



HAL
open science

Comportement viscoélastique à l'état fondu et structure d'acétates de cellulose plastifiés

Xavier Dreux

► **To cite this version:**

Xavier Dreux. Comportement viscoélastique à l'état fondu et structure d'acétates de cellulose plastifiés. Polymères. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSES002 . tel-02457507

HAL Id: tel-02457507

<https://theses.hal.science/tel-02457507v1>

Submitted on 28 Jan 2020

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.



N° d'ordre NNT : 2019LYSES002

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Jean Monnet

Ecole Doctorale ED SIS 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Chimie et Sciences des Matériaux

Soutenue publiquement le 10/01/2019, par :
Xavier Dreux

Comportement viscoélastique à l'état fondu et structure d'acétates de cellulose plastifiés

Devant le jury composé de :

El Kissi, Nadia	Directrice de recherche	Université Grenoble-Alpes	Rapporteuse
Flandin, Lionel	Professeur	Université Savoie Mont Blanc	Rapporteur
Budtova, Tatiana	Directrice de recherche	Mines ParisTech	Examinatrice
Castro, Mickaël	Maître de conférences	Université Bretagne Sud	Examinateur
Majesté, Jean-Charles	Professeur	Université Jean Monnet	Directeur de thèse
Carrot, Christian	Professeur	Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
Argoud, Alexandra	Responsable laboratoire	Solvay	Superviseure industriel
Vergelati, Caroll	Expert scientifique et technique	Solvay	Superviseur industriel

Remerciements

Je tiens à remercier de nombreuses personnes qui m'auront accompagné tout au long de mes trois années de thèse passées à enquêter sur le comportement viscoélastique et la structure d'acétates de cellulose plastifiés.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont investi dans l'étude de ces travaux, pour leurs retours sur le manuscrit et pour la discussion scientifique que nous avons eue lors de la soutenance. Je remercie **Nadia El Kissi** et **Lionel Flandin** d'avoir accepté le rôle spécifique de rapporteurs de cette thèse et **Tatiana Budtova** d'avoir présidé le jury. Je remercie également **Mickaël Castro** d'avoir apporté sa contribution en tant qu'examineur.

Je tiens ensuite à remercier bien évidemment **Jean-Charles Majesté** qui a dirigé cette thèse pour son aide précieuse tout au long de celle-ci, son expertise, la transmission de ses connaissances sur la rhéologie et ses nombreuses idées. Nos discussions scientifiques très intéressantes nous ont même parfois fait perdre la notion du temps ! Je le remercie aussi pour son soutien, son entrain communicatif et les bons moments passés tout au long de la thèse. Merci aussi d'avoir toujours fait en sorte de trouver du temps pour répondre aux questions du Breton malgré un emploi du temps parfois très chargé et d'avoir trouvé un équilibre me convenant entre la liberté d'action et le suivi des résultats.

Je souhaite ensuite adresser mes remerciements à **Christian Carrot** qui a codirigé cette thèse et qui m'a accueilli en tant que directeur du site stéphanois puis directeur du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères. Je le remercie bien sûr pour son apport scientifique sur ce projet et ses conseils mais aussi pour sa sympathie au quotidien.

Je remercie également le groupe **Solvay** d'avoir financé ce projet et surtout **Alexandra Argoud** et **Caroll Vergelati** d'avoir accepté de le superviser. Je les remercie pour l'attrait qu'ils ont montré pour ces travaux lors de nos réunions et leur intérêt continu tout au long de ceux-ci malgré quelques changements de cap à l'échelle du groupe. Je les remercie pour l'apport de leurs connaissances sur le polymère et les idées qui ont émergé grâce à nos discussions scientifiques ainsi que pour leur disponibilité et leur réactivité. Cette collaboration fut un réel plaisir.

Merci également à **Olivier Andrès** pour l'organisation de la campagne d'extrusion dans les locaux d'Axel'One PMI sur laquelle s'est basée la majeure partie des résultats obtenus, à **Carlos Fernandez de Alba** pour ses explications concernant la RMN et la mise en place des essais ainsi qu'à **Anatoli Serghei** de m'avoir analysé des échantillons par spectroscopie diélectrique.

Je remercie aussi bien sûr l'ensemble du personnel permanent de l'IMP pour leur accueil au sein du laboratoire, leur aide technique et pour les diverses formations. Merci donc à **Gilles, Claude** le

zythologue, **Marlène, Caroline, Lucie, Agnès, Frédéric B. et Benoît**. Merci aussi à **Cyril** avec qui les discussions autour du foot et de l'impression 3D étaient toujours un plaisir. Merci également à **Corinne** ma compatriote bretonne et à **Nathalie** et son accent méditerranéen pour sa bonne humeur. Je remercie **Frédéric P.** qui aura égayé bon nombre de repas par ses blagues et remarques et nous aura régalés de quelques gestes d'anthologies lors des parties de soccer. Je lui souhaite le meilleur pour son aventure avec Lactips qui est déjà sur d'excellents rails. J'adresse un merci tout particulier à **Yvan** pour les très nombreuses discussions que nous avons eues autour de l'acétate de cellulose plastifié et des nombreux points intéressants qui en sont ressortis grâce à ses connaissances des problématiques liées à ce matériau. Je le remercie aussi pour les discussions sur tous les autres sujets scientifiques pas seulement autour des polymères mais aussi pour toutes celles qui n'avaient absolument rien de sérieux et qui ont conduit à de sacrées rigolades ! Merci aussi à **Melinda** pour ses conseils avisés, notamment lors de la rédaction, pour son écoute, son humour et pour m'avoir fait découvrir le bobsleigh stéphanois qui consiste à pousser une Clio dans la pente du parking ! Merci surtout pour tous les excellents moments que nous avons passés hors du laboratoire dont on a bien profité. J'en profite pour adresser un salut amical à l'inclassable et inégalable **Gérald** qui a pris part à nos aventures ! Je remercie **Fabien** le supporter des Reds made in Sarthe avec qui j'ai également eu le plaisir de partager de nombreux moments en dehors du travail et je lui souhaite une belle carrière et de s'épanouir dans le monde de la recherche.

A présent je souhaite remercier mes collègues doctorants ou post-doctorants avec qui j'ai eu le plaisir de partager le laboratoire pendant cette thèse. Commençons par le suprême post-doc **Julien**, l'homme qui maintient les actions Ferrero au plus haut grâce à son amour incommensurable pour le Nutella. J'adresse un grand merci à **Bastien** pour tous les excellents moments passés ensemble avant (et même après) ton transfert à Lactips qui a réalisé le gros coup du mercato et excellente continuation à toi, « en tout cas on te le souhaite » ! Au tour des doctorants, passés ou présents, que je remercie tous pour leur sympathie, les échanges que nous avons eus et les très bons moments passés au laboratoire ainsi que les moments d'amitié en dehors. Je resterai bref car il y'aurait tant à dire et ces remerciements deviendraient un chapitre à part entière ! Je remercie néanmoins particulièrement le Kanté chinois **Shaobo**, le toujours très agréable **Nanjunda**, mon « buddy » **Wissam, Xiang** la force tranquille, l'unique **Benjamin R.** qui est un sacré pilote de bolide, **Carine** l'ambianceuse en chef et ses mythiques Ray-Ban nocturnes et **Alessandro** le sorcier Savoyard roi du jeu de mots. Un grand merci à **Teddy**, l'homme qui ne manque pas d'air et capable de sortir des vannes gonflées, avec qui j'ai eu la chance de passer les trois années complètes et de vivre tellement de moments inoubliables/cultes.

D'ailleurs merci aux Bleus pour la deuxième étoile. Je remercie par la même occasion **Sandie** pour son soutien et pour tous les excellents moments passés ici, à Lyon, en Aquitaine ou en Bretagne !

Un énorme merci aussi à la première génération du bureau 9 qui m'a extrêmement bien accueilli et permis de découvrir la thèse, le laboratoire mais aussi Saint-Étienne et ses environs à savoir **Benjamin M., Olivier** le McGyver bricoleur/cuisinier du 72 et **Marie** l'excellente partenaire de tennis qui maîtrise aussi l'art du mojito. Je remercie à présent celles qui ont pris leur relais et avec qui j'ai passé la majeure partie de ma thèse, à commencer par **Ilhem**, la meilleure ambassadrice dont la ville de Sfax puisse rêver, à qui je souhaite bon courage pour la phase de rédaction qu'elle entame. Merci aussi à **Camille**, l'impératrice du shopping, avec qui j'ai partagé les joies de l'étude de l'acétate de cellulose plastifié. Je lui souhaite toute la réussite possible pour la fin de ses travaux et je n'ai aucun doute là-dessus au vu de ses qualités scientifiques. Elle forme bien sûr un duo indissociable avec **Kelly**, la personne la plus à même d'écrire un guide Michelin sur les restaurants de Saint-Étienne. L'« élément perturbateur » comme elle se décrit avec humour mais elle a ainsi grandement contribué à la bonne ambiance de ce bureau dans lequel il faisait plaisir de travailler. Tellement que **Nadège** nous a ainsi rejoints, de manière temporaire avant de s'installer définitivement au bureau 9 et parfaitement compléter notre équipe de thésards. On aura affronté tous ensemble les températures extrêmes et triomphé lors de la guerre contre les mouches, pas rien tout ça ! Merci à elles pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée, et même encore davantage en fin de thèse dans des moments importants, et leur gentillesse.

Je tiens ensuite à remercier mes amis qui sont venus de très loin pour me rendre visite dans le Forez (et parfois de manière surprise !) et apporter à chaque fois avec eux toute la bonne humeur qui les caractérise pour passer de sacrés moments ensemble. Merci à **Vincent** « Jojo », au Docteur **Thoury**, à **Thibault D.**, à **Florent** « Dominique », à **Anne** « la Josette », à **Benjamin** (et son imitation du nain Chouffe rue des Martyrs), au loup **Paul-Emiland**, et à **Fabienne** a.k.a Fafa.

Pour conclure, je tiens à remercier chaleureusement ma famille pour leur soutien depuis la Ouest Côte pour que je puisse devenir Dr. Dre(ux).

Merci beaucoup à toutes et à tous.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	7
1.1 LA CELLULOSE	8
1.1.1 <i>Matières premières</i>	9
1.1.2 <i>Structure de la cellulose</i>	11
1.2 DERIVES CELLULOSIQUES	15
1.2.1 <i>Degré de substitution</i>	16
1.2.2 <i>Esters de cellulose</i>	17
1.3 ACETATE DE CELLULOSE.....	19
1.3.1 <i>Développement d'un des pionniers du monde des matériaux polymères</i>	19
1.3.2 <i>Applications de l'acétate de cellulose</i>	20
1.3.3 <i>Production industrielle de l'acétate de cellulose</i>	22
1.3.3.1 Activation	23
1.3.3.2 Estérification / Acétylation	24
1.3.3.3 Hydrolyse.....	27
1.3.3.4 Précipitation, purification et séchage.....	30
1.3.4 <i>Propriétés de l'acétate de cellulose</i>	31
1.3.4.1 Degré de substitution dans le cas de l'acétate de cellulose	31
1.3.4.2 Propriétés structurelles	33
1.3.4.3 Solubilité.....	39
1.3.4.4 Propriétés en solution	41
1.3.4.5 Biodégradabilité	42
1.3.4.6 Propriétés physiques	44
1.3.4.7 Propriétés thermiques.....	46
1.4 LES PLASTIFIANTS.....	49
1.4.1 <i>Mécanismes de plastification</i>	49
1.4.1.1 Théorie de la lubrification	50
1.4.1.2 Théorie des gels.....	51
1.4.1.3 Théorie du volume libre	52
1.4.1.4 Théorie mécanistique	53
1.4.2 <i>Critères remplis par les plastifiants</i>	53
1.4.3 <i>Plastifiants usuels de l'acétate de cellulose</i>	55
1.4.4 <i>Plastifiants retenus</i>	56
1.4.4.1 Diéthylphtalate.....	56
1.4.4.2 Triacétine.....	58
1.4.5 <i>Effets des plastifiants</i>	59
1.4.5.1 Effets sur les propriétés thermiques	59
1.4.5.2 Influence sur les propriétés structurelles	61
1.4.5.3 Miscibilité des plastifiants retenus	61

1.4.5.4	Modification des propriétés mécaniques	67
1.4.5.5	Impact sur la biodégradation.....	73
1.4.5.6	Interactions avec l'eau.....	74
1.5	PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE L'ACETATE DE CELLULOSE	75
1.5.1	<i>Propriétés en solution</i>	75
1.5.2	<i>Propriétés à l'état fondu</i>	80
1.6	CONCLUSION	85
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES.....		87
2.1	MATERIAUX.....	88
2.2	MISE EN ŒUVRE	88
2.2.1	<i>Extrusion</i>	89
2.2.2	<i>Evaporation de solvant</i>	90
2.3	RHEOLOGIE	91
2.3.1	<i>Comportement viscoélastique linéaire</i>	92
2.3.1.1	Essais dynamiques	92
2.3.1.2	Essais transitoires	94
2.3.1.3	Courbes en fréquence typiques.....	95
2.3.1.4	Equivalence temps-température.....	97
2.3.2	<i>Détermination des principaux paramètres rhéologiques exploités</i>	99
2.3.2.1	Viscosité complexe	100
2.3.2.2	Energie d'activation.....	101
2.3.2.3	Temps de relaxation	102
2.3.2.4	Module de plateau caoutchoutique	103
2.3.2.5	Masse moyenne entre enchevêtrements.....	105
2.3.3	<i>Comportement viscoélastique non linéaire</i>	106
2.3.3.1	Mesure en cisaillement en régime permanent	107
2.3.3.2	Rhéométrie élongationnelle uniaxiale.....	109
2.3.3.3	Modèle de Lodge.....	113
2.4	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	114
2.4.1	<i>Rhéométrie</i>	114
2.4.1.1	Essais de cisaillement	115
2.4.1.2	Essais de fluage.....	117
2.4.1.3	Essais d'élongation uniaxiale	118
2.4.2	<i>Caractérisations physico-chimiques</i>	120
2.4.2.1	Calorimétrie différentielle à balayage	120
2.4.2.2	Résonance magnétique nucléaire	121
2.4.2.3	Spectroscopie diélectrique	122
2.4.2.4	Méthode de Karl Fischer	124
2.5	METHODOLOGIE EMPLOYEE POUR GARANTIR L'EXPLOITATION DES MESURES RHEOLOGIQUES	125

2.5.1 Humidité contenue dans l'acétate de cellulose plastifié	126
2.5.2 Suppression de l'apparition de bulles.....	128
2.5.3 Détermination de la température de transition vitreuse	130
2.5.3.1 Mesures par DSC	130
2.5.3.2 Mesures par rhéométrie	132
2.5.3.3 Confirmation des Tg par exploitation de la littérature	135
2.5.4 Saturation de l'atmosphère.....	137
2.5.5 Glissement.....	141
2.5.5.1 Acétate de cellulose contenant jusqu'à 35% de plastifiant	141
2.5.5.2 Acétate de cellulose contenant plus de 60% de plastifiant	145
2.5.6 Contrôle du taux de plastifiant introduit.....	145
2.5.7 Cas particulier des échantillons produits par évaporation et peu plastifiés.....	147
2.6 CONCLUSION	149
CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ATYPIQUE DE L'ACETATE DE CELLULOSE PLASTIFIE ..	153
3.1 COMPORTEMENT DE L'ACETATE DE CELLULOSE A L'ETAT FONDU PLASTIFIE PAR DE LA TRIACÉTINE	154
3.1.1 Evolution des paramètres rhéologiques selon le taux de triacétine.....	154
3.1.1.1 Module de plateau caoutchoutique	155
3.1.1.2 Masse entre enchevêtrements.....	156
3.1.1.3 Energie d'activation.....	157
3.1.1.4 Temps de relaxation	158
3.1.2 Suppression des effets liés à la température de transition vitreuse.....	160
3.1.3 Analyse des différentes fonctions rhéologiques	161
3.1.3.1 Superposition de G' et G'' à iso-distance de la Tg	161
3.1.3.2 Zone terminale	163
3.1.3.3 Distribution des temps de relaxation	165
3.1.4 Bilan sur les mécanismes inhabituels de relaxation des chaînes d'acétate de cellulose plastifié par de la triacétine	166
3.2 INDEPENDANCE DES MECANISMES DE RELAXATION AUX TEMPS COURTS VIS-A-VIS DE LA NATURE DU PLASTIFIANT ...	169
3.2.1 Analyse par mesures dynamiques des échantillons peu plastifiés	169
3.2.2 Ensemble du diagramme de phases du DEP inexploitable	173
3.3 CONCLUSION	175
CHAPITRE 4 : ORIGINE DU COMPORTEMENT	177
4.1 RELAXATIONS AUX TEMPS LONGS DE L'ACETATE DE CELLULOSE PLASTIFIE	178
4.1.1 Elongation des échantillons peu plastifiés extrudés.....	178
4.1.2 Comparaison avec les échantillons produits par évaporation	181
4.2 HYPOTHESE SUR LA NATURE DES INTERACTIONS ENTRE LES CHAINES D'ACETATE DE CELLULOSE	182
4.2.1 Mise en évidence à partir des essais dynamiques.....	182

4.2.2	<i>Corrélation avec le comportement en élongation</i>	184
4.2.3	<i>Cas des échantillons très plastifiés</i>	186
4.2.4	<i>Analogie de comportement entre les échantillons très plastifiés et les grandes chaînes dans les mélanges peu plastifiés</i>	188
4.2.5	<i>Comparaison des résultats d'élongation avec les modélisations</i>	189
4.2.6	<i>Mise en perspective avec la littérature</i>	190
4.3	MISE EN EVIDENCE DE LA DYNAMIQUE DU RESEAU DE STICKERS	193
4.3.1	<i>Suivi de la reconstruction du réseau de stickers</i>	193
4.3.1.1	Analyse du précisaillement des échantillons peu plastifiés.....	193
4.3.1.2	Effet de la température sur le comportement transitoire en cisaillement.....	197
4.3.1.3	Analyse du précisaillement d'un échantillon très plastifié	199
4.3.1.4	Evolution des temps de relaxation après le précisaillement	201
4.3.2	<i>Balayages en cisaillement</i>	206
4.3.2.1	Cycle hystérèse.....	207
4.3.2.2	Nombre de Weissenberg.....	208
4.3.2.3	Cycle double	210
4.4	CONCLUSION	213
CHAPITRE 5 : EFFETS DES PARAMETRES SUR LES MECANISMES DE RELAXATION		215
5.1	EFFET DE LA TEMPERATURE.....	216
5.1.1	<i>Effet de la température sur le comportement antithixotrope</i>	216
5.1.2	<i>Effet de la température sur les relaxations aux temps longs</i>	217
5.1.2.1	Essais d'élongation	217
5.1.2.2	Essais de fluage en fonction de la température	219
5.1.2.3	Origine de la sensibilité à la température aux temps longs par analyse des expériences de fluage	222
5.1.3	<i>Comparaison des comportements aux temps courts et temps longs selon la température</i> ..	224
5.2	EFFET DE LA POLYDISPERSITE	226
5.2.1	<i>Mise en œuvre du lot d'acétate de cellulose dégradé</i>	226
5.2.2	<i>Part de chaînes impliquées dans le comportement aux temps longs pour les échantillons peu plastifiés</i>	227
5.3	ENERGIE D'ACTIVATION.....	229
5.3.1	<i>Effet de la plage de température utilisée pour calculer E_a</i>	230
5.3.2	<i>Interdépendance avec les temps de relaxation</i>	231
5.3.3	<i>Estimation de la part de triacétine libre dans les systèmes très plastifiés</i>	235
5.4	CONCLUSION	238
BILAN		241
6.1	DIAGRAMME DE PHASES DE L'ACETATE DE CELLULOSE PLASTIFIE PAR DE LA TRIACETINE	242
6.1.1	<i>Système miscible</i>	243

6.1.2 Limite de miscibilité locale	245
6.1.3 Limite de miscibilité globale : mélanges instables	246
6.1.4 Système très plastifié métastable	247
6.2 NATURE DES INTERACTIONS	249
6.3 PERSPECTIVES	251
RÉFÉRENCES	253
ANNEXES	265

Introduction générale

De nos jours, les matériaux polymères ont acquis un rôle majeur dans notre vie courante, mais également dans les secteurs de pointe. Il est possible de les retrouver partout autour de nous. Ces matériaux dits plastiques possèdent de nombreuses qualités et une grande polyvalence permettant de les utiliser dans un large éventail de secteurs d'applications tels que les transports, l'électronique, le bâtiment, les loisirs, le médical, les emballages, l'agriculture ou encore l'hygiène. En effet, ils s'avèrent être légers de par leur faible densité, ils offrent une bonne résistance mécanique et chimique, ils ont une bonne durabilité, ils sont isolants et hygiéniques. Les polymères sont également peu coûteux et présentent une capacité d'adaptabilité grâce à l'utilisation d'additifs permettant de contrôler leurs propriétés. De plus, il est possible de leur conférer des formes complexes et d'y intégrer d'autres matériaux pour répondre aux besoins d'une application spécifique.

La production et l'utilisation des matériaux ont été considérablement accrues sur les trente dernières années, mais l'essor du plastique est de loin le plus important. Grâce à leurs propriétés attractives, la production de plastiques a augmenté de manière continue pour atteindre 320 millions de tonnes produites pour la seule année de 2017 [1]. La plasturgie est une industrie relativement jeune, car son essor et la diffusion de ces matériaux ont débuté il y a un peu plus d'une soixantaine d'années seulement. Les quantités produites incluant l'ensemble des polymères s'élèvent tout de même à 8,3 milliards de tonnes depuis 1950 [2].

Les polymères utilisés sont en très grande majorité des matériaux synthétiques issus de ressources pétrochimiques non renouvelables. Entre 4 et 6% du pétrole brut extrait est exploité pour synthétiser la multitude de polymères usuels qu'il est possible d'obtenir à partir de cette matière première. Mais ces matériaux polymères posent des problèmes d'un point de vue environnemental et économique. En effet, leur production requiert l'extraction d'une ressource dont la finitude est avérée. Cette raréfaction à venir est à anticiper au vu de l'importance qu'ont pris les plastiques, le pétrole étant déjà une matière première particulièrement impactée par une fluctuation des prix à l'heure actuelle. L'extraction du pétrole deviendra de plus en plus complexe, coûteuse et impliquant des risques sanitaires comme dans le cas d'exploitations de puits marins à très grande profondeur, celles en zone arctique ou encore celles de gaz de schiste par exemple. Dans le cadre de la mise en place d'un développement durable, l'utilisation massive d'énergies fossiles pose également un problème éthique. La définition donnée par le rapport Brundtland rédigé en 1987 par la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement de l'Organisation des Nations Unies étant la suivante : « *Le développement durable est un mode de développement qui répond aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs* » [3].

Des alternatives à ces plastiques issus de l'industrie pétrochimique existent et émergent. Historiquement, les premiers matériaux polymères avaient pour origine le monde du vivant. Les ressources naturelles exploitées étaient entre autres le bois, le coton ou le caoutchouc naturel afin de synthétiser des polymères. Pour des raisons économiques, mais également techniques, ces ressources renouvelables ont été supplantées par les ressources pétrolières. Cependant, les différents chocs pétroliers ainsi que la prise de conscience de l'importance des enjeux environnementaux entraînent un renouveau pour l'intérêt des plastiques dits biosourcés depuis quelques années. Le développement de ces matériaux, également appelés biopolymères, est devenu une source d'innovation pour la plasturgie et ils sont appelés à devenir des solutions complémentaires puis alternatives aux plastiques synthétiques. Les biopolymères sont obtenus soit par extraction directe, soit par polymérisation de monomères extraits suite à des étapes d'hydrolyse et/ou de fermentation (Figure 1).

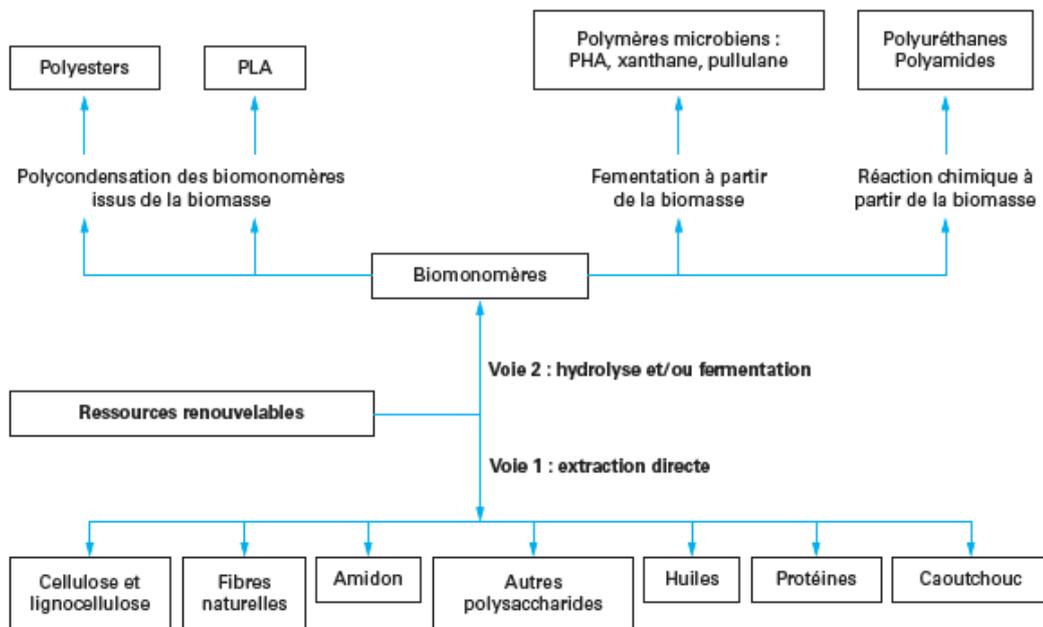


Figure 1 : Différentes voies d'obtention de polymères à partir de ressources renouvelables [4]

Les polymères biosourcés présentent des avantages environnementaux tels que la réduction des émissions de CO₂, la préservation des ressources fossiles et ils peuvent être une solution durable pour la gestion des déchets pour ceux qui se trouvent être biodégradables. Les avantages sont également économiques, car ils peuvent représenter des débouchés pour les agriculteurs, favoriser le développement de nouvelles technologies et la création d'entreprises innovantes tournées vers

l'avenir. Il reste bien sûr encore quelques leviers à actionner pour favoriser leur mise en place sur le marché des polymères tels que l'amélioration des propriétés et des performances des biopolymères ainsi que la réduction des coûts de production. Certaines estimations prédisent que les plastiques biosourcés pourraient potentiellement remplacer 90% des polymères issus de ressources non renouvelables [3].

Dans cette optique, les biopolymères doivent pouvoir être transformés par les procédés industriels conventionnels de mise en forme des matières plastiques tels que l'injection et l'extrusion. Ces procédés permettent d'atteindre des cadences de production élevées auxquelles les polymères biosourcés doivent pouvoir s'adapter pour pouvoir concurrencer les polymères actuels. Cette transformation des matières plastiques a lieu à l'état fondu et dans des conditions de pressions élevées en raison des fortes viscosités des polymères fondus. Il est donc nécessaire de collecter des informations sur le comportement des polymères lorsqu'ils sont dans un état permettant leur écoulement afin d'avoir une compréhension fine de la structure pour pouvoir maîtriser par la suite leur mise en forme par les procédés de transformation conventionnels.

La rhéologie est la branche de la physique permettant de décrire et d'analyser les propriétés de déformation et d'écoulement des matériaux. Cette science permet de relier le comportement macroscopique à la structure microscopique permettant d'expliquer celui-ci. C'est donc la méthode idéale pour anticiper et contrôler le comportement d'un polymère transformé. L'étude du comportement rhéologique dans un état malléable grâce à l'augmentation de la température permet d'optimiser les procédés et il est important de garder à l'esprit que la facilité de transformation est un point essentiel à considérer pour la diffusion à grande échelle d'un polymère.

C'est donc dans ce contexte que se situent ces travaux portant sur l'étude du comportement viscoélastique à l'état fondu et des structures d'acétates de cellulose plastifiés. L'acétate de cellulose est un polymère biosourcé obtenu par extraction de la cellulose puis modification chimique de celle-ci. Son comportement et son écoulement s'avèrent être différents de ceux des thermoplastiques conventionnels. Il est donc nécessaire de comprendre davantage la structure de ce biopolymère afin d'optimiser sa mise en œuvre en voie fondue et développer par la suite des pièces en acétate de cellulose permettant de répondre aux besoins des utilisateurs de manière aussi efficace que les polymères issus de ressources fossiles actuellement utilisés.

Ce mémoire s'articule en six parties :

Le premier chapitre est une étude bibliographique permettant d'apporter des informations nécessaires à la bonne compréhension de ces travaux. Cette partie permettra de mettre en lumière la ressource naturelle exploitée, les particularités de l'acétate de cellulose et les différentes étapes de sa production ainsi que leurs conséquences sur les propriétés du polymère. Un point sur le principe de plastification et la nécessité de cette étape pour faciliter la mise en œuvre de l'acétate de cellulose en voie fondue sera également réalisé. Le comportement viscoélastique en solution et à l'état fondu sera abordé.

Le second chapitre présente les différents protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ces travaux. Dans un premier temps, une approche des principes de la rhéologie et des mesures rhéologiques dans le domaine linéaire et non linéaire seront réalisées. Ensuite, les matériaux utilisés et les techniques de transformation employées pour obtenir les échantillons exploités seront présentés. Les différentes méthodes de caractérisation exploitées au cours de ces travaux seront également explicitées. Enfin, l'accent sera mis sur la méthodologie retenue afin de travailler de la manière la plus reproductible possible.

Le troisième chapitre permet de mettre en évidence le comportement atypique de l'acétate de cellulose plastifié par des mesures rhéologiques dans le domaine linéaire. Les effets de la triacétine seront analysés sur l'ensemble de son diagramme de phases afin de déduire l'existence de lois de variations inhabituelles pour les paramètres rhéologiques d'un thermoplastique. L'impact de la nature du plastifiant sera évalué aux temps courts en comparant les échantillons plastifiés par de la triacétine et ceux plastifiés par du diéthyl phtalate (DEP).

Dans le quatrième chapitre, l'origine du comportement atypique mis en évidence auparavant sera recherchée. Une mise en regard de l'écoulement particulier du polymère plastifié et de ses paramètres structuraux étudiés dans le domaine linéaire permettra d'émettre une hypothèse sur celle-ci. En effet, la compréhension des mécanismes sollicités va permettre de comprendre les particularités structurelles existantes et sollicitées aux grandes déformations.

Le cinquième chapitre tourne autour de l'analyse des effets de différents paramètres sur les mécanismes de pilotage du comportement atypique de l'acétate de cellulose plastifié. La complexité du système entraîne l'interdépendance de plusieurs facteurs ayant une influence plus ou moins marquée à différentes échelles structurelles et de temps sur le polymère. Les principaux paramètres qui pilotent la dynamique des chaînes d'acétate de cellulose seront mis en lumière.

Enfin, un bilan sera dressé pour récapituler l'évolution de la structure de l'acétate de cellulose selon le taux de plastifiant incorporé et les différents mécanismes en jeu ayant une influence sur la relaxation du polymère. Des perspectives permettant d'obtenir des informations supplémentaires sur l'origine du comportement viscoélastique de ce polymère biosourcé seront également énoncées.

Chapitre 1 : Bibliographie

1.1 La cellulose

La cellulose est un polymère naturel, de la famille des polysaccharides, principal constituant des parois des cellules végétales. Cette matière organique n'existe donc pas sous une forme totalement pure dans la nature à cause de la présence des différents constituants liés à la cellulose pour constituer ces parois (Figure 2). Chaque année les organismes photosynthétiques tels que les plantes, les algues et certaines bactéries produisent environ cent milliards de tonnes de matières organiques en fixant le CO₂. La cellulose représente à elle seule la moitié de cette masse et se trouve être par conséquent la matière organique la plus abondante de la planète [5]–[8]. Dans le cadre d'une gestion responsable de cette ressource et d'une planification d'exploitation à long terme, la cellulose est potentiellement inépuisable [9], [10].

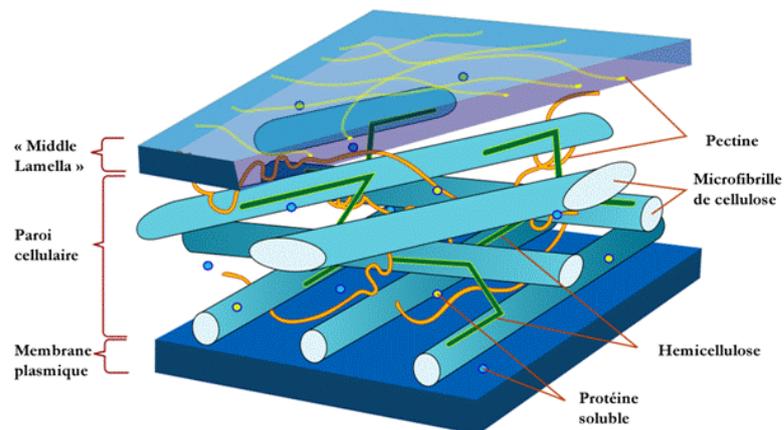


Figure 2 : Constitution générale d'une paroi végétale [11]

Les principales sources exploitées de manière industrielle pour l'extraction de la cellulose sont le bois et le coton, sa forme la plus pure (Tableau 1). La cellulose contenue dans ces ressources naturelles est extraite, purifiée puis séchée. Il est possible de souligner que l'exploitation de la cellulose dans le cadre de la production de matériaux biosourcés n'entre pas en conflit avec des nécessités alimentaires. Des essais sont menés à l'échelle des laboratoires dans le but d'exploiter d'autres ressources à l'avenir et notamment les résidus et déchets issus de l'agriculture, comme la paille de riz actuellement brûlée par exemple [12], [13].

