicium (Si_{2p}) et de soufre (S_{2p}) (**Tableau II–3**). La présence de sodium (Na_{1s}) a également été confirmée dans le cas des NCC. La détection du soufre et du sodium dans les NCC est cohérente avec la présence de groupes $-SO_3^-Na^+$ à la surface des NCC, comme nous pouvions s'y attendre après le traitement à l'acide sulfurique et les étapes de neutralisations utilisés pour isoler les nanoparticules [**Hubbe**, 2008], [**Habibi**, 2010], [**Moon**, 2011]. La concentration massique en soufre de surface ($w_S\%$) a été déduite des concentrations atomiques ($at._i\%$), à l'aide de l'**Eq. II–2** :

$$w_S\% = \frac{at._S\,\% * M_S}{\sum_i at._S\,\% * M_i} \qquad (\mathbf{Eq.\ II-2})$$

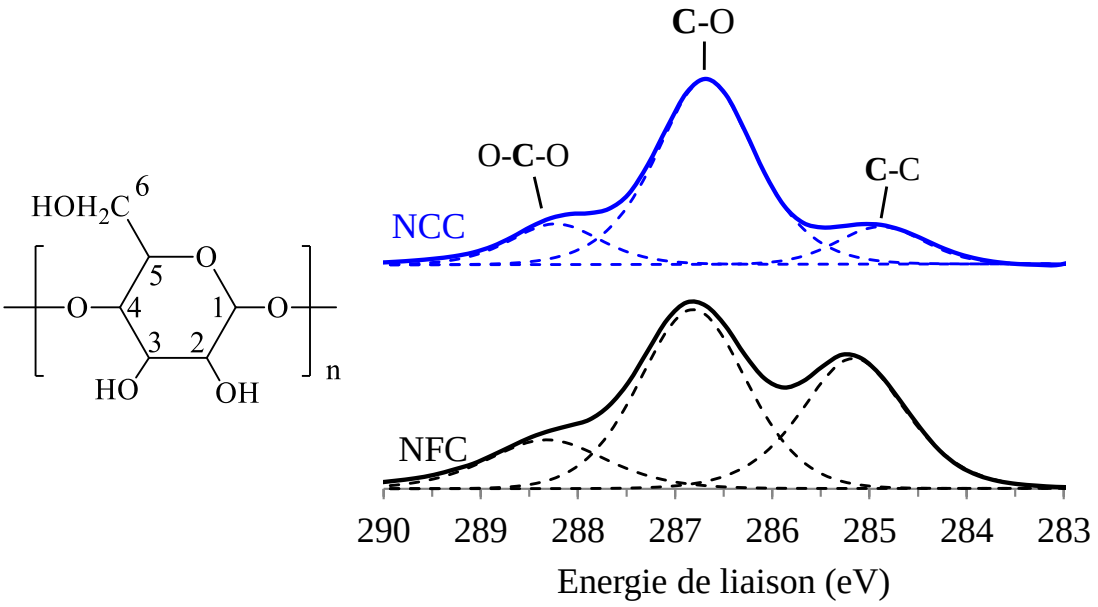
Nous trouvons une concentration en soufre de 1,3% massique, légèrement supérieure aux 1,05% annoncés par le fournisseur. Le silicium résiduel détecté dans les NCC et NFC, peut provenir de la source utilisée pour produire les nanocelluloses (bois dans le cas des NCC et paille d'avoine dans le cas des NFC). Par contre, l'origine du soufre contenu dans les NFC n'a pas été identifiée (à noter que la valeur est proche de la limite de détection de l'appareil estimée à 0,1% atomique).

Tableau II-3 : Composition atomique de surface des NCC et NFC, déterminée par XPS.

Particules	Composition élémentaire (% at.)					Ratio O/C
	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}	Na_{1s}	Si_{2p}	
NCC	59	40	0,6	0,7	0,2	0,68
NFC	65	34	0,2	-	1,3	0,52

En ce qui concerne les spectres XPS du C_{1s} en haute résolution (**Figure II-4**) l'enveloppe Gaussienne des NCC et NFC a numériquement pu être désommée en trois signaux correspondant aux trois environnements chimiques du carbone présents en surface des nanoparticules [**Beamson**, 1992], [**Johansson**, 2011] : i) les environnements de type **C**-O à 286,6 eV (alcools de la cellulose en C_2, C_3 et C_6 et éther en C_5), ii) les environnements de type O-**C**-O à 288,3 eV (acétal de la cellulose en C_1) et iii) les environnements de type **C**-C à

285 eV, attribués à une pollution de surface [**Johansson**, 2011]. Le ratio O/C théorique est égal à 0,83 (5 atomes d'oxygène pour 6 atomes de carbone par AGU). Ici, nous obtenons un ratio inférieur à la théorie à cause de la pollution de surface qui augmente la contribution du carbone.



	Composition relative des environnements chimiques du C_{1s} (% at.)		
	C-C	C-O	O-C-O
E_l (eV)	285	286,6	288,3
NCC	15	69	16
NFC	33	50	15

Figure II-4 : Spectres XPS haute résolution du C_{1s} pour les NCC et les NFC et composition relative des différents environnements chimiques du carbone (avec leur énergie de liaison E_l).

A.1.3.ii. Morphologie des nanocelluloses

a) Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir un profil de surface d'un échantillon avec une résolution inférieure au nanomètre (topographie). L'appareil AFM permet de sonder la surface en approchant une pointe spécifique très fine (diamètre 5 nm) placée à l'extrémité d'un levier (cantilever), jusqu'à ce qu'elle subisse des forces d'attraction ou de répulsion (**Figure II-5**). Les forces mises en jeu sont de l'ordre du nano-Newton, d'origine électrostatique ou de Van der Waals. Ce levier est fixé à un système piézoélectrique

permettant de contrôler son déplacement vertical et horizontal avec une grande précision. La pointe étant de 5 nm de diamètre, la résolution latérale est la plus faible due à un élargissement des objets observés sur la surface d'analyse lors de la mesure du profil en hauteur (effet de pointe). Lorsque la pointe rencontre un objet, elle change d'altitude, le levier qui la maintient se fléchit et l'angle θ que fait le faisceau lumineux du laser avec le photodétecteur varie. Le système piézoélectrique va alors répondre à cette sollicitation en ajustant le levier pour retrouver l'angle initial. Il existe deux principaux modes d'analyse en AFM : le mode contact (la pointe est directement en contact avec la surface) et le mode oscillant ou « *tapping* » (la pointe est en vibration à sa fréquence de résonnance au-dessus de la surface avec une amplitude de vibration donnée). Le mode oscillant peut également se faire dans une goutte d'eau.

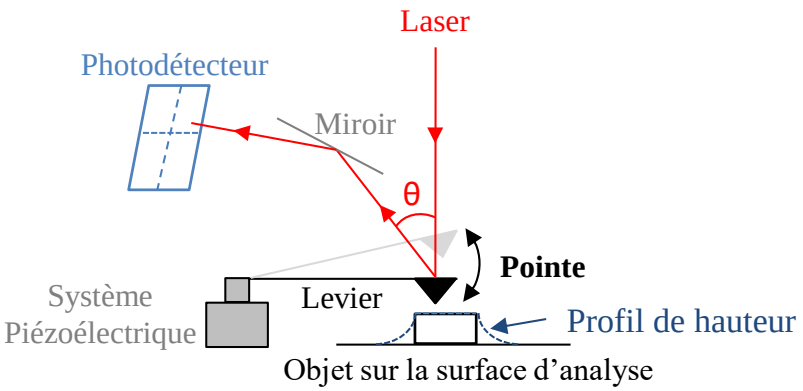


Figure II-5 : Schéma simplifié du fonctionnement de la microscopie à force atomique.

Les nanocelluloses sont dispersées dans l'eau distillée aux ultrasons pendant 30 s (Bandelin®, sonotrode MS72, 1,5 kJ.min^{-1}). La concentration des dispersions est inférieure à 0,002 g.L^{-1}. Une goutte de ces dispersions est déposée sur une surface de mica préalablement clivée puis séchée à température ambiante pendant une nuit. Les dispersions séchées sont observées à l'aide d'un microscope à force atomique AFM Dimension Fastscan (Bruker) en mode oscillant à 22°C. La pointe AFM (Fastscan-A) a pour caractéristiques : un rayon de 5 nm, une fréquence de résonnance de 1 400 Hz et une constante de raideur égale à 18 N.m^{-1}. Les clichés AFM sont réalisés avec une fréquence de balayage de 4 Hz, sur une fenêtre comprise entre 2 et 10 µm (en observant le mode topographique). Les images AFM en mode topographie ont été traitées à l'aide du logiciel NanoScope Analysis. La détermination statistique des dimensions des objets (longueur et hauteur) a été réalisée sur une population de 100 individus minimum. La hauteur des objets a été assimilée au diamètre des nanoparticules en supposant que leur section est un disque.

Les NCC utilisés dans notre étude ont une forme de type bâtonnet dont la longueur est estimée à 110 ± 48 nm et le diamètre à 5,1 ± 2,5 nm (**Figure II-6**). Les NFC, quant à elles, sont constituées de nanofibrilles enchevêtrées dont la longueur est micrométrique et le diamètre nanométrique (estimé à 13 ± 4 nm).

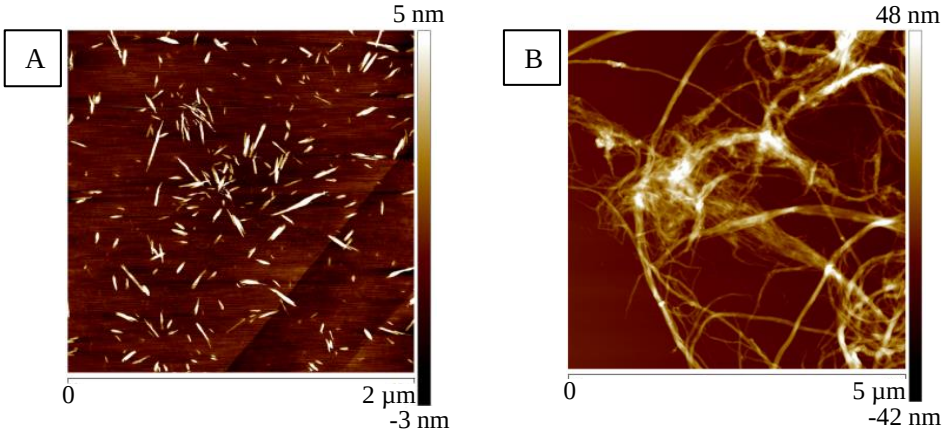


Figure II-6 : Clichés AFM en mode topographie des NCC (A) et NFC (B) utilisés dans notre étude.

b) Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

La spectroscopie de diffraction des rayons X nous renseigne sur la cristallinité et les paramètres cristallographiques des matériaux. Le faisceau de rayons X est diffracté par le réseau cristallin qui provoque des interférences du signal davantage marquées quand le matériau est très ordonné. L'angle et l'intensité des rayons diffractés par le réseau cristallin permettent de déterminer les paramètres cristallographiques du matériau : les dimensions et les angles de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace et plans de symétrie) et l'image tridimensionnelle de la densité électronique à l'intérieur de la maille cristalline.

Les profils de diffraction aux rayons X (DRX) des NCC et NFC sont collectés sur un diffractomètre PANalitycal X'pert MPD-PRO (géométrie Bragg-Brentano θ-θ) équipé d'un monochromateur secondaire, d'un passeur de 3x15 échantillons et d'un détecteur X'celerator de plage angulaire 2θ comprise entre 8 et 80°. Chaque acquisition dure 90 min environ. La radiation X (Cu-Kα) est générée à 45 kV et 40 mA (λ = 0,15418 nm). Les échantillons sont préparés dans un creuset en silicium et aplanis avec une lame de verre.

Les diffractogrammes des NCC et NFC utilisés dans notre étude sont donnés en **Figure II-7**, avec l'attribution des différents plans cristallins caractéristiques représentés par les indices de Miller. Les deux types de nanocellulose sont composés majoritairement de cellulose I, dont les plans cristallographiques sont identifiés aux angles 2θ : 15,2 ; 16,8 ; 22,9 et 34,5° correspondant aux plans $(1\bar{1}0)$, (110), (200) et (004), respectivement [**Elazzouzi-Hafraoui**, 2008], [**Park**, 2010]. Les NCC présentent également des traces de cellulose II dont les plans cristallographiques sont identifiés aux angles 2θ : 11,8 et 20,3° correspondant aux plans $(1\bar{1}0)$ et (110), respectivement. La cellulose II peut résulter des procédés d'hydrolyse acide et de préparation des NCC en amont [**Xu**, 2013], [**Sullivan**, 2015].

L'indice de cristallinité (ICr) des nanocelluloses peut être estimé par un calcul empirique extrait de la formule de Segal (**Eq. II–3**), à partir de l'intensité $I_{(200)}$ du plan (200) et de l'intensité I_{AM} de la phase amorphe mesurée au niveau de la vallée formée entre les plans (200) et (110) [**Segal**, 1959] :

$$ICr = \frac{I_{(200)} - I_{AM}}{I_{(200)}} \times 100 \qquad (\mathbf{Eq.\,II-3})$$

La cristallinité des NCC est estimée à 83% et celle des NFC à 70% par cette méthode.

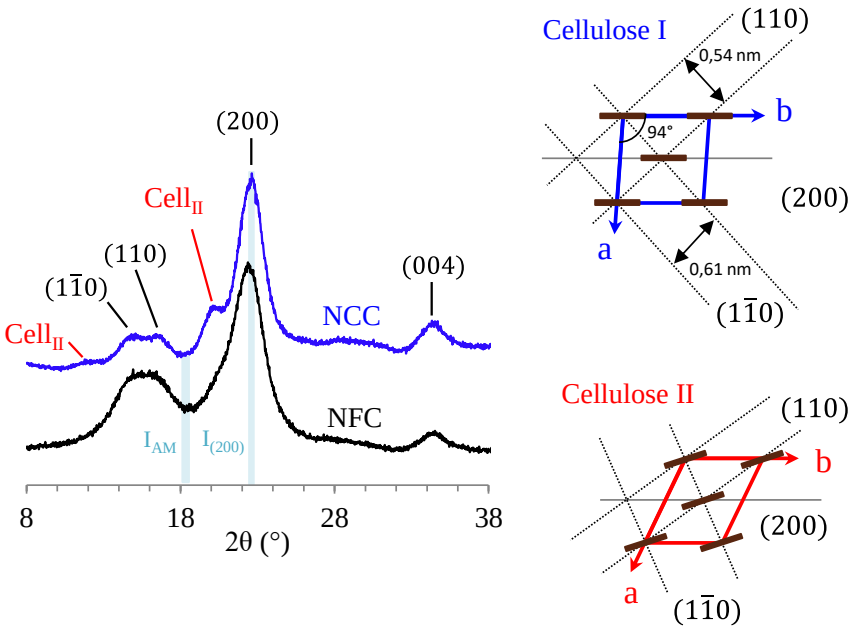


Figure II-7 : Profils DRX des NCC et des NFC utilisés dans notre étude, et représentation des plans cristallographiques et indices de Miller des allomorphes I et II de la cellulose.

A.1.3.iii. Propriétés des nanocelluloses en suspension

a) Mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) consiste à analyser la lumière diffractée par des particules en suspension dans un solvant, pour remonter à leur taille. Cette théorie est fondée sur le cas idéal d'objets sphériques. Les données brutes de l'appareil permettent de construire une fonction d'autocorrélation, assimilable à une exponentielle décroissante. Cette fonction reflète toutes les contributions en termes de relaxation de toutes les particules sondées. Un algorithme permet de déconvoluer cette courbe d'autocorrélation et de calculer une fonction théorique se rapprochant au mieux de la mesure expérimentale. La taille moyenne des particules (Z-average) est calculée à partir des temps de relaxation mesurés et de la méthode des cumulants, qui ne prend en compte qu'une seule population moyenne, en précisant un indice de polydispersité (PDI). La DLS est dans notre cas un outil qualitatif pour mesurer l'évolution de la taille des objets dispersés puisque nos nanoparticules ne sont pas de forme sphérique.

Les suspensions de NCC sont préparées à une concentration égale à 0,01 $g.L^{-1}$ (régime très dilué) et dispersées aux ultrasons pendant 1 min (Bandelin, sonotrode MS72, 1,5 $kJ.min^{-1}$). La taille moyenne des particules (Z-average), déterminée par la méthode des cumulants, est mesurée dans des flacons jetables en PMMA par DLS, avec une source laser de 633 nm, à 90° et en utilisant un Malvern ZetaSizer ZS90 (VASCO). Les mesures sont réalisées 5 min après la dispersion aux ultrasons et chaque valeur de taille apparente des particules est une moyenne de 3 mesures, de 12 scans à 25°C. Le Z-average des NCC est d'environ 110 nm avec un PDI de 0,3. Nous retrouvons la valeur de la longueur des NCC obtenue en topographie par AFM. En revanche, le PDI est supérieur à 0,2 donc l'échantillon est polydisperse, ceci est dû à la variabilité de la longueur des NCC. Les NFC ne sont pas analysées par cette technique.

b) Mesures du potential zêta

Le potentiel zêta (ξ) est une propriété physique mesurée pour des particules en suspension dans un milieu aqueux ou organique. Cette grandeur peut être utilisée pour prédire des interactions de surface ou la stabilité des dispersions. Les NCC étant chargés négativement (groupements sulfates en surface), les répulsions électrostatiques entre

particules peuvent limiter le phénomène d'agrégation sur le long terme. Il est donc intéressant dans notre cas de savoir si la modification chimique de surface des NCC a un impact sur cette propriété.

La valeur du potentiel zêta est représentative des espèces chargées dans la couche fluide autour de la particule (**Figure II-8**). Plus la valeur absolue de ξ est grande, plus la répulsion entre particules sera forte. Une dispersion est considérée comme stable lorsque la valeur absolue de ξ est supérieure à 30 mV. Le potentiel zêta est mesuré par un Malvern ZetaSizer ZS90 (VASCO). Chaque valeur de potentiel zêta est une moyenne de 3 mesures, de 12 scans à 25°C. Les NCC possèdent un potentiel zêta dans l'eau distillée d'environ -50 mV, ce qui est cohérent avec la présence des groupements sulfates négatifs en surface des nanocristaux de cellulose, qui rend la dispersion aqueuse de NCC très stable grâce aux répulsions électrostatiques engendrées. Les NFC, quant à elles, ont un potentiel zêta négatif égal à -26 mV signifiant qu'il existe des charges négatives en surface (d'origine non identifiée), mais également que les particules ne sont pas cinétiquement stables dans l'eau (peu d'interactions électrostatiques répulsives entre les longues chaînes de cellulose enchevêtrées).

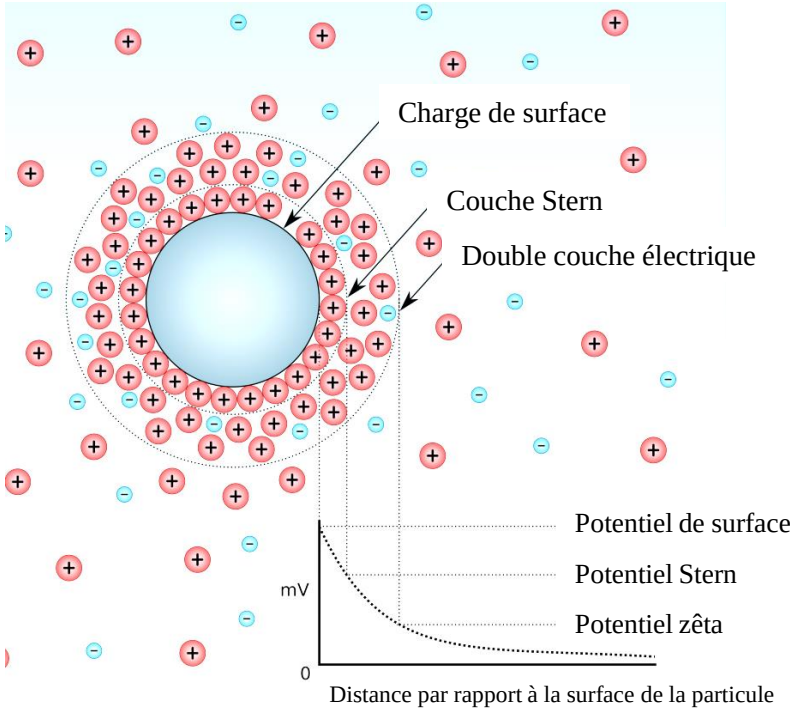


Figure II-8 : Evolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance par rapport à la surface chargée [**Lyklema**, 1993].

c) Analyse par diffusion multiple de la lumière (Turbiscan®)

La cinétique de déstabilisation des dispersions de nanoparticules cellulosiques a été évaluée en utilisant un Turbiscan® (Formulaction). L'appareil mesure l'intensité transmise ou rétrodiffusée de la lumière incidente à travers la suspension en la scannant de haut en bas à intervalle de temps régulier. Les résultats sont représentés sous la forme d'une différence de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) entre l'instant t et l'instant t_0 (**Figure II-9)**. Dans notre étude, ces mesures ont été réalisées dans l'eau ($\varepsilon = 80$; $\mu = 1,8$), l'acétone ($\varepsilon = 21$; $\mu = 2,9$) et le tétrahydrofurane ($\varepsilon = 7,6$; $\mu = 1,8$), avec ε représentant la permittivité diélectrique et μ le moment dipolaire. La vitesse de sédimentation est calculée à partir de la pente à l'origine des courbes représentant l'évolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps d'analyse pour chaque suspension colloïdale. La hauteur du sédiment est définie par la largeur du pic dans la zone de sédimentation sur les graphiques de rétrodiffusion (ΔR). La vitesse de sédimentation des particules est mesurée dans chacun des solvants utilisés.

Les suspensions de NCC (10 $g.L^{-1}$) sont analysées directement après dispersion aux ultrasons (Bandelin, sonotrode MS72, 1,5 $kJ.min^{-1}$, pendant 1 min) dans l'eau, l'acétone ou le tétrahydrofurane (THF). Les suspensions sont transférées dans une cellule en verre borosilicaté, puis scannées de haut en bas par un faisceau de lumière émettant dans le proche infrarouge (880 nm). Deux capteurs synchronisés détectent respectivement la lumière transmise à travers l'échantillon et la lumière rétrodiffusée par celui-ci. Les cellules sont scannées toutes les 10 min pendant 24 h à 30°C (suspensions aqueuses) ou toutes les minutes pendant 10 h à 30°C (suspensions dans les solvants organiques).

Les dispersions de NCC sont très stables dans l'eau: en effet, la différence de transmission est inférieure à 5% après 24h d'analyse (**Figure II-10**). Cependant, nous pouvons observer une très légère floculation des nanoparticules cellulosiques, traduite par un décalage progressif de la courbe de transmission vers le haut. La stabilité des NCC dans l'eau est assurée par les répulsions électrostatiques des groupements sulfates en surface des NCC, ainsi que par les interactions hydrogènes entre les particules et le solvant. Les dispersions de NCC dans les solvants organiques ont un comportement complètement différent. Nous observons une très forte floculation des particules, accompagnée d'une clarification du surnageant et d'une sédimentation. Ces phénomènes sont dus à la mauvaise compatibilité entre les particules et le solvant.

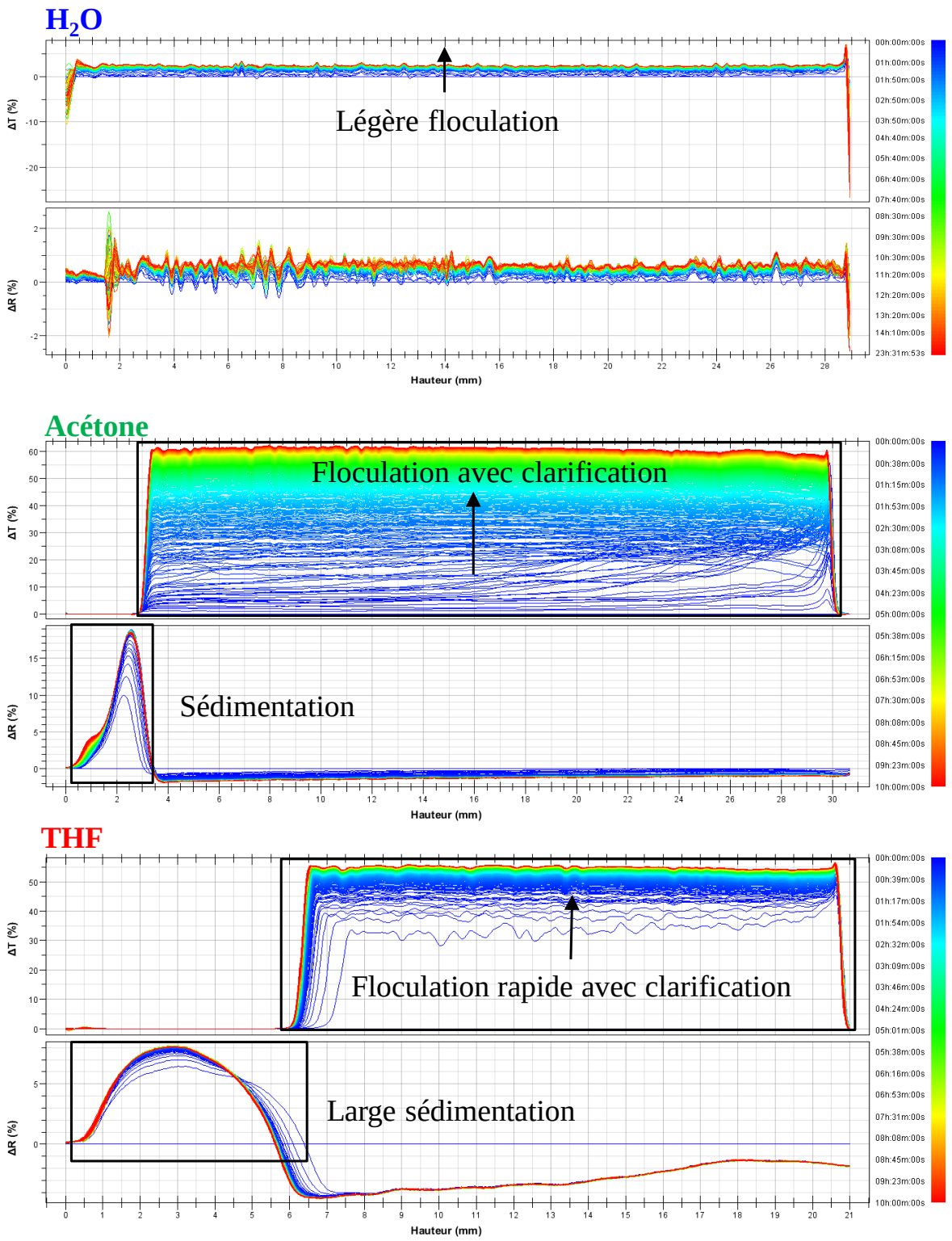


Figure II-10 : Evolution de la différence de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) à intervalle de 10 min pendant 24 h (H_2O) ou de 1 min pendant 10 h (Acétone et THF), pour les dispersions de NCC dans l'eau, l'acétone et le THF. La concentration des particules est de 10 $g.L^{-1}$.

La floculation des nanoparticules cellulosiques dans l'acétone s'effectue de manière progressive tout au long de l'analyse (solvant de polarité moyenne), alors que dans le THF, la floculation se produit dès la première minute d'analyse (solvant peu polaire). Par ailleurs, la vitesse de sédimentation des dispersions de NCC est plus rapide dans le THF que dans l'acétone (**Figure II-11**).

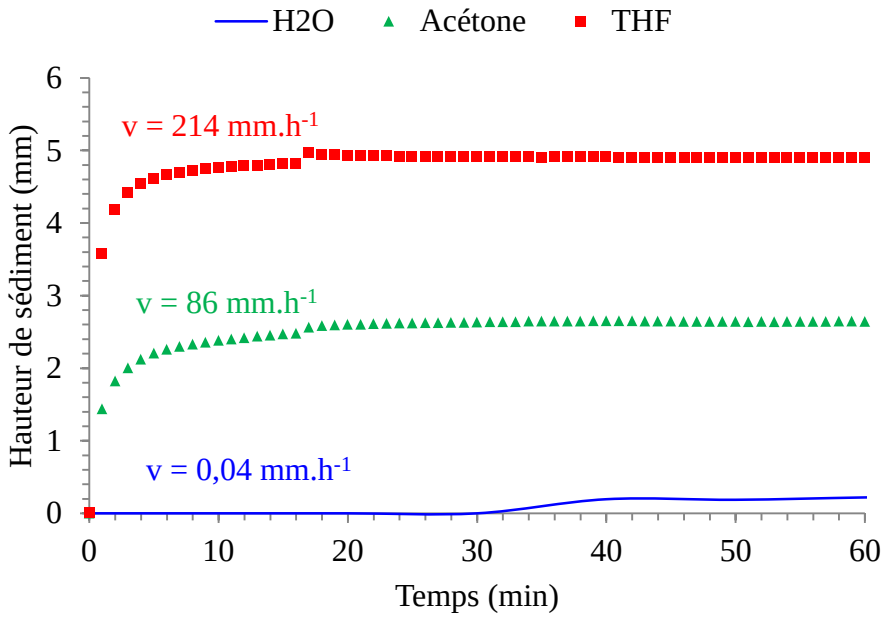


Figure II-11 : Comparaison des vitesses de sédimentation dans l'eau, l'acétone et le THF, pour des suspensions de NCC à 10 g.L^{-1}.

A.1.3.iv. Propriétés thermiques des nanocelluloses

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer l'évolution de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température (à vitesse de chauffe constante) sous atmosphère inerte (Ar, N_2) ou oxydante (O_2). De ces analyses, nous pouvons extraire quatre informations pertinentes : le pourcentage humide (solvant volatile, monomère, *etc.*), la température à 5% de dégradation ($T_{5\%}$), la température de dégradation maximale (T_{max}) et le taux de résidus à la température de fin d'analyse (R). La stabilité thermique des échantillons est alors définie en fonction des valeurs de $T_{5\%}$ et de T_{max}.

L'analyse ATG des NCC et NFC a été réalisée en utilisant un appareil TGA Q50 (TA Instrument). Les échantillons (masse comprise entre 5 et 10 mg) subissent une rampe de température depuis la température ambiante jusqu'à 700°C, à une vitesse de 10°C.min^{-1} sous

azote (vitesse du gaz 90 mL.min^{-1}) Les courbes ATG sont enregistrées avec un débit de 0,5 s/pt. La perte de masse en fonction de la température est alors observée. La température de dégradation maximale est obtenue en prenant le maximum de la courbe dérivée déterminée par le logiciel TGA Analysis.

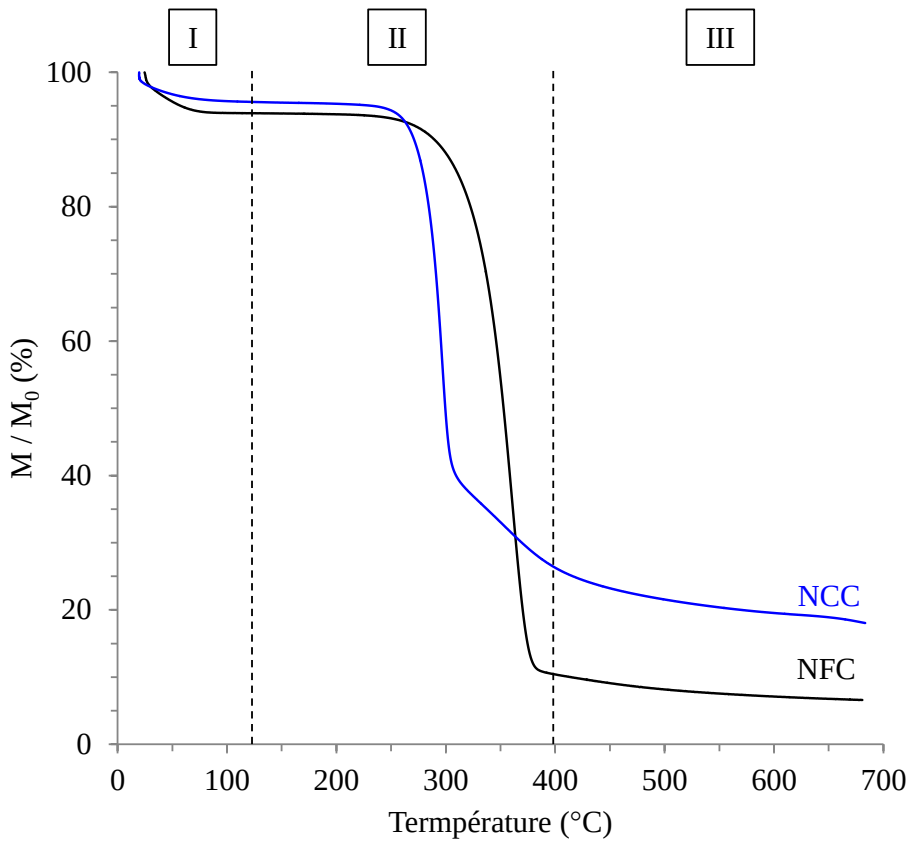


Figure II-12 : Thermogrammes ATG des NCC et NFC utilisés dans notre étude.

Le thermogramme des NCC (**Figure II-12**) est cohérent avec le comportement thermique reporté pour les nanoparticules cellulosiques portant des groupements sulfates en surface, ces derniers favorisant une dégradation précoce du matériau [**Wang**, 2007]. Les NFC, qui ne possèdent pas de groupes sulfates en surface, ont une meilleure stabilité thermique [**Roman**, 2004]. Le processus de dégradation thermique peut être décomposé en trois phases principales [**Shafizadeh**, 1982]. Premièrement, les nanocelluloses perdent l'eau adsorbée entre 20 et 125°C (I); puis la cellulose se décompose en molécules volatiles et résidus goudronneux (lévoglucosane et anhydrosucres) par des réactions simultanées de dépolymérisation et de déshydratation entre 200 et 400°C (II) ; enfin, le résidu aliphatique est converti en résidu aromatique polycyclique entre 400 et 600°C (III).

A.1.3.v. Propriétés de surface des nanocelluloses

a) Mesures d'angle de contact

Des films cellulosiques ont été préparés en déposant quelques gouttes de suspension aqueuse de NCC ou NFC (10 g.L^{-1}) sur des lamelles en verre, puis en séchant le substrat à température ambiante pendant une nuit. Des mesures d'angle de contact ont ensuite été effectuées sur ces films, en utilisant un goniomètre Krüss équipé d'une caméra. Trois types de solvants de polarité différente ont été analysés : l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane [**Van Oss**, 1994]. L'angle de contact (θ) a été mesuré par la méthode standard H/W (« Height/Width ») [**Mack**, 1936] représentée sur la **Figure II-13** et calculé par l'équation **Eq. II–4** [**Yuan**, 2013]. La mesure a été répétée trois fois pour chaque solvant. A noter que la rugosité de surface du film cellulosique n'a pas été déterminée au préalable.

$$\tan\frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \qquad (\mathbf{Eq.\,II-4})$$

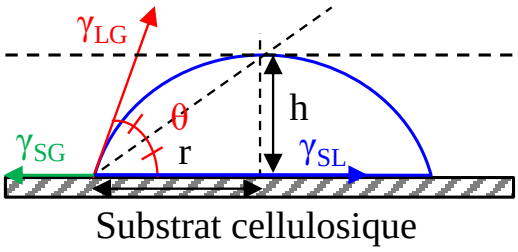


Figure II-13 : Schéma de l'angle de contact mesuré par la méthode H/W, avec la représentation des énergies de surface solide-gaz (γ_{SG} ou γ_S), solide-liquide (γ_{SL}) et liquide-gaz (γ_{LG}).

b) Calcul d'énergie de surface

L'énergie de surface du substrat cellulosique (γ_S) a été calculée par la méthode Owens, Wendt, Rabel and Kaelble [**Owens**, 1969], à partir de l'équation de Young-Dupré (**Eq. II–5**) :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} cos\theta \qquad (\mathbf{Eq.\,II-5})$$

avec γ_S, γ_{SL} et γ_{LG}, les énergies de surface à l'interface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz, respectivement (Cf. **Figure II-13**).

Les composantes polaire (γ_S^P) et dispersive (γ_S^D) de cette énergie de surface ont alors été calculées à partir des angles de contact mesurées avec l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane et du logiciel Drop Shape Analysis.

A.2. Description des matrices polymères (NR et EVA)

A.2.1. Le caoutchouc naturel (NR)

Le caoutchouc naturel (NR) utilisé dans cette étude est fourni sous forme de latex de grade NEOTEX-LATZ® par l'un de nos partenaires industriels : EMAC. Ce grade contient 60% massique de polyisoprène dispersé. Le latex de caoutchouc naturel provient de la saignée de l'*Hévéa brasiliensis* et est composé majoritairement de particules de cis-1,4-polyisoprène de haute masse molaire, stabilisées dans l'eau par un tensio-actif non-ionique et des traces d'ammoniaque. Le latex de caoutchouc naturel contient également des traces de protéines, de phospholipides et d'acides gras provenant de l'arbre. La structure du caoutchouc naturel ainsi que sa masse molaire ont été vérifiées respectivement par spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN) du ^{1}H et du ^{13}C, et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

A.2.1.i. Structure et caractéristiques macromoléculaires du NR

a) Spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire (RMN) $^{1}H/^{13}C$

Les analyses RMN ^{1}H (à 400,2 MHz) et ^{13}C (à 100,6 MHz) en phase liquide, ont été effectuées à 25°C, sur un spectromètre Bruker Avance I (400 MHz). Le délai de relaxation est de 1 s (^{1}H) ou 3 s (^{13}C), et le nombre de scans de 32 (^{1}H) ou 1024 (^{13}C). Le solvant utilisé pour la matrice NR est le toluène deutéré.

Sur le spectre RMN ^{1}H du NR (**Figure II-14**), trois signaux principaux apparaissent vers 1,7; 2,1 et 5,2 ppm correspondant respectivement aux groupes méthyle ($-CH_3$), méthylène ($-CH_2$) et méthine (-CH) du motif élémentaire du cis-1,4-polyisoprène (avec une excellente intégration pour les atomes H). Les petits pics observés entre 0,5 et 1,5 ppm, correspondent probablement aux signaux des composants présents dans la matrice NR tels que les phospholipides, les protéines ou les acides gras [**Pire,** 2011], [**Sakdapipanich,** 2014].

Sur le spectre RMN ^{13}C (**Figure II-14)**, les cinq pics caractéristiques du motif élémentaire de la matrice NR apparaissent à 24 ; 27 ; 33 ; 126 et 135 ppm, correspondant respectivement au C_5, C_4, C_1, C_3 et C_2 du cis-1,4-polyisoprène [**Thuong,** 2016].

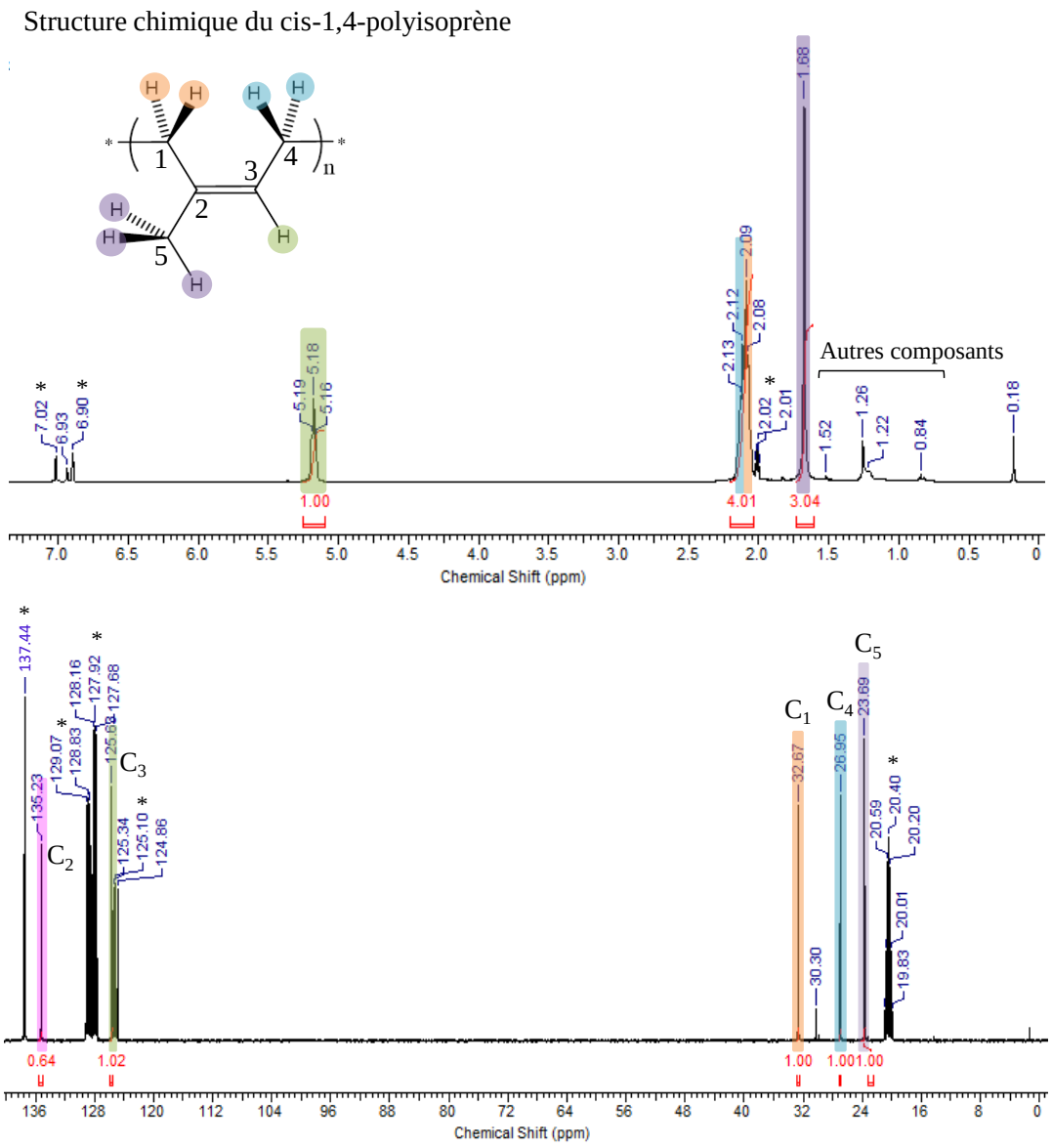


Figure II-14 : Spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de la matrice NR solubilisée dans le toluène deutéré. La structure du cis-1,4-polyisoprène est représentée avec l'attribution des différents signaux. La présence du solvant deutéré est signalée par un astérisque (*).

b) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique ou « *Size Exclusion Chromatography* » (SEC) est une technique de chromatographie en phase liquide permettant de séparer les macromolécules dissoutes dans la phase mobile en fonction de leur taille. L'analyse fonctionne grâce à un système de pompe et d'élution dans des colonnes spéciales contenant un matériau de garniture microporeux. À mesure que l'échantillon est séparé et élué dans la colonne, il peut être caractérisé par un seul détecteur de concentration (calibration

conventionnelle) ou une série de détecteurs (calibration universelle et triple détection). Cette technique est employée pour caractériser des polymères, des biopolymères, des protéines ou des nanoparticules naturelles ou synthétiques.

Le système de chromatographie d'exclusion stérique utilisé dans notre étude est composé d'une pompe Waters 515 et de trois détecteurs : un détecteur à diffusion de lumière Dawn Heleos II (Wyatt Technology), un détecteur à indice de réfraction différentiel (RID) 2410, et un détecteur d'absorbance UV 2996 (Waters). Les colonnes utilisées sont composées d'une colonne multipore HXL (30*8mm) et de deux colonnes HXL G6000 (30*8mm) (Tosoh). Les colonnes sont thermostatées à 40°C. La phase mobile liquide (THF) circule à un débit de 1 $mL.min^{-1}$. Les échantillons sont injectés manuellement via une boucle de 100 µL. L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) du cis-1,4-polyisoprène est égal à 0,13 $mL.g^{-1}$ [**Kim,** 2010]. Grâce aux détecteurs, au logiciel de traitement des données ASTRA et à la valeur de l'incrément d'indice de réfraction, nous pouvons calculer la masse molaire moyenne en masse (vraie) de la matrice polymère. Notre matrice NR possède une masse molaire moyenne en masse ($\overline{M_w}$) de 800 000 $g.mol^{-1}$, avec un indice de polymolécularité (Đ = $\overline{M_w}$ / $\overline{M_n}$) de 1,8. Nous pouvons également définir le degré de polymérisation moyen ($\overline{DP_n}$) défini par le rapport entre la masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) sur la masse molaire de l'unité monomère (M_0) (**Eq. II-6)**. Nous obtenons alors un $\overline{DP_n}$ de 6536.

$$\overline{DP_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0} \qquad (\mathbf{Eq.\,II-6})$$

A.2.1.ii. Caractérisation thermomécanique du NR cru et cuit

a) Analyse mécanique non linéaire par traction-rupture

L'essai de traction détermine l'aptitude d'un matériau à se déformer lorsqu'il est soumis à un effort variable. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement du matériau dans des conditions réelles d'utilisation. Le matériau est découpé sous forme d'éprouvettes normalisées. L'essai de traction consiste à étirer l'éprouvette à vitesse constante en mesurant l'allongement (Δl) et la force de résistance (F) correspondante. F et Δl sont des grandeurs physiques liées à la structure du matériau. Pour les interpréter, nous introduisons des variables relatives : la contrainte (σ) et la déformation (ε) nominales. La contrainte nominale (ou conventionnelle) associée à la force est définie par l'équation **Eq. II–7** avec S_0

correspondant à la section de l'éprouvette. La déformation nominale (ou allongement relatif) est le rapport entre l'allongement et la longueur initiale l_0 de l'éprouvette (**Eq. II–7**).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad et \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad (\mathbf{Eq.\,II-7})$$

A partir de ces deux grandeurs mécaniques σ et ε, nous allons pouvoir décrire le comportement du matériau, grâce à la courbe contrainte-déformation.

Les composites à base de NR crus et cuits (vulcanisé) sont découpés en trois éprouvettes à l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse, selon les normes AFNOR des éprouvettes de type H3. Les échantillons sont soumis à des tests de traction sur un appareil de traction MTS Qtest 25, à une vitesse d'étirement constante de 30 mm.min^{-1}. Les courbes de traction ont été enregistrées sur un logiciel Test Works à l'aide d'un capteur de force de 500 N. Les propriétés mécaniques sont définies par la valeur de trois paramètres : le module élastique (E), calculé à partir de la pente à l'origine des courbes de traction, la contrainte à la rupture (σ_r), et l'élongation à la rupture (ε_r).

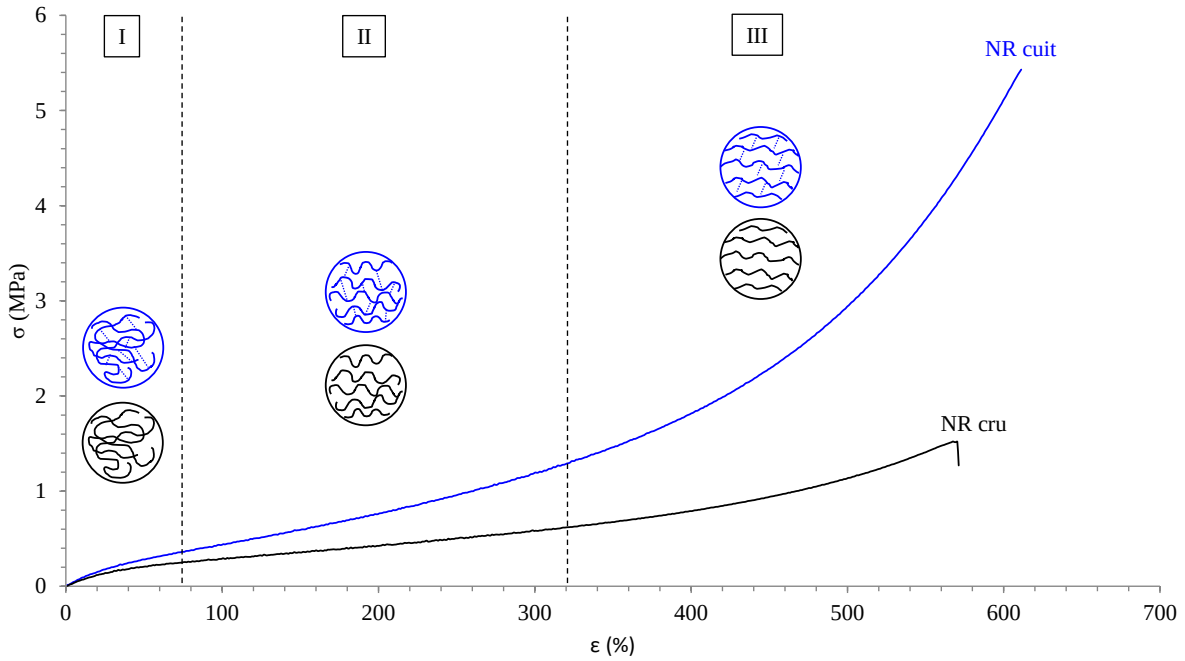


Figure II-15 : Courbes contrainte-déformation du NR cru ou cuit utilisé dans notre étude.

Les courbes de traction du NR cru et cuit (**Figure II-15**) présentent une forme de « S » typique des élastomères (ε_r élevé, E et σ_r faibles). Comme attendu, les performances des matériaux cuits sont meilleures que celles des matériaux crus : le module et l'élongation à la rupture sont sensiblement identiques, mais la contrainte à la rupture est beaucoup plus élevée. La courbe peut être scindée en trois principales régions : (I) le domaine linéaire qui correspond au désenchevêtrement des pelotes de chaînes polymères, (II) la zone d'alignement des chaînes polymères dans la même direction, et (III) la région d'étirement des chaînes jusqu'à rupture du matériau [**Treloar,** 1975]. La présence de ponts de réticulation entre les chaînes polymères dans le matériau cuit renforce les interactions covalentes entre les chaînes ; il faut donc une force, *i.e.* une contrainte, plus importante pour pouvoir rompre les interactions de structure du polymère. L'augmentation accrue dans une zone de déformation étroite est attribuée à la cristallisation du caoutchouc induite par contrainte, et gouvernée par la présence du réseau tridimensionnel créé après vulcanisation [**Toki,** 2009].

b) Analyse dynamique mécanique dans le domaine linéaire (DMA)

L'analyse dynamique mécanique (DMA) fait partie des techniques de mesure utilisées en rhéologie. La rhéologie est l'étude des déformations et des propriétés d'écoulement des matériaux (viscosité, élasticité, stabilité dans le temps et en fonction de la température). Les liquides visqueux idéaux sont décrits par la théorie de Newton tandis que les solides élastiques idéaux par la théorie de Hooke. Les matériaux intermédiaires, tels que les liquides ou solides viscoélastiques, sont décrits par une combinaison complexe de ces deux théories. Leurs propriétés viscoélastiques sont directement liées à l'enchevêtrement des chaînes polymères, ou encore à la structure tridimensionnelle d'un matériau. Il existe deux types de tests permettant d'étudier ces propriétés viscoélastiques : i) les tests rotationnels, qui permettent de mesurer l'écoulement des liquides visqueux (mesure de la viscosité, du seuil d'écoulement et de la thixotropie) et ii) les tests oscillatoires, qui permettent de caractériser les solides et liquides viscoélastiques (structure du matériau, module viscoélastique, suivi cinétique de réticulation). Dans ce dernier cas, les tests peuvent être réalisés en amplitude, en fréquence ou en fonction de la température.

Dans cette thèse, nous avons uniquement réalisé des tests oscillatoires, d'abord en amplitude de déformation (afin de déterminer la limite du domaine linéaire (LVE) des matériaux), puis en fonction de la température. Le domaine linéaire correspond au domaine de déformation réversible, sans casser les interactions de la structure interne du matériau. La loi de l'élasticité de Hooke pour les matériaux viscoélastiques, prévoit un module viscoélastique complexe déterminé par l'équation **Eq. II–8** :

$$E^* = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad avec \quad E^* = E' + iE'' \;\; et \quad \tan\delta = \frac{E''}{E'} \qquad (\mathbf{Eq.\,II-8})$$

En appliquant une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_A à un matériau viscoélastique avec une fréquence constante, celui-ci répond généralement par une contrainte sinusoïdale d'amplitude τ_A avec un déphasage δ non nul entre la courbe d'action et de réponse. La partie réelle du module viscoélastique complexe (E') est définie comme le module de stockage ou de conservation et correspond à l'élasticité du matériau. La partie imaginaire (E'') est définie comme le module de perte et correspond à la viscosité du matériau (**Eq. II–8**). Ainsi, lorsque E' et supérieur à E'', la structure du matériau est celle d'un gel ou d'un solide. Nous pouvons également définir un autre paramètre : le facteur d'amortissement tan δ (**Eq. II–8**). Lorsque le test oscillatoire se déroule en fonction de la température, ce paramètre permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du matériau quand il atteint son maximum.

Les tests DMA ont été réalisés avec un appareil RSA3 (TA Instrument), sous flux de diazote (N_2). Les échantillons (barreaux 10x4 mm²) subissent une rampe de température entre -85°C à 25°C, à une vitesse de chauffe de 4°C.min^{-1}. La LVE a été déterminée à 0,03% de déformation aux deux températures extrêmes pour rester dans le domaine linéaire du matériau tout au long de l'analyse. Les mesures oscillatoires ont été réalisées en mode traction, à une fréquence de 1 Hz, avec une prétension de 0,2 N et une déformation de 0,03%.

Les matériaux crus et vulcanisés ont le même profil en DMA (**Figure II-16**). Nous pouvons distinguer trois zones : le domaine vitreux (I), la transition vitreuse (II) et le plateau caoutchoutique (III). La température de transition vitreuse déterminée graphiquement se situe autour de -55°C. L'incorporation de charges renforçantes (telles que les nanocelluloses) permet d'augmenter le module élastique des matériaux dans leur domaine caoutchoutique.

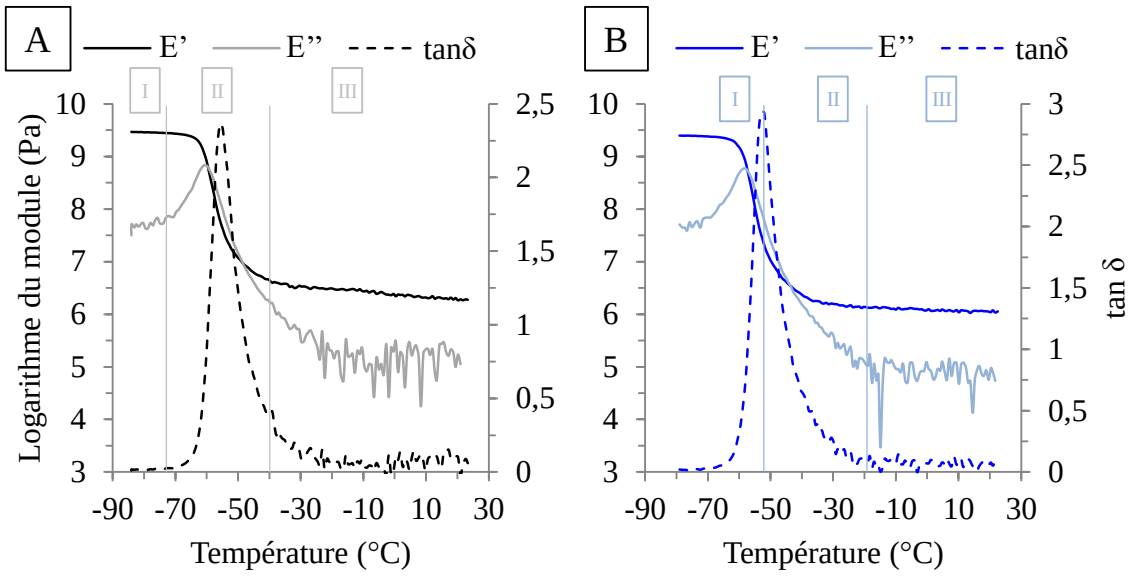


Figure II-16 : Courbes DMA en fonction de la température, pour le NR cru (A) ou cuit (B) utilisé dans notre étude.

c) Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui permet de déterminer la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon subissant un changement d'état physique ou chimique. Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence (support d'échantillon vide généralement en alumine), lors de l'application d'une rampe de température sous atmosphère inerte. Les changements d'état de la matière altèrent l'énergie interne du système fermé. A pression constante, l'énergie interne est définie par l'enthalpie H. Ainsi, par ce procédé, nous pouvons mettre en évidence différents phénomènes physiques ou chimiques selon le sens de l'enthalpie. Lorsque l'échantillon absorbe de la chaleur, la variation d'enthalpie est dite endothermique ; c'est le cas de la fusion, de la transition vitreuse et de l'évaporation. A l'inverse, lorsque l'échantillon dégage de la chaleur, la variation d'enthalpie est dite exothermique ; c'est le cas de la cristallisation, la réticulation ou la dégradation thermique. Par convention, les courbes DSC dans ce manuscrit sont tracées avec la variation d'enthalpie exothermique orientée vers le haut.

Les composites crus à base de NR (contenant le système de vulcanisation) ont été analysés par DSC, afin d'identifier leur température de transition vitreuse (T_g^{DSC}), leur température de vulcanisation (T_r) et l'enthalpie de vulcanisation correspondante (ΔH_r). Pour

cela, un appareil DSC TA Q100-RCS a été utilisé. L'échantillon (5 à 10 mg) subit d'abord une rampe de chauffe jusqu'à 100°C (pour éliminer toute trace d'humidité), puis un refroidissement progressif jusqu'à -80°C. L'analyse est réalisée lors d'une deuxième rampe de chauffe jusqu'à 250°C, à 10°C/min. La calibration de l'appareil est faite avec l'Indium.

d) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a déjà été décrite auparavant pour les nanoparticules de celluloses (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iv*). Ici, les échantillons de masse comprise entre 30 et 40 mg subissent une rampe de température entre la température ambiante et 700°C, à une vitesse de 10°C/min et sous azote (vitesse du gaz 90 mL/min). Les courbes ATG sont enregistrées avec un débit de 0,5 s/pt.

A.2.1.iii. Caractérisation par microscopie du caoutchouc naturel

L'état de dispersion de la charge à l'intérieur de la matrice NR a été observé par deux types de microscopie électronique : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET).

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) possède une meilleure résolution que la microscopie optique et permet une analyse de surface plus fine, allant jusqu'à l'observation d'objets dont la taille est micrométrique. Cette microscopie permet d'observer rapidement l'interface entre la matrice polymère et la charge nanocellulosique.

Les matériaux composites crus et cuits ont été fracturés dans l'azote liquide afin d'observer une coupe nette de la tranche du matériau. Cette tranche a été métallisée 1 min sous vide par plasma (intensité de 45 mA), avec un alliage Au-Pt. Les échantillons ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope électronique Hitachi TM-1000 (Tabletop). Les micrographies obtenues ont été réalisés sous différents grossissements (entre x 250 et x 2500). L'image MEB de la tranche du film de NR cru est présentée **Figure II-17.A**. Nous constatons que sa surface est plutôt lisse.

b) Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique permet d'observer des objets de plus petite taille (de l'ordre du nanomètre), grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons comme source de lumière en travaillant à une faible longueur d'onde (4 pm sous 100 kV).

La tranche du matériau composite préalablement fracturée dans l'azote liquide a été cryo-découpée finement à -80°C (en-dessous de la température de transition vitreuse), à l'aide d'un couteau en diamant. Des échantillons d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre ont été obtenus. Après avoir contrasté les découpes aux vapeurs d'OsO_4, elles ont été observées à l'aide d'un microscope Hitachi H7650 en mode Haut Contraste (100-120 kV). Les micrographies obtenues ont été réalisés sous différents grandissements (entre x 2 000 et x 60 000). L'image MET de la tranche du NR vulcanisé est présentée **Figure II-17.B.** Nous observons des points noirs dispersés et distribués de manière homogène sur l'ensemble de la tranche, attribués aux différents éléments présents dans le système de vulcanisation (soufre et zinc).