Source	Cellulose (%)
Coton	94
Chanvre	77
Lin	75
Sisal	75
Jute	63
Bois (feuillus ou résineux)	40-60
Bambou	40-50

Tableau 1 : Proportion de cellulose contenue dans différentes sources végétales

1.1.1 Matières premières

La principale ressource utilisée pour la production de matériaux de nature cellulosique est le bois. Dans le bois, la cellulose se présente sous forme de microfibrilles. C'est une structure composite complexe constituée de trois principaux composants (Figure 3). Les fibres de cellulose, qui confèrent au bois sa résistance et sa rigidité, sont liées entre elles par la lignine [14]. La cellulose est un polysaccharide homogène, dont le monomère sera détaillé ci-après. Le troisième composant sont les hémicelluloses, correspondant en fait à un mélange de divers polysaccharides hétérogènes, qui participe également à la rigidité des végétaux [15]. Ces polysaccharides sont plus courts que la cellulose et sont branchés. Le bois utilisé pour récupérer de la cellulose à l'échelle industrielle peut provenir d'arbres résineux ou feuillus. Pour ces deux familles, la quantité de cellulose contenue est plus ou moins similaire.

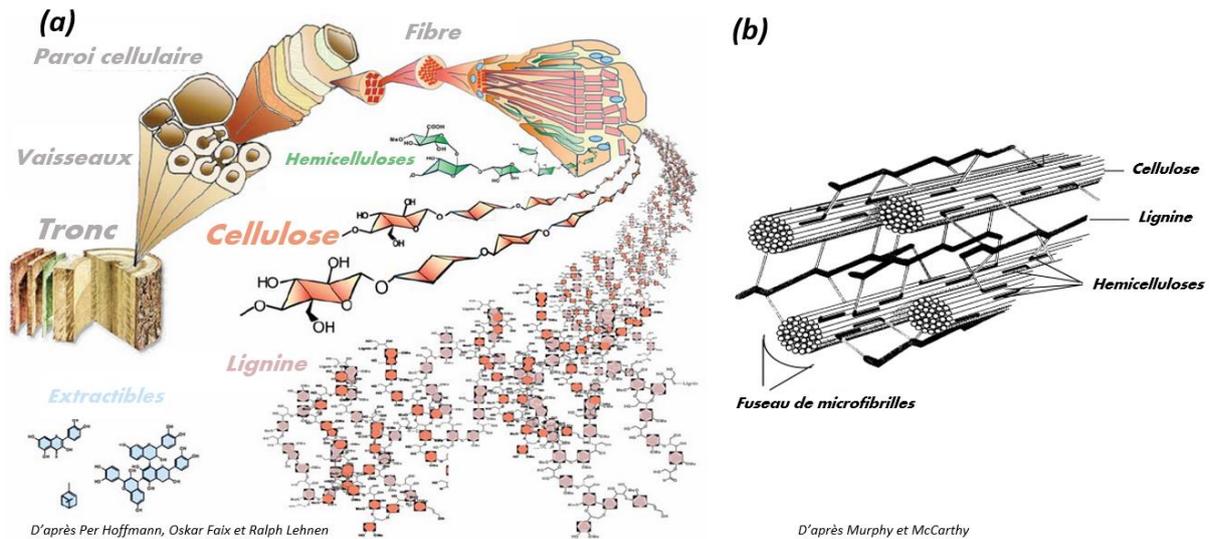


Figure 3 : (a) Représentation de la structure du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire [16] et (b) organisation des microfibrilles de cellulose [17]

Les fibres de cellulose sont isolées grâce à différentes procédures, dont les plus communes sont le procédé dit bisulfite et le procédé Kraft, permettant de passer du bois à la pulpe de bois [18], [19]. La capacité de production mondiale de pulpe est de l'ordre de 150 millions de tonnes. Sur cette quantité, seulement 2% est transformé en pulpe de haute qualité appelée « pulpe dissoute » possédant un taux de pureté correspondant à plus de 93% de cellulose. C'est cette fraction qui sera en partie exploitée dans le cadre de la production de matériaux polymères thermoplastiques biosourcés [9], [20].

Le coton est également exploité industriellement mais dans une moindre mesure. Les linters de coton sont des fibres de cellulose provenant des poils courts retirés de la fleur après égrenage. Les fibres longues sont celles exploitées dans l'industrie textile. Les fibres courtes sont donc un co-produit qu'il est intéressant de valoriser. La cellulose extraite présente une pureté (>98%) et un degré de polymérisation supérieurs à celle obtenue à partir du bois [21]. Ceci est dû à l'absence d'hémicelluloses et de lignines. La production de cellulose à partir du coton est bien plus faible par rapport au bois avec 200 000 tonnes annuelles produites à travers le monde.

1.1.2 Structure de la cellulose

Le terme « cellulose » fut pour la première fois introduit dans un rapport du chimiste français Anselme Payen, précurseur dans le domaine de l'analyse de ce constituant végétal, en 1839. Il est courant de décrire la structure de la cellulose à trois échelles. L'échelle moléculaire permettant de décrire la chaîne de ce polymère biosourcé, l'échelle supramoléculaire décrivant l'organisation de ces chaînes et notamment celle des phases cristallines, et enfin l'échelle macro-structurale correspondant à celle des microfibrilles [22].

La cellulose est un homopolymère linéaire naturel appartenant à la famille des polysaccharides. Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranose (AGU) en conformation chaise (4C_1), de formule chimique $C_6O_5H_{10}$, liées entre elles de manière covalente par des liaisons glycosidiques $\beta_{1\rightarrow4}$. Chaque unité AGU possède trois groupes hydroxyles aux positions C2, C3 et C6. Aux positions 2 et 3 les groupes hydroxyles sont des alcools secondaires tandis qu'en position 6 il s'agit d'un alcool primaire. La masse molaire de ces unités est de 162g/mol. Deux unités anhydroglucopyranose successives pivotées de 180° l'une par rapport à l'autre (conformation « tête-bêche ») et liées entre elles forment un dimère nommé cellobiose [23], [24]. La structure est étirée et correspond à une double hélice d'une périodicité de 1,036 nm [25] (Figure 4). Cette configuration donne la conformation de plus basse énergie. Ces unités AGU sont stabilisées entre elles par des liaisons hydrogènes (OH) décrites par la suite. Le polymère comporte une extrémité réductrice correspondant à une unité AGU dont le carbone anomérique ne se trouve pas être lié à une autre unité glucidique. A l'opposé de cette unité et donc à l'autre bout de la chaîne se trouve une extrémité dite non réductrice. Le carbone anomérique de cette unité est engagé dans une liaison glycosidique $\beta_{1\rightarrow4}$ [24].

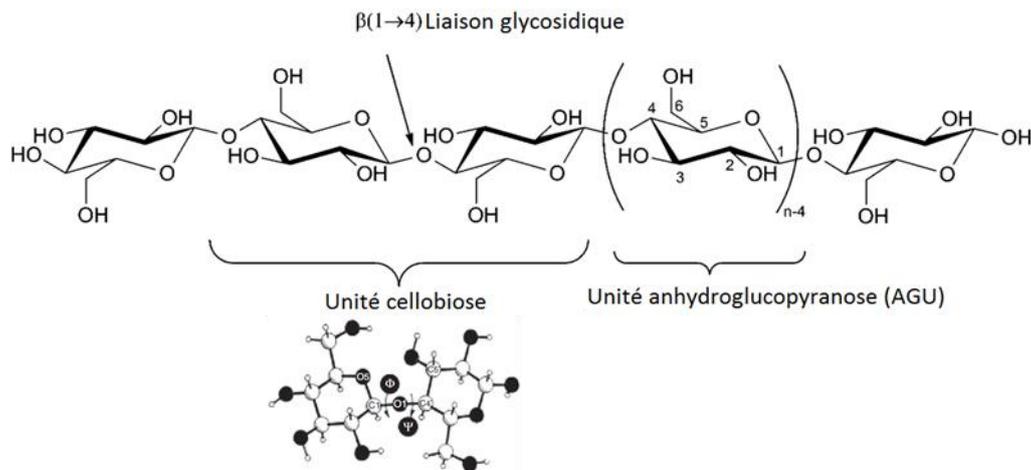


Figure 4 : Structure chimique de la cellulose ($n=DP$) [23], [25]

La constitution et les propriétés de la cellulose dépendent de ses origines. Le nombre d'unités AGU constituant la chaîne macromoléculaire de cellulose correspond à son degré de polymérisation (DP). Cette valeur caractéristique des matériaux polymères varie selon le type de cellulose et son origine. Plusieurs ordres de grandeur ont par conséquent été trouvés dans la littérature. Le DP de la cellulose extraite de la pulpe de bois a une valeur allant de 300 à 1700 tandis que celui de la cellulose obtenue à partir du coton est de 1000 à 4000 [9], [23]. Certains attribuent même une valeur de DP de 10 000 à 12 000 pour les linters de coton [26]. Les traitements pour extraire la cellulose ont un impact significatif tout comme sa provenance [27].

La cellulose est un polymère semi-cristallin. Elle possède donc une phase amorphe composée de chaînes de cellulose orientées de manière aléatoire et une phase cristalline dans lesquelles les chaînes de ce polysaccharide, qui présentent une rigidité élevée, sont capables de former un réseau stable par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (Figure 5) [19], [28], [29]. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires, entre l'oxygène hétérocyclique d'une unité AGU et la fonction OH portée par le carbone C3 de l'unité suivante, participent à la stabilité des enchaînements de cellobiose et sont la cause du module d'Young élevé de la cellulose [30], [31]. Bien que ce résultat soit plus communément admis, d'autres travaux suggèrent qu'un second réseau de liaisons intramoléculaires existe entre les groupes hydroxyles des carbones aux positions C2 et C6 de deux unités AGU voisines [32], [33]. Le taux de cristallinité va également dépendre de la ressource dont est extraite la cellulose (Tableau 2). Des travaux rapportent que la structure de la cellulose est en réalité plus complexe qu'un modèle biphasique (phase amorphe et cristalline). Une troisième région transitoire mentionnée

comme « paracristalline » existerait entre ces deux phases [34]. Elle présenterait une structure partiellement ordonnée en raison d'un réseau tridimensionnel imparfait et elle aurait donc une mobilité supérieure à celle de la phase cristalline. La structure passerait donc graduellement d'amorphe à cristalline [35].

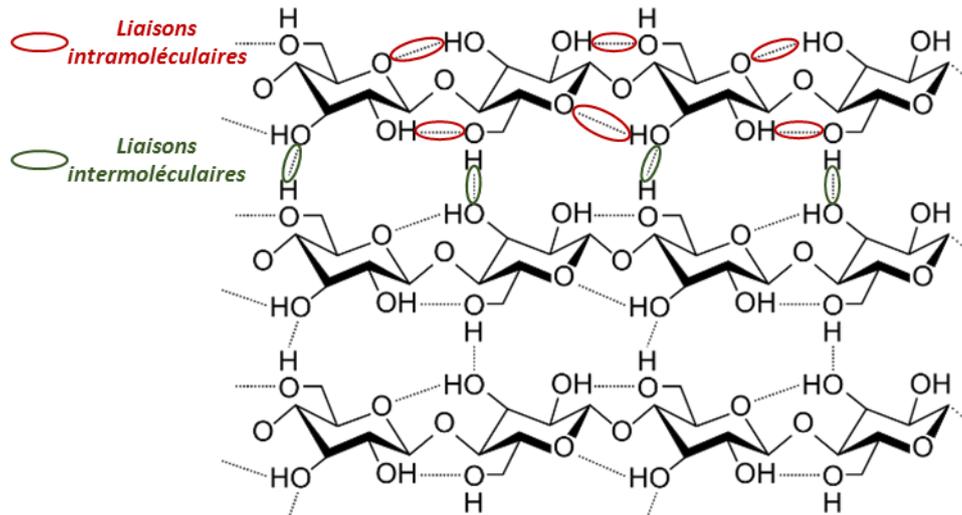


Figure 5 : Représentation du réseau formé par les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires

Source de la cellulose	$\chi_c(\%)$
Algues	> 80
Bactéries	65-79
Linters de coton	56-65
Lin	44
Chanvre	44
Pulpe de bois	43-56

Tableau 2 : Taux de cristallinité selon l'origine de la cellulose [23]

La structure cristalline de la cellulose est particulièrement complexe, car il existe différentes organisations pour cette phase. Il existe des polymorphes appelés cellulose I, II, III et IV. A l'état naturel, la cellulose se trouve dans la configuration cristalline I. Cette cellulose I est évoquée sous le nom de cellulose native. Elle est en réalité composée de deux structures cristallines distinctes appelées I_α et I_β [9], [25], [33]. Le ratio entre I_α et I_β dépend de la nature de la cellulose, la configuration I_β étant la plus commune pour les végétaux, dont le bois et le coton. La différence entre les deux structures cristallines

est le type de maille. La configuration I_{α} est composée d'une maille triclinique avec une chaîne tandis que la structure cristalline I_{β} comporte une maille monoclinique avec deux chaînes [23], [32], [36].

Les structures cristallines II, III et IV sont obtenues après traitements dans le but de modifier les liaisons hydrogènes et donc les propriétés de la cellulose. Par exemple, les fibres de cellulose II obtenues après un traitement à la soude de la cellulose native auront de meilleures propriétés mécaniques. Les différents polymorphes de la cellulose ne sont pas explicités plus en détail, car ils ne seront pas abordés par la suite.

A l'échelle macro-structurale, il est possible de représenter la cellulose comme un empilement parallèle de feuillets liés entre eux par les liaisons hydrogènes pour former des microfibrilles (Figure 6).

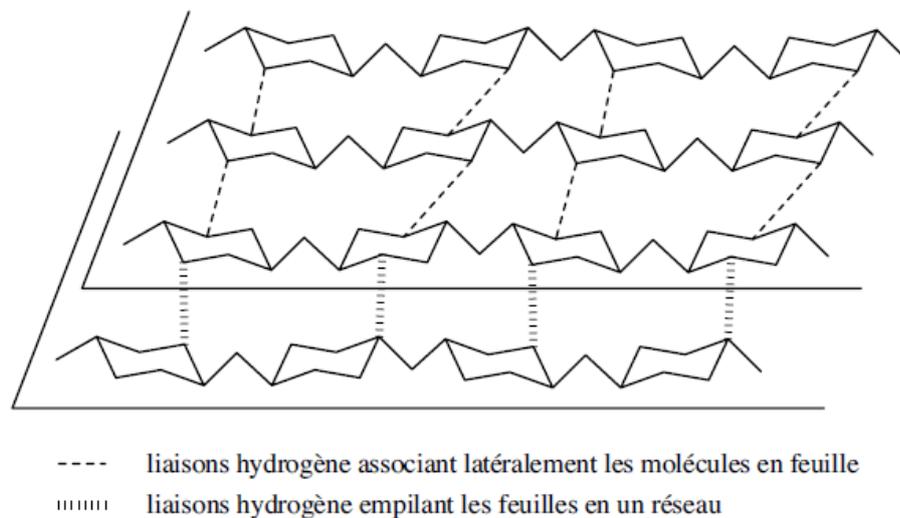


Figure 6 : Association de feuillets de chaînes de cellulose pour former des microfibrilles

La structure particulière de la cellulose a des répercussions, car l'utilisation de la cellulose s'avère relativement délicate dans le secteur industriel. A cause des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants couramment utilisés [23], [33]. De plus, la température de fusion hypothétique de la cellulose est supérieure à sa température de dégradation. En effet, la température nécessaire à la rupture des liaisons hydrogènes est supérieure à celle de décomposition de ce polysaccharide qui intervient par rupture du cycle glucopyranosique [37], [38]. Certains auteurs attribuent la dégradation de la cellulose plutôt à la rupture des liaisons

glycosidiques entre deux unités AGU formant les unités cellobioses [39], [40]. Par conséquent, il n'est pas possible de mettre en forme ce polymère naturel par fusion de la même manière que des thermoplastiques conventionnels [41]. A noter que ces liaisons hydrogènes confèrent à la cellulose une bonne résistance mécanique en plus de sa résistance chimique et une grande rigidité des chaînes polymères.

Les propriétés de la cellulose sont donc influencées par des paramètres comme son origine, les moyens d'extraction utilisés, les longueurs de chaînes, la cristallinité ou encore les groupes fonctionnels associés à l'unité répétitive et les liaisons hydrogènes [42]. Dans le cadre d'une exploitation industrielle dans le domaine de la plasturgie, il est nécessaire que la cellulose subisse une étape de modification chimique afin de pouvoir être transformée par des procédés conventionnels de mise en forme des polymères. La cellulose peut être fonctionnalisée par différentes réactions pour obtenir des dérivés cellulosiques.

1.2 Dérivés cellulosiques

La modification chimique de la cellulose présente plusieurs intérêts et devient même une nécessité dans le cadre de la production de pièces polymères à partir de cette ressource d'origine renouvelable [43]. Cette étape permet d'obtenir des dérivés cellulosiques qui ont des comportements thermoplastiques contrairement à la cellulose. De plus, la modification contrôlée de la cellulose permet d'obtenir un large éventail de propriétés permettant de répondre aux besoins induits par des problématiques diverses. La modification chimique de la cellulose consiste généralement en une substitution des groupes latéraux hydroxyles (OH) du squelette AGU par de nouveaux groupes fonctionnels (OR) [44] (Figure 7). Il est également possible de réaliser des oxydations pour modifier la cellulose, mais cette voie n'est pas celle développée dans le cadre de la production de matériaux polymères [37].

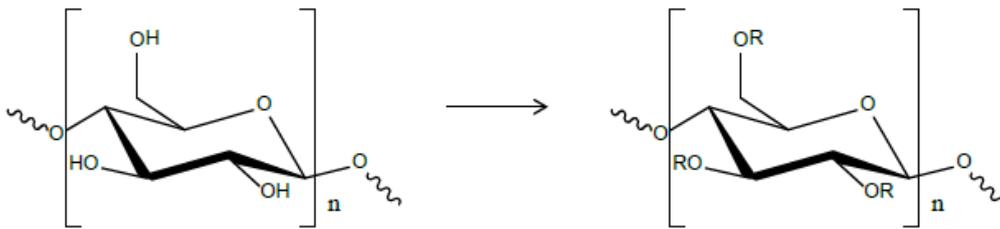


Figure 7 : Principe de base de la modification de la cellulose pour obtenir des dérivés cellulosiques [44]

1.2.1 Degré de substitution

Il est important d'introduire un concept caractérisant la substitution des groupes hydroxyles par de nouveaux groupes fonctionnels. Dans le cas de la cellulose, le degré de substitution (DS) correspond au nombre moyen de groupes hydroxyles substitués par unité anhydroglucopyranose lors du procédé de modification chimique de celle-ci. Chaque unité AGU contenant trois groupes latéraux hydroxyles, le DS peut par conséquent varier de 0 à 3. La valeur 0 correspondant bien sûr à la cellulose pure et celle de 3 à une unité complètement substituée. La régiosélectivité n'est pas forcément contrôlée lors de la modification de la cellulose. Par conséquent, la localisation des groupes hydroxyles substitués peut varier dans le cas d'une unité monosubstituée ou disubstituée (Figure 8). Selon le type de réaction, cela amène une certaine hétérogénéité entre les phases amorphes et cristallines, le long d'une chaîne et entre deux chaînes. Cela va affecter la réactivité des groupes OH résiduels, car elle dépend des positions 2, 3 et 6 [23], [25].

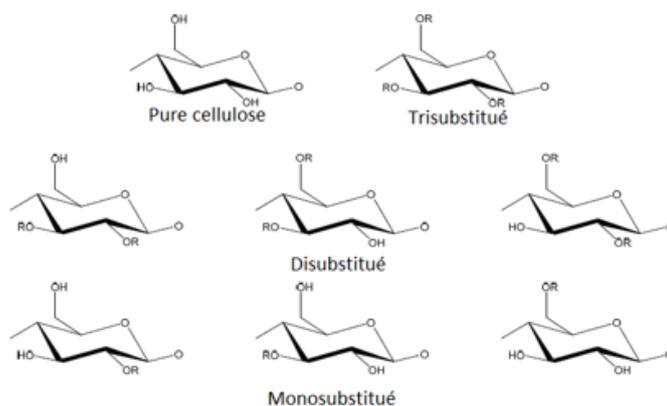


Figure 8 : Localisations possibles des groupes fonctionnels introduits selon le DS

Le degré de substitution a une influence majeure sur les propriétés physico-chimiques du polymère produit ainsi que sur leur potentiel de biodégradabilité. Par la suite, un point sera fait à ce sujet en analysant les propriétés du dérivé cellulosique étudié dans le cadre de cette thèse.

1.2.2 Esters de cellulose

Dans le but d'élaborer des thermoplastiques pouvant par la suite être mis en forme par injection, extrusion ou thermoformage, la cellulose doit être modifiée chimiquement. Les deux principaux types d'élaboration de dérivés cellulosiques utilisés sont l'estérification et l'éthérification. Le procédé d'estérification est celui employé à l'échelle industrielle dans le domaine de la plasturgie [9]. Il sera développé dans la suite de ce manuscrit car le polymère étudié est produit par un procédé d'estérification.

Les esters de cellulose sont des dérivés cellulosiques obtenus par estérification des groupes latéraux hydroxyles à l'aide d'un ou plusieurs acides (Tableau 3). Les acides utilisés peuvent être minéraux ou organiques, ainsi que leurs anhydrides [45]. La famille des esters organiques est celle qui aura connu le plus grand essor malgré que le nitrate de cellulose ait été le premier dérivé cellulosique développé et exploité [46]. Le regain d'intérêt pour les esters de cellulose ces dernières années est lié à leur capacité à répondre aux problématiques liées à l'utilisation massive des matières plastiques et donc à leur origine biosourcée, leur potentielle biodégradabilité en fin de vie ainsi que l'amélioration de leurs propriétés et leur prix de production indépendant des fluctuations de prix du pétrole. Tout ceci leur permet de partir à la conquête de nouveaux marchés (Figure 9).

Famille	Ester de cellulose produit	Réactif	Groupe fonctionnel R	Abréviation
Esters organiques	Acétate de cellulose	Acide acétique et anhydride acétique	H ou $-(C=O)CH_3$	CA
	Propionate de cellulose	Acide propionique	H ou $-(C=O)CH_2CH_3$	CP
	Acétopropionate de cellulose	Acide acétique et anhydride propionique	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_3$	CAP
	Acétobutyrate de cellulose	Acide acétique et acide butyrique	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_2CH_3$	CAB
Esters inorganiques	Nitrate de cellulose	Acide nitrique	H ou $-NO_2$	CN
	Sulfate de cellulose	Acide sulfurique	H ou $-SO_3H$	

Tableau 3 : Exemples de quelques esters de cellulose

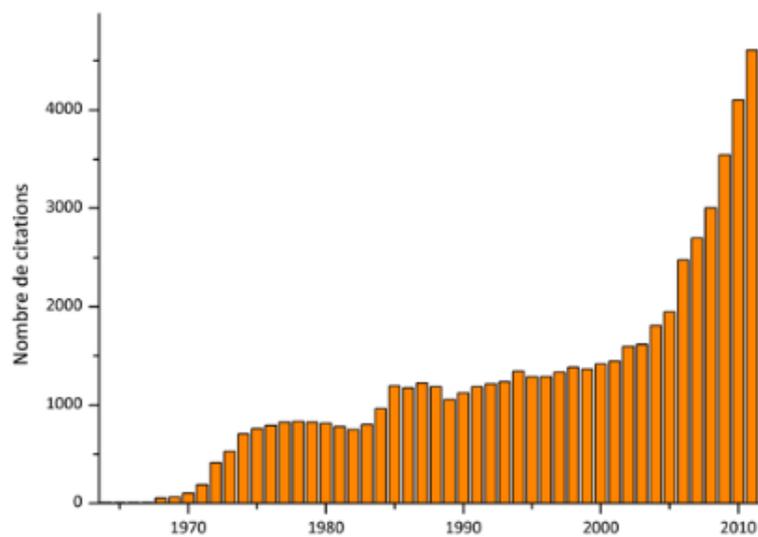


Figure 9 : Evolution du nombre de citations liées au terme « cellulose ester » [47]

L'acétate de cellulose fait partie des esters de cellulose les plus communs dans l'industrie avec près de 900 000 tonnes produites par an [5], [37], [45]. Sa production requiert deux étapes de transformation chimique de la cellulose. Ce polymère étant le sujet central de ces travaux, il est temps de se plonger plus en détail sur sa production et ses caractéristiques.

1.3 Acétate de cellulose

L'acétate de cellulose est un ester de cellulose obtenu après l'acétylation de la cellulose à l'aide d'acide acétique et d'anhydride acétique. Les groupes hydroxyles sont donc remplacés par des groupes acétyles. Les propriétés physico-chimiques de l'acétate de cellulose obtenu sont liées à son degré de substitution (DS). Un acétate de cellulose de $DS=3$ aura pour nom triacétate (CTA) tandis qu'un acétate de $DS\approx 2$ est quant à lui nommé diacétate (CDA). Le diacétate présentant des propriétés thermoplastiques et pouvant être transformé par des procédés utilisés en plasturgie est celui qui sera par conséquent étudié dans le cadre de cette thèse. Pour mieux comprendre et appréhender ce polymère biosourcé, un point est fait sur son histoire, les marchés qu'il occupe et bien sûr ses différentes propriétés seront abordées.

1.3.1 Développement d'un des pionniers du monde des matériaux polymères

L'acétate de cellulose fut le premier ester organique de cellulose. Sa synthèse est attribuée à Paul Schützenberger dès 1865 [48]. De la cellulose était chauffée à 180°C dans un tube en verre fermé en présence d'un agent d'acétylation peu courant à l'époque : l'anhydride acétique. Le procédé d'acétylation demandait beaucoup de temps et des températures élevées pour un rendement faible et le produit était altéré. Les conditions opératoires ont été un pôle de recherche important pour le développement de ce polymère biosourcé. Par exemple, Antoine Franchimont utilisa de l'acide sulfurique en tant que catalyseur en 1879 [49]. Cela permit de produire de l'acétate de cellulose à température ambiante et rapidement, l'inconvénient demeurant la présence de produits secondaires à l'issue de la réaction.

L'acétate de cellulose suscita un intérêt industriel quelques années plus tard. Les premiers brevets furent déposés en 1894 afin de l'utiliser à la place de la nitrocellulose notamment. L'avantage majeur de l'acétate de cellulose par rapport à cette nitrocellulose était d'être ininflammable. Mais le succès commercial ne fut pas au rendez-vous avant 1905. Jusqu'alors, l'acétate de cellulose produit était du triacétate. Sa solubilité se limitait à des solvants onéreux et présentant des risques comme le chloroforme, le tétrachloracétylène, l'acide acétique ou le nitrobenzène par exemple. De plus, les

matières premières étaient coûteuses, notamment l'anhydride acétique qui était utilisé en grande quantité lors du procédé d'acétylation. Or, il n'était produit qu'en faible quantité par l'industrie pharmaceutique majoritairement. Il n'existait pas encore d'acide acétique artificiel et il n'était que partiellement récupéré lors de ce procédé ce qui entraînait un coût élevé par rapport à la production de nitrocellulose. Ceci freina considérablement le développement du polymère.

A partir de 1905, le développement de l'acétate de cellulose connut un nouvel essor. George Miles inventa alors un nouveau procédé d'acétylation de la cellulose. Sa méthode consistant en une estérification à l'aide d'acide sulfurique suivie d'une hydrolyse lui permit d'obtenir un produit intermédiaire entre le diacétate et le triacétate et donc des propriétés différentes. Elle sera abordée par la suite, car la plupart des productions commerciales d'acétate de cellulose suivent toujours les principales étapes de ce procédé [48]. En plus de propriétés de qualité, son acétate se trouva être soluble dans l'acétone, un solvant moins cher et présentant moins de risques que les précédents. L'utilisation de l'acétone permettra d'élargir le champ des applications de l'acétate de cellulose et de rapprocher ses propriétés de la nitrocellulose sans l'inflammabilité. La quantité de brevets se multiplia pour des matériaux plastiques produits par moulage, de la soie artificielle, des pellicules, ou encore des vernis de protection et d'isolation. L'acétate de cellulose fut le premier thermoplastique moulé par injection. Malgré cela, les productions à l'échelle industrielle resteront limitées par la suite, car entre 1950 et 1980 l'acétate de cellulose sera souvent substitué par des polymères issus de la pétrochimie comme la plupart des polymères biosourcés [50]. Le pic de diversité de ses applications fut atteint en 1960 mais le renouveau actuel de l'intérêt pour les polymères issus de ressources renouvelables relance l'acétate de cellulose tout comme d'autres biopolymères.

1.3.2 Applications de l'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose étant un polymère créé il y a 150 ans, ses applications ont évolué au cours du temps grâce à différentes phases de développement permettant de répondre aux problématiques de diverses époques [51]. Il est aujourd'hui l'ester de cellulose le plus produit dans le monde et peut être utilisé dans de nombreux domaines variés. L'acétate de cellulose possède des qualités comme la résistance aux rayons ultraviolets, une bonne tenue à la flamme, de bonnes propriétés optiques, une bonne résistance chimique ou encore de bonnes propriétés isolantes. Dernier point positif et non des moindres dans le cas de ces travaux, il est biosourcé. Il est possible de noter que ses applications vont

varier selon le degré de substitution (DS) car celui-ci modifie de manière importante les propriétés de ce biopolymère. Le diacétate est la forme la plus utilisée.

Le principal marché de l'acétate de cellulose est de loin celui des filtres à cigarettes. Ce marché représente plus de 80% de la consommation mondiale de ce polymère biosourcé. Cette application est la seule ayant présenté une croissance continue depuis 1960 avant de connaître un ralentissement il y a très peu de temps [52]. En 2016, la production de filtres a connu un léger déclin de 0,2% [53]. Les projections de consommation d'acétate de cellulose sont donc revues à la baisse par rapport à celles d'il y a quelques années en raison de ceci mais restent optimistes quant au développement de ce polymère [54]. En effet, des estimations publiées en 2018 projettent que toutes applications confondues, le marché de l'acétate de cellulose devrait passer de 3,61 milliards de dollars en 2016 à 4,87 milliards de dollars en 2022 [55]. Ces estimations se basent sur une reprise du développement de la production de filtres à cigarettes dans la région Asie-Pacifique mais également sur le développement d'autres applications.

Parmi ces autres applications, il est possible d'évoquer la production de fibres textiles, de films de protection pour les écrans LCD (triacétate), de revêtements de surfaces, d'adhésifs, d'emballages alimentaires, de lunettes de protection et bien entendu de pièces thermoplastiques biosourcées obtenues par extrusion ou injection (Figure 10) [56]–[59]. Il est également possible de citer le développement de la libération contrôlée de médicaments dans le domaine médical [60]–[62] ou de membranes de filtration pour de nombreuses applications variées dans le domaine médical, alimentaire et la purification ou la désalinisation de l'eau [63], [64]. De plus, de nouvelles applications pourront bien entendu être développées pour exploiter les performances environnementales de l'acétate de cellulose dans un futur proche. L'acétate de cellulose pourrait également être développé en tant que matrice dans des matériaux composites avec un renforcement par des charges nanométriques inorganiques permettant d'atteindre de bonnes performances mécaniques [65].



Figure 10 : Exemples de quelques applications pour l'acétate de cellulose

1.3.3 Production industrielle de l'acétate de cellulose

Malgré de nombreux projets de recherche ayant pour but de développer des procédés de synthèse des esters organiques de cellulose, notamment tournés vers des conditions de réaction homogènes et l'utilisation de liquides ioniques, la production industrielle de l'acétate de cellulose thermoplastique n'a que peu évolué depuis plusieurs décennies [66]. Trois principaux procédés, dont les appellations se réfèrent aux conditions et aux solvants employés, ont été principalement utilisés au cours du temps. Il s'agit des procédés « dichlorométhane », « hétérogène » et « acide acétique » [29]. Les deux premiers cités ont été abandonnés il y a quelques dizaines d'années. Actuellement, l'estérification est réalisée grâce à des anhydrides d'acide lors d'un procédé dit en solution. Le procédé industriel continu de synthèse comporte plusieurs étapes majeures : l'activation de la pulpe de haute qualité appelée « pulpe dissoute », l'estérification pour remplacer les groupes latéraux hydroxyles par des acétyles, l'hydrolyse pour contrôler le degré de substitution et enfin la récupération de l'acétate de cellulose pulvérulent (Figure 11). Bien que deux fabricants n'aient pas le même procédé, les différentes étapes sont détaillées par la suite en présentant quelques-unes des alternatives trouvées dans la littérature.

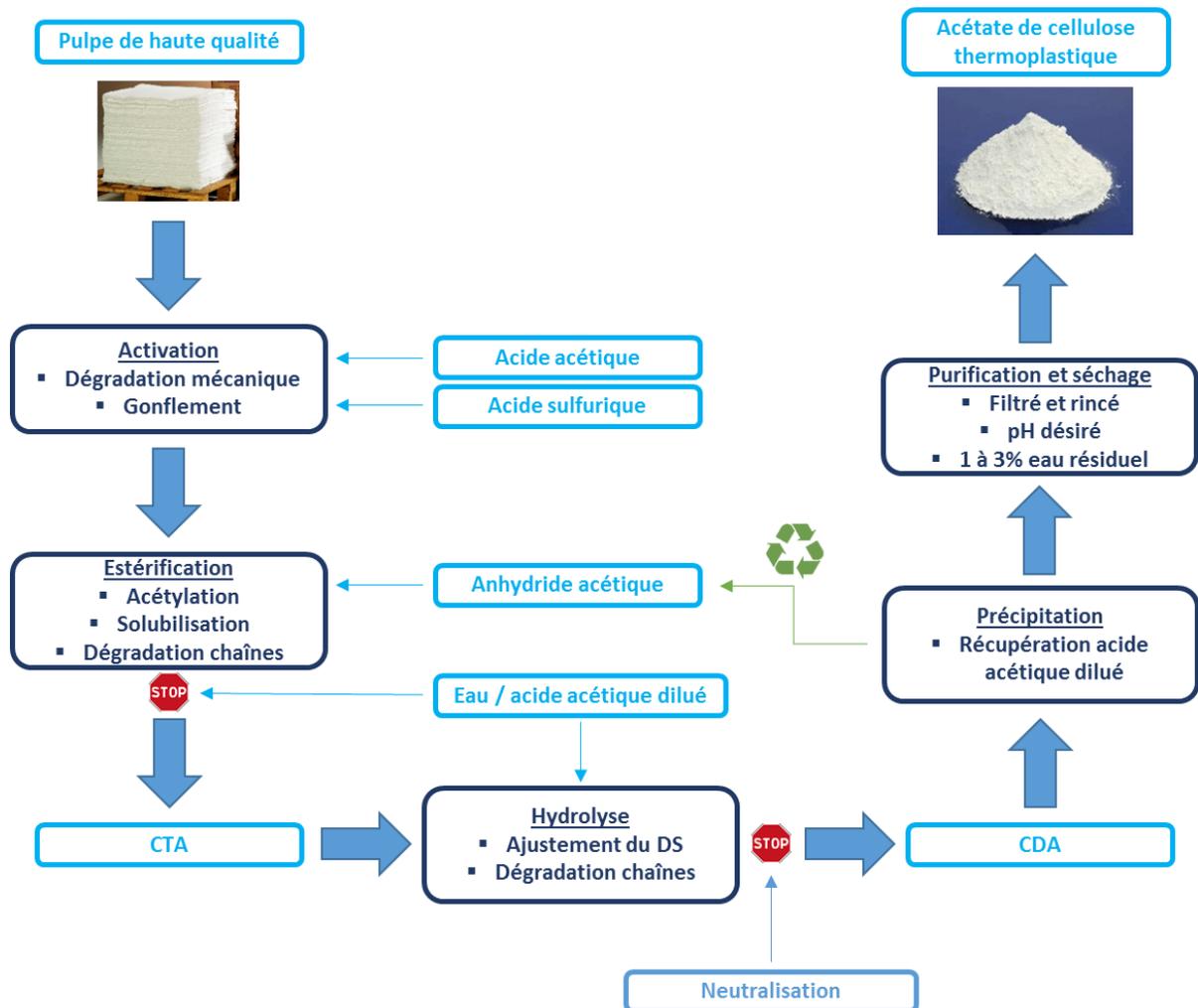


Figure 11 : Production industrielle d'acétate de cellulose thermoplastique par le procédé « acide acétique »

1.3.3.1 Activation

La pulpe de bois de haute qualité, dite « pulpe dissoute », contenant plus de 93% de cellulose ou les linters de coton ayant une pureté de plus de 98% de cellulose sont utilisés comme matières premières. La pulpe de bois peut contenir des impuretés telles que des hémicelluloses ou de la cellulose de faible masse molaire considérée comme dégradée. La formation d'acétate d'hémicelluloses au cours du traitement peut entraîner une coloration et une modification de la viscosité à cause de leur nature branchée. Les xyloses et mannoses principalement responsables de

ces phénomènes doivent se retrouver respectivement au maximum entre 0,9 et 2,6% et entre 0,3 et 1,5% [14].

Le principe d'activation est un prétraitement consistant à rendre les sites hydroxyles de la cellulose accessibles au réactif de manière plus homogène. La réactivité de la cellulose va fortement dépendre de son taux de cristallinité. Les phases cristallines ordonnées et orientées forment des réseaux tridimensionnels par des liaisons intra et intermoléculaires. Ceci limite fortement l'accessibilité du réactif contrairement aux zones amorphes pouvant être aisément acétylées [67].

La pulpe de haute qualité est disponible sous forme de feuilles conditionnées en ballots ou en rouleaux. Pour faciliter les réactions à venir, ces feuilles sont dans un premier temps désintégrées de manière mécanique dans de l'acide acétique (CH_3COOH) jouant le rôle d'agent de gonflement. Un système de type broyeur à marteaux est utilisé. De l'acide sulfurique (H_2SO_4) est également souvent ajouté dans un rôle de catalyseur [68]. Le gonflement des fibres de cellulose va rendre davantage de sites hydroxyles accessibles et favoriser une estérification complète par la suite. L'efficacité de l'étape d'activation va bien entendu dépendre du temps de réaction, de la température et des quantités d'acides acétique et sulfurique. Bien que favorisant le gonflement, la température ne doit cependant pas être trop élevée sous peine de dégrader les chaînes de cellulose. A la fin de cette étape, la cellulose se trouve dans un état activée et gonflée, mais n'est pas solubilisée.

Une dissolution complète de la cellulose avant l'acétylation serait le meilleur procédé d'activation possible. Des systèmes tels que des mélanges diméthylacétamide/chlorure de lithium (DMAc/LiCl) [69], [70] ou diméthylsulfoxyde/paraformaldéhyde (DMSO/PF) [37], [71] ont été étudiés mais ceux-ci, bien qu'efficaces pour dissoudre la cellulose pure, ne sont pas rentables d'un point de vue économique et posent des questions environnementales [29]. Une activation de ce type n'est donc pas viable à l'échelle industrielle.

1.3.3.2 Estérification / Acétylation

La seconde étape correspondant à l'estérification de la cellulose activée dans un état gonflé débute lors de l'ajout d'anhydride acétique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$). Ce système est donc initialement hétérogène. L'anhydride acétique correspond à deux molécules d'acide acétique liées entre elles par une réaction de condensation et élimination de l'eau. La réaction étant exothermique, la température doit être

contrôlée pour ne pas dégrader le polymère lors de sa transformation chimique. Plus les fonctions hydroxyles de la cellulose sont remplacées par les fonctions acétyles amenées par l'anhydride acétique, plus la cellulose modifiée va se solubiliser dans le milieu réactif. En effet, les liaisons hydrogènes intermoléculaires vont peu à peu disparaître, détruisant le réseau et libérant par la même occasion les chaînes polymères. Les sites hydroxyles initialement inaccessibles pour le réactif malgré l'activation vont le devenir au cours de la réaction. L'acide sulfurique favorise tout de même la dissolution en substituant dans un premier temps uniquement les groupes hydroxyles primaires en position 6 pour libérer l'accès aux autres sites hydroxyles. Les groupes sulfates sont par la suite également substitués par les groupes acétyles de l'anhydride acétique. D'ailleurs, les hydroxyles primaires sont les plus réactifs lors de l'estérification [72]. A terme, une solution homogène de triacétate de cellulose est obtenue (Figure 12).

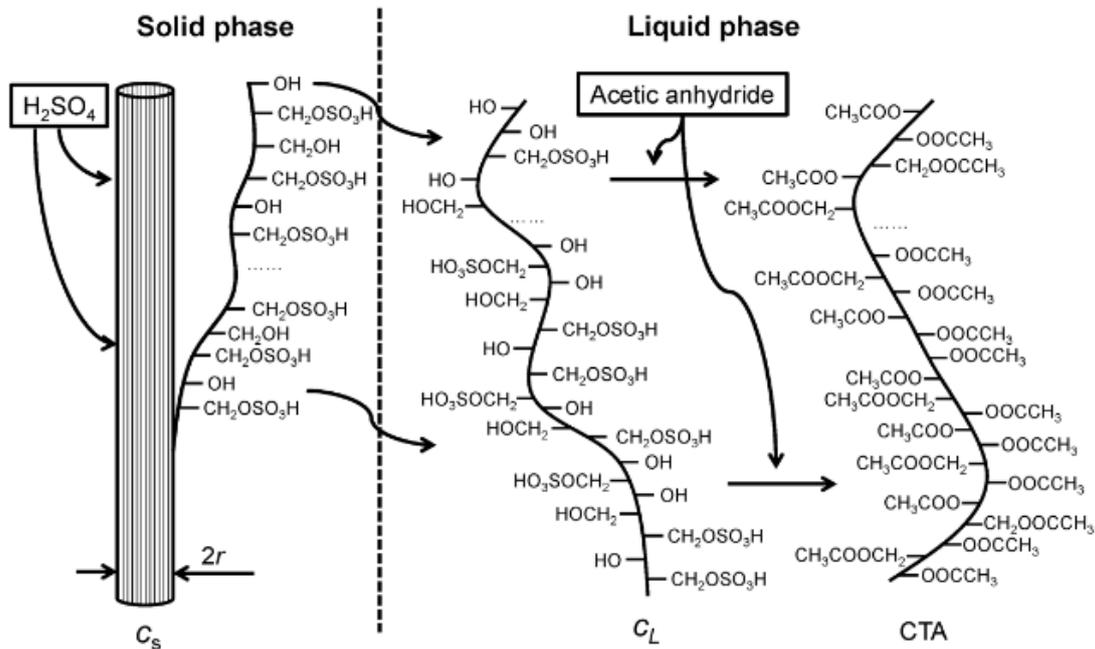
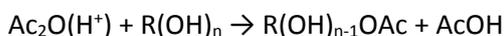
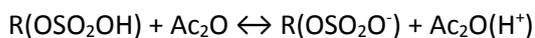
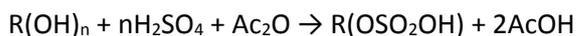


Figure 12 : Acétylation de la cellulose activée pour obtenir du triacétate [73]

Les équations suivantes décrivant l'activité du proton du catalyseur pendant la réaction d'acétylation peuvent être utilisées [29] :



Certains travaux prennent des précautions et considèrent que le degré de substitution est très proche de 3 sans pour autant donner cette valeur de manière catégorique [29], [48]. Le triacétate est même parfois considéré comme ayant un DS de 2,9 [45] ou comme ayant au moins 92% des sites hydroxyles remplacés [44], [74]. Cette nuance est importante, car cela signifie que certaines fonctions hydroxyles n'ont peut-être pas été modifiées, même si ce cas représente une fraction extrêmement faible et délicate à déterminer en comparaison des groupes OH substitués. L'acétylation ayant lieu dans des conditions présentant un excès d'anhydride acétique, il n'y a pratiquement pas d'eau dans le système réactif ce qui empêche toute réaction inverse lors de l'estérification.

Lors de cette étape, les chaînes polymères vont être détériorées et le degré de polymérisation (DP) initial de la cellulose va diminuer pour atteindre des valeurs aux alentours de 200-300 pour l'acétate de cellulose commercialisé [9] (Tableau 4). Cette scission de chaînes due à la dégradation des liaisons glycosidiques par l'acide est néanmoins plutôt bien contrôlée grâce à des conditions optimisées, notamment la température et la durée de réaction, pour éviter d'avoir un DP trop faible et des propriétés limitées par la suite. Le DP peut être contrôlé par une mesure de viscosité de la solution homogène de triacétate obtenue à la fin de l'étape d'acétylation.

Sample name	DS ^a	LS- M_w ^{b,e} [g/mol]	DP _w ^c	D_m ^d
Sample 1	1.53	57,600	254	3.0
Sample 2	1.59	72,700	318	3.4
Sample 3	1.66	73,500	317	3.5
Sample 4	1.72	44,600	190	2.6
Sample 5	1.81	68,100	286	3.2
Sample 6	1.87	64,900	269	3.4
Sample 7	1.92	63,200	260	3.2
Sample 8	1.95	76,400	313	3.5
Sample 9	2.09	70,700	283	3.3
Sample 10	2.16	71,900	284	3.2
Sample 11	2.19	71,000	279	3.5
Sample 12	2.27	74,400	289	3.3
Sample 13	2.42	64,400	244	3.2
Sample 14	2.45	64,700	244	3.3
Sample 15	2.45	93,300	352	3.4
Sample 16	2.60	69,800	257	3.5
Sample 17	2.92	175,000	613	4.4

Tableau 4 : Détermination du DP pour des échantillons de différents DS (échantillons industriels en gris) [74]

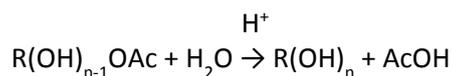
Pour stopper la réaction d'estérification après l'acétylation complète de la cellulose et conserver un DP intéressant, celle-ci est stoppée par l'ajout d'eau ou d'acide acétique dilué dans le but de détruire l'excès d'anhydride. Ceci marque le début d'une troisième étape. L'acide sulfurique n'est pas neutralisé car il va servir de catalyseur pour l'étape suivante du procédé qui est une hydrolyse contrôlée.

En complément, il est possible de souligner que l'utilisation de liquides ioniques pourrait être potentiellement envisagée dans le but de synthétiser de l'acétate de cellulose sans catalyseurs tout en contrôlant le degré de substitution selon certains travaux [75]–[77]. Des procédés sans solvant sont également envisagés à l'échelle du laboratoire comme l'acétylation par micro-ondes en présence d'anhydride acétique et d'iode [78].

1.3.3.3 Hydrolyse

Afin de contrôler le degré de substitution de l'acétate de cellulose, une hydrolyse partielle du triacétate obtenu lors de l'étape précédente est réalisée. Il s'avère plus simple d'ajuster le DS en employant cette méthode plutôt que de réaliser une estérification partielle qui entraînerait de très fortes inhomogénéités au vu de la variation d'accessibilité des groupes hydroxyles [45], [66]. Généralement, le but est d'obtenir du diacétate (CDA) de $DS \approx 2,5$.

Pour réaliser l'hydrolyse dans un procédé standard, l'eau (5 à 15%) ou l'acide acétique dilué ajoutés vont piloter la réaction pendant une durée allant de 3 à 10 heures, selon le DS souhaité, à une température de 50 à 80°C. L'hydrolyse, catalysée par l'acide sulfurique, débute par la protonation du groupe carbonyle. Le groupe acétyle protoné est à la base d'une attaque nucléophile par l'eau ajoutée, ce qui entraîne une déprotonation et une séparation de l'acide acétique qui s'était lié [29]. L'équation suivante rapporte ce phénomène :



Selon certains travaux, la déacétylation aurait initialement lieu indistinctement sur les groupes aux positions 2, 3 et 6. Au fur et à mesure de l'hydrolyse, elle se concentrerait davantage sur les

positions 2 et 3 [72], [79]. De plus, il faut à nouveau surveiller des phénomènes de diminution de longueurs de chaînes lors de cette étape [80], [81].

La caractérisation de plusieurs acétates de cellulose industriels par chromatographie d'exclusion stérique (CES) montre les disparités pouvant exister selon les fabricants [82]. Pour un même degré de substitution de 2,5 les masses molaires moyennes vont différer ainsi que leur distribution (Tableau 5). De plus, certains échantillons montrent des distributions de groupes substitués uniformes comme les échantillons CA2 et CA5 de l'étude tandis que d'autres sont moins bien équilibrés comme l'échantillon CA6 (Figure 13).

Sample	Mw	Mn	Mw:Mn
CA 1	136,100	88,300	1.54
CA 2	107,300	73,165	1.47
CA 3	111,100	65,800	1.69
CA 4	79,630	39,730	2.00
CA 5	86,400	51,140	1.69
CA 6	96,560	59,800	1.61
CA 7	83,580	50,280	1.66

Tableau 5 : Masses molaires moyennes d'acétates de cellulose de DS 2,5 de différents fournisseurs industriels [82]

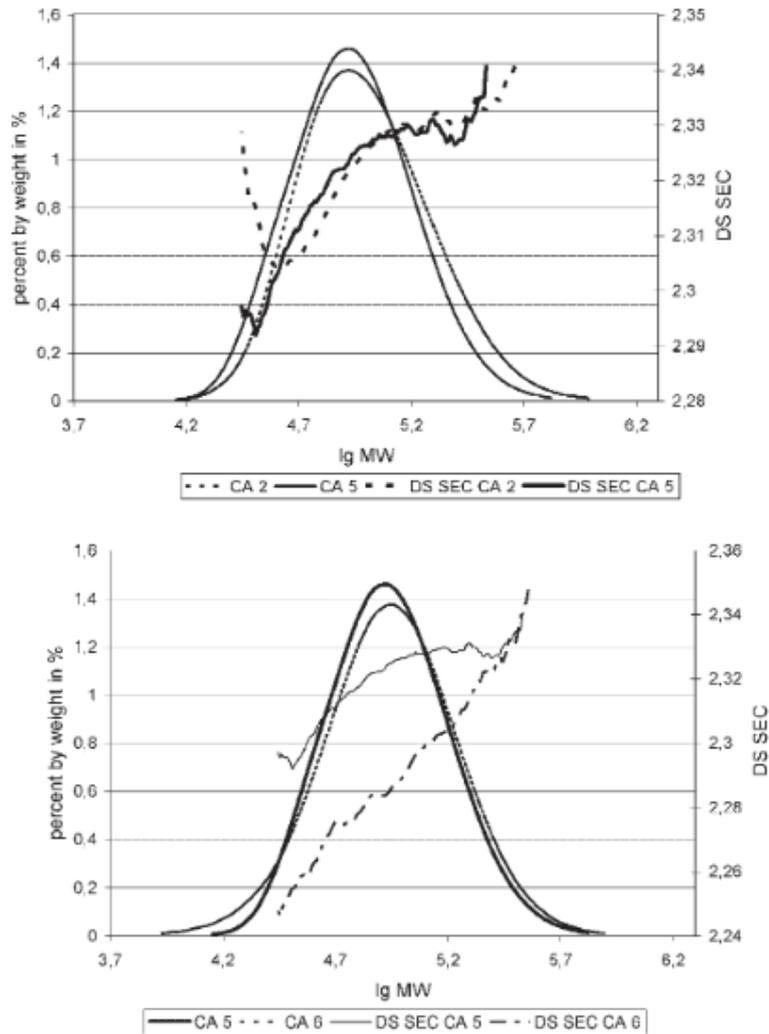


Figure 13 : Distribution de la masse molaire et des groupes substitués le long des chaînes polymères pour les échantillons de DS 2,5 de différents fournisseurs [82]

Un autre procédé nommé « hydrolyse à haute température » peut être utilisé. Dans ce cas, le catalyseur est préalablement neutralisé par de l'acétate de magnésium puis la réaction a lieu entre 140 et 150°C. L'avantage de cette méthode est la faible durée de réaction, entre 30 minutes et 2 heures. En revanche, le produit obtenu sera coloré en raison de réactions secondaires et nécessitera des conditions particulières pour traiter l'acétate de cellulose lors de la prochaine étape correspondant à sa récupération après le traitement chimique [9], [83].

1.3.3.4 Précipitation, purification et séchage

Lorsque le degré de substitution désiré est finalement atteint, la réaction d'hydrolyse est stoppée par la neutralisation du catalyseur grâce à l'ajout de sels de sodium, de calcium ou de magnésium.

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé de fabrication d'acétate de cellulose, la solution hydrolysée est généralement concentrée par l'évaporation d'une partie de l'acide acétique utilisé avant d'être précipitée. De plus, il peut ainsi être récupéré et réutilisé dans un souci de rentabilité économique du procédé. Lors de cette étape, des impuretés peuvent également être extraites [83]. Il est également possible de stopper l'hydrolyse par une précipitation directe sans neutralisation si des ions stabilisateurs sont ajoutés ultérieurement.

Deux voies de précipitations peuvent être utilisées et vont influencer la densité des particules d'acétate de cellulose obtenues. L'acétate basse densité (200-300 kg/m³) sous forme de poudre est obtenu après dilution de la solution de polymère avec de l'eau dans un système d'agitation. L'acétate haute densité sous forme de grains (400-600 kg/m³) est obtenu par extrusion de la solution de polymère dans de l'acide acétique dilué.

L'acétate sous forme de poudre est plus simple à laver et purifier. Pour se faire, l'acétate précipité est filtré et purifié intensément par de l'eau jusqu'à obtention du pH désiré. Il est ensuite séché jusqu'à ne contenir plus que 1 à 3% d'eau.

A noter que l'acétate de cellulose destiné à être utilisé dans le cadre de la fabrication de pièces plastiques est stabilisé et blanchi. Des esters de sulfates non neutralisés résiduels peuvent en effet exacerber des phénomènes de dégradation de chaînes lors des montées en température nécessaires pour la transformation du polymère en un objet plastique. Sous l'influence de la chaleur et de l'humidité ils peuvent en effet se séparer pour former de l'acide sulfurique et dégrader le polymère. Ils doivent donc être retirés par ébullition sous pression ou lors d'une chauffe dans 1% d'acides minéraux [45].

1.3.4 Propriétés de l'acétate de cellulose

Les propriétés physico-chimiques de l'acétate de cellulose vont être liées au degré de substitution. Il est par conséquent indispensable de préciser le DS du polymère biosourcé lorsque ses propriétés sont évoquées. Les pièces plastiques produites en acétate de cellulose peuvent présenter des propriétés telles que la transparence, la solidité, la stabilité thermique et aux rayons UV. Ces produits sont en revanche sensibles à l'humidité et au froid. Les propriétés thermiques particulières de l'acétate de cellulose sont extrêmement importantes à prendre en compte. En effet, le choix du DS de l'acétate de cellulose thermoplastique utilisé dans le domaine de la plasturgie va directement dépendre de celles-ci.

1.3.4.1 Degré de substitution dans le cas de l'acétate de cellulose

Le comportement des esters de cellulose, dont l'acétate, est principalement conditionné par leur masse molaire, leur degré de substitution et la répartition des groupes substitués. Il existe plusieurs moyens de décrire le degré de substitution dans la littérature. Il y a le DS, critère déjà évoqué et le plus évocateur, mais également la teneur en acétyle (« acetyl content ») et la teneur en acide acétique lié (« bound/combined acetic acid »). Ces valeurs de caractérisation de l'estérification sont bien sûr interchangeables et quelques principales gammes sont reportées ci-dessous (Tableau 6). La masse molaire d'une unité AGU de la cellulose est de 162 g/mol et celle du groupe acétyle est de 43 g/mol. Le degré de substitution est lié à la teneur en acétyle par la formule suivante [84] :

$$DS = \frac{162 \times \%acétyle}{(43 \times 100) - [(43 - 1) \times \%acétyle]} = \frac{3,86 \times \%acétyle}{102,4 - \%acétyle} \quad (\text{Équation 1})$$

La masse molaire de l'acide acétique étant de 60 g/mol et celle du groupe acétyle de 43 g/mol, il est possible de déterminer une teneur en acide acétique combiné grâce au ratio entre ces deux valeurs ce qui donne :

$$\%acide\ acétique\ combiné = \%acétyle \times \frac{60}{43} \quad (\text{Équation 2})$$

DS	Teneur en acétyle (wt%)	Acide acétique combiné (wt%)
0,5	11,7	16,3
1	21,1	29,4
1,5	28,7	40
2	35	48,8
2,5	40,3	56,2
3	44,8	62,5

Tableau 6 : Equivalences entre les différents indicateurs d'estérification utilisés pour l'acétate de cellulose

Après cette précision sur les différentes terminologies rencontrées pour caractériser le degré de substitution de l'acétate de cellulose, il est temps de s'intéresser aux différentes propriétés qui seront bien entendu influencées par le DS. De ce fait, les résultats évoqués concerneront plus particulièrement le diacétate et notamment celui de DS≈2,45 si possible car il s'agit de celui utilisé dans le cadre de la production de matériaux plastiques et de celui exploité tout au long de ces travaux de thèse (Tableau 7). Un point sera fait par la suite pour expliquer la nécessité de travailler avec cette gamme de DS pour la mise en œuvre de l'acétate de cellulose. Le terme diacétate se réfère de manière commerciale à un acétate de cellulose de DS 2,45 [85]. Mais il regroupe aussi par abus de langage des DS variant généralement de 2,2 à 2,7 [9] cela entraîne quelques écarts de valeurs des propriétés physico-chimiques trouvées dans la bibliographie.

DS	Méthode de mise en œuvre
2,49	Extrusion soufflage
2,41	Injection
2,34	Extrusion de film

Tableau 7 : DS privilégiés selon différentes méthodes de transformation conventionnelles des thermoplastiques [51]

Le degré de substitution va modifier les propriétés de l'acétate de cellulose telles que sa cristallinité, sa solubilité, sa stabilité thermique et chimique ou encore l'absorption d'eau [86].

1.3.4.2 Propriétés structurelles

D'après plusieurs auteurs, il est difficile d'obtenir des informations sur la répartition précise et donc l'enchaînement des unités AGU mono-di-trisubstituées ou non substituées après hydrolyse le long d'une chaîne [5], [23], [37]. Le concept de distribution des groupes substitués va varier à différentes échelles. La distribution de ces groupes parmi les trois groupes hydroxyles d'une unité AGU, le long d'une chaîne ou entre deux chaînes est délicate à appréhender [87] (Figure 14). Des travaux récents n'ont pas permis de déterminer l'enchaînement des séquences des huit monomères le long des chaînes d'acétate de cellulose par résonance magnétique nucléaire du carbone (^{13}C RMN) [72].

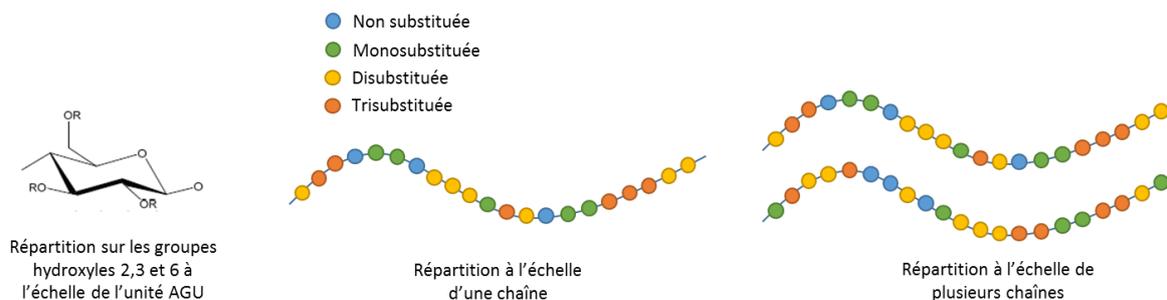


Figure 14 : Représentation de l'hétérogénéité de la répartition des groupes acétyles à différentes échelles

L'analyse fine de la structure de l'acétate de cellulose est assez complexe en raison de l'hétérogénéité des monomères, à savoir les unités AGU modifiées, qui le composent. Il est possible d'avoir des informations sur la probabilité moyenne de substitution pour chacun des groupes OH aux positions 2,3 et 6 des unités AGU en fonction du degré de substitution par RMN [88]. Dans la littérature, cette donnée fut trouvée sous la forme « f_k », k correspondant à la position du groupe acétylé [89] (Tableau 8).

Sample code	⟨⟨F⟩⟩	⟨⟨f ₂ ⟩⟩	⟨⟨f ₃ ⟩⟩	⟨⟨f ₆ ⟩⟩
CA-0	2.92	0.92	1.01	0.99
CA-1	2.46	0.79	0.82	0.85
CA-2	1.75	0.56	0.63	0.56
CA-3	1.23	0.42	0.40	0.40
CA-4	1.06	0.33	0.42	0.31
CA-5	0.95	0.29	0.33	0.33
CA-6	0.77	0.26	0.24	0.27
CA-7	0.69	0.20	0.23	0.26
CA-8	0.54	0.17	0.15	0.22
CA-9	0.43	0.12	0.13	0.18

Tableau 8 : Probabilité moyenne de substitution des groupes OH selon la position pour différents DS notés « F » [89]

Comme il avait été évoqué dans la partie 1.2.1 traitant du degré de substitution, les unités AGU peuvent prendre 8 configurations après l'estérification de la cellulose. D'après certains travaux il est possible d'aller plus loin et de quantifier la présence de ces 8 configurations distinctes selon le DS [89]. Ces configurations sont nommées sous la forme « f_{lmn} » où l, m et n indique l'existence d'un groupe acétyle aux positions 2,3 et 6 respectivement. Une valeur de 1 indique que la position est substituée tandis que 0 indique que le groupe hydroxyle demeure après la modification chimique (Figure 15).

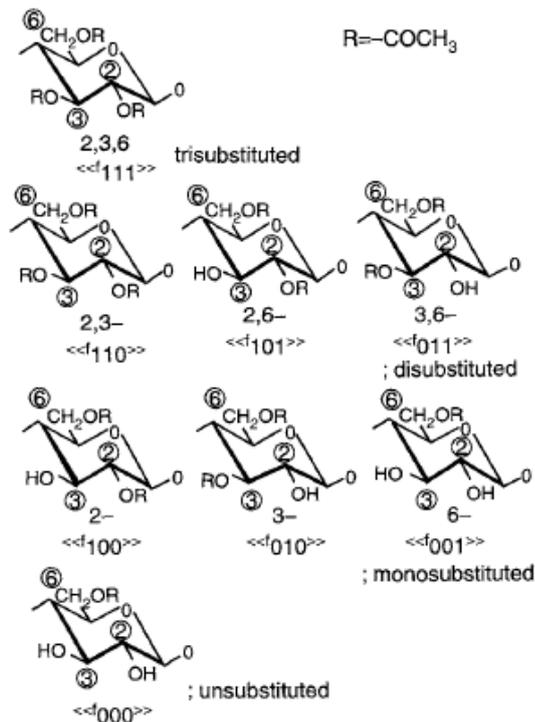


Figure 15 : Configurations possibles après acétylation avec la notation « f_{lmn} » [89]

D'après les résultats de cette étude, il semblerait à première vue que l'acétate de cellulose de degré de substitution 2,46 ne comporte aucune unité AGU monosubstituée et aucune non substituée selon l'analyse de la première ligne du tableau ci-dessous pour l'échantillon CA-1 (Tableau 9). Selon les auteurs, il resterait un groupe hydroxyle non substitué par unité cellobiose (2 AGU liées entre elles) pour un acétate de cellulose de ce degré de substitution. L'acétate de DS 2,46 serait donc un mélange de diacétate et de triacétate (Figure 16). Il faut souligner que les auteurs prennent tout de même la précaution de signifier que les valeurs sont approximées et que le diacétate se compose principalement d'unités di et trisubstituées et n'écartent donc pas complètement de potentielles variations du DS le long de la chaîne d'acétate de cellulose [89]. Cette théorie qu'un seul groupe OH existe pour deux unités AGU pour un DS de 2,45 est reprise par d'autres auteurs [90]. Dans la littérature, d'autres travaux suggèrent quant à eux que l'acétate de cellulose se compose des 8 unités AGU potentiellement obtenues même pour un DS de 2,5. En revanche, il est précisé qu'un acétate de cellulose de DS 2,5 a davantage d'unités trisubstituées qu'un autre de DS 2 [91]. La même problématique existe pour d'autres dérivés cellulosiques comme le nitrate de cellulose. Le constat sur cet ester de cellulose est qu'il est également délicat de déterminer précisément la répartition des 8 unités AGU le long d'une chaîne polymère [92].

Sample code	$\langle\langle f_{111} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{110} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{101} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{011} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{100} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{010} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{110} \rangle\rangle$	$\langle\langle f_{000} \rangle\rangle$
CA-1	0.48	0.18	0.21	0.16	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
CA-8	0 ^a	0.02	0.02	0.07	0.13	0.08	0.13	0.45
CA-9	0 ^a	0.00	0.01	0.05	0.11	0.08	0.12	0.63
	$\langle\langle f_2 \rangle\rangle_{\text{calc}}$	$\langle\langle f_3 \rangle\rangle_{\text{calc}}$	$\langle\langle f_6 \rangle\rangle_{\text{calc}}$	$\langle\langle F \rangle\rangle_{\text{calc}}$	$\langle\langle f_2 \rangle\rangle_{\text{con}}$	$\langle\langle f_3 \rangle\rangle_{\text{con}}$	$\langle\langle f_6 \rangle\rangle_{\text{con}}$	$\langle\langle F \rangle\rangle_{\text{con}}$
CA-1	0.87	0.82	0.85	2.54	0.79	0.82	0.85	2.46
CA-8	0.17	0.17	0.22	0.56	0.17	0.15	0.22	0.54
CA-9	0.12	0.13	0.18	0.43	0.12	0.13	0.18	0.43

Note : Une erreur de nomenclature semble visible pour la 8^{ème} colonne, il ne s'agirait pas de « f_{110} » mais de « f_{001} »

Tableau 9 : Répartition des différentes configurations pouvant être prises par une unité AGU acétylée selon le DS [89]

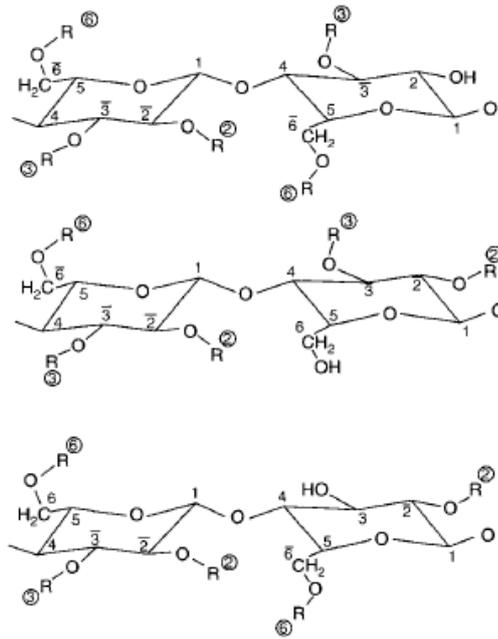


Figure 16 : Conformations possibles des unités AGU modifiées pour un acétate de DS 2,46 [89]

A noter qu'il est possible de calculer la masse molaire moyenne d'une unité AGU substituée à partir du DS par la relation suivante [87] :

$$M_{AGU} = 159 + DS \times 43 + (3 - DS) \quad (\text{Équation 3})$$

Les chaînes de cellulose et ses dérivés cellulosiques ne sont pas flexibles mais sont considérées comme semiflexibles voire même inflexibles [93]. La longueur de persistance (l_p) correspond à un modèle prédisant qu'une chaîne est assimilable à un bâton tant que la longueur des enchaînements de monomères reste inférieure à l_p [94]. Cette donnée, liée physiquement à la rigidité d'une chaîne, atteint une valeur maximale pour un DS de 2,5 [89]. La longueur de persistance est constituée de 19 unités AGU pour l'acétate de cellulose de ce DS, ce qui correspond à une longueur de près de 10 nm.

Dans le cas de l'acétate de cellulose, les informations concernant la cristallinité sont principalement données pour le triacétate. Les DS intermédiaires restent assez peu évoqués. Le triacétate est un polymère semi-cristallin. Le degré de substitution élevé semble favoriser la formation de phases cristallines car il contribue à une amélioration de l'uniformité des chaînes quand la grande majorité des groupes hydroxyles sont substitués. Une petite quantité de cristallisation induite par la déformation du polymère peut être constatée. Lorsque le DS diminue pour atteindre une valeur de 2,5

des transitions liées à de la cristallinité sont visibles mais l'intensité de leur signature s'avère être assez faible, notamment lors de mesures de diffraction des rayons X (DRX) [95] ou par analyse mécanique dynamique (DMA) [96]. La formation de microstructures cristallines dans le diacétate serait induite par plusieurs chaînes voisines présentant un enchaînement de séquences d'unités AGU trisubstituées. L'acétate de cellulose de DS 2,45 pourrait avoir un taux de cristallinité compris entre 9 et 16% [90], [97] et se trouverait donc être majoritairement amorphe. Ces travaux n'ont pas décelé de cristallinité pour des DS de 2,08 et 1,83 et pointent le fait que moins d'unités trisubstituées existeraient dans ces cas. Ces résultats ne semblent pas aller directement dans le sens de ceux arguant que l'acétate de DS 2,46 soit constitué d'un enchaînement répétitif d'unités di et trisubstituées car cela augmenterait fortement la probabilité de créer les microstructures cristallines et l'intensité de celles-ci en DRX. Ce constat est à prendre de manière subjective et découle des contradictions relevées dans la littérature concernant la possible hétérogénéité de la répartition des huit différentes unités AGU potentiellement obtenues après l'estérification et l'hydrolyse de la cellulose pour obtenir un acétate de cellulose thermoplastique.