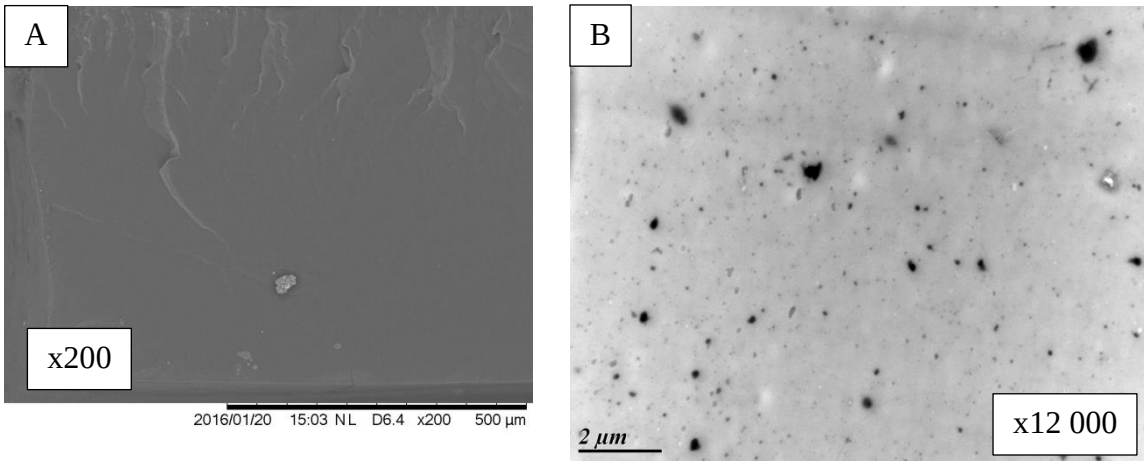


Figure II-17 : Image MEB (x200) de la tranche d'un film de NR cru (A) et image MET (x12 000) de la tranche d'un film de NR vulcanisé (B).

A.2.1.iv. Autres caractérisations de la matrice NR vulcanisée

a) Tests de mémoire de forme

Les tests de mémoire de forme permettent de déterminer la capacité de récupération d'un matériau après avoir subi une forte déformation (compression ou traction). Ces tests sont

réalisés sur les composites NR réticulés (taille de l'échantillon : 10 x 4 mm), à l'aide d'un appareil DMA en mode traction. L'échantillon est étiré jusqu'à 50% de sa taille initiale à vitesse constante (1 mm/min), maintenu étiré pendant 30s, puis ramené à sa position initiale à la même vitesse. L'analyse est répétée jusqu'à 3 fois sur le même matériau. La mémoire de forme après *i* cycles (*MFi*) est alors définie par l'équation :

$$MF_i = \left(1 - \frac{L_f - L_0}{L_0}\right) \times 100 \times MF_{i-1} \quad pour\ i \geq 1 \qquad (\mathbf{Eq.\,II-9})$$

Avec L_0 la longueur initiale de l'échantillon, L_f la longueur finale. La taille finale de l'échantillon (L_f) est mesurée à la fin du trajet retour lorsque la force détectée par le capteur s'annule. Pour i = 0, $L_f = L_0$ donc MF_0 est égal à 1.

Le NR vulcanisé utilisé dans notre étude possède une mémoire de forme de 97,5% après 3 cycles d'étirement à 50% de sa taille initiale.

b) Mesures de taux de gonflement

Les mesures de taux de gonflement permettent de déterminer la masse molaire moyenne critique entre nœuds de réticulation (M_c) définie par l'équation de Flory-Rehner **Eq. II-10** [**Flory**, 1946], ainsi que le taux d'extractibles (Extra.), défini par l'équation **Eq. II-11**. Le taux de gonflement (*q*) est inversement proportionnel à la densité de réticulation. Plus la valeur de M_c est grande, plus la densité de réticulation est faible.

Pour ces tests, les dimensions des matériaux réticulés (*L* x *l* x *e*) et leur masse initiale (m_i) sont d'abord mesurées précisément (taille moyenne des matériaux : 10 x 4 x 1 mm^3). Les échantillons sont ensuite placés dans un flacon d'élution hermétique contenant 25 mL de toluène choisi comme solvant, puis thermostatés à 25°C. La masse du gel gonflé ($m_{gel\ gonflé}$) est alors pesée après 72h d'immersion, *i.e.* lorsque l'équilibre de gonflement du matériau par le solvant est atteint (vérifié par la stabilité de la masse mesurée). La masse molaire moyenne critique entre nœuds de réticulation (M_c) est alors calculée à partir de l'équation :

$$M_c = \frac{\rho_{pol} V_{S\,mol} \left(\frac{\phi_{pol}}{2} - \phi_{pol}^{\frac{1}{3}}\right)}{\ln(1 - \phi_{pol}) + \chi \phi_{pol}^{\ 2} + \phi_{pol}} (\mathbf{Eq.\,II-10})$$

$$avec \quad \rho_{pol} = \frac{m_i}{l \times L \times e} \quad ; \quad \phi_{pol} = \frac{1}{q} \quad et \quad q = \frac{V_{gel\ gonflé}}{V_i} = 1 + (\frac{m_{gel\ gonflé}}{m_i} - 1)\frac{\rho_{pol}}{\rho_S}$$

ρ_S correspond à la densité du solvant ($\rho_{toluène}$ = 0,867), V_{Smol} à son volume molaire ($V_{toluène}$ = 106 $cm^3.mol^{-1}$) et χ au paramètre de Flory-Huggins traduisant les interactions toluène-polyisoprène (χ = 0,36).

Pour le taux d'extractible, le matériau gonflé de toluène est séché à 50°C sous vide pendant 5h, puis la masse du produit sec (m_{sec}) est mesurée. Le taux d'extractible est alors calculé à partir de l'équation :

$$Extra.(\%) = \frac{m_i - m_{sec}}{m_i} \ (\mathbf{Eq.\,II - 11})$$

A noter que la valeur de M_c est très sensible aux erreurs liées à la mesure des dimensions et de la masse gonflée de l'éprouvette.

A.2.2. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)

L'éthylène-acétate de vinyle (EVA) est un copolymère connu pour ses propriétés adhésives, et fait partie des matrices polymères étudiées dans le cadre du projet NAWHICEL-2 (par d'autres partenaires du projet). Le copolymère statistique EVA a été fourni par notre partenaire EMAC.

A.2.2.i. Spectroscopie RMN $^1H/^{13}C$

La matrice EVA a été caractérisée par spectroscopie RMN du liquide ^1H et ^{13}C (**Figure II-18**). Sur le spectre RMN ^1H, Les protons des groupes –CH et $–CH_3$ de l'unité acétate de vinyle résonnent respectivement entre 4,8 et 4,9°ppm (intégration 1) et 2,0 ppm (intégration 3). Les $–CH_2$- de chaque unité du copolymère n'ont pas pu être différenciés ; ils sont tous observés entre 1,1 et 1,9 ppm (intégration 10,32). Sur le spectre RMN ^{13}C, les carbones de l'unité acétate de vinyle sont observés à 21 ppm (C_6), 34 ppm (C_3), 70 ppm (C_4) et 170 ppm (C_5). Les carbones de l'unité éthylène sont observés à 25 ppm (C_1) et 29 ppm (C_2).

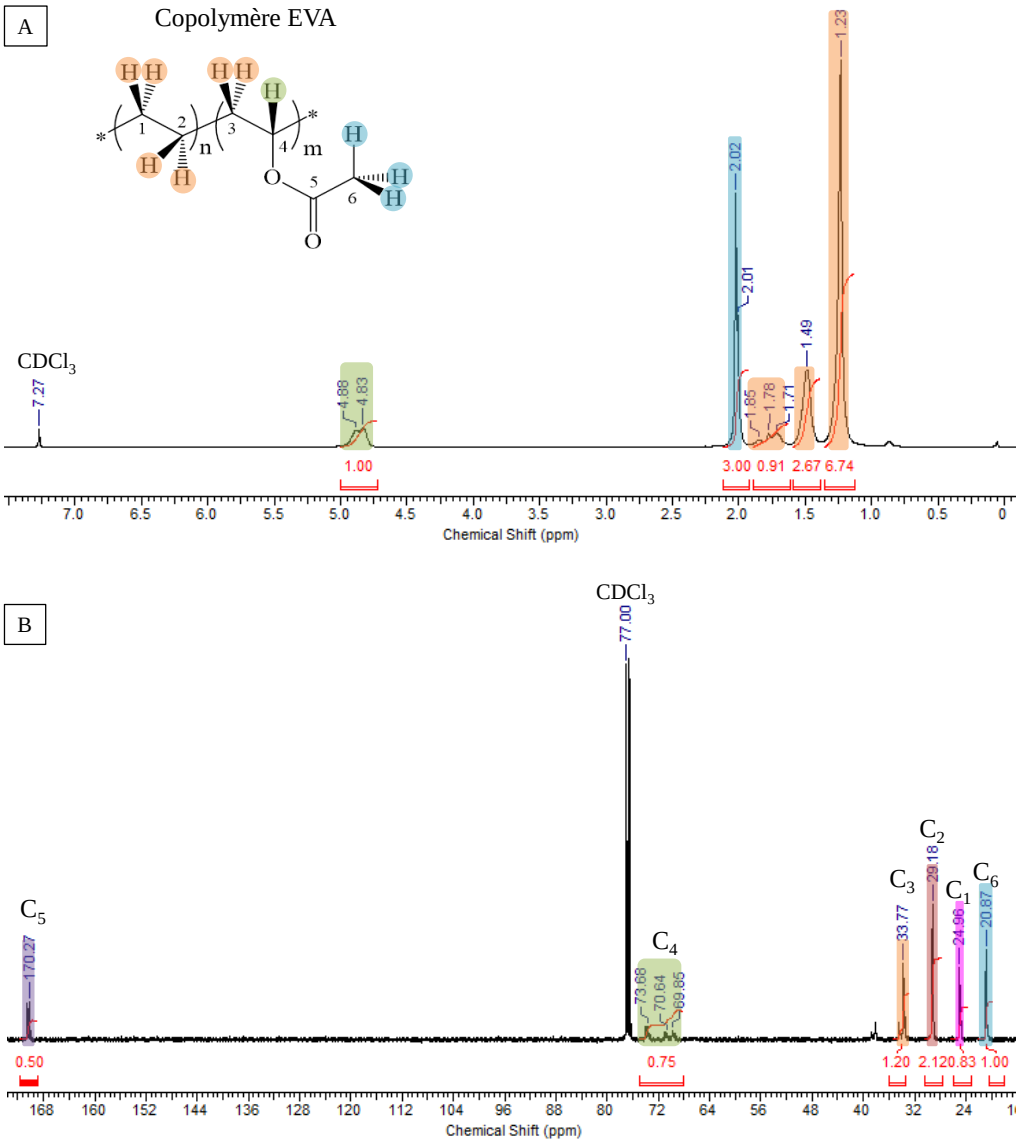


Figure II-18 : Spectres RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B) du copolymère EVA dans le $CDCl_3$, avec l'intégration et l'attribution des pics caractéristiques.

Pour déterminer le pourcentage relatif de chaque unité du copolymère, nous avons utilisé les intégrations du spectre ^{1}H. A partir de l'intégration des $-CH_2-$ entre 1,1 et 1,9 ppm (10,32), le nombre relatif d'unités éthylènes (n) par rapport aux unités acétate de vinyle (m), peut être déduit en utilisant l'équation suivante :

$$4n + 2m = 10{,}32 \qquad (\mathbf{Eq.II-12})$$

Le signal du –CH de l'unité acétate de vinyle entre 4,8 et 4,9 ppm, d'intégration 1, peut être utilisé comme référence. Donc, pour 1 unité acétate de vinyle (m = 1), il y a 2,08 unités éthylènes dans le copolymère EVA (n = 2,08 d'après l'**Eq.II–12**), ce qui correspond à 68% d'unités éthylène et 32% d'unités acétate de vinyle (**Figure II-19**).

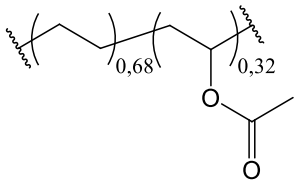


Figure II-19 : Structure chimique de la matrice EVA utilisée pour notre étude.

A.2.2.ii. Autres caractérisations

La matrice EVA a également été analysée par d'autres techniques de caractérisation : SEC, DMA, DSC et TGA. Les procédures employées pour ces techniques sont identiques à celles présentées dans les *Chapitres II-A.2.1.i.b), ii.b), c) et d)*. Il existe cependant quelques modifications concernant les techniques SEC et DMA. Pour la technique SEC, l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) choisi est celui du polystyrène (dn/dc = 0,185 $mL.g^{-1}$). Par conséquent, nous n'obtenons pas la masse molaire exacte de l'EVA, mais son équivalent polystyrène. Pour la technique DMA, la limite du domaine linéaire (LVE) a été déterminée à 0,04% de déformation aux deux températures extrêmes (-40°C et 20°C).

A.3. Produits chimiques

A.3.1. Les esters de vinyle

Les esters de vinyle comme l'acétate de vinyle (AV, 99%), le propionate de vinyle (ProV, 98%), le pivalate de vinyle (PiV, 99%), le méthacrylate de vinyle (MAV, 98%), le benzoate de vinyle (BenV, 99%) et le cinnamate de vinyle (CinV, 95%) ont été commandés chez Sigma Aldrich, et le crotonate de vinyle (CroV, 99%) chez TCI Europe. Les réactifs sont utilisés sans purification supplémentaire.

A.3.2. Les catalyseurs pour la fonctionnalisation des nanocelluloses

Le carbonate de potassium (K_2CO_3) et l'hydrogénosulfate de potassium ($KHSO_4$) ont été fournis par Sigma Aldrich. Le K_2CO_3 est conservé à l'étuve à 50°C avant utilisation.

A.3.3. Les solvants

L'eau distillée est fabriquée au laboratoire à partir d'un système de purification d'eau Millipore® Milli-Q. Les solvants tels que l'acétone technique, le tétrahydrofurane (THF) et le toluène ont été fournis par Sigma Aldrich et employés comme tels dans les étapes de lavage ou pour les techniques de caractérisation. Les solvants deutérés (toluène et chloroforme deutérés) ont été fournis par EURISO-TOP®.

A.3.4. Le système de vulcanisation

Le système de vulcanisation est composé de soufre et d'accélérateurs de vulcanisation. Ces composants chimiques ont été fournis par notre partenaire industriel EMAC. Le soufre (S_8) est pré-formulé dans une matrice éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) avec des additifs (comme l'acide stéarique) à 80% massique, sous le grade LUVOMAXX® (S_{80}). Deux accélérateurs de vulcanisation pré-formulés dans une matrice EPDM ont été utilisés en mélange (**Figure II-20**) : le diéthyldithiocarbamate de zinc à 80% massique, sous le grade DELTAGRAN® ($ZDEC_{80}$) et le 2-mercaptobenzothiazole de zinc à 75% massique, sous le grade AKeM-Sperse® ($ZMBT_{75}$).

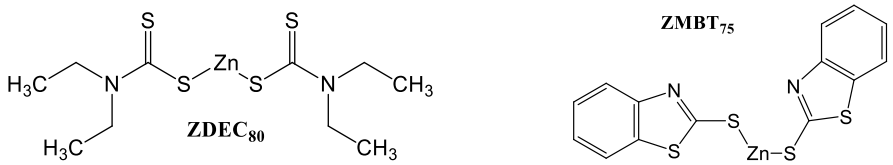


Figure II-20 : Structures chimiques des accélérateurs de vulcanisation $ZDEC_{80}$ et $ZMBT_{75}$.

A.3.5. Les autres charges et additifs

Deux types de noir de carbone ont été utilisés comme charge dans la matrice NR, afin de les comparer aux nanocelluloses pour certaines formulations. Ces charges ont été fournies par notre partenaire industriel EMAC, sous les grades N330 et N772. Le grade N330 correspond à un noir de carbone dont l'effet renfort est plus important que le N772.

De l'oxyde de zinc (ZnO) a également été utilisé comme additif dans certaines formulations à base de NR. Il a été fourni par Sigma Aldrich, sous la forme d'une dispersion de nanoparticules (< 100 nm) dans l'eau (20% massique).

B. MODIFICATION CHIMIQUE DES NANOCELLULOSES

B.1. Acylation en conditions aqueuses basiques

B.1.1. Fonctionnalisation des NCC

Les NCC et le catalyseur (K_2CO_3) sont pesés et introduits dans un ballon bicol. Les masses de NCC et de K_2CO_3 sont respectivement égales à 660 mg et 130 mg. L'eau distillée est ajoutée de manière à obtenir une concentration en NCC constante de 30 $g.L^{-1}$. La suspension de NCC (V = 22 mL) est dispersée par ultrasons pendant 1 min, à l'aide d'une sonotrode de type MS72 (Bandelin®) réglée à la puissance de 1,5 $kJ.min^{-1}$. Le pH du milieu aqueux est mesuré (pH = 11). Le réactif (ester de vinyle) est ensuite introduit, et le mélange est à nouveau homogénéisé pendant 1 min aux ultrasons. Le milieu réactionnel est alors chauffé sous agitation magnétique (500 rpm) dans un montage à reflux plongé dans un bain thermostaté. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est rapidement refroidi dans un bain de glace, jusqu'à atteindre la température ambiante. Le pH en fin de réaction est à nouveau mesuré (pH = 6). Le réactif en excès est éliminé par évaporation rotative. Les NCC sont alors rincés à l'acétone (40 mL) par centrifugation (8000 rpm pendant 15 min à 15°C), de manière à éliminer tous les sous-produits organiques. Cette étape de rinçage est répétée trois fois. La dernière étape de purification consiste à effectuer une dialyse dans l'eau distillée pendant 3 jours (poche à dialyse en cellulose régénérée ; taille des pores ~ 1 kDa) en changeant l'eau du bain deux fois par jour, de manière à éliminer toute trace de catalyseur. Enfin, la suspension aqueuse de NCC modifiés est congelée à l'azote liquide, puis sublimée avec un lyophilisateur.

B.1.2. Fonctionnalisation des NFC

Le même protocole a été utilisé pour la fonctionnalisation des NFC, sauf que la concentration initiale en nanoparticules était de 16 $g.L^{-1}$.

B.2. Acétylation multiple en conditions aqueuse neutres

L'acétylation des NCC en conditions neutres a été effectué de la même manière qu'en conditions basiques, sauf que le pH a été préalablement ajusté à 7 en ajoutant du $KHSO_4$ dans le milieu réactionnel. Le protocole de réaction et les procédures de purification ont été répétés jusqu'à trois fois sur le même substrat cellulosique.

C. ÉLABORATION DES COMPOSITES

C.1. Composites à base de caoutchouc naturel

C.1.1. Films composites crus préparés par voie liquide

Les particules cellulosiques sont dispersées dans l'eau distillée à 30 $g.L^{-1}$ (pour les NCC) ou à 24 $g.L^{-1}$ (pour les NFC) par sonication pendant 1 min (Bandelin®, sonotrode MS72, 1,5 $kJ.min^{-1}$). La suspension de nanocelluloses est ensuite mélangée manuellement (à la spatule) au latex de NR pendant 1 min. La teneur en charge dans les formulations a été varié selon les taux massiques suivants : 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20%. Par exemple, pour obtenir un composite avec 10% massique de NCC, nous introduisons 5,6 mL d'une suspension de NCC à 30 $g.L^{-1}$ dans 2,5 g de latex à 60% massique de NR. Le latex formulé est ensuite homogénéisé dans un bain aux ultrasons pendant 10 min à température ambiante. Après dégazage, le latex est déposé dans un moule en PTFE et séché à l'étuve à 60°C, d'abord une nuit à pression atmosphérique, puis sous vide pendant 5 h. Après séchage, nous obtenons des films composites avec une épaisseur de 300 ± 50 µm (**Figure II-21**). Les films composites sont conservés dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5.

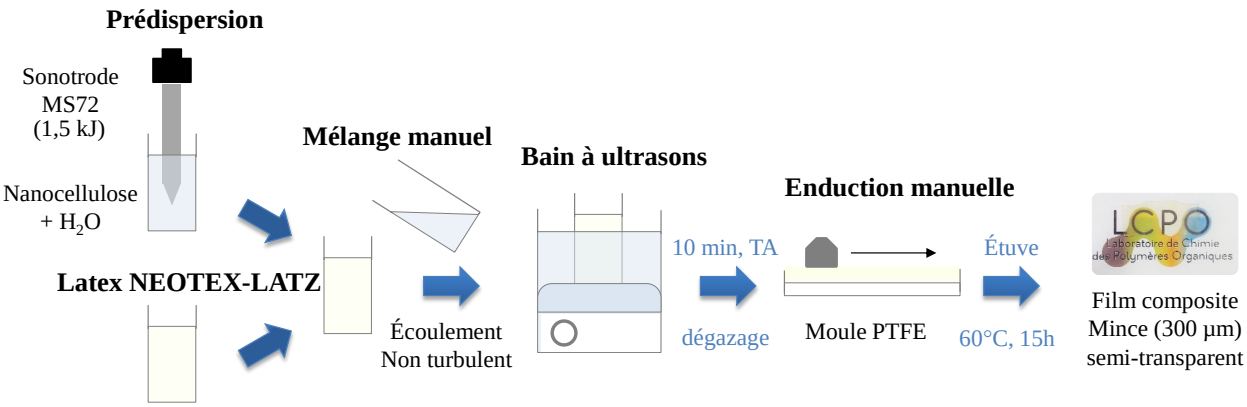


Figure II-21 : Protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des films composites crus par voie liquide.

C.1.2. Composites préparés sur Brabender®

C.1.2.i. Formulation des matériaux

Le mélange des charges cellulosiques avec le NR se fait selon le procédé par voie liquide décrit au *Chapitre II-C.1.1*. Les étapes de mélange, de dispersion, d'enduction et de séchage sont identiques.

Les films de NR chargés en nanocelluloses sont ensuite découpés et introduits par voie fondue dans un malaxeur Brabender® équipé de couteaux dédiés aux élastomères (**Figure II-22**). L'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs) et éventuellement des noirs de carbone ou du mélange-maître PVAc/NCCAc (*Cf. Chapitre V-C*) s'effectue directement sur le malaxeur Brabender®. Une combinaison de deux accélérateurs est utilisée en mélange : Le $ZDEC_{80}$ à base de carbamate, qui est un accélérateur ultra-rapide, et le $ZMBT_{75}$ à base de thiazole, qui est un accélérateur plutôt modéré. Le ratio accélérateurs/soufre est de 0,8 ce qui correspond à une vulcanisation dite semi-efficace (autant de ponts monosulfures que polysulfures).

Figure II-22 : Photographie du malaxeur Brabender® utilisé.

L'ordre d'incorporation, les temps d'incorporation et la composition massique des différents ingrédients sont résumés dans le **Tableau II-4**. La température de mélange est de 60°C, la vitesse de rotation des couteaux est de 10 rpm, et la durée totale de formulation est de 20 min. La proportion de système de vulcanisation par rapport à la matrice NR est identique dans tous les matériaux composites. La masse de chaque composite est d'environ 30 g.

Tableau II-4 : Ordre d'incorporation, temps d'incorporation et composition massique des différents ingrédients utilisés pour la formulation des composites sur Brabender®.

	NR	$ZDEC_{80}$	$ZMBT_{75}$	S_{80}
% massique	97,3	0,7	0,5	1,5
Ordre d'incorporation	1	2		3
Temps d'incorporation (min)	10	5		5

C.1.2.ii. Mise en forme et vulcanisation des composites

Après la formulation sur le Brabender®, les composites crus sont mis en forme sous presse chauffante (60°C et 20 bars), pendant 10 min. Des échantillons plats d'épaisseur comprise entre 2 et 3 mm sont alors obtenus.

Une partie de ces composites est ensuite vulcanisée, en utilisant la même presse chauffante, mais à 150°C et pendant 45s. Les matériaux composites ainsi réticulés (composites cuits) possèdent une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm.

Les composites crus et cuits sont stockés à la température constante de 4°C.

C.2. Composites à base de copolymère EVA

La formulation des composites à base de copolymère EVA s'effectue sur le malaxeur Brabender®, selon le même procédé décrit au *Chapitre II-C.1.2*. La température (60°C), la durée du mélange (20 min) et la vitesse de rotation des couteaux (10 rpm) sont identiques. Dans le malaxeur, l'incorporation des mélanges-maîtres PVAc/NCCAc (pendant 10 min), se fait après l'introduction de la matrice EVA dans le malaxeur (pendant 10 min également). Différentes quantités de PVAc/NCCAc ont été introduites (8,34 g ou 11,68 g), de manière à produire des composites à taux massiques de NCC variables (5 ou 7%).

CHAPITRE III – MODIFICATION CHIMIQUE DES NANOCELLULOSES PAR TRANSÉSTERIFICATION DES ESTERS DE VINYLE EN MILIEU AQUEUX

All great acts of genius began with the same consideration: do not be constrained by your present reality.

Leonardo da Vinci

SOMMAIRE

A. PROPRIÉTÉS DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC) AVANT MODIFICATION 113

B. ACÉTYLATION DES NCC PAR L'ACÉTATE DE VINYLE (AV) EN CONDITIONS AQUEUSES BASIQUES 114

B.1. Réaction 114

B.2. Impact des conditions de réaction sur le taux de greffage 121

B.3. Impact de l'acétylation sur la morphologie et la structure des NCC 129

B.4. Impact de l'acétylation sur la stabilité thermique 135

B.5. Impact de l'acétylation sur la balance hydrophile/hydrophobe des NCC 137

B.6. Extension de la réaction d'acétylation aux nanofibrilles de cellulose 143

C. ACÉTYLATION DES NCC PAR L'ACÉTATE DE VINYLE EN CONDITIONS AQUEUSES NEUTRES 147

C.1. Contexte 147

C.2. Évaluation du taux de greffage par spectroscopie IR-TF 148

C.3. Confirmation du greffage par RMN et XPS 149

C.4. Impact de l'acétylation sur la morphologie, la structure et la stabilité thermique des NCC .. 152

C.5. Impact de l'acétylation sur la balance hydrophile/hydrophobe des NCC 153

D. EXTENSION DE LA RÉACTION À D'AUTRES ESTERS DE VINYLE 157

E. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE III 159

Dans ce chapitre, la fonctionnalisation des nanocelluloses par transestérification des esters de vinyle est envisagée en milieu aqueux. Après avoir rappelé les différentes propriétés des NCC avant modification, l'acétylation des NCC par l'acétate de vinyle – choisi comme réactif modèle – sera examinée, d'abord en milieu basique, puis en milieu neutre. L'impact des conditions de réaction sur le taux de greffage, ainsi que sur la morphologie, la structure cristalline, les propriétés thermiques et de surface des NCC, sera particulièrement discuté. La réaction en milieu basique sera ensuite appliquée aux nanofibrilles de cellulose (NFC). Enfin, dans une dernière partie, nous discuterons de la possibilité d'étendre la réaction à d'autres esters de vinyle commerciaux – comme le propionate de vinyle (ProV), le pivalate de vinyle (PiV), le méthacrylate de vinyle (MAV), le crotonate de vinyle (CroV), le benzoate de vinyle (BenV) ou encore le cinnamate de vinyle (CinV) – avant de conclure sur la modification chimique de surface des nanocelluloses en milieu aqueux par transestérification des esters de vinyle.

A. PROPRIÉTÉS DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE (NCC) AVANT MODIFICATION

Les nanocristaux de cellulose (NCC) utilisés tout au long de cette thèse ont été produits par le centre de développement de l'université du Maine (USA). Les NCC sont obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique de la cellulose de bois et neutralisés à la soude. La caractérisation complète de ces nanoparticules cellulosiques est présentée dans le *Chapitre II-A.1*. Pour résumer, avant modification, les NCC ont une morphologie de type bâtonnet dont les dimensions ont été évaluées à 5,1 ± 2,5 nm en diamètre (ϕ) et 110 ± 48 nm en longueur (L) (*Cf. Chapitre II-A.1.3.ii.a*). Ils sont très cristallins : l'indice de cristallinité (ICr) a été évalué à 83% par la méthode de Segal (*Cf. Chapitre II-A.1.3.ii.b*). Ils possèdent des groupements sulfates en surface en raison des conditions d'hydrolyse acide employées dont le potentiel zêta (ξ) a été évalué à -50 mV (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iii.b*). Ces groupements leur confèrent des charges négatives en surface et une grande stabilité en suspension aqueuse par le biais de forces électrostatiques répulsives Leur stabilité thermique est similaire à celle des NCC porteurs de groupements sulfates en surface reportés dans la littérature ($T_{5\%}$ = 269°C et T_{max} = 296°C) (*Cf. Chapitre III-B.4*).

Le nombre de fonctions hydroxyles accessibles en surface des NCC (N_{OHs}) a été évalué dans une étude précédente, réalisée sur des nanoparticules provenant d'un même lot [**Brand**, 2017]. Il a été déterminé par une méthode originale basée sur la phosphitylation des NCC par le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane, suivie de l'analyse du milieu réactionnel par RMN du ^{31}P. Le nombre de -OH de surface a alors été estimé à 3,10 ± 0,11 mmol.g^{-1}, correspondant à un ratio molaire de 17% par rapport au nombre total de -OH contenu dans l'intégralité des NCC.

Les principales caractéristiques des NCC avant modification sont résumées dans le **Tableau III-1** suivant.

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des NCC non modifiés.

Dimensions [AFM]		[DRX]	Dégradation thermique [ATG]		ξ (mV)	N_{OHs} (mmol.g^{-1})
ϕ (nm)	L (nm)	ICr (%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)		
5,1 ± 2,5	110 ± 48	83	269	296	-50	3,1 ± 0,1

B. ACÉTYLATION DES NCC PAR L'ACÉTATE DE VINYLE (AV) EN CONDITIONS AQUEUSES BASIQUES

B.1. Réaction

B.1.1. Étude préliminaire à partir des données de la littérature

Des expériences préliminaires ont été réalisées à partir de l'acétate de vinyle (AV) choisi comme ester de vinyle modèle, en s'inspirant i) des études précédentes réalisées dans le DMF et le DMSO [**Çetin**, 2009], [**Sèbe**, 2013], [**Brand**, 2016 et 2017] et ii) des études réalisées avec l'amidon en milieu aqueux [**Smith**, 1960], [**Tuschhoff**, 1962], [**Mormann**, 2004], [**Kalita**, 2014]. L'acétylation a été réalisée selon le schéma de la **Figure III-1**, en présence du catalyseur basique K_2CO_3. Les réactions ont été effectuées avec un montage à reflux, sous agitation magnétique.

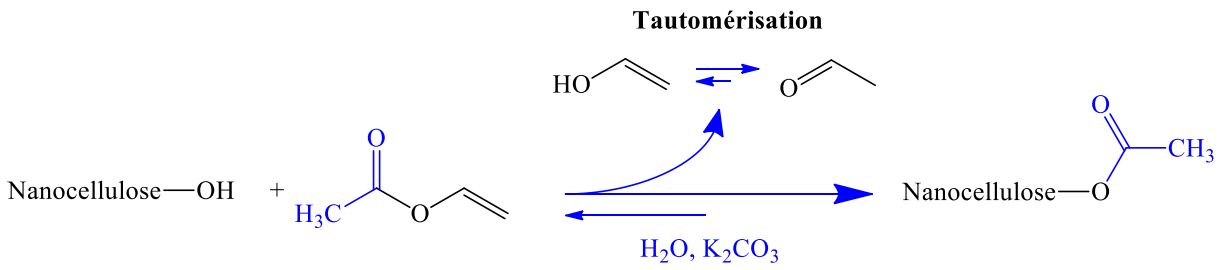


Figure III-1 : Schéma réactionnel de l'acétylation des NCC par l'acétate de vinyle (AV), en milieu aqueux basique.

De nombreuses expériences ont été effectuées en variant la concentration en réactif, en catalyseur, la température et le temps de réaction (**Tableau III-2)**, ceci dans le but d'identifier les conditions critiques qui permettent d'obtenir un début de réaction. En effet, la réaction entre NCC et AV n'est pas triviale en milieu aqueux, l'hydrolyse de AV étant ici en compétition avec la réaction d'estérification. Pour ces expériences, l'efficacité de la réaction a simplement été vérifiée en observant l'apparition ou non de vibrations caractéristiques de l'acétate greffé sur le spectre infrarouge (l'attribution des vibrations infrarouge caractéristiques des NCC avant modification est détaillée au *Chapitre II-A.1.3.i.a*).

Tableau III-2 : Conditions de réactions utilisées dans les réactions préliminaires entre les NCC et AV en milieux aqueux. La validité du greffage a été vérifiée par l'observation ou non de la bande $\nu_{(C=O)Ac}$ sur le spectre infrarouge.

N°	m_{NCC} (mg)	$Vol._{AV}$ (ml)	N_{AV}/N_{OHs} [a]	$Vol._{H2O}$ (ml)	m_{K2CO3} (mg)	T (°C)	t (h)	pH	$\nu_{C=O}$ en IR
1	500	0,4	3	17	50	80	5	11	non
2	400	1,3	12	13	40	50	48	11	non
3	400	1,3	12	13	40	80	48	11	non
4	400	1,3	12	13	40	80	120	11	non
5	400	1,3	12	13	40	100	5	11	non
6	400	0,8	7	13	160	100	5	12	non
7	**660**	**22**	**121**	**22**	**133**	**80**	**5**	**11**	**oui**

[a] Ratio molaire de AV relatif aux OH accessibles en surface des NCC (N_{OHs}, estimé à 3,1 mmol/g cellulose dans une étude précédente [**Brand**, 2016 et 2017]).

Parmi toutes les réactions réalisées, seules les conditions de l'expérience N°7 ont conduit à un greffage observable en infrarouge (**Figure III-2**). Les vibrations caractéristiques de la fonction acétyle greffée ont en effet été identifiées après comparaison avec le spectre des NCC non modifiés, à savoir : la bande d'élongation du carbonyle de l'acétate $\nu_{(C=O)Ac}$ à 1740 cm^{-1} et la bande d'élongation du C-O de l'ester $\nu_{(C-O)Ac}$ à 1250 cm^{-1}.

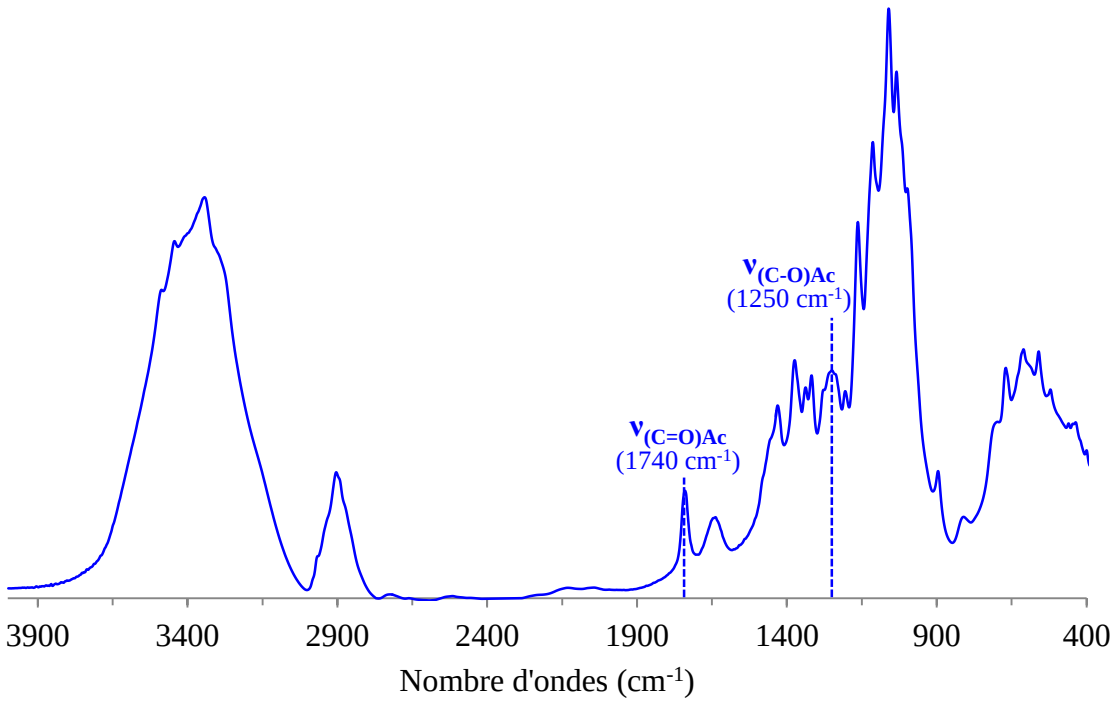


Figure III-2 : Spectre IR-TF des NCC acétylés dans les conditions de l'expérience N°7.

L'efficacité de la réaction pour l'échantillon N°7 peut s'expliquer par le large excès de réactif (AV) utilisé dans ce cas, qui semble un critère nécessaire pour favoriser la réaction avec la cellulose lorsque de grandes quantités d'eau sont en présence. Les conditions de réaction utilisées dans l'expérience N°7 ont donc été utilisées comme conditions initiales pour notre étude.

B.1.2. Quantification du taux d'acétylation par spectroscopie IR-TF

Avant d'étudier la réaction plus en détail, nous avons mis au point une méthodologie permettant de déterminer le taux d'acétylation de manière assez simple et rapide, grâce à la spectroscopie IR-TF.

Tous les spectres ont d'abord été normalisés sur la bande d'absorption de la liaison C-O de la cellulose non modifiée – $\nu_{(C\text{-}O)Cell}$ à 1060 cm^{-1} – qui n'est pas affectée par le traitement chimique (*Cf. Chapitre II-A.1.3.i.a*). Le rapport d'intensité I_{1740}/I_{1060} des bandes à 1740 cm^{-1} ($\nu_{(C=O)}$ ester) et à 1060 cm^{-1} ($\nu_{(C\text{-}O)cell}$ utilisée comme référence), a alors été calculé à partir du spectre des NCC acétylés (**Figure III-2**). Ce rapport a ensuite été converti en taux d'acétyle relatif au nombre total de fonctions -OH ($Ac_{/OH}$), grâce à une droite de calibration issue de la littérature [**Tingaut**, 2010], établie par saponification et titration des fonctions acétates greffées.

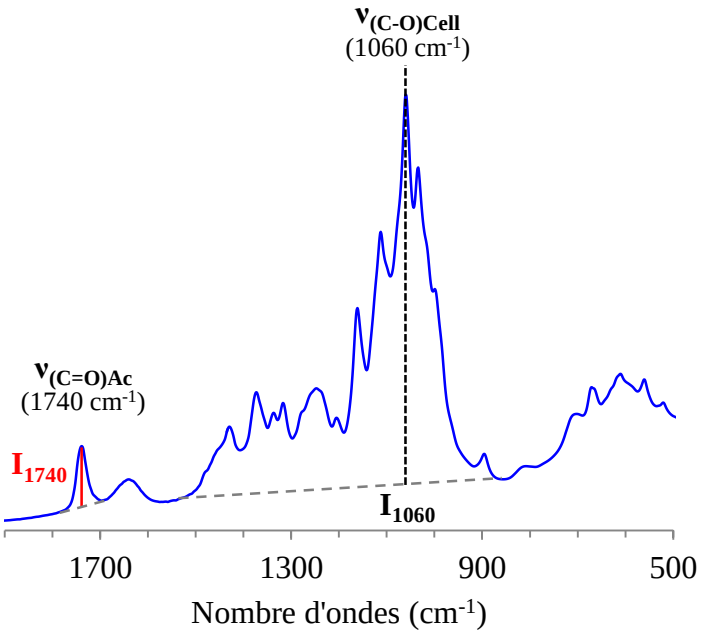


Figure III-3 : Détermination du taux d'acétylation à partir du rapport I_{1740}/I_{1060} sur le spectre IR-TF des NCC acétylés.

Il a en effet été montré dans ces travaux qu'il existait une relation linéaire entre le rapport de bandes I_{1740}/I_{1060} et la fraction massique en acétyle ($Ac_{wt}\%$) estimée par titration :

$$I_{1740}/I_{1060} = 0{,}0282 \times Ac_{wt}\% \qquad (\mathbf{Eq.\,III-1})$$

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

$$3 \times \frac{100 - Ac_{wt}\%}{162} \qquad (\mathbf{Eq.\,III-2})$$

Puisqu'un groupement acétyle à pour masse molaire 43 g.mol^{-1}, le taux d'acétyle relatif au nombre total de -OH ($Ac_{/OH}$) peut donc finalement être exprimé par la relation :

$$Ac_{/OH}\,(\%) = \frac{Ac_{wt}\% \times 162 \times 100}{3 \times 43 \times (100 - Ac_{wt}(\%))} \qquad (\mathbf{Eq.\,III-3})$$

Grâce à ce calcul, le taux d'acétylation ($Ac_{/OH}$) obtenu après réaction dans les conditions de l'expérience N°7 a été estimé à 8,7% environ. L'échantillon a été labellisé NCC-$Ac_{9\%}$ dans la suite de l'étude.

B.1.3. Confirmation du greffage par les spectroscopies RMN et XPS

B.1.3.i. Spectroscopie RMN du ^{13}C en phase solide (RMN CP-MAS)

Le greffage a également été confirmé par RMN du ^{13}C (CP-MAS), les pics caractéristiques de la fonction acétate greffée apparaissant clairement à 175 ppm (C=O en α) et 25 ppm (CH_3 en β) (**Figure III-4**). L'attribution des pics caractéristiques de la cellulose est détaillée au *Chapitre II-A.1.3.i.b*.

Après réaction, l'allure des spectres RMN de la cellulose n'est pas modifiée et les signaux correspondant aux régions cristallines à 88 ppm (C_4^{cris}) et 65 ppm (C_6^{cris}) gardent leur finesse, en cohérence avec un greffage restreint à la surface des nanoparticules cellulosiques [**Atalla**, 1980], [**Sèbe**, 2012].

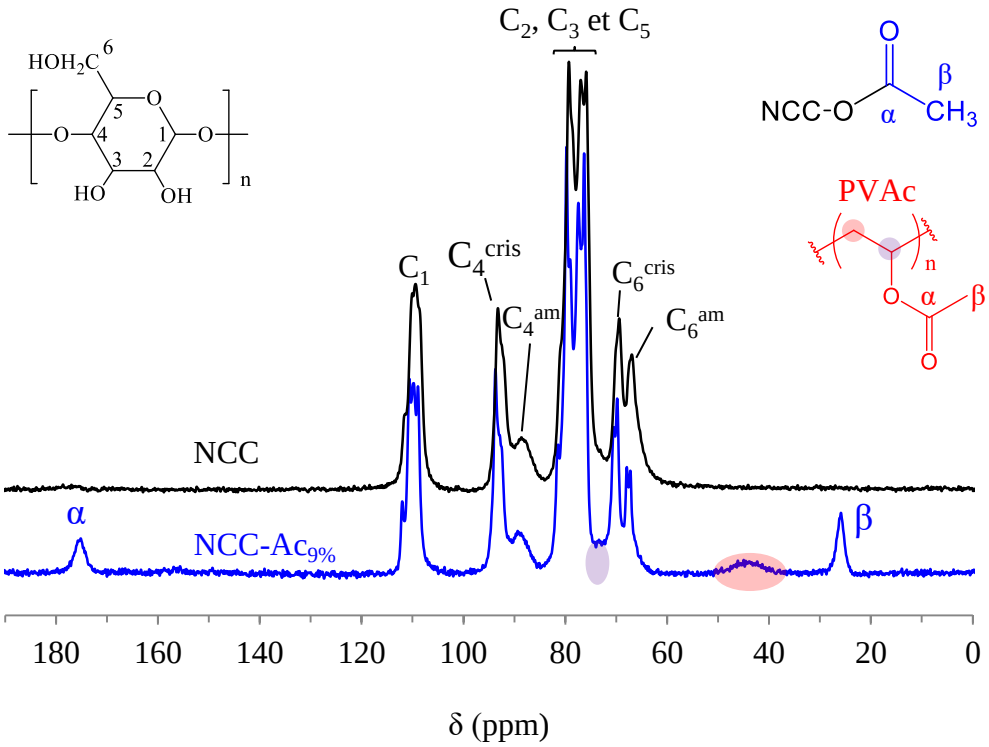


Figure III-4 : Spectres RMN du ^{13}C en phase solide (CP-MAS) des NCC et NCC-$Ac_{9\%}$.

Nous avons également observé sur le spectre, l'apparition d'un large signal vers 45 ppm, plus tard identifié comme étant celui du $-CH_2-$ du poly(acétate de vinyle) (PVAc). Le signal du –CH- de ce polymère, attendu vers 75 ppm, n'est pas clairement visible car il est dilué dans le spectre de la cellulose. La présence du PVAc, qui résulte de la polymérisation de l'acétate de vinyle pendant la réaction, a en effet été confirmée après analyse du milieu réactionnel par IR-TF et RMN $^{1}H/^{13}C$ du liquide (*Cf. Chapitre V-A.1*). Bien que la majorité du PVAc formé soit éliminée lors de la récupération des NCC acétylés, la présence de PVAc résiduel a toujours été observé dans les conditions de l'expérience N°7, et ce malgré plusieurs rinçages intensifs à l'acétone, un bon solvant du PVAc. A noter que la présence de ce PVAc résiduel peut induire une légère surestimation du taux d'acétyle greffé, puisque sur le spectre IR les vibrations d'élongation des carbonyles du PVAc sont attendues dans la même zone que les vibrations des acétates greffés sur les NCC (vers 1740 cm^{-1}).

La caractérisation détaillée du PVAc produit au cours de l'acétylation des NCC ainsi que sa valorisation pour des applications composites, seront développés dans le *Chapitre V* de ce manuscrit.

B.1.3.ii. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Une étude complémentaire a été réalisée par XPS, qui permet de déterminer la composition atomique ainsi que l'état de liaison des différents carbones à la surface des nanocristaux de cellulose, sur une profondeur de 3 à 5 nm. A noter que, puisque le diamètre moyen des NCC est de l'ordre de 5,1 ± 2,5 nm (*Cf. Chapitre II-A.1.3.ii.a*), la méthode ne permet pas de caractériser l'extrême surface des nanoparticules.

Le spectre global XPS des NCC avant modification a été analysé de façon détaillée au (*Cf. Chapitre II-A.1.3.i.c*). Il présente les pics caractéristiques de la cellulose à 286.7 eV (C_{1s}) et 533 eV (O_{1s}), ainsi que trois autres contributions à 170, 1072 et 102 eV, associées respectivement à la présence de soufre (S_{2p}), sodium (Na_{1s}) et silicium (Si_{2p}) (**Tableau III–3**).

Tableau III-3 : Composition atomique de surface des NCC et NCC acétylés, déterminée par XPS.

Particules	Composition élémentaire (% at.)						Ratio O/C
	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}	Na_{1s}	$K_{2p3/2}$	Si_{2p}	
NCC	58,6	39,9	0,6	0,7	-	0,2	0,68
NCC-$Ac_{9\%}$[a]	59,4	39,8	0,5	< 0,1[b]	< 0,1[b]	0,1	0,67

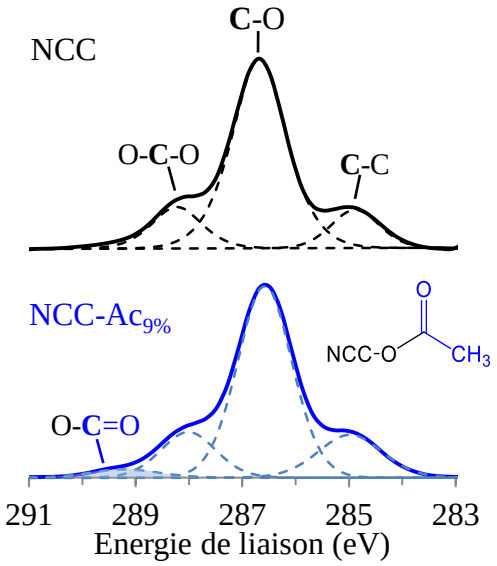
[a] Acétylation réalisée dans les conditions de l'expérience N°7. [b] Limite de détection de l'appareil.

La détection du soufre et du sodium est cohérente avec la présence de groupements $-SO_3^-Na^+$ à la surface des NCC, comme nous pouvions nous y attendre après le traitement à l'acide sulfurique et les étapes de neutralisations utilisés pour isoler les nanoparticules [**Hubbe**, 2008], [**Habibi**, 2010], [**Moon**, 2011]. Les traces de silicium ont été attribuées à une source de pollution inconnue lors du procédé de récupération des NCC (*Cf. Chapitre II-A.1.3.i.c*).

Après l'acétylation, la contribution en S_{2p} varie très peu (**Tableau III-3)**, ce qui indique que les fonctions sulfates de surface ne sont pas clivées lors du traitement chimique. Nous ne voyons pas non plus de modification notable du ratio O/C. La diminution de la concentration en sodium résulte probablement d'un échange avec d'autres espèces ioniques lors du traitement ou des différents rinçages.

Le spectre XPS haute résolution du carbone C_{1s} des NCC (**Figure III-5**) présente trois signaux, correspondant aux trois environnements chimiques du carbone présents en surface des nanoparticules : les environnements chimiques de type alcool (**C**-O) à 286,6 eV et de type

acétal (O-**C**-O) à 288 eV appartiennent à la cellulose ; le pic (**C**-C) à 285 eV a été attribué à une pollution de surface (*Cf. Chapitre II-A.1.3.i.c*). Après réaction, l'enveloppe gaussienne des NCC acétylés a pu être déconvoluée en quatre signaux, correspondant aux carbones i) de la cellulose (O-**C**-O et **C**-O), ii) de la pollution de surface (**C**-C) et iii) de la fonction acétate greffée (O-**C**=O) [**Torr**, 1996]. Nous ne proposons pas ici de déconvolution mathématique du -CH_3 de l'acétate qui est intégrée à la composante **C**-C.



Particules	Composition relative des environnements chimiques du C_{1s} (% at.)				DSS
	C-C	**C**-O	O-**C**-O	O-**C**=O	
E_l (eV)	285	286,6	288	289	
NCC	15	69	16	-	-
NCC-$Ac_{9\%}$	14	66	17	3,0	0,06

Figure III-5 : Spectres XPS haute résolution du C_{1s} pour les NCC et NCC-$Ac_{9\%}$ et composition relative des différents environnements chimiques du carbone (avec leur énergie de liaison E_l). Le degré de substitution de surface (DSS) estimé à partir du spectre XPS de NCC-Ac est également reporté.

En mesurant la contribution relative du pic O-**C**=O par rapport aux pics de la cellulose, il est possible d'obtenir une estimation du nombre de groupements acétyles relatifs au nombre de -OH en surface, assimilé au degré de substitution de surface (DSS) (**Eq. III–4**) [**Andresen**, 2006] :

$$DSS = \frac{Aire\ (O - C = O)}{3 \times Aire\ (O - C - O)} \qquad (\mathbf{Eq.\ III - 4})$$

Un DSS de 0,06 a ainsi pu être estimé à partir des données XPS haute résolution. Cependant, si l'acétylation ne se produit qu'à l'extrême surface des NCC (ce qui semble être le cas d'après les résultats RMN précédents), ce DSS sous-estime le taux exact de substitution sur cette surface, puisque la contribution de la cellulose est détectée jusqu'à 5 nm de profondeur (le DSS est « dilué » par la cellulose détectée à l'intérieur du cristal).

B.2. Impact des conditions de réaction sur le taux de greffage

Pour l'instant, nous avons démontré la faisabilité de la réaction d'acétylation des NCC en milieu aqueux, grâce aux conditions utilisées dans l'expérience N°7, mais nous n'avons pas optimisé ces conditions. Dans cette partie, nous avons donc étudié l'influence de la concentration en réactif, de la température ainsi que du temps de réaction sur le taux de greffage obtenu après réaction entre les NCC et AV en milieu aqueux basique.

B.2.1. Influence de la concentration en AV

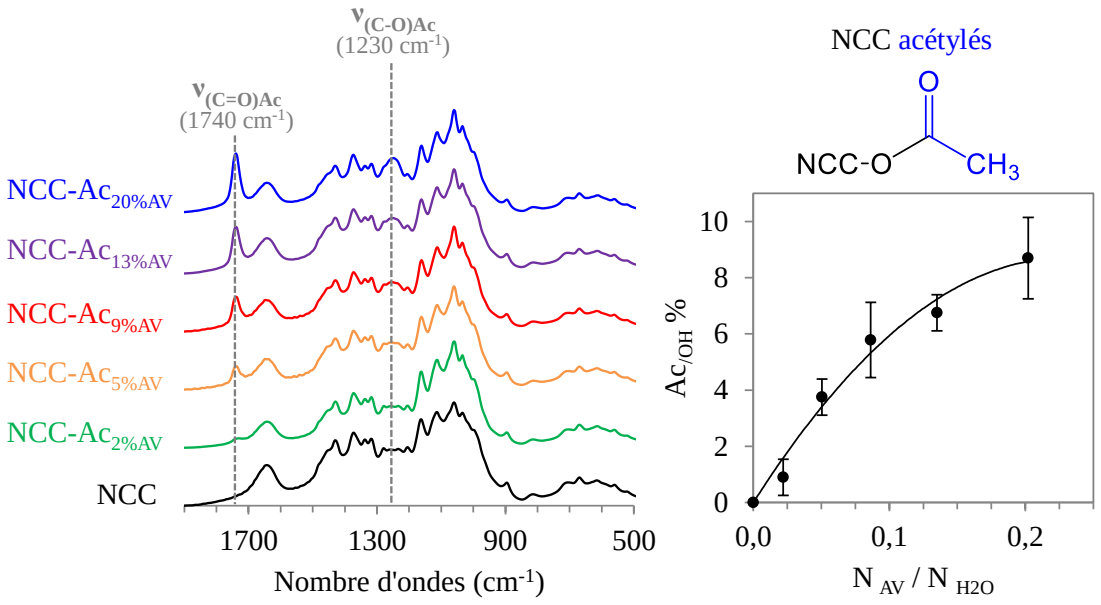
Les paramètres qui ont été maintenus constants lors de ces expériences sont reportés dans le **Tableau III-4.** Le seul paramètre qui a été varié est la quantité de AV introduite dans le milieu réactionnel (**Figure III-6).** Le taux d'acétylation ($Ac_{/OH}$) a été estimé à partir des spectres infrarouges, en utilisant les équations **Eq. III–1, 2, 3**.

Tableau III-4 : Paramètres maintenus constants lors de l'acétylation des NCC à différentes concentrations en AV.

m_{NCC} (mg)	m_{K2CO3} (mg)	$N_{Catalyseur}/N_{OHs}$ [a]	$Vol._{H2O}$ (ml)	T (°C)	t (h)	pH
660	133	0,47	22	80	5	11

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC.

Nous observons une augmentation progressive du taux d'acétylation avec la quantité de AV introduite dans le milieu réactionnel, ce qui peut facilement s'expliquer par l'augmentation de la probabilité de rencontre entre les NCC et le réactif. L'augmentation de $Ac_{/OH}$ avec la concentration en AV n'est cependant pas linéaire et ralentie à partir du rapport N_{AV}/N_{H2O} = 0,13. Un greffage de l'ordre de 9% a été obtenu avec un N_{AV}/N_{H2O} de 0,2. Il est possible qu'en augmentant ce ratio, nous puissions aboutir à un taux de greffage encore plus important ; mais dans ce cas, le volume du réactif dépasserait celui du solvant, ce qui perdrait de son intérêt. Pour la suite de notre étude, nous avons donc sélectionné le ratio N_{AV}/N_{H2O} de 0,2 ($Vol._{AV} = Vol._{H2O}$).



Particules	Vol.$_{AV}$ (ml)	N_{AV}/N_{OHs} [a]	N_{AV}/N_{H2O} [b]	$Ac_{/OH}$ (%)
NCC	-	-	-	-
NCC-Ac$_{2\%AV}$	2,4	13	0,02	0,9 ± 0,7
NCC-Ac$_{5\%AV}$	5,5	30	0,05	3,8 ± 0,6
NCC-Ac$_{9\%AV}$	9,4	52	0,09	5,8 ± 1,3
NCC-Ac$_{13\%AV}$	14,7	81	0,13	6,8 ± 0,6
NCC-Ac$_{20\%AV}$	22	121	0,20	8,7 ± 1,5

[a] Ratio molaire AV relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [b] Ratio molaire AV relatif à la quantité d'eau dans le milieu réactionnel.

Figure III-6 : Evolution de l'allure des spectres IR et du taux de greffage en fonction du ratio molaire N_{AV}/N_{H2O}.

A noter que le greffage des fonctions acétates a été confirmé par spectroscopie RMN CP-MAS du ^{13}C pour tous les échantillons, à l'exception de NCC-Ac$_{2\%AV}$ qui présentait un greffage trop faible par rapport à la résolution de l'appareil (*Cf. Annexe III-A*).

B.2.2. Influence de la température

Pour cette étude, nous avons varié la température de réaction en gardant les autres paramètres constants (**Tableau III-5**). Les spectres IR-TF et taux d'acétylation obtenus aux différentes températures sont reportés sur la **Figure III-7**.

Tableau III-5 : Paramètres maintenus constants lors de l'acétylation des NCC à différentes températures.

m_{NCC} (mg)	m_{K2CO3} (mg)	$N_{Catalyseur}/N_{OHs}$ [a]	N_{AV}/N_{OHs} [b]	N_{AV}/N_{H2O} [c]	t (h)	pH
660	133	0,47	121	0,20	5	11

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [b] Ratio molaire de AV relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [c] Ratio molaire de AV relatif à la quantité d'eau dans le milieu réactionnel.

Les résultats semblent montrer qu'il existe un optimum pour la température de réaction, qui se situe autour de 80°C. A 60°C, la barrière énergétique pour atteindre l'état de transition n'est probablement pas atteinte, alors qu'à 100 °C, une partie de l'acétate de vinyle se trouve à l'état vapeur (son point d'ébullition à pression atmosphérique est de 73 °C) ce qui diminue sa concentration dans le milieu. La température de 80 °C a donc été sélectionnée dans la suite de notre étude.

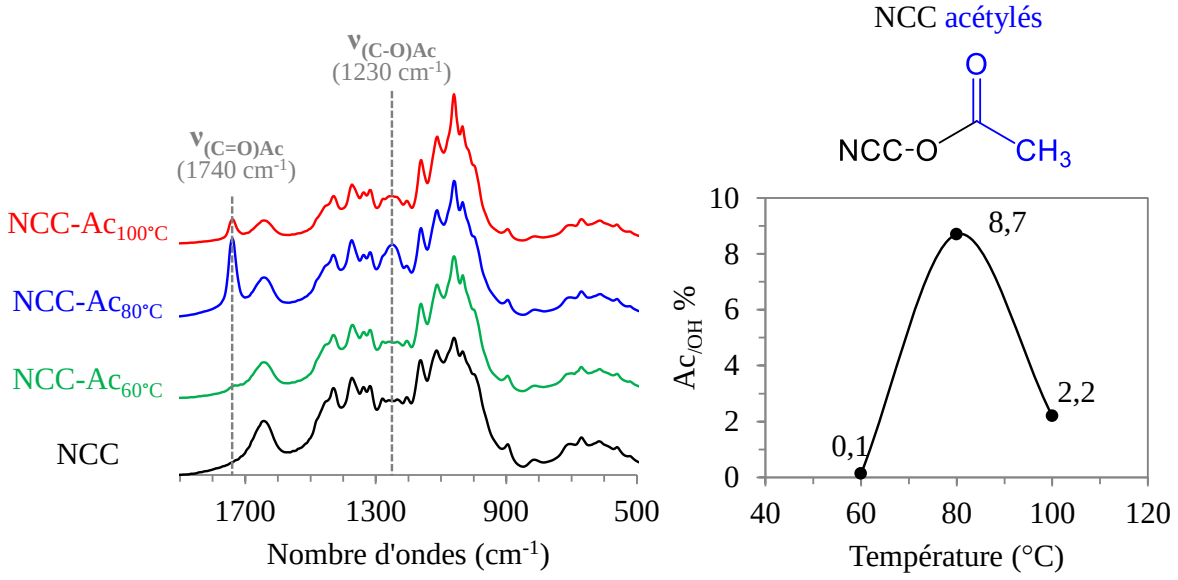


Figure III-7 : Evolution du taux de greffage en fonction de la température avec la représentation des spectres IR respectifs.

Ici encore, le greffage des fonctions acétates a pu être confirmé par spectroscopie RMN CP-MAS du ^{13}C (*Cf. Annexe III-A*).

B.2.3. Influence du temps de réaction

B.2.3.i. Suivi cinétique par spectroscopie IR-TF

Le suivi cinétique de la réaction a été réalisé par spectroscopie IR-TF, dans les conditions de température et concentration sélectionnées aux chapitres précédents (**Tableau III-6**). Le taux d'acétylation ($Ac_{/OH}$) a été calculé à partir des équations **Eq. III-1, 2, 3** et reporté sur un graphe en fonction du temps de réaction (**Figure III-8**).

Tableau III-6 : Paramètres maintenus constants lors de l'acétylation des NCC à différentes temps de réaction.

m_{NCC} (mg)	m_{K2CO3} (mg)	$N_{Catalyseur}/N_{OHs}$ [a]	N_{AV}/N_{OHs} [b]	N_{Av}/N_{H2O} [c]	pH	T (°C)
660	133	0,47	121	0,20	11	80

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [b] Ratio molaire de AV relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [c] Ratio molaire de AV relatif à la quantité d'eau dans le milieu réactionnel.