Selon une étude par diffraction des rayons X, la distance latérale entre deux chaînes d'acétate de cellulose de DS 2,45 serait d'environ 1 nm dans la phase amorphe majoritaire. Cette distance serait typique entre deux chaînes cellulosiques et serait maintenue par des liaisons intermoléculaires toujours existantes après l'estérification de la cellulose. De plus, cette étude suggère que des interactions intramoléculaires existent également toujours entre les unités AGU substituées des chaînes d'acétate de cellulose comme pour celles de la cellulose [97]. L'existence de liaisons inter et intramoléculaires résiduelles dans l'acétate de cellulose est corroborée par d'autres travaux [98]. Certains auteurs avancent même la possibilité d'avoir des interactions intermoléculaires fortes entre deux groupements hydroxyles mais également entre un hydroxyle et un acétyle ainsi qu'entre deux groupements latéraux acétyles (Figure 17). Une liaison de type acétyle-acétyle serait plus faible en comparaison des deux autres configurations de forces comparables [99].

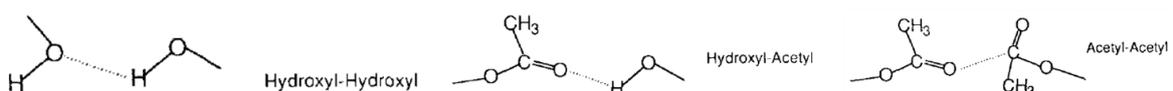


Figure 17 : Ensemble des interactions interchaînes potentielles entre groupements latéraux dans l'acétate de cellulose [99]

D'autres résultats trouvés dans la littérature soutiennent un avis contraire. Les auteurs indiquent qu'il n'y a plus de liaisons intermoléculaires dans un acétate de cellulose de DS 2,45. Leurs conclusions sont tirées d'essais réalisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [90]. Cette technique semble moins adaptée à une analyse structurale assez fine et l'existence de liaisons intermoléculaires est privilégiée.

Des analyses par RMN du proton ont conduit d'autres auteurs à également évoquer l'existence de liaisons intramoléculaires dans un acétate de cellulose de DS 2,46. Selon eux, les liaisons intermoléculaires ne sont plus forcément des liaisons hydrogènes comme dans le cas de la cellulose mais il pourrait s'agir de liaisons chimiques fortes entre deux unités AGU voisines (Figure 18). Il pourrait alors y avoir des pontages au sein de la chaîne d'acétate de cellulose entre des groupes acétyles et hydroxyles [85]. De la même manière, un réseau intermoléculaire pourrait se former entre ces groupes de deux chaînes d'acétate de cellulose voisines. Un solvant permettrait de détruire partiellement ou complètement ces interactions en venant les remplacer par des interactions entre le solvant et les groupes OH et le solvant et les groupes acétyles.

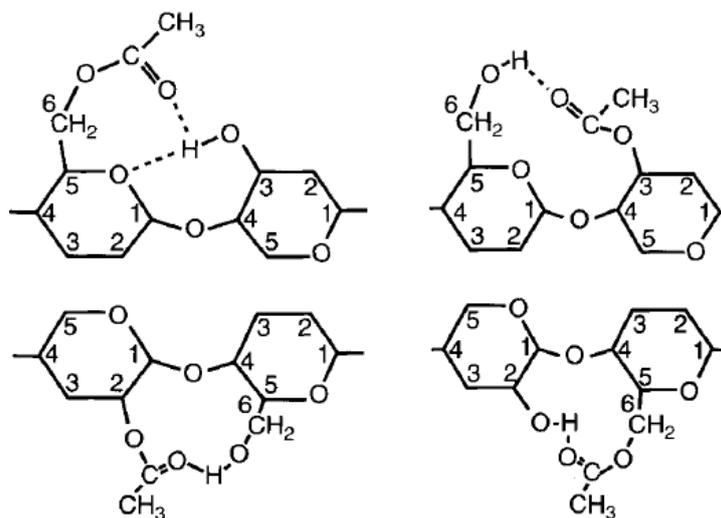


Figure 18 : Interactions intramoléculaires fortes envisagées par certains auteurs dans le cas d'un DS 2,46 [85]

Il est plus communément admis que les liaisons intramoléculaires présentes dans l'acétate de cellulose sont dues à des liaisons hydrogènes. L'augmentation du DS impliquerait une diminution de la quantité de liaisons intramoléculaires et augmenterait la flexibilité des chaînes si les groupes

hydroxyles non acétylés sont mis en jeu [100]. En effet, les liaisons intramoléculaires pourraient être responsables de la rigidité marquée de l'acétate de cellulose évoquée précédemment. Des liaisons hydrogènes doubles pourraient exister dans le diacétate de cellulose entre deux unités AGU voisines partiellement acétylées et être la cause principale de cette flexibilité limitée (Figure 19).

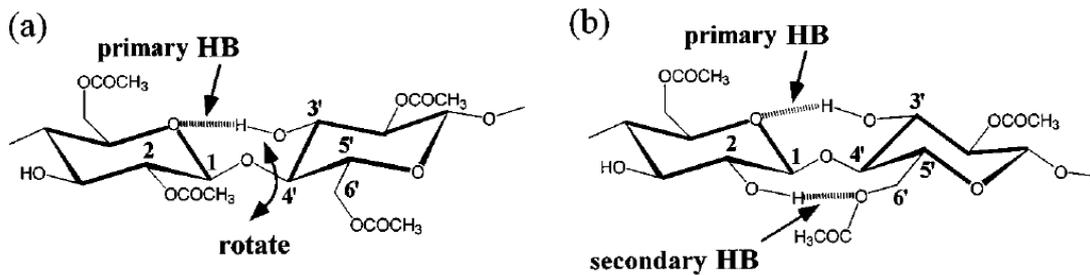


Figure 19 : Possibles liaisons intramoléculaires simple (a) et double (b) dans un diacétate de cellulose [101]

1.3.4.3 Solubilité

Le degré de substitution va déterminer la solubilité de l'acétate de cellulose [86], [102]. Plus le taux d'acétyle va diminuer, plus sa solubilité dans des solvants polaires va augmenter et bien entendu plus sa solubilité dans des solvants non polaires va diminuer [103] (Figure 20).

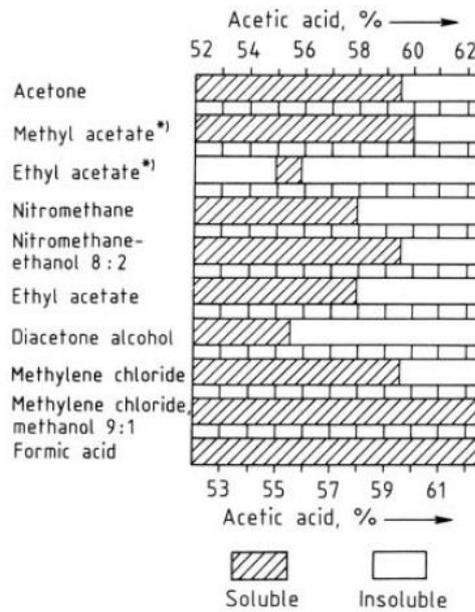


Figure 20 : Solubilité de l'acétate de cellulose de DS 2,2 à 3 dans différents solvants industriels [45]

En comparaison du triacétate, soluble dans le chloroforme, l'acide formique et le dichlorométhane, le diacétate est soluble dans davantage de solvants. L'acétate de cellulose ayant un DS de 2 – 2,5 est soluble dans l'acétone, ce qui est intéressant d'un point de vue industriel, mais également dans des solvants tels que le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle ou encore l'acide acétique [5]. L'acétone étant un solvant très commun et ayant un taux d'évaporation intéressant, il sera utilisé dans ces travaux pour produire certains échantillons à partir d'un acétate de cellulose de DS 2,45. Des auteurs ont souligné le fait que la solubilité des acétates de cellulose de DS compris entre 2 et 2,38 est effective dans l'acétone si leur masse molaire moyenne en nombre (M_n) est inférieure à 10^5 g/mol [104].

La distribution des unités substituées et l'homogénéité de celle-ci vont impacter la solubilité de l'acétate de cellulose [102]. En effet, il a été montré qu'un acétate de cellulose de DS compris entre 1,9 et 2,5 préparé par le procédé industriel en deux étapes, l'acétylation puis l'hydrolyse, est soluble. En revanche, un acétate de cellulose de même plage de DS s'avère être insoluble si celui-ci est préparé en une seule étape d'acétylation [72].

Les relations entre les viscosités intrinsèques ($[\eta]$) du polymère en solution et ses masses molaires moyennes viscosimétriques (M_v) pour différents DS et solvants sont données dans la

littérature (Tableau 10). Les coefficients empiriques de Mark-Houwink-Sakurada nommés K et α varient en fonction de la température ($[\eta]=K \times M_v^\alpha$).

 Mark-Houwink parameters: K and a ^(22,23)

Solvent	DS	Temp. (K)	$M_w \times 10^{-4}$ (g mol ⁻¹)	$K \times 10^3$ (ml g ⁻¹)	a
Acetone	2.0	298	27	133	0.616
	2.25–2.38	303	2.6–15	16	0.82
		293	14	2.38	1.0
	3.0	298	18	8.97	0.90
		298	30	3.30	0.760
		298	39	14.9	0.82
Acetone/methylene chloride	3.0	298	69	28.9	0.725
		298	1.4–13	2.2	0.95
		293	11	2.65	1.0
		293	13	2.2	0.95
Acetone/water (80/20)	3.0	293	11	2.65	1.0
Chloroform	3.0	293	13	2.2	0.95
		298	69	45.4	0.649
		303	18	14.4	0.800
o-Cresol	3.0	303	18	4.5	0.9
		298	18	6.15	0.9
		293	69	24.7	0.704
Dichloromethane	0.49	298	15	191	0.6
		298	14	95.8	0.65
		298	19	39.5	0.738
		298	69	26.4	0.750
Dimethylacetamide	1.75	298	14	95.8	0.65
Dimethyl sulfoxide	0.49	298	15	171	0.61
		298	15	171	0.61
Ethanol/methylene chloride (20/80 by vol.)	3.0	298	30	13.9	0.834
		298	30	13.9	0.834
Formaldehyde	0.49	298	15	20.9	0.60
Methylene chloride	3.0	298	DP = 150–560	1.45*	0.83
Tetrachloroethane	2.86	298	–	5.8	0.90
Tetrahydrofuran	2.0	298	30	51.3	0.688
Trifluoroacetic acid	2.0	298	19	52.7	0.696
		298	69	39.6	0.706
Water	0.49	298	15	20.9	0.60

*From $\eta = K(DP)^a$, DP = degree of polymerization.

Tableau 10 : Paramètres de Mark-Houwink-Sakurada selon le DS, le solvant et la température [7]

1.3.4.4 Propriétés en solution

De nombreux résultats sont disponibles concernant l'acétate de cellulose de DS \approx 2,5 en solution. Les auteurs ont souligné l'existence d'enchevêtrements dans les solutions ou d'interactions polymère-polymère agissant comme des points de jonction temporaires entraînant une diminution du mouvement relatif des chaînes et donc de la capacité du matériau à s'écouler même en solution [105], [106]. Une agrégation des chaînes va former une structure dynamique que certains décrivent comme thermoréversible. Le nombre des interactions interchaînes pourrait varier avec la température. Les

auteurs de ces travaux attribuent la formation d'un réseau structuré d'acétate de cellulose en solution à la nucléation de micro zones cristallines. Ces points d'interactions auraient une longueur de corrélation de l'ordre de 10^3 nm [107]. Les associations de chaînes pourraient être interprétées comme une distribution très large des masses molaires [101]. D'autres résultats incriminent les liaisons hydrogènes comme responsables de clusters dans les solutions d'acétate de cellulose [93], [102], [108]–[110]. Les groupes hydroxyles en position C6 seraient principalement concernés d'après certains résultats obtenus par RMN [100], [111]. Des travaux suggèrent la possibilité que le solvant puisse être impliqué dans la formation du réseau dynamique et qu'il remplisse un rôle de pontage entre les chaînes de polymère (Figure 21) [109], [111]. Ce rôle de médiateur va varier en fonction de la concentration et de la température. Il est également possible que les chaînes d'acétate de cellulose demeurent très rigides et aient une flexibilité limitée même en solution diluée [101]. Ceci serait lié à la présence de liaisons intramoléculeaires peu impactées par l'ajout du solvant [110], [111]. L'acétate de cellulose ne serait donc jamais complètement solubilisé, mais existerait sous la forme d'une association complexe de macromolécules qui dépendra de la force et de la quantité d'interactions intra et intermoléculeaires [112].

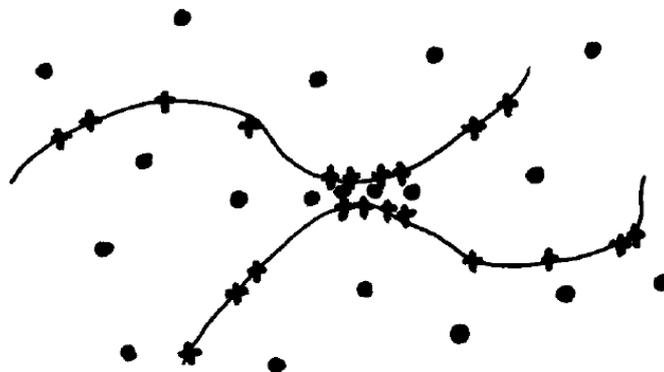


Figure 21 : Formation de liaisons intermoléculeaires induites par des séquences d'unités AGU localement riches en groupes hydroxyles aux positions C6 (+) avec participation du solvant (●) [111]

1.3.4.5 Biodégradabilité

L'acétate de cellulose est un polymère biosourcé, mais également présenté comme biodégradable en fin de vie dans certaines conditions favorables. Cet avantage est parfois mis en avant pour favoriser le développement de ce biopolymère. Il faut toutefois préciser que la biodégradabilité

dépend très fortement du degré de substitution. La capacité de l'acétate de cellulose à être biodégradé va varier dans le sens opposé à la thermoplasticité du matériau. Plus le DS sera élevé, moins le polymère sera biodégradable jusqu'à complètement perdre cette caractéristique (Figure 22). Il est admis qu'il serait ainsi potentiellement dégradé jusqu'à un DS d'environ 2,5 [113].

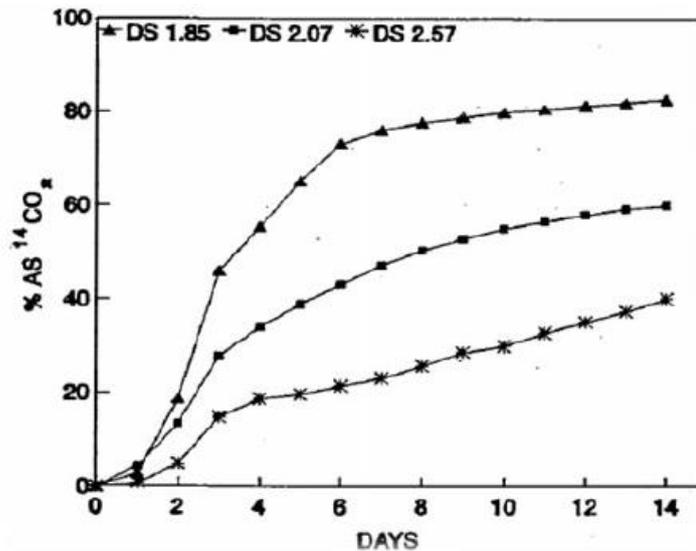


Figure 22 : Suivi de biodégradation par formation de CO_2 pour des acétates de cellulose de différents DS [114]

Dans un premier temps, des enzymes nommées estérases vont déacétyler les groupes latéraux de la chaîne d'acétate de cellulose. Une fois que des segments de chaînes atteignent un DS critique de 0,7 de nouvelles enzymes de type cellulases prennent le relais pour réaliser le clivage des chaînes par une dégradation des liaisons glycosidiques [115]. Des mécanismes non biologiques vont favoriser la dégradation du polymère tels que la température, l'humidité et les rayons UV du soleil. La photodégradation de l'acétate de cellulose est néanmoins plutôt limitée et peut être améliorée par l'ajout de charges. La mise en compost industriel permet de favoriser les effets de la température et d'un pH élevé pour procéder à une déacétylation partielle et faciliter l'accès aux sites acétyles pour les enzymes [116].

1.3.4.6 Propriétés physiques

Les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose telles que sa résistance en élongation, à l'impact ou en flexion vont varier selon le degré de substitution. Plus l'acétate de cellulose a un DS élevé, plus son comportement sera thermoplastique (Figure 23).

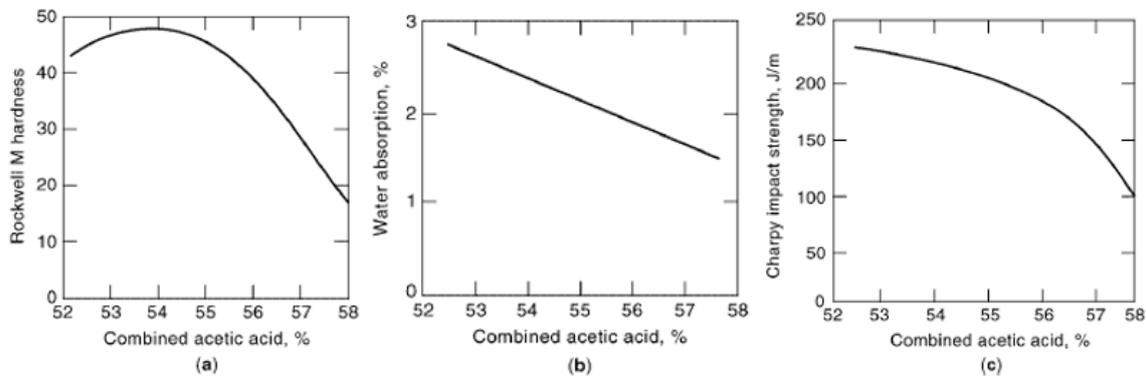


Figure 23 : Effet de l'acide acétique combiné sur la dureté (a), l'absorption (b) et la résistance au choc (c) [5]

Certaines caractéristiques permettant de décrire les propriétés des polymères obtenues dans la littérature sont visibles ci-après. Les propriétés diélectriques d'un diacétate de cellulose de DS $\approx 2,45$ sont également disponibles dans la littérature (Tableau 11). Le manque d'information sur le degré de substitution précis induit des plages de valeurs pour déterminer les performances et les propriétés physiques du polymère. En effet, deux matériaux référencés comme diacétate ne sont pas nécessairement similaires. De plus, deux matériaux présentant le même DS peuvent présenter des différences morphologiques induites par les procédés de transformations utilisés lors de la production de l'acétate de cellulose. Les propriétés mécaniques ne seront pas davantage mises en avant dans cette partie mais seront abordées dans la partie concernant le polymère plastifié (voir 1.4.5.4). Un comparatif d'un diacétate commercial avec d'autres polymères biosourcés et un polypropylène permet de se rendre compte que ses propriétés mécaniques sont tout à fait satisfaisantes à température ambiante (Tableau 12).

Caractéristique	Triacétate	Diacétate
Densité (g/cm ³)	1,27 – 1,29	1,28 – 1,33
Résistance à la traction de fibres (kg/mm ²)	14 – 25	16 – 18
Elongation (%)		20 – 50
Constante diélectrique 50-60 Hz (ϵ)	3 – 4,5	4,5 – 6,5
Facteur de dissipation diélectrique 50-60 Hz ($\tan \delta$)	0,01 – 0,02	0,007
Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{13} - 10^{15}$	$10^{11} - 10^{13}$

Tableau 11 : Exemples de propriétés physiques du triacétate et du diacétate

Material Property	CA (Celanese XACE 122)	PLA (3801X)	PHA (Mirel 1003-F1005)	PP (Copolymer, Lyondell Basel)
Tensile Strength (MPa)	54.24	25.9	25	16
Elongation at Break (%)	9.74	8.1	4	31
Tensile Modulus (MPa)	2598	2980	3000	1122
Flexural Modulus (MPa)	2737	2850	2000	1109
Flexural Strength (MPa)	59.5	44	40	24.3
Notched Izod Impact Strength (J/m)	96	144	26	81

Tableau 12 : Comparaison des propriétés mécaniques avec quelques polymères biosourcés ou non [117]

Les acétates de cellulose commercialisés possèdent généralement un degré de polymérisation compris entre 200 et 300. Cette variation du DP n'aurait pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques. Celles-ci ne seraient plus affectées de manière notable à partir d'un DP de 150 selon une étude assez ancienne [118].

Cet ester de cellulose possède une bonne résistance chimique vis-à-vis de composés industriels, médicaux ou même utilisés dans les produits d'entretien domestiques (Tableau 13).

Solvent	Cellulose acetate (< 55 % acetic acid)	Cellulose acetate (> 55 % acetic acid)
Water	+	+
Alcohols	--	--
Ethyl acetate	--	0
Methylene chloride	--	0
Acetone	0	0
Carbon tetrachloride	+	+
Trichloroethylene	+	+ -
Perchloroethylene	+	+
Benzene	+	+ -
Xylene	+	+
Petroleum spirit	+	+
Motor fuel mixture (high octane)	+	+
Mineral oil (paraffin)	+	+
Linseed oil	+	+
Turpentine oil	+	+
Lavender oil	+	+
Ether	+	+
Formalin	--	--
2-Chlorophenol	0	0
Sulfuric acid, conc.	-	-
Sulfuric acid, 10 %	+ -	+ -
Hydrochloric acid, conc.	-	-
Hydrochloric acid, 10 %	-	-
Nitric acid, conc.	-	-
Nitric acid, 10 %	-	-
Caustic potash solution, 50 %	-	-
Caustic potash solution, 10 %	-	-

^aKey to symbols: + = resistant; + - = resistant, but swells; - = not resistant; -- = not resistant, swells; 0 = soluble.

Tableau 13 : Estimation de la résistance chimique de l'acétate de cellulose par rapport à différents solvants [38]

1.3.4.7 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des esters de cellulose vont être influencées par la rigidité de la chaîne, par l'encombrement stérique et bien entendu par le degré de substitution. Une des propriétés thermiques les plus importantes pour les matériaux polymères est la température de transition vitreuse (T_g). Elle correspond à la température pour laquelle le matériau passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Dans le cas de l'acétate de cellulose, une variation de la température de transition vitreuse en fonction du DS est visible. Il est possible de constater par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) que plus le DS est élevé, plus la T_g sera basse [86]. Le triacétate est le seul à montrer une fusion franche en raison de sa cristallinité élevée contrairement aux autres degrés de substitution (Figure 24). Les valeurs de T_g sont élevées en comparaison de matériaux thermoplastiques conventionnels en raison de la rigidité des chaînes formant le squelette du polymère.

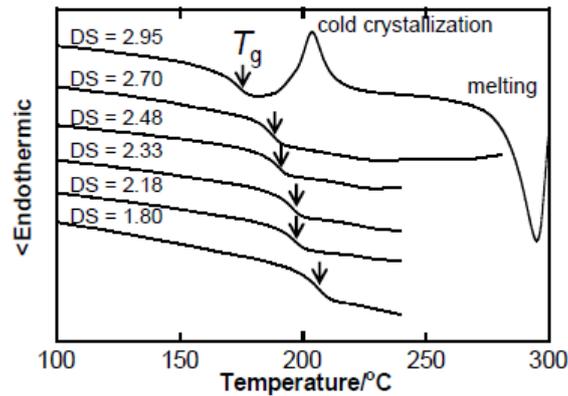


Figure 24 : Analyses par DSC des T_g d'acétates de cellulose de différents DS (seconde chauffe) [119]

Il est possible d'estimer une température de transition vitreuse approximative en fonction du DS de l'acétate de cellulose par la relation suivante :

$$T_g(K) = 523 - 20,3 \times DS \quad (\text{Équation 4})$$

Des travaux ont démontré que la T_g est principalement pilotée par le degré de substitution plutôt que par la masse molaire des polymères. En faisant varier la masse molaire pour un même DS, la température de transition vitreuse est parfaitement stable (Figure 25).

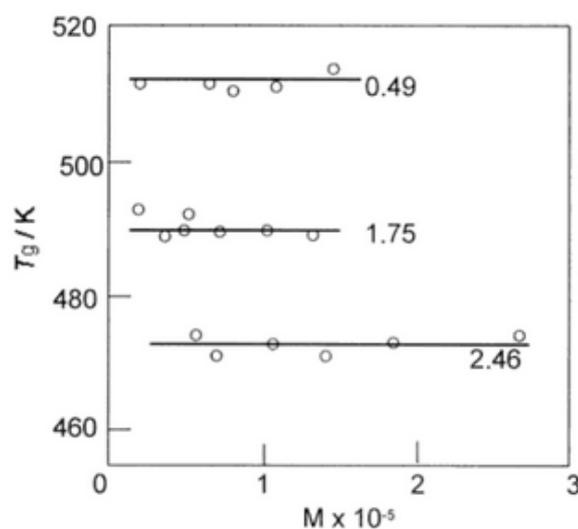


Figure 25 : Evolution de la T_g selon la masse molaire pour des DS 0,49 ; 1,75 et 2,46 [120]

La T_g n'est pas la seule température significative à prendre en compte pour décrire le comportement thermique particulier de l'acétate de cellulose en fonction du degré de substitution. En effet, des travaux résumant parfaitement le lien entre les températures de transition vitreuse (T_g), de dégradation (T_d) et de fusion (T_m) du polymère selon le DS pour comprendre tout l'enjeu et l'impact de cette valeur sur l'utilisation de l'acétate de cellulose dans le domaine de la plasturgie (Figure 26). La dégradation de l'acétate de cellulose est pilotée par la rupture des liaisons glycosidiques puis des cycles glucopyranosiques [121]. Il fut montré que la température de fusion se trouve être inférieure à la température de dégradation pour une très faible gamme de DS aux alentours de 2,5. Il faudrait néanmoins parler de température de ramollissement dans ce cas car il ne s'agit pas d'une vraie fusion au sens strict du terme dans le domaine des polymères, l'acétate de cellulose de DS 2,5 n'ayant pas de fusion franche marquée. Les procédés classiques de transformation des matières plastiques comme l'injection et l'extrusion ne peuvent être utilisés que pour des matières à l'état fondu. C'est pourquoi l'acétate de cellulose thermoplastique de DS $\approx 2,5$ est le seul à pouvoir être transformé dans le domaine de la plasturgie. Un acétate ayant un degré de substitution de 2,45 sera par conséquent utilisé dans le cadre de ces travaux de recherche.

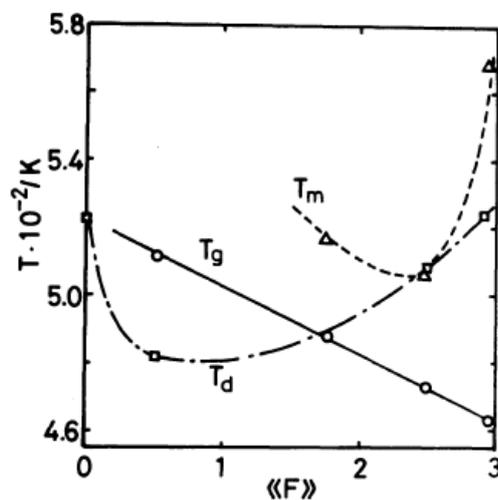


Figure 26 : Effet du DS (noté « F ») sur les T_g , T_m et T_d [41]

Après l'acétylation, la cellulose a donc été rendue thermoplastique afin de la rendre exploitable industriellement. Mais la fenêtre de température permettant la mise en œuvre par voie fondue de l'acétate de cellulose le plus favorable reste néanmoins assez limitée. La température de fusion étant

très proche de celle de décomposition des chaînes polymères, il est nécessaire de trouver un moyen permettant de rendre l'opération moins délicate et d'ainsi faciliter la transformation. C'est dans cette optique qu'il est nécessaire d'incorporer un additif à l'acétate de cellulose [122]. Pour réaliser ceci, un plastifiant va donc être utilisé.

1.4 Les plastifiants

Afin de multiplier les applications et répondre à diverses problématiques, les matériaux polymères sont souvent modifiés par l'ajout d'additifs de différentes natures. Les plastifiants sont les additifs les plus communément utilisés dans cette optique et représentent à eux seuls un tiers du marché mondial des additifs [123]. Ces plastifiants sont généralement des petites molécules organiques peu volatiles. Dans le cas de l'acétate de cellulose, la fonction principale des plastifiants est d'augmenter la plage de température de mise en œuvre lors de la transformation d'un polymère de $DS \approx 2,5$. L'ajout de cet additif va cependant avoir des effets sur l'ensemble des propriétés physiques du matériau. Ceci permet de concevoir des matériaux répondant à différentes nécessités. Il faut par conséquent songer au choix adéquat du plastifiant et de la quantité utilisée qui sont les paramètres clés pour faciliter la mise en œuvre sans compromettre les propriétés finales de l'acétate de cellulose. Généralement, le plastifiant est introduit à hauteur de 15 à 35% dans l'acétate de cellulose [9], [45].

1.4.1 Mécanismes de plastification

Les plastifiants sont généralement classés dans deux catégories : les plastifiants internes et externes. D'une part, les plastifiants internes sont chimiquement liés aux molécules de polymère par copolymérisation dans la structure de celui-ci ou par greffage par exemple. D'autre part, les plastifiants externes sont des petites molécules faiblement volatiles ajoutées pour interagir avec les chaînes polymères pour produire un effet de gonflement sans réaction chimique. Les forces moléculaires entre les molécules de plastifiant et entre le plastifiant et le polymère telles que les forces de dispersion, d'induction, les interactions dipôle-dipôle ou encore les liaisons hydrogènes sont des facteurs importants dans le cas de la plastification externe. Ce type de plastification est le plus commun malgré des risques de migration et d'évaporation des composés introduits au cours du temps. Il est important

de souligner que les plastifiants utilisés dans cette étude sont des plastifiants externes [123], [124]. Les plastifiants externes sont généralement des liquides possédant un point d'ébullition élevé et des masses molaires comprises entre 200 et 600 g/mol leur permettant d'occuper les espaces intermoléculaires entre les chaînes de polymère [125]. Les plastifiants externes offrent une facilité d'incorporation, un faible coût et l'accès à un large intervalle de propriétés.

Un autre système de classification repose sur le principe de solubilité. Les plastifiants peuvent être dits primaires ou secondaires. Ceux définis comme primaires doivent être complètement solubles dans le polymère même à très haute concentration. Ils ne doivent pas exsuder du matériau final et peuvent être utilisés seuls. Le plastifiant primaire peut pénétrer les zones aussi bien amorphes que cristallines. Les plastifiants secondaires vont quant à eux mener à un processus de gélification et ont une compatibilité limitée avec le polymère entraînant une exsudation et un aspect de surface poisseux s'ils sont introduits en excès.

Le recours aux plastifiants permet de limiter les interactions entre les chaînes polymères. Afin d'expliquer les mécanismes et l'action des plastifiants, plusieurs théories communément admises sont avancées dans la littérature. Les premières théories, à savoir celle de la lubrification et celle des gels, furent développées en parallèle entre 1930 et 1950. La théorie du volume libre et l'approche mécanistique furent développées par la suite. L'ensemble des théories part du postulat que les molécules de plastifiant de faibles masses molaires vont occuper les espaces intermoléculaires et diminuer l'énergie requise pour engendrer un mouvement des chaînes polymères [126].

Certains travaux avancent l'idée que ces théories décrites par la suite restent limitées à cause du manque d'études directes des mécanismes de plastification et qu'elles fonctionnent seulement pour des cas particuliers sans tenir compte de la structure du polymère. En effet, les mécanismes de plastification ont été développés par l'étude de polymères synthétiques et notamment celle du polychlorure de vinyle (PVC). Ces théories n'ont pas été adaptées à la nature plus complexe de polymères biosourcés [123].

1.4.1.1 Théorie de la lubrification

Cette théorie se rapporte aux effets de friction entre les chaînes polymères. L'ajout d'un plastifiant qui va diffuser entre celles-ci permet de réduire les phénomènes de friction lors du

mouvement des chaînes et entraîne donc davantage de mobilité une fois leur déplacement favorisé. Le plastifiant incorporé va également empêcher la reformation d'une matrice rigide. Cette approche permet de statuer sur des effets ayant lieu à des températures légèrement inférieures à celle de fusion du polymère car dans cette gamme les frictions vont avoir un effet marqué. En revanche, cette théorie représenterait des portions de chaînes non liées entre elles solvatées dans le plastifiant à basse température ce qui ne représente pas une approche réaliste à l'échelle du polymère (Figure 27) [127], [128].

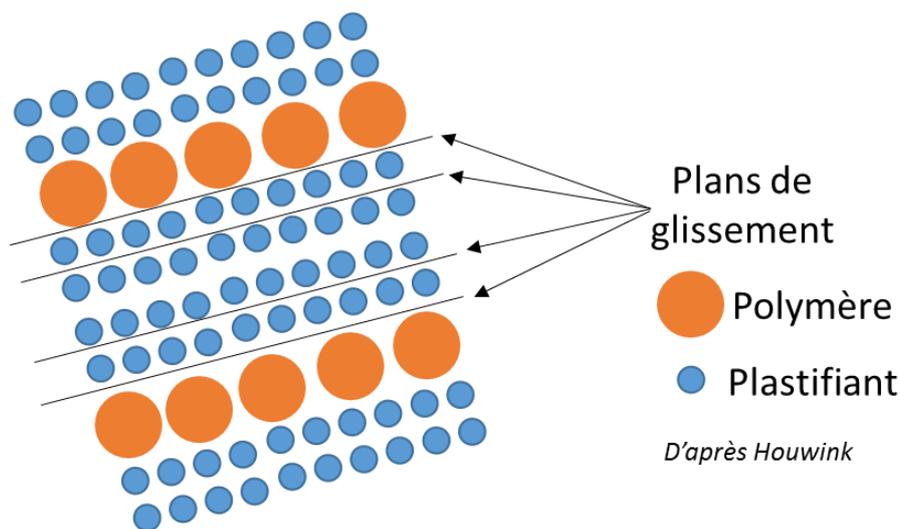


Figure 27 : Schématisation des plans de glissements entre le polymère et le plastifiant

1.4.1.2 Théorie des gels

Cette théorie est le prolongement de celle de la lubrification. Elle repose sur l'hypothèse que le polymère plastifié forme un réseau tridimensionnel comportant des liaisons faibles. Cette théorie suggère que le plastifiant supprime des interactions existantes entre les chaînes polymères telles que des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou ioniques, et les remplace par des interactions entre le polymère et le plastifiant. Les interactions polymère-polymère demeurent écrantées par les molécules de faibles masses molaires introduites (Figure 28). L'affaiblissement local des forces de cohésion intermoléculaires va permettre le déplacement de segments de chaînes macromoléculaires. Ceci conduit à une diminution du réseau interchaînes et augmente la flexibilité [123], [126].