Nous observons tout d'abord une augmentation rapide du taux de greffage au cours des 5 premières heures, jusqu'à atteindre un taux de greffage correspondant à la substitution d'environ 50% des -OH de surface. Ce premier régime peut s'expliquer par la substitution des -OH les plus accessibles et/ou plus réactifs à la surface des NCC (la réactivité des -OH liés aux carbones 6, 3 et 2 décroît dans l'ordre $O_6 \geq O_2 > O_3$ [**Goodlett**, 1971], [**Hebeish**, 1981], [**Lee**, 1999]). Au-delà de 5h, la cinétique ralentit mais la substitution de la quasi-totalité des -OH de surface est réalisée après 72h de réaction. La cinétique globale peut être décrite par l'équation logarithmique **Eq.III–5** pour des temps de réaction supérieurs à 1h, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,96 :

$$Ac_{/OH}\ (\%) = 7{,}32\ \log(t) + 1{,}84 \qquad (\mathbf{Eq.\,III-5})$$

Par rapport à la réaction dans le DMSO ou le DMF anhydres, la réaction semble plus lente [**Brand**, 2016], mais les conditions de réaction n'étant pas les mêmes il est difficile de comparer. La réaction d'acétylation étant en compétition avec l'hydrolyse de AV, il est possible que l'acide acétique formé lors de cette hydrolyse consomme une partie du catalyseur (K_2CO_3), ralentissant ainsi la réaction. Il est également important de noter que la présence de PVAc résiduel à la surface des NCC (*Cf. Chapitre III-B.1.3.i*) peut induire une légère surestimation du taux d'acétyle greffé (*Cf. Chapitre III-B.1.2*). La cinétique réelle pourrait donc être légèrement plus lente, en particulier aux temps de réaction longs pour lesquels la quantité de PVAc résiduel semble plus importante (**Figure III-9**).

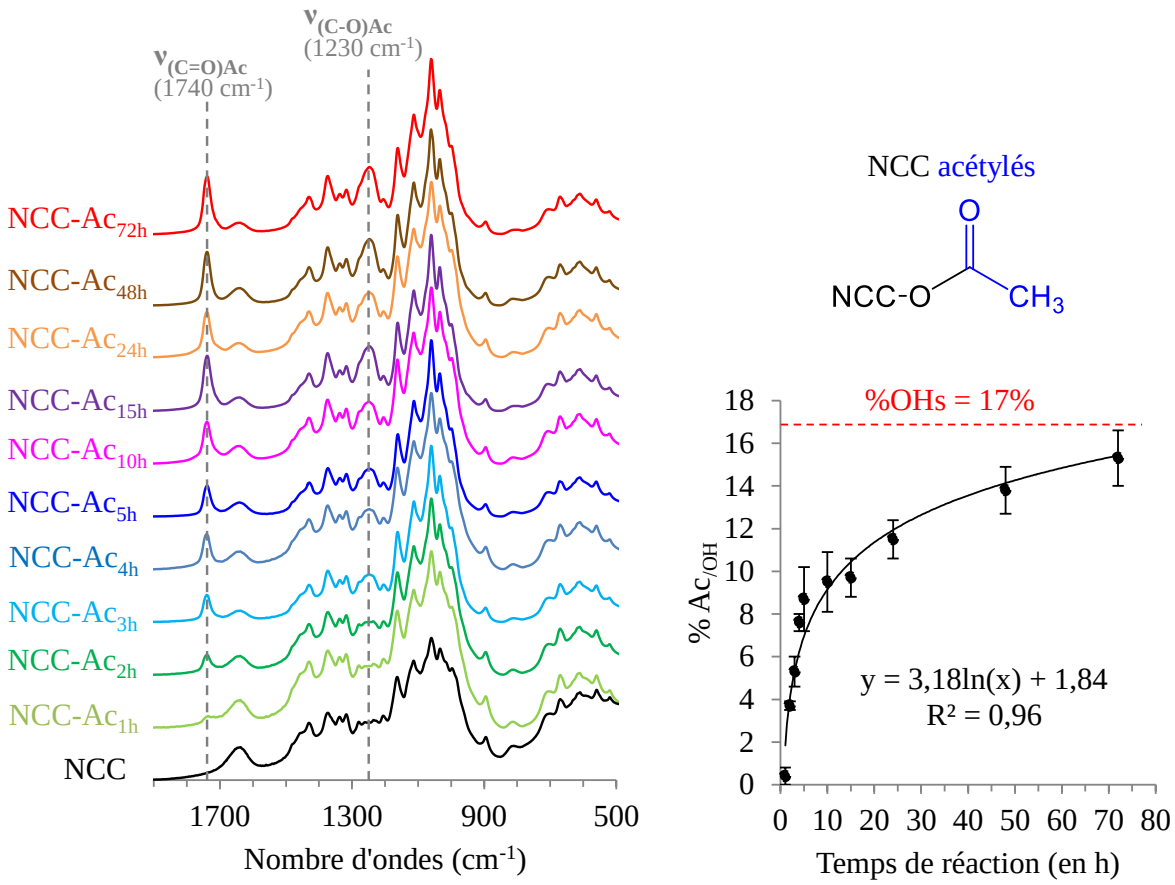


Figure III-8 : Influence du temps de réaction sur le taux d'acétylation des NCC mesuré à partir des spectres IR-TF. Le pourcentage de -OH accessibles en surface (%OHs = 17%) est également reporté [**Brand**, 2016].

B.2.3.ii. Évolution du greffage par RMN CP-MAS du ^{13}C

L'évolution du greffage au cours du temps a également été suivie par RMN du ^{13}C (CP-MAS) (**Figure III-9**). Sans surprise, l'intensité des pics α et β associés à la fonction acétate greffée, augmente progressivement au cours de la réaction. Nous observons également une augmentation significative du pic associé au PVAc résiduel au-delà de 24 h de réaction. Ce polymère, issu de la polymérisation de AV, est donc plus difficile à éliminer par les rinçages à l'acétone lorsque le temps de réaction est très long car présent en plus grande quantité. La caractérisation détaillée du PVAc produit au cours de l'acétylation sera développée au *Chapitre V.A.1.2*.

Après réaction, l'allure des spectres RMN de la cellulose n'est pas modifiée et les signaux correspondant aux régions cristallines à 88 ppm (C_4^{cris}) et 65 ppm (C_6^{cris}) gardent leur finesse, en cohérence avec un greffage restreint à la surface des nanoparticules cellulosiques. La résolution des spectres RMN des NCC-Ac après 48 h de réaction est moins élevée que celles des autres spectres, uniquement en raison d'un manque de matière pour effectuer une analyse optimale.

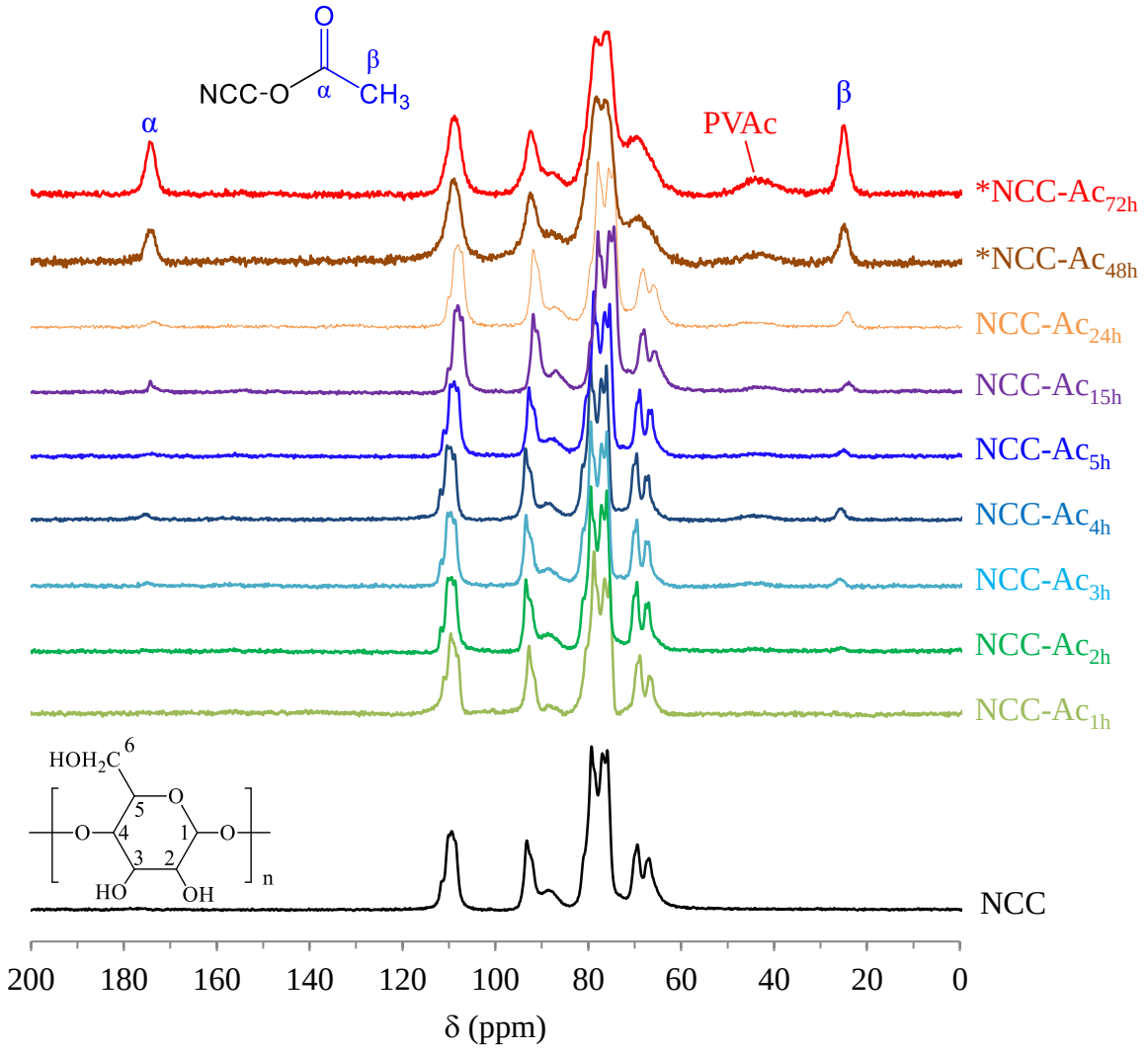


Figure III-9 : Evolution des spectres RMN CP-MAS du ^{13}C avec le temps de réaction, pour une acétylation des NCC dans les conditions du **Tableau III-6**. (*) La résolution après 48 h est moins bonne en raison d'un manque de matière.

B.2.3.iii. Évolution de la composition atomique et de l'environnement chimique du carbone à la surface des NCC par XPS

L'évolution au cours du temps de la composition atomique et de l'environnement chimique du carbone (mode haute-résolution) à la surface des NCC a été suivie par XPS. La composition atomique à la surface des NCC acétylés varie très peu jusqu'à 24 h de réaction

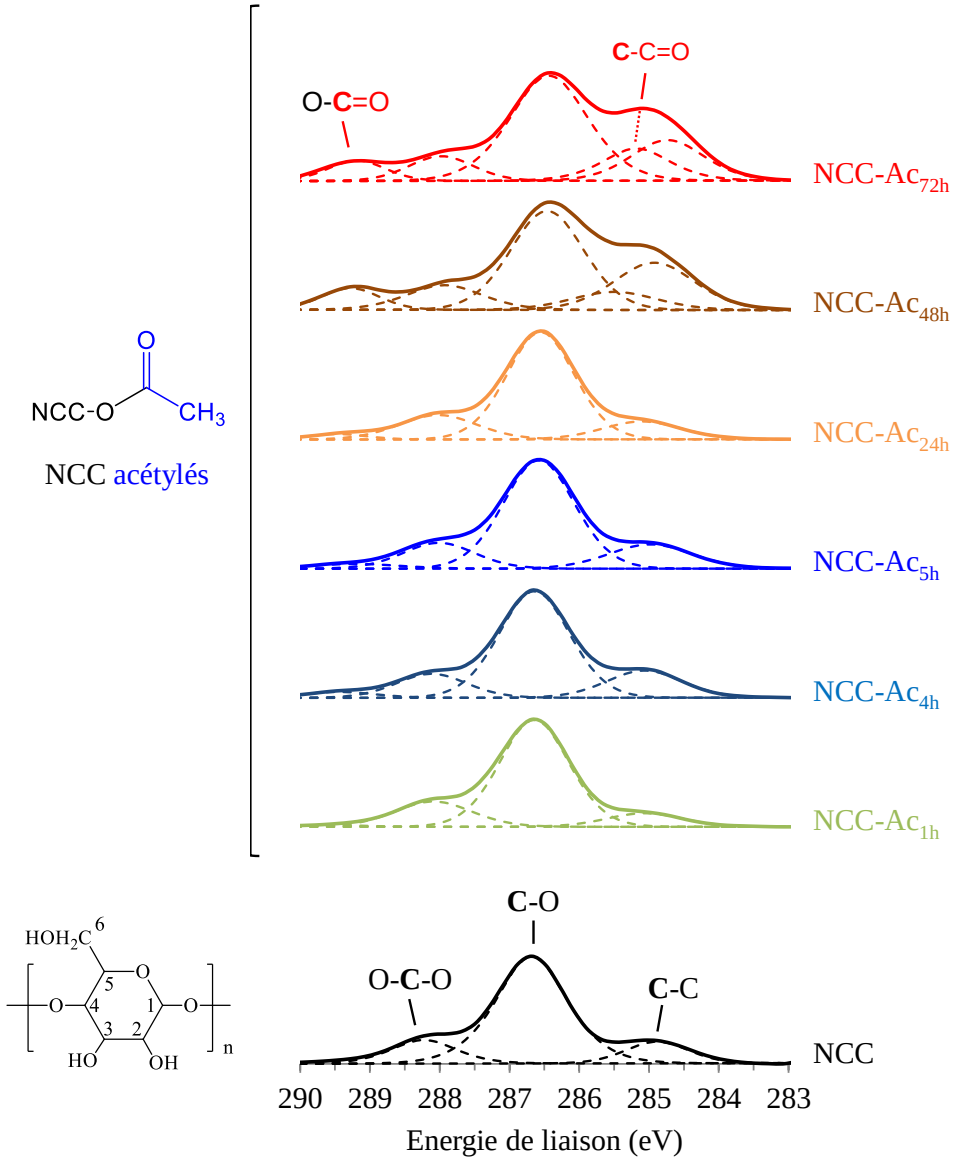
(**Tableau III–7**), et est difficilement différentiable de celle des NCC non modifiés (hormis la perte de Na mentionnée dans le *Chapitre III-B.1.3.ii*). Nous nous attendrions pourtant à voir une diminution du ratio O/C puisque les fonctions acétates apportent deux carbones de plus pour un seul oxygène. Ce résultat s'explique facilement si l'on considère que le spectromètre détecte la cellulose jusqu'à 5 nm de profondeur, ce qui dilue fortement les signaux associés aux acétyles greffés à l'extrême surface. Le ratio O/C diminue cependant de manière significative à partir de 48 h de réaction, ce que l'on peut facilement attribuer à la présence de PVAc résiduel plus importante dans ce cas (*Cf. Chapitre III-B.1.3.ii*). A noter que le potassium et silicium détectés dans certains échantillons, peuvent provenir respectivement du catalyseur (K_2CO_3) et de la graisse lubrifiante utilisée pour les montages.

Tableau III-7 : Composition atomique de surface des NCC acétylés à différents temps de réaction, déterminée par XPS en mode haute résolution.

Particules	Composition élémentaire (% at.)						Ratio O/C
	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}	Na_{1s}	$K_{2p3/2}$	Si_{2p}	
NCC	58,6	39,9	0,6	0,7	-	0,2	0,68
NCC-Ac_{1h}	58,5	40,8	0,5	< 0,1*	-	< 0,1*	0,70
NCC-Ac_{4h}	60,3	39,0	0,4	< 0,1*	-	< 0,1*	0,65
NCC-Ac_{5h}	59,4	39,8	0,5	< 0,1*	< 0,1*	0,1	0,67
NCC-Ac_{24h}	59,1	40,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,68
NCC-Ac_{48h}	61,6	34,8	0,4	0,1	0,1	0,5	0,56
NCC-Ac_{72h}	61,0	34,7	0,4	0,1	0,1	0,4	0,57

*limite de détection de l'appareil

Comme pour la composition atomique, l'environnement chimique du carbone à la surface des NCC acétylés (**Figure III–10**) varie très peu jusqu'à 24 h de réaction, pour les mêmes raisons que précédemment (dilution des signaux des acétyles par rapport à ceux de la cellulose). Le DSS mesuré évolue donc très peu entre 4 h et 24 h de réaction, confirmant le caractère approximatif de ce paramètre. A partir de 48 h de réaction, la proportion en carbone **C**-C augmente fortement, en cohérence avec la présence de PVAc résiduel plus importante dans ce cas (contribution du groupe -CH_2-). A noter que la déconvolution mathématique pour ces échantillons, intègre une composante supplémentaire (**C**-C=O), attribuée au -CH_3 de l'acétate, lié à la fois à la cellulose et au PVAc. Cette composante n'est visible que lorsque le taux de greffage est important, et/ou lorsque la quantité de PVAc résiduel est plus importante.



Particules	Proportion des environnements chimiques du C_{1s} (% at.)					DSS
	C-C	C-C=O	C-O	O-C-O	O-C=O	
NCC	15	-*	69	16	-	-
NCC-Ac_{1h}	11,6	-*	69	18	1,3	0,02
NCC-Ac_{4h}	14,9	-*	66	16	3,0	0,06
NCC-Ac_{5h}	14,0	-*	66	17	3,0	0,06
NCC-Ac_{24h}	12,0	-*	68	17	3,0	0,06
NCC-Ac_{48h}	22	9,8	47	13	8,0	0,21
NCC-Ac_{72h}	17	13,7	51	11	7,1	0,22

*Composante non proposée dans le modèle mathématique de déconvolution et intégrée directement à la composante C-C

Figure III-10 : Spectres XPS haute résolution du C_{1s} pour les NCC acétylés à différents temps de réaction et composition relative des différents environnements chimiques du carbone. Le DSS estimé à partir du spectre XPS de NCC-Ac est également reporté.

B.3. Impact de l'acétylation sur la morphologie et la structure des NCC

B.3.1. Morphologie et dimensions des NCC-Ac par AFM

Les micrographies AFM des NCC acétylés du *Chapitre III-B.2* sont présentées **Figure III-12** et **Figure III-13**. A partir de ces clichés, nous avons également estimé la longueur (L) et le diamètre (ϕ) moyens des particules après réaction (*Cf. Chapitre II-A.1.3.ii.*) et les avons reportés dans le **Tableau III-8**.

Quelles que soient les conditions de réactions expérimentées, les NCC gardent leur morphologie de type bâtonnet après acétylation, mais en moyenne, leur dimensions L et ϕ décroissent légèrement. En particulier, nous observons une diminution progressive de ϕ avec le temps de réaction, que nous avons attribué à la dissociation au cours de l'acétylation, de certains cristaux élémentaires initialement associés latéralement. En effet, en comparant les distributions statistiques en diamètre des NCC avant et après acétylation (**Figure III-11**), nous constatons que la diminution du diamètre moyen est principalement due à la disparition de la population ayant un diamètre élevé (6-12 nm). Cette population, présente avant la modification, résulte probablement d'une hydrolyse incomplète des NCC et/ou d'une agglomération de certaines cristallites élémentaires par liaison hydrogène.

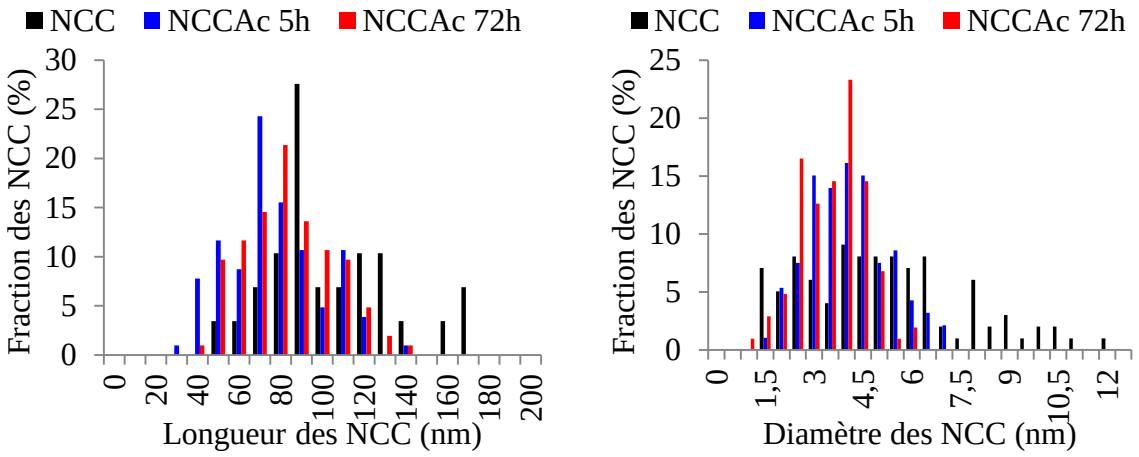


Figure III-11 : Distribution de la longueur et du diamètre des NCC avant et après acétylation pendant 5 et 72h. Les dimensions sont obtenues à partir des images de topographie AFM.

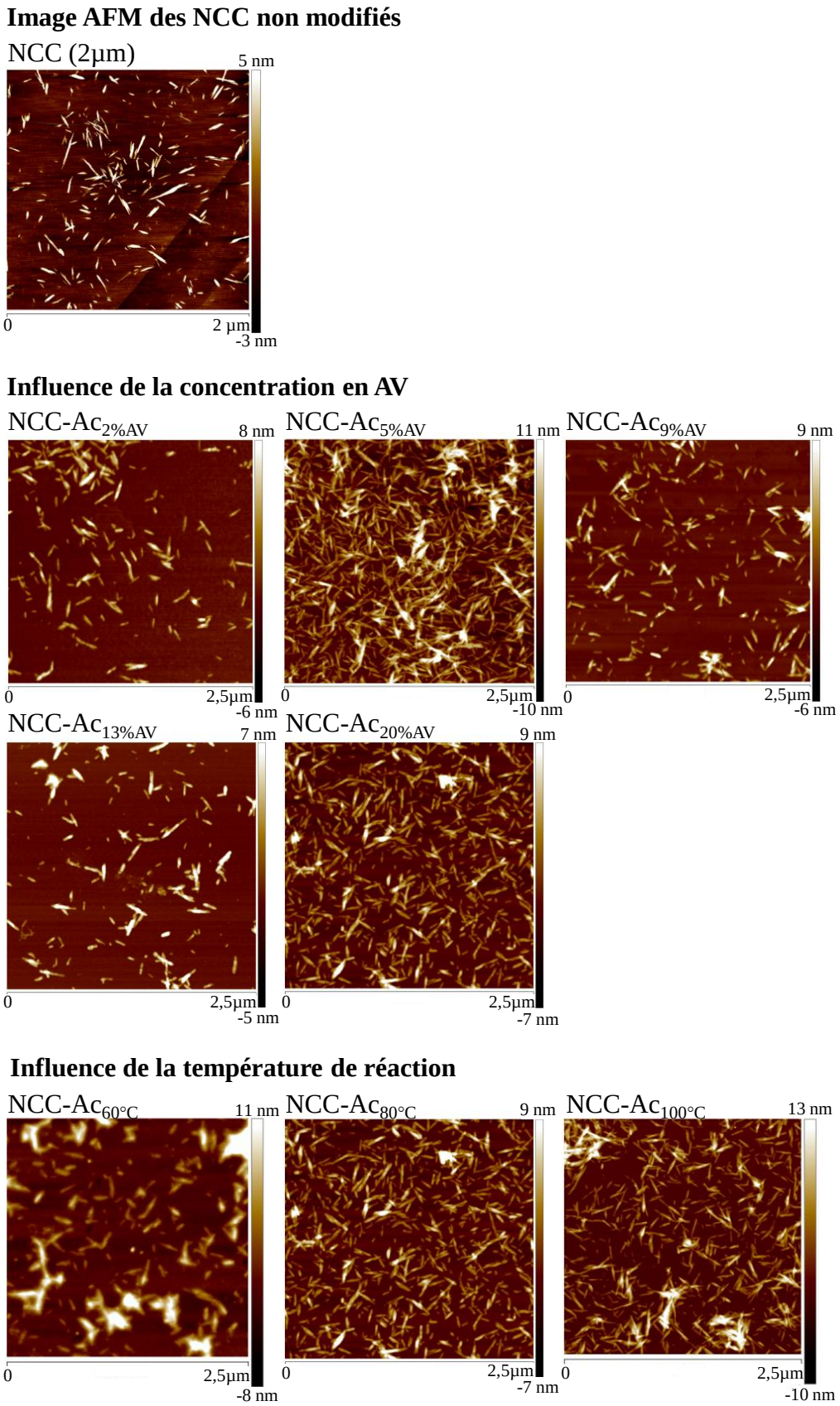


Figure III-12: Images de topographie AFM des NCC avant et après acétylation selon les conditions des *Chapitres III.B.2.1 et B.2.2*.

Influence du temps de réaction

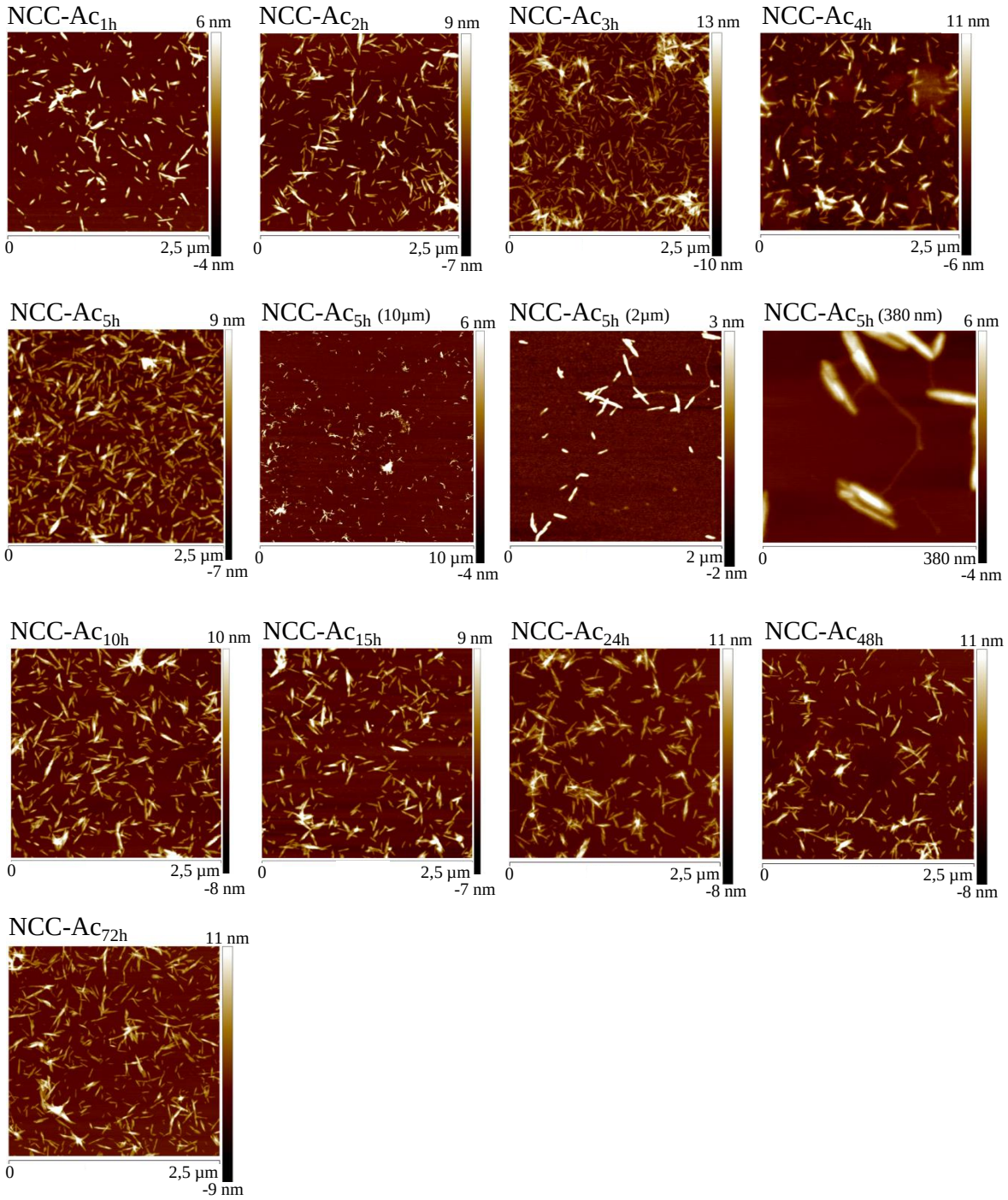


Figure III-13 : Images de topographie AFM des NCC après acétylation selon les conditions du *Chapitre III-B.2.3*.

Tableau III-8 : Longueurs (L) et diamètres (ϕ) moyens des NCC avant et après acétylation selon les conditions décrites dans le *Chapitre III-B.2*. Les dimensions L et ϕ sont obtenues à partir des images de topographie AFM.

Paramètres étudiés	Particules	Taille des particules L (nm)	Taille des particules ϕ (nm)	$Ac_{/OH}$ (%)
Non modifiés	NCC	110 ± 48	5,1 ± 2,5	-
Influence de la concentration en AV	NCC-$Ac_{2\%AV}$	74 ± 23	4,2 ± 1,5	0,9 ± 0,7
	NCC-$Ac_{5\%AV}$	80 ± 24	4,5 ± 1,8	3,8 ± 0,6
	NCC-$Ac_{9\%AV}$	80 ± 26	4,2 ± 1,4	5,8 ± 1,3
	NCC-$Ac_{13\%AV}$	80 ± 24	4,5 ± 1,8	6,8 ± 0,6
	NCC-$Ac_{20\%AV}$	77 ± 22	4,1 ± 1,2	8,7 ± 1,5
Influence de la température de réaction	NCC-$Ac_{60°C}$	89 ± 33	4,3 ± 1,5	0,1 ± 0,1
	NCC-$Ac_{80°C}$	77 ± 22	4,1 ± 1,2	8,7 ± 1,5
	NCC-$Ac_{100°C}$	77 ± 26	4,7 ± 1,6	2,2 ± 0,6
Influence du temps de réaction	NCC-Ac_{1h}	96 ± 34	4,4 ± 1,7	0,4 ± 0,4
	NCC-Ac_{2h}	85 ± 31	5,2 ± 1,7	3,7 ± 0,2
	NCC-Ac_{3h}	92 ± 25	4,2 ± 1,5	5,3 ± 0,7
	NCC-Ac_{4h}	85 ± 32	4,4 ± 1,4	7,6 ± 0,4
	NCC-Ac_{5h}	77 ± 22	4,1 ± 1,2	8,7 ± 1,5
	NCC-Ac_{10h}	70 ± 24	4,3 ± 1,3	9,5 ± 1,4
	NCC-Ac_{15h}	70 ± 23	4,0 ± 1,2	9,7 ± 0,9
	NCC-Ac_{24h}	81 ± 29	3,7 ± 1,2	11,5 ± 0,9
	NCC-Ac_{48h}	71 ± 24	3,8 ± 1,1	13,8 ± 1,1
	NCC-Ac_{72h}	83 ± 21	3,6 ± 1,0	15,3 ± 1,3

B.3.2. Structure cristalline des NCC-Ac par DRX

Par la suite, nous nous sommes interrogés sur l'impact que pourrait avoir l'acétylation sur la cristallinité des NCC après réaction. Pour cela, des analyses de diffraction aux rayons X (DRX) ont été réalisées sur les NCC acétylés du *Chapitre III-B.2* (**Figure** III-14). Quelques soient les conditions d'acétylation, nous n'observons pas de modification significative des profils DRX après modification. Même si l'indice de cristallinité (ICr) tend à diminuer légèrement après réaction (**Tableau III-9**), les NCC demeurent hautement cristallins, en cohérence avec la finesse des pics notée en RMN du ^{13}C (CP-MAS) (*Cf. Chapitre III-B.2.3.ii*). Nous pouvons donc en déduire que la réaction se produit

essentiellement à l'extrême surface des NCC. La diminution plus marquée de ICr après 24h de réaction pourrait être liée à la présence de PVAc résiduel, plus importante à ces temps de réaction longs.

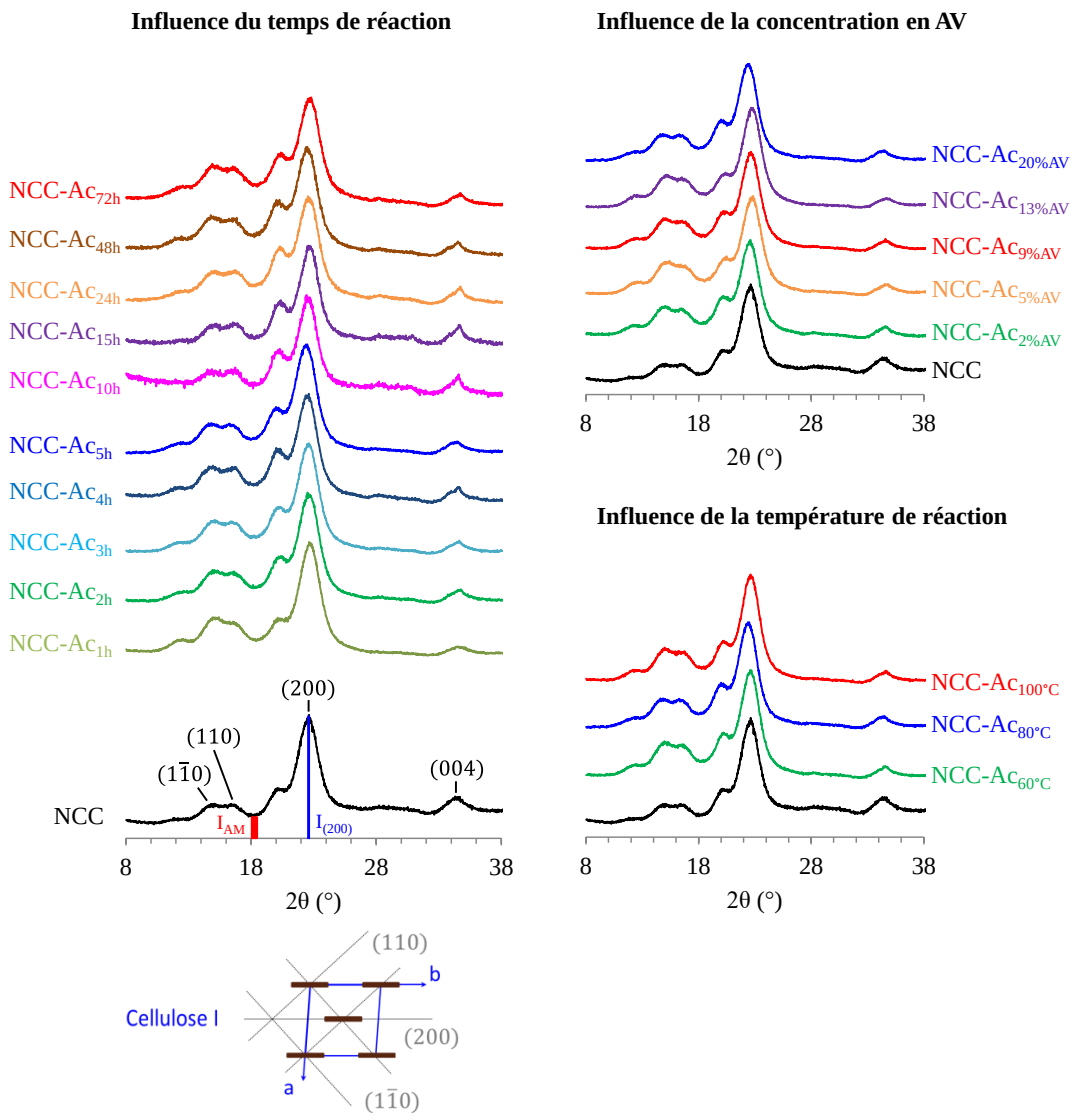


Figure III-14 : Profils DRX des NCC avant et après acétylation selon les conditions du *Chapitre III-B.2*. La représentation des plans cristallographiques et indices de Miller de la cellulose I sont également reportés.

Tableau III-9 : Indices de cristallinité (ICr) calculés à partir des spectres DRX des NCC acétylés selon les conditions du *Chapitre III-B.2*.

	Particules	ICr (%)	$Ac_{/OH}$ (%)
Non modifiés	NCC	83	-
Influence de la concentration en AV	NCC-$Ac_{2\%AV}$	76	0,9 ± 0,7
	NCC-$Ac_{5\%AV}$	78	3,8 ± 0,6
	NCC-$Ac_{9\%AV}$	77	5,8 ± 1,3
	NCC-$Ac_{13\%AV}$	79	6,8 ± 0,6
	NCC-$Ac_{20\%AV}$	77	8,7 ± 1,5
Influence de la température de réaction	NCC-$Ac_{60°C}$	77	0,1 ± 0,1
	NCC-$Ac_{80°C}$	77	8,7 ± 1,5
	NCC-$Ac_{100°C}$	80	2,2 ± 0,6
Influence du temps de réaction	NCC-Ac_{1h}	80	0,4 ± 0,4
	NCC-Ac_{2h}	78	3,7 ± 0,2
	NCC-Ac_{3h}	77	5,3 ± 0,7
	NCC-Ac_{4h}	75	7,6 ± 0,4
	NCC-Ac_{5h}	77	8,7 ± 1,5
	NCC-Ac_{10h}	76	9,5 ± 1,4
	NCC-Ac_{15h}	76	9,7 ± 0,9
	NCC-Ac_{24h}	73	11,5 ± 0,9
	NCC-Ac_{48h}	73	13,8 ± 1,1
	NCC-Ac_{72h}	72	15,3 ± 1,3

B.4. Impact de l'acétylation sur la stabilité thermique

Afin de compléter notre caractérisation, la stabilité thermique sous atmosphère inerte des NCC acétylés du *Chapitre III-B.2* a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). De ces analyses, nous pouvons extraire trois paramètres importants (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iv*) : la température à 5% de dégradation ($T_{5\%}$), la température de dégradation maximale (T_{max}) et le taux de résidus sous atmosphère inerte (R) (**Tableau III-10**).

Les NCC non modifiés commencent à se dénaturer à partir de 270°C, possèdent une température maximale de dégradation d'environ 296°C, et laissent un taux de résidus de 20% à 675°C sous atmosphère inerte. Leur thermogramme (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iv.*) est en adéquation avec le comportement thermique généralement observé pour des NCC porteurs de groupements sulfates en surface [**Roman**, 2004], [**Wang**, 2007].

Après les différents traitements chimiques, il n'y a pas de tendance claire identifiée concernant l'évolution de T_{max} et R. La température de dégradation maximale est légèrement diminuée après l'acétylation, mais il n'y a pas de réelle corrélation entre T_{max} et le taux d'acétylation. T_{max} est comprise la plupart du temps entre 278 et 288°C, sauf pour NCC-Ac_{5h}, NCC-Ac_{10h} et NCC-Ac_{15h} dont les T_{max} sont inférieures (270, 259 et 256°C, respectivement). Le taux de résidu, quant à lui, oscille généralement entre 10 et 20%, sauf pour NCC-Ac_{10h} et NCC-Ac_{15h} dont le R avoisine les 30% (supérieur au taux de résidu des NCC). Il est possible que le K^+ provenant du catalyseur ne soit pas correctement éliminé lors de l'étape de dialyse, entraînant une augmentation du taux de résidu sous atmosphère inerte (des traces de potassium ont été identifiées par XPS pour certains échantillons dans le **Tableau III-7**).

En revanche, certaines tendances sont observées concernant la température à 5% de dégradation. L'augmentation de la température de réaction lors de l'acétylation des NCC fait diminuer $T_{5\%}$, donc favorise la dégradation des nanoparticules cellulosiques. L'utilisation d'une plus grande quantité de AV au cours de la réaction semble produire le même effet. En ce qui concerne le temps de réaction, nous observons une diminution progressive de $T_{5\%}$ (et T_{max}) entre 5h et 15h de réaction, suivi d'un retour à la stabilité initiale après 24h. Cette amélioration après 24h de réaction, peut être attribuée à la présence non négligeable de PVAc résiduel, dont la stabilité thermique est supérieure à celle la cellulose, et qui pourrait donc jouer le rôle de protecteur thermique dans ces échantillons (*Cf. Chapitre V-B.2.2*).

De manière générale, l'acétylation dans nos conditions ne permet pas d'améliorer la stabilité thermique des nanoparticules cellulosiques, contrairement à d'autres types de greffage comme la silylation [**Zhang**, 2015].

Tableau III-10 : Températures caractéristiques de dégradation (obtenus par ATG) pour les NCC non modifiés et acétylés selon les conditions du *Chapitre III-B.2.* : température à 5% de dégradation ($T_{5\%}$), température de dégradation maximale (T_{max}) et taux de résidus (R).

	Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
Non modifiés	NCC	-	269	296	20
Influence de la concentration en AV	NCC-$Ac_{2\%AV}$	0,9 ± 0,7	258	288	18
	NCC-$Ac_{5\%AV}$	3,8 ± 0,6	250	283	15
	NCC-$Ac_{9\%AV}$	5,8 ± 1,3	253	288	12
	NCC-$Ac_{13\%AV}$	6,8 ± 0,6	235	288	14
	NCC-$Ac_{20\%AV}$	8,7 ± 1,5	214	270	14
Influence de la température de réaction	NCC-$Ac_{60°C}$	0,1 ± 0,1	231	283	16
	NCC-$Ac_{80°C}$	8,7 ± 1,5	214	270	14
	NCC-$Ac_{100°C}$	2,2 ± 0,6	209	291	16
Influence du temps de réaction	NCC-Ac_{1h}	0,4 ± 0,4	222	278	16
	NCC-Ac_{2h}	3,7 ± 0,2	222	278	16
	NCC-Ac_{3h}	5,3 ± 0,7	220	278	17
	NCC-Ac_{4h}	7,6 ± 0,4	221	278	12
	NCC-Ac_{5h}	8,7 ± 1,5	214	270	14
	NCC-Ac_{10h}	9,5 ± 1,4	170	259	29
	NCC-Ac_{15h}	9,7 ± 0,9	169	256	27
	NCC-Ac_{24h}	11,5 ± 0,9	235	278	18
	NCC-Ac_{48h}	13,8 ± 1,1	221	280	9
	NCC-Ac_{72h}	15,3 ± 1,3	225	279	12

B.5. Impact de l'acétylation sur la balance hydrophile/hydrophobe des NCC

B.5.1. Dispersibilité des NCC-Ac en fonction de la polarité des solvants

B.5.1.i. Caractérisation des suspensions aqueuses par DLS et la mesure de potentiel zêta

Les propriétés en dispersion aqueuse des NCC non modifiés et acétylés ont été caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par des mesures de potentiel zêta (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iii.*). Les valeurs de la taille moyenne des particules en suspensions (Z-average) obtenues par DLS en utilisant la méthode des cumulants, de l'indice de polydispersité (PDI) et du potentiel zêta (ξ) sont résumées dans le **Tableau III-11**.

La taille moyenne apparente (Z-average) des particules en suspension dans l'eau distillée (concentration environ égale à 0,01 $g.L^{-1}$) a été évaluée 5 min après dispersion à la sonde aux ultrasons. Le Z-average des NCC non modifiés est d'environ 110 nm avec un PDI de 0,3. Nous retrouvons une valeur proche de la longueur estimée à partir des images de topographie AFM (110 ± 48 nm), avec une dispersité relativement importante, cohérente avec la forte variabilité de longueur (**Tableau III-8**). Après modification, les particules sont plus agrégées (Z-average augmente et PDI > 0,4), mais il n'y a pas de tendance claire identifiée en fonction des conditions expérimentales. Les interactions entre les particules sont probablement favorisées au détriment des interactions particules-solvant, car les particules sont *a priori* plus hydrophobes après acétylation (moins d'interactions hydrogène entre l'eau et les particules acétylées).

Les suspensions aqueuses de NCC non modifiés présentent un potentiel zêta (ξ) négatif (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iii.b*). Après acétylation, il n'y a pas de tendance claire identifiée en fonction des conditions expérimentales, mais ξ reste négatif et a plutôt tendance à diminuer en valeur absolue. Dans le *Chapite III-B.2.3.iii*, nous avons montré que les fonctions sulfates de surface n'étaient pas clivées au cours du traitement chimique, donc cette diminution en valeur absolue n'est pas *a priori* imputable à la perte de charges négatives. Par ailleurs, il n'y a pas de différence de pH entre les suspensions (pH = 6-7), qui pourrait modifier l'état de dissociation des ions sulfates en surface (le pKa des groupements sulfates est estimé autour de 1,9). Il n'y a pas non plus de différence au niveau des concentrations en Na^+ ou K^+, qui pourrait altérer l'épaisseur de la double couche électrique [**Prathapan**, 2016]. La diminution

en valeur absolue du potentiel zêta peut être attribuée à l'agrégation partielle des particules après la substitution de certains -OH de surface par les fonctions acétates, qui occulte une partie des fonctions sulfates négatives [**Prathapan**, 2016].

Tableau III-11 : Taille moyenne apparente (Z-average), indice de polydispersité (PDI) et potentiel zêta (ξ) mesurés par DLS et zétamétrie, à partir des suspensions aqueuses de NCC non modifiés et acétylés. La concentration en particules est de 0,01 $g.L^{-1}$.

Paramètres étudiés	Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Z-average (nm)	PDI	ξ (mV)
Non modifiés	NCC	-	110 ± 14	0,3	-51 ± 6
Influence de la concentration en AV	NCC-$Ac_{02\%AV}$	0,9 ± 0,7	160 ± 9	0,4	-46 ± 4
	NCC-$Ac_{5\%AV}$	3,8 ± 0,6	309 ± 54	0,6	-44 ± 4
	NCC-$Ac_{9\%AV}$	5,8 ± 1,3	190 ± 65	0,5	-52 ± 4
	NCC-$Ac_{13\%AV}$	6,8 ± 0,6	391 ± 20	0,6	-45 ± 4
	NCC-$Ac_{20\%AV}$	8,7 ± 1,5	197 ± 13	0,5	-32 ± 3
Influence de la température de réaction	NCC-$Ac_{60°C}$	0,1 ± 0,1	297 ± 13	0,6	-27 ± 2
	NCC-$Ac_{80°C}$	8,7 ± 1,5	197 ± 13	0,5	-32 ± 3
	NCC-$Ac_{100°C}$	2,2 ± 0,6	529 ± 88	0,7	-30 ± 2
Influence du temps de réaction	NCC-Ac_{1h}	0,4 ± 0,4	470 ± 16	0,7	-28 ± 2
	NCC-Ac_{2h}	3,7 ± 0,2	625 ± 21	0,7	-28 ± 2
	NCC-Ac_{3h}	5,3 ± 0,7	757 ± 29	0,8	-28 ± 2
	NCC-Ac_{4h}	7,6 ± 0,4	778 ± 14	0,7	-27 ± 2
	NCC-Ac_{5h}	8,7 ± 1,5	197 ± 13	0,5	-32 ± 3
	NCC-Ac_{10h}	9,5 ± 1,4	297 ± 59	0,4	-36 ± 3
	NCC-Ac_{15h}	9,7 ± 0,9	359 ± 108	0,6	-40 ± 3
	NCC-Ac_{24h}	11,5 ± 0,9	564 ± 226	0,8	-24 ± 3
	NCC-Ac_{48h}	13,8 ± 1,1	agrégats	-	-27 ± 2
	NCC-Ac_{72h}	15,3 ± 1,3	582 ± 175	0,6	-27 ± 2

B.5.1.ii. Évaluation de la stabilité des suspensions dans l'eau, l'acétone et le THF par diffusion multiple de la lumière (Turbiscan®)

Les NCC non modifiés et acétylés dans les conditions du *Chapitre III-B.2.3* (différents temps de réaction) ont été dispersés dans trois solvants de polarité différente et la stabilité des différentes suspensions comparée. Les solvants choisis sont l'eau (ε = 80 ; μ = 1,8), l'acétone (ε = 21 ; μ = 2,9) et le tétrahydrofurane (ε = 7,6 ; μ = 1,8), ε correspondant à la permittivité diélectrique et μ au moment dipolaire. La stabilité des suspensions a été évaluée par une

technique de diffusion multiple de la lumière, à l'aide d'un Turbiscan®. L'appareil mesure l'intensité transmise ou rétrodiffusée de la lumière incidente à travers la suspension en la scannant de haut en bas à intervalle de temps régulier (*Cf. Chapitre II-A.1.3.iii.c*). Les résultats sont généralement obtenus sous forme de graphique affichant la différence d'intensité transmise (ΔT) et rétrodiffusée (ΔR) entre l'instant t et l'initial t_0. Cependant, pour une lecture plus simple, nous avons préféré représenter l'évolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps d'analyse (**Figure III-15**). A partir de ces courbes, il est possible d'obtenir la vitesse de sédimentation en mesurant la pente à l'origine (**Tableau III-12).** Les graphiques représentant ΔT et ΔR peuvent être consultés en *Annexe III-B*.

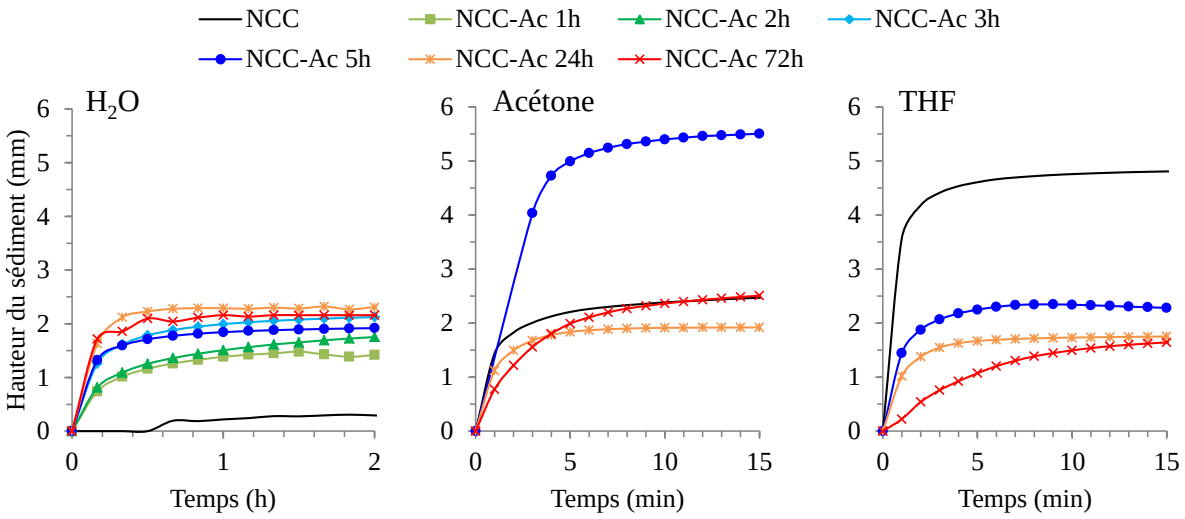


Figure III-15 : Evolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps d'analyse pour les dispersions de NCC non modifiés et acétylés dans les conditions du *Chapitre III-B.2.3* (solvant : H_2O, acétone ou THF). La concentration en particules est de 10 $g.L^{-1}$.

Dans l'eau, la suspension de NCC non modifiés est très stable : la vitesse de sédimentation est inférieure à 0,1 $mm.h^{-1}$, ce qui est cohérent avec la présence de groupements sulfates négatifs en surface des particules, qui stabilisent la dispersion par répulsion électrostatique. Nous observons une très légère floculation des particules avec le temps mais la dispersion reste limpide à l'œil nu (*Cf. Figure III-B.1 de l'Annexe III-B*). Après acétylation, nous observons une sédimentation beaucoup plus rapide des particules dans l'eau (vitesse de sédimentation entre 4 et 10 $mm.h^{-1}$), avec une forte clarification du surnageant indiquant qu'il ne reste pratiquement plus de particules en suspension (*Cf. Annexe III-B*). Plus le taux d'acétylation augmente, plus la vitesse de sédimentation augmente. Cette déstabilisation des

suspensions de NCC-Ac peut être raisonnablement attribuée à l'augmentation du caractère hydrophobe des particules après le greffage des groupements acétates. En effet, nous pouvons voir dans le **Tableau III-13** que la vitesse de sédimentation augmente avec le taux d'acétylation, alors que la concentration en charges négatives de surface est comparable entre les échantillons (les répulsions électrostatiques sont donc comparables).

Tableau III-12 : Vitesses de sédimentation calculées à partir de la pente à l'origine des courbes de la **Figure III-15**.

Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Vitesse de sédimentation ($mm.h^{-1}$)			ξ (mV)[a]
		H_2O	Acétone	THF	
NCC	-	0,04	86	214	-51 ± 6
$NCC\text{-}Ac_{1h}$	0,4 ± 0,4	4,4	-	-	-28 ± 2
$NCC\text{-}Ac_{2h}$	3,7 ± 0,2	4,9	-	-	-28 ± 2
$NCC\text{-}Ac_{3h}$	5,3 ± 0,7	7,6	-	-	-28 ± 2
$NCC\text{-}Ac_{5h}$	8,7 ± 1,5	7,9	81	40	-32 ± 3
$NCC\text{-}Ac_{24h}$	11,5 ± 0,9	9,8	67	30	-24 ± 3
$NCC\text{-}Ac_{72h}$	15,3 ± 1,3	10	47	16	-27 ± 2

[a] valeurs du potentiel zêta mesurées uniquement pour les suspensions aqueuses

Dans l'acétone et le THF, moins polaires, nous observons un comportement similaire pour les NCC non modifiés et acétylés : à savoir une sédimentation plus ou moins rapide, accompagnée d'une clarification importante du surnageant (*Cf. Annexe III-B*). Les différences entre échantillons se situent au niveau des vitesses de sédimentation (**Tableau III-13**). La sédimentation dans ces solvants est très rapide pour les NCC non modifiés, et tend à augmenter rapidement lorsque la polarité du solvant diminue. En revanche, l'acétylation conduit à une diminution de la vitesse de sédimentation, d'autant plus importante que le solvant est moins polaire. Pour un solvant donné, nous observons également une diminution de la vitesse de sédimentation avec le taux d'acétylation. Ce résultat confirme que l'acétylation modifie la balance hydrophile/hydrophobe en surface des NCC en les rendant plus compatibles avec les solvants peu polaires comme le THF. A noter que les différences de hauteur de sédiment observées entre certains échantillons sur la **Figure III-15**, n'ont pas été expliquées à ce stade de l'étude. Elles pourraient être liées à des différences de compaction entre sédiments.

B.5.2. Mouillabilité des films NCC-Ac

La mouillabilité de films cellulosiques (NCC ou NCC-Ac) préparés par simple dépôt des dispersions aqueuses sur des lamelles en verre, a été étudiée par goniométrie. Des mesures d'angle de contact ont d'abord été réalisées à partir de différents liquides (eau, éthylène glycol et diiodométhane), puis ont été utilisées pour calculer les énergies de surface, grâce à la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelbe [**Owens**, 1969] (*Cf. Chapitre II-A.1.3.v.*). La valeur des angles de contact, ainsi que les énergies de surface avec leurs composantes dispersive et polaire, sont reportées dans le **Tableau III-14**. Toutes les particules acétylés du *Chapitre III-B.2* ont été analysées.

Comme nous pouvions nous y attendre, le film de NCC non modifiés est très hydrophile : il présente un angle de contact avec l'eau de 26°, ce qui est très inférieur à 90°. Par ailleurs, la goutte d'eau s'absorbe très rapidement à l'intérieur du film. Cette valeur d'angle de contact est similaire à celle obtenue dans la littérature pour des films de NCC issus des tuniciers [**Anglès**, 2000] ou de films de cellulose I préparés par dissolution de la cellulose [**Eriksson**, 2007]. L'énergie de surface de nos films NCC est de 59 $mJ.m^{-2}$, en accord avec les données de la littérature pour des films de cellulose [**Forsström**, 2005]. La composante dispersive est plus importante que la composante polaire, malgré une densité de fonctions hydroxyles importante en surface des NCC. Ce cas de figure est retrouvé dans la littérature pour des papiers commerciaux à base de pulpe Kraft d'eucalyptus blanchie par un traitement ECF (« Elemental Chlorine Free ») [**Mountinho**, 2007] ou de fibres régénérées de cellulose [**De Menezes**, 2009]. L'inverse est également observé dans la littérature pour des papiers filtres [**De Menezes**, 2009], pour des fibres de cellulose régénérées et traitées dans une solution alcaline [**Peršin**, 2004] ou même des films de NCC issus de tuniciers [**Anglès**, 2000]. Les valeurs d'énergies de surface dépendent alors fortement de la méthode de préparation des NCC, de la méthode de fabrication du film et/ou de l'organisation de ces NCC au sein du film.

Pour les films préparés à partir de NCC acétylés, l'angle de contact avec l'eau est plus important et augmente graduellement avec le taux d'acétylation, confirmant la diminution de l'hydrophilie après le traitement. De plus, la goutte d'eau n'est apparemment pas absorbée par le film. L'énergie de surface diminue légèrement mais nous n'observons pas de tendance claire en fonction du taux d'acétylation. Cette diminution peut s'interpréter par un adoucissement de la rugosité de la surface et/ou une augmentation de l'hydrophobie des particules [**Moutinho**, 2007]. La composante dispersive de l'énergie reste plus ou moins

constante après acétylation (autour de 35 ± 2 mJ.m^{-2}), en revanche la composante polaire a tendance à diminuer, signe que les interactions hydrogènes diminuent au profit des interactions de Van der Waals. La surface des particules devient donc progressivement plus hydrophobe, en supposant que la rugosité de surface ne soit pas trop altérée. Ce résultat est en accord avec la substitution d'un certain nombre de groupements hydroxyles par des fonctions acétates [**Pasquini**, 2006]. A noter, que pour une application composite, une bonne interaction particule-polymère est attendue si les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface des particules et du fluide concordent [**Eriksson**, 2007].

Tableau III-13 : Valeurs des angles de contact mesurés avec H_2O, $C_2H_6O_2$ et CH_2I_2 à la surface des films NCC ou NCC-Ac. Les énergies de surface avec leurs composantes polaire et dispersive sont également reportées. Toutes les particules acétylées du *Chapitre III-B.2* ont été analysées.

	Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Angle de contact (°)			Energie de surface (mJ.m^{-2})[a]		
			H_2O	$C_2H_6O_2$	CH_2I_2	γ_S	γ_S^P	γ_S^D
	NCC	-	26 ± 1	36 ± 1	14 ± 1	59	24	35
Chapitre III-B.2.1	NCC-$Ac_{0,02}$	0,9 ± 0,7	36 ± 1	36	14 ± 1	60	26	34
	NCC-$Ac_{0,05}$	3,8 ± 0,6	45 ± 1	34 ± 1	20 ± 1	56	20	36
	NCC-$Ac_{0,09}$	5,8 ± 1,3	47 ± 1	35	20 ± 1	55	19	36
	NCC-$Ac_{0,13}$	6,8 ± 0,6	47 ± 1	35	19	55	19	36
	NCC-$Ac_{0,2}$	8,7 ± 1,5	47 ± 1	35	22 ± 2	55	19	36
Chapitre III-B.2.2	NCC-$Ac_{60°C}$	0,1 ± 0,1	31 ± 1	38 ± 1	12	62	29	33
	NCC-$Ac_{80°C}$	8,7 ± 1,5	47 ± 1	35	22 ± 2	55	19	36
	NCC-$Ac_{100°C}$	2,2 ± 0,6	43 ± 1	34	19 ± 1	57	21	36
Chapitre III-B.2.3	NCC-Ac_{1h}	0,4 ± 0,4	33	36	12 ± 1	61	27	34
	NCC-Ac_{2h}	3,7 ± 0,2	39 ± 1	34	19 ± 2	58	23	32
	NCC-Ac_{3h}	5,3 ± 0,7	40 ± 1	35	16 ± 1	58	23	35
	NCC-Ac_{4h}	7,6 ± 0,4	47 ± 1	33	21	56	19	37
	NCC-Ac_{5h}	8,7 ± 1,5	47 ± 1	35	22 ± 2	55	19	36
	NCC-Ac_{24h}	11,5 ± 0,9	46 ± 3	34 ± 1	19	56	20	36
	NCC-Ac_{48h}	13,8 ± 1,1	47	35	23 ± 2	55	19	36
	NCC-Ac_{72h}	15,3 ± 1,3	49	33 ± 1	20	55	18	37

[a] L'énergie de surface est déterminée par l'équation $\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D$ avec γ_S^P et γ_S^D correspondant respectivement aux contributions polaire et dispersive.

B.6. Extension de la réaction d'acétylation aux nanofibrilles de cellulose

Après avoir réussi à acétyler les NCC en milieu aqueux basique, et optimisé les conditions de réaction, nous avons voulu savoir si la méthode pouvait s'appliquer aux nanofibrilles de cellulose (NFC). Cette réaction trouve son intérêt pour les NFC, qui sont généralement utilisées sous forme de suspension aqueuse en raison de leur forte tendance à l'agrégation irréversible lors de la lyophilisation.