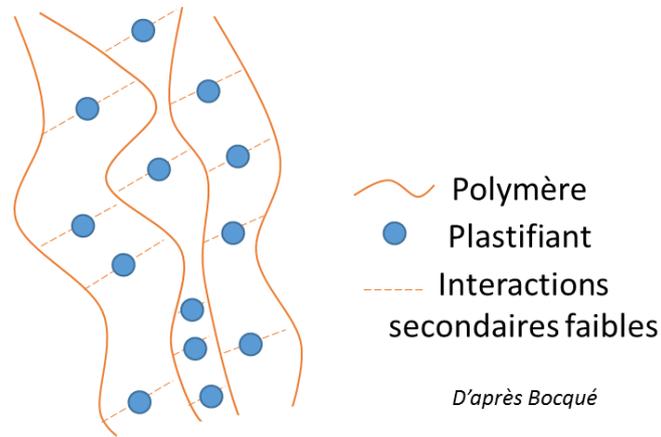


Figure 28 : Représentation de la théorie des gels

1.4.1.3 Théorie du volume libre

Le volume libre est défini comme l'espace interne disponible dans un matériau polymère pour permettre le mouvement des chaînes. Il correspond à la différence de volume observée entre le zéro absolu et celui mesuré pour une température donnée. Les plastifiants vont permettre d'augmenter ce volume libre et de le maintenir lorsque la température diminue. Ceci va par conséquent favoriser les mouvements et les relaxations des chaînes (Figure 29). Cette théorie explique la diminution de la température de transition vitreuse des polymères plastifiés. Elle est la seule à prendre en compte des variables telles que la masse molaire et les groupements latéraux et terminaux des chaînes [126], [127].

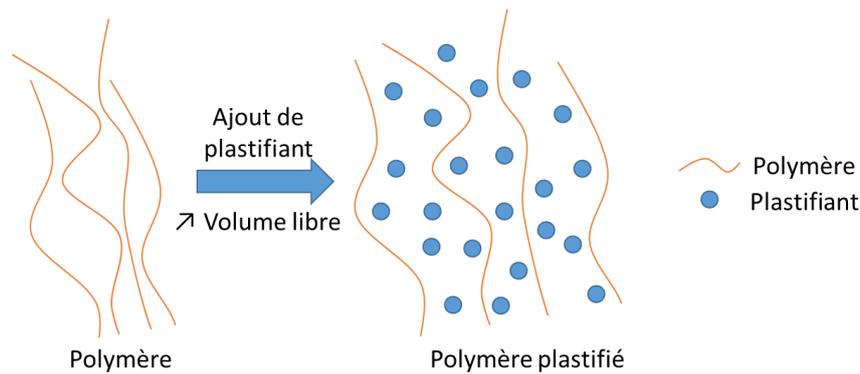


Figure 29 : Représentation de la théorie du volume libre

1.4.1.4 Théorie mécanistique

L'approche mécanistique de la plastification d'un polymère consiste à introduire un concept de cinétique pour les interactions ayant lieu entre le plastifiant et le polymère. Le polymère est considéré comme une solution solide pour laquelle un équilibre dynamique existe. Cela signifie que les molécules de faibles masses molaires introduites ne sont pas liées de manière permanente au polymère mais vont plutôt s'associer et se dissocier de manière continue [127]. Aux faibles taux de plastifiant les interactions polymère-plastifiant prédominent tandis que pour des taux élevés ce sont les interactions plastifiant-plastifiant qui sont les plus probables [129]. De nos jours, il est possible de trouver cette approche incluse à la théorie des gels car ces deux théories sont complémentaires [128].

1.4.2 Critères remplis par les plastifiants

Les plastifiants doivent montrer une faible volatilité, une bonne stabilité à la température et à la lumière ou encore avoir une faible masse molaire. Ces éléments sont les exigences minimales pour un plastifiant. Un plastifiant doit également montrer une bonne compatibilité avec le polymère que ce soit aux températures de mise en œuvre ou à celle d'utilisation. La compatibilité peut être définie comme la capacité du plastifiant à former un système homogène avec le polymère. Cette capacité va dépendre de paramètres tels que la solubilité, la polarité, les groupements chimiques mis en jeu, la masse molaire, les constantes diélectriques et bien d'autres facteurs [129]. De plus, le plastifiant doit montrer une bonne efficacité. Ce terme est utilisé pour relier une propriété désirée d'un produit après

ajout du plastifiant en fonction du taux qu'il est nécessaire d'incorporer pour atteindre cet objectif. Le coefficient de diffusion du plastifiant aura un effet notable sur ce point. Des faibles masses molaires permettent d'avoir une meilleure efficacité grâce à leur coefficient de diffusion élevé mais il est nécessaire de trouver un bon compromis pour éviter de favoriser une démixtion et une perte du plastifiant si les molécules ont une taille trop faible inadaptée. Ceci fait le lien avec le troisième critère important auquel doit répondre un plastifiant à savoir la permanence. Cela correspond à la capacité du plastifiant à rester dans le polymère au cours du temps. Ceci est par conséquent lié à la volatilité du plastifiant ainsi qu'à sa résistance à la migration [130]. Par conséquent, le plastifiant doit avoir une faible pression de vapeur, un point d'ébullition élevé et un coefficient de diffusion suffisant pour avoir une bonne efficacité mais demeurant assez faible pour ne pas entraîner de migration. Il est important de trouver un bon équilibre entre la compatibilité, l'efficacité et la permanence lors du choix d'un plastifiant (Figure 30). Un compromis est nécessaire car ces trois points ne peuvent pas être complètement optimisés de manière simultanée [124].

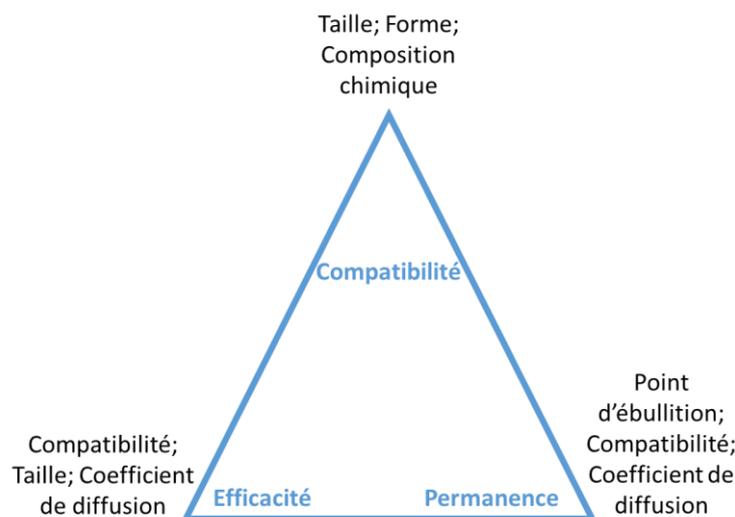


Figure 30 : Représentation des relations entre les trois critères remplis par un plastifiant

Selon l'utilisation finale et les propriétés attendues, il est également nécessaire de définir la quantité de plastifiant à introduire. Cette quantité devra permettre de répondre aux problématiques de mise en œuvre mais également d'avoir des propriétés rhéologiques convenables lors de la transformation en voie fondue. Les plastifiants vont permettre de réduire la viscosité du polymère et il est donc nécessaire de s'y adapter [131]. Un point d'ébullition élevé du plastifiant permettra de

limiter les pertes lors de son incorporation à une température élevée. D'autres paramètres tels que les propriétés mécaniques, thermiques et électriques du produit final sont à prendre en compte ainsi que les notions de toxicité et de coût.

1.4.3 Plastifiants usuels de l'acétate de cellulose

De très nombreux plastifiants de l'acétate de cellulose pouvant répondre aux exigences énoncées précédemment sont proposés dans la littérature. En réalité, seulement quelques-uns d'entre eux ont été utilisés à l'échelle industrielle pour diverses applications (Tableau 14). Il est important de souligner que dans le cas particulier de l'acétate de cellulose, le plastifiant utilisé doit bien entendu être également compatible avec le degré de substitution. Dans un premier temps, le diméthylphtalate (DMP) fut le plus répandu jusque dans les années 90 mais fut par la suite remplacé par le diéthylphtalate (DEP) en raison de la moindre volatilité de celui-ci [97]. De nos jours, le recours à des plastifiants plus respectueux de l'environnement est la nouvelle voie envisagée dans le cadre du développement de produits en acétate de cellulose [132]. Ces composés peuvent être des dérivés de produits naturels tels que le triéthyl citrate mais peuvent également être issus de ressources pétrochimiques comme la triacétine.

Plastifiants usuels	Exemples d'applications	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
Acétyl triéthyl citrate (TEA)	Films biodégradables ; Filtres de cigarettes	318	229
Triéthyl citrate (TEC)	Films biodégradables ; Emballages alimentaires ; Filtres de cigarettes ; Membranes	276	235
Triphényl phosphate (TPP)	Films photographiques ; Produits moulés ; Revêtements	326	370
Diméthylphtalate (DMP)	Films ; Vernis ; Verres sécurité	194	283
Diéthylphtalate (DEP)	Lunetterie ; Films biodégradables ; Adhésif ; Pièces plastiques	222	298
Triacétine (TA)	Films biodégradables ; Emballages alimentaires ; Filtres de cigarettes ; Membranes ; Microsphères	218	260
Esters de sucres	Ecrans LCD		

Tableau 14 : Exemples des principaux plastifiants usuels de l'acétate de cellulose et applications concernées [45], [129], [133], [134]

Ce sont le DEP et la triacétine, candidat pour le remplacer, qui ont été retenus dans le but d'étudier le comportement viscoélastique à l'état fondu de l'acétate de cellulose plastifié.

1.4.4 Plastifiants retenus

1.4.4.1 Diéthylphtalate

Le diéthylphtalate (ou phtalate de diéthyle) est un plastifiant largement utilisé dans le domaine de la plasturgie et c'est un composé utilisé de manière commune dans le cas de l'acétate de cellulose. Le DEP est produit industriellement par la réaction d'anhydride phtalique avec de l'éthanol en présence d'acide sulfurique concentré ayant un rôle de catalyseur. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore. Quelques-unes de ses différentes caractéristiques sont recensées ci-après (Tableau 15). Le DEP possède un noyau aromatique simple.

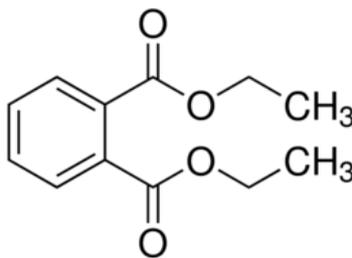
Propriété	Valeur
N° CAS	84-66-2
Formule chimique	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	222
T _{ébullition} (°C)	298
Densité (à 25°C)	1,12
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	0,28
T _g (°C)	- 90 [135] ou - 88 [97]

Tableau 15 : Propriétés du DEP

Le DEP est bon marché, efficace dans son rôle de plastification et fut donc largement utilisé. Néanmoins, en raison de problèmes liés à la toxicité des phtalates, son utilisation est amenée à décroître dans un futur proche (Figure 31) [136], [137]. En effet, le risque de migration et d'exsudation des phtalates durant le stockage et l'utilisation finale du produit constituent des risques sanitaires [138]. Il est important de souligner que le DEP peut causer des irritations oculaires et des voies respiratoires mais ne serait pas la source de risques sanitaires particulièrement préoccupants (notamment cancérigènes) malgré la présence de ce composé dans l'environnement selon un rapport de l'Organisation mondiale de la Santé datant de 2003 [139]. Son inhalation peut causer des maux de têtes, des vertiges et des nausées. Des précautions vis-à-vis de l'environnement du laboratoire seront donc prises lors de son utilisation dans le cadre de ces travaux.

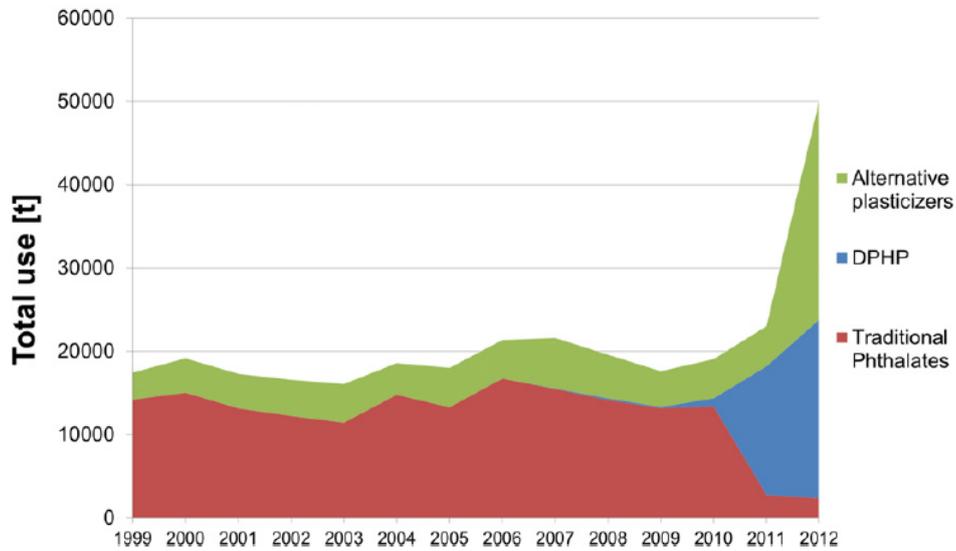


Figure 31 : Evolution de l'utilisation des plastifiants en Suède [136]

Le DEP pourra être remplacé par des plastifiants plus respectueux de l'environnement dont la triacétine (TA) fait partie [140], [141].

1.4.4.2 Triacétine

La triacétine est un plastifiant commun de l'acétate de cellulose, bien que beaucoup moins exploité industriellement que le DEP. La recherche de plastifiants plus surs et le développement de produits issus de ressources renouvelables et biodégradables sont des voies de développement dans le domaine des plastifiants. Il est possible de trouver ce composé sous différents noms dans la littérature tels que « glyceryl triacetate », « glycerol triacetate » ou encore « glycerin triacetate ».

La triacétine présente l'avantage de présenter une compatibilité alimentaire et s'avère même utilisée comme additif alimentaire [136]. Cependant, ce composé est artificiel. Il peut être obtenu par l'estérification de la glycérine naturelle mais peut également être produit à partir de l'anhydride acétique et donc de ressources pétrochimiques. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore. Quelques-unes de ses propriétés sont données ci-après (Tableau 16). Il est possible de noter que la triacétine et l'acétate de cellulose partagent les mêmes groupes latéraux fonctionnels à savoir des groupes acétyles.

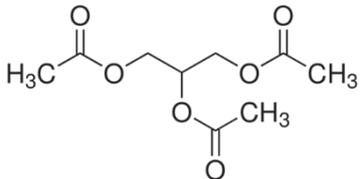
Propriété	Valeur
N° CAS	102-76-1
Formule chimique	C ₉ H ₁₄ O ₆
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	218
T _{ébullition} (°C)	258
Densité (à 25°C)	1,16
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	0,33
T _g (°C)	- 68 ; - 75 [135] ou - 70 [97]

Tableau 16 : Propriétés de la triacétine

1.4.5 Effets des plastifiants

L'ajout de plastifiant va modifier les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales d'utilisation du polymère [142]. Dans le cas de l'acétate de cellulose, l'objectif principal des plastifiants est d'apporter une plage de températures exploitables plus large afin de faciliter la mise en œuvre en voie fondue. Néanmoins, le taux introduit peut être étudié de manière à répondre aux exigences requises par les applications auxquelles le polymère est destiné. Les plastifiants vont avoir des effets sur les propriétés thermiques, structurelles, mécaniques ou encore la biodégradation de l'acétate de cellulose. Une attention particulière sera accordée à l'utilisation de données concernant les effets des plastifiants retenus dans le cadre de ces travaux pour l'illustration des propos lorsque des références ont été trouvées dans la littérature.

1.4.5.1 Effets sur les propriétés thermiques

L'ajout de plastifiant dans l'acétate de cellulose va permettre de diminuer sa température de transition vitreuse et ainsi faciliter sa mise en œuvre en élargissant la plage de températures exploitables dans le cas de procédés en voie fondue tels que l'extrusion ou l'injection [125], [135],

[143], [144]. Le temps de mélange et la pression utilisée lors de la transformation vont être modifiés [123], [126]. Le DEP et la triacétine sont deux plastifiants externes efficaces sur ce point car un faible taux de ces composés incorporés à l'acétate de cellulose permet de diminuer de manière importante la T_g du système plastifié (Figure 32 & Tableau 17) [145]–[147]. La stabilité thermique, et donc la décomposition de l'acétate de cellulose, n'est pas clairement influencée ni par le taux de plastifiant incorporé ni par sa nature.

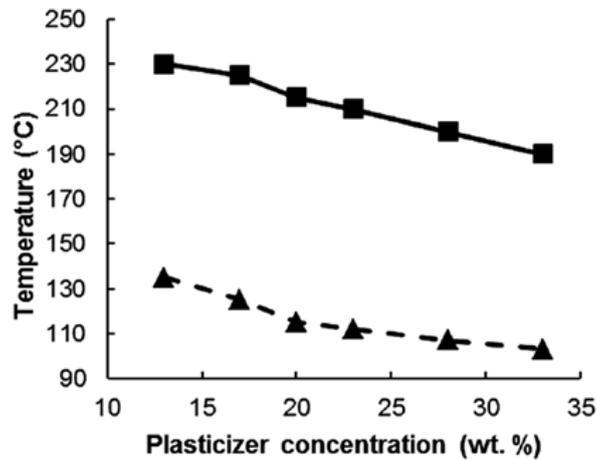


Figure 32 : Effet du taux de DEP incorporé dans un diacétate de cellulose sur la T_g (▲) et la température de process (■) [123]

Plasticizer		DSC ^a	TGA ^b	
Type	Content (wt %)	T_g (°C)	$^{\circ}T_d$ (°C)	T_d (°C)
None	0	190	337	372
PEG(200)	10	154	327	370
	20	156	296	372
Triacetin	10	151	313	369
	20	118	279	371
Tripropionin	10	157	327	371
	20	122	288	372
Triethyl citrate	10	153	315	367
	20	109	300	372

Tableau 17 : Effet de différents taux de plusieurs plastifiants dont la triacétine sur la T_g et la T_d d'un acétate de DS 2,5 [134]

1.4.5.2 Influence sur les propriétés structurelles

Les groupements acétyles de la triacétine sont supposés pouvoir interagir avec l'acétate de cellulose par des interactions dipolaires et des liaisons hydrogènes. Il pourrait en être de même pour le DEP grâce à des groupes latéraux carboxyles [97], [148]–[150]. Le plastifiant pourrait donc être plus ou moins en interaction avec les chaînes selon que les molécules ont la possibilité d'interagir avec des groupes hydroxyles libres le long de la chaîne polymère ou non. La contribution de l'ensemble du plastifiant introduit pourrait donc ne pas être la même. L'incorporation d'un plastifiant va modifier les propriétés structurelles de l'acétate de cellulose, entraînant notamment la diminution de la cristallinité déjà initialement faible, lors de l'augmentation du taux introduit [125], [126]. Il a été montré par diffraction des rayons X que ce phénomène était constaté dans le cas de l'ajout des deux plastifiants retenus. Les micro-domaines cristallins épars pourraient être affectés par la présence des molécules en interaction avec les chaînes polymères. Leur taille de l'ordre de quelques nanomètres et leur faible quantité pourrait permettre au plastifiant de dissoudre les phases cristallines [150]. De plus, le plastifiant incorporé serait en mesure de rompre des liaisons hydrogènes intermoléculaires existantes entre des chaînes d'acétate de cellulose pour interagir lui-même avec les chaînes [97]. Des auteurs supposent que les liaisons intramoléculaires peuvent également être affectées par la présence d'un plastifiant et que l'effet du plastifiant va dépendre de la répartition des différentes unités AGU [98], [149]. Le plastifiant va donc limiter les interactions existantes au sein du polymère et agir comme un lubrifiant pour faciliter le mouvement des chaînes et leur relaxation. Selon certains auteurs, l'hétérogénéité des esters de cellulose et par conséquent celle de l'acétate de cellulose peut affecter la distribution du plastifiant dans le polymère [130].

1.4.5.3 Miscibilité des plastifiants retenus

Avant de suivre l'évolution de la miscibilité en fonction du taux incorporé de DEP et de triacétine dans l'acétate de cellulose, il est possible de considérer la compatibilité initiale des différents composants. Comme il avait été évoqué précédemment (voir 1.4.2), la notion de compatibilité peut être définie comme la capacité du plastifiant à former un système homogène avec le polymère. Il est donc important de suivre les compatibilités des plastifiants retenus avec l'acétate de cellulose ainsi que les limites de celles-ci. Un moyen empirique assez simple pour évaluer la compatibilité d'un

système polymère/plastifiant est l'utilisation du paramètre de solubilité δ . Ce paramètre permet de prédire la capacité d'interaction des deux produits et correspond à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. Les plastifiants utilisés doivent avoir des paramètres de solubilité proches de celui du polymère dans lequel ils sont introduits. Les paramètres de solubilité du DEP et de la triacétine répondent à cette attente car leurs valeurs sont respectivement $\delta=19,7 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta=20,3 \text{ MPa}^{1/2}$ tandis que celui de l'acétate de cellulose est d'environ $22 \text{ MPa}^{1/2}$ [151].

La compatibilité thermodynamique de l'acétate de cellulose avec les plastifiants employés est un point primordial. Certains auteurs suggèrent le suivi de la compatibilité thermodynamique en fonction du taux de plastifiant par calorimétrie [146]. Dans un premier temps, l'ajout de plastifiant va diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à la limite de miscibilité du système. A ce moment, une ségrégation de phase va apparaître. Dans un système métastable, il est alors possible d'avoir une phase de polymère enrichie en plastifiant coexistant avec une phase de plastifiant enrichie en polymère [152]. Si le taux de plastifiant est encore augmenté, celui-ci va former une phase indépendante dans le mélange. La séparation de phase devient complète. Un mélange peut donc être miscible, partiellement miscible ce qui correspond à une séparation de phase incomplète, ou immiscible.

Dans cette étude, un coefficient noté λ_2 correspondant à la solubilité du liquide dans le polymère est suivi. Il décrit le pourcentage massique ou molaire maximal pouvant être introduit jusqu'à une démixtion globale. La limite de solubilité du DEP dans du diacétate de cellulose serait donc d'environ 56% en masse tandis que celle de la triacétine serait d'environ 69% en masse (Tableau 18). Le degré de substitution de l'acétate étudié est de 2,29.

Plasticizer (amount of main substance) ¹⁾	T_{g2} K	T_{m2} K	$\Delta T_{gmax}^2)$ K	Solubility in polymer $\lambda_2^3)$		λ_2^* mass % of plasticizer in mixture at 225 K	$\frac{(T_{g1} - 225 \text{ K})}{\lambda_2^*}$ K · (mass %) ⁻¹
				mass %	mole %		
<i>Plasticizers for cellulose diacetate</i>							
PE (> 99)	198	287.00	176	10 ± 1 (T_{m2})	7 ± 1	9	17
DEP (99.7)	180 ⁴⁾	269.88 ⁴⁾	199	56 ± 1 (T_{m2})	60 ± 1	34	4.6
TA (99.4)	198	275.10	182	69 ± 1 (T_{m2})	72 ± 1	35	4.5

¹⁾ The symbols are explained in the text. The content of the main substance for DMP and TA is given in mole % from depression in melting temperature, for other substances in mass % (from chromatographic data).

²⁾ $\Delta T_{gmax} = T_{g1} - T_{gmin}$, where T_{g1} is T_g of polymer, T_{gmin} is the minimum T_g of the polymer plasticizer system.

³⁾ See the comments in the text.

⁴⁾ Data from [20].

D'après Rabinovich

Tableau 18 : Données expérimentales concernant la solubilité du DEP et de la triacétine dans du diacétate de cellulose [146]

Les auteurs relient la T_g à la limite de miscibilité. Celle-ci tendrait vers une valeur limite à partir de la saturation de l'échantillon. Il est possible de constater que la T_g de l'acétate de cellulose pur de DS 2,29 est d'environ 109°C (382 K) selon eux (Figure 33). Cette estimation de température s'avère être faible en comparaison de nombreux autres travaux [41], [119], [120], [143]. La T_g d'un acétate de ce DS devrait se situer aux alentours de 206°C (480 K).

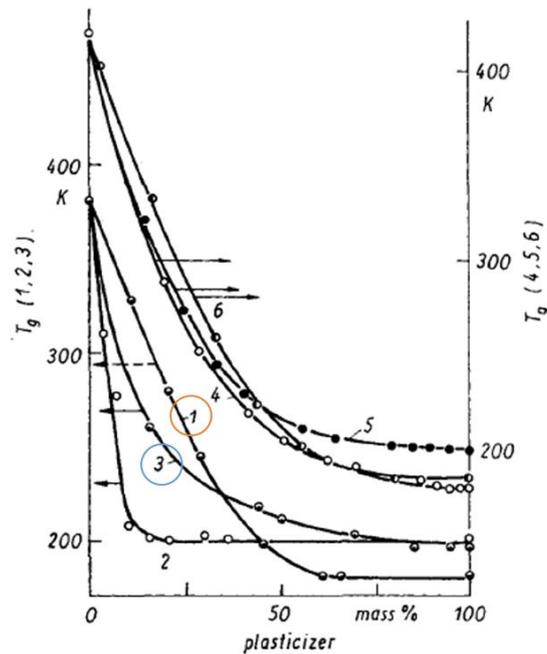


Figure 33 : Evolution de la T_g selon le taux massique de DEP (1) et de triacétine (3) introduits [146]

Des coefficients correspondant à la diminution de la T_g du polymère pour 1% de plastifiant ajouté sont évalués. Il est de 4,6 pour le DEP et 4,5 pour la triacétine (Tableau 18). L'efficacité des plastifiants est donc plutôt proche d'après ce critère défini par cette étude. Les résultats présentés dans l'étude varient de 2,8 à 17. En revanche, la même équipe de recherche a de nouveau publié ses travaux sur la miscibilité de plastifiants avec l'acétate de cellulose quelques années plus tard et ont cette fois-ci déterminé des coefficients d'efficacité différents entre le DEP et la triacétine qui sont respectivement de 3,5 et 2,6 [147]. A nouveau, la T_g est évaluée à 109°C (382 K) alors qu'un pourcentage d'acide acétique combiné de 54,5% correspond à un DS \approx 2,38.

D'autres travaux utilisant la calorimétrie situent la limite de miscibilité d'un système acétate de cellulose de DS 2,29 / triacétine pour un taux d'environ 66% en masse de plastifiant [145]. Lors de ces travaux, les auteurs ont suivi l'évolution de l'enthalpie et de l'entropie du polymère plastifié à différentes températures (Figure 34). Selon leurs interprétations, le minimum d'enthalpie atteint vers 40-45% molaire de triacétine correspondrait à la présence d'interactions fortes entre la triacétine et les chaînes polymères. La diminution de l'entropie quant à elle serait liée à la formation de solvates entre les groupes fonctionnels de l'acétate de cellulose et de la triacétine. Son augmentation par la suite quelle que soit la température de l'étude serait la conséquence d'une perturbation d'interactions intermoléculaires existantes entre les chaînes de diacétate. L'augmentation de la température favorise ce second phénomène lorsque le taux de triacétine incorporé augmente.

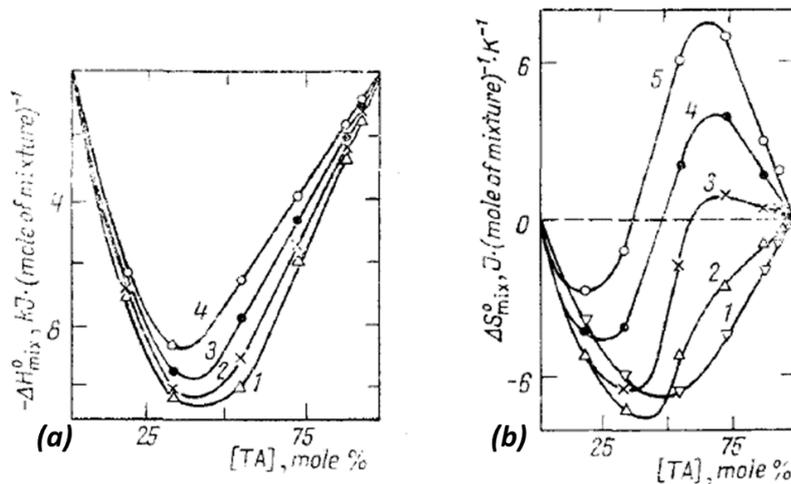


Figure 34 : (a) Suivi de l'enthalpie de systèmes acétate de cellulose / triacétine à 240 K (1) ; 260 K (2) ; 280 K (3) ; 300 K (4) et de leur entropie (b) à 220 K (1) ; 240 K (2) ; 260 K (3) ; 280 K (4) et 300 K (5) [145]

Des travaux plus récents proposent de suivre la solubilité par la variation de la pression de vapeur au-dessus d'un échantillon d'acétate de cellulose [153]. Les mesures de la pression de vapeur du DEP montrent que dans le cas d'un faible taux introduit, la pression de vapeur relative relevée est faible et évolue légèrement. A partir de 25% de DEP, elle va au contraire augmenter de manière marquée (Figure 35). Cela signifierait que jusqu'à 25% le plastifiant serait adsorbé par les sites actifs des chaînes polymères. Ensuite, la pression de vapeur tend à devenir rapidement celle du DEP pur. Cela serait lié au fait que le plastifiant n'est plus distribué dans le polymère à l'échelle moléculaire mais

qu'une phase de plastifiant libre existe en tant que phase individuelle. Le taux de 25% est donc un point de séparation de phases.

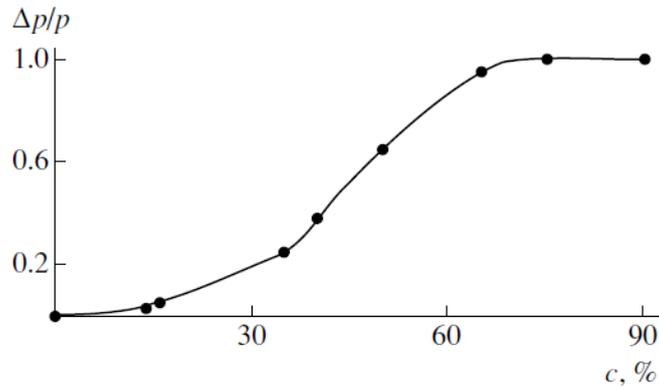


Figure 35 : Pression de vapeur relative du DEP en fonction de la concentration en plastifiant ajoutée [153]

Un diagramme de phases concernant le DEP peut être obtenu. Les auteurs ont déterminé l'équilibre thermodynamique du mélange de l'acétate de cellulose pur au plastifiant pur (Figure 36). La limite de miscibilité déterminée se trouve à un peu moins de 30% de DEP dans le système.

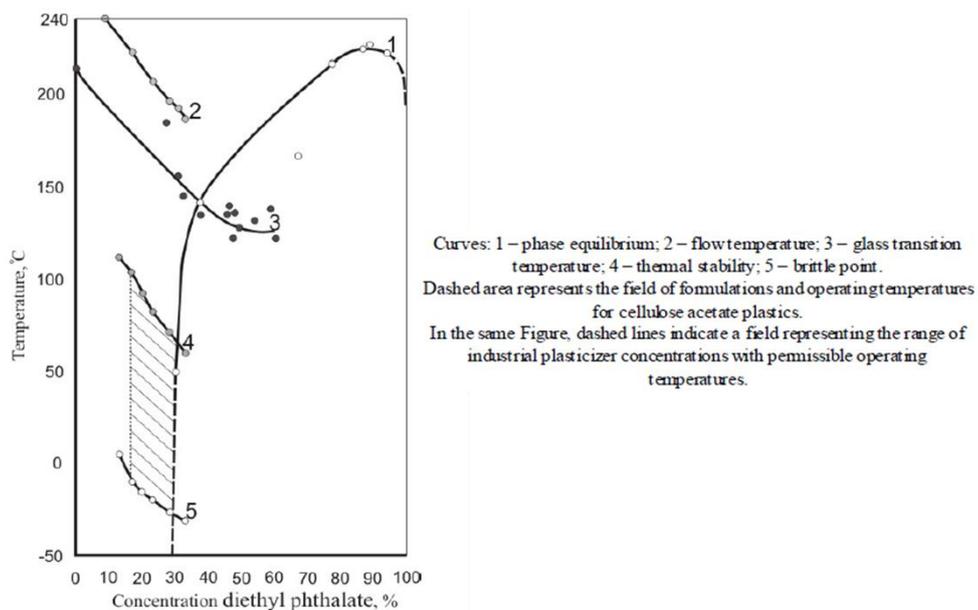


Figure 36 : Diagramme de phases d'un système acétate de cellulose DS 2,33 / DEP [154]

Il est possible de souligner que lorsque l'acétate de cellulose et les plastifiants sont mélangés à haute température, la quantité introduite des additifs de faible masse molaire peut dépasser les limites de compatibilité existantes aux températures d'utilisation du matériau. Lors du refroidissement, la métastabilité va se réduire et le plastifiant peut se séparer du polymère pour former des phases individuelles [153]. En revanche, un refroidissement rapide permet d'éviter la séparation de phases et la concentration en plastifiant peut excéder l'équilibre thermodynamique à la température d'utilisation. Cependant, lorsque le système est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse, la séparation de phases intervient par le retour de mobilité des chaînes. La T_g mesurée devient donc celle correspondant à la limite de l'équilibre thermodynamique du mélange [154].

Des travaux précurseurs de cette thèse ont également été réalisés concernant l'étude de la miscibilité entre l'acétate de cellulose de DS 2,45 et le DEP ou la triacétine grâce à de la DSC modulée (MDSC), de l'analyse mécanique dynamique en température (DMTA) et par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). L'ensemble de ces techniques permet une analyse de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique [97]. Ces travaux ont montré que dans le cas de la triacétine, une séparation de phases intervient aux alentours de 20% de plastifiant introduit en masse dans l'acétate de cellulose. Une phase considérée comme riche en polymère et une seconde, riche en plastifiant, sont obtenues. Les résultats indiquent que ce phénomène est détecté pour environ 25% de DEP en masse ce qui est en accord avec d'autres résultats de la littérature évoqués précédemment. Les quantités de chaque composant du système ont été évaluées pour les deux phases ainsi formées dans les systèmes dits partiellement miscibles (Tableau 19). Une phase riche en triacétine correspondrait à une solution contenant entre 24% et 17% d'acétate de cellulose selon le taux global de plastifiant introduit.

TA-plasticized CDA	T_g^{ck} (°C)	T_g^{CDA} (°C)	T_g^{TA} (°C)	CDA-rich phase		TA-rich phase	
				% CDA	% TA	% CDA	% TA
Unplasticized DS 2.45	192	192	N/A	100	0	N/A	N/A
DS 2.45 + 10% TA	143	142	N/A	90.0	10.0	N/A	N/A
DS 2.45 + 20% TA	102	109	N/A	82.0	18.0	Merely observed	
DS 2.45 + 30% TA	68	82	-35	75.0	25.0	24.0	76.0
DS 2.45 + 40% TA	39	60	-40	68.0	32.0	21.0	79.0
DS 2.45 + 50% TA	14	N/A	-47	N/A	N/A	17.0	83.0
Triacetin	-70	N/A	-70	N/A	N/A	0	100

DEP-plasticized CDA	T_g^{ck} (°C)	T_g^{CDA} (°C)	T_g^{DEP} (°C)	CDA-rich phase		DEP-rich phase	
				% CDA	% DEP	% CDA	% DEP
Unplasticized DS 2.45	192	192	N/A	100	0	N/A	N/A
DS 2.45 + 10% DEP	137	141	N/A	90.0	10.0	N/A	N/A
DS 2.45 + 20% DEP	93	113	N/A	85.0	15.0	N/A	N/A
DS 2.45 + 30% DEP	57	84	-49	78.0	22.0	26.0	74.0
DS 2.45 + 40% DEP	26	69	-58	74.0	26.0	20.0	80.0
DS 2.45 + 50% DEP	0	65	-68	72.0	28.0	14.0	86.0
Diethyl Phthalate	-88	N/A	-88	N/A	N/A	0	100

Tableau 19 : Suivi de la séparation de phases et composition de celles-ci pour un acétate de cellulose de DS 2,45 (CDA) [97]

Il est important de retenir que si l'observateur exploite des méthodes permettant un accès à une échelle locale, une séparation de phases peut être déterminée. Celle-ci ne correspond néanmoins pas à une limite de miscibilité à l'échelle globale du polymère plastifié.

1.4.5.4 Modification des propriétés mécaniques

D'un point de vue des propriétés mécaniques, un faible taux de plastifiant va donner un polymère rigide et résistant à la déformation. Une augmentation du taux de plastifiant engendre de manière générale une meilleure flexibilité, une diminution du module élastique ou encore une meilleure résistance à l'impact si cette propriété est recherchée (Tableau 20) [45], [123], [132], [155].

	ASTM Test Method				
Plasticizer content		25%	27%	29%	33%
Specific gravity	D792	1.28	1.28	1.27	1.27
Tensile yield stress (MPa)	D638	37.2	33.1	29.6	26.2
Elongation at break (%)	D638	25	25	30	30
Flexural modulus (GPa)	D790	2.34	2.14	1.93	1.65
Rockwell hardness (R scale)	D785	90	82	71	59
Notched Izod impact (J m ⁻¹) @ 23 °C @ -40 °C	D256	160	187	203	219
		48	48	53	53
Vicat softening temperature (°C) ^a	D1525	113	109	105	100
Water absorption 24 h immersion (%)	D570	2.3	2.3	2.3	2.3

^aConditioned 4 h @ 70 °C.
Data for Tenite™ Acetate 105E series.

Tableau 20 : Effet d'un plastifiant sur les propriétés d'un diacétate de cellulose [151]

Selon la littérature, des concentrations comprises entre 20 et 28% de DEP permettent d'obtenir un acétate de cellulose plastifié permettant de répondre à de nombreuses applications tout en limitant les pertes par migration et conservant donc des propriétés intéressantes pour des usages à long terme (Tableau 21) [140], [153]. Cette évolution des propriétés entre 20 et 28% de DEP est parfaitement visible dans la référence [117] (Figure 37). Ceci semble être en adéquation avec la séparation de phases du mélange polymère / plastifiant estimé aux alentours de 25% de DEP évoqué précédemment responsable de la diminution du module de flexion lors de l'ajout de plastifiant, car le volume libre est augmenté. Plus le taux introduit est élevé, plus les chaînes polymères auront de facilité à se réarranger sous l'effet d'une sollicitation mécanique. En effet, cela permet de dissiper les contraintes appliquées [148].

Plasticizer concentration, %	Glass transition temperature, K	Processing temperature, K	Mechanical properties of products				
			temperature working range of material, K	yield strength, MPa	elongation at break, %	impact toughness, kJ/m ²	bending stress, MPa
13	408	503	117	78.0	12 ± 5	60 ± 10	88 ± 1
17	398	498	115	66.0	15 ± 5	66 ± 10	81 ± 1
20	388	488	106	58.0	19 ± 3	72 ± 10	69 ± 1
23	385	483	102	53.5	19 ± 5	88 ± 7	62 ± 1
28	380	473	102	42.0	21 ± 3	100	46 ± 1
33	376	463	88	29.0	35 ± 1.5	100	32 ± 0.5

Tableau 21 : Influence du taux de DEP sur les propriétés mécaniques d'un diacétate de cellulose (DS non précisé) [153]

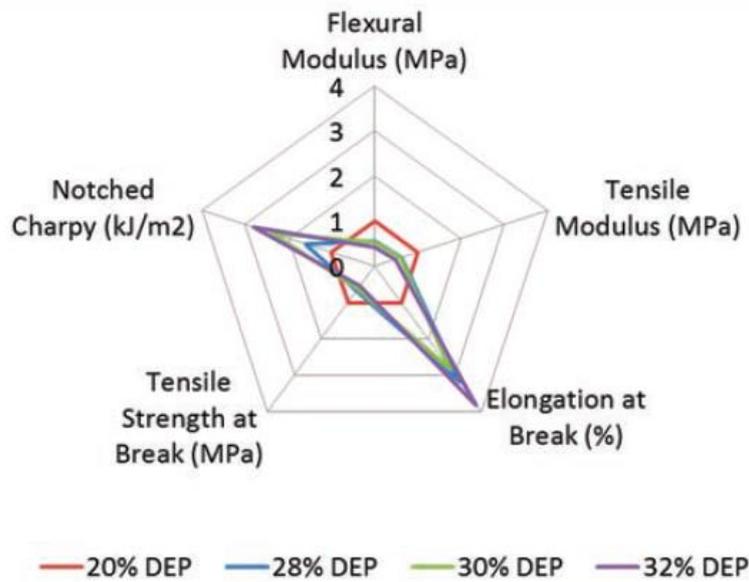


Figure 37 : Evolution de certaines propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose après ajout de DEP [117]

Des variations identiques des propriétés mécaniques, telles qu'une meilleure flexibilité, une diminution du module élastique et de la contrainte à rupture ou encore une meilleure résistance à l'impact, sont constatées lors de l'ajout de triacétine (Tableau 22). Les auteurs soulignent qu'au-delà de 30% en masse de triacétine, des propriétés mécaniques comme le module élastique, la contrainte à rupture et l'élongation deviennent inférieures aux valeurs permettant de répondre à des applications usuelles [140]. Ils lient ce phénomène au fait que les groupes fonctionnels du diacétate de cellulose seraient complètement solvatés par la triacétine à ces très forts taux. Ajouter de la triacétine au-delà de 30% va séparer les chaînes et diminuer les interactions entre elles. Ceci pourrait être lié aux constatations des études thermodynamiques citées précédemment (voir Figure 34 section 1.4.5.3). Les propriétés de l'acétate contenant 30% de triacétine et 30% de DEP sont assez proches hormis une élongation à la rupture plus importante dans le cas du DEP.

Sample	Elongation at Break (%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)
CDA80TA20	8.3 ± 3.1	58.3 ± 4.7	3.1 ± 0.1
CDA70TA30	11.6 ± 1.8	30.2 ± 0.2	2.1 ± 0.1
CDA70PH30	16.8 ± 0.4	30.4 ± 0.4	2.0 ± 0.1

Tableau 22 : Evolution de quelques propriétés mécaniques d'un diacétate après ajout de 20 et 30% de triacétine (TA) et 30% de DEP (PH) [140]

Une comparaison pour un taux de plastifiant similaire permet de comparer l'efficacité des deux plastifiants retenus dans le cadre de ces travaux (Figure 38) [117]. A nouveau, l'élongation à la rupture d'un échantillon contenant du DEP est plus importante que celui contenant de la triacétine. La résistance à l'impact est également plus importante tandis que les autres propriétés sont proches. Le taux de plastifiant utilisé pour la comparaison n'est pas spécifié.

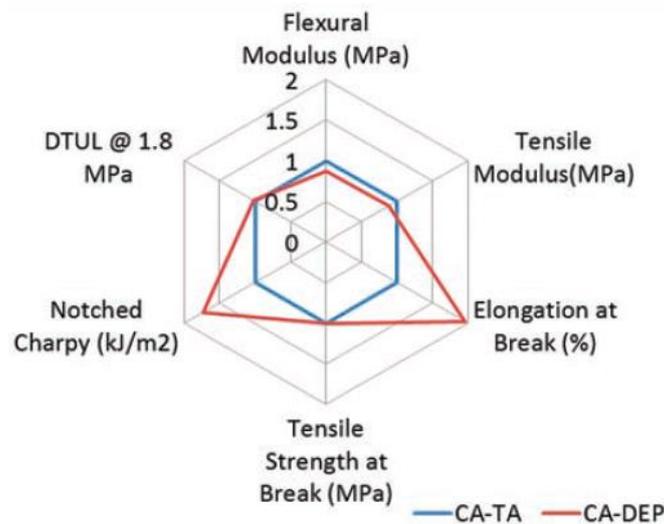


Figure 38 : Comparaison des propriétés d'un diacétate de cellulose contenant un même taux de DEP et de triacétine [117]

En revanche, d'autres travaux suggèrent quant à eux que pour un même taux de DEP et de triacétine de 28% (nommé ici glycerol triacetate), l'élongation à la rupture est cette fois-ci supérieure pour l'échantillon contenant la triacétine (Tableau 23) [153]. Ce taux de 28% est très proche du 30% comparé précédemment (Tableau 22) montrant clairement la variabilité des résultats dans la littérature. La contrainte à rupture est quant à elle toujours très proche quel que soit le plastifiant utilisé.

Plasticizer	Molecular mass	Properties of plastics	Cellulose acetate dissolving temperature, K				
			thermal stability in liquid phase, K	brittle temperature, K	temperature range of durability, K	ultimate tensile stress, MPa	elongation at break, %
Dimethyl phthalate	194	383	341	268	73	42 ± 3	13 ± 1
Diethyl phthalate	222	413	345	263	82	41 ± 1	20 ± 2
Triethylene glycol dipropionate	246	403	317	253	84	22 ± 1	40 ± 4
Glycerol triacetate	218	368	334	258	81	40 ± 2	30 ± 6

Tableau 23 : Effet de différents plastifiants sur des propriétés thermiques et mécaniques d'un acétate de cellulose [153]

De petites variations des valeurs des propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose sont donc visibles entre différents travaux pour un même taux de plastifiant. Ceci est probablement lié au fait que l'acétate de cellulose peut avoir un DS légèrement différent bien que tous soient réunis sous l'appellation diacétate. Les polymères peuvent aussi avoir une provenance différente et donc des propriétés qui peuvent varier selon le fournisseur, le DP ou encore selon les procédés de transformation qui vont avoir une influence sur les propriétés finales du polymère plastifié. Deux procédés utilisés dans le cadre de ces travaux, à savoir l'extrusion et l'évaporation de solvant, seront développés par la suite.

En complément, il est possible de souligner que des travaux ont montré que l'ajout d'une faible quantité de DEP (entre 3 et 10% en masse) peut augmenter la contrainte à rupture selon la température d'essai (Figure 39). Une température bien inférieure à la Tg entraîne des temps de relaxation très élevés pour les chaînes polymères et réduit le rôle du plastifiant. Les propriétés mécaniques sont alors gouvernées par des facteurs structurels. L'influence du DEP se limite à sa participation à la formation de structures plus ou moins homogènes d'après les auteurs [154].

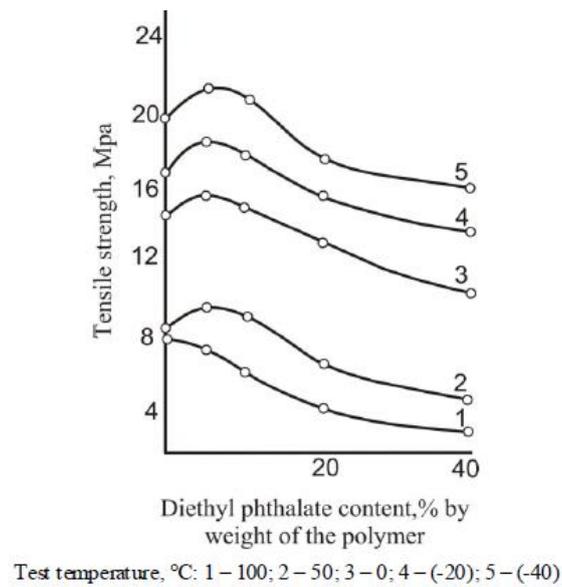


Figure 39 : Effet du taux de DEP et de la température d'essais de traction sur la contrainte à rupture pour des films d'acétate de cellulose plastifiés [154]

D'autres auteurs ont réalisé des essais mécaniques de traction à température ambiante et ont constaté ce phénomène mais pour des taux élevés de DEP [129]. En effet, la contrainte à la rupture augmente entre 25% et 30% de DEP incorporé puis diminue pour 35% (Tableau 24). Ils relient ces résultats à un phénomène d'antiplastification. Les antiplastifiants vont occuper le volume libre en bouts de chaînes puis ensuite l'ensemble du volume libre du polymère. L'antiplastification peut également entraîner une diminution du volume libre. Ceci réduit initialement la mobilité des chaînes et conduit à une rigidité plus importante du polymère. Cette explication pourrait convenir pour l'augmentation constatée entre 3 et 10% de DEP des travaux cités précédemment mais ne semble pas convenir à ce cas [130]. En effet, l'antiplastification a lieu pour de faibles taux introduit et devrait réduire l'élongation à la rupture car la flexibilité du matériau serait réduite, or ce n'est pas le cas. De plus, ces travaux vont à l'encontre des nombreux autres exploités dans cette revue de la littérature car ce sont les seuls à ne pas suivre une diminution continue de la contrainte à rupture à partir de 10% de DEP introduit.

Taux de DEP	Contrainte à rupture (MPa)	Elongation à rupture (%)
25	12,5 ± 1,5	8,7 ± 1,7
30	17,6 ± 1	10,6 ± 1,7
35	14,1 ± 0,9	17,8 ± 0,6

Tableau 24 : Evolution de la contrainte et de l'élongation à rupture après ajout de DEP d'après Wojciechowska [129]

Cependant, un exemple similaire a été décelé dans la littérature dans le cas d'un ajout de triacétine [134]. La contrainte à rupture augmente entre un échantillon contenant 10% de triacétine et un autre contenant 20% (Tableau 25). Toutefois les échantillons sont produits par évaporation de solvant plutôt que par voie fondue. Ceci est un point commun entre les deux travaux et fait le lien entre leurs résultats. Les autres plastifiants incorporés par voie solvant ne semblent pas montrer la même augmentation de la contrainte à rupture avec l'ajout de plastifiant supplémentaire. Ces constatations sont donc à pondérer. En revanche, la méthode de mise en œuvre utilisée pour plastifier l'acétate de cellulose semble bien avoir un impact sur les propriétés mécaniques. Ceci est avéré pour d'autres travaux utilisant du triéthyl citrate comme plastifiant [132].

Plasticizer	wt %	Young modulus (MPa)		Stress at break (MPa)		Strain at break (%)	
		Cast.	Melt proc.	Cast.	Melt. proc.	Cast.	Melt proc.
None	0	2073 ± 81	2158 ± 77	75.4 ± 3.5	76.8 ± 21.1	10 ± 2	6 ± 3
PEG(200)	10	1711 ± 50	1644 ± 81	49.0 ± 1.8	50.6 ± 1.3	11 ± 4	31 ± 15
	20	1754 ± 25	1600 ± 77	49.0 ± 1.7	38.3 ± 3.3	19 ± 13	35 ± 15
Triacetin	10	1817 ± 69	2153 ± 163	43.0 ± 2.6	59.3 ± 1.3	4 ± 1	11 ± 5
	20	1550 ± 105	1712 ± 72	51.3 ± 4.0	49.9 ± 2.9	9 ± 2	29 ± 17
Tripropionin	10	1995 ± 66	1776 ± 21	50.0 ± 6.9	52.7 ± 8.8	5 ± 2	27 ± 13
	20	1540 ± 44	1959 ± 193	45.0 ± 3.4	52.5 ± 4.8	11 ± 3	28 ± 16
Triethyl citrate	10	2027 ± 101	1861 ± 196	57.0 ± 1.4	50.8 ± 64	6 ± 1	9 ± 6
	20	1534 ± 86	1435 ± 59	52.7 ± 3.2	21.8 ± 11.2	11 ± 3	3 ± 0.4

Note: Mean values along with its standard deviation (±).

Tableau 25 : Comparaison des propriétés mécaniques pour 10 et 20% de différents plastifiants dont la triacétine dans un acétate de cellulose de DS 2,5 [134]

1.4.5.5 Impact sur la biodégradation

La dégradation en fin de vie du polymère va être influencée par la nature du plastifiant ainsi que le taux incorporé à l'acétate de cellulose dont le degré de substitution permet d'avoir cet effet de biodégradation. Certains travaux ont montré que l'ajout de plastifiant va augmenter le taux de biodégradation d'un acétate de cellulose de DS ≈ 2,5 [156], [157]. En effet, l'ajout de 20 ou 30% de

triacétine et de 30% de DEP permet d'améliorer les cinétiques de biodégradation (Figure 40) [140]. Cette propriété de fin de vie est intéressante du point de vue pour une application de type emballage alimentaire si le plastifiant ne migre pas lors de l'utilisation du produit.

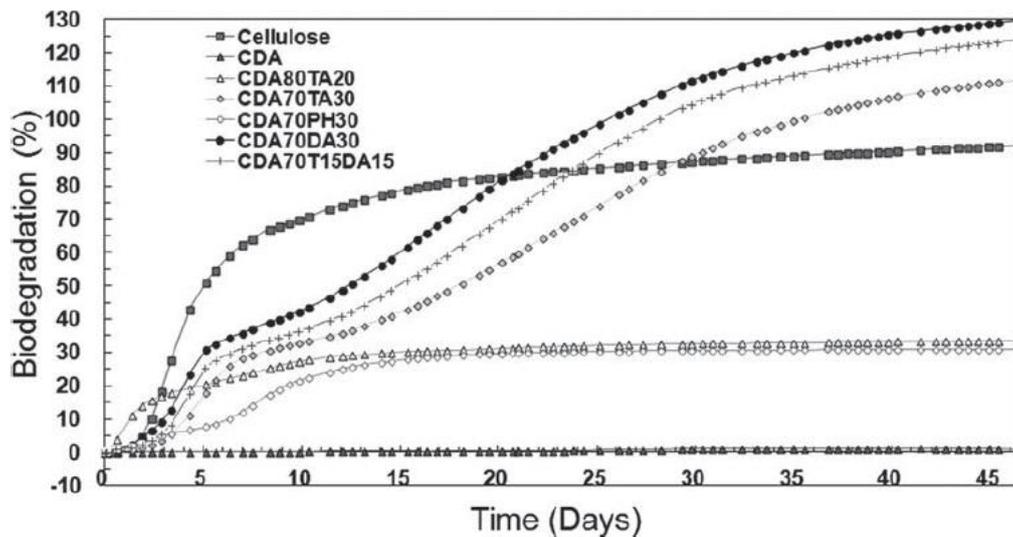


Figure 40 : Effet de l'ajout de triacétine (TA) et de DEP (noté PH) sur la biodégradation [140]

1.4.5.6 Interactions avec l'eau

L'acétate de cellulose possède à la fois des sites hydrophiles par les groupements OH latéraux et des sites hydrophobes par les groupements acétyles [100], [105]. Les molécules d'eau peuvent interagir avec les groupes hydroxyles libres le long des chaînes d'acétate de cellulose. Des auteurs soulignent le fait qu'il peut y avoir de l'eau liée à cœur dans l'acétate de cellulose. Les molécules d'eau peuvent participer à la plastification de manière conjointe au DEP par des liaisons hydrogènes faibles dans la chaîne principale et les chaînes latérales [106]. L'effet de plastification par l'eau a été démontré par des analyses mécaniques dynamiques (DMA) [96]. Certains auteurs soulignent le fait que l'acétate de cellulose ayant un comportement hydrophile marqué, il peut être supposé qu'une certaine quantité d'eau se retrouve fortement liée aux chaînes par les liaisons OH malgré le fait que le polymère se trouve être soigneusement séché avant d'être mis en œuvre à l'état fondu pour y incorporer le plastifiant [158]. D'autres prennent le contre-pied de cette analyse et estiment après des analyses par DMA qu'une extrusion à haute température permet d'empêcher la reprise en humidité car aucune

relaxation caractéristique de la présence d'eau n'était relevée. Ils n'évoquent cependant pas les conditions de stockage des échantillons ainsi produits [150]. La teneur en humidité contenue dans des films d'acétate de cellulose de DS 2,45 stockés dans des conditions ambiantes a été évaluée à 3% dans des éprouvettes injectées et 5% dans des films [99]. L'ajout de triacétine ou de DEP va augmenter l'hydrophobicité du matériau [134], [159].

Des travaux ont montré que l'humidité ne favorise pas la perte de plastifiant lors d'un stockage prolongé d'échantillons d'acétate de cellulose plastifié. En revanche, un pH faible contribue à favoriser la migration du DEP [148]. L'humidité présente lors du stockage peut conduire à une déacétylation du polymère [148]. Des travaux ont montré une dégradation de la masse molaire au cours du temps grâce à un vieillissement accéléré d'un acétate de cellulose de DS 2,5 [134].

1.5 Propriétés rhéologiques de l'acétate de cellulose

Dans la littérature, il existe peu de travaux concernant l'étude du comportement viscoélastique à l'état fondu de l'acétate de cellulose plastifié, et de ce fait encore moins concernant des systèmes acétate de cellulose / DEP ou triacétine. La majorité des propriétés rhéologiques de l'acétate de cellulose sont généralement établies par l'étude du polymère en solution.

1.5.1 Propriétés en solution

Le comportement de l'acétate de cellulose a été étudié dans divers solvants. Les solutions de polymère peuvent être considérées comme diluées, semi-diluées ou concentrées (Figure 41). Dans le premier régime, les interactions entre chaînes sont estimées comme ayant un effet négligeable et celles-ci sont libres de se déplacer dans le solvant de manière indépendante. Lorsque le taux de polymère augmente, les chaînes vont commencer à interagir jusqu'à former des systèmes composés d'enchevêtrements de chaînes en régime concentré.

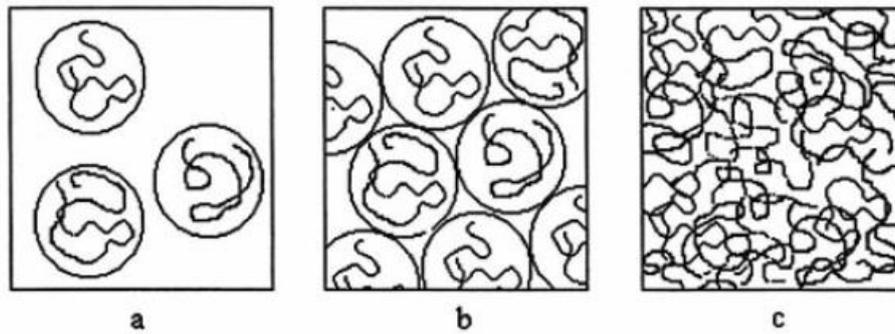


Figure 41 : Solution de polymère diluée, semi-diluée et concentrée [160]

Des travaux ont mis en évidence les propriétés rhéologiques de l'acétate de cellulose de DS 2,45 dans divers solvants contenant jusqu'à 20% de polymère. Les solvants étudiés sont le N,N-diméthylformamide (DMF), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le triéthyl phosphate (TEP) [161]. La viscosité des solutions contenant jusqu'à 3% de polymère se révèle indépendante du taux de cisaillement lors de mesures à 25°C avec un système cône-plan. Les solutions plus concentrées ont en revanche un comportement rhéofluidifiant. Les viscosités à cisaillement nul η_0 déterminées ont montré un fort effet de la nature du solvant (Tableau 26). Pour expliquer ceci, les auteurs avancent le fait que les chaînes d'acétate de cellulose peuvent former des liaisons intramoléculaires en solution (voir 1.3.4.4). Un bon solvant permettrait de libérer ces interactions par la solvation des chaînes d'acétate de cellulose et favoriserait des interactions polymère-solvant qui engendreraient une conformation étendue des chaînes. Dans le cas d'un mauvais solvant, les chaînes demeureraient dans une conformation intrinsèquement rigide.

wt. %	η_0 (Pa s)			
	DMF	DMSO	NMP	TEP
3	0.025	0.056	0.070	0.078
5	0.087	0.210	0.298	0.352
7	0.274	0.625	0.890	1.32
10	1.06	2.65	3.70	6.67
15	7.75	15.7	27.5	58.5
20	37.5	86.0	175	370

Tableau 26 : Viscosité à cisaillement nul de solutions d'acétate de cellulose de DS 2,45 à différentes concentrations [161]

Il a été montré précédemment que des associations entre chaînes existent dans les solutions d'acétate de cellulose (voir 1.3.4.4). Les auteurs ont conclu, par l'étude des viscosités spécifiques et intrinsèques, que les réseaux potentiellement formés par des liaisons hydrogènes interchaînes ne présentaient pas de signature notable sur les propriétés rhéologiques de solutions concentrées d'acétate de cellulose. De plus, selon eux, les chaînes rigides d'acétate de cellulose ne forment pas de véritables enchevêtrements en solution. Ils expliquent ceci par l'évolution de la complaisance en régime permanent (J^0_s) selon la concentration des solutions. En effet, la dépendance de J^0_s en fonction de la concentration (C) suivrait une loi de puissance en C^{-1} au lieu de C^{-2} . Ils ont également constaté l'absence de plateau caoutchoutique qu'ils relient à l'absence de chaînes de polymère enchevêtrées dans les solutions concentrées.

D'autres travaux ont tiré des conclusions quant aux propriétés viscoélastiques de l'acétate de cellulose en solution [162]. Un piège à solvant a été utilisé afin d'éviter l'évaporation lors des essais en raison de la volatilité de l'acétone. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un système cône-plan à 20°C. Les échantillons contiennent 25,4% d'acétate de cellulose de DS non précisé mais étant donné sa solubilité dans ce solvant, il s'agit probablement d'un diacétate de cellulose commercial. Selon les auteurs, les balayages en fréquence réalisés permettent de constater un comportement similaire aux thermoplastiques conventionnels fondus. La diminution monotone au cours du temps des modules du spectre des temps de relaxation irait dans ce sens également. L'évolution de la contrainte de cisaillement selon la variation du taux de cisaillement prédite à partir des temps de relaxation obtenus par les balayages en fréquence est similaire aux résultats expérimentaux. Ceci confirmerait que le polymère suit des lois de comportement classiques car les modèles utilisés décrivent le comportement de manière adéquat (Figure 42). Le comportement rhéologique de la solution d'acétone contenant 10% d'acétate de cellulose serait donc similaire à celui d'un polymère fondu. Selon les auteurs, ces résultats impliqueraient que les chaînes de polymère adoptent une configuration de chaînes enchevêtrées aléatoires dans l'acétone en solution concentrée comme des chaînes de polyéthylène ou de polystyrène. Ces conclusions vont à l'encontre des précédentes suggérant l'absence d'enchevêtrements dans des solutions concentrées.

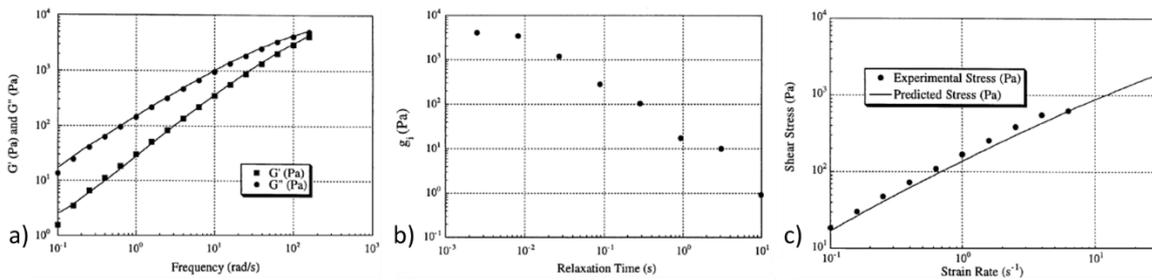


Figure 42 : Balayage en fréquence à 20°C pour 10% d'acétate de cellulose dans l'acétone (a), évolution de g_1 en fonction de λ_1 (b) et comparaison entre simulation et balayage fréquence expérimental (c) [162]

D'autres travaux concernant un acétate de cellulose de DS 2,5 dans divers solvants en présence ou non d'eau permettent de tirer des conclusions sur le comportement viscoélastique du polymère en solution [112]. Ici, les solutions contiennent 10% d'acétate de cellulose (CA). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un système plan-plan de diamètre 50mm à 25°C et d'un piège à solvant. Les solvants étudiés étaient l'acide acétique (HAc), le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc) et l'acétone. L'ensemble des solutions sans ajout d'eau montraient un comportement légèrement rhéofluidifiant aux faibles cisaillements puis une indépendance en fonction du taux de cisaillement lorsque celui-ci augmente (Figure 43). La viscosité du système CA/HAc est la plus élevée et celle du CA/acétone la plus faible. Selon les auteurs, ceci s'explique par le fait que l'acide acétique a la plus grande capacité d'interaction par liaisons hydrogènes selon son paramètre δ_h utilisé dans les calculs du paramètre de solubilité de Hansen. A l'inverse, l'acétone a le plus faible δ_h . Les interactions entre le solvant et le polymère seraient plus fortes pour l'acide acétique et ceci limiterait la capacité de la chaîne polymère à se mettre dans une conformation étendue et augmenterait par conséquent la viscosité. L'ajout d'eau dans les solutions favoriserait la formation d'agrégats dans les solutions par des interactions hydrogènes.

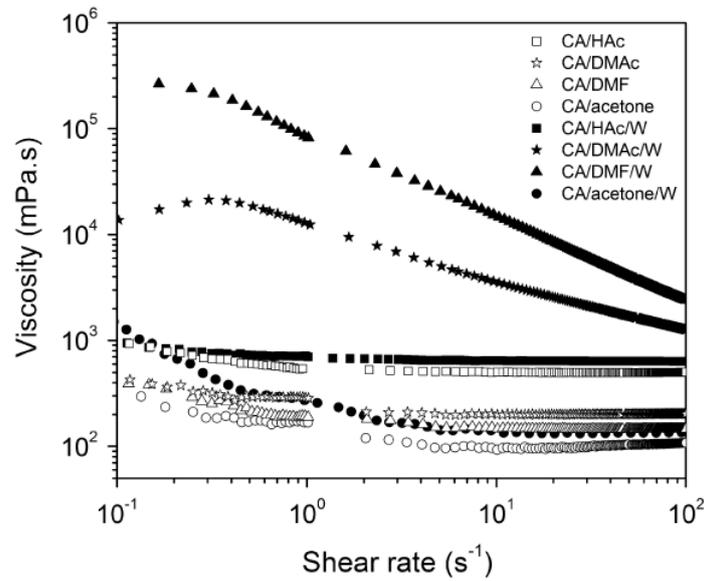


Figure 43 : Viscosité selon le taux de cisaillement pour des solutions contenant 10% d'acétate de cellulose de DS 2,5 en présence ou non d'eau [112]

Des balayages en fréquence des solutions CA/HAc et CA/acétone montrent que les solutions présentent un comportement de liquide viscoélastique (Figure 44). Selon les auteurs, les comportements des solutions contenant 10% d'acétate de cellulose correspondent à ceux de polymères enchevêtrés en solutions classiques. Ils affirment ceci notamment en se basant sur le respect des pentes en régime terminal aux basses fréquences de G' évoluant en ω^2 et G'' en ω^1 .