Les nanofibrilles de cellulose (NFC) employées également dans cette thèse proviennent du laboratoire suisse EMPA. Elles sont fournies sous forme de gel après désintégration mécanique de la poudre de cellulose, issue de la paille d'avoine, gonflée dans l'eau distillée. Les conditions expérimentales choisies pour ces expériences sont reportées dans le **Tableau III-15** et sont pratiquement les mêmes que celles utilisées pour l'acétylation des NCC dans le *Chapitre III-B.1.1* (expérience N°7). Nous avons sélectionné cette expérience car elle permettait d'obtenir un greffage des fonctions acétates sur les NCC lors de l'étude préliminaire. Seule la concentration en NFC a été divisée par deux, à cause de la forte viscosité des suspensions de NFC (concentration utilisée = 16 $g.L^{-1}$). En effet, pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} et une concentration de 25 $g.L^{-1}$, les viscosités de suspensions de NCC et de NFC correspondent respectivement à 4.10^{-3} Pa.s et 10 Pa.s. A noter que cette diminution de la concentration en nanocellulose a également conduit à une augmentation du ratio N_{AV}/N_{OH} puisque le ratio N_{AV}/N_{H2O} a été maintenu constant ($Vol._{AV} = Vol._{H2O}$).

Tableau III-14 : Tableau récapitulatif des conditions d'acétylation des NFC en milieu aqueux basique.

m_{NFC} (mg)	m_{K2CO3} (mg)	$N_{Catalyseur}/N_{OH}$ [a]	N_{AV}/N_{OH} [b]	$Vol._{H2O}$ (mL)	T (°C)	t (h)	pH
640	130	0,47	227	40	80	5	11

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [b] Ratio molaire de AV relatif aux -OH accessibles en surface des NCC.

B.6.1. Confirmation du greffage par spectroscopies IR-TF, RMN du solide et XPS

Le greffage a été confirmé par les spectroscopies IR-TF, RMN du solide et XPS. En spectroscopie IR-TF (**Figure III-16**), nous observons les pics caractéristiques de vibration de la fonction acétate greffée. Le taux d'acétylation des NFC ($Ac_{/OH}$) a été estimé à 11%. En spectroscopie RMN du solide (**Figure III-16**), nous avons confirmé le greffage des fonctions acétates et également observé la présence de PVAc résiduel dans l'échantillon. L'allure des

signaux de la cellulose, ainsi que la finesse des pics correspondant aux zones cristallines, n'ont pas été modifiés de manière significative après réaction. La cristallinité des NFC n'a donc pas été fortement impactée par le traitement chimique.

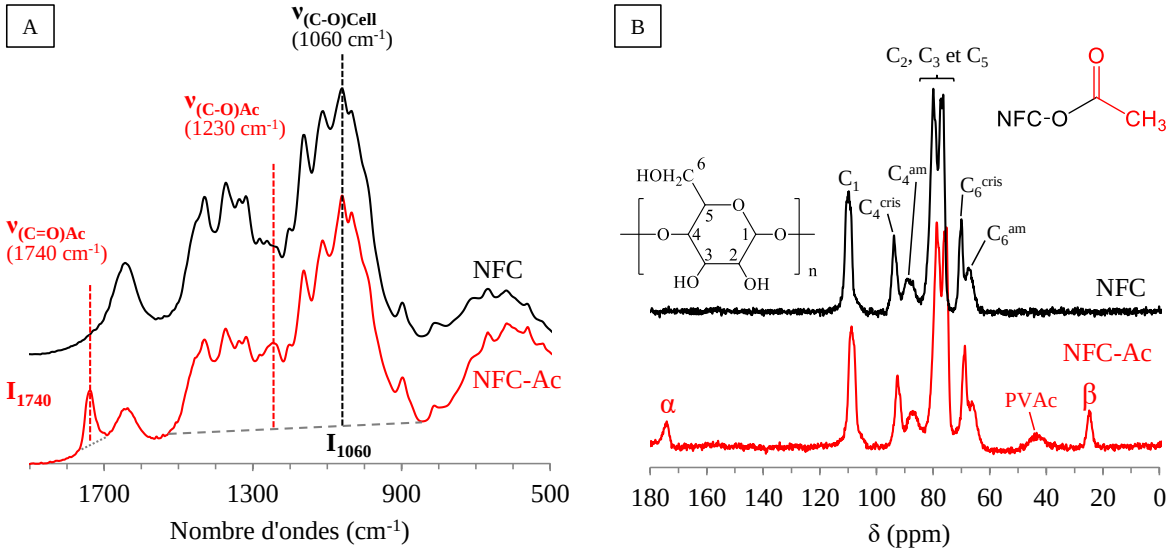
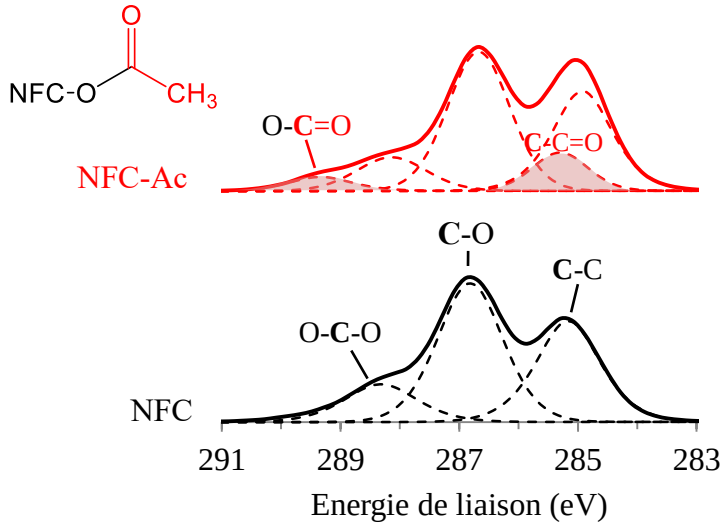


Figure III-16 : Spectres IR-TF (A) et RMN du solide (B) des NFC non modifiées et acétylées en conditions aqueuse basiques.

Au niveau de la composition atomique de surface, le spectre XPS, indique la présence de silicium et de traces de soufre, en plus des atomes caractéristiques de la cellulose (**Figure III-17**). Le silicium provient probablement de la plante initiale (paille d'avoine) mais l'origine du soufre n'a pas été identifiée. Le spectre XPS haute résolution du carbone C_{1s} des NFC est similaire à celui des NCC : nous retrouvons les signaux de la cellulose (O-**C**-O et **C**-O) et ceux de la pollution de surface (**C**-C). Après acétylation, le profil est similaire à celui obtenu pour les NCC : la composition atomique varie peu, le ratio O/C diminue très légèrement et les deux pics de la fonction acétate (O-**C**=O et **C**-C=O) sont visibles. L'observation de la contribution **C**-C=O, confirme la présence d'une quantité non négligeable de PVAc résiduel (*Cf. Chapitre III-B.1.3.i.*). Le degré de substitution de surface (DSS) a été estimé à 0,15 à partir du spectre XPS haute résolution du C_{1s} des particules NFC-Ac.



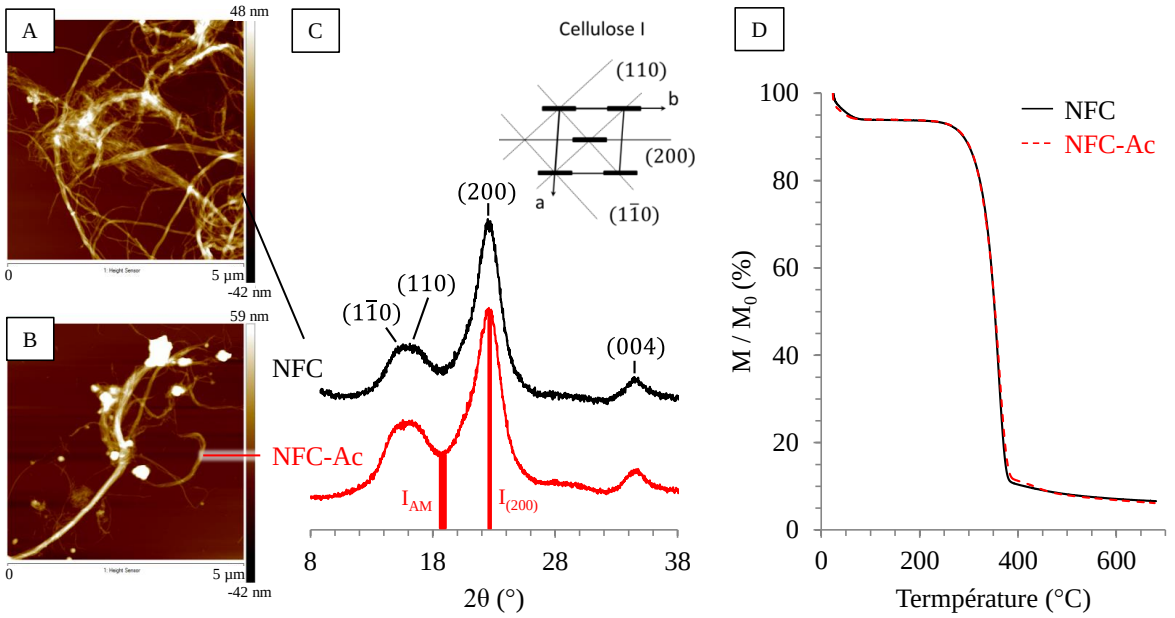
Particules	Composition élémentaire (% at.)				Ratio O/C
	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}	Si_{2p}	
NFC	65	34	0,2	1,3	0,52
NFC-Ac	66	33	0,2	1,1	0,50

	Proportion des environnements chimiques du C_{1s} (% at.)					DSS
	C-C	C-CO	C-O	O-C-O	O-C=O	
NFC	33	-*	50	15	-	-
NFC-Ac	18	18	52	12	5,3	0,15

Figure III-17 : Spectres XPS haute résolution du C_{1s} pour les NFC et NFC-Ac et leurs compositions atomique de surface et relative des différents environnements chimiques du carbone. Le degré de substitution de surface (DSS) estimé à partir du spectre XPS de NFC-Ac est également reporté.

B.6.2. Impact de l'acétylation sur la morphologie, la cristallinité et les propriétés thermiques des NFC

Les micrographies AFM, profiles DRX, thermogrammes et autres propriétés des NFC avant et après acétylation sont présentés **Figure III-18**. Avant le traitement, les NFC se présentent comme un réseau interconnecté de nanofibrilles semi-cristallines, chargées négativement en surface (pour plus de détail, *Cf. Chapitre II-A.1.3.*). Par rapport aux NCC, l'indice de cristallinité est plus faible (présence de zones amorphes) et la stabilité thermique est plus grande (pas de groupements sulfates en surface). Après acétylation, nous n'observons pas de modification notable des propriétés des NFC, seulement une légère diminution du diamètre et de la valeur absolue du potentiel zêta.



Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Taille des particules		ICr (%)	ξ (mV)	Propriétés thermiques		
		L (µm)	ϕ (nm)			$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
NFC	-	> 5	13 ± 4	70	-26 ± 5	296	361	6,6
NFC-Ac	11	> 5	9,2 ± 5,6	68	-22 ± 5	296	363	6,2

Figure III-18 : Microgaphies AFM (A, B), profils DRX (C), thermogrammes (D) et tableau récapitulatif des différentes propriétés des NFC avant et après acétylation.

C. ACÉTYLATION DES NCC PAR L'ACÉTATE DE VINYLE EN CONDITIONS AQUEUSES NEUTRES

C.1. Contexte

Nous avons pu voir au chapitre précédent qu'en conditions aqueuses basiques, l'acétylation des NCC s'accompagnait de la formation de poly(acétate de vinyle) dans le milieu. Ce polymère se retrouve en quantité plus ou moins importante (en fonction du temps de réaction) dans le matériau récupéré en fin de réaction, malgré les différentes étapes de purification (*Cf. Chapitre V.A.1.2*). La production de ce produit secondaire a été attribuée à la polymérisation de l'acétate de vinyle pendant le traitement, qui semble être favorisée par le milieu basique (*Cf. Chapitre V.A.2*). Même sous forme de traces, ce polymère pourrait impacter les propriétés de surface des NCC. Par conséquent, nous avons cherché à modifier les conditions opératoires du chapitre précédent, de manière à pouvoir réaliser la réaction en milieu neutre et limiter ainsi la formation du PVAc. Partant des conditions de l'expérience N°7 (*Cf. Chapitre III-B.1.1*), le pH du milieu réactionnel a donc été ajusté en introduisant du $KHSO_4$ dans le milieu. Dans ces conditions, l'activité catalytique devrait être induite par $KHCO_3$, l'espèce prédominante à pH neutre.

Les différentes conditions de réaction envisagées pour cette étude sont résumées dans le **Tableau III-16**. Dans certains cas, nous avons répété la réaction sur le même substrat (NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3), dans le but d'améliorer le rendement de l'estérification.

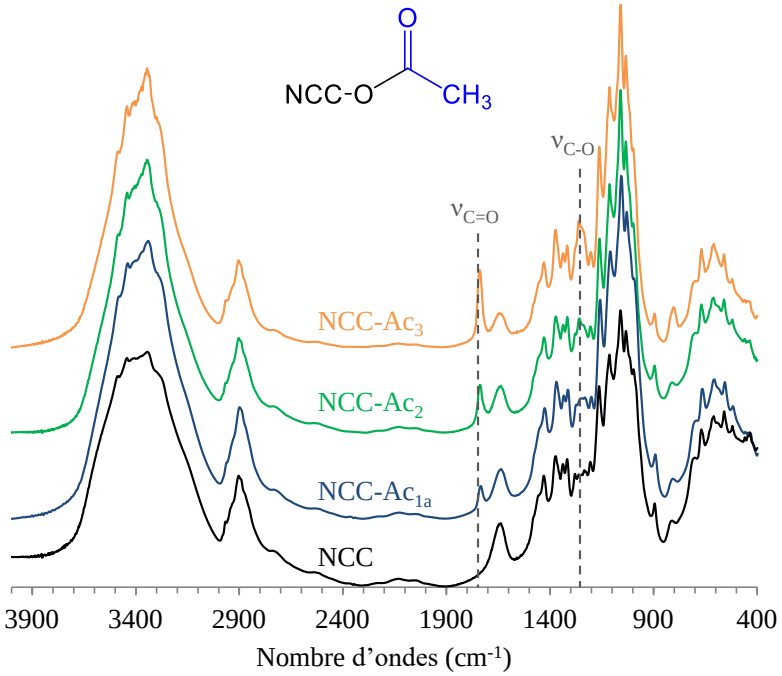
Tableau III-15 : Récapitulatif des conditions de réaction utilisées pour l'acétylation des NCC par AV ($Vol._{AV} = Vol._{H2O}$) en conditions aqueuses neutres (pH = 7).

N°	Particules	Substrat initial	$m_{substrat}$ (g)	m_{K2CO3} (g)	$N_{catalyseur}$ / N_{OHs} [a]	$Vol._{H2O}$ (mL)	N_{AV}/ N_{OHs} [b]	T (°C)	t (h)
1a	NCC-Ac_{1a}	NCC	5,0	1,0	0,47	165	121	80	5
1b	NCC-Ac_{1b}	NCC	1,0	0,2	0,47	33	121	80	15
1c	NCC-Ac_{1c}	NCC	1,0	0,6	1,41	33	121	80	5
2	NCC-Ac_2	NCC-Ac_{1a}	2,0	0,4	0,47	66	121	80	5
3	NCC-Ac_3	NCC-Ac_2	1,4	0,28	0,47	46	121	80	5

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC. [b] Ratio molaire de AV relatif aux -OH accessibles en surface des NCC.

C.2. Évaluation du taux de greffage par spectroscopie IR-TF

Les différents spectres infrarouges obtenus ainsi que les taux d'acétylation correspondant ($Ac_{/OH}$) sont reportés **Figure III-19**.



Particules	$Ac_{/OH}$ (%)
NCC-Ac_{1a}	2,5 ± 0,2
NCC-Ac_{1b}	2,8 ± 0,4
NCC-Ac_{1c}	1,4 ± 0,3
NCC-Ac_2	5,5 ± 0,6
NCC-Ac_3	10 ± 1

Figure III-19 : Spectres IR-TF et taux d'acétylation ($Ac_{/OH}$) obtenus après acétylation des NCC par AV dans les conditions du **Tableau III-16**.

La première expérience, réalisée dans les conditions similaires à celles utilisées en milieu basique (NCC-Ac_{1a}), a conduit à la substitution de seulement 2,5 % des OH, ce qui correspond à environ 15% des hydroxyles de surface. La multiplication du temps de réaction par trois (NCC-Ac_{1b}), n'a pas permis d'améliorer le taux d'acétylation de manière significative, malgré le large excès de AV présent dans le milieu. De même, aucune amélioration (voire le contraire) n'a été obtenue en augmentant la concentration en catalyseur (NCC-Ac_{1c}). En revanche, nous avons observé une augmentation graduelle du taux d'acétylation en répétant la réaction initiale, une fois (NCC-Ac_2), puis deux fois (NCC-Ac_3) sur le même substrat. Même si une grande quantité de réactif est toujours disponible à la fin de chaque expérience (même après 15h de réaction), l'arrêt précoce de la réaction pourrait être causé par la consommation rapide du catalyseur $KHCO_3$ au cours de la réaction : l'acide acétique libéré au cours de l'hydrolyse partielle de AV, pourrait réagir avec $KHCO_3$ par réaction acido-basique, pour conduire à la formation de CH_3COOK, CO_2 et H_2O. Cette

hypothèse semble être confortée par la détection d'acétate de potassium dans le milieu en fin de réaction, en quantité molaire proche de celle du catalyseur initialement introduit (*Cf. Annexe III-C*). Cependant, aucune amélioration n'a été obtenue en augmentant la concentration en catalyseur (NCC-Ac_{1c}), probablement parce que le $KHCO_3$ est rapidement consommé par l'acide acétique formé (nous observons une diminution rapide du pH au cours des 40 premières minutes de réaction (pH_{40min} = 5)). Le plus faible taux d'acétylation obtenu dans ces conditions, est peut-être lié à l'augmentation de la force ionique du milieu réactionnel (modification des états de transitions et/ou de l'état d'agrégation des nanoparticules par effet d'écrantage).

C.3. Confirmation du greffage par RMN et XPS

Le greffage des fonctions acétates sur les NCC a été confirmé par spectroscopie RMN du ^{13}C en phase solide (CP-MAS) et XPS (**Figure III-20** et **Figure III-21**). Sur les spectres RMN, nous observons bien les déplacements chimiques caractéristiques du groupement acétate (**Figure III-20**) L'allure des signaux de la cellulose, ainsi que la finesse des pics correspondant aux zones cristallines, n'ont pas été modifiés de manière significative après réaction, en cohérence avec un greffage restreint à la surface des nanoparticules cellulosiques. Par ailleurs, et contrairement à la réaction en milieu basique, nous n'observons aucun signal attribuable à d'éventuelles traces de PVAc (appuyé par l'analyse IR-TF du milieu réactionnel après acétylation, ne présentant aucune trace de PVAc).

Au niveau des spectres XPS, nous retrouvons des profils similaires à ceux obtenus après acétylation en milieu basique (**Figure III-21**). Nous retrouvons les pics caractéristiques de la fonction acétate (C=O et **C**-CO), la composante **C**-CO n'étant observée que pour les taux de greffage plus importants (NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3). Comme il n'y a pas de PVAc résiduel dans ces échantillons, la contribution **C**-CO proposée est imputable uniquement aux acétates liés à la cellulose. La contribution en S_{2p} ne varie pas, indiquant que les fonctions sulfates de surface ne sont toujours pas clivées. Il n'y a pas non plus de modification notable du ratio O/C, excepté pour NCC-Ac_3, qui est plus modifié. Dans ce cas, nous observons également une contribution plus importante du pic **C**-C attribué à la pollution de surface. La présence de silicium a une nouvel fois été attribuée à la graisse lubrifiante utilisée pour les montages. Le DSS calculé à partir de l'équation **Eq. III-4** augmente graduellement avec le nombre d'acétylations répétées, confirmant les résultats de l'analyse IR et RMN.

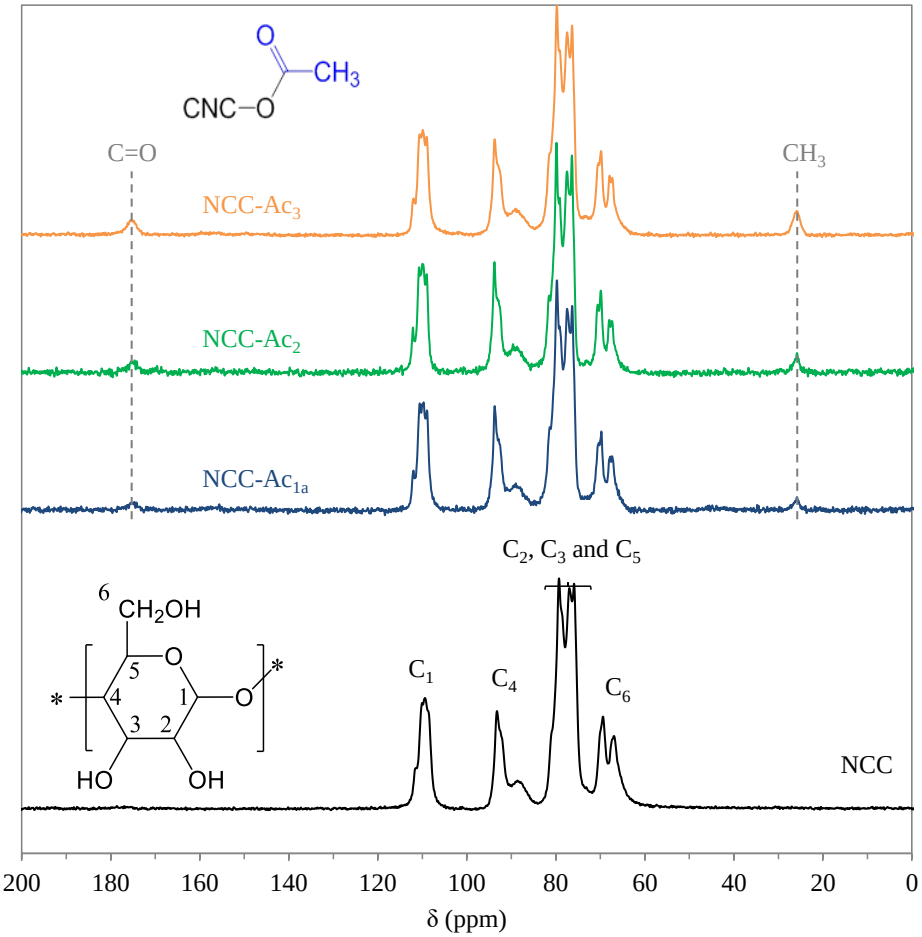
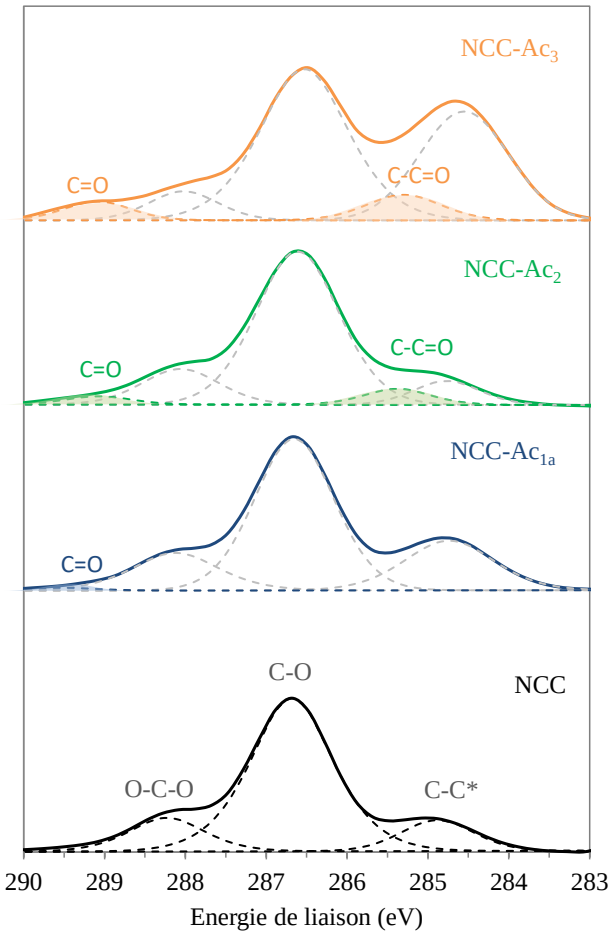


Figure III-20 : Spectres RMN du ^{13}C en phase solide (CP-MAS) obtenus après acétylation des NCC par AV dans les conditions du **Tableau III-16**.



Particules	Composition élémentaire (% at.)						Ratio O/C
	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}	Na_{1s}	K_{2p3}	Si_{2p}	
NCC	58,6	39,9	0,6	0,7	-	0,2	0,68
NCC-Ac_{1a}	58,0	38,8	0,6	0,2	0,3	2,1	0,67
NCC-Ac_2	58,9	40,2	0,6	0,1	< 0,1*	3,2	0,68
NCC-Ac_3	56,9	33,8	0,6	0,1	< 0,1*	8,7	0,59

*limite de détection de l'appareil

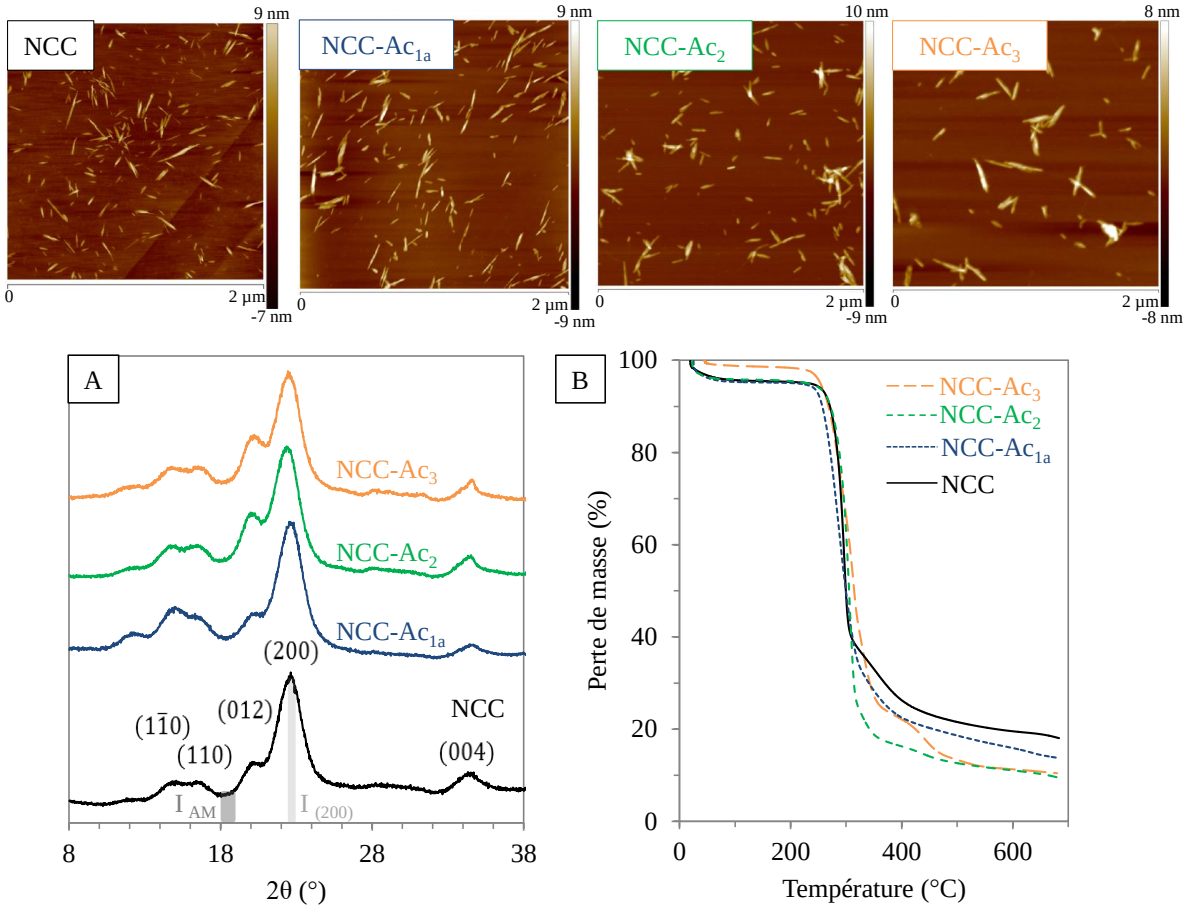
Particules	Composition relative des environnements chimiques du C_{1s} (% at.)					DSS
	C-C	C-C=O	C-O	O-C-O	O-C=O	
NCC	15	-*	69	16	-	-
NCC-Ac_{1a}	17	-*	67	14	1,3	0,05
NCC-Ac_2	11	3,4	67	16	2,6	0,09
NCC-Ac_3	33	9,6	44	9	4,4	0,25

*Composante non proposée dans le modèle mathématique de déconvolution et intégrée à la composante C-C

Figure III-21 : Spectres XPS haute résolution du C_{1s} des NCC et NCC acétylés en milieu aqueux neutre et compositions atomique de surface et relative des différents environnements chimiques du carbone. Le DSS estimé à partir du spectre XPS de NCC-Ac est également reporté.

C.4. Impact de l'acétylation sur la morphologie, la structure et la stabilité thermique des NCC

Les caractéristiques morphologique, cristalline et thermique avec les images AFM, profils DRX et thermogrammes des NCC avant et après acétylation en conditions aqueuses neutres sont présentées sur la **Figure III-22**.



Particules	Ac/OH (%)	Dimensions [AFM]		Cristallinité [DRX]	Propriétés thermiques [TGA]		
		L (nm)	ϕ (nm)	ICr (%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
NCC	-	110 ± 48	5,1 ± 2.5	83	269	296	20
NCC-Ac_{1a}	2,5	110 ± 55	4,4 ± 1.8	78	256	287	14
NCC-Ac_2	5,5	112 ± 60	4,3 ± 1.2	77	266	307	10
NCC-Ac_3	10	115 ± 61	4,0 ± 1.4	75	259	313	10

Figure III-22 : Micrographies AFM, profils DRX (A), thermogrammes (B) et tableau récapitulatif des différentes propriétés des NCC avant et après acétylation dans les conditions du **Tableau III-16**.

Comme dans les conditions basiques, les nanoparticules cellulosiques conservent leur morphologie en bâtonnet après les différents traitements, et une légère diminution du diamètre est observée (attribuées à la séparation de cristallites élémentaires initialement associées latéralement, *Cf. Chapitre III-B.3.1*). En revanche, le traitement en milieu neutre a beaucoup moins d'impact sur la longueur des particules, qui ne subit aucune diminution. A noter que les particules les plus modifiées (NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3) paraissent plus agrégées sur les images AFM, confirmant leur caractère plus hydrophobe. L'indice de cristallinité ne diminue que très légèrement après acétylation et les profils DRX sont très peu affectés, confirmant que le greffage se produit uniquement en surface. En ce qui concerne les analyses ATG, la stabilité thermique des NCC acétylés dans les conditions neutres est meilleure qu'en milieu basique. En effet, nous trouvons des valeurs de $T_{5\%}$ et T_{max} plus élevées pour des conditions de réaction équivalentes, même après avoir répété trois fois la réaction (pour rappel, $T_{5\%} = 214°C$ et $T_{max} = 270°C$ en milieu basique dans des conditions similaires, *Cf. Chapitre III-B.4*). Le traitement permet même d'augmenter T_{max} par rapport aux NCC non modifiés, lorsque le taux d'acétylation est suffisant (NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3). A noter que l'on observe une diminution du taux de résidus après acétylation (R), qui n'a pas été expliquée à ce stade de l'étude.

C.5. Impact de l'acétylation sur la balance hydrophile/hydrophobe des NCC

C.5.1. Dispersibilité des NCC-Ac en fonction de la polarité des solvants

C.5.1.i. Caractérisation des suspensions aqueuses par DLS et mesure du potentiel zêta

Comme pour la réaction en milieu basique, nous observons une diminution de la valeur absolue du potentiel zêta et une augmentation concomitante du Z-average (et du PDI) après acétylation (attribuées à une agrégation partielle des particules après la substitution de certains -OH de surface par les fonctions acétates) (**Figure III-23**). En revanche, contrairement à ce qui avait été observé en milieu basique, une tendance claire a pu être identifiée en fonction du taux de greffage : la valeur absolue de ξ diminue avec le taux de greffage, pendant que l'agrégation augmente. L'agrégation des nanoparticules acétylées peut donc être attribuée raisonnablement à l'augmentation du caractère hydrophobe en surface des particules.

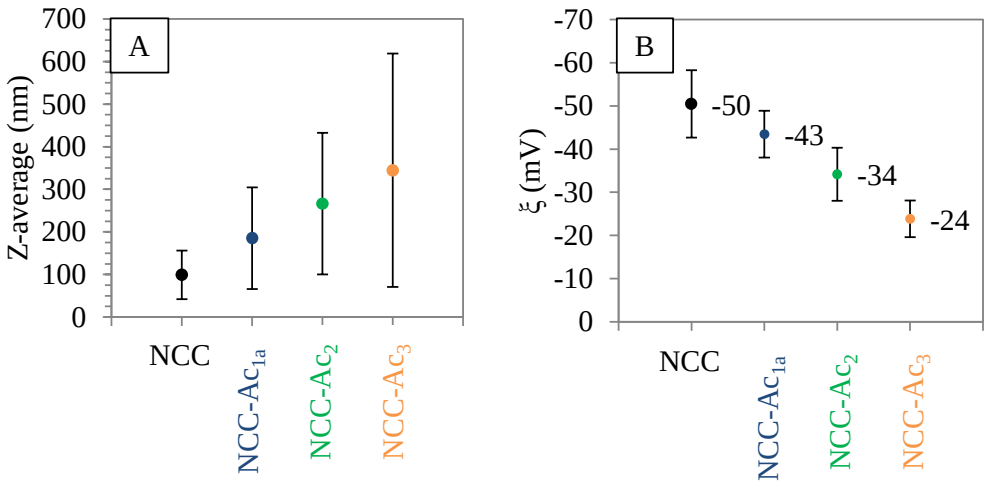
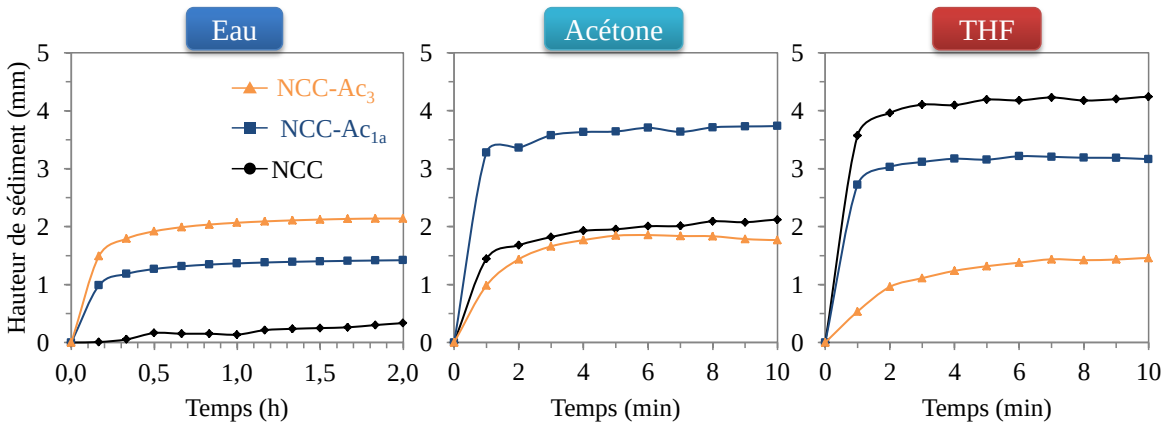


Figure III-23 : Evolution de Z-average déterminé par DLS (A) et du potentiel zêta (B) dans l'eau distillée à pH 7 des NCC avant et après les acétylations successives.

C.5.1.ii. Évaluation de la stabilité des suspensions dans l'eau, l'acétone et le THF par diffusion multiple de la lumière (Turbiscan®)

La stabilité des suspensions de NCC acétylés a été étudiée dans l'eau, l'acétone et le THF, à l'aide du Turbiscan®. L'évolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps d'analyse est présenté **Figure III-24**, pour les échantillons NCC, NCC-Ac_{1a} et NCC-Ac_3. La vitesse de sédimentation, calculée à partir de ces courbes, est également reportée. Comme pour la réaction en milieu basique, l'acétylation conduit à une sédimentation progressive des particules, quel que soit le type de solvant. Nous notons les mêmes tendances que précédemment, à savoir : dans l'eau, une augmentation de la vitesse de sédimentation avec le taux d'acétylation, et inversement, dans le THF une diminution. En revanche, dans l'acétone, il n'y a pas de tendance claire établie. Nous pouvons tout de même raisonnablement conclure que l'acétylation modifie la balance hydrophile/hydrophobe en surface des NCC, et améliore leur compatibilité avec les solvants peu polaires.



Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Vitesse de sédimentation ($mm.h^{-1}$)			ξ (mV)[a]
		H_2O	Acétone	THF	
NCC	-	0,04	86	214	-51 ± 6
NCC-Ac_{1a}	2,5	5,9	197	163	-43 ± 5
NCC-Ac_3	10	9,0	59	32	-24 ± 4

Figure III-24 : Evolution de la hauteur du sédiment en fonction du temps d'analyse pour les dispersions de NCC, NCC-Ac_{1a} et NCC-Ac_3 (solvant : eau, acétone ou THF) et valeurs des vitesses de sédimentation calculées à partir de la pente à l'origine. La concentration en particules est de 10 $g.L^{-1}$.

C.5.2. Mouillabilité des films à base de NCC-Ac

La mouillabilité des films cellulosiques préparés à partir de NCC-Ac_{1a}, NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3 a été étudiée par goniométrie, et comparée à celle des films à base de NCC non modifiés. La valeur des angles de contact, ainsi que les énergies de surface avec leurs composantes dispersive et polaire, sont reportées dans le **Tableau III-17**. L'angle de contact avec l'eau commence à augmenter graduellement, uniquement à partir de la deuxième acétylation (NCC-Ac_2). A partir de ce taux de greffage, l'énergie de surface commence également à diminuer, de même que la contribution polaire (γ_S^P). La contribution dispersive (γ_S^D), quant à elle, augmente légèrement. La surface des particules devient donc progressivement plus hydrophobe à partir de ce taux de greffage (en supposant que la rugosité de surface n'est pas trop altérée).

Tableau III-16 : Valeurs des angles de contact mesurés avec H_2O, $C_2H_6O_2$ et CH_2I_2 à la surface des films NCC, NCC-Ac_{1a}, NCC-Ac_2 et NCC-Ac_3. Les énergies de surface avec leurs composantes polaire et dispersive sont également reportées.

Particules	$Ac_{/OH}$ (%)	Angle de contact moyen (°)			Energie de surface ($mJ.m^{-2}$)		
		H_2O	$C_2H_6O_2$	CH_2I_2	γ_S	γ_S^P	γ_S^D
NCC	-	26	34	14	59	24	35
NCC-Ac_{1a}	2,5	25	33	17	63	30	34
NCC-Ac_2	5,5	33	28	26	61	25	35
NCC-Ac_3	10	40	31	24	58	22	36

D. EXTENSION DE LA RÉACTION À D'AUTRES ESTERS DE VINYLE

Dans une dernière étude, nous avons essayé d'étendre la méthode d'estérification à d'autres esters de vinyle commerciaux (**Tableau III-18**).

Tableau III-17 : Structures chimiques des esters de vinyle commerciaux utilisés lors d'expériences préliminaires visant à estérifier les NCC en milieu aqueux basique.

Esters de vinyle	Abréviation	Structure chimique
Acétate de vinyle	AV	
Propionate de vinyle	ProV	
Pivalate de vinyle	PiV	
Méthacrylate de vinyle	MAV	
Crotonate de vinyle	CroV	
Benzoate de vinyle	BenV	
Cinnamate de vinyle	CinV	

Ces expériences ont été réalisées en conditions aqueuses basiques, à partir des conditions opératoires utilisées pour l'acétylation réalisées dans le *Chapitre III-B.1.1* (expérience N°7) (**Tableau III-19**).

Tableau III-18 : Récapitulatif des conditions de réaction utilisées pour l'estérification des NCC par les différents esters de vinyle (EV) commerciaux, en conditions aqueuses basiques.

m_{NCC} (mg)	m_{K2CO3} (mg)	$N_{Catalyseur}/N_{OHs}$ [a]	$Vol._{H2O}$ (ml)	$Vol._{EV}$ (ml)	T (°C)	t (h)	pH
660	133	0,47	22	22	80	5	11

[a] Ratio molaire de K_2CO_3 relatif aux -OH accessibles en surface des NCC.

Dans ces conditions expérimentales, l'analyse infrarouge des échantillons après réaction (**Figure III-25**) n'a malheureusement pas conduit à l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des différentes fonctions esters éventuellement greffées. L'absence de greffage a également été confirmée par la RMN du solide. Nous pensons, qu'en raison du

caractère plus hydrophobe des autres esters de vinyle comparé à l'acétate de vinyle, il est plus difficile de mettre en contact les espèces chimiques entre elles, ce qui est nécessaire pour que la réaction ait lieu. En effet, nous avons affaire à un système de réaction hétérogène, dans lequel le réactif est non miscible avec le solvant. Des changements de conditions expérimentales s'avèrent donc nécessaires pour que ces réactions puissent se produire. Nous pouvons notamment envisager l'utilisation d'un tensioactif, afin de favoriser le contact entre les NCC et les réactifs. Ces expériences seront réalisées à la suite de ce travail, dans de futures études.

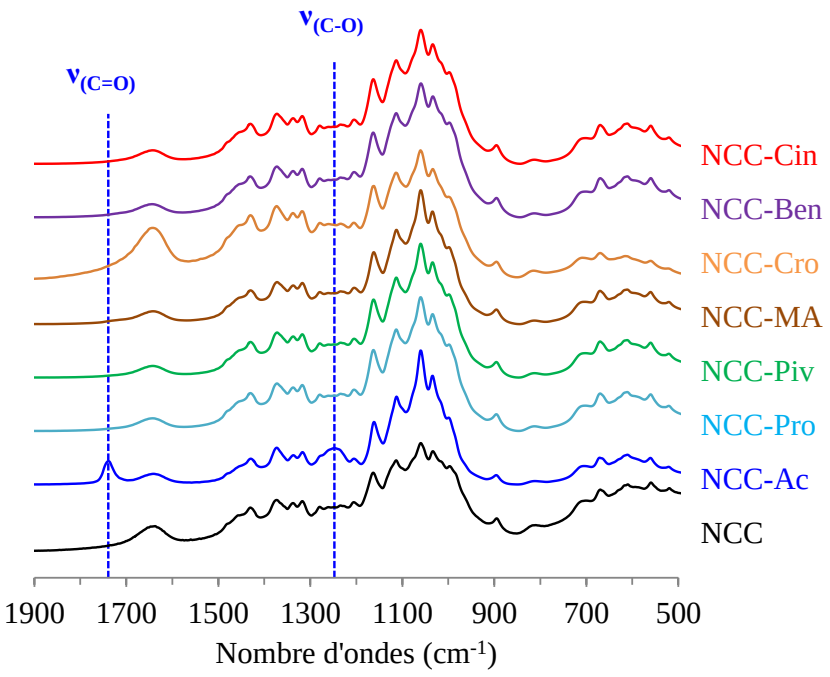


Figure III-25 : Spectres IR-TF des NCC avant et après traitement avec les esters de vinyle sélectionnés.

E. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE III

Dans ce chapitre, nous avons d'abord montré la faisabilité de la modification chimique de surface des NCC par transestérification de l'acétate de vinyle (AV) en milieu aqueux basique. Le taux d'acétylation a été déterminé de manière assez simple et rapide, grâce à la spectroscopie IR-TF. Le succès du greffage a été confirmé par spectroscopies RMN ^{13}C en phase solide (CP-MAS) et XPS. Nous avons étudié trois paramètres de réaction pour optimiser le taux de greffage : la concentration en AV, la température de réaction et le temps de réaction. Les conditions optimales de réaction en milieu basique (K_2CO_3, pH = 11) sont : un large excès de AV ($Vol._{AV} = Vol._{H2O}$) et une température de 80°C, le taux de greffage maximal étant atteint après 72h de réaction (substitution d'environ 90% des -OH de surface).

Dans ces conditions, nous avons observé la présence de PVAc résiduel après 2h de réaction, qui provient de la polymérisation de l'acétate de vinyle favorisée en milieu basique. Cette réaction secondaire sera valorisée dans le *Chapitre V*, pour produire des composites PVAc/NCCAc aux propriétés intéressantes. La morphologie, les dimensions et la cristallinité des NCC sont peu impactées par le traitement, la réaction se produisant essentiellement à l'extrême surface des NCC. Par contre, la stabilité thermique est légèrement diminuée. Au niveau des propriétés interfaciales, l'acétylation conduit à une augmentation du caractère hydrophobe à la surface des particules, qui permet d'améliorer leur dispersion dans les solvants peu polaires comme le THF. Des résultats similaires ont été obtenus lorsque la réaction d'acétylation a été étendue aux nanofibrilles de cellulose.

Lorsque, dans une étude préliminaire, la réaction a été testée sur d'autres esters de vinyle, elle n'a pas conduit au greffage désiré. Ces mauvais résultats ont été attribués au caractère plus hydrophobe des esters de vinyle utilisés, qui rend difficile le contact entre les NCC et le réactif. L'utilisation de tensioactifs pourrait permettre d'améliorer ces résultats.

Dans un deuxième temps, la réaction a été réalisée en milieu neutre, de manière à limiter la formation du PVAc, qui est favorisée par les conditions basiques. Le pH du milieu réactionnel a alors été ajusté en introduisant du $KHSO_4$ dans le milieu. Dans ces conditions, un taux de greffage beaucoup plus faible a été obtenu, mais la répétition de la réaction sur le même substrat a permis d'améliorer le rendement d'estérification de manière significative. Par rapport aux conditions basiques, la réaction en milieu neutre permet de fonctionnaliser les NCC en ayant un impact moindre sur leur morphologie et stabilité thermique, cette dernière

étant même améliorée à partir d'un certain taux de greffage. Au niveau des caractéristiques interfaciales, les NCC acétylés en milieu neutre ont un comportement similaire aux NCC modifiés en milieu basique ; ils sont plus hydrophobes que les NCC non modifiés, et plus compatibles avec les solvants peu polaires comme le THF.

CHAPITRE IV – ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC NATUREL CHARGÉ PAR LES NANOCELLULOSES

Although nature commences with reason and ends in experience it is necessary for us to do the opposite, that is to commence with experience and from this to proceed to investigate the reason.

Leonardo da Vinci

SOMMAIRE

A. PROPRIÉTÉS DES FILMS COMPOSITES NR-NCC ET NR-NFC CRUS 162

A.1. Contexte 163

A.2. Estimation du seuil de percolation massique 163

A.3. Estimation du module élastique par le modèle de percolation 164

A.4. Propriétés des composites crus chargés en nanocelluloses non modifiées 164

A.5. Impact de l'acétylation des NCC sur les propriétés des films composites crus 174

B. PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES NR-NCC VULCANISÉS, FORMULÉS SUR BRABENDER® 178

B.1. Contexte 178

B.2. Estimation de la densité de réticulation des matériaux vulcanisés 178

B.3. Observation de l'état de dispersion des NCC à l'intérieur de la matrice NR par MEB 179

B.4. Propriétés thermomécaniques des matériaux 180

B.5. Performances des NCC par rapport à d'autres types de charge 183

C. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE IV 185

Dans ce chapitre, les propriétés de renforcement des nanocelluloses dans la matrice caoutchouc naturel (NR) sont étudiées. Les matériaux composites NR/nanocelluloses seront analysés sous deux formes : i) films composites minces crus (300 µm) et ii) matériaux composites réticulés plus épais (1 mm). Après avoir estimé le seuil de percolation théorique des nanocelluloses, les propriétés microscopiques (MEB et MET), mécaniques (traction-rupture), viscoélastiques (DMA) et thermiques (ATG) des films composites minces crus seront premièrement discuté à différents taux de charges (1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20%) et pour deux types de nanocelluloses (NCC et NFC). L'impact de l'acétylation des NCC sur les propriétés des films composites crus sera également étudié. Dans un second temps, les performances des matériaux composites formulés sur Brabender® et vulcanisés (cuits) seront également déterminées. Enfin, les nanocelluloses seront comparées à d'autres charges classiques de type noir de carbone actuellement utilisé en industrie notamment pour le renfort de la matrice NR.

A. PROPRIÉTÉS DES FILMS COMPOSITES NR-NCC ET NR-NFC CRUS

A.1. Contexte

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés des composites de caoutchouc naturel (NR) chargés en NCC ou NFC, non modifiés ou acétylés, que nous avons comparées aux propriétés de la matrice NR. Pour cela nous avons préparé différents films composites non réticulés (crus), selon le protocole établi dans le *Chapitre II-C.1* (taux de charge : 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20% massique). L'épaisseur des films composites est d'environ 300 µm. La qualité de la dispersion des différentes charges à l'intérieur de la matrice NR a d'abord été évaluée par microscopie MEB et MET. L'impact du type de charge (NCC, NFC ou combinaison des deux) et de l'acétylation (réalisée en conditions aqueuses basiques) sur les propriétés mécaniques (tests de traction), viscoélastiques (DMA) et thermiques (TGA) des composites a ensuite été étudié.

A.2. Estimation du seuil de percolation massique

A partir d'un certain taux de charge (seuil de percolation), un réseau rigide de particules cellulosiques interconnectées par des liaisons hydrogènes se forme [**Herrick**, 1983], [**Dufresne**, 2006], [**Dufresne**, 2008], ce qui conduit à un renforcement significatif des propriétés mécaniques de la matrice. Le seuil de percolation théorique massique des nanocelluloses à l'intérieur de notre matrice NR (ω_c^{cell}) est déterminée à partir du seuil de percolation théorique volumique (ϕ_c^{cell}) par l'équation suivante :

$$\omega_c^{cell} = \frac{\phi_c^{cell}}{\frac{\rho_{NR}}{\rho_{cell}} + (1 - \frac{\rho_{NR}}{\rho_{cell}})\phi_c^{cell}} \qquad (\mathbf{Eq.IV-1})$$

Avec ρ_{NR} = 0,947 (donnée du fournisseur), ρ_{cell} = 1,5 [**Moon**, 2011] et ϕ_c^{cell} = 0,7/f où f est le facteur de forme calculé à partir des images AFM présentées dans le *Chapitre I-A.1.3.ii.a*. La valeur moyenne trouvée pour les NCC correspond à f_{NCC} = 22 et celle pour les NFC à f_{NFC} > 150. Par conséquent, les seuils de percolation massiques théoriques ont été estimés à $\boldsymbol{\omega_c^{NCC}}$ **= 5,0%** pour les NCC et $\boldsymbol{\omega_c^{NFC}}$ **< 1%** pour les NFC.

A.3. Estimation du module élastique par le modèle de percolation

Le modèle de percolation permet alors de prédire au mieux l'évolution du module élastique des composites NR chargés en nanocelluloses : lorsque la température est bien supérieure à la T_g ($T > T_g + 50°C$), et que le module de la matrice est bien inférieure à celui du réseau percolant 3D, le module du composite au-dessus du seuil de percolation peut être prédit en multipliant la fraction volumique du réseau percolant par le module de la phase percolante (**Eq. I-12** dans le *Chapitre I-D.2.3.iii*). Appliquée aux NCC, l'équation devient :

$$E = \phi(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c})^{0,4}\, E_f$$

Avec ϕ la fraction volumique en NCC, ϕ_c le seuil de percolation volumique des NCC (ϕ_c = 0,032) et E_f le module théorique des NCC (E_f = 7,5 GPa) (valeurs issues de la littérature [**Bendahou**, 2010]). Cette estimation théorique sera plus tard utilisée, lors de l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

A.4. Propriétés des composites crus chargés en nanocelluloses non modifiées

A.4.1. Observation de l'état de dispersion des nanocelluloses à l'intérieur de la matrice NR par microscopie

Tout d'abord, nous avons étudié l'état de dispersion des nanocelluloses au sein de la matrice NR par deux techniques de microscopie (MEB et MET), afin d'étayer notre discussion sur l'éventuel renfort apporté par les nanocelluloses.

A.4.1.i. Observation de l'état de dispersion des NCC et NFC en MEB

La tranche des films composites fracturées NR-NCC (**Figure IV-1**) et NR-NFC (**Figure IV-2**) a été observée par MEB pour différents taux de charges. Quelle que soit le type de charge, la rugosité de la surface augmente avec l'ajout croissant de nanoparticules cellulosiques. Nous commençons à observer des agrégats micrométriques à partir de 5% pour les composites NR-NCC, et à partir de 2,5% pour les composites NR-NFC. Dans la littérature, nous observons souvent un gradient de concentration des NCC le long de l'épaisseur des films composites NR-NCC préparés par dépôt/évaporation [**Bras**, 2010]. Ici, la distribution des agrégats micrométriques de NCC au sein de la matrice NR est bien homogène sur l'ensemble de l'épaisseur des films composites (**Figure IV-1**). Avec notre méthode (*Chapitre II-C.1.1.*),

les NCC en suspension dans l'eau n'ont pas le temps de sédimenter lors du séchage rapide. Par contre, la distribution des agrégats de NFC est plus inégale, et les agrégats sont plus gros. Cela peut s'expliquer par la nature même de ces nanoparticules qui forment un réseau 3D plus ou moins homogène, avec des zones de connexion plus ou moins larges, et qui sont moins stables en suspension aqueuse. La surface des composites NR-NCC et NR-NFC présente également de nombreuses inclusions, surtout pour les taux de charge élevés. Ce phénomène peut s'expliquer par l'arrachement ou « *pull-out* » des agrégats microfibrillaires rigides lors de la fracture des films composites, laissant place à ces inclusions.

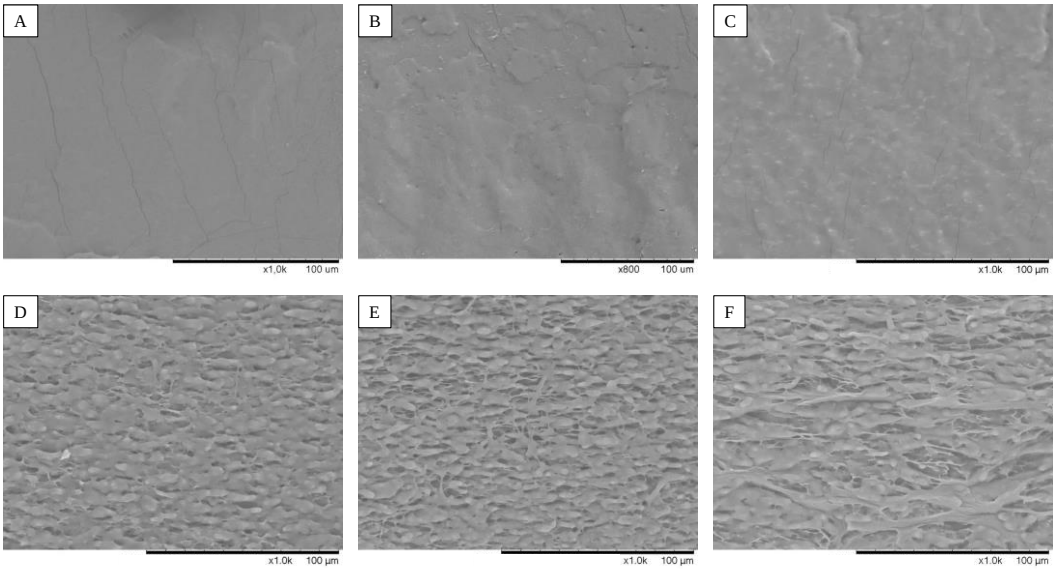


Figure IV-1 : Micrographies MEB de la tranche des films composites NR-NCC à différents taux de charge : 1% (A), 2,5% (B), 5% (C), 10% (D), 15% (E) et 20% (F).

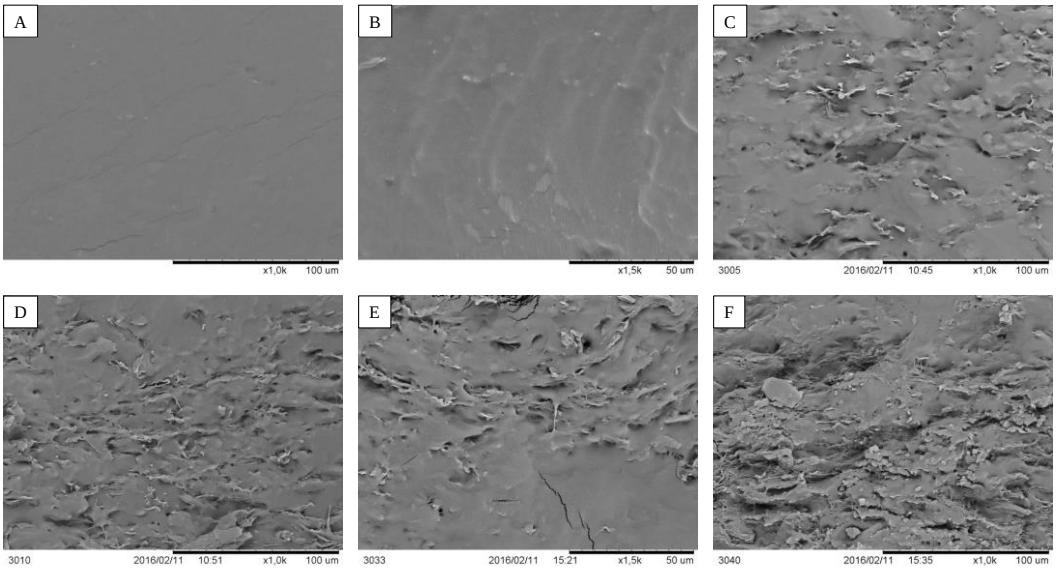


Figure IV-2 : Micrographies MEB de la tranche des films composites NR-NFC à différents taux de charge : 1% (A), 2,5% (B), 5% (C), 10% (D), 15% (E) et 20% (F).

A.4.1.ii. Observation de l'état de dispersion des nanocelluloses en MET

Pour connaître l'état de dispersion des particules cellulosiques à l'échelle nanométrique, nous avons observé ces mêmes tranches de films composites par microscopie électronique à transmission (MET). Les images obtenues pour les composites NR-NCC et NR-NFC sont exposées sur la **Figure IV-3**. Seuls les composites chargés avec plus de 5 % de particules sont présentés, les composites moins chargés n'ayant pu être découpés sous formes de tranches fines observables (films peu rigides, qui s'enroulent sur eux-mêmes à $T > T_g$). Nous pouvons confirmer la présence d'agrégats micrométriques pour les deux types de charge cellulosique. Nous observons également des points noirs en arrière-plan sur les micrographies des composites NR-NCC. Ces points – de l'ordre de la centaine de nanomètre – pourraient correspondre à des particules de NCC isolées. Sur la micrographie F de la **Figure IV-3**, nous distinguons également quelques NFC isolées. La charge à l'intérieur de la matrice NR semble donc dispersée sous la forme d'un mélange de nanoparticules isolées et d'agrégats. Les NCC ont tendance à s'associer sous forme d'un réseau micrométrique percolant bien défini, avec une certaine organisation structurale. Les NFC forment également un réseau percolant similaire, mais les agrégats sont plus massifs, compacts et désorganisés.

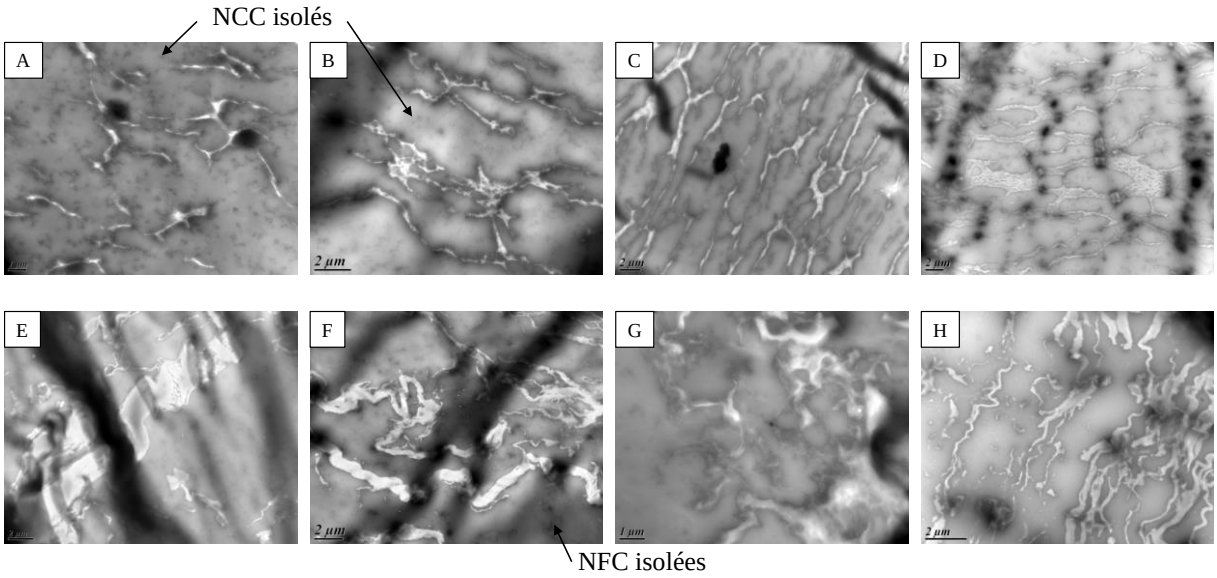


Figure IV-3 : Micrographies MET de la tranche des composites NR-NCC et NR-NFC à différents taux de charge. NCC : 5% (A), 10% (B), 15% (C) et 20% (D) ; NFC : 5% (E), 10% (F), 15% (G) et 20% (H).

A.4.2. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques des différents composites ont été étudiées à température ambiante (au-dessus de la T_g), par des essais mécaniques en traction. Les courbes contrainte-déformation des composites NR-NCC et NR-NFC à différents taux de charge, sont représentées sur la **Figure IV-4**.

A faibles taux de charge (1% et 2,5%), les composites NR-NCC présentent un comportement élastique non linéaire typique des polymères amorphes sollicités au-dessus de leur T_g [**Bendahou**, 2010]. Par rapport au NR seul, la contrainte augmente légèrement et reste plus ou moins constante jusqu'à la rupture du matériau. Aux taux de charges plus élevés, le comportement mécanique du matériau commence à changer. Les échantillons présentent un comportement plus rigide et fragile. Le taux de charge à partir duquel nous observons ce changement se situe autour de 5%, ce qui correspond au seuil de percolation estimé par l'équation **Eq. IV-1** (*Cf. Chapitre IV-A.2*). Le réseau percolant semble grossir à mesure que le taux de NCC augmente (Cf. **Figure IV-3**). Pour les composites NR-NFC, le changement de comportement est observé beaucoup plus tôt, dès 1% de NFC. En effet, les NFC sont naturellement enchevêtrées sous forme de réseau percolant, et de plus, présentent un seuil de percolation estimé à 1%, à cause de leur facteur de forme élevé. A faibles taux de charge, *i.e.* en-dessous du seuil de percolation, la matrice gouverne principalement les propriétés mécaniques des composites. Au-delà du seuil de percolation, les performances mécaniques sont fortement influencées par les propriétés de la charge.

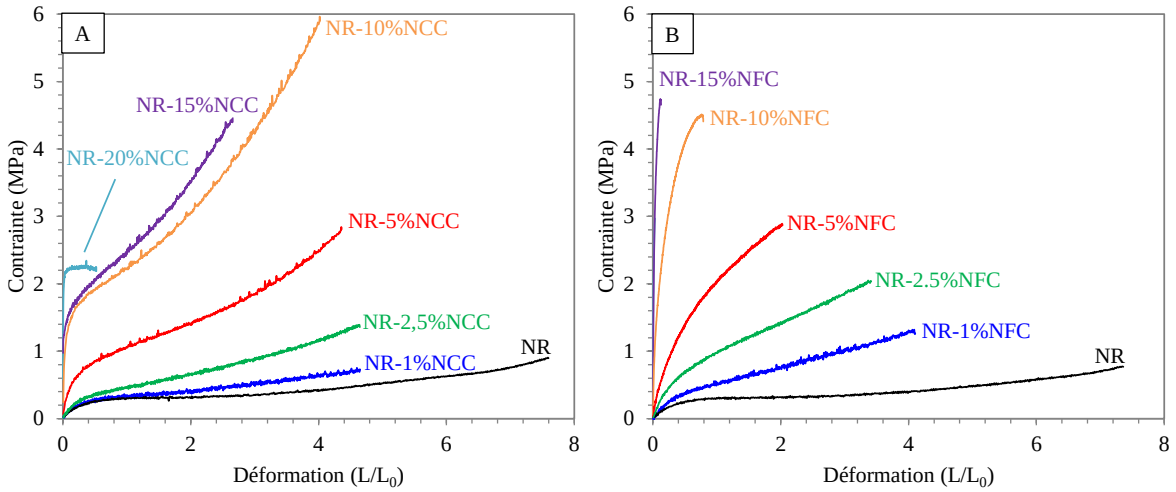


Figure IV-4 : Courbes contrainte-déformation des composites NR-NCC (A) et NR-NFC (B) à différents taux de charges, obtenues par essais mécaniques en traction (v = 30 mm/min).

Par ailleurs, les allures des courbes contrainte-déformation sont différentes entre les composites NR-NCC et NR-NFC. Les composites NR-NCC présentent un comportement ductile avec une allure qui ressemble à celle de la matrice NR – les chaînes polymères arrivent à glisser plus facilement les unes par rapport aux autres – alors que les composites NR-NFC ont un comportement fragile. Le facteur de forme plus élevé et l'enchevêtrement naturel du réseau de NFC, conduit probablement à la création de nœuds rigides micrométriques au sein de la matrice, qui immobilisent davantage les chaînes polymères.

L'évolution des grandeurs mécaniques issues de ces essais mécaniques de traction, est présentée sur les graphiques de la **Figure IV-5**. Quel que soit le type de charge, l'élongation à la rupture diminue fortement avec le taux de charge, pendant que le module élastique augmente. Ce résultat peut facilement s'expliquer par la restriction de la mobilité des chaînes polymères à proximité des particules cellulosiques rigides, qui conduit à un matériau plus rigide et une rupture prématurée. A taux de charge égal, la diminution de l'élongation à la rupture est plus importante dans le cas des NFC, en raison de l'enchevêtrement naturel des nanofibrilles, et de leur facteur de forme élevé. L'augmentation significative de la contrainte à la rupture avec le taux de charge pour les deux types de particules montre que la matrice NR est renforcée. La présence du réseau percolant de nanocelluloses restreint les chaînes polymères de la matrice. La résistance du matériau composite à l'étirement augmente ; il faut donc apporter une force, *i.e.* une contrainte, plus importante pour faire glisser les chaînes polymères les unes par rapport aux autres [**Kausch**, 2001]. Au-delà de 10% de taux de charge, la contrainte à la rupture commence à stagner, pour ensuite diminuer fortement lorsque le taux de charge atteint 20% (pour les deux types de matériaux). Cette perte de propriété mécanique a été attribuée à la formation d'agrégats plus importants ; le transfert des contraintes entre la matrice et la charge n'est pas optimal.

De manière générale, les composites NR-NCC sont plus performants que les composites NR-NFC, sauf aux faibles taux de charge (1% et 2,5%). L'enchevêtrement naturel des NFC sous forme de réseau percolant et leur facteur de forme élevé apportent plus de résistance au matériau aux faibles taux de charge, mais induit une plus forte agrégation et fragilité aux taux plus élevés. En comparaison, la présence d'un réseau percolant mieux structuré dans les NCC conduit à un meilleur transfert de la contrainte mécanique à travers la matrice. La plus grande cristallinité de ces particules peut également avoir une influence. A titre de comparaison, les performances mécaniques en traction de nos films NR-NCC crus (NCC provenant du bois) sont moins bonnes que celles obtenues par Bendahou *et al.* à partir

de NCC de palmier dattier [**Bendahou**, 2010] mais meilleures que celles obtenues par Bras *et al.* à partir de NCC de bagasse [**Bras**, 2010]. A noter que les vitesses de traction sont différentes dans chacune des études (*Cf. Chapitre I-D.2.2.*).

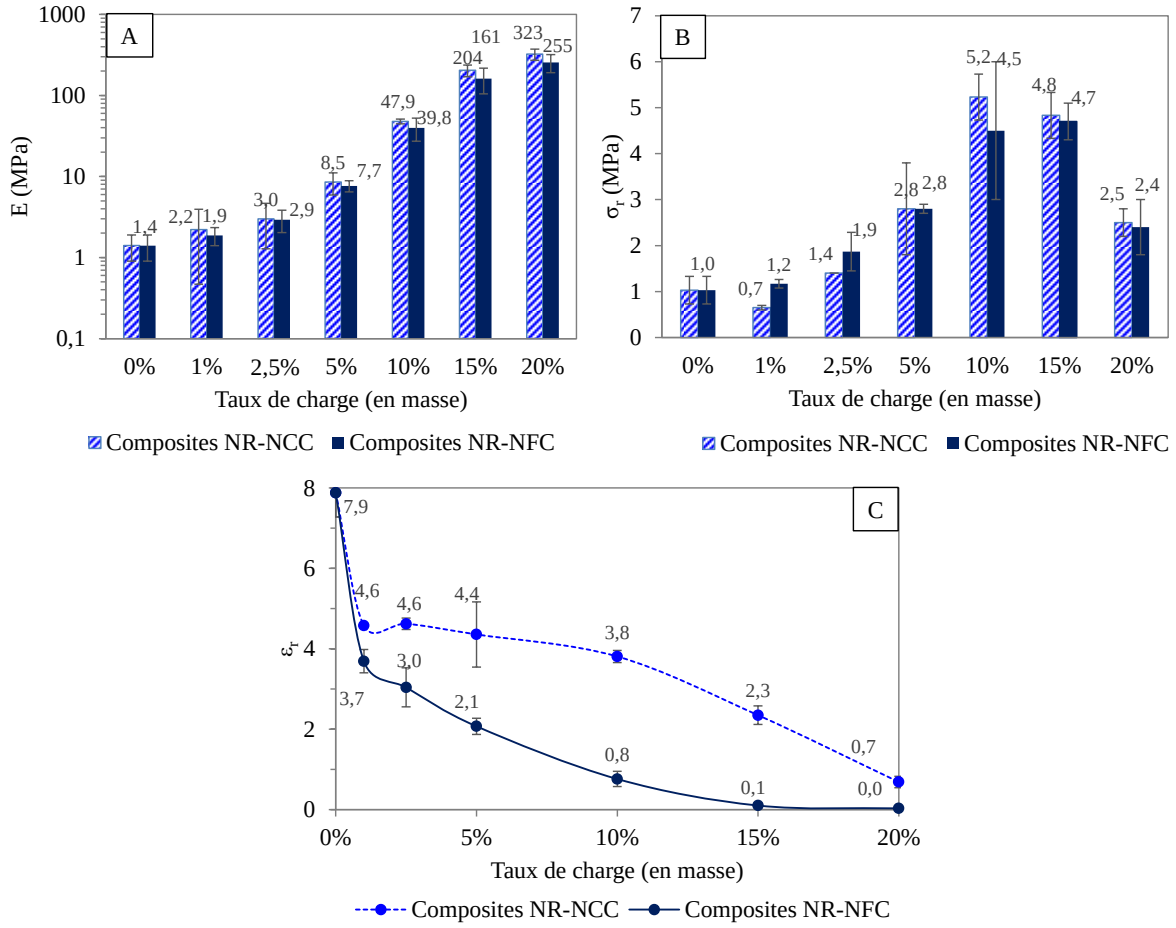


Figure IV-5 : Evolution des caractéristiques mécaniques des composites NR-NCC et NR-NFC en fonction du taux de charge : module élastique E (A), contrainte à la rupture σ_r (B) et élongation à la rupture ε_r (C).

A.4.3. Propriétés viscoélastiques évaluées par DMA

Les propriétés viscoélastiques des composites NR-NCC et NR-NFC ont été évaluées par DMA, sur une plage de température comprise entre -85 et 25°C (**Figure IV-6.A** et **B**). La courbe de la matrice NR brute est typique de celle d'un polymère thermoplastique amorphe de forte masse molaire. La chute brutale du module jusqu'à trois décades autour de -60°C correspond au phénomène de relaxation. Ce phénomène se retrouve dans la même zone de température que la T_g observée en DSC (T_g^{DSC} = -64 ± 1°C), et par conséquent, est associé à la manifestation inélastique de la transition vitreuse. Dans cet intervalle de température, le facteur d'amortissement (tan δ) passe par un maximum (**Figure IV-6.A'** et **B'**).

Les courbes DMA des films composites suivent la même évolution que celle de la matrice NR brute. Nous observons ainsi, sur chacune des courbes, les trois zones typiques des matériaux polymères : le plateau vitreux ($T < T_g$), la transition vitreuse (autour de -60°C) et le plateau caoutchoutique ($T > T_g$). A température ambiante (25°C), le module de conservation du caoutchouc naturel est d'environ 1 MPa. Les composites NR-NCC et NR-NFC présentent globalement le même comportement viscoélastique, mais lorsque le taux de charge augmente, le module de conservation sur le plateau caoutchoutique augmente fortement. A taux de charge comparable, la valeur de log E' est du même ordre de grandeur pour les NCC et NFC (sauf pour les composites chargés à 2,5%), et comparable à celle déterminée par traction. Les meilleurs résultats obtenus avec les NFC à faible taux de charge peuvent encore une fois s'expliquer par l'enchevêtrement naturel des NFC et leur rapport de forme élevé. Le facteur d'amortissement, correspondant à l'ampleur de la chute de E' lors de la transition vitreuse, diminue fortement avec l'ajout croissant de nanoparticules. La température de transition vitreuse est quasiment identique pour tous les composites (-56 ± 2 ºC), et le module de conservation sur le plateau vitreux est du même ordre de grandeur.

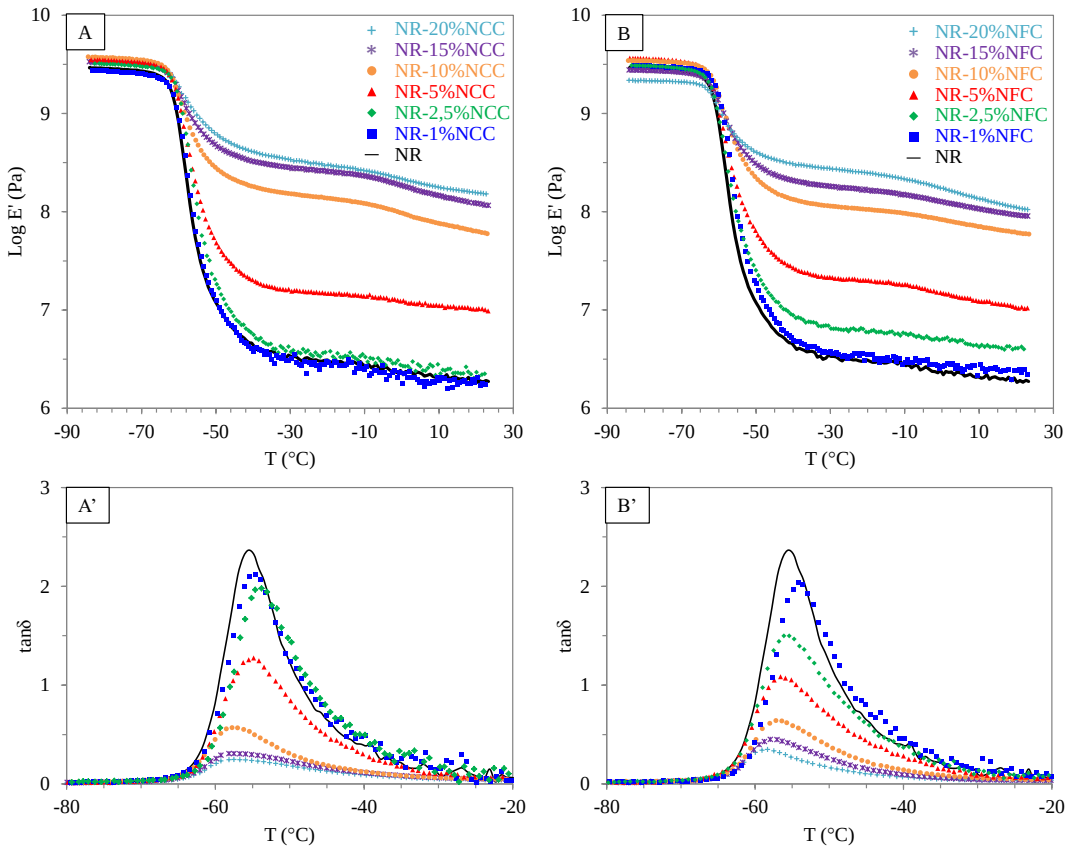


Figure IV-6 : Evolution du module de conservation (log E') et du facteur d'amortissement (tan δ) des composites NR-NCC (A et A') et NR-NFC (B et B') en fonction de la température.

En-dessous de la T_g, l'effet de renforcement des charges cellulosiques est faible car l'écart entre les modules de la charge et de la matrice n'est pas suffisamment grand dans cette plage de température. Au-dessus de la T_g par contre, le renforcement est significatif. Le rapport des modules de conservation du composite et de la matrice brute à 20°C ($\log E'_{20°C}/E'^{NR}_{20°C}$) a été tracé en fonction de la fraction volumique en nanocelluloses sur la **Figure IV-7**. L'évolution de ce rapport est en accord avec les données prédites par le modèle de percolation, confirmant que le renforcement est bien attribuable à la formation d'un réseau percolant de NCC (à partir de 5% de charge). Le modèle n'a pas été utilisé dans le cas des NR chargés en NFC puisque les dimensions des NFC n'ont pas pu être correctement définies (surtout la longueur des nanofibrilles) indispensable pour déterminer le seuil de percolation théorique.

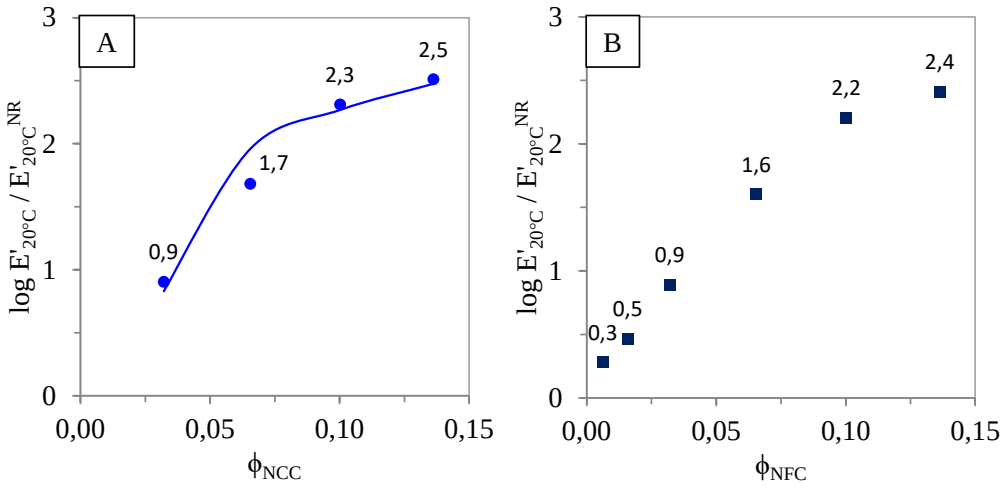


Figure IV-7 : Rapport des modules de conservation du composite et de la matrice brute à 20°C ($\log E'_{20°C}/E'^{NR}_{20°C}$), en fonction de la fraction volumique de la charge pour les composites NR-NCC (A) et NR-NFC (B). Les valeurs prédites par le modèle de percolation sont représentées en trait plein uniquement pour les NCC (Ef = 7,5 GPa [**Bendahou**, 2010]).

A titre de comparaison, les propriétés viscoélastiques de nos films NR crus chargés en nanocellulose sont similaires à la littérature [**Bendahou**, 2010]. Nous pouvons même constater une amélioration du module élastique à température ambiante de nos films NR-NCC comparés à ceux de Bras *et al.* [**Bras**, 2010].

A.4.4. Propriétés thermiques par ATG

La décomposition thermique du caoutchouc naturel brut sous atmosphère inerte (**Figure IV-8**) commence à partir de 300°C et est suivi par deux pertes de masse principales définies par deux mécanismes : i) la décomposition des chaînes de cis-1,4-polyisoprène avec formation de réseaux réticulés, entre 300°C et 400°C et ii) la dégradation des produits formés

accompagnée de leur volatilisation et/ou de leur pyrolyse, entre 400 et 500°C [**Williams**, 1995], [**Abraham**, 2013]. Le pic de décomposition le plus intense entre 300°C et 400°C, correspond à la scission thermique des liaisons C-C avec transfert des atomes d'hydrogène sur les sites de scission. Les températures de dégradation initiale ($T_{5\%}$) et maximales (T_{max}) du NR utilisé dans notre étude sont respectivement de 327 ± 2°C et 376 ± 2°C.

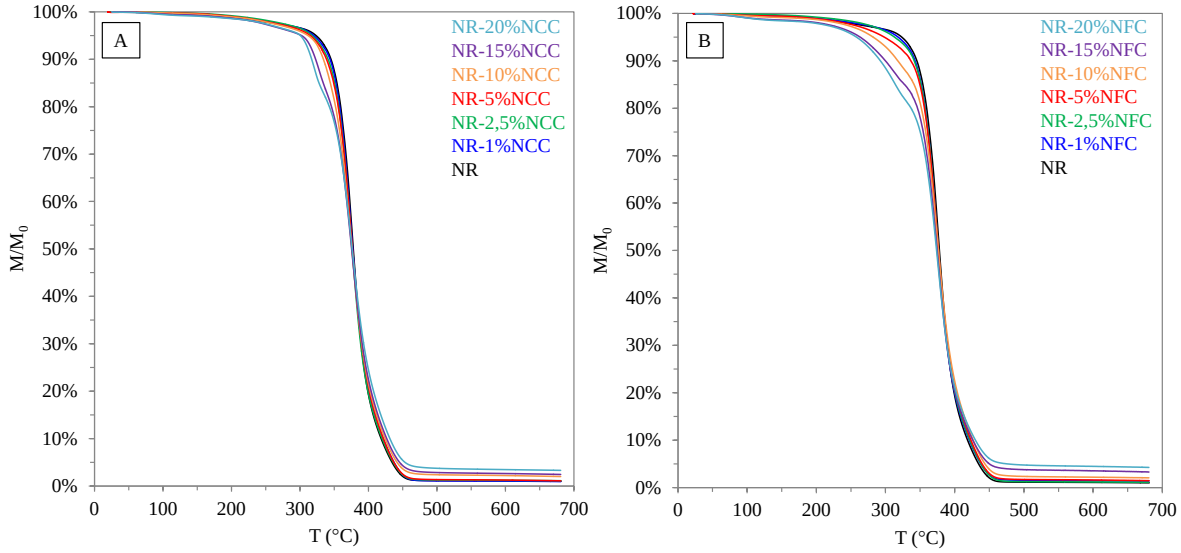


Figure IV-8 : Thermogrammes ATG des composites NR-NCC (A) et NR-NFC (B) pour différents taux de charge.

Le mécanisme de dégradation des composites chargés en nanocelluloses est légèrement plus complexe, et varie en fonction du taux de charge (**Figure IV-8**). Globalement, T_{max} est la même pour tous les matériaux, mais $T_{5\%}$ tend à diminuer avec l'ajout croissant de nanoparticules cellulosiques (**Figure IV-9**). Cette perte est cependant légère pour les composites chargés jusqu'à 10% de NCC (ou 2,5% de NFC), alors même que la dégradation des nanocelluloses est attendue plus tôt ($T_{5\%}^{NCC}$ = 269°C et $T_{5\%}^{NFC}$ = 296°C). Nous pouvons donc supposer dans ce cas, que les nanoparticules cellulosiques sont bien dispersées et protégées par la matrice NR, ce qui entraîne un retard de leur dégradation. Il existe donc *a priori* des interactions relativement fortes entre la charge et la matrice, malgré leur différence de polarité. A concentration plus élevée, la diminution des interactions charge-matrice au profit des interactions charge-charge conduit à une agrégation des nanoparticules sous formes de micro-agrégats (*Cf. Chapitre IV-A.4.1.*), qui sont alors moins protégées par la matrice et se dégradent plus tôt. La diminution plus rapide de $T_{5\%}$ dans le cas des composites

NR-NFC (dès 2,5% de NFC), peut être attribuée à l'agrégation plus importante des nanofibrilles dans la matrice, ainsi qu'à leur distribution moins homogène (*Cf. Chapitre IV-A.4.1*). L'augmentation du taux de résidus avec le taux de charge (**Figure IV-9**), est probablement liée à l'augmentation de la matière inorganique apportée par la charge.

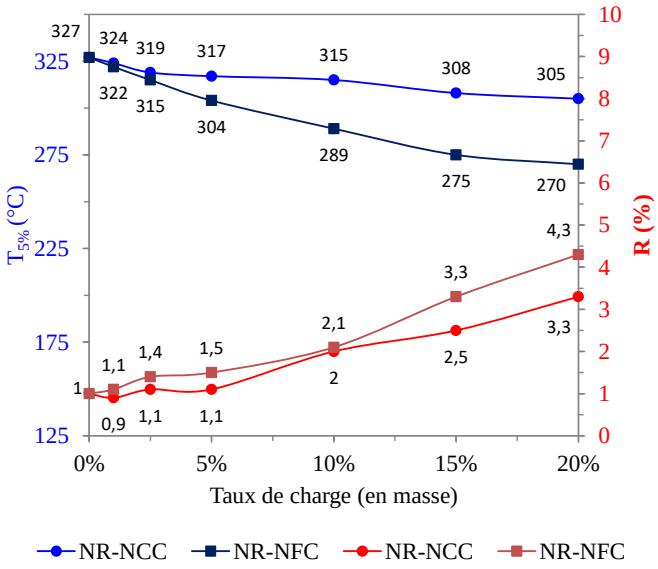


Figure IV-9 : Evolution de la température à 5% de dégradation ($T_{5\%}$) et du taux de résidu (R) en fonction du taux de charge pour les composites NR-NCC et NR-NFC.

A.4.5. Impact du mélange NCC/NFC sur les propriétés mécaniques, viscoélastiques et thermiques des composites crus

Des films composites NR-NCC/NFC ont été élaborés en incorporant les deux types de nanocellulose (NCC et NFC) au sein d'une même formulation. Le taux de nanocelluloses global a été fixé à 5% massique pour se situer au-dessus du seuil de percolation théorique, mais la proportion relative en NCC et NFC a été variée (**Tableau IV-1)**. Pour ces composites, la nomenclature suivante a été utilisée : le composite NR-$NCC_{4,5}$/$NFC_{0,5}$ par exemple, contient 4,5% de NCC et 0,5% de NFC. Les propriétés mécaniques (tests de traction), viscoélastiques (DMA) et thermiques (TGA) de ces composites ont été évaluées, et sont résumées dans le **Tableau IV-1.**

Pour les propriétés mécaniques en traction, l'augmentation de la proportion en NFC entraîne une diminution progressive et significative de l'élongation à la rupture, alors que la contrainte à la rupture et le module élastique sont très peu modifiés par rapport aux composites uniquement composés de NCC. Le composite NR-NCC_4/NFC_1 est celui qui présente les meilleures propriétés en traction. Au niveau des propriétés viscoélastiques, il n'y a que très peu de modifications, les modules de conservation en DMA (à 20°C et à -80°C) restent du même ordre de grandeur. Les résultats de la TGA, par contre, montrent que la stabilité thermique tend à diminuer lorsque la proportion en NFC augmente (agrégation des NFC et distribution moins homogène). Pour tous les matériaux, la température de dégradation maximale de change pas (T_{max} = 376 ± 2°C). Globalement, ces résultats montrent qu'il est possible de moduler les propriétés thermomécaniques des films composites, voire de les améliorer (cas de NR-NCC_4/NFC_1), en jouant sur la proportion NCC/NFC.

Tableau IV-1 : Influence de la proportion relative en NCC et NFC sur les propriétés mécaniques, viscoélastiques et thermiques des films composites chargés à 5% en nanocelluloses.

Composites	Traction			DMA		TGA	
	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	$E'_{20°C}$ (MPa)	$E'_{-80°C}$ (GPa)	$T_{5\%}$ (°C)	R(%)
NR	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	630 ± 50	1,7	2,7	327	1
NR-5%NCC	8,5 ± 2,6	2,8 ± 1,0	440 ± 50	10	3,5	317	1,1
NR-$NCC_{4,5}$/$NFC_{0,5}$	5,4 ± 1,2	1,7 ± 0,1	410 ± 20	18	4,0	318	1,4
NR-NCC_4/NFC_1	11 ± 1,9	3,3 ± 0,3	420 ± 10	10	2,3	313	1,2
NR-$NCC_{2,5}$/$NFC_{2,5}$	5,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1	370 ± 50	11	1,9	288	1,5
NR-NCC_1/NFC_4	5,4 ± 1,3	2,6 ± 0,2	210 ± 20	19	4,3	308	1,4
NR-$NCC_{0,5}$/$NFC_{4,5}$	6,4 ± 1,4	2,9 ± 0,2	240 ± 30	17	3,9	309	1,6
NR-5%NFC	6,8 ± 0,4	2,8 ± 0,1	210 ± 20	11	3,6	304	1,5

A.5. Impact de l'acétylation des NCC sur les propriétés des films composites crus

Dans le *Chapitre III*, nous avons montré que l'acétylation en milieu basique des NCC permettait d'augmenter le caractère hydrophobe à la surface des NCC, ce qui pourrait avoir un impact positif sur les propriétés interfaciales des composites NR/nanocelluloses, le cis-1,4-polyisoprène étant un polymère hydrophobe. Nous avons donc élaboré des films composites chargés par i) des NCC diversement acétylés ($NCCAc_{x\%}$), avec un taux de charge constant de 5% et ii) des teneurs variables en NCC acétylés à taux de greffage constant de

10% ($NCCAc_{10\%}$). La qualité de la dispersion des charges, ainsi que les propriétés thermomécaniques de ces composites ont ensuite été évaluées, et comparées à celles des composites chargés en NCC non modifiés. Pour ces composites, la nomenclature suivante a été utilisée : le composite NR-5%$NCCAc_{10\%}$ par exemple, contient 5% de NCC acétylés à 10% de taux de greffage.

A.5.1. Observation de l'état de dispersion des NCC-Ac à l'intérieur de la matrice NR par microscopie MET

Les clichés MET de la tranche des composites NR-5%$NCCAc_{10\%}$ et NR-10%$NCCAc_{10\%}$ ont mis en évidence la présence d'agrégats microscopiques de NCC acétylés dans la matrice NR (**Figure IV-10**). Comme pour les composites chargés en NCC non modifiés, les NCC acétylés ont tendance à s'associer sous forme de réseau micrométrique percolant bien défini, avec une certaine organisation structurale. Il existe également des nanoparticules isolées. La taille des agrégats est similaire à celle des agrégats formés par les particules non modifiées, mais la raison de leur formation pourrait être différente : les particules acétylées pourraient s'agréger lors de la mise en dispersion dans le latex, à cause de leur surface plus hydrophobe. Les différences entre NR-5%$NCCAc_{10\%}$ et NR-10%$NCCAc_{10\%}$ sont subtiles ; il semblerait que le réseau percolant soit plus compact et qu'il y ait moins de particules isolées pour le composite chargé à 10%.

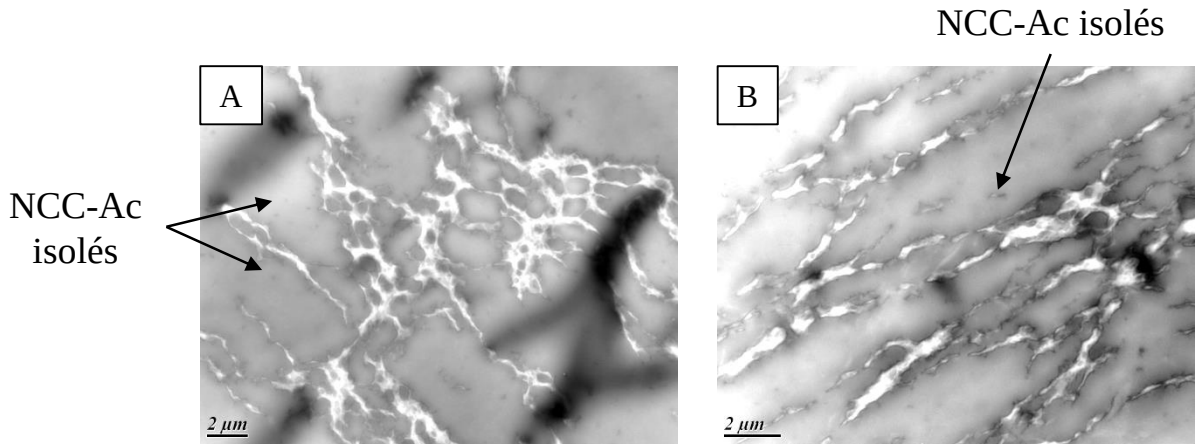


Figure IV-10 : Micrographies (MET) de la tranche des composites NR-5%$NCCAc_{10\%}$ (A) et NR-10%$NCCAc_{10\%}$ (B).

A.5.2. Propriétés mécaniques, viscoélastiques et thermiques

A.5.2.i. Impact du taux d'acétylation

A taux de charge constant (5%), l'acétylation des NCC entraîne la détérioration des propriétés mécaniques en traction (E et σ_r diminuent). Il n'y a pas de corrélation claire entre le taux d'acétylation des particules et la valeur du module en traction. Les propriétés viscoélastiques sur le plateau caoutchoutique sont peu modifiées jusqu'à 10% d'acétylation, mais le module $E'_{20°C}$ diminue au-delà (**Tableau IV-2**). Les modules de conservation sur le plateau vitreux ($E'_{-80°C}$) sont tous supérieurs à celui obtenu sans acétylation, ce qui pourrait indiquer une meilleure compatibilité entre la charge modifiée et la matrice [**Visakh**, 2012], [**Kargarzadeh**, 2015]. Malgré la persistance du réseau percolant après acétylation (**Figure IV-10**), les interactions entre particules acétylées devraient être *a priori* plus faibles (moins d'interactions hydrogènes), ce qui peut expliquer la dégradation des propriétés mécaniques dans ce cas (même si l'interaction avec la matrice est meilleure). En ce qui concerne la stabilité thermique, l'acétylation des NCC ne modifie pas la valeur de $T_{5\%}$ de manière significative. Pour tous les matériaux, la température de dégradation maximale de change pas (T_{max} = 376 ± 2°C).

Tableau IV-2 : Influence du degré d'acétylation des NCC, sur les propriétés thermomécaniques des films composites à 5% de taux de charge.

$Ac_{/OH}$ (%)	Traction			DMA			TGA*	
	E (MPa)	**σ_r** (MPa)	**ε_r** (%)	**$E'_{20°C}$** (MPa)	**$E'_{-80°C}$** (GPa)	**tan δ**	**$T_{5\%}$** (°C)	R(%)
-	8,5 ± 2,6	2,8 ± 1,0	440 ± 50	10	3,5	1,3	317	1,1
8	6,0 ± 0,5	0,6 ± 0,2	226 ± 12	11	4,5	1,4	319	0,7
10	3,4 ± 0,2	1,2 ± 0,3	506 ± 42	11	4,3	1,1	315	0,6
12	3,2 ± 0,9	1,4 ± 0,3	412 ± 121	4,0	3,9	1,8	310	1,4
14	3,3 ± 2,2	1,1 ± 0,1	346 ± 40	4,4	4,9	1,9	314	1,7

* T_{max} = 376 ± 2°C pour tous les matériaux

A.5.2.ii. Impact du taux de charge

A taux de greffage constant ($NCCAc_{10\%}$), nous observons une augmentation du module élastique et de la contrainte à la rupture avec le taux de charge, mais les valeurs de E restent beaucoup plus faibles que celle obtenues sans acétylation (σ_r est peu modifié). L'élongation à la rupture par contre, est plus élevée (**Tableau IV-3**). Malgré l'éventuelle amélioration de la compatibilité entre la charge et la matrice, les interactions charges/matrice sont plus faibles (interactions de Van der Waals) et ne sont pas assez fortes pour s'opposer au

glissement des chaînes polymères entre elles. Les propriétés viscoélastiques, quant à elles, sont peu différentes de celles obtenues avec les NCC non modifiées (**Tableau IV-4**). Seules les valeurs du module de conservation sur le plateau vitreux sont légèrement plus élevées, signe d'une meilleure compatibilité entre la charge modifiée et la matrice.

De manière générale, nous pouvons conclure que l'acétylation des particules n'améliore pas les propriétés mécaniques des composites chargés en NCC. Il n'y a pas non plus d'amélioration de la stabilité thermique des composites (**Tableau IV-5**).

Tableau IV-3 : Influence du taux de charge en NCC acétylés (taux de greffage = 10%) sur les propriétés mécaniques en traction des films composites.

Taux de charge	E (MPa)		ε_r (%)		σ_r (MPa)	
	NCC	$NCCAc_{10\%}$	NCC	$NCCAc_{10\%}$	NCC	$NCCAc_{10\%}$
0%	1,4 ± 0,5		713 ± 60		1,0 ± 0,3	
2,5%	3,0 ± 1,7	1,2 ± 0,4	462 ± 14	738 ± 86	1,4 ± 0,9	1,3 ± 0,3
5,0%	8,5 ± 2,6	3,4 ± 0,2	440 ± 50	506 ± 42	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,3
7,5%	17 ± 5	6 ± 3	390 ± 26	408 ± 50	3,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2
10%	48 ± 3	16 ± 1	381 ± 15	450 ± 23	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,2

Tableau IV-4 : Influence du taux de charge en NCC acétylés (taux de greffage = 10%) sur les propriétés viscoélastiques des films composites.

Taux de charge	$E'_{20°C}$ (MPa)		$E'_{-80°C}$ (GPa)		tan δ	
	NCC	$NCCAc_{10\%}$	NCC	$NCCAc_{10\%}$	NCC	$NCCAc_{10\%}$
0%	1,8		2,9		2,4	
2,5%	2,2	3,7	3,2	4,7	2,0	1,4
5,0%	10	11	3,5	4,3	1,3	1,1
7,5%	43	37	4,2	5,4	0,7	0,7
10%	63	69	3,7	4,8	0,6	0,5

T_g = 56 ± 2°C pour tous les matériaux

Tableau IV-5 : Influence du taux de charge en NCC acétylés (taux de greffage = 10%) sur la stabilité thermique sous atmosphère inerte des films composites.

Taux de charge	$T_{5\%}$ (°C)		R (%)	
	NCC	$NCCAc_{10\%}$	NCC	$NCCAc_{10\%}$
0%	327		1,0	
2,5%	319	321	1,1	0,6
5,0%	317	315	1,1	0,6
7,5%	313	313	1,7	1,6
10%	315	313	2	1,4

T_{max} = 376 ± 2°C pour tous les matériaux

B. PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES NR-NCC VULCANISÉS, FORMULÉS SUR BRABENDER®

B.1. Contexte

Pour obtenir les meilleures propriétés du caoutchouc, il est nécessaire de le réticuler. Le système de vulcanisation ou de réticulation n'a pas pu être directement incorporé dans le protocole d'élaboration des films composites par voie liquide utilisé précédemment. Des résultats infructueux ont été obtenus lorsque la poudre de soufre (non dispersable en milieu aqueux) ou l'hydroperoxyde (déstabilisation et prise en masse du latex) ont été testés comme agents de réticulation. La solution alternative envisagée au laboratoire, a été d'incorporer le soufre et les accélérateurs de vulcanisation, par voie fondue, via un malaxeur Brabender® équipé de couteaux à élastomère.

Nous avons alors réalisé des matériaux composites formulés avec différents taux de NCC : 2,5%, 5%, 7,5% et 10% selon le protocole décrit au *Chapitre II-C.1.2*. La même composition et proportion en système de vulcanisation a été utilisée pour tous les matériaux. La température et le temps de réticulation ont été sélectionnés après une étude préalable de la réticulation par des mesures de DSC et de rhéologie (cinétique de réticulation réalisée par notre partenaire CANOE) (*Cf. Annexe IV-A*). Nous avons opté pour une vulcanisation à 150°C pendant 45s.

La densité de vulcanisation des matériaux a été estimée par des mesures de taux de gonflement dans le toluène (bon solvant du caoutchouc naturel) et des calculs de masse molaire critique entre nœuds de réticulation. L'état de dispersion de la charge cellulosique au sein de la matrice réticulée a été observé par MEB. Les propriétés mécaniques (tests de traction), viscoélastiques (DMA) et thermiques (TGA), des matériaux composites avant et après réticulation ont ensuite été évaluées, et comparées à celles obtenues avec des charges plus classiques comme le noir de carbone.

B.2. Estimation de la densité de réticulation des matériaux vulcanisés

La densité de réticulation des différents composites a été estimée à partir de la masse molaire critique entre nœuds de réticulation (M_c), qui est inversement proportionnelle à la densité de réticulation (**Tableau IV-6)**. Tous les composites présentent une valeur de M_c

comparable et similaire à celle de la matrice brute (19 ± 4 kg.mol^{-1}). L'ajout de NCC dans nos conditions expérimentales ne perturbe donc pas le processus de vulcanisation de manière significative. Le taux d'extractible (Extra.) moyen dans le toluène est d'environ 5%. Il existe donc une faible proportion de chaînes élastomères mobiles (chaînes cis-1,4-polyisoprène, EPDM non réticulées) et/ou de molécules hydrophobes libres solubles dans le toluène (accélérateurs de vulcanisation, soufre non réagis, additifs, *etc*.) dans le matériau composite.

Tableau IV-6 : Masse molaire critique entre nœuds de réticulation (M_c) et taux d'extractibles (Extra.) des composites réticulés, obtenus à partir des tests de gonflement dans le toluène.

Matériaux	Mc (kg.mol^{-1})	Extra. (%)
NR	19	5
NR-2,5%NCC	21	4
NR-5%NCC	15	5
NR-7,5%NCC	17	4
NR-10%NCC	25	4

B.3. Observation de l'état de dispersion des NCC à l'intérieur de la matrice NR par MEB

L'examen de la surface de la tranche des composites NR-NCC vulcanisés a été réalisé par MEB (**Figure IV-11)**.

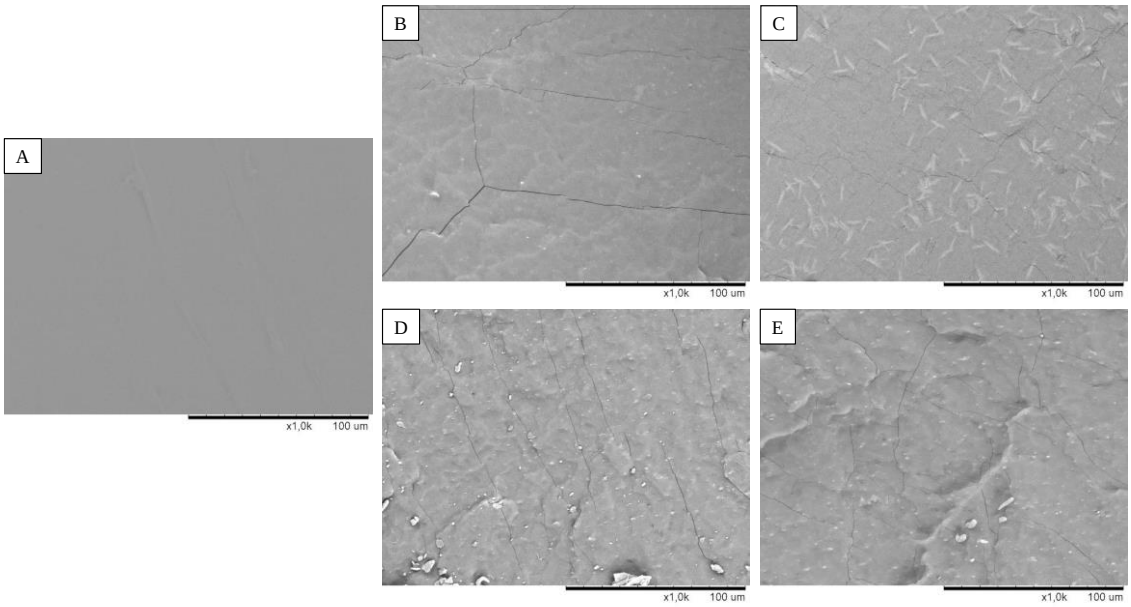


Figure IV-11 : Micrographies MEB de la tranche des films composites NR-NCC vulcanisés, à différents taux de charge : 0% (A), 2,5% (B), 5% (C), 7,5% (D) et 10% (E).

La surface de la matrice NR brute est très lisse et ne présente aucun défaut. L'ajout croissant de NCC entraîne une augmentation de la rugosité de la surface. Il n'est pas possible de conclure sur l'état de dispersion des NCC à l'échelle nanométrique. Des agrégats micrométriques sont néanmoins observés (zones claires), dont la taille semble augmenter avec le taux de charge. Ces agrégats semblent être distribués de manière homogène sur toute l'épaisseur du matériau. A noter que des agrégats micrométriques en forme de bâtonnet sont visibles dans le cas du composite NR-5%NCC (et uniquement dans ce cas), ce qui n'a pas été expliqué à ce stade de l'étude.

B.4. Propriétés thermomécaniques des matériaux

B.4.i. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction des matériaux composites NR-NCC avant et après réticulation ont été évaluées à température ambiante. Les courbes contrainte-déformation des matériaux réticulés (cuits) sont représentées sur la **Figure IV-12** et les différentes caractéristiques mécaniques (E, σ_r et ε_r) sont reportées dans le **Tableau IV-7**.

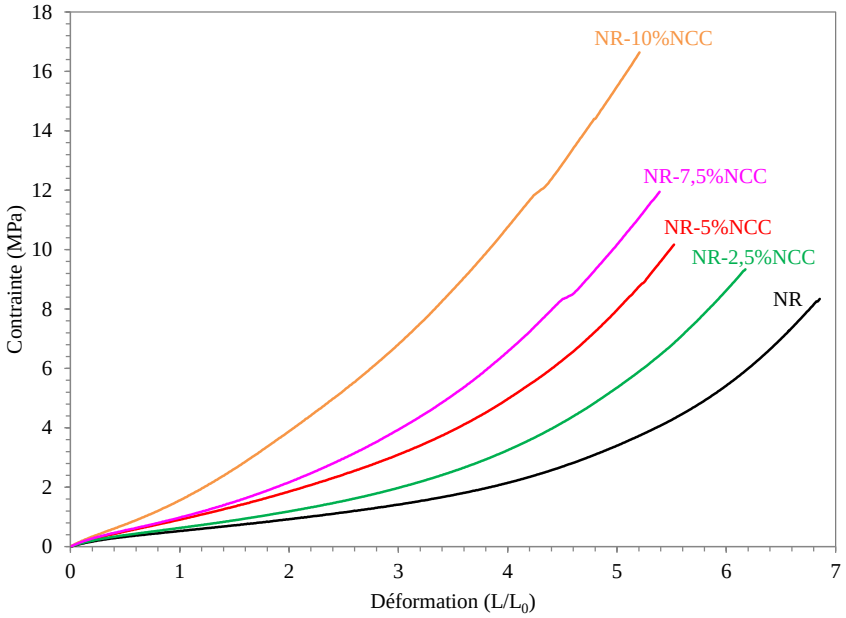


Figure IV-12 : Courbes contrainte-déformation des composites NR/nanocelluloses vulcanisés à différents taux de charges obtenues par essais mécaniques en traction.

Comme attendu, la vulcanisation conduit à une amélioration notable de toutes les propriétés mécaniques des composites (comparaison des composites crus et cuits dans le **Tableau IV-7**). La matrice NR vulcanisée possède intrinsèquement une bonne résistance à la déformation en raison de la réticulation du cis-1,4-polyisoprène et de sa cristallisation sous

étirement (*Cf. Chapitre I-D.1.1.iv*). L'allure des courbes est modifiée avec l'ajout des NCC, ce qui indique que les propriétés mécaniques sont gouvernées à la fois par la réticulation de la matrice et par l'effet de renforcement des nanoparticules (**Figure IV-12**).

Le module élastique des composites augmente légèrement avec l'addition croissante de NCC, alors que la contrainte à la rupture augmente plus fortement (**Tableau IV-7**). L'élongation à la rupture, quant à elle, ne diminue que très légèrement à cause de l'introduction de particules rigides. Pour un taux de charges de 10% massique, le module élastique et la contrainte à la rupture sont multipliés par 2 (environ) alors que l'élongation à la rupture est seulement divisée par 1,2. Le renforcement des composites NR par l'ajout de NCC est donc significatif. Nous retrouvons d'ailleurs les mêmes observations pour les composites NR chargés à 10% en NCC issus du bambou dans la littérature [**Visakh**, 2012] (*Cf. Chapitre I-D.2.2.*).

Tableau IV-7 : Caractéristiques mécaniques en traction (E, σ_r et ε_r) des composites NR-NCC avant (cru) et après vulcanisation (cuit) en fonction du taux de charge.

Matériaux	E (MPa)		σ_r (MPa)		ε_r (%)	
	Cru	Cuit	*Cru*	Cuit	*Cru*	Cuit
NR	*0,7 ± 0,1*	1,0 ± 0,2	*0,3 ± 0,1*	8,2 ± 0,9	*253 ± 25*	664 ± 23
NR-2,5%NCC	*0,6 ± 0,1*	1,2 ± 0,1	*0,2 ± 0,1*	7,6 ± 1,7	*197 ± 11*	637 ± 43
NR-5%NCC	*0,8 ± 0,1*	1,2 ± 0,1	*0,5 ± 0,1*	9,5 ± 2,1	*132 ± 16*	531 ± 62
NR-7,5%NCC	*1,1 ± 0,1*	1,7 ± 0,1	*0,5 ± 0,1*	14 ± 2	*208 ± 45*	568 ± 27
NR-10%NCC	*1,3 ± 0,4*	1,8 ± 0,3	*0,7 ± 0,1*	16 ± 2	*168 ± 24*	536 ± 28

B.4.ii. Propriétés viscoélastiques en DMA

Les résultats DMA des matériaux composites analysés avant et après réticulation sont présentés dans le **Tableau IV-8**. Les matériaux réticulés ont également subi des tests de mémoire de forme afin de déterminer leur capacité de récupération de leur taille initiale après avoir subi une forte élongation (*Cf. Chapitre II-A.2.1.iv.a*). La valeur de MF_3 (**Tableau IV-8**) correspond au pourcentage de récupération de la taille initiale du matériau après avoir subi trois cycles aller/retour d'étirement à 50% de la taille initiale (à vitesse constante).

Comme attendu, les propriétés viscoélastiques des composites réticulés sont meilleures que celles des composites crus, et les valeurs du module à température ambiante sont proches de celles obtenues par les tests en traction. L'augmentation de la teneur en NCC entraîne une amélioration croissante du module $E'_{20°C}$, alors que le module $E'_{-80°C}$ varie peu. Cette évolution positive du module de conservation montre que les NCC tendent à renforcer la

matrice NR. Nous retrouvons des résultats similaires dans la littérature pour des composites NR chargés en NCC issus du bambou [**Visakh**, 2012]. Pour tous les composites, la T_g est comprise entre -55 et -51°C, la vulcanisation et l'ajout de NCC n'affectent pas le phénomène de transition vitreuse du matériau composite. Nous noterons que les matériaux ayant subis trois étirements successifs retrouvent 96 à 99% de leur taille initiale (Cf. MF_3 dans le **Tableau IV-8**), quel que soit le taux de charge. Les composites NR-NCC conservent donc leur forte élasticité.

Tableau IV-8 : Modules de conservation à 20°C ($E'_{20°C}$) et à -80°C ($E'_{-80°C}$) des composites NR/nanocelluloses crus et cuits avec présentation de la mémoire de forme après trois cycles d'étirement (MF_3) pour les composites cuits obtenus par DMA.

Matériaux	$E'_{20°C}$ (MPa)		$E'_{-80°C}$ (GPa)		MF_3(%)
	Cru	Cuit	*Cru*	Cuit	
NR	*0,8*	1,1	*1,3*	2,5	97
NR-2,5%NCC	*1,0*	1,5	*1,3*	2,8	96
NR-5%NCC	*1,4*	1,5	*0,7*	2,3	99
NR-7,5%NCC	*1,5*	2,0	*2,0*	3,6	96
NR-10%NCC	*1,6*	2,0	*0,9*	2,8	96

B.4.iii. Propriétés thermiques en TGA

La stabilité thermique des composites NR-NCC avant et après réticulation a été étudiée par TGA sous atmosphère inerte (**Tableau IV-9**).

Tableau IV-9 : Stabilité thermique ($T_{5\%}$) et taux de résidus (R) des composites NR-NCC avant (crus) et après vulcanisation (cuits), obtenus par TGA.

Matériaux	$T_{5\%}$ (°C)		R (%)	
	Cru	Cuit	*Cru*	Cuit
NR	*312*	316	*1*	1
NR-2,5%NCC	*292*	310	*1*	1
NR-5%NCC	*298*	316	*1*	2
NR-7,5%NCC	*300*	307	*2*	2
NR-10%NCC	*298*	298	*2*	2

Les composites cuits sont légèrement plus stables thermiquement que les composites crus. La vulcanisation de la matrice NR engendre une diminution de la mobilité des chaînes polymères, ce qui conduit à une diffusion plus lente des produits de dégradation à travers le réseau tridimensionnel [**Abraham**, 2012]. L'ajout croissant de NCC tend à réduire la stabilité thermique des composites ($T_{5\%}$ diminue) sans réellement affecter T_{max} (T_{max} = 375 ± 2°C),

comme dans le cas des composites crus élaborés par voie liquide (*Cf. Chapitre IV-A.4.4*). Le taux de résidus est très peu modifié.

B.5. Performances des NCC par rapport à d'autres types de charge

Dans le cadre de notre projet NAWHICEL-2, il nous a semblé intéressant de comparer les performances des NCC par rapport à d'autres types de charge classiquement utilisés dans les matrices NR, à savoir deux noirs de carbone (N330 et N772). Le grade N330 est un grade de noir de carbone plus renforçant que le N772. Pour ces échantillons, la charge a été incorporée directement dans le malaxeur Brabender® après l'introduction de la matrice NR et avant l'ajout du système de réticulation. La durée de l'incorporation est de 5 min et le taux de charge est de 5 ou 10%. Ces échantillons ont alors été comparés aux composites chargés avec 5% et 10% de NCC. Comme l'oxyde de zinc est connu pour former un réseau secondaire par complexation avec la cellulose [**Abraham**, 2013], nous avons également testé une formulation avec 0,2 pce de ZnO (cet additif pourrait conduire à des améliorations de performance mécaniques supplémentaires). Les propriétés thermomécaniques des composites vulcanisés, ainsi que les données de réticulation (M_c et taux d'extractibles), sont récapitulées dans le **Tableau IV-10**.

Tableau IV-10 : Données de réticulation et propriétés thermomécaniques des composites vulcanisés, élaborés à partir de différents types de charges : NCC (avec ou sans ZnO) et noirs de carbone (N330 et N772).

Formulation	M_c (kg.mol^{-1})	Extra. (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	$E'_{20°C}$ (MPa)	$E'_{-80°C}$ (GPa)	MF_3 (%)	$T_{5\%}$ (°C)	R (%)
NR	19	5	1,0 ± 0,2	8,2 ± 0,9	664 ± 23	1,1	2,5	97	316	1
NR-5%NCC	15	5	1,2 ± 0,1	9,5 ± 2,1	531 ± 62	1,5	2,3	99	316	2
NR-5%N772	24	6	1,4 ± 0,6	12 ± 2	543 ± 39	1,5	3,7	93	322	6
NR-10%NCC	25	4	1,8 ± 0,3	16 ± 2	536 ± 28	2,0	2,8	96	298	2
NR-10%N330	18	6	2,2 ± 0,2	19 ± 1	570 ± 30	1,5	2,5	95	317	10
NR-10%N772	23	5	2,7 ± 0,3	17 ± 4	535 ± 25	2,4	3,8	92	320	11
NR_ZnO	21	5	1,4 ± 0,1	11 ± 1	602 ± 21	1,8	3,6	98	304	2
NR_ZnO-5%NCC	17	5	1,9 ± 0,1	16 ± 1	539 ± 10	1,8	2,9	97	298	1

Par rapport aux composites NR-N772 et NR-N330, les composites NR-NCC possèdent une stabilité thermique et des propriétés mécaniques légèrement inférieures, des propriétés viscoélastiques du même ordre de grandeur, mais une meilleure élasticité (à taux de charge comparable). L'ajout de ZnO améliore les propriétés mécaniques et viscoélastiques des composites cellulosiques, sans modifier l'élasticité du matériau. Nous observons même

une légère augmentation de l'élongation à la rupture pour le composite NR_ZnO-5%NCC comparé au matériau sans oxyde de zinc. En revanche, la stabilité thermique décroit légèrement ; l'oxyde de zinc pourrait catalyser certains mécanismes de dégradation [**Abraham**, 2013].

Dans l'ensemble, l'utilisation de NCC comme charge dans la matrice NR donne de bons résultats en termes de performances mécaniques, mais les composites obtenus avec notre procédé d'élaboration n'arrivent pas encore à la hauteur des performances obtenues avec d'autres charges classiques de type noir de carbone. Les matériaux chargés en NCC possèdent des propriétés mécaniques en traction et une stabilité thermique légèrement inférieures à celles des matériaux chargés en noir de carbone, mais les performances restent convenables. L'ajout de ZnO permet d'améliorer les performances mécaniques de la matrice NR chargée en NCC. Les propriétés viscoélastiques, quant à elles, sont similaires, mais l'élasticité est meilleure.

C. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés de composites de caoutchouc naturel (NR) chargés en NCC ou NFC. L'impact de l'acétylation des NCC ainsi que de la réticulation du NR ont également été examinés.

L'étude des composites crus a montré qu'à l'intérieur de la matrice, les NCC ont tendance à s'assembler sous la forme d'un réseau percolant structuré, composé d'agrégats micrométriques répartis de manière homogène le long de l'épaisseur du matériau. Une organisation similaire est obtenue avec les NFC, mais les agrégats sont plus gros et la distribution mois homogène. Dans les deux cas, l'incorporation de charges nanocellulosiques jusqu'à 10% massique dans la matrice NR conduit à une augmentation générale des performances thermomécaniques. Le module élastique et la contrainte à la rupture augmentent fortement au détriment d'une importante diminution de l'élongation à la rupture et de la température à 5% de dégradation. De meilleures performances mécaniques sont cependant obtenues avec les NCC, au-delà de 5% en taux de charge (seuil de percolation théorique pour les NCC). Les composites NR-NFC présentent un comportement mécanique plus rigide et fragile, et possèdent une moins bonne stabilité thermique que les composites NR-NCC, certainement parce que l'agrégation des NFC à l'intérieure de la matrice est plus importante. Le renfort apporté par les NFC est cependant meilleur aux faibles taux de charge (< 5%), en raison de l'enchevêtrement naturel des nanofibrilles, et de leur facteur de forme élevé.

Ces performances à faible taux de charge peuvent alors être exploitées pour améliorer les propriétés des composites NR-NCC, via l'utilisation de mélanges NCC/NFC.

Après acétylation des NCC, nous n'avons pas observé d'amélioration significative des propriétés thermomécaniques des composites crus, malgré une meilleure compatibilité avec la matrice. Ce résultat a été attribué à un affaiblissement des interactions entre particules au sein du réseau percolant, après la substitution de certains -OH par des groupements acétyles (diminution du nombre de liaisons hydrogènes).

Bien que la vulcanisation améliore nettement les performances mécaniques de la matrice NR, l'introduction des NCC dans les composites NR formulés sur malaxeur Brabender® n'apporte pas autant d'améliorations des performances qu'avec les films crus de NR chargés en NCC. Dans le cas des composites NR-10%NCC vulcanisés, le module élastique et la contrainte à la rupture sont uniquement multipliés par 2 par rapport à la matrice

NR brute (contrairement à une multiplication par 34 et 5 respectivement pour les films composites NR-10%NCC crus et cuits).

Par ailleurs, les performances mécaniques de nos composites chargés en NCC vulcanisés n'arrivent pas encore à la hauteur des performances obtenues avec les charges classiques de type noir de carbone, même si l'élasticité est meilleure. Nous pouvons cependant encore obtenir des améliorations en incorporant conjointement du ZnO, qui dans nos expériences préliminaires semble avoir un impact positif. Nous pouvons également obtenir un meilleur contrôle de la densité de réticulation du caoutchouc en travaillant à une température de cuisson inférieure. En effet, une étude exploratoire a montré que de meilleurs résultats pouvaient être obtenus en vulcanisant le matériau à 100°C pendant 10 min (transposable à l'échelle industrielle).

CHAPITRE V – EXPLOITATION DU POLY(ACÉTATE DE VINYLE) PRODUIT *IN-SITU* LORS DE L'ACÉTYLATION DES NCC EN CONDITIONS AQUEUSES BASIQUES

Once you have tasted flight, you will forever
walk the earth with your eyes turned skyward,
for there you have been and there you will
always long return.