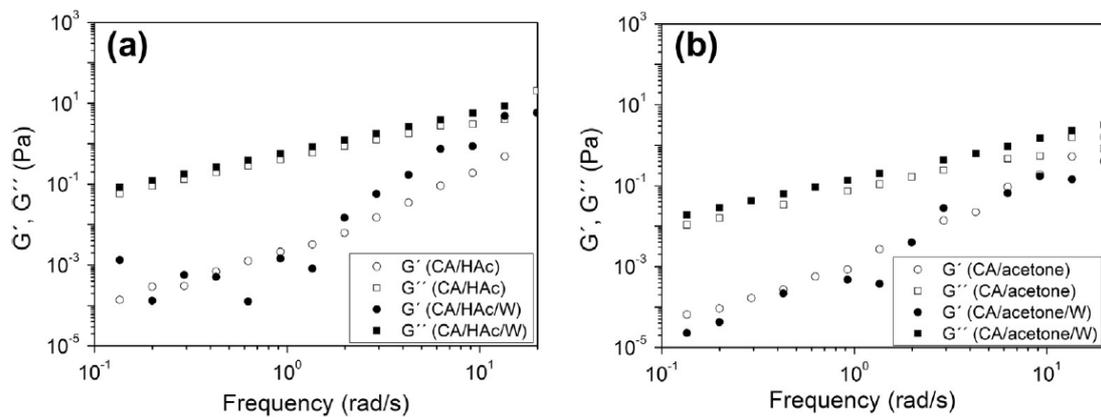


Figure 44 : Balayages en fréquence pour une solution CA/HAc (a) et CA/acétone (b) [112]

Les structures d'acétate de cellulose en solution ont été sollicitées en appliquant un cisaillement à l'aide d'un rhéomètre équipé d'un système de mesure de type Couette. Une vitesse élevée va affecter la structure et la rendre instable car celle-ci retourne à un état d'équilibre différent du système initial. Le spectre des temps de relaxation est alors plus étroit [163]. Ceci indiquerait une restructuration du réseau de chaînes dans la solution après l'application d'un cisaillement.

Le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose en solution dépend de la conformation de la chaîne qui va elle-même dépendre de la nature du solvant et de son efficacité. Leur influence sur l'existence de liaisons intra et intermoléculaires va modifier la viscosité des solutions. Mais malgré les interactions et la formation de clusters, même dans de bons solvants, le comportement rhéologique des solutions concentrées ne semble à priori pas affecté par ces hétérogénéités et la formation de réseaux entre les macromolécules. Le comportement de l'acétate de cellulose semble conforme à celui des polymères classiques malgré quelques controverses dans la littérature, notamment concernant l'existence ou non d'enchevêtrements dans les solutions. Il est à présent temps de se concentrer sur le comportement de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu en présence de plastifiants externes, le cœur de cette thèse.

1.5.2 Propriétés à l'état fondu

Les propriétés viscoélastiques à l'état fondu du polymère plastifié de DS 2,5 et ayant une M_w de 185 600 g/mol ont été étudiées à travers certains travaux [158]. Les recherches ont été menées en utilisant deux plastifiants externes différents. Il s'agit du citrate de triéthyle (TEC) et de la triacétine, nommée ici glycerol triacetate (GTA). Un seul taux de plastifiant fixé à 15% est étudié. Des balayages en fréquence ont été réalisés sur les systèmes CA / TEC et CA / GTA à 210°C, 220°C et 230°C à l'aide d'un rhéomètre équipé d'un système plan-plan. Les courbes présentées sont celles obtenues pour le TEC mais les auteurs précisent que des courbes similaires sont obtenues en utilisant la triacétine comme plastifiant externe (Figure 45). Aux hautes fréquences, l'acétate de cellulose plastifié a un comportement rhéofluidifiant aux différentes températures. Les modules de conservation (G') et de perte (G'') diminuent comme attendu avec l'augmentation de la température. L'intersection des courbes représentant G' et G'' selon la fréquence est décalée à de plus hautes fréquences si la température augmente. Avec des températures plus élevées, la mobilité et la flexibilité des chaînes sont augmentées ce qui facilite le désenchevêtrement. Par conséquent, les temps de relaxation

diminuent et le croisement des modules symbolisant le passage d'un comportement élastique à visqueux subit ce décalage. Selon les auteurs, l'acétate de cellulose aurait globalement un comportement rhéologique typique des thermoplastiques conventionnels.

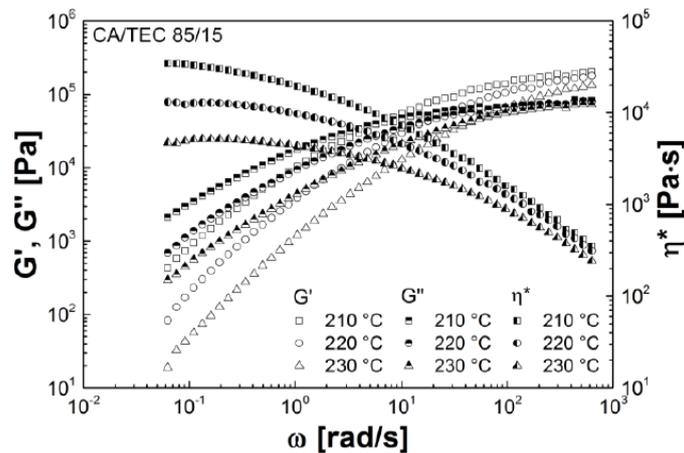


Figure 45 : Balayages en fréquence à différentes températures pour un acétate de cellulose de DS 2,5 plastifié par 15% de TEC [158]

Les auteurs ont comparé les courbes maîtresses du polymère plastifié par 15% de TEC et par 15% de triacétine obtenues à partir des mesures réalisées à différentes températures (Figure 46). Un facteur de translation dépendant de la température et nommé a_T a été appliqué. Les auteurs soulignent le fait que des écarts assez faibles sont visibles aux basses fréquences entre les deux plastifiants utilisés. Les modules sont légèrement plus faibles (30% pour G' et 27% pour G'') tout comme la viscosité complexe (15%) pour les échantillons plastifiés par la triacétine. Ceci indiquerait selon eux une meilleure plastification et une dilution des chaînes d'acétate de cellulose dans la triacétine. En revanche, les auteurs ne soulignent pas le fait qu'aux temps courts, le comportement semble très similaire entre les deux types de plastifiants et que le plateau caoutchoutique ne semble à première vue pas influencé par la nature du plastifiant.

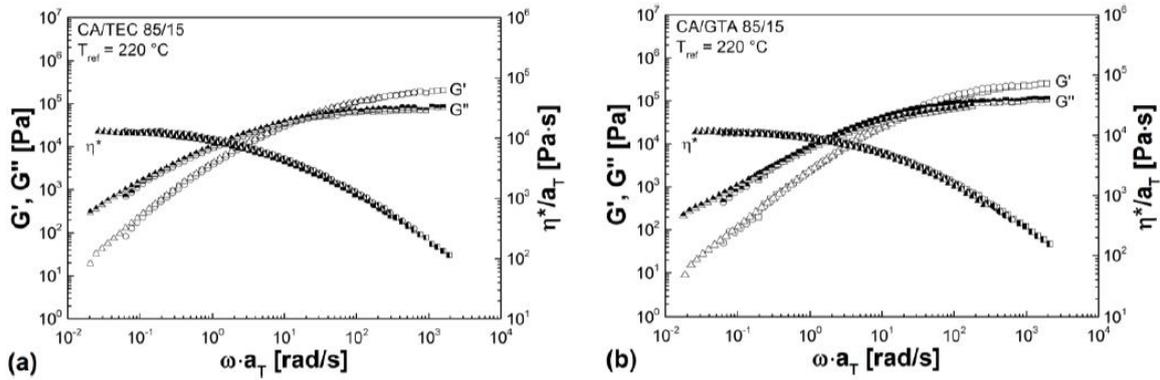


Figure 46 : Courbes maîtresses représentant G' et G'' selon la fréquence pour les systèmes CA / TEC (a) et CA / GTA (b) [158]

Des travaux complémentaires ont été menés par la même équipe. La viscosité de l'acétate de cellulose de DS 2,5 a été suivie à 220°C en y incorporant de 15 à 25% de TEC [122]. Un rhéomètre équipé d'un système cône-plan a été utilisé pour les faibles valeurs de cisaillement et un rhéomètre capillaire a été utilisé pour les taux de cisaillement les plus élevés. La viscosité à cisaillement nul va diminuer avec l'augmentation du taux de plastifiant. Les résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir une courbe maîtresse par un facteur de translation dépendant de la concentration noté a_c . Le comportement du polymère plastifié suit la loi de Carreau-Yasuda (Figure 47).

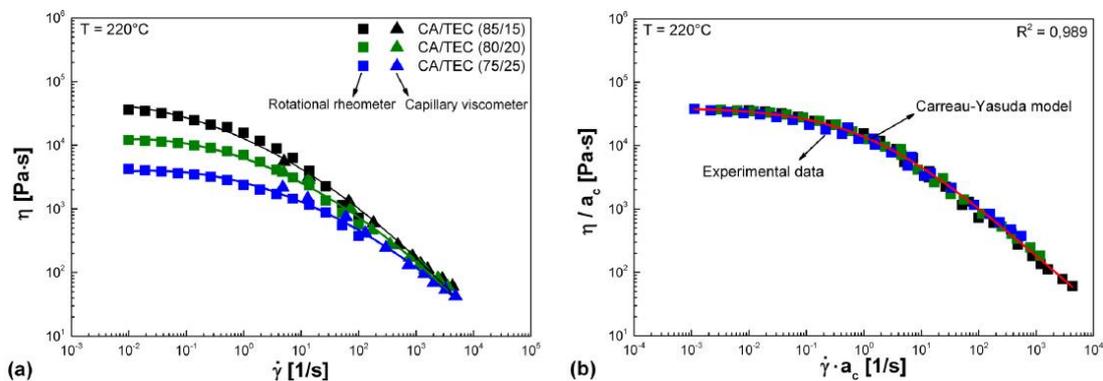


Figure 47 : Viscosité en cisaillement η des différents systèmes CA/TEC en fonction du taux de cisaillement (a) et courbe maîtresse obtenue comparée au modèle prédictif (b) [122]

Dans le cas de l'acétate de cellulose plastifié par le TEC, la viscosité élongationnelle a été étudiée à 220°C à l'aide d'un système d'extrusion équipé d'un appareil Rheotens en sortie. Cet appareil est

équipé de rouleaux entraînant la matière et d'un analyseur permettant de déterminer une force en fonction de la vitesse des rouleaux. Les résultats obtenus montrent que la viscosité élongationnelle de l'acétate de cellulose plastifié augmente avec l'augmentation du taux d'extension jusqu'à atteindre un maximum (Figure 48). Ce comportement signifie qu'il y a un rhéoépaississement du matériau. L'augmentation du taux de plastifiant ne modifie pas ce comportement particulier. En revanche, le maximum atteint semble très légèrement décalé vers un taux d'extension plus élevé. Les auteurs indiquent qu'un taux de plastifiant plus élevé favorise le désenchevêtrement des chaînes d'acétate de cellulose et diminue donc la viscosité élongationnelle.

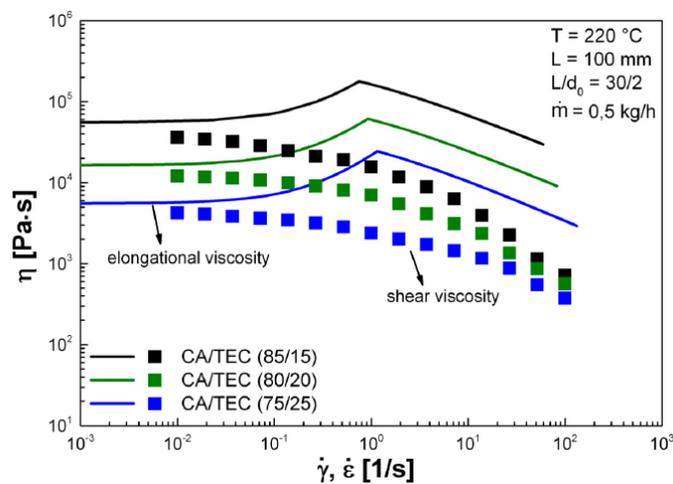


Figure 48 : Viscosité élongationnelle des différents systèmes CA/TEC [122]

Enfin, d'un point de vue pratique, il est possible de mettre en regard le comportement rhéologique de l'acétate de cellulose avec l'étape de transformation. En général, les plastifiants permettent de diminuer les temps de relaxation des chaînes polymères lors de mise en forme en voie fondue. Un retour à l'état d'équilibre des chaînes plus rapide permet d'augmenter les cadences de production [154]. Le plastifiant va également diminuer la viscosité du polymère ce qui permettra de faciliter son écoulement et sa mise en œuvre [123], [126]. Cette diminution de la viscosité a été constatée avec l'incorporation de triacétine, de TEC ou encore de polyéthylène glycol (PEG) [98], [122]. La viscosité de l'acétate de cellulose demeure néanmoins importante à des températures élevées en comparaison avec des thermoplastiques conventionnels ou d'autres dérivés cellulosiques, même lorsque le polymère est plastifié (Figure 49).

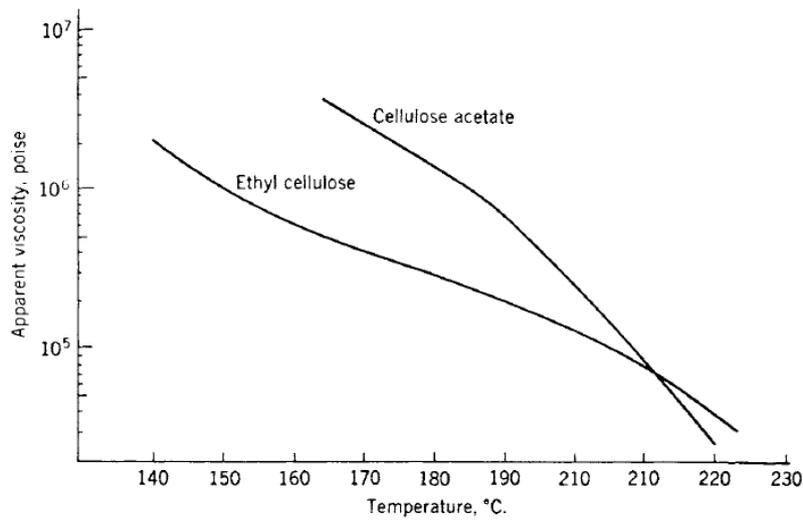


Figure 49 : Comparaison des viscosités apparentes de deux dérivés cellulosiques en fonction de la température à partir de poudres utilisées pour l'injection de pièces à $\dot{\gamma}=10s^{-1}$ [86]

Dans le domaine industriel, l'indice de fluidité à chaud (MFI) est utilisé pour obtenir des données comparatives entre les polymères et estimer leur processabilité de manière simple. A nouveau, il est possible de constater que l'acétate de cellulose nécessite une incorporation de plastifiant supérieure par rapport à d'autres esters de cellulose pour un MFI équivalent pour une température donnée (Figure 50). La nature du plastifiant n'est pas évoquée dans les travaux exposant ce résultat.

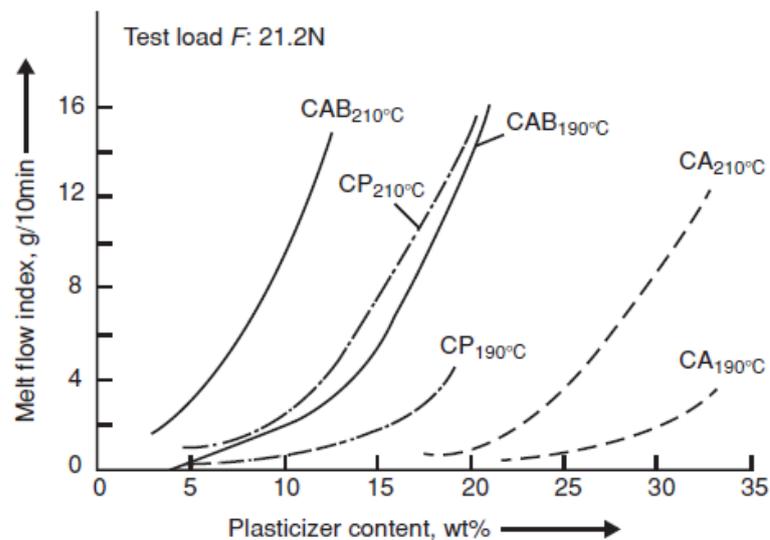


Figure 50 : MFI de différents esters de cellulose selon le taux de plastifiant et la température [9]

Le peu de littérature disponible concernant le comportement rhéologique de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu semble à première vue aller dans le sens d'un comportement conventionnel selon les auteurs. Cependant, les mesures ont été réalisées à des températures élevées sur une plage limitée et les différentes conclusions ont été tirées à partir de mesures directes et non pas selon l'évolution des paramètres rhéologiques pour différents taux de plastifiant. Or, ce sont davantage les lois d'échelle qui reflètent les mécanismes et qui font sens. Par expérience industrielle, un comportement différent des thermoplastiques conventionnels avait été constaté lors de la mise en œuvre de l'acétate de cellulose. Il y a donc un intérêt de chercher les causes de ce comportement atypique de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu peu abordé dans la littérature à l'heure actuelle.

1.6 Conclusion

Cette partie bibliographique a permis de mettre en lumière la ressource renouvelable dont est issu l'acétate de cellulose étudié dans cette étude, à savoir la cellulose. Les différentes sources et les traitements nécessaires à son extraction ont été évoqués ainsi que la structure particulière de ce polysaccharide. Les modifications chimiques réalisées pour parvenir à l'utilisation de la cellulose dans le domaine de la plasturgie à l'échelle industrielle ont été présentées. Le développement de l'acétate de cellulose au cours du temps a été relaté ainsi que ses principales applications. Les étapes de production ont été détaillées dans le but de mieux appréhender les particularités du polymère inhérentes à sa fabrication à l'échelle industrielle. Par la suite, les différentes propriétés de l'acétate de cellulose ont été présentées. La nécessité de recourir à l'utilisation de plastifiants a également été démontrée.

Dans l'ensemble, la littérature pointe des incohérences entre les résultats et les interprétations de différentes études. La complexité structurale de l'acétate de cellulose et des associations pouvant exister entre les chaînes en est la cause. De plus, ses propriétés sont influencées par de nombreux facteurs tels que la pureté de la cellulose utilisée, les traitements qu'elle a subis ou encore le degré de substitution. Il est également possible de mettre en avant le fait que l'acétate de cellulose fut largement étudié il y a quelques décennies puis quelque peu oublié avant de connaître un regain d'intérêt ces dernières années. Par conséquent, certains résultats ont été précisés par l'amélioration continue des techniques de caractérisation et des connaissances générales concernant les matériaux

polymères biosourcés. Les publications scientifiques les plus récentes sur le sujet n'étant pas forcément de meilleure qualité ou de plus grand intérêt, un effort a été fait dans cette revue bibliographique pour mettre en regard les résultats de différentes époques et vérifier leur perspicacité.

Les mécanismes de plastification ainsi que les critères devant être remplis par ceux-ci lors de leur sélection ont été présentés. Les plastifiants habituellement utilisés dans le cas de l'acétate de cellulose ont été évoqués, notamment le diéthyl phtalate (DEP) et la triacétine retenus dans le cadre de cette étude. Le recours à des plastifiants modifie les propriétés du polymère et ceci a été mis en avant que ce soit pour les propriétés thermiques, structurelles ou mécaniques. Le point clé de la miscibilité a été abordé ainsi que les effets de l'ajout de plastifiant sur les interactions entre le polymère et l'eau, un point important dans l'étude des dérivés cellulosiques. A nouveau, la complexité des systèmes acétate de cellulose / plastifiant a été mis en avant au vu de la variété des résultats et des conclusions tirées par différents auteurs.

Tout ceci a abouti à une revue de la littérature concernant les propriétés viscoélastiques de l'acétate de cellulose, dans un premier temps en solution puis à l'état fondu, le cœur de cette étude. Les travaux réalisés au cours de cette thèse et présentés dans ce manuscrit trouvent leur place en raison du manque d'informations concernant le comportement viscoélastique à l'état fondu de l'acétate de cellulose plastifié. Les conclusions tirées de la littérature évoquant un comportement semblable à des thermoplastiques conventionnels vont à l'encontre de constatations expérimentales industrielles et peuvent sembler incohérentes au vu de la particularité structurelle initiale du polymère.

L'étude du comportement en écoulement du polymère dans les gammes de températures utilisées pour produire des pièces par les moyens de mise en œuvre conventionnels des thermoplastiques est techniquement fondamentale. Une compréhension complète de la structure à l'état fondu et des mécanismes qui pilotent le comportement du polymère permettrait d'optimiser les conditions des procédés de transformation de manière à ne pas altérer le polymère tout en améliorant les cadences de production ou la qualité des produits finis.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1 Matériaux

L'acétate de cellulose sous forme pulvérulente utilisé dans le cadre de cette thèse a été fourni par Solvay. Son degré de substitution est de 2,45. Sa masse molaire moyenne en masse est de 93 000 g/mol et sa polydispersité de 2,2. Cet acétate de cellulose a été utilisé comme référence pour l'ensemble des travaux et présente notamment l'avantage d'être soluble dans l'acétone, un solvant commun et bon marché. Dans un but de compréhension de certaines propriétés, un second lot d'acétate de cellulose de DS 2,45 possédant des sulfates résiduels a également été mis en œuvre. Ce second lot est référencé comme le lot dégradé dans ce manuscrit.

Deux plastifiants ont été utilisés au cours de ces travaux. Le diéthyl phtalate (DEP) utilisé provient de chez Proviron (pureté $\geq 99,5\%$). Il s'agit du grade Provichem 1622. La triacétine (TA) utilisée a quant à elle été produite par Lanxess (pureté $\geq 99,5\%$).

Pour une étude complète, en particulier du diagramme de phase, des échantillons avec des taux de plastifiant entre 0 et 100% ont été préparés.

2.2 Mise en œuvre

Deux méthodes de mise en œuvre complémentaires ont été utilisées. L'extrusion pour les échantillons à faible taux de plastifiant et l'évaporation de solvant pour les échantillons les plus plastifiés (Figure 51). Des points comparatifs ont été réalisés en produisant également par évaporation des échantillons peu plastifiés afin d'étudier les éventuels effets de la mise en œuvre industrielle sur les propriétés du polymère plastifié obtenu. Il est nécessaire d'employer ces deux méthodes, car l'extrusion et le bobinage de films ne s'avèrent plus possibles au-delà d'un taux critique de plastifiant introduit en raison de la très faible viscosité de l'acétate plastifié. Les films obtenus par les deux voies de plastification de l'acétate de cellulose ont été réalisés de manière à optimiser leur épaisseur pour pouvoir les caractériser à l'aide de rhéomètres équipés de géométries plans parallèles. L'objectif était d'obtenir des films d'une épaisseur comprise entre 0,5mm et 1mm afin d'éviter de devoir superposer plusieurs échantillons pour avoir un entrefer acceptable lors des mesures. Il est important de souligner que la poudre d'acétate de cellulose est placée en étuve à 70°C pendant au moins 24h avant toute

mise en œuvre afin de supprimer l'humidité contenue dans celle-ci. Ceci a pour but d'éviter des phénomènes de dégradation lors de la transformation, notamment lors de l'extrusion [51].



Figure 51 : Méthode de mise en œuvre employée pour analyser l'ensemble du diagramme de phases

2.2.1 Extrusion

Lors de l'extrusion, il est important de plastifier l'acétate de cellulose par le DEP ou la triacétine de la manière la plus homogène possible tout en veillant à ne pas dégrader le polymère par la température ou le cisaillement et en évitant les pertes de plastifiant. L'extrusion a été réalisée avec une extrudeuse bi-vis co-rotative Leistritz ZSE 18 MAXX équipée d'une filière plate de largeur 300mm. Elle est équipée de vis de diamètre 18 et de longueur 44D. Le profil de vis a été optimisé par Solvay pour l'extrusion de l'acétate de cellulose. Le plastifiant liquide est introduit par le doseur principal à l'aide d'une pompe doseuse péristaltique et l'acétate de cellulose en poudre par le gaveur latéral. Une bobineuse OCS CR7 a permis d'obtenir les films en sortie d'extrudeuse. Le film extrudé passe entre deux rouleaux de refroidissement puis est bobiné. Les températures de l'extrudeuse, de la filière et des rouleaux de refroidissement sont adaptées en fonction du taux de plastifiant introduit. Les différentes conditions de mise en œuvre utilisées selon les différentes formulations sont disponibles en annexes (Annexe 1 et 2). Les gammes de vitesses de rotation des vis et des températures exploitées correspondent à celles relevées pour des échantillons plastifiés par du citrate de triéthyle (TEC) également produits en extrudeuse bi-vis [132]. Pour les faibles taux de plastifiant, la température doit nécessairement être augmentée afin d'avoir un écoulement du polymère. La température de dégradation de l'acétate de cellulose de DS 2,45 ne devant pas être dépassée, le taux de plastifiant minimal introduit est de 10% en masse. En deçà, la mise en œuvre par extrusion devient délicate. De plus, l'augmentation de la température avec la diminution du taux de plastifiant permet de limiter les effets d'orientations des macromolécules dans le film produit [153].

2.2.2 Evaporation de solvant

La seconde voie de mise en œuvre utilisée, notamment pour les échantillons contenant de forts taux de plastifiants, est l'évaporation de solvant. L'acétate de cellulose et le plastifiant sont introduits à concentration de 10% en masse dans de l'acétone. Ce taux de 10% en masse du mélange dans le solvant a été repris en suivant les modes opératoires de différents travaux [134], [143], [154], [164]. Les mélanges sont agités par un barreau magnétique à température ambiante pendant un minimum de 24h puis sont coulés dans des moules en PTFE (Figure 52). Ces moules sont surmontés d'une cloche en verre perforé afin de former une cloche d'évaporation. Ils permettent de contrôler la cinétique d'évaporation qui a une influence notable sur l'homogénéité des films obtenus par cette méthode. Le diamètre du trou de la cloche d'évaporation a été repris de travaux précédents ayant apporté une optimisation de ce procédé [97].

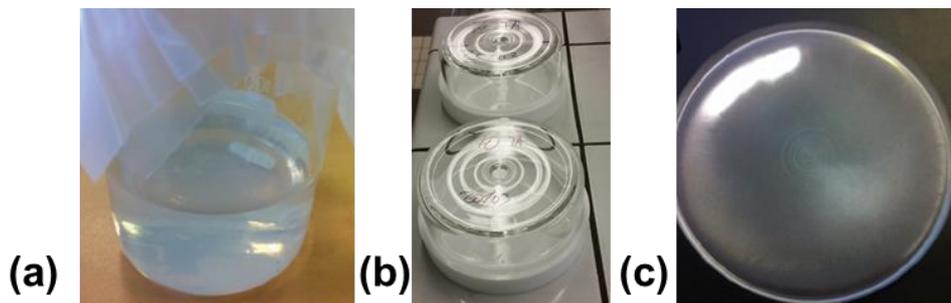


Figure 52 : Solubilisation et plastification dans l'acétone (a), évaporation avec cinétique contrôlée (b) et exemple de film obtenu contenant 35% de triacétine (c)

Des films contenant peu de plastifiant ont été réalisés par cette méthode afin d'avoir des points comparatifs avec ceux produits par extrusion. Les taux de 10%, 15% et 35% en masse ont été réalisés. Certains travaux avancent le fait que pour des échantillons préparés en voie solvant, le polymère a davantage de temps pour relaxer les contraintes résiduelles après la mise en œuvre en comparaison à une préparation par voie fondue [152]. En revanche, la production par évaporation graduelle de l'acétone empêche de dépasser l'équilibre thermodynamique de saturation contrairement à un mélange en voie fondue à une température élevée comme il avait été évoqué précédemment (1.4.5.3) [153]. D'autres auteurs avaient relevé un effet de la vitesse de rotation de vis sur les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose plastifié [132].

2.3 Rhéologie

La rhéologie est une branche multidisciplinaire de la physique permettant de décrire le comportement d'un matériau en écoulement à partir de lois de comportement reliant la contrainte et la déformation qui permettent d'obtenir des données sur la structure des matériaux. L'étude du comportement rhéologique des polymères est particulièrement importante car ce sont des fluides complexes possédant un comportement dit viscoélastique. Ceci signifie que leur comportement se situe entre celui d'un liquide newtonien idéal (composante visqueuse) et d'un solide hookéen idéal (composante élastique). Le comportement en écoulement d'un polymère est physiquement relié aux interactions induites par la mise en mouvement des macromolécules.

Il est nécessaire de distinguer deux domaines de mesures rhéologiques. Les études dans le domaine linéaire sont réalisées par l'application de faibles déformations sur un échantillon fondu. Elles comprennent les régimes dynamiques et transitoires. Celles déterminées hors de ce domaine linéaire sont réalisées en régime permanent ou transitoire avec de grandes déformations (Figure 53).

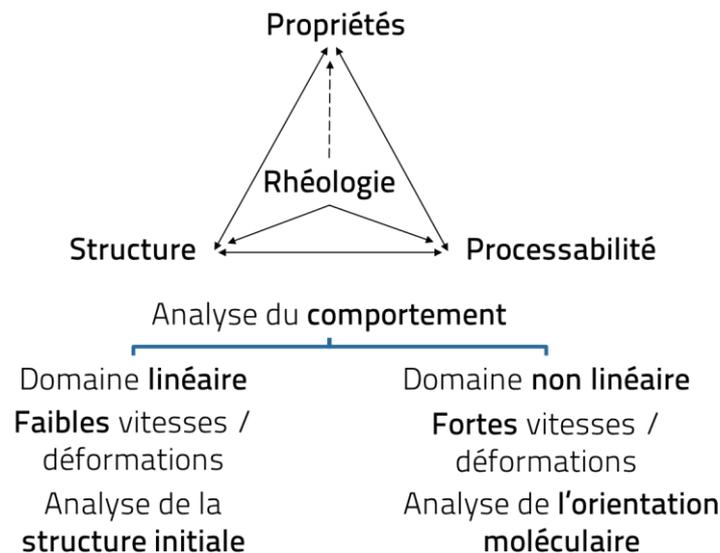


Figure 53 : Utilisation de la rhéologie pour la compréhension des polymères

2.3.1 Comportement viscoélastique linéaire

L'analyse d'un polymère à l'état fondu dans le domaine linéaire permet d'étudier son comportement viscoélastique autour de sa configuration d'équilibre. Les faibles amplitudes de déformations appliquées ainsi que les faibles vitesses de déformations permettent d'obtenir des informations structurelles en sollicitant les chaînes polymères sans pour autant entraîner une modification significative de la position des molécules par rapport à leur état d'équilibre [165]. Pour se faire, deux méthodes expérimentales permettant de suivre le comportement viscoélastique linéaire ont été utilisées et seront par conséquent détaillées. Il s'agit d'essais dynamiques par des tests oscillatoires et d'essais transitoires.

2.3.1.1 Essais dynamiques

La première voie expérimentale utilisée dans le domaine linéaire est l'application d'une faible déformation périodique au matériau. Il en résulte donc un cisaillement oscillatoire. Pour une déformation élastique de ce type, la structure du polymère peut reprendre sa configuration d'origine une fois la déformation relâchée. L'échantillon est soumis à une sollicitation sinusoïdale fonction du temps de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Équation 5})$$

Avec ω (rad/s) correspondant à la fréquence angulaire. A partir de cette déformation sinusoïdale appliquée, il est possible de mesurer ainsi une contrainte $\sigma(t)$ présentant un déphasage δ par rapport à la déformation appliquée :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (\text{Équation 6})$$

Ce déphasage va dépendre des propriétés du matériau. Dans le cas d'un solide élastique idéal, ce déphasage est nul. Dans le cas d'un liquide visqueux idéal sa valeur sera de $\frac{\pi}{2}$. Entre ces deux valeurs, les matériaux comme les polymères possèdent un comportement viscoélastique (Figure 54).

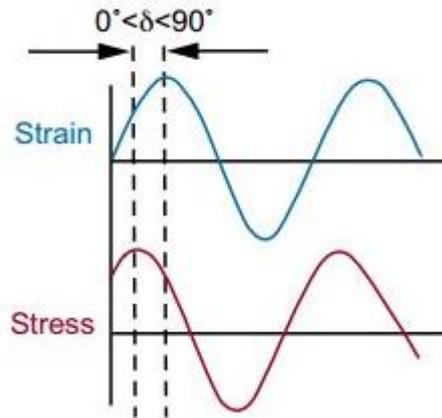


Figure 54 : Déphasage δ entre la déformation appliquée et la contrainte mesurée dans le cas de polymères viscoélastiques

La contrainte subite par l'échantillon peut également être décomposée en deux parties à partir de la relation suivante :

$$\delta(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sin \delta \quad (\text{Équation 7})$$

Cette équation permet de faire apparaître deux composantes. La première (en phase) représentant la partie élastique du module est notée G' et peut être appelée module de conservation (ou stockage). Ceci correspond à l'énergie stockée par le matériau lors de sa déformation. La seconde (en quadrature de phase) représentant la partie visqueuse du comportement est notée G'' et peut être appelée module de perte. G'' correspond quant à lui à l'énergie dissipée par les frictions entre les macromolécules, par exemple.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{Équation 8})$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{Équation 9})$$

Ces modules de conservation et de perte peuvent être regroupés par une notation employant le module de cisaillement complexe G^* permettant de décrire l'ensemble du comportement viscoélastique.

$$G^* = G' + jG'' \text{ et } |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (\text{Équation 10})$$

Les deux modules sont également liés par le facteur de perte, également appelé facteur d'amortissement. Il permet de décrire le rapport entre les deux parties du comportement viscoélastique et se définit de la manière suivante :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Équation 11})$$

Suivre l'évolution du facteur de perte permet notamment de déterminer la transition d'un état solide à visqueux.

Pour réaliser des mesures dans le domaine linéaire, la déformation appliquée doit être assez faible pour conserver des modules G' et G'' indépendants de l'amplitude de déformation. Dans ce domaine, il est alors possible de solliciter les chaînes polymères sans engendrer une modification de la configuration d'équilibre de celles-ci ce qui permet d'obtenir les propriétés intrinsèques du matériau à l'état fondu. L'étude dans le domaine linéaire s'avère donc fondamentale pour analyser la structure de l'acétate de cellulose plastifié.

2.3.1.2 Essais transitoires

La seconde voie expérimentale consiste à réaliser une expérience en régime transitoire. Dans le cas de la relaxation, une déformation γ_0 est imposée au polymère puis maintenue. La contrainte résultante mesurée s'écrit sous la forme :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (\text{Équation 12})$$

Avec $G(t)$ correspondant au module de relaxation de l'échantillon au cours du temps.

En suivant le même principe, il est possible d'appliquer une contrainte constante à l'échantillon et suivre l'évolution de la déformation résultante au cours du temps (Figure 55). A la fin de l'application de la contrainte, une phase dite de recouvrance s'opère. Elle est liée au retour à un état d'équilibre des chaînes du polymère. Ce type d'essai correspond à du fluage et a été utilisé pour étudier l'acétate de cellulose plastifié au cours de ces travaux. La déformation est reliée à la contrainte imposée par la complaisance de fluage J (Pa^{-1}) de la manière suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (\text{Équation 13})$$

La complaisance de fluage est également définie comme l'inverse du module de cisaillement.