Leonardo da Vinci

SOMMAIRE

A. PROPRIÉTÉS DU PVAC EN FONCTION DES CONDITIONS DE RÉACTION 189

A.1. Caractérisation du PVAc produit lors de l'acétylation des NCC dans les conditions de l'expérience N°7 (*Chapitre III-B.1.1*) 189

A.1.1. Caractérisations spectroscopiques 189

A.1.2. Caractérisations moléculaire (SEC) et thermiques (DSC et ATG) 192

A.1.3. Mécanisme de polymérisation du PVAc 192

A.2. Influence des conditions de réaction sur les caractéristiques du PVAc 194

A.2.1. Masse molaire moléculaire (Mw) 194

A.2.2. Propriétés thermiques 194

B. ÉTUDE DES COMPOSITES DE PVAC CHARGÉS EN NCC ACÉTYLÉS 196

B.1. Préparation des composites 196

B.2. Caractérisation des composites 197

B.2.1. Observation de l'état de dispersion des NCCAc à l'intérieur de la matrice PVAc par microscopie électronique (MEB) 197

B.2.2. Propriétés viscoélastiques (DMA) et thermiques (DSC, ATG) 198

C. UTILISATION DES COMPOSITES PVAC/NCCAC COMME CHARGE (MELANGE-MAÎTRE) DANS LES MATRICES NR ET EVA 200

C.1. Contexte 200

C.2. Etude des composites NR chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc 201

C.2.1. Préparation des composites 201

C.2.2. Caractérisation des composites 201

C.3. Etude des composites EVA chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc 205

C.3.1. Caractéristiques de la matrice EVA 205

C.3.2. Préparation des composites 205

C.3.3. Propriétés thermomécaniques des composites 206

D. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE V 209

Nous avons pu voir au *Chapitre III* qu'en conditions aqueuses basiques, l'acétylation des NCC s'accompagnait de la formation de poly(acétate de vinyle) dans le milieu. Ce polymère se retrouve en quantité plus ou moins importante dans le matériau cellulosique récupéré en fin de réaction, malgré les différentes étapes de purification. La production de ce produit secondaire a été attribuée à la polymérisation de l'acétate de vinyle pendant le traitement, qui semble être favorisée par le milieu basique (pH = 11).

Il nous est donc apparu intéressant d'exploiter la formation de ce polymère, pour produire des composites PVAc *in-situ*, chargés en NCC acétylés. L'acétylation des NCC se produisant en même temps que la polymérisation de AV, nous avons pensé que la méthode pourrait permettre de disperser les NCC acétylés (NCCAc) de manière homogène dans la matrice PVAc. Le composite ainsi produit pourrait présenter des propriétés originales intéressantes, qui pourraient être exploitées pour des applications dans le domaine de l'emballage, des adhésifs ou des revêtements [**Horie**, 2010], [**Ansari**, 2015], [**Geng**, 2016]. Le composite PVAc/NCCAc pourrait également avoir un intérêt comme charge (mélange-maître) dans les matrices polymères compatibles avec le PVAc. Dans ce dernier cas, la pré-dispersion des NCC (sous forme acétylée) dans le PVAc produit *in-situ*, pourrait favoriser la dispersion ultérieure de la charge nanocellulosique dans d'autres polymères de manière homogène, en utilisant des méthodes classiques de mélangeage (mélange à l'état fondu) [**Nicharat**, 2016].

Dans un premier temps, nous avons donc étudié les propriétés du PVAc produit lors de l'acétylation des NCC en conditions aqueuses basiques, en fonction des conditions de réaction. Nous avons ensuite préparé des films composites de PVAc chargés en NCC acétylés, à partir du milieu réactionnel récupéré en fin d'acétylation. Ces composites ont ensuite été observés en microscopie (MEB), puis caractérisés mécaniquement (DMA) et thermiquement (DSC, ATG). Dans une dernière partie, les composites PVAc/NCCAc ont été incorporés à d'autres matrices polymères (NR et EVA) par voie sèche sur Brabender®, et l'impact de ce mélange-maître sur les propriétés viscoélastiques (DMA) et thermiques (ATG) de ces nouveaux composites a été étudié.

A. PROPRIÉTÉS DU PVAC EN FONCTION DES CONDITIONS DE RÉACTION

A.1. Caractérisation du PVAc produit lors de l'acétylation des NCC dans les conditions de l'expérience N°7 (*Chapitre III-B.1.1*)

Les conditions opératoires de l'expérience N°7 – utilisées dans l'étude préliminaire du *Chapitre III-B.1.1* – ont été choisies comme point de départ pour cette étude (**Tableau V-1**). Après le traitement des NCC à l'acétate de vinyle, le PVAc a été séparé des NCC acétylés par des étapes de rinçage/centrifugation à l'acétone (*Cf. Chapitre II-B.1.1.*). Le résidu récupéré après évaporation de l'acétone a ensuite été caractérisé par IR, RMN $^{1}H/^{13}C$ en phase liquide, SEC, DSC et ATG.

Tableau V-1 : Récapitulatif des conditions de réaction utilisées pour l'expérience N°7 du *Chapitre III-B.1.1*.

m_{NCC} (mg)	$Vol._{AV}$ (ml)	N_{AV}/N_{OHs} [a]	$Vol._{H2O}$ (ml)	m_{K2CO3} (mg)	T (°C)	t (h)	pH
660	22	121	22	133	80	5	11

A.1.1. Caractérisations spectroscopiques

A.1.1.i. Spectroscopie IR en mode ATR

Cette première technique de caractérisation a permis de confirmer la présence d'une quantité significative de poly(acétate de vinyle) (PVAc) dans le résidu récupéré (**Figure V–1**). L'attribution des pics caractéristiques du PVAc a été effectuée à partir des données de la littérature [**Haken**, 1973] et est résumée dans le **Tableau V–2**. Les deux signaux à 1570 et 1566 cm^{-1}, repérés par un astérisque, ont été attribués à de l'acétate de potassium, après comparaison avec le spectre IR du produit commercial. Ce composé est probablement généré lorsque le catalyseur K_2CO_3 réagit avec l'acide acétique libéré lors de l'hydrolyse partielle de AV. Le spectre IR du monomère (AV) avec l'attribution des pics caractéristiques est représenté en *Annexe V-A*.

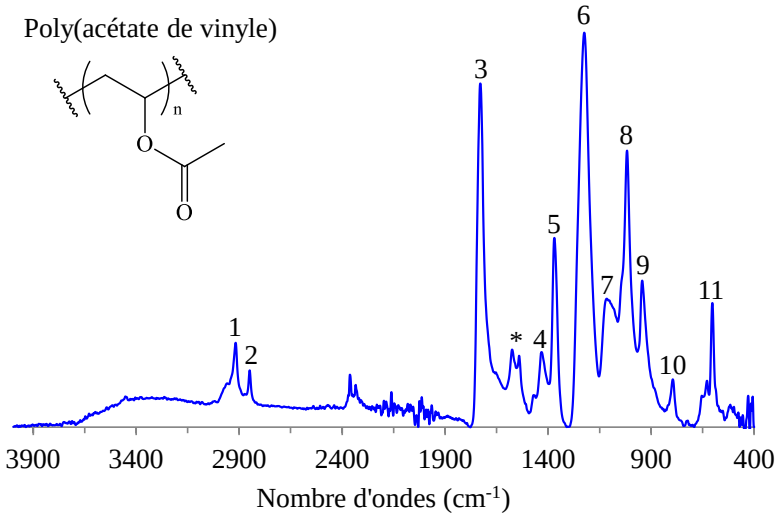


Figure V-1 : Spectre infrarouge en mode ATR du résidu récupéré lors de l'expérience N°7 (*Chapitre III –B.1.1*), avec l'attribution des bandes caractéristiques du poly(acétate de vinyle). (*signaux attribués à l'acétate de potassium).

Tableau V-2 : Attribution des bandes d'absorption du PVAc observées en infrarouge.

Numéro	Types de vibrations	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Littérature [**Haken**, 1973]
1	ν (CH)	2920	2970
2	ν_{Sym} (CH_2)	2847	2847
3	ν (C=O)	1732	1738
4	δ (CH_2)	1426	1438
5	δ_{Sym} (CH_3)	1365	1375
6	ν (C-O)	1221	1238
7	ν (C-C-C) et ν (C-C-O)	1119	1126
8	ν (C-C)	1015	1048
9	γ (CH_2)	939	945
10	γ (CH_2)	791	793
11	γ (CH_3COO)	600	604

A.1.1.ii. RMN $^1H/^{13}C$ en phase liquide

La présence de poly(acétate de vinyle) dans le résidu a ensuite été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C en phase liquide (**Figure V–2**). Sur le spectre RMN du ^1H, les pics caractéristiques des protons du poly(acétate de vinyle) apparaissent distinctement : le $–CH_2–$ entre 1,6 et 1,9 ppm (intégration : 2,01) ; le $–CH_3$ à 2,00 ppm (intégration : 3,00) et le –CH–, entre 4,75 et 4,95 ppm (intégration : 1,08). Sur le spectre RMN du ^{13}C, les pics caractéristiques du PVAc sont clairement identifiables à 21 ppm (C_4), 29 ppm (C_1), 67 ppm (C_2) et 170 ppm (C_3). Les spectres RMN ^1H et ^{13}C en phase liquide du monomère (AV) avec l'attribution des pics caractéristiques est représenté en *Annexe V-A*.

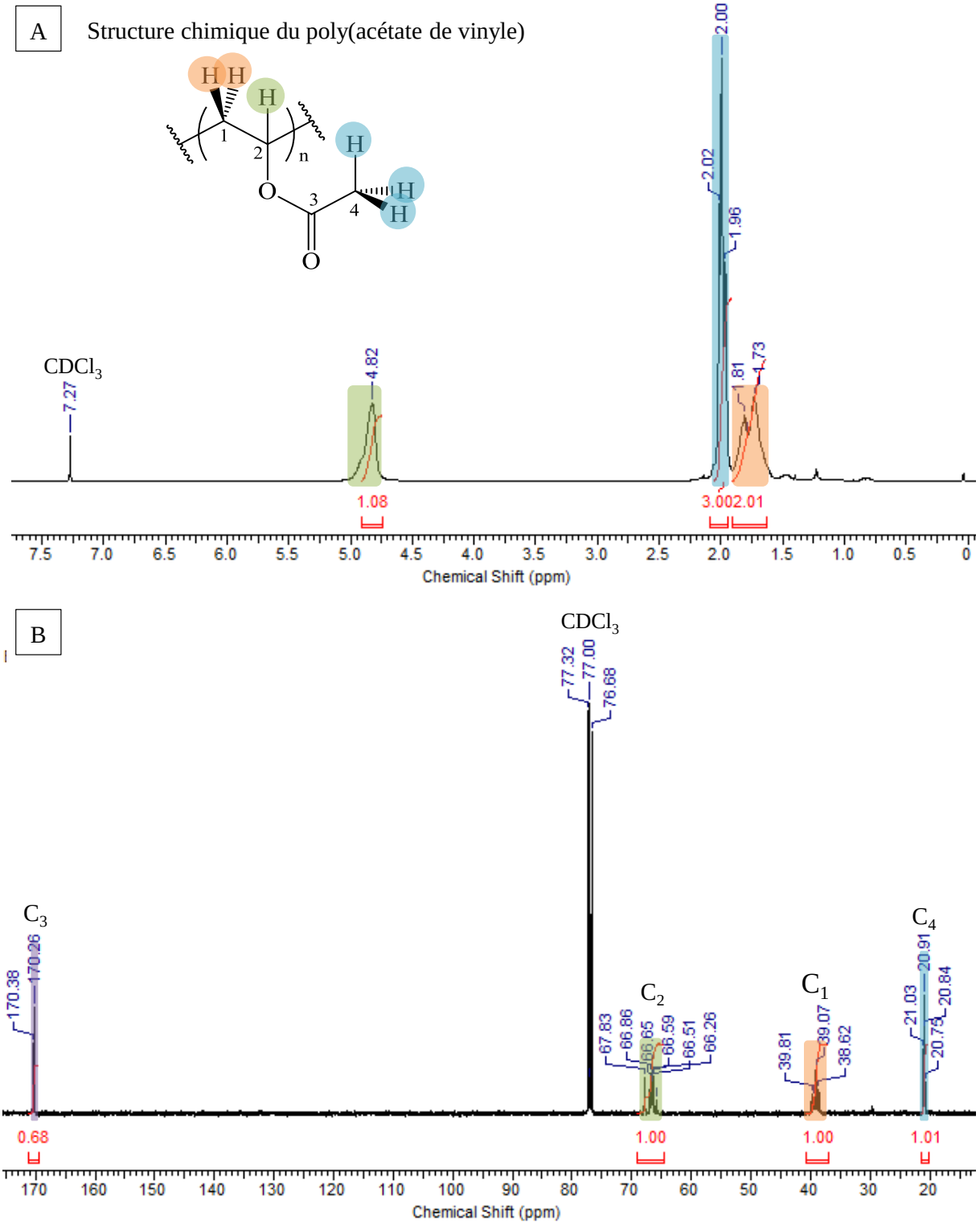


Figure V-2 : Spectres RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B) dans $CDCl_3$ du résidu récupéré lors de l'expérience N°7 (*Chapitre III- B.1.1*), avec l'attribution des pics caractéristiques du poly(acétate de vinyle).

A.1.2. Caractérisations moléculaire (SEC) et thermiques (DSC et ATG)

La masse molaire moyenne en masse ($\overline{M_w}$) du PVAc identifié par IR et RMN, a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le $\overline{M_w}$ vrai a pu être déterminé, à partir de l'incrément d'indice de réfraction du PVAc, préalablement mesuré (dn/dc = 0,066 mL.g^{-1}, Cf. *Annexe V-B*). La température de transition vitreuse (T_g) et les caractéristiques de dégradation thermique sous atmosphère inerte du PVAc ($T_{5\%}$, T_{max} et R), ont été obtenues par DSC et ATG, respectivement. Tous ces résultats sont résumés dans le **Tableau V–3**.

Tableau V-3 : Caractéristiques moléculaires et thermiques du PVAc produit lors de l'acétylation des NCC dans les conditions de l'expérience N°7 (*Chapitre III-B.1.1*).

SEC			DSC	ATG		
$\overline{M_w}$ (g.mol^{-1})	Đ	$\overline{DPn}$	T_g^{DSC} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
425 000	1,6	3129	43	303	336	9,2

Traditionnellement, le PVAc synthétisé par les méthodes classiques (en masse, en solution, en suspension ou en émulsion) a une masse molaire en masse comprise entre 15 et 300 kg.mol^{-1}, et une T_g qui varie entre 33 et 47°C en fonction du grade [**Horie**, 2010]. Ici, notre PVAc a une très forte masse molaire, et un indice de polymolécularité qui est plutôt caractéristique d'un processus par polymérisation radicalaire [**Dotson**, 1995]. A noter que les températures de dégradation à 5% et de dégradation maximale du PVAc, sont bien supérieures à celles des NCC ($T_{5\%}$ = 269°C ; T_{max} = 296°C) et des NCC acétylés ($T_{5\%}$ = 214°C ; T_{max} = 270°C).

A.1.3. Mécanisme de polymérisation du PVAc

Pour confirmer le mécanisme de polymérisation, des expériences complémentaires ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires (80°C, N_{AV}/N_{H2O} = 0,2, t = 5h), mais sans introduire le catalyseur K_2CO_3 ni les NCC. Dans ces conditions, la polymérisation de AV ne se produit pas, ce qui démontre que les conditions basiques sont nécessaires à la réaction (la réaction sans NCC avec K_2CO_3 produit du PVAc). Dans une autre série d'expériences, nous avons ajouté des inhibiteurs de polymérisation radicalaire (diiode ou hydroquinone) avec le K_2CO_3. Dans ces conditions, la polymérisation du PVAc ne se produit pas non plus, ce qui est cohérent avec un mécanisme radicalaire. De plus, dans nos conditions de réaction, l'acétate de vinyle est fortement concentré. Le PVAc produit lors de l'acétylation des NCC pourrait donc résulter d'une polymérisation par voie radicalaire en masse, selon un mécanisme similaire à celui de la **Figure V–3**.

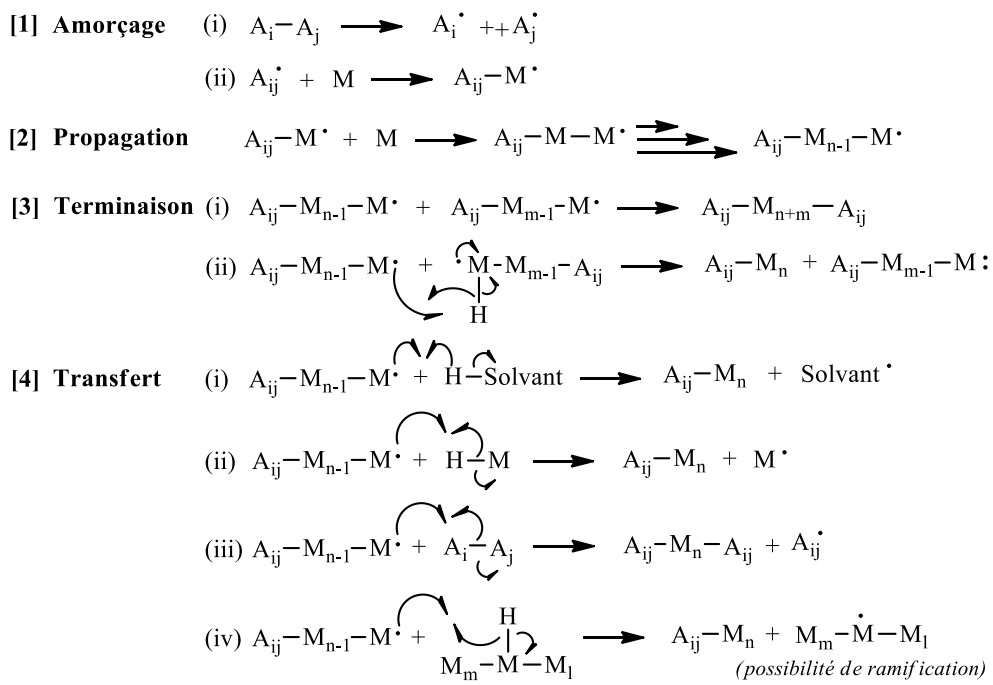


Figure V-3 : Schéma général de la polymérisation radicalaire non contrôlée [**Cowie**, 2008].

La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne se déroulant en plusieurs étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison avec possibilité de réaction de transfert (**Figure V–3**). L'amorçage est une étape permettant l'activation du monomère. Elle se déroule généralement en deux réactions successives : i) génération de radicaux primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire et ii) l'addition de ce radical sur la première unité monomère. Une fois le monomère activé, les chaînes polymères sont synthétisées par addition successive d'unités monomères. Le nombre d'itération de cette réaction de propagation gouverne le $\overline{DPn}$ de la chaîne polymère formée. Les chaînes polymères de forte masse molaire étant formées dès le début de la réaction, le $\overline{DPn}$ final est rapidement atteint. La polymérisation se termine alors par recombinaison (i) ou dismutation (ii) de deux macroradicaux. Ce mécanisme de polymérisation tend à produire des polymères atactiques (dans le cas du PVAc par exemple, le carbone asymétrique en C_2 est aléatoirement en configuration R ou S). La réaction s'accompagne généralement de réactions de transfert (au solvant (i), au monomère (ii), à l'amorceur (iii) ou au polymère (iv) ; **Figure V–3**), ce qui conduit à un indice de polymolécularité élevé (Đ>1) [**Cowie**, 2008].

Comme il n'y a pas d'amorceur radicalaire dans nos conditions expérimentales, la polymérisation est certainement amorcée par un processus thermique, sans formation de radicaux primaires.

A.2. Influence des conditions de réaction sur les caractéristiques du PVAc

A.2.1. Masse molaire moléculaire ($\overline{M_w}$)

L'évolution de la masse molaire moyenne en masse du PVAc ($\overline{M_w}$) et de son indice de polymolécularité (Đ), est présentée en fonction de la concentration en réactif, de la température et du temps de réaction sur la **Figure V–4**.

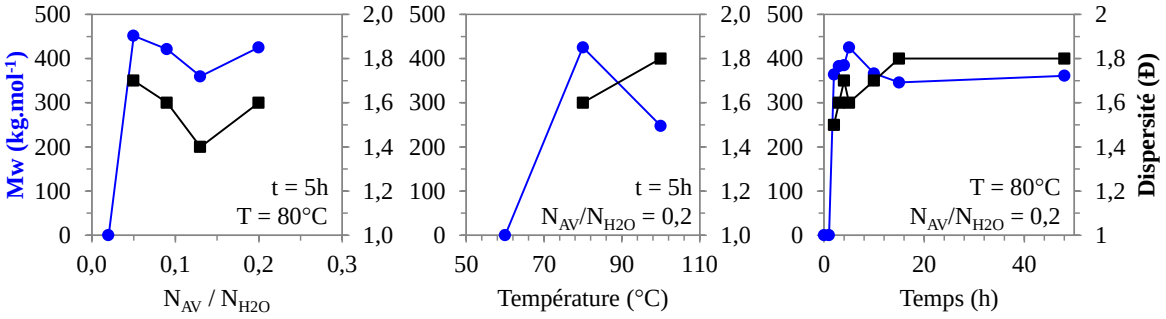


Figure V-4 : Influence de la concentration en réactif, température et temps de réaction sur la masse molaire moyenne en masse du PVAc ($\overline{M_w}$), et sur son indice de polymolécularité (Đ).

Nous constatons qu'il n'y a pas de polymérisation de AV lorsque N_{AV}/N_{H20} est inférieur à 0,02 (concentration trop faible), ni lorsque la température est inférieure à 60°C (température trop faible pour amorcer la réaction). Nous remarquons également qu'il faut un certain temps avant que la polymérisation ne soit amorcée : ce temps est d'environ 1h dans les conditions expérimentales de l'expérience N°7 (80°C, N_{AV}/N_{H20} = 0,2). Dans tous les cas, nous obtenons un polymère statistique dont la masse molaire moyenne en masse (vraie) se situe autour de 374 ± 53 kg.mol^{-1}, et dont l'indice de polymolécularité est d'environ 1,7 ±0,1. Cette valeur de $\overline{M_w}$ correspond à un degré de polymérisation moyen ($\overline{DPn}$) de 2680 ± 480. A noter que nos conditions expérimentales ne permettent pas de contrôler de manière précise les caractéristiques moléculaires du PVAc, les variations au niveau du $\overline{M_w}$ pouvant être liées à l'utilisation de AV provenant de différents lots commerciaux (pureté non contrôlée).

A.2.2. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse (T_g) et les caractéristiques de dégradation thermique en atmosphère inerte ($T_{5\%}$, T_{max} et R) du PVAc, sont présentées en fonction des conditions de réaction dans le **Tableau V–4**.

Quelque soient les conditions de réaction, le PVAc produit pendant l'acétylation des NCC présente la même température de transition vitreuse (T_g = 43 ±1°C), et la même température de dégradation maximale (T_{max} = 334 ± 2°C). La température de dégradation à 5%, quant à elle, varie en fonction de la présence ou non de NCC dans les échantillons (la présence de NCC moins stables thermiquement, entraine une dégradation plus précoce). Le taux de résidus sous atmosphère inerte est également très variable, probablement parce que la teneur en traces minérales (K^+ notamment) varie en fonction des échantillons.

Tableau V-4 : Caractéristiques thermiques du PVAc produit lors de l'acétylation des NCC, en fonction des conditions expérimentales.

Conditions expérimentales		m_{PVAc} (g)[a]	T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
PVAc			39	302	331	3,4
Influence de la concentration en AV (N_{AV}/N_{H2O})	0,02	-	-	-	-	-
	0,05	0,5	43	266	336	33
	0,09	2,3	43	301	338	9,9
	0,13	3,1	43	307	336	9,5
	0,20	4,0	43	303	336	9,2
Influence de la température de réaction	60°C	-	-	-	-	-
	80°C	4,0	43	303	336	9,2
	100°C	4,7	42	298	336	6,7
Influence du temps de réaction	1h	-	-	-	-	-
	2h	1,2	44	293	331	16
	3h	2,2	44	302	335	13
	4h	2,5	44	292	331	8,3
	5h	4,0	43	303	336	9,2
	10h	4,2	41	246	331	9,1
	15h	*nd*	43	*nd*	*nd*	*nd*
	48h	7,8	41	299	334	5,8

[a] Masse du résidu récupéré, qui contient essentiellement du PVAc et de l'acétate de potassium.

B. ÉTUDE DES COMPOSITES DE PVAC CHARGÉS EN NCC ACÉTYLÉS

B.1. Préparation des composites

Des films composites de PVAc chargés en NCC acétylés ont été préparés à partir du milieu réactionnel récupéré après l'acétylation des NCC en conditions aqueuses basiques. Après élimination de l'excès d'acétate de vinyle à l'évaporateur rotatif, le PVAc récupéré gonflé par H_2O (blanc opaque) a été dilué dans l'acétone (60% massique d'extrait sec), puis homogénéisé à 50°C sous agitation rotative. Les films composites ont été obtenus par moulage et séchage progressif (d'abord à température ambiante puis sous vide à 60°C) (**Figure V-5**). Comme aucune purification supplémentaire n'a été effectuée, les sous-produits non volatiles de la réaction sont également présents dans les films (comme l'acétate de potassium par exemple).

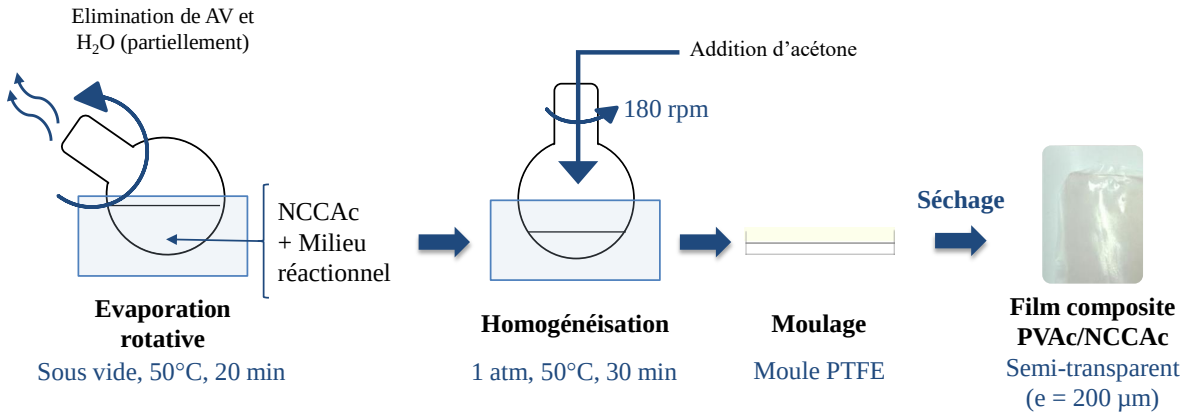


Figure V-5 : Schéma du protocole expérimental d'élaboration des films composites PVAc/NCCAc.

Différents films composites ont été réalisés en variant les conditions opératoires utilisées lors de l'acétylation, à savoir, la concentration en NCC (15, 30 ou 60 $g.L^{-1}$) et le temps de réaction (5 ou 15h) (**Tableau V-5**). La variation des conditions d'acétylation a ainsi permis de produire des composites chargés en NCC plus ou moins acétylés ($Ac_{/OH}$ = 4, 8 ou 10%), avec des taux de charge plus ou moins importants (11, 16, 23 ou 39%). Le taux de charge a été évalué après élimination du PVAc par solubilisation dans l'acétone. Le taux d'acétylation a été estimé à partir des spectres IR des NCC acétylés récupérés par centrifugation (les NCCAc ont subis trois nettoyages successifs à l'acétone).

Nous remarquons que le taux de greffage est plus faible lorsque la concentration en NCC dans le milieu est plus forte. Ce résultat peut s'expliquer par la plus grande viscosité du milieu, cette dernière étant multipliée par 6 lorsque la concentration en NCC augmente de 30 g.L^{-1} (η = 5,4.10^{-3} Pa.s) à 60 g.L^{-1} (η = 3,3.10^{-2} Pa.s) (*Cf. Annexe V–C*).

Pour connaitre l'impact de l'acétylation sur les propriétés des composites, nous avons également préparés des composites de PVAc chargés en NCC non modifiés. Pour cela, nous avons synthétisé du PVAc dans les conditions de l'expérience N°7, mais sans introduire de NCC dans le milieu. Le PVAc récupéré a ensuite été mélangé à des NCC non modifiés par agitation rotative pour produire un composite chargé à 39% de nanocelluloses.

Tableau V-5 : Paramètres d'acétylation utilisés pour la préparation *in-situ* des films de PVAc chargés en NCC ou NCCAc, et caractéristiques des composites (taux de charge et caractéristiques moléculaires du PVAc).

Nom des matériaux composites	Composites PVAc			Charge	Paramètres d'acétylation sur les NCC		
	$\overline{M_w}$ (kg.mol^{-1})	Đ	$\overline{DPn}$	Taux (%)	C (g.L^{-1})	Temps (h)	$Ac_{/OH}$ %
PVAc	258	1,8	1697	-	-	-	-
PVAc/11%NCCAc$_{10\%}$	348	1,5	2662	11	15	5	10
PVAc/16%NCCAc$_{8\%}$	478	1,5	3692	16	30	5	8,4
PVAc/23%NCCAc$_{10\%}$	366	1,7	2485	23	30	15	10
PVAc/39%NCCAc$_{4\%}$	320	1,7	2119	39	60	5	3,6
PVAc/37%NCC	258	1,8	1697	37	-	-	-

B.2. Caractérisation des composites

B.2.1. Observation de l'état de dispersion des NCCAc à l'intérieur de la matrice PVAc par microscopie électronique (MEB)

Visuellement, tous les films chargés en NCC acétylés sont homogènes, semi-transparents et sans agrégats visibles à l'œil nu. Par contre, le film témoin préparé par mélange de PVAc et NCC non modifiés, est opaque avec une surface blanche, rugueuse et granuleuse. Nous pouvons donc en déduire que l'acétylation des NCC favorise leur dispersion dans le PVAc produit *in-situ*.

L'examen des tranches du PVAc seul et du composite PVAc-16%NCCAc$_{8\%}$ a été réalisé par MEB (**Figure V–6**). La tranche de la matrice PVAc est plutôt lisse mais présente quelques bulles d'air. Le composite, quant à lui, laisse apparaître des agrégats micrométriques

de NCC acétylés, distribués de manière homogène sur toute la tranche, sous forme de réseau percolant (le taux de charge est *a priori* supérieur au seuil de percolation théorique).

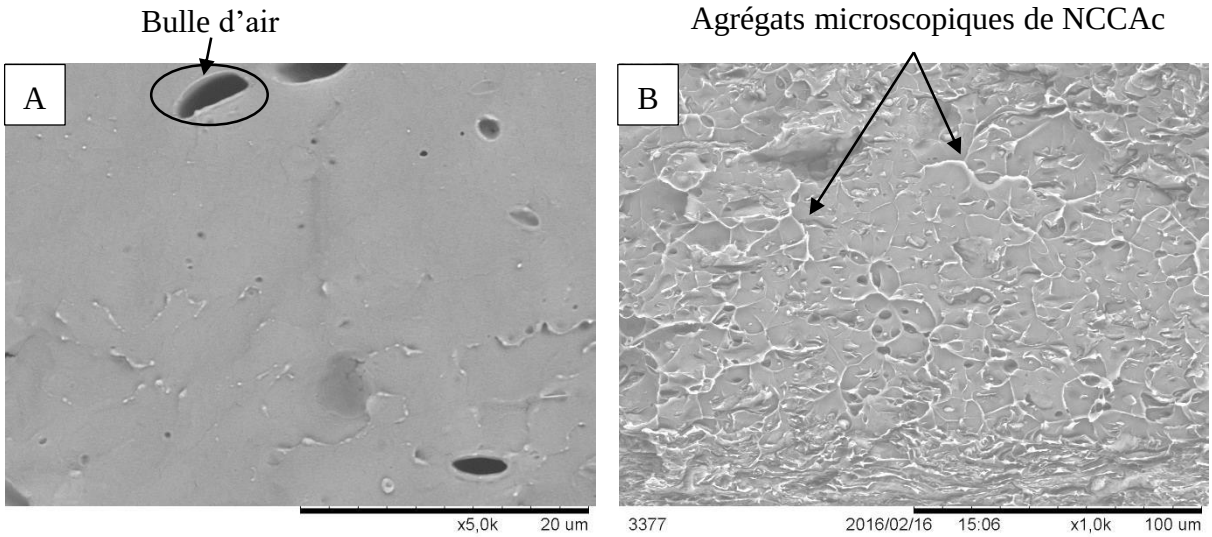


Figure V-6 : Micrographies MEB des tranches de la matrice PVAc seule (A) et du composite PVAc-16%NCCAc$_{8\%}$ (B).

B.2.2. Propriétés viscoélastiques (DMA) et thermiques (DSC, ATG)

Les propriétés viscoélastiques (DMA) et thermiques (DSC, TGA) de tous les composites à matrice PVAc ont été évaluées et résumées dans le **Tableau V–6**.

Tableau V-6 : Caractéristiques viscoélastiques (DMA) et thermiques (DSC, ATG) des composites PVAc chargés en nanocelluloses.

Composites	DMA				DSC	ATG		
Nom	$E'_{0°C}$ (GPa)	$E'_{45°C}$ (MPa)	T_g (°C)	tan δ	T_g^{DSC} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	R (%)
PVAc	2,5	6,5	45	3,1	39	302	331	3,4
PVAc/11%NCCAc$_{10\%}$	2,4	230	47	0,9	40	261	332	7,5
PVAc/16%NCCAc$_{7\%}$	3,5	270	47	0,6	39	235	333	8,5
PVAc/23%NCCAc$_{10\%}$	2,9	440	47	0,5	41	246	331	9,1
PVAc/39%NCCAc$_{4\%}$	3,8	1000	47	0,3	40	215	331	14
PVAc/37%NCC	1,6	61	47	0,6	42	214	332	14

Au niveau des propriétés viscoélastiques, les modules élastiques E' sont très différents d'un composite à l'autre. Pour aider à l'interprétation de ces résultats, nous avons représenté l'évolution de log(E') en fonction de la température (entre -10°C et 50°C) pour les différents échantillons (**Figure V–7**). Sur le plateau vitreux (T < 25°C), le module élastique du

composite PVAc-NCC est bien inférieur à ceux des composites chargés en NCC acétylés. Ce résultat confirme l'impact positif de l'acétylation sur la compatibilité charge/matrice [**Samir**, 2005], [**Salvetat**, 2006], [**Bendahou**, 2010], [**Bras**, 2010], [**Huang**, 2015], [**Geng**, 2016]. Au niveau de la transition vitreuse (autour de 45°C), nous observons également une augmentation graduelle du module élastique avec le taux de charge acétylées ($E'_{45°C}$ est multiplié par 16 avec 39% de NCCAc, par rapport au PVAc seul). L'impact du taux d'acétylation sur les propriétés viscoélastiques des composites est cependant difficile à quantifier, puisque les NCC dispersés dans les différents échantillons n'ont pas le même taux d'acétylation.

L'incorporation de charges cellulosiques non modifiées ou acétylées ne modifie pratiquement pas la température de transition vitreuse (T_g) du PVAc, qui a été évaluée à 46 ± 1°C par DMA et 40 ± 1°C par DSC. La température de dégradation maximale (T_{max}) ne varie pas non plus (T_{max} = 332 ± 1°C). En revanche, la température de dégradation à 5% tend à diminuer avec le taux de charge (dégradation précoce des NCC), alors que le taux de résidus (R) tend à augmenter (augmentation de la teneur en K^+).

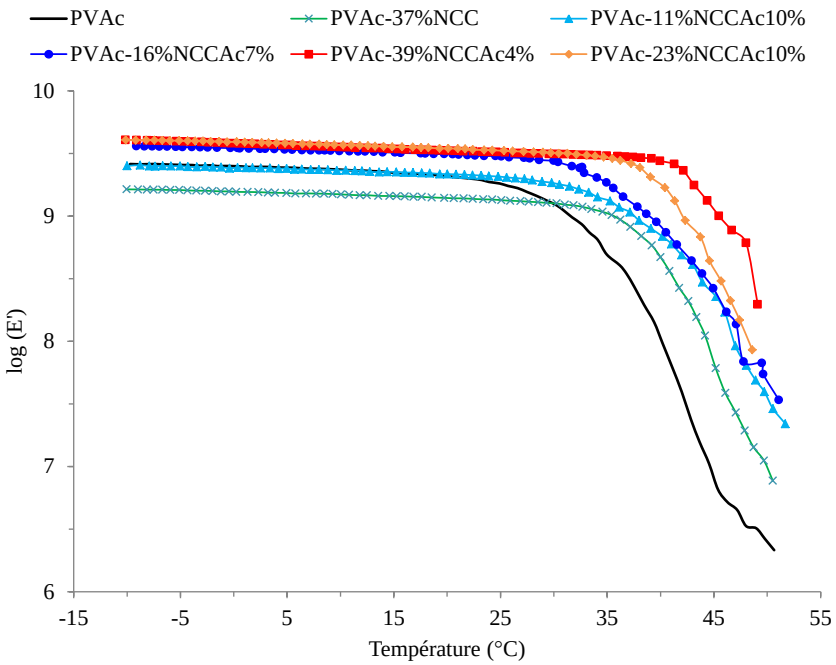


Figure V-7 : Evolution en fonction de la température du logarithme décimal du module élastique (log(E')) des composites PVAc chargés en nanocelluloses.

C. UTILISATION DES COMPOSITES PVAC/NCCAC COMME CHARGE (MELANGE-MAÎTRE) DANS LES MATRICES NR ET EVA

C.1. Contexte

Nous avons vu au chapitre précédant qu'il était possible de produire, en une seule étape, un composite de PVAc chargé en NCC acétylés, avec une distribution homogène de la charge cellulosique. Nous avons alors pensé que cette méthode pourrait être utilisée pour pré-disperser les NCC dans un mélange-maître, qui pourrait ensuite être utilisé comme charge dans les matrices polymères compatibles avec le PVAc (comme l'EVA). La méthode permettrait notamment de supprimer l'étape de lyophilisation après l'acétylation des NCC, qui est énergivore. Elle pourrait également favoriser la dispersion des NCC dans les polymères compatibles avec le PVAc, à partir des méthodes classiques de mélangeage (mélange à l'état fondu).

Dans ce chapitre, nous avons donc préparé des matériaux composites chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc par un procédé classique de mise en forme (malaxeur Brabender®), et nous avons ensuite comparés les propriétés thermomécaniques de ces matériaux avec celles des matrices non chargées. Pour cette étude, nous avons choisi deux matrices polymères : le caoutchouc naturel, qui le sujet principal de cette thèse, et le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), qui est pressenti comme étant compatible avec le PVAc. Les caractéristiques du PVAc seul et du mélange-maître PVAc/NCCAc utilisés, sont récapitulées dans le **Tableau V-7**.

Tableau V-7 : Caractéristiques du PVAc seul et du mélange-maître PVAc/NCCAc utilisé comme charge.

Matériaux	$\overline{M_w}$ (kg.mol^{-1})	Đ	$\overline{DPn}$	T_g (°C)	Taux de NCCAc (%) [a]	$Ac_{/OH}$ (%) [b]
PVAc	240	1,8	1579	43	-	-
PVAc/NCCAc	327	1,6	2387	42	17	9

[a]estimé à partir du bilan massique présenté en *Annexe V-D*
[b]estimé à partir de la courbe cinétique de la **Figure III-8** (*Chapitre III- B.2.3.i*).

C.2. Etude des composites NR chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc

C.2.1. Préparation des composites

Des matériaux composites de NR chargés en PVAc/NCCAc ont été préparés de manière à produire des matériaux contenant 3 ou 5% de NCCAc. Dans ces conditions, les échantillons contiennent une quantité non négligeable de PVAc, qui varie alors avec le taux de nanocelluloses (**Tableau V-8)**. L'introduction du mélange-maître PVAc/NCCAc dans la matrice NR s'effectue dans un malaxeur Brabender®, juste avant l'ajout du système de vulcanisation (identique à celui utilisé dans le *Chapitre IV-B*). Le procédé de fabrication et de vulcanisation est le même que celui sélectionné au *Chapitre II-C.1.2*.

Tableau V-8 : Composition relative des matériaux composites NR chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc.

Echantillons	Composition relative (%)		
	NR	PVAc	NCCAc
NR-25%PVAc	75	25	-
NR-52%PVAc	48	52	-
NR-15%PVAc/3%NCCAc	82	15	3,0
NR-26%PVAc/5%NCCAc	69	26	5,0

C.2.2. Caractérisation des composites

C.2.2.i. Densité de réticulation et taux d'extractibles

Les masses molaires critiques entre nœuds de réticulation (M_c) et taux d'extractibles (Extra.) sont récapitulées dans le **Tableau V-9** pour les différents échantillons.

L'introduction du mélange-maître PVAc/NCCAc n'a pas d'influence sur la densité de réticulation : tous les composites présentent une valeur de M_c comparable et similaire à celle de la matrice brute. L'ajout du mélange PVAc/NCCAc ne perturbe donc pas trop le processus de vulcanisation. En revanche, le taux d'extractible tend à augmenter de manière significative en présence de PVAc. Les chaînes de PVAc, qui ne participent pas à la réticulation, sont *a priori* mobiles à l'intérieur du réseau réticulé et peuvent donc facilement être extraites. Ces chaînes jouent le rôle de plastifiant à l'intérieur du matériau.

Tableau V-9 : Masse molaire critique entre nœuds de réticulation (M_c) et taux d'extractibles (Extra.) des composites réticulés obtenus à partir des tests de gonflement dans le toluène.

Matériaux	M_c (kg.mol-1)	Extra. (%)
NR	19	5
NR-25%PVAc	21	12
NR-15%PVAc/3%NCCAc	26	7
NR-26%PVAc/5%NCCAc	21	31

C.2.2.ii. Propriétés thermomécaniques des composites réticulés

a) Propriétés viscoélastiques par DMA

Les résultats DMA des matériaux composites réticulés sont présentés sur la **Figure V-8** et résumés dans le **Tableau V-10**. La présence de PVAc dans les composites entraîne une deuxième chute du module élastique à partir de 30°C, qui correspond à la transition vitreuse des chaînes de PVAc, confirmée par DSC (T_g^{DSC} = 43°C). Le facteur d'amortissement (tanδ) passe alors par deux maxima sur la plage de température étudiée : le premier correspond à la relaxation des chaînes de NR (T_g^{DMA} = -53 ± 2°C) et le deuxième à celle des chaînes de PVAc (T_g^{DMA} = 40 ± 2°C). La T_g de la matrice NR n'est pas impacté par l'introduction du mélange-maître PVAc/NCCAc ; nous observons juste l'apparition d'une deuxième T_g causée par l'ajout du PVAc.

Sur la plage de température entre -40 et 30°C, le module de conservation de la matrice NR augmente fortement avec l'ajout du PVAc, en raison du module élastique plus élevé de ce polymère ($E_{0°C}^{NR}$ = 1 MPa et $E_{0°C}^{PVAc}$ = 2,5 GPa). Le PVAc lui-même a donc un effet de renfort sur la matrice NR, qui est amplifié par la présence de NCCAc dans le cas du composite NR-26%PVAc/5%NCCAc (comparaison avec NR-25%PVAc). En revanche, l'effet de renfort disparaît au-dessus de la T_g du PVAc, qu'il y ait ou non des nanocelluloses dans le matériau. A basse température (T < -60°C), il n'y aucun effet de renfort apporté par le mélange-maître PVAc/NCCAc.

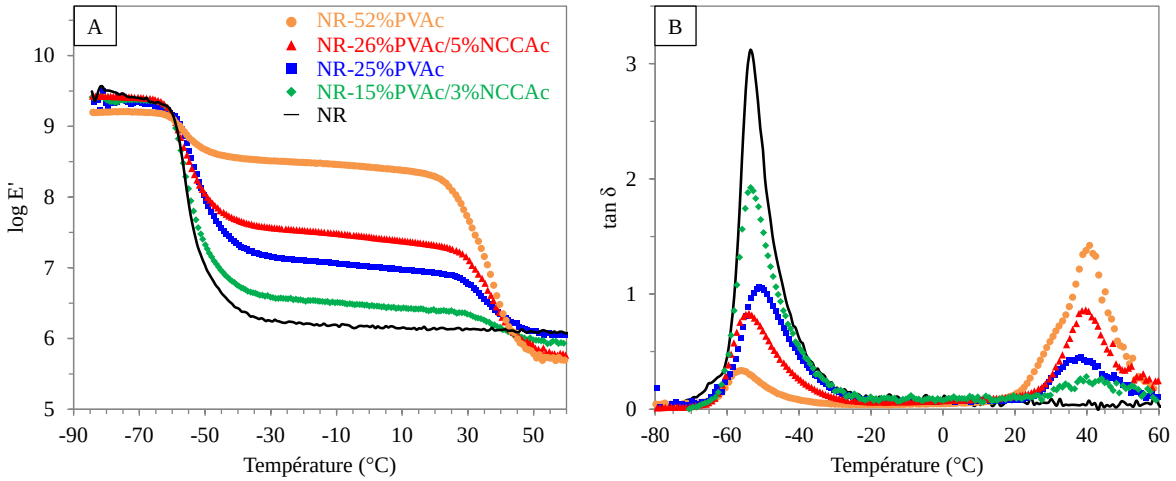


Figure V-8 : Evolution du module de conservation log E' (A) et du facteur d'amortissement tan δ (B) des composites NR-PVAc/NCCAc réticulés en fonction de la température.

Les valeurs de mémoire de forme après trois cycles d'étirement à température ambiante (MF_3) sont également reportées dans le **Tableau V-10**. L'introduction croissante de PVAc diminue fortement la capacité du matériau à récupérer sa forme initiale après plusieurs cycles d'étirement. Les matériaux composites perdent complètement leur propriété élastique en raison du caractère plastifiant du PVAc.

Tableau V-10 : Modules de conservation, facteurs d'amortissement et valeurs de MF_3 après trois cycles d'étirement (mémoire de forme), pour les composites NR-PVAc/NCCAc réticulés.

Matériaux	$E'_{-80°C}$ (GPa)	$E'_{0°C}$ (MPa)	$E'_{20°C}$ (MPa)	$E'_{60°C}$ (MPa)	Tg_1 (°C)	Tg_2 (°C)	$tan\delta_1$	$tan\delta_2$	MF_3 (%)
NR	2,5	1,4	1,1	1,2	-52	-	2,9	-	99
NR-25%PVAc	2,2	10	8,5	1,1	-51	38	1,1	0,5	84
NR-52%PVAc	1,6	263	196	0,4	-56	41	0,3	1,4	52*
NR-15%PVAc/3%NCCAc	2,5	3,0	2,6	0,9	-53	40	1,9	0,3	87
NR-26%PVAc/5%NCCAc	2,6	28	21	0,6	-54	40	0,8	0,9	58**

*après un seul cycle d'étirement. **après deux cycles d'étirement

A noter que les propriétés mécaniques en traction n'ont pas pu être évaluées pour ces matériaux, l'appareil disponible au laboratoire ne permettant pas de contrôler la température lors des tests (les propriétés des matériaux NR-PVAc/NCCAc fluctuent énormément à la température proche de l'ambiante, à cause de la T_g du PVAc).

b) Propriétés thermiques par ATG

Les thermogrammes ATG sous atmosphère inerte des composites réticulés chargés en mélange maître PVAc/NCCAc sont présentés **Figure V-9** et les caractéristiques thermiques sont résumées dans le **Tableau V-11**. L'introduction de PVAc dans la matrice NR conduit à l'apparition d'un deuxième pic de dégradation maximale (T_{max}^1 = 338°C), en plus du T_{max} de la matrice NR (T_{max}^2 = 374 ± 3°C). La présence de PVAc et NCCAc a très peu d'impact sur la T_{max} du NR. Seule la température à 5% de dégradation tend à diminuer (dégradation précoce des NCC). La légère augmentation du taux de résidus (R) dans les composites contenants 5% de NCCAc est probablement due à l'augmentation de la teneur en K^+ (présence d'acétate de potassium).

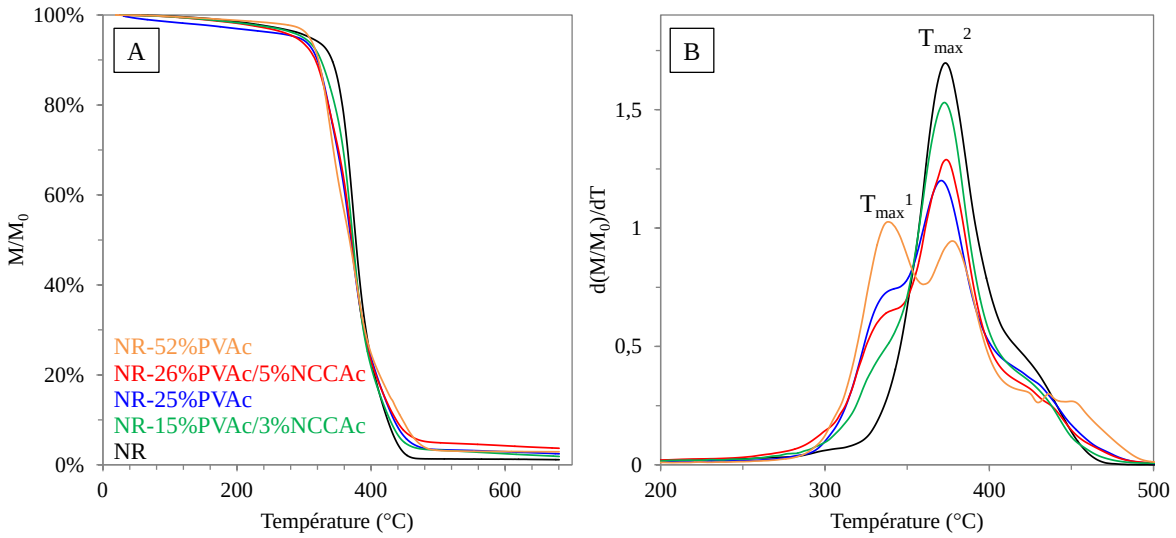


Figure V-9 : Thermogrammes ATG (A) et dérivée de la perte de masse (B) des différents matériaux composites NR-PVAc/NCCAc.

Tableau V-11 : Caractéristiques thermiques ($T_{5\%}$, T_{max}^1, T_{max}^2 et R) des composites NR-PVAc/NCCAc réticulés, déduites des thermogrammes ATG.

Matériaux	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max}^1 (°C)	T_{max}^2 (°C)	R (%)
NR	316	-	375	1
NR-25%PVAc	309	338	371	2,5
NR-52%PVAc	310	338	378	2,9
NR-15%PVAc/3%NCCAc	305	338	373	1,9
NR-26%PVAc/5%NCCAc	295	338	373	3,7

C.3. Etude des composites EVA chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc

C.3.1. Caractéristiques de la matrice EVA

L'éthylène-acétate de vinyle (EVA) est un polymère connu pour ses propriétés adhésives, et fait partie des matrices polymères étudiées dans le cadre du projet NAWHICEL-2 (par d'autres partenaires du projet). Comme le NR, il peut être réticulé pour augmenter ses performances [**Allermann**, 2007], mais ici nous n'avons l'avons utilisé cru.

L'EVA utilisé dans nos expériences est un copolymère statistique composé d'unités éthylène (68%) et d'unités acétate de vinyle (32%). La caractérisation de ce polymère par spectroscopie RMN du liquide $^{1}H/^{13}C$ et la vérification de la proportion de chacune des unités sont décrites dans le *Chapitre II-A.2.2.i*. La structure chimique de l'EVA est représentée sur la **Figure V-10** et ses caractéristiques moléculaires et thermiques sont résumées dans le **Tableau V-12**.

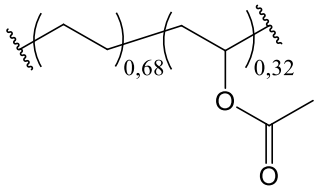


Figure V-10 : Structure chimique de la matrice EVA utilisé pour notre étude.

Tableau V-12 : Caractéristiques moléculaires et thermiques de la matrice EVA utilisée pour notre étude.

$\overline{M_w}$ (kg.mol^{-1})^{a}	Đ^{a}	$\overline{DPn}^{a}$	T_g (°C)^{DSC}	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)
263	2,0	1023	-25 ± 1	319	349 ± 4	471 ± 3

^{a}Déterminé par SEC dans le THF, et calibré sur le polystyrène (dn/dc = 0,185 mL.g^{-1}).

C.3.2. Préparation des composites

Des matériaux composites d'EVA chargés en PVAc/NCCAc sous forme d'éprouvette plate et épaisse (épaisseur entre 2 et 3 mm) ont été préparés de manière à produire des matériaux contenant 5 ou 7% de NCCAc. La proportion de PVAc dans les échantillons, ainsi que les caractéristiques du PVAc et du mélange-maître PVAc/NCCAc, sont reportées dans les **Tableau V-13** et **Tableau V-14**, respectivement. Le mélange de l'EVA avec la charge PVAc/NCCAc a été réalisé directement sur le malaxeur Brabender®, sans réticulation de la matrice. Les matériaux sont aplanis sous presse chauffante à 60°C et 20 bars.

Tableau V-13 : Composition relative des matériaux composites EVA chargés en mélange-maître PVAc/NCCAc.

Matériaux	Composition relative du composite (%)		
	EVA	PVAc	NCCAc
EVA-50%PVAc	50	50	-
EVA-35%PVAc/5%NCCAc	60	35	5,0
EVA-43%PVAc/7%NCCAc	50	43	7,0

Tableau V-14 : Caractéristiques du PVAc et du mélange-maître PVAc/NCCAc.

Matériaux	$\overline{M_w}$ (kg.mol^{-1})	Đ	$\overline{DPn}$	T_g (°C)	Taux de NCCAc (%) [a]	$Ac_{/OH}$ (%) [b]
PVAc	240	1,8	1579	43	-	-
PVAc/NCCAc	348	1,9	2054	44	8,8	10

[a]estimé à partir du bilan massique présenté en *Annexe V-D*
[b]estimé à partir de la courbe cinétique de la **Figure III-8** (*Cf. Chapitre III- B.2.3.i*).

C.3.3. Propriétés thermomécaniques des composites

C.3.3.i. Propriétés viscoélastiques par DMA

Les résultats DMA des composites EVA-PVAc/NCCAc sont présentés sur la **Figure V-11** et résumés dans le **Tableau V-15**. L'évolution du module de la matrice EVA seule est typique de celle d'un polymère thermoplastique amorphe de forte masse molaire. La chute brutale de E' (d'un facteur 1000) autour de -20°C, correspond à la manifestation inélastique de la transition vitreuse des chaînes d'EVA, confirmée par DSC (T_g^{DSC} = -25 ± 1°C). A température ambiante (25°C), le module de conservation de l'EVA se situe autour de 1,4 MPa. Comme pour les composites NR, la présence de PVAc dans la matrice entraine une deuxième chute du module élastique à partir de 30°C, qui correspond à la transition vitreuse des chaînes de PVAc (T_g^{DSC} = 43°C). Ces deux types de relaxation sont confirmés par l'observation des deux maxima sur la courbe du facteur d'amortissement (**Figure V-11.B**). La présence de PVAc dans la matrice EVA entraîne également une augmentation significative du module élastique entre -20 et 30°C, ce qui s'explique par le module plus élevé du PVAc par rapport à l'EVA ($E_{0°C}^{EVA}$ = 2,4 MPa et $E_{0°C}^{PVAc}$ = 2,5 GPa). Comme pour les composites NR, le PVAc lui-même a donc un effet de renfort sur la matrice EVA. La présence de NCCAc semble également apporter un renfort supplémentaire si l'on compare les composites EVA-50%PVAc et EVA-35%PVAc/5%NCCAc, ou les composites EVA-50%PVAc et EVA-43%PVAc/7%NCCAc. En effet, des performances équivalentes ou supérieures sont obtenues en présence de NCCAc, avec une quantité moindre de PVAc dans

la matrice. En revanche, l'effet de renfort disparaît au-dessus de la T_g du PVAc, qu'il y ait ou non des nanocelluloses dans le matériau (on note tout de même que E' est légèrement supérieur en présence de NCCAc). A basse température (T < -20°C), il n'y aucun effet de renfort apporté par le mélange-maître PVAc/NCCAc.

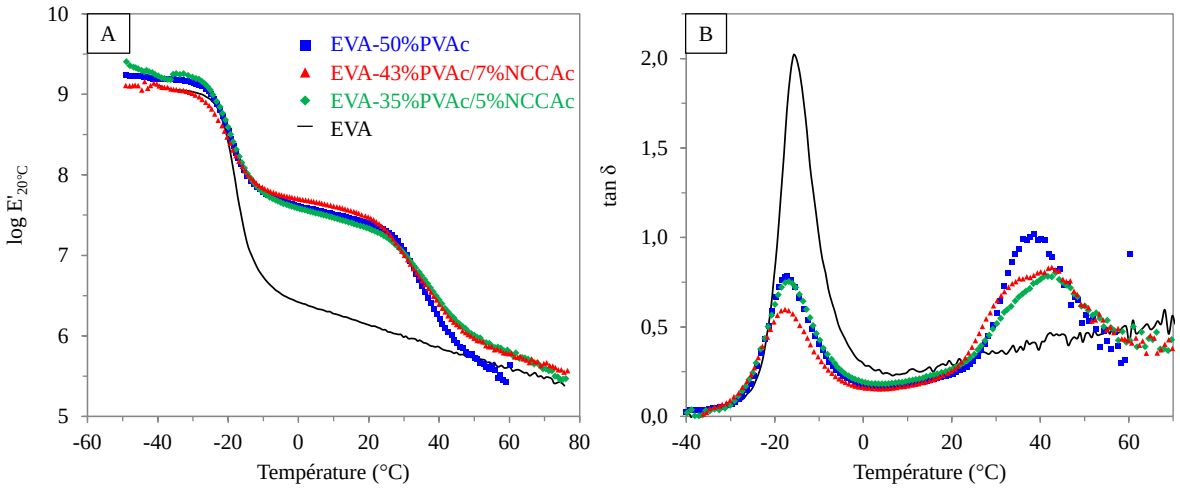


Figure V-11 : Evolution du module de conservation log E' (A) et du facteur d'amortissement tan δ (B) des composites EVA-PVAc/NCCAc en fonction de la température.

Tableau V-15 : Modules de conservation et facteurs d'amortissement pour les composites EVA-PVAc/NCCAc.

Matériaux	E'$_{-40°C}$ (GPa)	E'$_{0°C}$ (MPa)	E'$_{20°C}$ (MPa)	E'$_{60°C}$ (MPa)	Tg$_1$ (°C)	Tg$_2$ (°C)	tanδ$_1$	tanδ$_2$
EVA	1,2	2,6	1,4	0,4	-16	-	2,0	-
EVA-50%PVAc	1,6	41	25	0,3	-17	39	0,8	1,0
EVA-35%PVAc/5%NCCAc	1,7	39	21	0,6	-17	42	0,8	0,8
EVA-43%PVAc/7%NCCAc	1,3	50	30	0,6	-18	42	0,6	0,8

C.3.3.ii. Propriétés thermiques par ATG

Les thermogrammes ATG sous atmosphère inerte des composites EVA chargés en mélange maître PVAc/NCCAc sont présentés **Figure V-12** et les caractéristiques thermiques sont résumées dans le **Tableau V-16**. La décomposition thermique de l'EVA brut sous atmosphère inerte commence à partir de 300°C et est suivie par deux pertes de masse importantes, associées à deux mécanismes de dégradation différents : (i) le clivage des unités acétates de vinyle entre 300 et 400°C (T_{max}^1 = 352°C) et (ii) la décomposition des unités éthylènes entre 400 et 500°C (T_{max}^2 = 471°C) [**Costache**, 2005].

Les composites EVA-PVAc/NCCAc possèdent un thermogramme similaire à la matrice EVA brute. Les résultats de $T_{5\%}$, T_{max}^1, T_{max}^2 et R figurent dans le **Tableau V-16**.

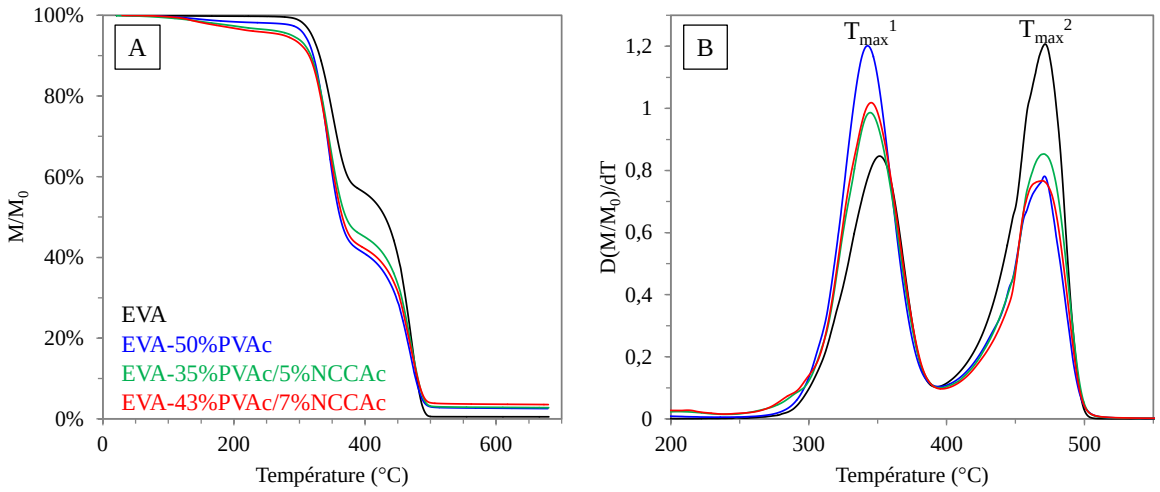


Figure V-12 : Thermogrammes (A) et dérivée de la perte de masse en fonction de la température (B) des composites EVA-PVAc/NCCAc obtenus par ATG.

L'introduction de PVAc dans la matrice EVA ne modifie pas l'allure du thermogramme de manière significative, la dégradation du PVAc se produisant dans la même plage de température (vers 340°C) que le clivage des fonctions acétates de l'EVA. Comme pour les composites NR, la présence de nanocelluloses dans la matrice entraîne une diminution de la température à 5% de dégradation, en raison de la dégradation précoce des nanoparticules cellulosiques. Le taux de résidus (R), quant à lui, est très peu modifié (légère augmentation en présence de NCCAc due à la présence de K^+).

Tableau V-16 : Caractéristiques thermiques ($T_{5\%}$, T_{max}^1, T_{max}^2 et R) des composites EVA-PVAc/NCCAc, déduites des thermogrammes ATG.

Matériaux	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max}^1 (°C)	T_{max}^2 (°C)	R (%)
EVA	319	352	471	0,5
EVA-50%PVAc	311	343	472	2,5
EVA-35%PVAc/5%NCCAc	300	345	470	2,8
EVA-43%PVAc/7%NCCAc	288	346	468	3,5

D. CONCLUSION SUR LE CHAPITRE V

Dans ce chapitre, nous avons essayé de valoriser le PVAc produit *in-situ* lors de l'acétylation des NCC en conditions aqueuses basiques. Pour cela, des composites PVAc/NCCAc ont été produits et caractérisés, en vue d'une utilisation ultérieure comme matériau ou bien comme charge (mélange-maître) dans les matrices polymères compatibles avec le PVAc.

La caractérisation du PVAc produit a montré que ce dernier avait une masse molaire importante, quelque soit les conditions de réaction, et se formait selon un mécanisme de type polymérisation radicalaire en masse non contrôlée. La réaction nécessite des conditions aqueuses basiques (K_2CO_3) et semble être amorcée par un processus thermique, sans formation de radicaux primaires.

Après élimination des produits volatiles et de l'eau, le milieu réactionnel récupéré après l'acétylation a pu être utilisé pour produire des films composites PVAc/NCCAc par moulage/séchage. L'étude de ces composites a montré que les NCC acétylés étaient répartis de façon homogène dans la matrice PVAc, et formaient des agrégats micrométriques percolant. Grâce à cette charge, une amélioration nette des propriétés viscoélastiques du PVAc est obtenue dans la zone de température correspondant à la transition vitreuse du polymère (autour de 45°C).

Dans une autre approche, les composites PVAc/NCCAc ont été découpés et mélangés à des matrices NR ou EVA par voie sèche à l'aide d'un malaxeur Brabender®. Dans ce cas, la présence non négligeable de PVAc dans les matrices conduit à un renforcement significatif du NR (réticulé) entre -40 et 30°C, et de l'EVA (non réticulé) entre -20 et 30°C. La présence de NCCAc pré-dispersés dans le PVAc semble apporter un renfort supplémentaire, mais l'effet reste faible, et l'intérêt du mélange PVAc/NCCAc pour les matrices NR et EVA reste discutable à ce stade de l'étude. La fabrication du mélange-maître PVAc/NCCAc reste néanmoins une méthode de récupération des nanocelluloses compétitive vis-à-vis des procédés coûteux en temps et en énergie (tels que la lyophilisation par exemple).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Art is never finished, only abandoned
Leonardo da Vinci

Dans ce travail de thèse, nous avons d'abord développé une méthode de fonctionnalisation des nanocelluloses en milieu aqueux, *i.e.* compatible avec une approche environnementale, dans le but ultime de contrôler les propriétés interfaciales des composites chargés en nanocelluloses. Nous avons ensuite étudié de manière détaillée les propriétés de composites de caoutchouc naturel chargés par des nanocristaux (NCC) ou nanofibrilles de cellulose (NFC) préparés dans différentes conditions.

Une étude préliminaire à partir de l'acétate de vinyle (AV) a d'abord permis de déterminer les conditions optimales permettant une fonctionnalisation efficace des NCC en milieux aqueux. Les meilleurs taux de greffage sont obtenus en conditions aqueuses basiques (pH = 11), avec K_2CO_3 comme catalyseur et une température de 80°C. La concentration initiale en acétate de vinyle est cependant déterminante, un large excès de réactif étant nécessaire pour obtenir un greffage significatif (meilleur compromis : $Vol._{AV} = Vol._{H2O}$). Dans ces conditions, le taux de greffage maximal est atteint après 72h de réaction (substitution d'environ 90% des OH de surface), mais la morphologie, les dimensions et la cristallinité des NCC sont peu impactées par le traitement (la réaction se produit essentiellement à l'extrême surface des NCC). En revanche, la stabilité thermique des nanoparticules est légèrement diminuée et la réaction s'accompagne de la formation de poly(acétate de vinyle) (PVAc) dans le milieu. Ce polymère de forte masse molaire se retrouve en quantité plus ou moins importante dans le matériau cellulosique récupéré en fin de réaction, malgré les différentes étapes de purification. La production de ce produit secondaire a été attribuée à la polymérisation de l'acétate de vinyle pendant le traitement (polymérisation radicalaire en masse non contrôlée sans ajout d'amorceur), qui est favorisée par le milieu basique. Au niveau des propriétés interfaciales, l'acétylation conduit à une augmentation du caractère hydrophobe à la surface des NCC, qui permet d'améliorer leur dispersion dans les solvants peu polaires comme le THF.

Lorsque l'acétylation en conditions aqueuses basiques a été étendue aux nanofibrilles de cellulose, des résultats similaires ont été obtenus. En revanche, la réaction appliquée à d'autres esters de vinyle (avec les NCC comme substrat) n'a pas conduit au greffage désiré.

Ces mauvais résultats ont été attribués au caractère plus hydrophobe des esters de vinyle utilisés, qui rend difficile le contact entre les NCC et le réactif. L'utilisation de tensioactifs pourrait permettre d'améliorer ces résultats.

Pour limiter la formation du PVAc (favorisée par le milieu basique), un protocole en conditions aqueuses neutres a également été développé. Pour ces réactions, le pH du milieu réactionnel a été ajusté (jusqu'à pH 7) en introduisant du $KHSO_4$ dans le milieu. Dans ces conditions, des taux de greffage beaucoup plus faibles ont été obtenus, mais la répétition de la réaction sur le même substrat a permis d'améliorer le rendement d'estérification de manière significative. Ainsi la substitution de 59% des OH de surface a pu être obtenue après trois réactions successives de 5h sur le même substrat cellulosique. Par rapport aux conditions basiques, la réaction en milieu neutre permet de fonctionnaliser les NCC en ayant un impact moindre sur leur morphologie et stabilité thermique, cette dernière étant même améliorée à partir d'un certain taux de greffage. Au niveau des caractéristiques interfaciales, les NCC acétylés en milieu neutre ont un comportement similaire aux NCC modifiés en milieu basiques ; ils sont plus hydrophobes que les NCC non modifiés, et compatibles avec les solvants peu polaires comme le THF.

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, les propriétés de composites de caoutchouc naturel (NR) chargés en NCC ou NFC ont été étudiées de manière détaillée. Les impacts du taux de charge, de l'acétylation des nanoparticules et de la réticulation du NR ont particulièrement été examinés.

L'étude des composites crus a montré qu'à l'intérieur de la matrice, les NCC ont tendance à s'assembler sous la forme d'un réseau percolant structuré, composé d'agrégats micrométriques répartis de manière homogène le long de l'épaisseur du matériau. Une organisation similaire est obtenue avec les NFC, mais les agrégats sont plus gros et la distribution moins homogène. Dans les deux cas, l'incorporation de charges nanocellulosiques dans la matrice NR conduit à une amélioration générale des performances (contrainte à la rupture et module élastique). De meilleures performances mécaniques sont cependant obtenues avec les NCC, au-delà de 5% en taux de charge (seuil de percolation théorique pour les NCC). Les composites NR-NFC présentent un comportement mécanique plus rigide et fragile, et possèdent une moins bonne stabilité thermique que les composites NR-NCC, certainement parce que l'agrégation des NFC à l'intérieure de la matrice est plus importante. Le renfort apporté par les NFC est cependant meilleur aux faibles taux de charge (< 5%), en

raison de l'enchevêtrement naturel des nanofibrilles, et de leur facteur de forme élevé. Ces performances à faibles taux de charge peuvent alors être exploitées pour améliorer les propriétés des composites NR-NCC, via l'utilisation de mélanges NCC/NFC (NFC en faible proportion). Après l'acétylation des NCC, nous n'avons observé aucune amélioration significative des propriétés thermomécaniques des composites crus, malgré une meilleure compatibilité avec la matrice. Ce résultat a été attribué à un affaiblissement des interactions entre particules au sein du réseau percolant, après la substitution de certains -OH par des groupements acétyles (diminution du nombre de liaisons hydrogènes).

Bien que la vulcanisation améliore nettement les performances mécaniques de la matrice NR, l'introduction des NCC dans les composites NR formulés sur malaxeur Brabender® n'apporte pas autant d'améliorations des performances qu'avec les films crus de NR chargés en NCC. En outre, les performances mécaniques de nos composites chargés en NCC vulcanisés n'arrivent pas encore à la hauteur des performances obtenues avec les charges classiques de type noir de carbone, même si l'élasticité est meilleure. Nous pouvons cependant obtenir des améliorations notables en incorporant conjointement du ZnO, qui dans nos expériences préliminaires semble avoir un impact positif. Nous pouvons également obtenir un meilleur contrôle de la densité de réticulation du caoutchouc en travaillant à une température de cuisson inférieure.

Dans une dernière partie, nous avons essayé de valoriser le PVAc produit *in-situ* lors de l'acétylation des NCC en conditions aqueuses basiques. Après élimination des produits volatiles et de l'eau, le milieu réactionnel récupéré après l'acétylation a pu être utilisé pour produire des films composites PVAc/NCCAc par moulage/séchage. L'étude de ces composites a montré que les NCC acétylés étaient répartis de façon homogène dans la matrice PVAc, et formaient des agrégats micrométriques percolant. Grâce à cette charge, une amélioration nette des propriétés viscoélastiques du PVAc est obtenue dans la zone de température correspondant à la transition vitreuse du polymère (autour de 45°C).

Dans un deuxième temps, nous avons voulu voir si les composites PVAc/NCCAc pouvaient avoir un intérêt comme charge (mélange-maître) dans les matrices polymères, notamment celles compatibles avec le PVAc comme l'EVA. Pour cela, des films composites PVAc/NCCAc ont été découpés et mélangés à des matrices NR ou EVA par voie sèche à l'aide d'un malaxeur Brabender®. Dans ce cas, la présence non négligeable de PVAc dans les matrices conduit à un renforcement significatif du NR (réticulé) entre -40 et 30°C, et de l'EVA (non réticulé) entre -20 et 30°C. La présence de NCCAc pré-dispersés dans le PVAc

semble apporter un renfort supplémentaire, mais l'effet reste faible, et l'intérêt du mélange PVAc/NCCAc pour les matrices NR et EVA reste discutable à ce stade de l'étude. La fabrication du mélange-maître PVAc/NCCAc reste néanmoins une méthode de récupération des nanocelluloses compétitive vis-à-vis du procédé de lyophilisation.

Cette thèse a permis de débloquer quelques verrous scientifiques dans le cadre du projet NAWHICEL-2, mais des études supplémentaires sont encore nécessaires pour valoriser au mieux notre méthode de fonctionnalisation des nanocelluloses. Les conditions permettant de fonctionnaliser les NCC ou NFC en conditions aqueuses avec des esters de vinyle autres que l'acétate de vinyle, restent encore à trouver. Un tel développement permettrait d'introduire des fonctions réactives à la surface des nanoparticules (acrylates ou cinnamates par exemple), capables de réagir avec la matrice NR lors de la vulcanisation, et donc d'améliorer les propriétés interfaciales des composites. Il nous paraît également intéressant d'approfondir l'étude visant à valoriser le PVAc produit lors de l'acétylation des nanocelluloses en milieu basique. En effet, la formulation du mélange-maître PVAc/NCCAc reste encore à optimiser, et son utilisation comme charge dans d'autres matrices polymères plus compatibles avec le PVAc pourrait donner de meilleurs résultats.

ANNEXES

SOMMAIRE

Annexe III–A : Spectres RMN du solide ^{13}C (CP-MAS) 216

Annexe III–B : Courbes de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) / Turbiscan®..... 217

Annexe III–C : Détection de l'acétate de potassium en tant que sous-produit de réaction et bilan de quantité de matière 220

Annexe IV–A : Choix de la température et du temps de vulcanisation 222

Annexe V–A : Spectres IR et RMN $^{1}H/^{13}C$ du liquide de l'acétate de vinyle 224

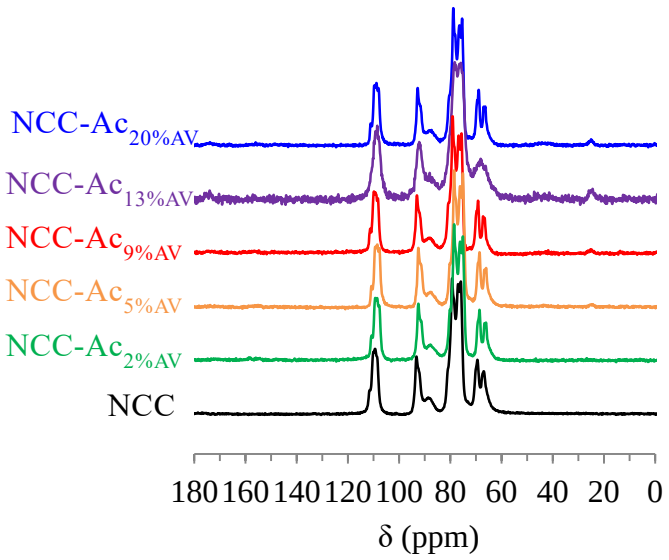
Annexe V–B : Détermination de l'incrément d'indice de réfraction du PVAc dans le THF 226

Annexe V–C : Mesures de viscosité des dispersions aqueuses de ncc par rhéologie 227

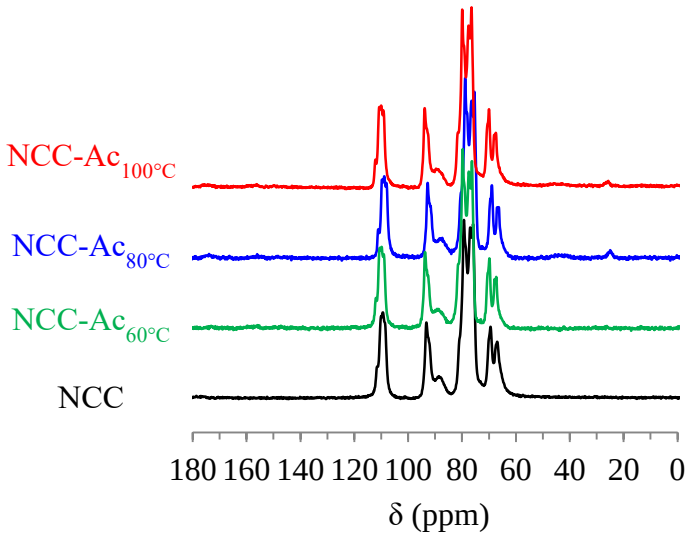
Annexe V–D : Détermination du taux massique en NCCAc dans les composites NR-PVAc/NCCAc et EVA-PVAc/NCCAc 228

ANNEXE III–A : SPECTRES RMN DU SOLIDE 13C (CP-MAS)

Influence de la concentration en acétate de vinyle :



Influence de la température de réaction :



ANNEXE III–B : COURBES DE TRANSMISSION (ΔT) ET DE RÉTRODIFFUSION (ΔR) / TURBISCAN®

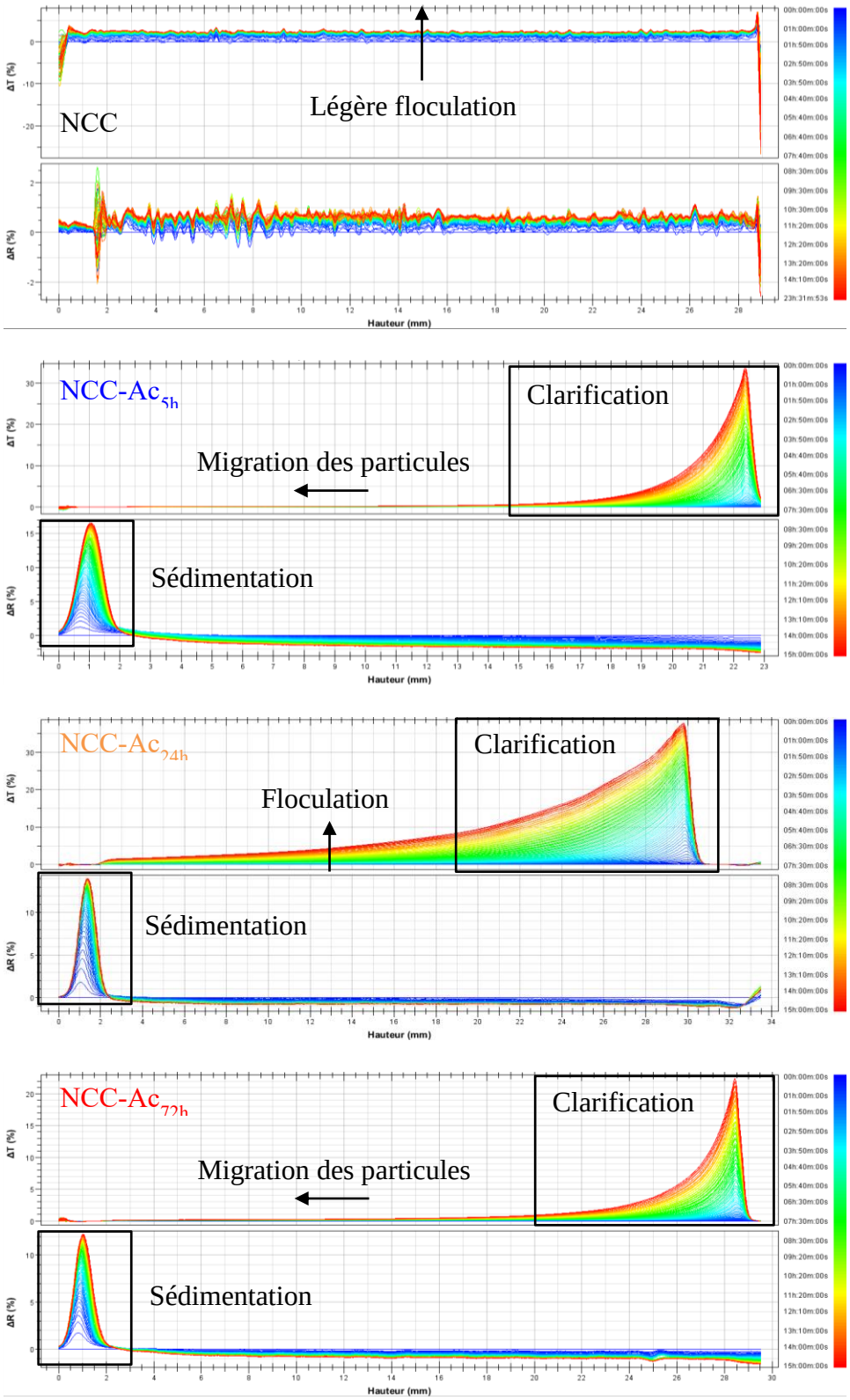


Figure III-B.1 : Evolution de la différence de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) à intervalle de 10 min pendant 24 h (NCC) ou 15 h (NCC-Ac) de dispersions aqueuses de NCC non modifiés et acétylés à différents temps de réaction (5, 24 et 72h).

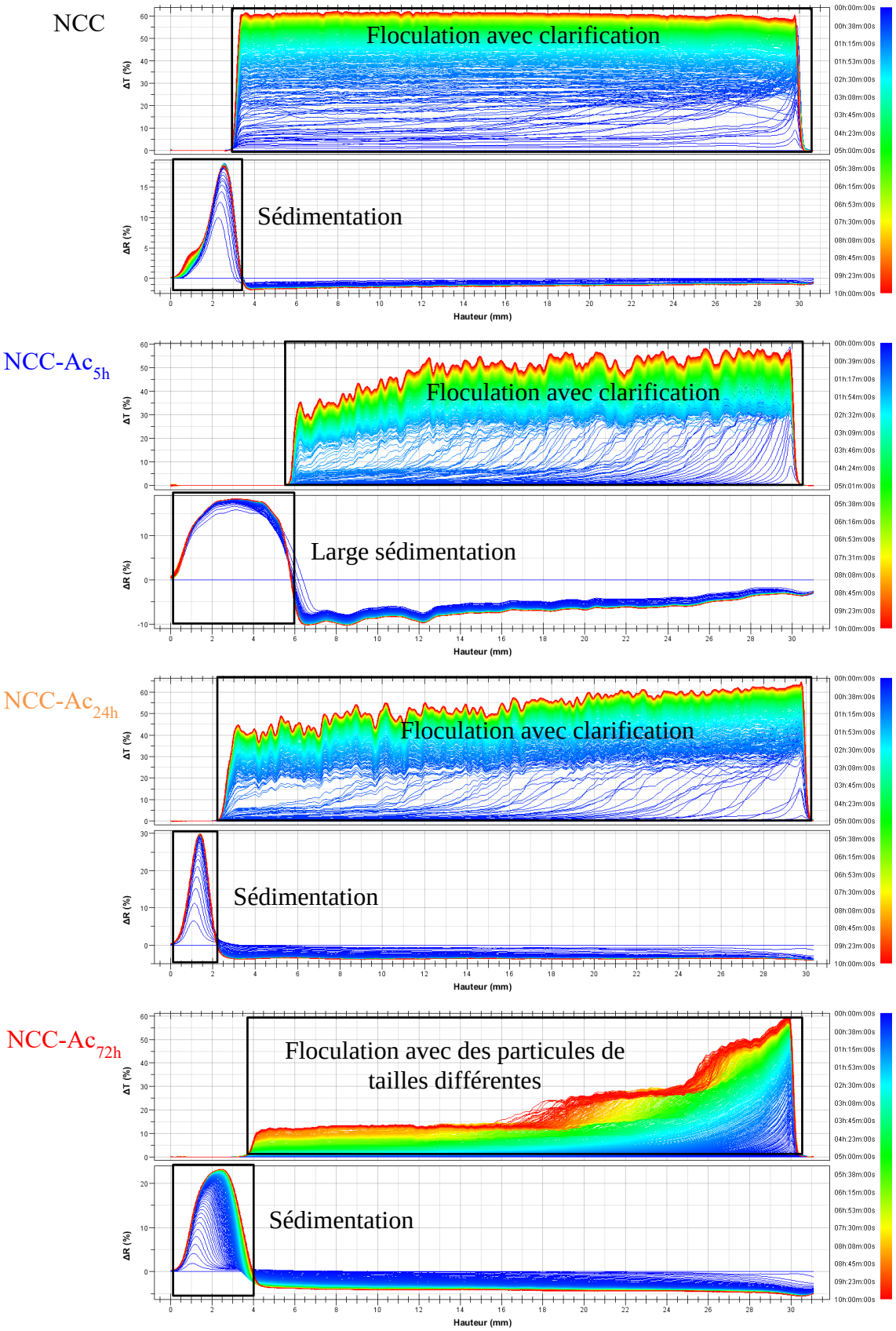


Figure III-B.2 : Evolution de la différence de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) à intervalle de 1 min pendant 15 h de dispersions en milieu acétone de NCC non modifiés et acétylés à différents temps de réaction (5, 24 et 72h).

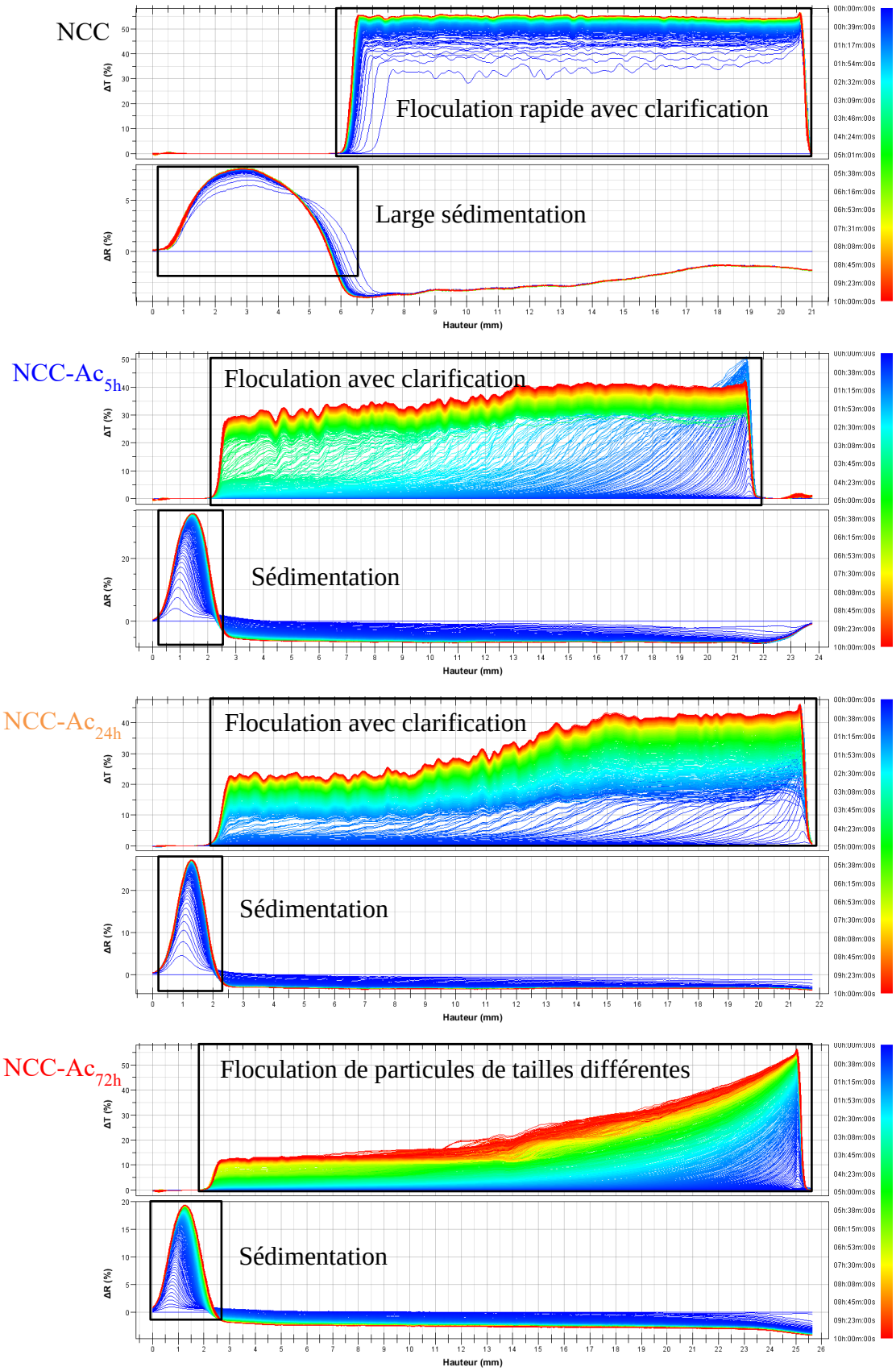


Figure III-B.3 : Evolution de la différence de transmission (ΔT) et de rétrodiffusion (ΔR) à intervalle de 1 min pendant 15 h de dispersions en milieu THF de NCC non modifiés et acétylés à différents temps de réaction (5, 24 et 72h).

ANNEXE III–C : DÉTECTION DE L'ACÉTATE DE POTASSIUM EN TANT QUE SOUS-PRODUIT DE RÉACTION ET BILAN DE QUANTITE DE MATIÈRE

Nous avons analysé en spectroscopie IR-TF le milieu réactionnel sec après la séparation des NCC-Ac_{1a} – NCC acétylés en milieu aqueux neutre (**Figure III-C.4**). Par comparaison avec l'acétate de potassium commercial de Sigma Aldrich (CH_3COOK), nous avons pu clairement identifier toutes les vibrations caractéristiques du CH_3COOK dans le milieu réactionnel sec. Les milieux réactionnels secs récupérés après les expériences 1b et 1c en milieu aqueux neutre possèdent le même spectre IR-TF.

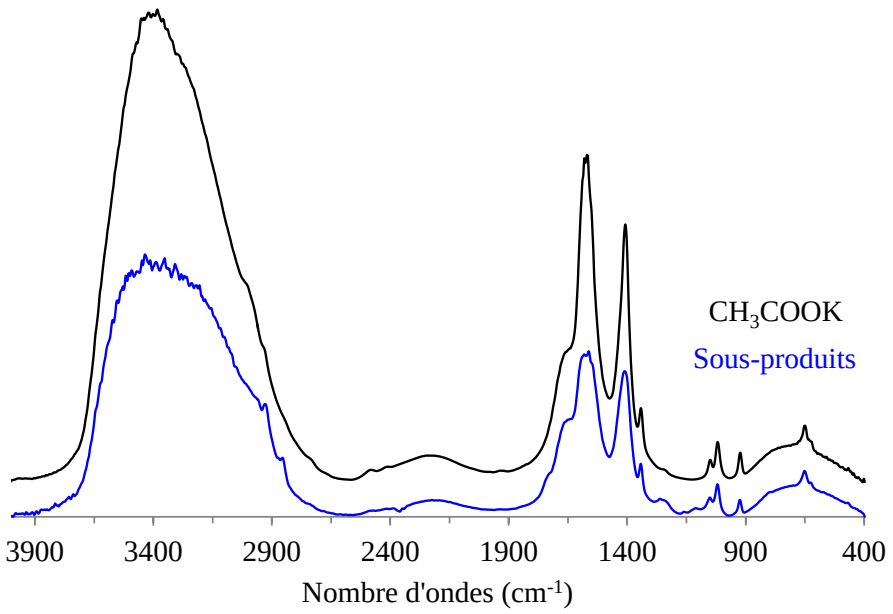


Figure III-C.4 : Analyse IR-TF des sous-produits du milieu réactionnel après séparation des NCC-Ac_{1a} et comparaison avec l'acétate de potassium commercial (CH_3COOK).

La formation du CH_3COOK peut s'expliquer par l'enchaînement des réactions acidobasiques et d'hydrolyse présentées dans la **Figure III-C.5**. Premièrement, lors de l'ajustement du pH à 7, CO_3^{2-} réagit avec HSO_4^- pour former HCO_3^- et SO_4^{2-} (espèces majoritaires à pH neutre). La réaction est totale : $K_1 = 10^{-pKa3+pKa1} = 10^{8,4}$. En parallèle, l'acétate de vinyle s'hydrolyse partiellement en formant de l'acide acétique (2). L'acide acétique formé réagit alors avec les produits de la réaction (1) pour former l'acétate de potassium suivant les réactions (3) et (4). Ces deux réactions sont des équilibres acidobasiques – $K_3 = 10^{-pKa4+pKa2} = 10^{1,62}$ et $K_4 = 10^{-pKa4+pKa3} = 10^{-2,83}$ – cinétiquement favorisés par la température de réaction (T = 80°C).

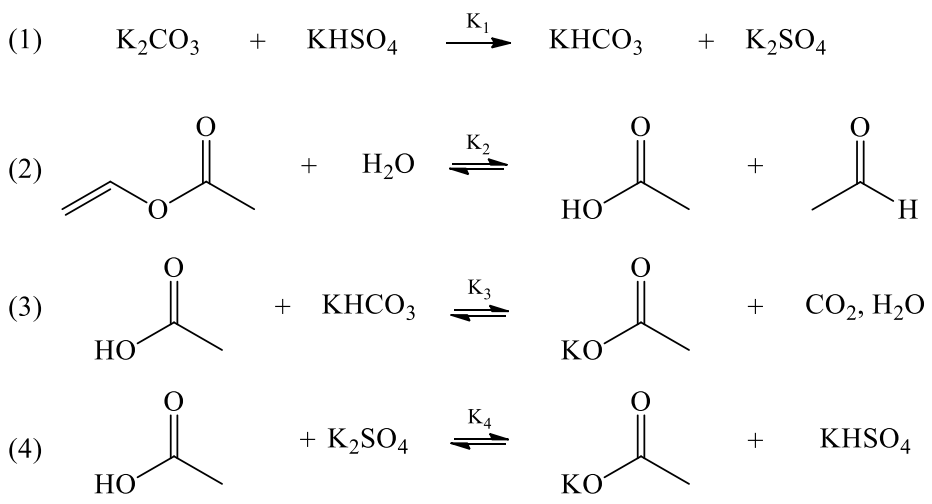


Figure III-C.5 : Réactions acidobasiques mises en jeu lors de l'acétylation en milieu aqueux neutre des NCC.

Les valeurs des pKa des différents couples acide/base mis en jeu lors des réactions acidobasiques de la **Figure III-C.5** sont affichées dans le **Tableau III-C.1**.

Tableau III-C.1 : Couples acide/base mis en jeu lors des réactions acidobasiques et valeurs respectives de leur pKa.

N°	Couples	pKa_i
1	HCO_3^-/CO_3^{2-}	10,32
2	$CO_2,H_2O/HCO_3^-$	6,37
3	HSO_4^-/SO_4^{2-}	1,92
4	CH_3COOH/CH_3COO^-	4,75

Par ailleurs, nous récupérons à la fin de la réaction le CH_3COOK en quantité molaire proche de celle du catalyseur initialement introduit comme l'indique les bilans molaire et massique établis dans le **Tableau III-C.2**.

Tableau III-C.2 : Bilans massique et molaire des espèces acidobasiques lors de l'acétylation en milieu aqueux neutre des NCC.

Expérience	m_{K2CO3} (mg)	n_{K2CO3} (mmol)	m_{KHSO4} (mg)	n_{KHSO4} (mmol)	$n_{itinial}$ (mmol)	$m_{CH3COOK}$ (mg)	$n_{CH3COOK}$ (mmol)	n_{final} / $n_{initial}$
1b	200	1,45	178	1,31	2,76	260	2,65	96%
1c	600	4,34	530	3,89	8,23	800	8,15	99%

ANNEXE IV–A : CHOIX DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS DE VULCANISATION

La température de vulcanisation a été déterminée à partir du thermogramme obtenu par DSC de la matrice NR formulée avec le système de vulcanisation sur le malaxeur Brabender®. Nous pouvons observer deux phénomènes sur la courbe DSC (**Figure IV-A.1**) : (i) la transition endothermique à -64°C correspondant à la température de transition vitreuse de la matrice NR et (ii) un pic exothermique à partir de 150°C dont le maximum est obtenu autour de 187°C correspond à la vulcanisation de la matrice (ΔH_r = 8,9 J/g). Nous avons alors sélectionné la température de 150°C pour vulcaniser nos matériaux (les températures de cuisson allant rarement au-dessus).

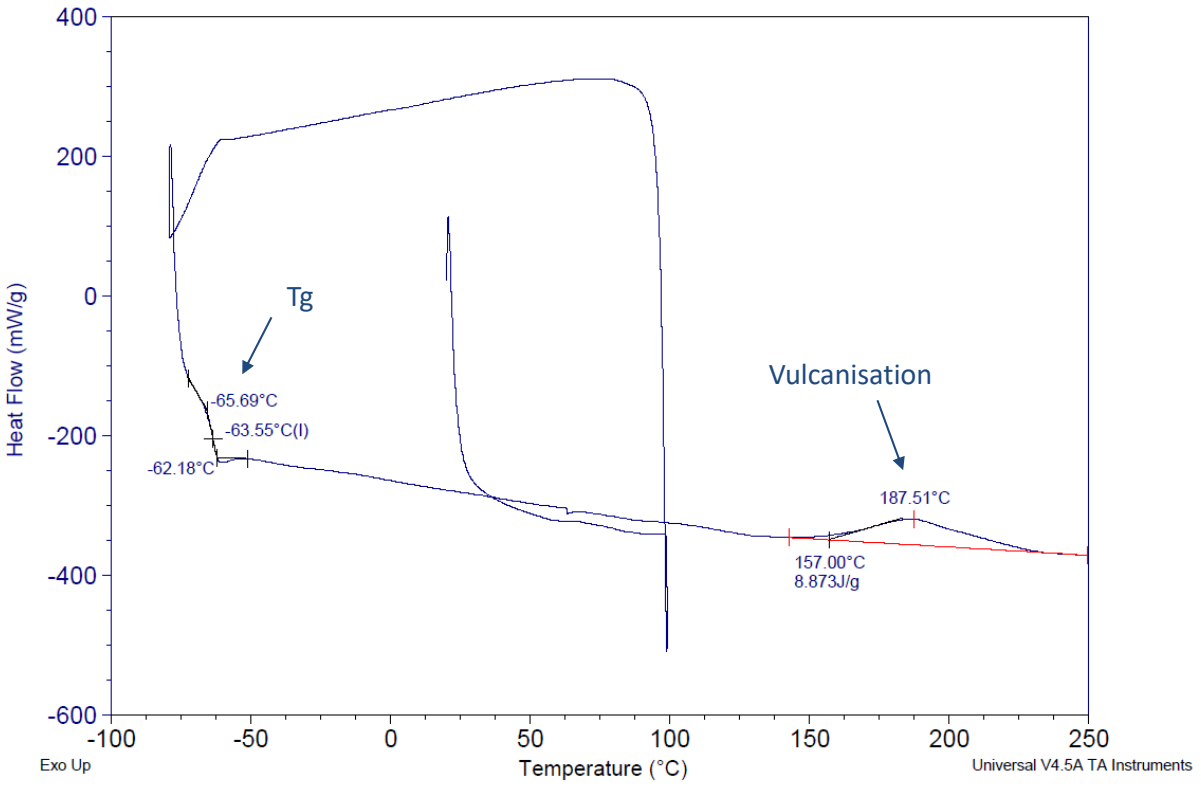


Figure IV-A.6 : Thermogramme DSC de la matrice NR formulée avec le système de vulcanisation sur le malaxeur Brabender®.

Une fois la température de vulcanisation choisie, il est nécessaire de déterminer le temps de cuisson. Ce temps de cuisson est déterminé par la valeur de t_{95} obtenue sur le graphique de cinétique de réticulation à 150°C des matériaux composites NR et NR-5%NCC (**Figure IV-A.2**). La valeur t_{95} correspond au temps nécessaire pour obtenir 95% de la valeur

du couple maximum. Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes : t_{95}^{NR} = 47s et $t_{95}^{NR\text{-}5\%NCC}$ = 48s. Il est important de ne pas dépasser ce temps caractéristique pour éviter de se retrouver dans la zone de réversion du caoutchouc naturel : zone temporelle dans laquelle le couple diminue après être passé par un maximum. La réversion est définie comme la perte de réticulation dans le réseau tridimensionnel qui se déroule lors du vieillissement thermique en milieu non-oxydant. Malgré la vulcanisation rapide des chaînes polymères, la grande quantité d'hydrogènes allyliques présents dans le caoutchouc naturel mène aussi à la rupture rapide de ces liaisons lorsque le matériau est exposé à une forte température pendant de longues périodes [**Rabiei**, 2016]. Cette réversion entraîne la chute du module et de la résistance du matériau. Le temps de cuisson a alors été choisi à 45s pour tous les matériaux composites. La quantité de matière nécessaire pour effectuer ces analyses chez notre partenaire étant trop importante (> 15g), nous n'avons pas pu faire les analyses pour chaque matériau.

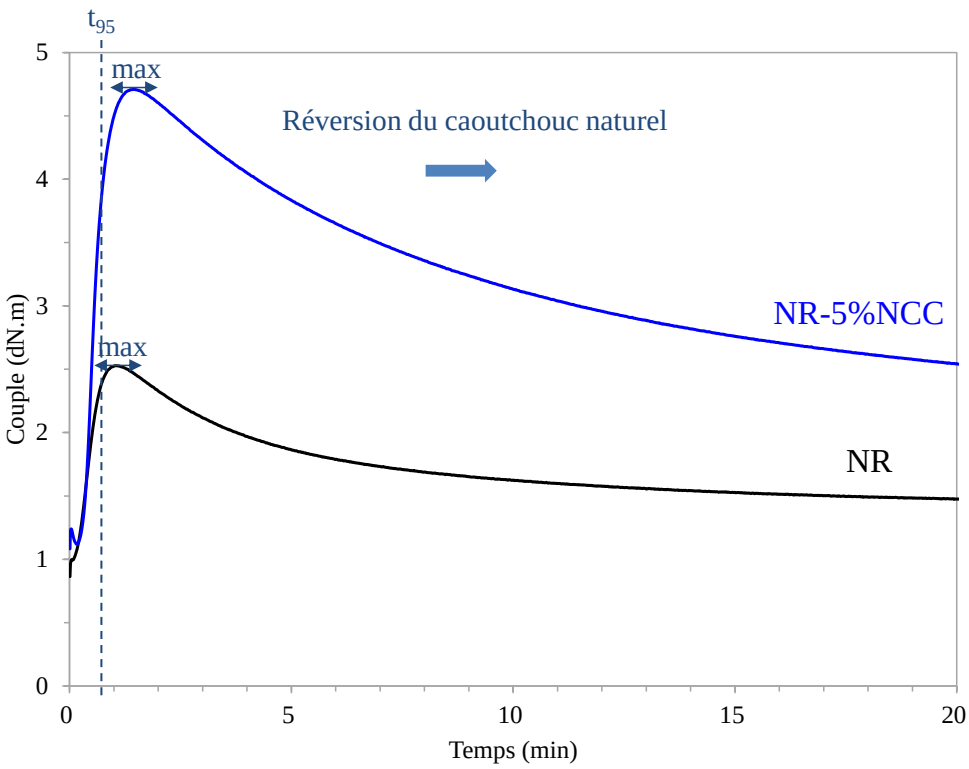


Figure IV-A.7 : Courbes de cinétique de réticulation réalisées par le partenaire CANOE sur la matrice NR et le composite NR-5%NCC formulés sur Brabender® avec le système de vulcanisation.

ANNEXE V–A : SPECTRES IR ET RMN 1H/13C DU LIQUIDE DE L'ACÉTATE DE VINYLE

Spectres IR en ATR de l'acétate de vinyle avec tableau d'assignation des pics basée sur la littérature de Colthup [**Colthup**, 1990].

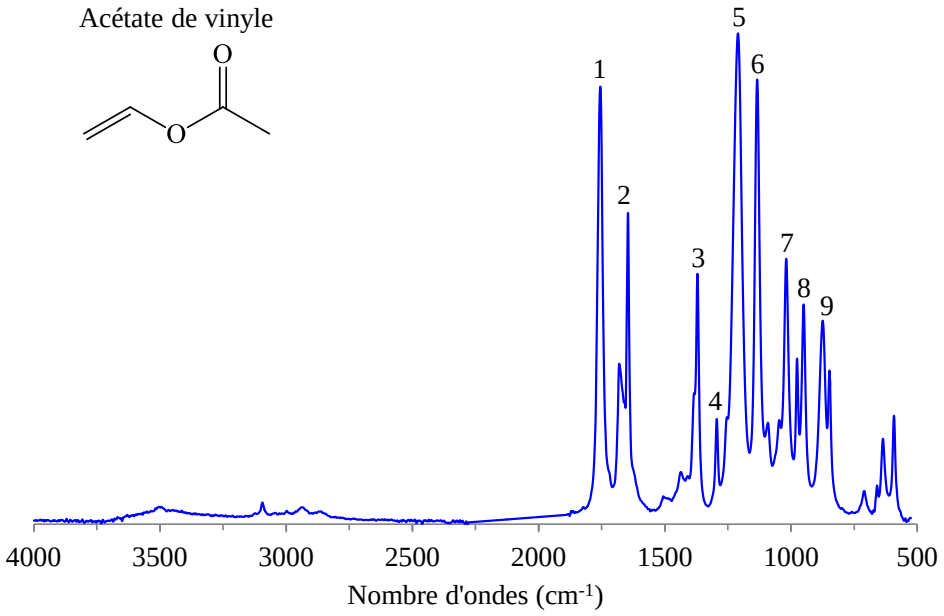


Figure V-A.8 : Spectre IR en ATR de l'acétate de vinyle avec assignation des vibrations caractéristiques.

Tableau V-A.3 : Attribution des vibrations caractéristiques de l'acétate de vinyle d'après la littérature de Colthup.

Numéro	Types de vibrations	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Littérature [**Colthup**, 1990]
1	ν (C=O)	1754	1725
2	ν (C=C)	1676 1647	1648
3	δ_{Sym} (CH_3)	1369	1370
4	ν (C-O)	1295	1290
5	ν (C-C-O)	1207	1208
6	ν (C-O)	1132	1135
7	ν (C-O-C)	1017	1019
8	γ (CH)	951	950
9	γ (CH_2)	871	876

Spectres RMN ^{1}H et ^{13}C en phase liquide de l'acétate de vinyle dans le $CDCl_3$. Les protons vinyliques du C1 et C2 ont été respectivement attribués au doublet dédoublé vers 7,0 ppm et aux deux doublets vers 4,3 et 4,6 ppm correspondant aux deux atomes d'hydrogène vinyliques non équivalents. Les carbones vinyliques ont été attribués vers 96,5 (C1) et 140,8 ppm (C2).

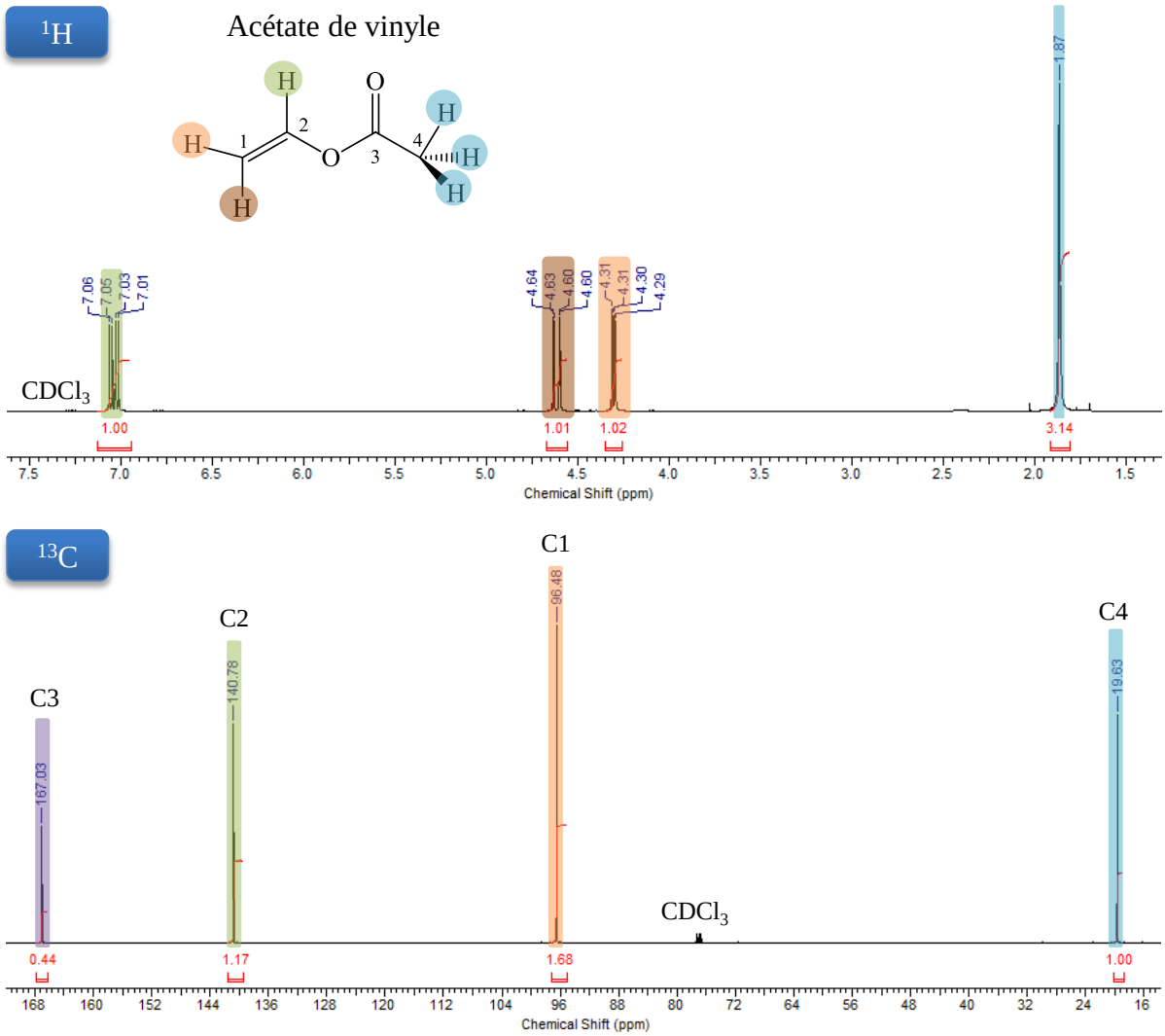


Figure V-A.9 : Spectres RMN $^{1}H/^{13}C$ en phase liquide de l'acétate de vinyle avec attribution des signaux caractéristiques des protons et des carbones de AV.

ANNEXE V–B : DÉTERMINATION DE L'INCRÉMENT D'INDICE DE RÉFRACTION DU PVAC DANS LE THF

L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) du PVAc synthétisé a été mesuré et calculé à l'aide d'un réfractomètre en utilisant quatre concentrations différentes de PVAc dans le THF à 21°C : 0, 10, 50 et 100 $g.L^{-1}$. Le dn/dc permet d'obtenir la masse molaire en moyenne vraie de ce polymère synthétique pour les analyses SEC.

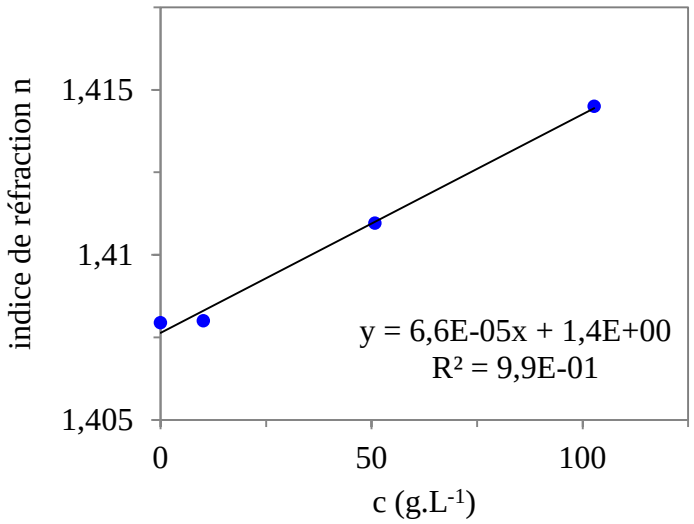


Figure V-B.10 : Evolution de l'indice de réfraction de solutions de PVAc dans le THF à 21±1°C en fonction de leur concentration.

Le dn/dc est obtenu en effectuant la dérivée de la fonction affine obtenue sur la **Figure V-B.3**, *i.e.* le coefficient directeur de la droite. Le dn/dc du PVAc synthétisé vaut alors $6{,}6.10^{-5}$ $L.g^{-1}$ soit 0,066 $mL.g^{-1}$.

ANNEXE V–C : MESURES DE VISCOSITÉ DES DISPERSIONS AQUEUSES DE NCC PAR RHÉOLOGIE

Les dispersions de NCC dans l'eau distillée sont analysées par un rhéomètre Anton Paar MCR-301, équipé d'une géométrie cône-plan de 50 mm de diamètre, afin de déterminer leur viscosité. Plusieurs concentrations de NCC ont été préparées entre 0 et 100 g/L. L'analyse rhéologique consiste en un balayage simple en contrainte de cisaillement ($\dot{y}$) sur une plage comprise entre 0,01 et 100 s^{-1}. Nous avons tracé l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement. A un taux de cisaillement de 10 s^{-1}, les viscosités pour les dispersions de NCC à 30 et 60 g/L valent respectivement $5{,}4.10^{-3}$ et $3{,}3.10^{-2}$ Pa.s. La viscosité de la concentration à 30 g/L a été calculée à partir de l'équation de la viscosité (**Eq.V-C.1**) en fonction de la concentration valable sur l'intervalle de concentration [1 ; 70].

$$\eta = 8{,}4.10^{-4} \times \exp(0{,}06.[NCC]) \qquad (\boldsymbol{Eq.V-C.1})$$

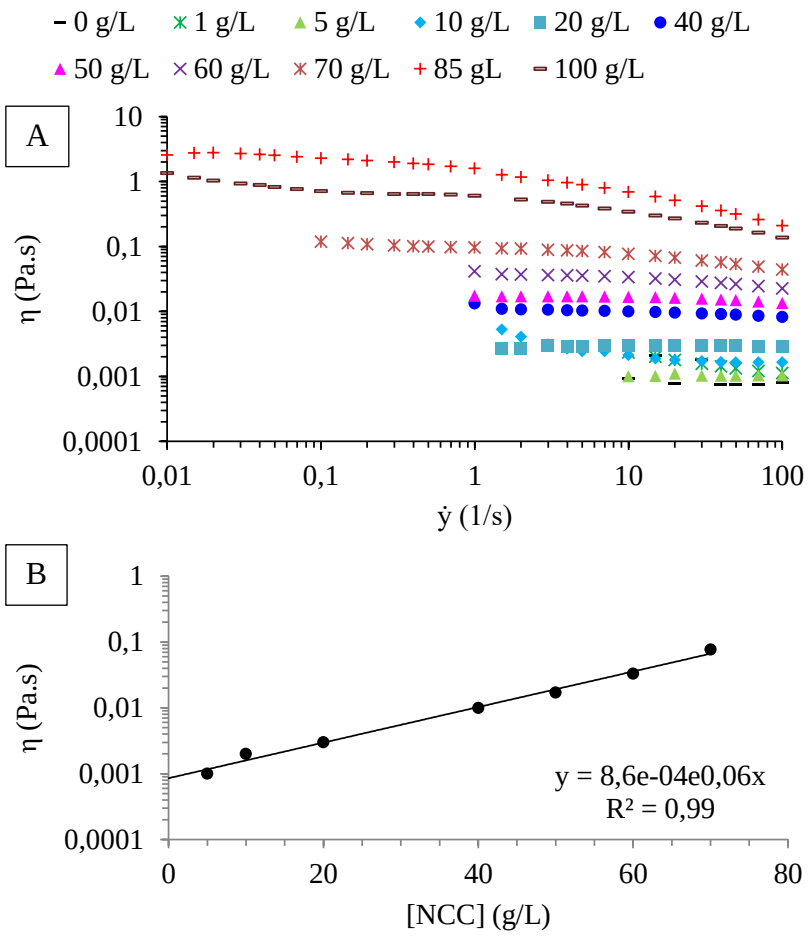


Figure V-C.11 : Evolutions de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la concentration en NCC (A) et représentation graphique de l'évolution de la viscosité des dispersions aqueuses en fonction de la concentration en NCC à 10 s^{-1} (B).

ANNEXE V–D : DÉTERMINATION DU TAUX MASSIQUE EN NCCAC DANS LES COMPOSITES NR-PVAC/NCCAC ET EVA-PVAC/NCCAC

La teneur en NCCAc dans le mélange-maître PVAc/NCCAc a été estimée suivant un bilan massique après réaction d'acétylation des NCC en milieu aqueux basique. Le schéma réactionnel de l'acétylation des NCC est présenté sur la **Figure V-D.12** :

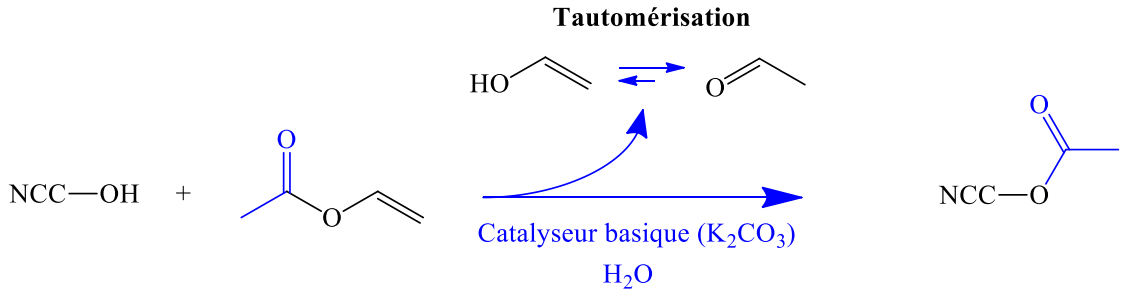


Figure V-D.12 : Schéma réactionnel de l'acétylation des NCC par l'acétate de vinyle (AV), en milieu aqueux basique.

La masse des NCCAc peut alors être définie par l'équation suivante :

$$m_{NCCAc} = n_{NCC} \times M_{AGU}^{NCCAc} = m_{NCC} \frac{M_{AGU}^{NCCAc}}{M_{AGU}^{NCC}} \qquad (\boldsymbol{Eq.V-D.2})$$

Lors de l'acétylation, une partie des groupements -OH des NCC sont substitués par des fonctions acétates. $Ac_{/OH}$ (%) désigne le taux de groupements acétates par rapport au nombre total de -OH. Sachant qu'il y a 3 fonctions -OH au total par AGU, M_{AGU}^{NCCAc} peut être définie par l'équation suivante :

$$M_{AGU}^{NCCAc} = M_{AGU}^{NCC} + 3 \times Ac_{OH} \times (M_{CH3COO} - M_{OH}) \qquad (\boldsymbol{Eq.V-D.3})$$

Avec M_{AGU}^{NCC} = 162 g.mol^{-1}, M_{CH3COO} = 59 g.mol^{-1} et M_{OH} = 17 g.mol^{-1}, on obtient finalement le bilan massique suivant :

Tableau V-D.4 : Estimation de la teneur en NCCAc (%NCCAc) dans les mélanges-maîtres préparés pour les matrices NR et EVA à partir d'un bilan massique.

Mélanges-maîtres	m_{NCC} (g)	$Ac_{/OH}$ (%)[a]	M_{AGU}^{NCCAc} (g.mol^{-1})	m_{NCCAc} (g)	$m_{PVAc/NCCAc}$ (g)[b]	%NCCAc
PVAc/NCCAc (NR)	6,6	9,0	173,3	7,06	41,6	17
PVAc/NCCAc (EVA)	3,3	10,2	174,9	3,56	39,9	8,9

[a] estimé à partir de la **Figure III-8** du *Chapitre III-B.2.3.i*
[b] la masse de l'acétate de potassium et/ou du catalyseur résiduel n'a pas été retirée

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Abraham, 2012]: Abraham, E.; Elbi, P.A.; Deepa, B.; Jyotishkumar, P.; Pothen, L.A.; Narine, S.S. and Thomas, S., "X-ray diffraction and biodegradation analysis of green composites of natural rubber/nanocellulose", *Polym. Degr. Stab.*, 2012, **97**, 2378-2387.

[Abraham, 2013]: Abraham, E.; Thomas, M.S.; John, C.; Pothen, L.A.; Shoseyov, O. and Thomas, S., "Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations", *Ind. Crops Prod.*, 2013, **51**, 415-424.

[Adler, 1977]: Adler, E., "Lignin Chemistry-Past, Present and Future", *Wood Sci. Technol.*, 1977, **11**, 169-218.

[Akiba, 1997]: Akiba, M. and Hashim, A.S., "Vulcanization and crosslinking in elastomers", *Prog Polym Sci*, 1997, **22**, 475-521.

[Akkara, 2001]: Akkara, J.A.; Kaplan, D.L.; Bruno, F.F. and Dordick, J.S., "Transesterification of Insoluble Polysaccharides", 2001, US006228997B1 (Brevet).

[Alemdar, 2008]: Alemdar, A. and Sain, M., "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls", *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 1664-1671.

[Allermann, 2007]: Allermann, G.A. and Fruitwala, H.A., "Partially crosslinked ethylene vinyl acetate copolymers with low melt index values and increased tensile strength", 2007, US7939607 B2 (Brevet).

[Alloin, 2011]: Alloin, F.; D'Aprea, A.; Dufresne, A.; Kissi, N.El and Bossard, F. "Poly(oxyethylene) and Ramie Whiskers Based Nanocomposites: Influence of Processing: Extrusion and Casting/evaporation", *Cellulose*, 2011, **18** (4), 957–973.

[Andresen, 2006]: Andresen, M.; Johansson, L.S.; Tanem, B.S. and Stenius, P., "Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose", *Cellulose*, 2006, **13** (6), 665-677.

[Andresen, 2007]: Andresen, M.; Stenstad, P.; Moretro, T.; Langsrud, S.; Syverud, K.; Johansson, L.S. and Stenius, P., "Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose", *Biomacromolecules*, 2007, **8** (7), 2149-2155.

[Andresen et Stenius, 2007]: Andresen, M. and Stenius, P., "Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose", *J. Disp. Sci.Tech.*, 2007, **28** (6), 837-844.

[Anglès, 2000]: Anglès, M.N. and Dufresne, A., "Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis", *Macromolecules*, 2000, **33**, 8344-8353.

[Ansari, 2015]: Ansari, F.; Salajková, M.; Zhou, Q. and Berglund, L.A., "Strong Surface Treatment Effects on Reinforcement Efficiency in Biocomposites Based on Cellulose Nanocrystals in Poly(vinyl acetate) Matrix", *Biomacromolecules*, 2015, **16** (12), 3916–3924.

[Araki, 2001]: Araki, J.; Wada, M. and Kuga, S., "Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting", *Langmuir*, 2001, **17**, 21–27.

[Aravamudhan, 2013]: Aravamudhan, A.; Ramos, D.M.; Nip, J.; et al, "Cellulose and collagen derived micro-nano structured scaffolds for bone tissue engineering", J. Biomed. *Nanotechnol*., 2013, **9**, 719–731.

[Atalla, 1980]: Atalla, R.H.; Gast, J.C; Sindorf, D.W.; Bartuska V.J. and Maciel, G.E., "Carbon-13 NMR spectra of cellulose polymorphs", *J. Am. Chem. Soc*., 1980, **102**, 3251.

[Atalla, 1984]: Atalla, R.H. and VanderHart, D.L., "Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms", *Science*, 1984, 223-283.

[Atalla, 1985]: Atalla, R.H., Whitmore, R.E. and Vanderhart, D.L., "A highly crystalline a cellulose from Rhizoclonium hieroglyphicum", *Biopolymers*, 1985, **24**, 421.

[Aulin, 2010]: Aulin, C.; Gällstedt, M. and Lindström, T. "Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings", *Cellulose*, 2010, **17** (3), 559–574.

[Barnett, 2004]: Barnett, J. R. and Bonham, V. A., "Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres", *Bio. Rev. Camb. Philo. Soc*., 2004, **79** (2), 461-472.

[Battista, 1956]: Battista O.A., Cappick S., Howemon J.A., Morehead F.F., Sisson W.A., "Level-Off Degree of Polymerization", *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 333.

[Battista, 1962]: Battista, O.A. and Smith, P.A., "MICROCRYSTALLINE CELLULOSE", *J. Ind. Eng. Chem.* (Washington, D. C.), 1962, **54**, 20-29.

[Beamson, 1992]: Beamson, G. and Briggs, D.; "Cellulose Spectra in High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 database", Chichester, 1992, 158–159.

[Beck, 2013]: Beck, S.; Bouchard, J.; Chauve, G. and Berry, R. "Controlled Production of Patterns in Iridescent Solid Films of Cellulose Nanocrystals", *Cellulose*, 2013, **20** (3), 1401-1411.

[Belton, 1989]: Belton P.S.; Tanner S.F.; Cartier N. and Chanzy H., "High resolution solid state 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose", *Macromolecules*, 1989, **22**, 1615-1617.

[Ben Hassine, 2013]: M. BEN HASSINE, « Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid », Arts et Métiers ParisTech, 2013 (thèse).

[Ben Mabrouk, 2011]: A. BEN MABROUK, « Elaboration de nanocomposites à base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ », Université de Grenoble et de SFAC, 2011 (thèse).

[Bendahou, 2010]: Bendahou, A.; Kaddami, H. and Dufresne,A., "Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites", *European Polymer Journal*, 2010, **46**, 609–620.

[Benziman, 1980]: Benziman M.; Haigler C.H.; Brown R.M.J.; White A.R. and Cooper K.M., "Cellulose biogenesis: polymerization and crystallization are coupled processes in Acetobacter xylinium", *Proc. Natl. Acad. Sci.* (USA), 1980, **77**, 6678-6682.

[Bercea, 2000]: Bercea, M. and Navard, P., "Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers", *Macromolecules*, 2000, **33**, 6011–6016.

[Berlioz, 2007]: S. BERLIOZ, « Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites », Université Joseph FOURIER Grenoble, 2007 (thèse).

[Berlioz, 2009]: Berlioz, S.; Molina-Boisseau, S.; Nishiyama, Y. and Heux, L., "Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers", *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 2144–2151.

[Bikales, 1971]: "Cellulose and Cellulose Derivatives Part V", Bikales, N.M. and Segal, L., Wiley-Interscience, New York, 2nd Ed., 1971.

[Bilbao-Sainz, 2011]: Bilbao-Sainz, C.; Bras, J.; Williams, T.; Sénechal, T. and Orts, W. "HPMC Reinforced with Different Cellulose Nano-Particles", *Carbohydr. Polym.*, 2011, **86** (4), 1549–1557.

[Biyani, 2013]: Biyani, M.V.; Foster, E.J. and Weder, C., "Light-Healable Supramolecular Nanocomposites Based on Modified Cellulose Nanocrystals", *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 236-240.

[Blackwell, 1970]: Blackwell, J.; Vasko, P.D. and Koenig, J. L., "Infrared and Raman Spectra of the Cellulose from the Cell Wall of Valonia Ventricosa", *J. Appl. Phys.*, 1970, **41** (11), 4375–4379.

[Bledzki, 1999]: Bledzki, A. K. and Gassan, J., "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Prog. Polym. Sci.*, 1999, **24** (2), 221-274.

[Boerjan, 2003]: Boerjan, W.; Ralph, J. and Baucher, M., "Lignin Biosynthesis", *Annu. Rev. Plant Biol*, 2003, **54**, 519-546.

[Borges, 2011]: Borges, A.C.; Eyholzer, C.; Duc, F., et al., "Nanofibrillated cellulose composite hydrogel for the replacement of the nucleus pulposus", *Acta. Biomater.*, 2011, **7**, 3412–3421.

[Börjesson, 2015]: Börjesson, M. and Westman, G. "Crystalline Nanocellulose Preparation, Modification, and Properties", In Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends; 2015, 159–191.

[Boufi, 2006]: Boufi, S. and Belgacem, M.N., "Modified cellulose fibres for adsorption of dissolved organic solutes", *Cellulose*, 2006, **13**, 81–94.

[Boyce, 2000]: Boyce, M.C. and Arruda, E.M., "Constitutive Models of Rubber Elasticity: A Review", *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, **73** (3), 504-523.

[Bragd, 2004]: Bragd, P.L.; van Bekkum, H. and Besemer, A.C., "TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications", *Top. Catal.*, 2004, **27**, 49–66.

[Brand, 2016]: J. BRAND, « fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose », Université de Bordeaux, 2016 (thèse).

[Brand, 2017]: Brand, J.; Pecastaings, G. and Sèbe, G., "A versatile method for the surface tailoring of cellulose nanocrystal building blocks by acylation with functional vinyl esters", *Carbohydrate Polymers*, 2017, **169**, 189-197.

[Bras, 2007]: Bras, J.; Vaca-Garcia, C.; Borredon, M.E. and Glasser, W., "Oxygen and Water Vapor Permeability of Fully Substituted Long Chain Cellulose Esters (LCCE)", *Cellulose*, 2007, **14** (4), 367–374.

[Bras, 2010]: Bras, J.; Hassan, M.L.; Bruzesse, C.; Hassan, E.A; El-Wakil, N.A. and Dufresne, A., "Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites", *Industrial Crops and Products*, 2010, **32** (3), 627–633.

[Bras, 2014]: Bras, J., "Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids", *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 4551−4560

[Braun, 2009]: Braun, B. and Dorgan, R. "Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers", *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 334–341.

[Braun, 2012]: Braun, B.; Dorgan, J.R. and Hollingsworth, L.O., "Supra-molecular ecobionanocomposites based on polylactide and cellulosic nanowhiskers: synthesis and properties", *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2013–2019.

[Bréchet, 2001]: Bréchet, Y.; Cavaillé, J. Y.; Chabert, E.; Chazeau, L.; Dendievel, R.; Flandin, L. and Gauthier, C., "Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions", *Adv. Eng. Mater.*, 2001, **3** (8), 571-577.

[Bridlack, 1992]: Bidlack, J.; Malone, M. and Benson R., "Moleccular structure and component integration of secondary cell walls in plants", *Proc. Okla. Acad. Sci*., 1992, **72**, 51-56

[Brongniart, 1839]: Brongniart, A.; Peleaze, T.T and Dumas, A.B., « Compte-rendu », 1839, 8, 51-53.

[Brown, 1886]: Brown, A., "The chemical action of pure cultivations of bacterium aceti", *Journal of ACS*, 1886, **49**, 172–187.

[Brown, 1996]: Brown, R.M. Jr., "The biosynthesis of cellulose", *Pure Appl. Chem*., 1996, **A33** (10), 1345-1373.

[Brown, 2007]: Brown, R.; Czaja, W.; Jeschke, M. and Young, D.J., "Multiribbon nanocellulose as a matrix for wound healing", 2007, US0053960 (Brevet).

[Brown, 2013]: Brown, E.E.; Hu, D.; Lail, N.A. and Zhang, X., "Potential of nanocrystalline cellulose–fibrin nanocomposites for artificial vascular graft applications", *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 1063–1071.

[Bunn, 1942]: Bunn, C.W. "Molecular Structure and Rubber-Like Elasticity. I. The Crystal Structures of β Gutta-Percha, Rubber and Polychloroprene", *Proc R Soc A*, 1942, **180**, 40-66.

[Bunton, 1960]: Bunton, C.A. and Shiner, V.J., "Periodate oxidation of 1,2-diols, diketones, and hydroxy-ketones: the use of oxygen-18 as a tracer", *J. Chem. Soc*., 1960, 1593–1598.

[Campbell, 1969]: Campbell D.S,. *J Appl Pol Sc.*, 1969, **13**, 1201-1214.

[Cao, 2013]: Cao, X.; Sun, S.; Peng, X.; Zhong, L.; Sun, R. and Jiang, D., "Rapid Synthesis of Cellulose Esters by Transesterification of Cellulose with Vinyl Esters under the Catalysis of NaOH or KOH in DMSO", *J. Agric. Food Chem*., 2013, **61** (10), 2489–2495.

[Cao et Xu, 2013]: Cao, X.; Xu, C.; Wang, Y.; Liu, Y. and Chen, Y., "New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber", *Polym Test*, 2013, **32** (5), 819-826.

[Carey, 1984]: Carey, F. A. and Sundberg, J., "Reaction of Carbonyl Compounds". In Advanced Organic Chemistry Part A (New York : Plenum Press), 1984, 436-437.

[Carrega, 1999]: Carrega, M., « Les polymères, de la molécule à l'objet ». 1999, Essonne: Les Ulis : EDP Sciences. 233.

[Çetin, 2009]: Çetin, N.S.; Tingaut, P.; Özmen, N.; Henry, N.; Harper, D.; Dadmun, M. and Sèbe, G., "Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions", *Macromol. Biosci.*, 2009, **9**, 997-1003.

[Chadlia, 2011]: Chadlia, A. and Farouk, M.M., "Rapid homogeneous esterification of cellulose extracted from Posidonia induced by microwave irradiation", *J. Appl. Polym. Sci*., 2011, **119**, 3372–3381.

[Chan, 1974]: Chan, B.L.; Elliott, D.J.; Holley, M. and Smith, J.F., *J Polym Sci: Symposium*, 1974; **48**, 61-86.

[Chanzy, 1978]: Chanzy, H.; Imada, K. and Vuong R., "Electron diffraction from the primary wall of cotton fibers", *Protoplasma*, 1978, **94**, 299-306.

[Chanzy, 1979]: Chanzy, H.; Imada, K.; Mollard, A.; Vuong, R. and Barnoud, F., "Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured in vitro", *Protoplasma*, 1979, **100**, 303-316.

[Chanzy, 1980]: Chanzy, H.; Péguy, A.; Chaunis, S. and Monzie, P., "Oriented cellulose films and fibers from a mesophase system", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Ed., 1980, **18**, 1137-1144.

[Charlton, 1926]: Charlton, W.; Haworth, W.N. and Peat, S., "A revision of the structural formula of glucose", *J. Chem. Soc. Lond.*, 1926, **128**, 89-101.

[Chênevert, 2009]: Chênevert, R.; Pelchat, N.; and Morin, P., "Lipase-mediated enantioselective acylation of alcohols with functionalized vinyl esters: acyl donor tolerance and applications", *Tetrahedron: Asymmetry*, 2009, **20**, 1191–1196.

[Chu, 1968]: Chu, S.S.C. and Jeffrey, G.A., "Refinement of crystal structures of beta-d-glucose and cellobiose", *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 1968, **24**, 830-838.

[Chun, 1996]: Chun, H. and Gent, AN., "Strength of sulfur-linked elastomers", *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, **69** (4), 577-590.

[Clastrom, 1957]: Clastrom, D., *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1957, **3**, 669-673.

[Clayden, 2001]: "Organic Chemistry", Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. and Wothers, P., Oxford University Press, Oxford, 1st Ed., 2001.

[Colthup, 1990]: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Colthup, N. B.; Daly, L. H. and Wiberley, S. E., Academic: Boston, 3rd Ed, 1990.

[Coran, 1989]: Coran, A.Y., In Encyclopedia of Polymer Engineering, John Willey & Sons: New York, 1989.

[Coseri, 2012]: Coseri, S.; Biliuta, G.; Simionescu, B.C.; Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch V. and Harabagiu, V., "Oxidized cellulose—Survey of the most recent achievements", *Carbohydr. Polym.*, 2012, **93**, 207–215.

[Costache, 2005]: Costache, M.C.; Jiang, D.D. and Wilkie, C.A., "Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites", *Polymer*, 2005, **46** (18), 6947–6958.

[Cowie, 2008]: "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", Cowie, J. M. G. and Arrighi, V., Scotland, CRC Press, 3rd Ed., 2008.

[De Gennes, 1979]: "Scaling Concepts in Polymer Physics"; De Gennes, P.-G., Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.

[de la Motte, 2011]: de la Motte, H.; Hasani, M.; Brelid, H. and Westman, G., "Molecular characterization of hydrolyzed cationized nanocrystalline cellulose, cotton cellulose and softwood kraft pulp using high resolution 1D and 2D NMR", *Carbohydr. Polym.*, 2011, **85**, 738–746.

[de Menezes, 2009]: de Menezes, A. J.; Siqueira, G.; Curvelo, A.A.S. and Dufresne, A., "Extrusion and Characterization of Functionalized Cellulose Whiskers Reinforced Polyethylene Nanocomposites", *Polymer*, 2009, **50**, 4552–4563.

[De Souza, 2004]: De Souza Lima, M. M. and Borsali, R. "Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications", *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25** (7), 771–787.

[Debzi, 1997]: Debzi, E.M.; Chanzy, H.; Sugiyama; J.; Tekely, P. and Excoffier, G., "the Iα – Iβ transformation of highly crystalline cellulose by annealing in various mediums", *Macromolecules*, 1997, **24**, 6816-6822.

[Dinand, 1997]: Dinand, E., Université Joseph Fourier : Grenoble, 1997.

[Dong, 1996]: Dong, X.M.; Kimura, T.; Revol, J.F. and Gray, D.G., "Effects of Ionic Strength on the Isotropic−Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites", *Langmuir*, 1996, **12**, 2076–2082.

[Dong, 2007]: Dong, S.P. and Roman, M., "Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 13810.

[Dotson, 1995]: "Polymerization Process Modeling, Advances in interfacial engineering series", Dotson, N. A.; Galvan, R.; Laurence, R.L. and Tirrell, M., John Wiley & Sons, illustrée, 1995.

[Dubief, 1999]: Dubief, D.; Samain, E. and Dufresne, A., "Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(β-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials", *Macromolecules*, 1999, **32** (18), 5765-5771.

[Dudkin, 1969]: Dudkin, M.S., *Khim. Drev.*, 1969, **3**, 19-20.

[Dufresne, 1997]: Dufresne, A.; Cavaille, J. and Vignon, M., "Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **64**, 1185–1194.

[Dufresne, 2006]: Dufresne A. "Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological source", *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, **6**, 322-330.

[Dufresne, 2008]: Dufresne A. "Polysaccharide nanocrystals reinforced nanocomposites", *Can J Chem*, 2008, **86**, 484-494.

[Dufresne, 2010]: Dufresne, A., "Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals", *Molecules*, 2010, **15**, 4111-4128.

[Dugan, 2013]: Dugan, J.M.; Gough, J.E. and Eichhorn, S.J., "Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering", *Nanomedicine*, 2013, **8**, 287–298.

[Einstein, 1906]: Einstein, A., "Zur theorie der brownschen bewegung" [AdP 19, 371 (1906)]. *Annalen der Physik*, 2005, **14** (S1), 248-258.

[Elazzouzi, 2006]: S. ELAZZOUZI, « Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires », CERMAV, 2006 (thèse).

[Elazzouzi-Hafraoui, 2008]: Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F. and Rochas, C. "The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose", *Biomacromolecules*, 2008, **9** (1), 57–65.

[Eriksson, 2007]: Eriksson, M.; Notley, S. M. and Wågberg, L., "Cellulose thin films: Degree of cellulose ordering and its influence on adhesion", *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 912-919.

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

[Eyley, 2014]: Eyley, S. and Thielemans, W., "Surface modification of cellulose nanocrystals", *Nanoscale*, 2014, **6**, 7764-7779.

[Favier et Canova, 1995]: Favier, V.; Canova, G. R.; Cavaillé, J.-Y.; Chanzy, H.; Dufresne, A. and Gauthier, C. "Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers", *Polym. AdV. Technol.*, 1995, **6**, 351-355.

[Favier, 1995]: V. FAVIER, « Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose: effet de percolation mécanique », Université de Joseph Fourier : Grenoble, 1995 (thèse).

[Favier, 1997]: Favier, V.; Dendievel, R.; Canova, G.; Cavaillé, J. Y. and Gilormini, P. "Simulation and modelling of 3D percolating structures: case of latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers", *Acta Mater.*, 1997, **45** (4), 1557-1565.

[Fengel, 1984]: "Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Fengel, D. and Wegener, G., New York, 1984.

[Filpponen, 2010]: Filpponen, I. and Argyropoulos, D.S., "Regular Linking of Cellulose Nanocrystals via Click-Chemistry: Synthesis and Formation of Nano-Platelet gels", *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 1060–1066.

[Finkenstadt, 1998]: Finkenstadt, V. L. and Millane, R. P., "Crystal Structure of Valonia Cellulose Iβ", *Macromolecules*, 1998, **31**, 7776-7783.

[Flandin, 2000]: Flandin, L.; Bidan, G.; Bréchet, Y. and Cavaillé, J.Y., "New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties", *Polym. Compos.*, 2000, **21**, 165-174.

[Flory, 1943]: Flory, P.J. and Rehner, J. JR., "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling", *The Journal of Chemical Physics*, 1943, **11** (11), 521-526.

[Flory, 1944]: Flory, P.J., "Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber", *Chem. Revs.*, 1944, **35**, 51-75.

[Flory, 1947]: Flory, P.J,. "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.1. Crystallization Induced by Stretching", *J Chem Phys.*, 1947, **15**, 397-408.

[Forsström, 2005]: Forsström, J.; Eriksson, M. and Wågberg, L.; "A new technique for evaluating ink–cellulose interactions: initial studies of the influence of surface energy and surface roughness", *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2005, **19**, 783-798.

[Fredemberg, 1961]: Fredemberg K., "Zur Kenntnis der cellulose". *Ber*, 1961, **548**, 767-772.

[French, 1993]: French, A.D.; Miller, D.P. and Aabloo, A., "Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates", *Int. J. Biol. Macromol.*, 1993, **15** (1), 30-36.

[Frey-Wyssling, 1948]: Frey-Wyssling, A.; Mühlethalter, K. and Wyckoff, R.W.G., "Mikrofibrillenbau der pflanzlichen Zellwände", *Experientia*, 1948, **4**, 475-476.

[Friese, 1927]: Friese, H. and Hess, K., "Zur cellobiosebildung; III. Mitteilung über die Acetolyse der Cellulose", *Ann.*, 1927, **456**, 38-54.

[Frone, 2013]: Frone, A. N.; Berlioz, S.; Chailan, J. F. and Panaitescu, D. M., "Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites", *Carbohydrate Polymers*, 2013, **91** (1), 377-384.

[Fukuzumi, 2009]: Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y. and Isogai, A., "Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation", *Biomacromolecules*, 2009, **10** (1), 162-165.

[Fumagalli, 2013]: Fumagalli, M.; Ouhab, D.; Boisseau, S. M. and Heux, L. "Versatile Gas-Phase Reactions for Surface to Bulk Esterification of Cellulose Microfibrils Aerogels", *Biomacromolecules*, 2013, **14** (9), 3246–3255.

[Gandini, 2011]: Gandini, A., "The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology", *Green Chemistry*, 2011, **13** (5), 1061-1083.

[Gardiner, 1985]: Gardiner, E.S. and Sarko, A., "Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of celluloses IVI and IVII", *Can. J. Chem.*, 1985, **63** (1), 173-180.

[Gardner, 1974]: Gardner, K.H. and Blackwell, J., "Structure of native cellulose", *Biopolymers*, 1974, **13**, 1975-2001.

[Gardner, 2008]: Gardner, D.J.; Oporto, G.S.; Mills, R. and Samir, M.A.S.A, "Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose", *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2008, **22**, 545-567.

[Gassan, 1996]: Gassan, J. and Bledzki, A.K., "Composition of different natural fibers", *Die Angew Makromol Chem*, 1996, **236**, 129-138.

[Geng, 2016]: Geng, S.; Minhaz-Ul Haque, Md. and Oksman, K., "Crosslinked poly(vinyl acetate) (PVAc) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC): Structure and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, 2016, **126**, 35-42.

[Gent, 1954]: Gent, A.N., "Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates", *Trans Faraday Soc*, 1954, **50**, 521-533.

[George, 2000]: George, J.; Garkhail, S.K.; Wieland, B. and Peijs, T., "A study on the trans-crystallisation behaviour of flax fibre reinforced polypropylene composites and effect on mechanical properties", *Third International Symposium on Natural Polymers and Composites*, 2000.

[Goffin, 2011]: Goffin, A.L.; Raquez, J.M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A. and Dubois, P., "From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites", *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 2456–2465.

[Gonzenbach, 2006]: Gonzenbach, U. T.; Studart, A. R.; Tervoort, E. and Gauckler, L. J., "Ultrastable particle-stabilized foams", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., 2006, **45**, 3526–3530.

[Goodlett, 1971]: Goodlett, V.W.; Dougherty, J. T. and Patton, H. W., "Characterization of Cellulose Acetates by Nuclear Magnetic Resonance", *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem*., 1971, **9**, 155–161.

[Goring, 1962]: Goring, D.A.I. and Timell, T.E., "Molecular weight of native celluloses", *Tappi*, 1962, **45** (6), 454-460.

[Gousse, 2004]: Gousse, C.; Chanzy, H.; Cerrada, M. L. and Fleury, E., "Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties", *Polymer*, 2004, **45** (5), 1569-1575.

[Guhados, 2005]: Guhados, G.; Wan, W.K. and Hutter, J.L., "Measurement of the Elastic Modulus of Single Bacterial Cellulose Fibers Using Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, 2005, **21**, 6642–6646.

[Guise, 2016]: Guise, C. and Fangueiro, R., "Biomedical Applications of Nanocellulose", *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*, 2016, **12**, 155-169.

[Guth, 1938]: Guth, E. and Gold, O., "On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension", *Physical Review*, 1938, **53** (2), 322.

[Guth, 1945]: Guth, E., "Theory of filler reinforcement", *Journal of Applied Physics*, 1945, **16** (1), 20-25.

[Habibi, 2006]: Habibi, Y.; Chanzy, H. and Vignon, M.R., "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers", *Cellulose*, 2006, **13**, 679–687.

[Habibi, 2008]: Habibi, Y.; Goffin, A.L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P. and Dufresne, A., "Bionanocomposites Based on Poly(ε-caprolactone)-grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-opening Polymerization", *J. Mater. Chem*., 2008, **18**, 5002–5010.

[Habibi et Dufresne, 2008]: Habibi, Y. and Dufresne, A., "Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals", *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 1974–1980.

[Habibi, 2010]: Habibi, Y.; Lucia, L.A. and Rojas, O.J., "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self- Assembly, and Applications", *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3479–3500.

[Habibi, 2012]: "Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials", Habibi, Y. and Lucia, L. A., John Wiley & Sons Inc., 1st Ed., 2012, 1–50.

[Habibi, 2014]: Habibi, Y., "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses", *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1519.

[Haken, 1973]: Haken, J. I. and Werner, R. L., "The low temperature infrared spectrum of polyvinyl acetate", *Br. Polym. J.*, 1973, **5**, 451-455.

[Halpin, 1969]: Halpin, J.C., "Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites", *Journal of Composite Materials*, 1969, **3** (4), 732-734.

[Hammersley, 1957]: Hammersley, J. M. "Percolation processes II – The connective constant", *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1957, **53**, 642-645.

[Hanley, 1997]: Hanley, S.J.; Revol, J.F.; Godbout, L. and Gray, D.G., "Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from Micrasterias denticulata; evidence for a chiral helical microfibril twist", *Cellulose*, 1997, **4**, 209–220.

[Harrisson, 2011]: Harrisson, S.; Drisko, G.L.; Malmström, E.; Hult, A. and Wooley, K.L. "Hybrid rigid/soft and biologic/synthetic materials: polymers grafted onto cellulose microcrystals", *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 1214–1223.

[Hassan, 2012]: Hassan, M. L.; Moorefield, C. M.; Elbatal, H. S.; Newkome, G. R.; Modarelli, D. A. and Romano, N. C., "Fluorescent cellulose nanocrystals via supramolecular assembly of terpyridine-modified cellulose nanocrystals and terpyridine-modified perylene", *Mater. Sci. Eng.*, B, 2012, **177**, 350–358.

[Haworth, 1925]: Haworth, W. N., "A Revision of the Structural Formula of Glucose", *Nature*, 1925, 116-430.

[Hebeish, 1981]: Hebeish, A. and Guthrie, J. T. "Grafting on Chemically Modified Cellulose. In The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers"; *Springer Berlin Heidelberg*, 1981, 196–244.

[Helbert, 1996]: Helbert, W.; Cavaillé, J.-Y. and Dufresne, A. "Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behavior", *Polym. Compos.*, 1996, **17** (4), 604¬611.

[Helbert, 1997]: Helbert, W.; Sugiyama, J.; Ishihara, M. and Yamanaka, S., "Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota", *J. Biotechnol.*, 1997, **57**, 29-37.

[Helenius, 2006]: Helenius, G.; Bäckdahl, H.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Gatenholm, P. and Risberg, B., "In vivo biocompatibility of bacterial cellulose", *J Biomed Mater Res A*, 2006, **76**, 431–438.

[Herrera, 2014]: Herrera, M. A.; Mathew, A. P. and Oksman, K., "Gas Permeability and Selectivity of Cellulose Nanocrystals Films (Layers) Deposited by Spin Coating", *Carbohydr. Polym.*, 2014, **112**, 494–501.

[Herrick, 1983]: Herrick, F.W; Casebier, R.L.; Hamilton, J.K. and Sandberg, K.R. "Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility", *J Appl Polym Sci. Appl Polym Symp*, 1983, **37**, 797–813.

[Hess, 1941]: Hess, K. and Kissig H., "Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV)", *Z. Physik. Chem.*, 1941, **B49**, 235.

[Hess, 1957]: Hess, K.; Mahl, H. and Gütter, E., "Electron microscopic representation of long periodic intervals in cellulose fibers and comparison with the periods of other kinds of fibers", *Kolloid-Z*, 1957, **155**, 1-19.

[Hoffman, 1987]: Hoffman, W., "Vernetzungsmittel in ethylene-propylene-kautschuk", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 1987, **40** (4), 308-332.

[Honjo, 1958]: Honjo, G. and Watanabe, M., "Examination of cellulose fibre by the low temperature specimen method of electron diffraction and electron microscopy", *Nature*, 1958, **181**, 326-328.

[Horie, 2010]: "Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings", Horie, C.V., illustrée Routledge, 2010.

[Huang, 2015]: Huang, M.; Tunnicliffe, L.B.; Thomas, A.G. and Busfield, J.J.C., "The glass transition, segmental relaxations and viscoelastic behaviour of particulate-reinforced natural rubber", *European Polymer Journal*, 2015, **67**, 232–241.

[Hubbe, 2008]: Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A. and Sain, M.; "Cellulosic nanocomposites: A review", *BioResources*, 2008, **3**, 929–980.

[Hübler, 2011]: Hübler, A., Trnovec, B., Zillger, T., Ali, M., Wetzold, N., Mingebach, M.; Wagenpfahl, A.; Deibel, C. and Dyakonov, V., "Printed Paper Photovoltaic Cells", *Advanced Energy Materials*, 2011, **1** (6), 1018-1022.

[Hutchinson, 1997]: "Structural relaxation in the glass transition region, in The Physics of Glassy Polymers", Hutchinson, W., R.N. Haward, Young, R.J. Ed., 1997.

[Ifuku, 2007]: Ifuku, S.; Nogi, M.; Abe, K.; Handa, K.; Nakatsubo, F. and Yano, H., "Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS", *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1973–1978.

[Ilnicka, 2015]: Ilnicka, A. and Lukaszewicz, J.P., "Discussion remarks on the role of wood and chitin constituents during carbonization", *Front. Mater.*, 2015, **2** (20), 1-6.

[Imai, 1998]: Imai, T. and Suginyama, J., "Nanodomains of Iα and Iβ cellulose in algal microfibrils", *Macromolecules*, 1998, **31**, 6275-6279.

[Irvine, 1922]: Irvine, J.C. and Hirst, E.L., "The constitution of polysaccharides, Part V. The yield of glucose from cotton cellulose", *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1585.

[Iwamoto, 2007]: Iwamoto, S.; Nakagaito, A.N. and Yano, H., "Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites", *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2007, **89**, 461–466.

[Iwamoto, 2009]: Iwamoto, S.; Kai, W.H.; Isogai, A. and Iwata, T., "Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy", *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 2571–2576.

[Jabbour, 2013]: Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Chaussy, D.; Gerbaldi, C. and Beneventi, D., "Cellulose-Based Li-Ion Batteries: A Review", *Cellulose*, 2013, **20** (4), 1523-1545.

[Jackson, 2011]: Jackson, J.K.; Letchford, K.; Wasserman, B.Z.; Ye, L.; Hamad, W.Y. and Burt, H.M., "The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs", *Int J Nanomed*, 2011, **6**, 321–330.

[James, 1944]: James, H.M. and Guth, E., "Theory of the Elasticity of Rubber", *Journal of Applied Physics*, 1944, **15**, 294-303.

[Jebrane, 2007]: Jebrane, M. and Sèbe, G. "A Novel Simple Route to Wood Acetylation by Transesterification with Vinyl Acetate", *Holzforschung*, 2007, **61**, 143–147.

[Jebrane, 2008]: Jebrane, M.; Sèbe, G.; Cullis, I. and Evans, P. D. "Photostabilisation of Wood Using Aromatic Vinyl Esters", *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94** (2), 151–157.

[Jebrane, 2009]: Jebrane, M. and Sèbe, G. "A New Process for the Esterification of Wood by Reaction with Vinyl Esters", *Carbohydr. Polym.*, 2008, **72** (4), 657–663.

[Johansson, 2011]: Johansson, L-S.; Tammelin, T.; Campbell, J. M.; Setälä H. and Österberg, M.; "Experimental evidence on medium driven cellulose surface adaptation demonstrated using nanofibrillated cellulose", *Soft Matter*, 2011, **7**, 10917-10924.

[Johnson, 2009]: Johnson, R. K.; Zink-Sharp, A.; Renneckar, S. H. and Glasser, W. G., "A New Bio-Based Nanocomposite: Fibrillated TEMPO-Oxidized Celluloses in Hydroxypropylcellulose Matrix", *Cellulose*, 2009, **16**, 227–238.

[Kalashnikova, 2011]: Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B. and Capron, I., "New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals", *Langmuir*, 2011, **27**, 7471–7479.

[Kalashnikova, 2012]: Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B. and Capron, I. "Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface", *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 267–275.

[Kalita, 2014]: Kalita, D.; Kaushik, N. and Mahanta, C.L.; "Physicochemical, morphological, thermal and IR spectral changes in the properties of waxy rice starch modified with vinyl acetate", *J. Food Sci. Technol.*, 2014, **51** (10), 2790–2796.

[Kargarzadeh, 2015]: Kargarzadeh, H.; Sheltami, R.M.; Ahmad, I.; Abdullah, I. and Dufresne, A., "Cellulose nanocrystal reinforced liquid natural rubber toughened unsaturated polyester: Effects of filler content and surface treatment on its morphological, thermal, mechanical, and viscoelastic properties", *Polymer*, 2015, **71**, 51-59.

[Kausch, 2001]: « Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques », Kausch, H.H, PPUR presses polytechniques, 2001.

[Kim, 2000]: Kim, U.-J.; Kuga, S.; Wada, M.; Okano, T. and Kondo, T., "Periodate oxidation of crystalline cellulose", *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 488–492.

[Kim, 2010]: Kim, C.; Deratani, A. and Bonfils, F., "Determination of the refractive index increment of natural and synthetic poly(cis-1,4-isoprene) solutions and its effect on structural parameters", *J. of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2010, **33** (1), 37-45.

[Kim, 2015]: Kim, J.H.; Shim, B.S.; Kim, H.S.; Lee, Y.J.; Min, S.K.; Jang, D.; Abas, Z. and Kim, J., "Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials", *Inter. J. Prec. Eng. Man. Green Tech.*, 2015, **2** (2), 197-213.

[Klemm, 2001]: Klemm, D.; Schumann, D.; Udhardt, U. and Marsch, S., "Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery", *Prog Polym Sci*, 2001, **26**, 1561–1603.

[Klemm, 2005]: Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.P. and Bohn, A., "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie-International*, 2005, **44** (22), 3358-3393.

[Kloser, 2010]: Kloser, E. and Gray, D. G., "Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Poly(ethylene oxide) in Aqueous Media", *Langmuir*, 2010, **26**, 13450–13456.

[Kolpak, 1976]: Kolpak, F.J.; Weih, M. and Blackwell, J., "Determination of the Structure of Cellulose II", *Macromolecules*, 1976, **9**, 273-278.

[Kolpak, 1978]: Kolpak, F.J.; Weih, M. and Blackwell J., "Mercerization of Cellulose: 1. Determination of the Structure of Mercerized Cotton", *Polymer*, 1978, **19**, 123-131.

[Korhonen, 2011]: Korhonen, J. T.; Kettunen, M.; Ras, R. H. and Ikkala, O., "Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 1813–1816.

[Koschella, 2003]: Koschella, A. and Heinze, T., "Unconventional cellulose products by fluorination of tosyl cellulose", *Macromol. Symp.*, 2003, **197**, 243–254.

[Krässig, 1993]: "Cellulose-Structure, Accessibility, and Reactivity", Krässig, H.A., Gordon and Breach Amsterdam, 1993.

[Krishnamoorti, 2001]: Krishnamoorti, R and Vaia, R.A. Eds. "Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling"; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2001.

[Kuhn, 1946]: Kuhn, W. and Grün, F., "Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules", *J. Polymer Sci.*, 1946, **1** (3), 183-199.

[Labet, 2012]: Labet, M. and Thielemans, W., "Citric acid as a benign alternative to metal catalysts for the production of cellulose-grafted-polycaprolactone copolymers", *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 679–684.

[Lagerwall, 2014]: Lagerwall, J. P. F.; Schütz, C.; Salajkova, M.; Noh, J.; Hyun Park, J.; Scalia, G. and Bergström, L. "Cellulose Nanocrystal-Based Materials: From Liquid Crystal Self- Assembly and Glass Formation to Multifunctional Thin Films". *NPG Asia Mater.*, 2014, **6** (1), 80.

[Lahiji, 2010]: Lahiji, R. R.; Xu, X.; Reifenberger, R.; Raman, A.; Rudie, A. and Moon, R.J., "Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals", *Langmuir*, 2010, **26**, 4480–4488.

[Lasseuguette, 2008]: Lasseuguette, E.; Roux, D. and Nishiyama, Y., "Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp", *Cellulose*, 2008, **15** (3), 425-433.

[Lavoine, 2012]: Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A. and Bras, J., "Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review", *Carbohydrate Polymers*, 2012, **90**, 735–764.

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

[Lin, 2009]: Lin, N.; Chen, G.; Huang, J.; Dufresne, A. and Chang, P.R., "Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly (lactic acid): A case of cellulose whisker-graft-polycaprolactone", *J. Appl. Polym. Sci*., 2009, **113**, 3417-3425.

[Lin, 2011]: Lin, N.; Huang, J.; Chang, P.R.; Feng, J. and Yu, J., "Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid)", *Carbohydr. Polym*., 2011, **83**, 1834–1842.

[Lin, 2012]: Lin, N.; Huang, J. and Dufresne A., "Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review", *Nanoscale*, 2012, **4** (11), 3274-3294.

[Lin, 2013]: Lin, N. and Dufresne, A., "Supramolecular Hydrogels from In Situ Host–Guest Inclusion between Chemically Modified Cellulose Nanocrystals and Cyclodextrin", *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 871–880.

[Lin, 2014]: Lin, N. and Dufresne, A., "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect", *European Polymer Journal*, 2014, **59**, 302–325.

[Liu, 2017]: Liu, H.; Geng, B.; Chen, Y. and Wang, H., "Review on the Aerogel-Type Oil Sorbents Derived from Nanocellulose", *ACS Sustainable Chem. Eng*., 2017, **5**, 49−66.

[Lu, 2008]: Lu, J.; Askeland, P. and Drzal, L. T., "Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications", *Polymer*, 2008, **49** (5), 1285-1296.

[Luo, 2013]: Luo, H.; Xiong, G.; Hu, D.; Ren, K.; Yao, F.; Zhu, Y. et al., "Characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications", *Mater Chem Phys*, 2013, **143**, 373–379.

[Lyklema, 1993]: "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Lyklema, J., Volume 1, 1st Edition, Solid-Liquid Interfaces, Academic Press, 1993.

[Mack, 1936]: Mack, G.L. and D.A. Lee, D.A., "The determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. I. The spheroidal segment method for acute angles", *J. Phys. Chem*., 1936, **40**, 169-176.

[Magonov, 1997]: Magonov, S.N.; Elings, V. and Whangbo, M.H., "Phase imaging and stiffness in tapping mode atomic force microscopy", *Surface Science*, 1997, **375** (2-3), 385-391.

[Male, 2012]: Male, K.B.; Leung, A.C.W.; Montes, J.; Kamen, A. and Luong, J.H.T., "Probing inhibitory effects of nanocrystalline cellulose: inhibition versus surface charge", *Nanoscale*, 2012, **4**, 1373–1379.

[Marchessault, 1961]: Marchessault, R.H.; Morehead, F.F. and Koch, J.M., "Hydrodynamics properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape", *J. Colloid Sci*., 1961, **16**, 327-344.

[Marchessault, 1983]: Marchessault, R. H. and Sundararajan, P. R., "Cellulose", The Polysaccharides, Ed: G.O. Aspinall, Academic Press, New York, 1983, 2, 11-95.

[Mark, 1996]: Mark, J.E., "Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics", *Polym. Eng. Sci*., 1996, **36**, 2905.

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

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

[Märtson, 1999]: Märtson, M.; Viljanto, J.; Hurme, T.; Laippala, P. and Saukko, P., "Is cellulose sponge degradable or stable as implantation material? An in vivo subcutaneous study in the rat", *Biomaterials*, 1999, **20**, 1989–1995.

[Marx-Figini, 1969]: Marx-Figini, M., "On the biosynthesis of cellulose in higher and lower plants", *J. Polym. Sci*., 1969, **28**, 57-67.

[Mazza, 2009]: M. MAZZA, « Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO2 supercritique », Université Joseph FOURIER - Grenoble, 2009 (thèse).

[Mercer, 1896]: Mercer, J., 1896, US 564311 (Brevet).

[Meyer, 1937]: Meyer, K.H. and Misch, L.L., « Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose », *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 232-245.

[Miyamoto, 1989]: Miyamoto, T.; Takahashi, S.; Ito, H.; Inagaki, H. and Noishiki, Y., "Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives", *J Biomed Mater Res*, 1989, **23**, 125–133.

[Montanari, 2005]: Montanari, S.; Roumani, M.; Heux, L. and Vignon, M. R., "Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation", *Macromolecules*, 2005, **38** (5), 1665-1671.

[Moon, 2011]: Moon, R-J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J. and Youngblood, J.; "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites", *Chem. Soc. Rev*., 2011, **40**, 3941-3994.

[Mooney, 1940]: Mooney, M.J., "A Theory of Large Elastic Deformation", *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 582.

[Morandi, 2009]: Morandi, G.; Heath, L. and Thielemans, W., "Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)", *Langmuir*, 2009, **25**, 8280–8286.

[Morandi, 2012]: Morandi, G. and Thielemans, W., "Synthesis of cellulose nanocrystals bearing photocleavable grafts by ATRP", *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 1402–1407.

[Mormann, 2004]: Mormann, W. and Al-Higari, M.; "Acylation of starch with vinyl acetate in water", *Starch*, 2004, **56**, 118-121.

[Moutinho, 2007]: Moutinho, I.; Figueiredo, M. and Ferreira, P., "Evaluating the surface energy of laboratory-made paper sheets by contact angle measurements", *TAPPI Journal*, 2007, **6** (6), 26-32.

[Murakami, 2002]: Murakami, S.; Senoo, K.; Toki S. and Kohjiya, S., "Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation", *Polymer*, 2002, **43**, 2117-2120.

[Nicharat, 2016]: Nicharat, A.; Sapkota, J. and Foster, E.J., "Pre-mixing and masterbatch approaches for reinforcing poly(vinyl acetate) with cellulose based fillers", *Industrial Crops and Products*, 2016, **93**, 244–250.

[Nishiyama et Kim, 2003]: Nishiyama, Y.; Kim, U.J.; Kim, D.Y.; Katsumata, K.S.; May, R.P. and Langan, P., "Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils", *Biomacromolecules*, 2003, 1013-1017.

[Nishiyama, 2002]: Nishiyama, Y.; Langan, P. and Chanzy, H., "Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose Iβ from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction", *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124** (31), 9074-9082.

[Nishiyama, 2003]: Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H. and Langan, P., "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Iα from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 14300-14306.

[Nishiyama, 2008]: Nishiyama, Y.; Johnson, G.; French, A.; Forsyth, V. and Langan, P., "Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose Iβ", *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 3133–3140.

[Novak, 1993]: Novak, B.M., "Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers", *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 422.

[Okahisa, 2009]: Okahisa, Y.; Yoshida, A.; Miyaguchi, S. and Yano, H., "Optically Transparent Wood-Cellulose Nanocomposite as a Base Substrate for Flexible Organic Light-Emitting Diode Displays", *Composites Science and Technology*, 2009, **69** (11), 1958-1961.

[Orts, 1998]: Orts, W. J.; Godbout, L.; Marchessault, R. H. and Revol, J. F., "Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study", *Macromolecules*, 1998, **31**, 5717–5725.

[Otera, 1993]: Otera, J., "Transesterification", *Chemical Reviews*, 1993, 1449-1470.

[Ouali, 1991]: Ouali, N.; Cavaillé, J.-Y. and Pérez, J. "Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends", *Plast. Rubber Compos. Process Appl*., 1991, **16** (1), 55-60.

[Owens, 1969]: Owens, D.K. and Wendt, R.C., "Estimation of the surface free energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci*., 1969, **13**, 1741.

[Pääkkö, 2008]: Pääkkö, M.; Vapaavuori, J.; Silvennoisen, R.; Kosonen, H.; Ankerfors, M.; Lindström, T.; Berglund, L.A. and Ikkala, O., "Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities", *Soft Matter*, 2008, **4**, 2492-2499.

[Pandey, 2003]: Pandey, K. K. and Pitman, A. J. "FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi". *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2003, **52** (3), 151–160.

[Park, 2010]: Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A. and Johnson, D. K. "Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance", *Biotechnol. Biofuels*, 2010, **3** (1), 1–10.

[Pasquini, 2006]: Pasquini, D.; Belgacem, M.N.; Gandini, A. and Curvelo, A.A.S., "Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements", *J. Colloid Interface Sci*., 2006, **295** (1), 79-83.

[Pérez, 2005]: "Conformations, structures, and morphologies of celluloses", Pérez, S. and Mazeau, K., In: Polysaccharides (2nd Edition), Ed. SEVERIAN, D., Marcel Dekker, Inc, New York., 2005, 41-68.

[Pérez, 2010]: Pérez, S. and Samain, D., "Structure and engineering of celluloses", *.Adv. Carbohydr. Chem. Biochem*., 2010, **64**, 25–116.

[Peršin, 2004]: Persin, Z.; Stana-Kleinschek, K.; Sfiligoj-Smole, M. and Kreže, T., "Determining the surface free energy of cellulose materials with the powder contact angle method", *Textile Res. J*., 2004, **74** (1), 55-62.

[Petzold-Welcke, 2009]: Petzold-Welcke, K.; Michaelis, N. and Heinze, T., "Unconventional Cellulose Products Through Nucleophilic Displacement Reactions", *Macromol. Symp*., 2009, **280**, 72–85.

[Philipp, 1979]: "Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose". Philipp, B.; Jacopian, V.; Loth, F.; Hirte, W. and Schulz, G, In: Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Washington, D.C., 1979.

[Picard, 2012]: Picard, G.; Simon, D.; Kadiri, Y.; Lebreux, J. D. and Ghozayel, F. "Cellulose Nanocrystal Iridescence: A New Model", *Langmuir*, 2012, **28** (41), 14799–14807.

[Pierre, 2002]: Pierre, A. C. and Pajonk, G. M., "Chemistry of aerogels and their applications", *Chem. Rev*., 2002, **102**, 4243–4266.

[Pire, 2011]: M. PIRE, « Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques », Université de Pierre et Marie Curie, 2011 (thèse).

[Planes, 2016]: Planes, M.; Brand, J.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Solé, S.; Le Coz, C.; Carlotti, S. and Sèbe, G., "Improvement of the Thermal and Optical Performances of Protective Polydimethylsiloxane Space Coatings with Cellulose Nanocrystal Additives", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 28030−28039.

[Prathapan, 2016]: Prathapan, R.; Thapa, R.; Garnier, G. and Tabor, R. F., "Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants", *J. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2016, **509**, 11-18.

[Preston, 1948]: Preston, R.D.; Nicolai, E.; Reed, R. and Millard, A., "An Electron Microscope Study of Cellulose in the Wall of Valonia Ventricosa", *Nature*, 1948, **162**, 665-667.

[Qu, 2011]: Qu, M.; Deng, F.; Kalkhoran, S.M.; Gouldstone, A.; Robisson, A. and Van Vliet., K.J., "Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites", *The Royal Society of Chemistry*, 2011, **7** (3), 1066-1077.

[Qu, 2012]: Qu, P.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Yao, S. and Zhang, L., "Surface modification of cellulose nanofibrils for poly(lactic acid) composite application", *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125** (4), 3084-3091.

[Rabiei, 2016]: Rabiei, S. and Shojaei, A., "Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond – the role of sulfur curing system", *European Polymer Journal*, 2016, **81**, 98–113.

[Reiner, 2013]: Reiner, R. S. and Rudie, A. W., "Process Scale-Up of Cellulose Nanocrystal Production to 25 kg per Batch at the Forest Products Laboratory", *TAPPI Press*, 2013, 21-24.

[Rivlin, 1948]: R.S. Rivlin, "Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. IV. Further Developments of the General Theory", *Philos. Trans. R. Soc. London*, Ser. A, 1948, **241**, 379.

[Robert, 2000]: « Biologie Végétale: caractéristiques et stratégie évolutive des plantes. Organisation végétative ». Robert, D. and Catesson, A. M., Doin, Paris, 2000.

[Roman, 2004]: Roman, M. and Winter, W. T.; "Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose", *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1671−1677.

[Roman, 2005]: Roman, M. and Gray, D.G., "Parabolic Focal Conics in Self-Assembled Solid Films of Cellulose Nanocrystals", *Langmuir*, 2005, **21**, 5555–5561.

[Roohani, 2008]: Roohani, M.; Habibi, Y.; Belgacem, N.M.; Ebrahim, G.; Karimi, A.N. and Dufresne, A., "Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites", *European Polymer Journal*, 2008, **44** (8), 2489–2498.

[Rowland, 1972]: Rowland, S.P. and Roberts, E.J., "The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose", *J. Polym. Sci. Part A*, 1972, **10**, 2447-2461.

[Rusli, 2008]: Rusli, R. and 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.

[Sadeghifar, 2011]: Sadeghifar, H.; Filpponen, I.; Clarke, S.P.; Broughman, F. and. Argyropoulos, D. S., "Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface", *J. Mater. Sci*., 2011, **46**, 7344–7355.

[Saini, 2016]: Saini, S.; Belgacem, M.N.; Brochier Salon, M.C. and Bras, J., "Non leaching biomimetic antimicrobial surfaces via surface functionalisation of cellulose nanofibers with aminosilane", *Cellulose*, 2016, **23** (1), 795–810.

[Saito, 2007]: Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y. and Isogai, A., "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose", *Biomacromolecules*, 2007, **8** (8), 2485-2491.

[Saito, 2009]: Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Kimura, S.; Fukuzumi, H.; Heux, L. and Isogai, A., "Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions", *Biomacromolecules*, 2009, **10** (7), 1992-1996.

[Sakdapipanich, 2014]: Sakdapipanich, J., "Current study on structural characterization and unique film formation of Hevea Brasiliensis natural rubber latex", *Adv. Mat. Res*., 2014, **844**, 498-501.

[Salvetat, 2006]: Salvetat, J.P.; Bhattacharyya S. and Pipes R.B., "Progress on mechanics of carbon nanotubes and derived materials", *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, **6** (7), 1857–1882.

[Samir, 2004]: Samir, M.A.S.A.; Alloin, F.; Sanchez, J.Y.; Kissi, N.El and Dufresne, A., "Cross-Linked Nanocomposite Polymer Electrolytes Reinforced with Cellulose Whiskers", *Macromolecules*, 2004, **37**, 1386–1393.

[Samir, 2005]: Samir, M.A.S.A.; Alloin, F. and Dufresne, A., "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field", *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 612-626.

[Sarko, 1974]: Sarko, A. and Muggli, R., "Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II", *Macromolecules*, 1974, **7**, 486-494.

[Sarko, 1976]: Sarko, A.; Southwick, J. and Hayashi, J., "Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 7. Crystal Structure of Cellulose IIII and Its Relationship to Other Cellulose Polymorphs", *Macromolecules*, 1976, **9**, 857-863.

[Sassi, 1995]: Sassi J.-F. and Chanzy H., "Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose", *Cellulose*, 1995, **2**, 111-127.

[Schüler, 2012]: Schüler, F.; Schamel, D.; Salonen, A.; Drenckhan, W.; Gilchrist, M.D. and Stubenrauch, C., "Synthesis of Macroporous Polystyrene by the Polymerization of Foamed Emulsions", *Angew Chem Int Ed Engl*., 2012; **51** (9), 2213–2217.

[Sèbe, 2012]: Sèbe, G.; Ham-Pichavant, F.; Ibarboure, E.; Koffi, A. L. C. and Tingaut, P.; "Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates", *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 570-578.

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

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

[Sehaqui, 2011]: Sehaqui, H.; Zhou, Q.; Ikkala, O. and Berglund, L. A., "Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity", *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 3638–3644.

[Shafizadeh, 1982]: Shafizadeh, F., "Introduction to Pyrolysis of Biomass". *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1982, **3** (4), 283–305.

[Shang, 2013]: Shang, W.; Huang, J.; Luo, H.; Chang, P. R.; Feng, J. and Xie, G., "Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil", *Cellulose*, 2013, **20**, 179–190.

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

[Smallwood, 1944]: Smallwood, H.M., "Limiting law of the reinforcement of rubber". *Journal of Applied Physics*, 1944, **15** (11), 758-766.

[Smith, 1960]: Smith, C. E. and Tuschhoff, J. V. "Acylation of Hydroxyl Compounds With Vinyl Esters", 1960, US 2928828 A (Brevet).

[Staudinger, 1920]: Staudinger, H., "Über Polymerisation", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1920, **53**, 1073-1085.

[Stauffer, 1985]: "Introduction to Percolation Theory"; Stauffer, D, Taylor and Francis: London, 1985.

[Studart, 2007]: Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Akartuna, I.; Tervoort, E. and Gauckler, L. J., "Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles", *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3283–3289.

[Sugiyama, 1991]: Sugiyama, J.; Vuong, R. and Chanzy, H., "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall", *Macromolecules*, 1991, **24**, 4168-4175.

[Sullivan, 2015]: Sullivan, E. M.; Moon, R. J. and Kalaitzidou, K.; "Processing and Characterization of Cellulose Nanocrystals/Polylactic Acid Nanocomposite Films", *Materials*, 2015, **8**, 8106-8116.

[Tambe, 1993]: Tambe, D. E. and Sharma, M. M., "Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions. I. An Experimental Investigation", *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **157**, 244–253.

[Tanaka, 1998]: Tanaka, H.; Utsue, I.; Tanaka, H. and Okumura, Y., "Method for producing starch esters, starch esters, and starch ester compositions", 1998, US 5714601 A (Brevet).

[Thomas, 2011]: "Chapter 1. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications", Thomas, S.; Paul, S.; Pothan, L. and Deepa, B., Springer-Verlag, 2011.

[Thuong, 2016]: Thuong, N.T.; Yamamoto, Y., Nghia, P.T. and Kawahara, S., "Analysis of damage in commercial natural rubber through NMR spectroscopy", *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **123**, 155-161.

[Tingaut, 2010]: Tingaut, P.; Zimmermann, T. and Lopez-Suevos, F.; "Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly (lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose", *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 454–464.

[Tingaut, 2012]: Tingaut, P.; Zimmermann, T. and Sèbe, G., "Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials", *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20105-20111.

[Tobjörk, 2011]: Tobjörk, D. and Österbacka, R., "Paper Electronics", *Advanced Materials*, 2011, **23** (17), 1935-1961.

[Toki, 2000]: Toki, S.; Fujimaki, T. and Okuyama M., "Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique", *Polymer*, 2000, **41**, 5423-5429.

[Toki, 2002]: Toki, S; Sics, I; Ran, S; Liu, L; Hsiao, BS.; Murakami, S.; Senoo, K. and Kohjiya, S. "New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction", *Macromolecules*, 2002, **35**, 6578-6584.

[Toki, 2009]: Toki, S.; Benjamin, S.; Amnuaypornsri. S. and Sakdapipanich, J., "New insight into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction", *Polymer*, 2009, **50**, 2142-2148.

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

[Torr, 1996]: Torr, K. M.; Dawson, B. S. W.; Ede R. M. and Singh, J., "Surface changes on acetylation and exposure to ultraviolet radiation of Pinus radiata using X-ray photoelectron spectroscopy", *Holzforschung*, 1996, **50**, 449–456.

[Trabelsi, 2003]: Trabelsi, S.; Albouy, P.A. and Rault J., "Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber", *Macromolecules*, 2003, **36**, 7624-7639.

[Treolar, 1943]: Treloar, L. R. G., "The elasticity of a network of long-chain molecules. I", *Trans. Faraday Soc.*, 1943, **39**, 36-41.

[Treolar, 1975]: In: "The Physics of Rubber Elasticity", Treloar LRG., 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

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

[Tuschhoff, 1962]: Tuschhoff, J.V. and Smith, C.E., "Acylation of Starch", 1962, n°3022289 (Brevet).

[Ummartyotin, 2012]: Ummartyotin, S.; Juntaro, J.; Sain, M. and Manuspiya, H., "Development of Transparent Bacterial Cellulose Nanocomposite Film as Substrate for Flexible Organic Light Emitting Diode (OLED) Display", *Industrial Crops and Products*, 2012, **35** (1), 92-97.

[Ureña-Benavides, 2011]: Ureña-Benavides, E. E.; Ao, G.; Davis, V. A. and Kitchens, C. L. "Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions", *Macromolecules*, 2011, **44** (22), 8990–8998.

[Van Oss, 1994]: "Interfacial Forces in Aqueous Media", Van Oss, C. J., M. Dekker, New York, 1994.

[Vanderhart, 1984]: Vanderhart D.L. and Atalla R.H., "Studies of microstructure in native celluloses using 13C NMR", *Macromolecules*, 1984, **17**, 1465-1472.

[Varma, 2002]: Varma, A. J. and Kulkarni, M. P., "Oxidation of cellulose under controlled conditions", *Polym. Degrad. Stab*., 2002, **77**, 25–27.

[Vinceent, 1999]: Vinceent, J.F.V., "From cellulose to cell", *The journal of Experimental Biology*, 1999, **202**, 3263-3268.

[Visakh, 2012]: Visakh, P.M.; Thomas, S.; Oksman, K. and Mathew A.P., "Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: processing and mechanical/thermal properties". *Compos Part A Appl S*, 2012, **43** (4), 735-741.

[Von Nageli, 1998]: Von Nageli, C., "Pflanzenphysiologische Untersuchungen", Die starkekoner 2, 1998.

[Wada, 1993]: Wada, M.; Sugiyama, J. and Okano, T., "Native celluloses on the basis of the two crystalline phase (Iα/Iβ) system", *J. Appl. Polym. Sci*., 1993, **49**, 1491-1496.

[Wang 2007]: Wang, N.; Ding, E. and Cheng, R.; "Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups", *Polymer*, 2007, **48**, 3486−3493.

[Wertz, 2010]: "Cellulose science and technology", Wertz, J-L.; Bédué, O. and Mercier, J.P., EPFL Press, 2010.

[Willgert, 2014]: Willgert, M.; Leijonmarck, S.; Lindbergh, G.; Malmström, E. and Johansson, M., "Cellulose Nanofibril Reinforced Composite Electrolytes for Lithium Ion Battery Applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2** (33), 13556-13564.

[Williams, 1995]: Williams, P.T. and Besler, S., "Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components", *Fuel*, 1995, **14** (9), 1277–1283.

[Willstätter, 1913]: Willstätter, R. and Zechmeister, L., "Zur Kenntnis der hydrolyse von Cellulose. I", *Ber*., 1913, **46**, 2401-2412.

[Xie, 2001]: Xie, J. and Hsieh, Y. "Enzyme-Catalyzed Transesterification of Vinyl Esters on Cellulose Solids", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*., 2001, **39** (11), 1931–1939.

[Xu, 2008]: Xu, Q.; Yi, J.; Zhang, X. and Zhang, H., "A novel amphotropic polymer based on cellulose nanocrystals grafted with azo polymers", *Eur. Polym. J*., 2008, **44**, 2830–2837.

[Xu, 2010]: "Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition. In Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose", Xu, F. and Sun, R. C, Ed. Elsevier B.V.: Amsterdam, 2010.

[Xu, 2013]: Xu, F.; Shi, Y-C. and Wang, D.; "X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review", *Carbohydrate Polym*., 2013, **94** (2), 904-917.

[Yi, 2008]: Yi, J.; Xu, Q.; Zhang, X. and Zhang, H. "Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states", *Polymer*, 2008, **49**, 4406–4412.

[Yi, 2009]: Yi, J.; Xu, Q.; Zhang, X. and Zhang, H., "Temperature-induced chiral nematic phase changes of suspensions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals", *Cellulose*, 2009, **6**.

[Yuan, 2013]: "Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties", Yuan, Y. and Lee, T.R., G. Bracco, B. Holst (eds.), Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences, 2013.

[Zaman, 2012]: Zaman, M.; Xiao, H.; Chibante, F. and Ni, Y., "Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose", *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**, 163–170.

[Zaper, 1987]: Zaper A.M. and Köenig, J.L., "Solid State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. II, Sulfur Vulcanization of Natural Rubber", *J. Rubber Chem Technol*, 1987, **60**, 252-277.

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

[Zhang, 2013]: Z. ZHANG, "Chemical Functionalization of Nanofibrillated Cellulose by Alkoxysilanes : Application to the Elaboration of Composites and Foams", Université de Bordeaux, 2013 (thèse).

[Zhang, 2014]: Zhang, Z.; Sèbe, G.; Rentsch, D.; Zimmermann,T. and Tingaut, P., "Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water", *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 2659−2668.

[Zhang, 2015]: Zhang, Z.; Tingaut, P.; Rentsch, D.; Zimmermann, T. and Sèbe, G.; "Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network", *ChemSusChem*, 2015, **8**, 2681−2690.

[Zheng, 2013]: Zheng, G.; Cui, Y.; Karabulut, E.; Wågberg, L.; Zhu, H. and L. Hu, "Nanostructured Paper for Flexible Energy and Electronic Devices," *MRS Bulletin*, 2013, **38** (4), 320-325.

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

[Zimmermann, 2004]: Zimmermann, T.; Pöhler, E. and Geiger, T., "Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement", *Adv. Eng. Mater.*, 2004, **6**, 754–761.

[Zimmermann, 2010]: Zimmermann, T.; Bordeanu, N. and Strub, E. "Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential", *Carbohydr. Polym.*, 2010, **79**, 1086–1093.

[Zoppe, 2012]: Zoppe, J. O.; Venditti, R. A. and Rojas, O. J. J., "Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes", *Colloid Interface Sci.*, 2012, **369**, 202−209.