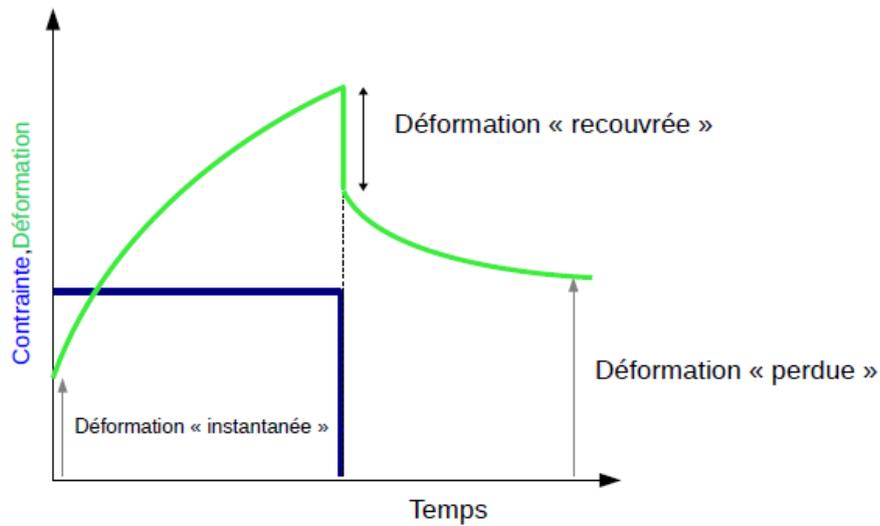


Figure 55 : Essai de fluage suivi de recouvrance pour un matériau viscoélastique

2.3.1.3 Courbes en fréquence typiques

A l'aide des mesures oscillatoires en régime dynamique, il est très répandu d'utiliser des représentations de G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire afin d'étudier le comportement viscoélastique d'un polymère à l'état fondu. Dans le cas d'un polymère classique possédant des chaînes enchevêtrées, il est possible de déterminer quatre principales régions marquées (Figure 56). Les enchevêtrements existent pour des chaînes de masses molaires suffisamment élevées et impliquent que le mouvement d'une chaîne sera limité par la présence des chaînes voisines et influencera leur mouvement également au-delà d'une simple friction monomérique. Les enchevêtrements sont considérés comme des nœuds physiques entre les chaînes et forment un réseau temporaire [166]. Des modèles basés sur le principe du tube (modèle de reptation) ont été développés pour expliciter les phénomènes liés à la relaxation en présence d'enchevêtrements [167]–[169].

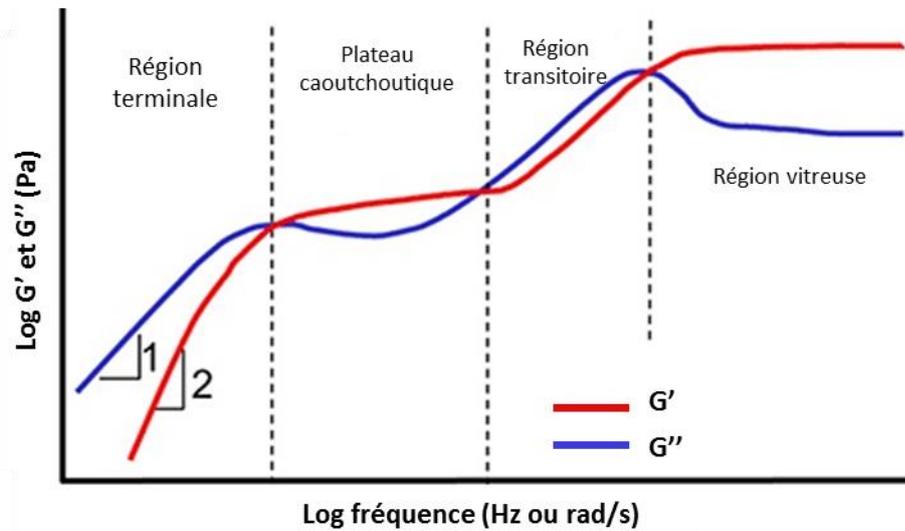


Figure 56 : Evolution typique de G' et G'' selon la fréquence pour des polymères enchevêtrés

La première région aux basses fréquences, et donc aux temps longs, correspond à la région terminale. A ces temps longs, le polymère présente un écoulement visqueux caractérisé par l'évolution de $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega^1$. Les chaînes entières de polymère peuvent se déplacer librement. La seconde région correspond au plateau caoutchoutique. Elle se caractérise par la faible variation du module de conservation. Elle est physiquement reliée à l'existence d'enchevêtrements entre les chaînes polymères. La troisième région est une zone de transition correspondant à des mouvements locaux des chaînes impliquant un nombre limité de monomères de l'ordre de 50 à 100 motifs répétitifs du polymère. Sur cette gamme de fréquences, G' et G'' évoluent de la même manière avec $G'' > G'$. Enfin, la dernière région se rapporte à l'état vitreux du polymère avec G' qui devient très supérieur à G'' et se stabilise.

Dans le cas d'un polymère composé de chaînes courtes non enchevêtrées, la région transitoire succède directement à la région terminale avec G' et G'' identiques suivant une loi de puissance d'exposant $\frac{1}{2}$ selon le modèle de Rouse (Figure 57):

$$G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Équation 14})$$

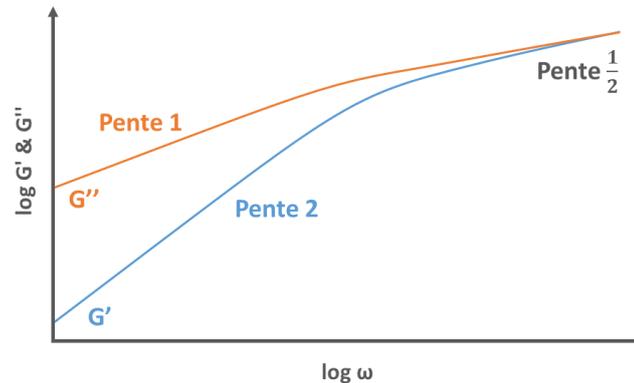


Figure 57 : Evolution typique de G' et G'' selon la fréquence pour des polymères composés de chaînes courtes non enchevêtrées

2.3.1.4 Equivalence temps-température

Dans le but d'obtenir des informations concernant le comportement d'un polymère sur la plus large gamme de fréquences possible, il s'avère très intéressant de mettre à profit le principe d'équivalence temps-température (TTS). Les mesures aux basses fréquences étant longues à réaliser, un échantillon peut présenter des réactions de dégradation, de modification chimique ou encore morphologique. Modifier la température de mesure va permettre de s'affranchir de ces problèmes. En effet, les effets de la fréquence et ceux de la température sur le système s'avèrent être dépendants. Grâce à ce phénomène, il est possible d'accéder à des temps de relaxation longs simplement en augmentant la température de mesure et en conservant une plage de fréquences exploitées raisonnable, généralement comprise entre 100rad/s et 0,01 rad/s. Ensuite, une superposition de l'ensemble des balayages en fréquence réalisés à différentes températures peut être réalisée. La courbe ainsi obtenue est connue sous le nom de courbe maîtresse. Il suffit d'appliquer un facteur de translation horizontal a_T en sélectionnant une température de référence (T_{ref}). Dans la pratique, il est également nécessaire d'appliquer un coefficient de translation vertical b_T afin de faire correspondre les modules G' et G'' mesurés aux différentes températures. Afin de s'affranchir des décalages de modules pouvant exister, il est préférable de déterminer le coefficient a_T en superposant les courbes du facteur $\tan \delta$ pour lesquelles seules les translations horizontales sont significatives. Les coefficients b_T sont ensuite appliqués si besoin pour obtenir la courbe maîtresse finale (Figure 58). La translation associée peut s'écrire de la manière suivante :

$$G'(\omega, T) = G'(\omega \cdot a_T, T_{ref}) \quad (\text{Équation 15})$$

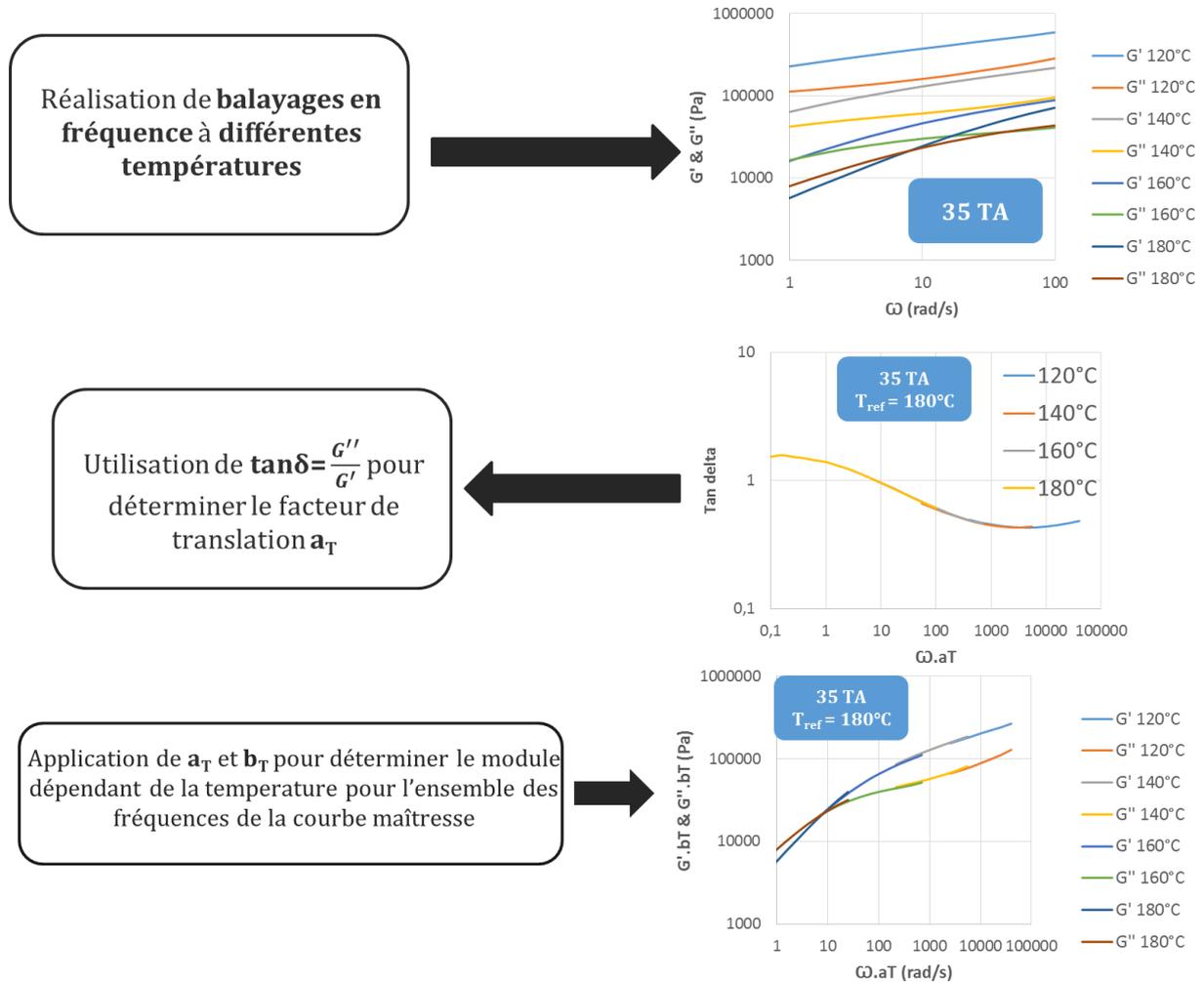


Figure 58 : Exemple de réalisation de courbe maîtresse grâce à l'équivalence temps-température pour un échantillon contenant 35% de triacétine

Le coefficient a_T peut s'écrire sous différentes formes en prenant en compte la fréquence angulaire (ω), les temps de relaxation associés à ces fréquences (λ) ou la viscosité (η) :

$$a_T = \frac{\omega_{Tref}}{\omega_T} = \frac{\lambda_T}{\lambda_{Tref}} = \frac{\eta_T}{\eta_{Tref}} \quad (\text{Équation 16})$$

Plusieurs lois ont été déterminées pour suivre l'effet de la température et donc l'évolution du coefficient a_T . Il est possible de citer la loi empirique WLF permettant de calculer le coefficient a_T en fonction des températures utilisées et de coefficients C_1 et C_2 dépendant de la nature du polymère

[170]. Cette loi est valide sur une plage de température comprise entre $T_g-50^\circ\text{C}$ et $T_g+100^\circ\text{C}$. Elle est décrite de la manière suivante :

$$\log a_T = \frac{-C_1^{ref}(T-T_{ref})}{C_2^{ref}+T-T_{ref}} \quad (\text{Équation 17})$$

Une autre loi s'avérant être une bonne approximation locale de la loi WLF est la loi d'Arrhenius. Elle permet de prendre en compte l'énergie d'activation apparente du système (E_a). Elle est utile pour l'étude des polymères semi-cristallins à l'état fondu notamment car généralement la température de fusion est très supérieure à celle de transition vitreuse. Elle se retrouve sous la forme suivante :

$$a_T = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \quad (\text{Équation 18})$$

Avec R étant la constante universelle des gaz parfaits d'une valeur de 8,314 J/mol/K.

Le principe d'équivalence temps-température a été employé pour analyser le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose à l'état fondu en fonction du taux de plastifiant incorporé. Les courbes maîtresses ainsi obtenues pour l'ensemble des formulations ont permis de déterminer l'évolution de différents paramètres rhéologiques permettant d'obtenir des informations sur la structure du système plastifié.

2.3.2 Détermination des principaux paramètres rhéologiques exploités

A partir des exploitations des différentes mesures réalisées dans le domaine linéaire, certains paramètres rhéologiques ont pu être déterminés. Ils permettent d'apporter des informations nécessaires à la compréhension de l'organisation structurale de l'acétate de cellulose en fonction du taux de plastifiant introduit dans le système, de la nature de celui-ci, ou encore de la méthode de mise en œuvre.

2.3.2.1 Viscosité complexe

Lorsque les chaînes polymères sont mises en mouvement, des frictions internes vont entraîner une résistance à l'écoulement lorsqu'elles vont glisser les unes contre les autres. Ce phénomène de frictions intermoléculaires est à l'origine du principe de la viscosité.

La viscosité complexe η^* , également nommée viscosité dynamique, permet de prendre en compte les contributions des parties visqueuses et élastiques liées aux modules G' et G'' et de décrire le comportement du polymère fondu. Elle découle du module de cisaillement complexe G^* et se définit de la manière suivante :

$$\eta^* = \eta' - j\eta'' \text{ et } |\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (\text{Équation 19})$$

Avec $\eta' = \frac{G'}{\omega}$ et $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$ les parties réelles et imaginaires de η^* .

Dans le cas général, la courbe de la partie réelle η' tend vers un plateau aux basses fréquences (Figure 59). Ce plateau correspond au plateau newtonien, défini par la viscosité newtonienne η_0 . Elle est également appelée viscosité limite. Cette viscosité est reliée au fait que chaque molécule a pu complètement relaxer.

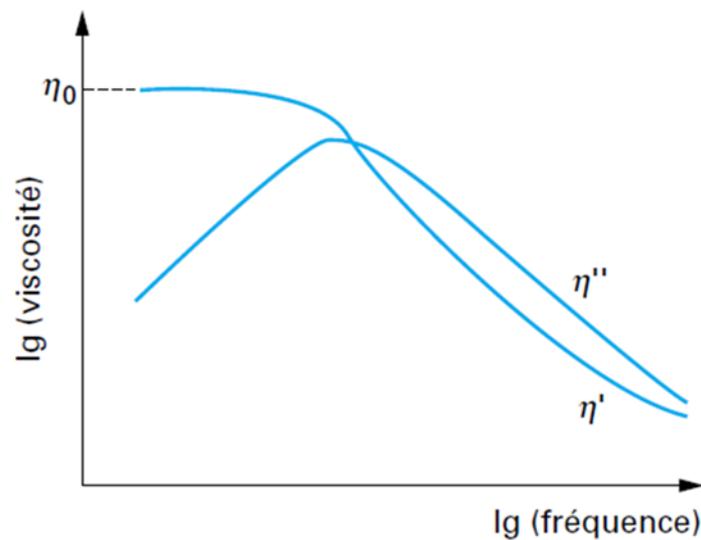


Figure 59 : Viscosité dynamique complexe selon la fréquence et apparition du plateau newtonien dans le cas d'un polymère thermoplastique classique à l'état fondu [165]

2.3.2.2 Energie d'activation

A partir des coefficients de translation a_T déterminés lors de la construction des courbes maîtresses par le principe d'équivalence temps-température, il est possible de déterminer l'énergie d'activation d'écoulement du système (E_a). Cette énergie de nature thermique correspond à l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter au système afin de permettre la mise en mouvement des chaînes polymères. Elle permet d'avoir un critère lié à l'influence de la température sur la viscosité du polymère fondu. Plus cette énergie d'activation est élevée, plus la viscosité sera influencée par une modification de la température.

Pour calculer l'énergie d'activation du polymère plastifié, il est nécessaire de déterminer l'évolution du coefficient de translation $\ln(a_T)$ en fonction de l'inverse de la température de mesure ($\frac{1}{T}$) (Figure 60). En reprenant la loi d'Arrhenius (voir 2.3.1.4), une régression linéaire permet alors de déterminer la pente permettant d'obtenir la valeur de $\frac{E_a}{R}$ et par conséquent la valeur de l'énergie d'activation en J/mol [47], [171].

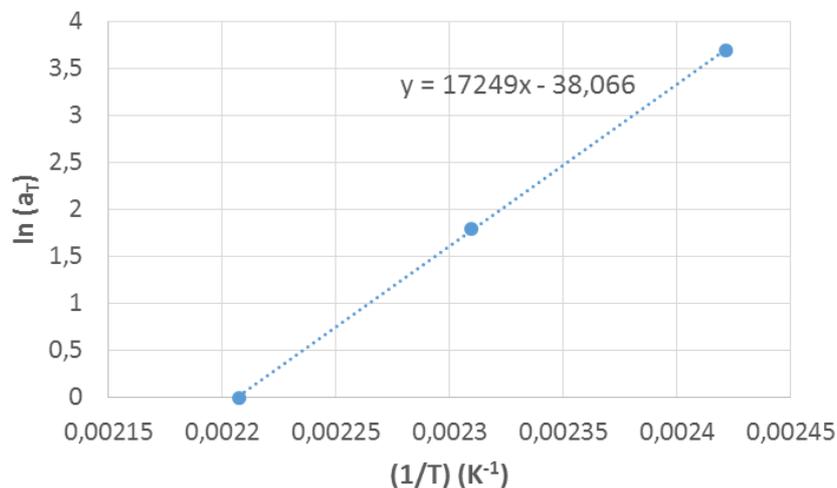


Figure 60 : Exemple de détermination de l'énergie d'activation pour un échantillon contenant 35% de triacétine avec $T_{ref} = 180^\circ C$

2.3.2.3 Temps de relaxation

Le temps de relaxation λ correspond au temps nécessaire à la chaîne polymère ou à un segment de chaîne pour renouveler entièrement sa configuration lors du retour à un état d'équilibre. Les différents temps de relaxation sont associés à des chaînes et à des segments de différentes tailles. Plus la macromolécule aura une masse molaire élevée, plus le temps de relaxation le plus long sera important. D'un point de vue expérimental, il est difficile de mesurer des temps de relaxation très courts. Afin de réaliser cela, les mesures sont réalisées en appliquant des déformations à différentes fréquences. Plus la fréquence de sollicitation est élevée, plus les temps analysés associés seront courts. A l'inverse, plus la fréquence est faible, plus les temps suivis seront longs bien entendu. Les temps longs sont associés aux mécanismes de reptation.

Dans un polymère, il est possible de relever une quasi-infinité de temps de relaxation. A chaque relaxation λ_i est associé un module de relaxation G_i . L'ensemble de ces couples (λ_i, G_i) forme le spectre discret des temps de relaxation. Un logiciel développé en interne au laboratoire, nommé RheoDyn, permet de réaliser plus aisément l'opération permettant de récupérer un ensemble de (G_i, λ_i) . Le nombre de relaxations est fixé par l'utilisateur de manière à optimiser la reconstruction de la courbe maîtresse expérimentale obtenue en cisaillement dynamique (Figure 61). A partir des (G_i, λ_i) définis, il est alors possible de recalculer les G' et G'' à partir des relations suivantes pour obtenir la courbe maîtresse :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1+(\omega\lambda_i)^2} \quad (\text{Équation 20})$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\omega\lambda_i)}{1+(\omega\lambda_i)^2} \quad (\text{Équation 21})$$

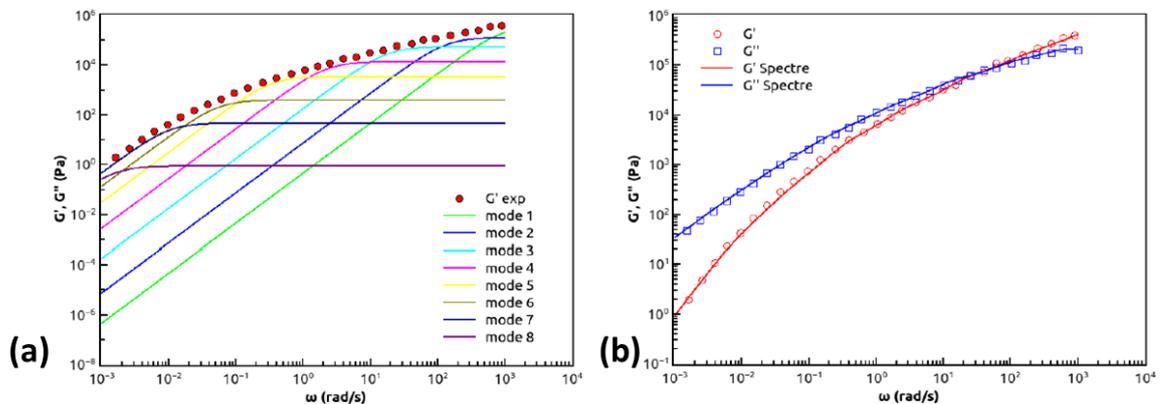


Figure 61 : Exemple de reconstruction d'une courbe G' à l'aide de 8 temps de relaxation (a) et résultat analogique obtenu (b)

Les temps de relaxation retenus dans le but de comparer les différents échantillons entre eux sont ceux associés au point de croisement de G' et G'' obtenus par des balayages en fréquence (Figure 62). Ils seront référencés en tant que λ_n au cours de ces travaux. Pour ce temps de relaxation, la majorité des espèces en nombre a eu le temps de relaxer. Au vu de la polydispersité de l'acétate de cellulose, seules les chaînes de masses molaires les plus élevées n'ont alors pas relaxé. De plus, déterminer λ_n à l'aide de mesures dynamiques dans le domaine linéaire implique de le relier aux faibles masses. λ_n pris au point de croisement des modules correspond au temps de relaxation moyen « court » également déterminé par :

$$\lambda_n = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad (\text{Équation 22})$$

Les temps de relaxation associés aux temps longs n'ont pas été exploités car il n'était pas possible d'accéder à la zone terminale d'écoulement pour tous les échantillons étudiés.

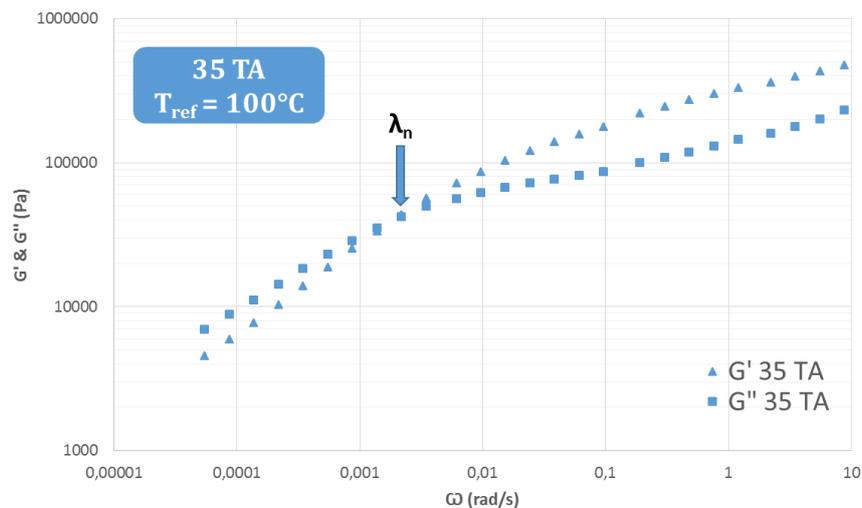


Figure 62 : Exemple de détermination du temps de relaxation λ_n associé au croisement G' / G'' pour un échantillon contenant 35% de triacétine

2.3.2.4 Module de plateau caoutchoutique

Il existe plusieurs méthodes référencées pour déterminer le module de plateau caoutchoutique (G_N^0) d'un polymère polydispense. La polydispersité rend la détermination de G_N^0 plus délicate que

dans le cas des polymères monodisperses en raison de la multiplication des relaxations et donc de spectres de temps de relaxation plus larges [172].

La première méthode consiste à utiliser le minimum de $\tan \delta$ pour définir G_N^0 . Les pentes de G' et G'' montrent des variations limitées si bien que seul le rapport des deux modules de perte et de conservation permettent d'obtenir un minimum marqué. Il suffit alors de relever le module G' associé au temps de relaxation du minimum de $\tan \delta$ qui correspondra au module de plateau caoutchoutique (Figure 63). La méthode du minimum peut se résumer sous la forme :

$$G_{N_{exp}}^0 = G'(\omega)_{\tan \delta \min} \quad (\text{Équation 23})$$

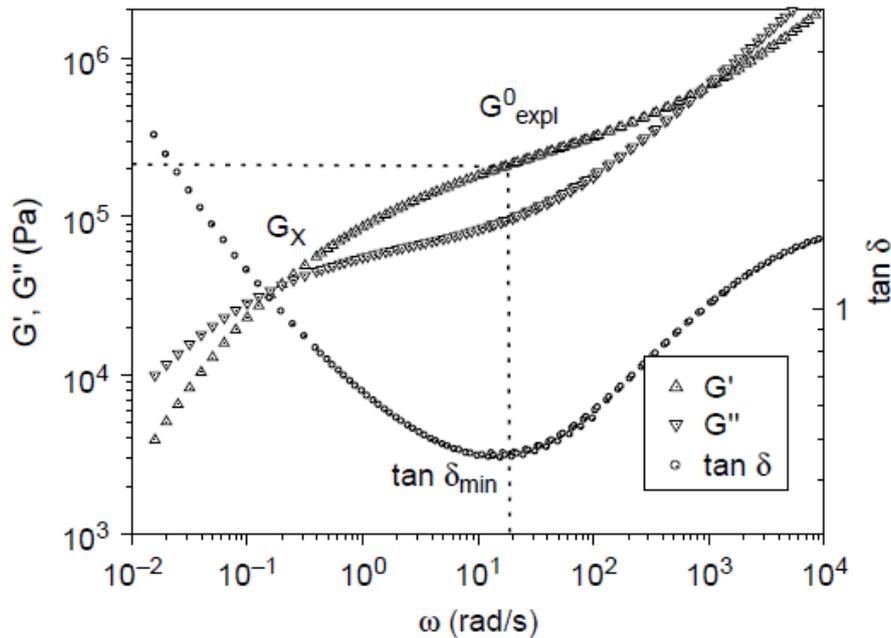


Figure 63 : Détermination de G_N^0 par l'utilisation du minimum de $\tan \delta$ dans le cas d'un polyisobutylène [172]

La seconde méthode consiste à exploiter la valeur du maximum de G'' et d'appliquer une relation de Ferry modifiée de la forme :

$$G_{N_{exp}}^0 = \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega_{max}} G''(\omega) d \ln \omega \quad (\text{Équation 24})$$

Une troisième méthode empirique est également envisageable. Elle se présente sous la forme :

$$G_{N_{exp}}^0 = 4,83 \times G''_{max} \quad (\text{Équation 25})$$

La valeur du coefficient empirique va varier selon le matériau. Il s'avère être compris entre 4 et 5 pour des polyéthylènes ou même 6 pour des polyisobutylènes [166].

La première méthode consistant à utiliser le minimum de $\tan \delta$ a été employée dans le cadre de ces travaux. Une autre méthode permettant de préciser la fréquence associée à G_N^0 a été exploitée. Elle consiste à déterminer le point d'inflexion de la courbe représentant G' en fonction de la fréquence. La dérivée d'un polynôme suivant la courbe est utilisée à cette fin. Le minimum de la dérivée première correspondant à une valeur nulle de la dérivée seconde était retenu. Cette méthode a permis de valider l'utilisation du minimum de $\tan \delta$ au vu des résultats très proches obtenus.

2.3.2.5 Masse moyenne entre enchevêtrements

La masse moyenne entre enchevêtrements (M_e) est généralement déduite du module de plateau caoutchoutique déterminé à partir des mesures oscillatoires dans le domaine linéaire. Elle correspond à la masse molaire moyenne comprise entre deux points d'interactions physiques entre les chaînes polymères (Figure 64).

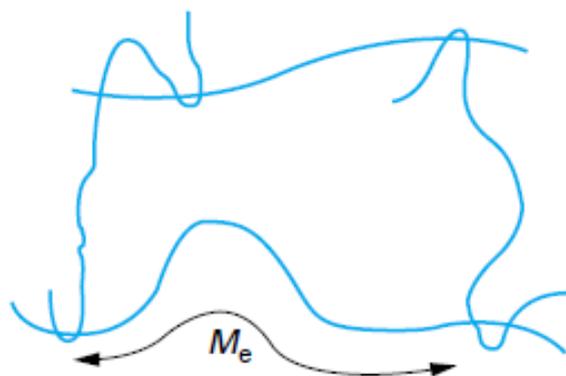


Figure 64 : Représentation de la masse entre enchevêtrements [165]

L'expression générale permettant de relier le module de plateau caoutchoutique et la masse moyenne entre enchevêtrements est la suivante :

$$G_N^0 = \frac{\rho \times R \times T}{Me} \quad (\text{Équation 26})$$

Avec ρ la masse volumique du polymère plastifié, R la constante des gaz parfaits et T la température de référence utilisée.

Dans le cadre de ces travaux, il est nécessaire de prendre en compte la variation du taux de plastifiant incorporé à l'acétate de cellulose. L'expression de la masse entre enchevêtrements est donc la suivante :

$$Me(\Phi) = \frac{\rho(\Phi) \times R \times T}{G_N^0(\Phi)} \quad (\text{Équation 27})$$

Avec $\rho(\Phi)$ la masse volumique de l'acétate de cellulose plastifié selon le taux de polymère. Elle est déterminée à partir d'une loi de mélange. Compte tenu de la faible variation de densité lors de l'ajout de plastifiant, la fraction volumique (Φ) sera considérée identique à la fraction massique (W).

2.3.3 Comportement viscoélastique non linéaire

L'étude du comportement viscoélastique d'un polymère à l'état fondu hors du domaine linéaire est complémentaire avec celle réalisée dans le domaine linéaire. Les phénomènes étudiés en appliquant de grandes déformations et de fortes vitesses de cisaillement vont trouver écho avec les caractérisations structurales qui avaient été réalisées [173]. L'étude en situation de grandes déformations est intéressante car elle permet de se rapprocher des comportements rhéologiques observés lors de la transformation des polymères avec des techniques telles que l'injection ou l'extrusion qui vont allier la température et l'application de forts cisaillements pour permettre l'écoulement de la matière. Deux méthodes de caractérisation rhéologique hors du domaine ont été utilisées dans le cadre de ces travaux, à savoir le cisaillement en régime permanent ainsi que l'élongation uniaxiale. Les contraintes de cisaillement et élongationnelles sont à la base de tout écoulement.

2.3.3.1 Mesure en cisaillement en régime permanent

Lors de mesures en cisaillement en régime permanent, l'échantillon va s'écouler en réponse à une déformation (γ) qui lui est imposée à une certaine vitesse (v) ou une contrainte (τ). La quantité d'échantillon est définie par sa surface (S) et l'entrefer (e) désignant la distance entre une surface mobile et une fixe. Pour un écoulement de l'échantillon considéré comme laminaire et sans glissement aux parois, il est possible de représenter le matériau comme une succession de couches qui vont s'écouler entre les deux surfaces.

Lorsque la matière est mise en mouvement, les forces de frottement des différentes couches vont entraîner une certaine résistance qui correspond à la force de cisaillement (F). En connaissant la surface de cisaillement de l'échantillon et la force de cisaillement mesurée par le couple relevé par un appareil appelé rhéomètre, il est alors possible de définir la contrainte de cisaillement (τ) qui s'exprime en pascals (Pa) :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (\text{Équation 28})$$

Lorsqu'un déplacement est appliqué à la vitesse (v) pour une épaisseur (e), il est possible de déterminer le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), c'est-à-dire la vitesse de déformation de l'échantillon en secondes réciproques (s^{-1}) :

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{e} \quad (\text{Équation 29})$$

Les mesures peuvent donc être réalisées par un pilotage en déformation, donc par le taux de cisaillement, ou par un pilotage en contrainte (Tableau 27).

Méthode de pilotage	Paramètres appareil prédéfinis	Résultat
Taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$)	Vitesse de rotation (tr/min)	Contrainte de cisaillement (τ) par mesure du couple (N.m)
Contrainte de cisaillement (τ)	Couple (N.m)	Taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) par mesure de la vitesse de rotation (tr/min)

Tableau 27 : Paramètres de pilotage des tests rotationnels

A partir des contraintes et des taux de cisaillement, il est alors possible de définir la viscosité du polymère en écoulement ($\eta(\dot{\gamma})$) en Pa.s. Pour cela, le résultat peut s'exprimer sous la forme d'une loi de Newton généralisée reliant ces trois grandeurs physiques :

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \times \dot{\gamma} \quad (\text{Équation 30})$$

Lors de l'augmentation du taux de cisaillement, il existe trois principaux comportements qui peuvent être relevés pour caractériser l'écoulement d'un polymère. Pour les décrire, il existe deux types de représentations, à savoir les courbes d'écoulement et les courbes de viscosités (Figure 65).

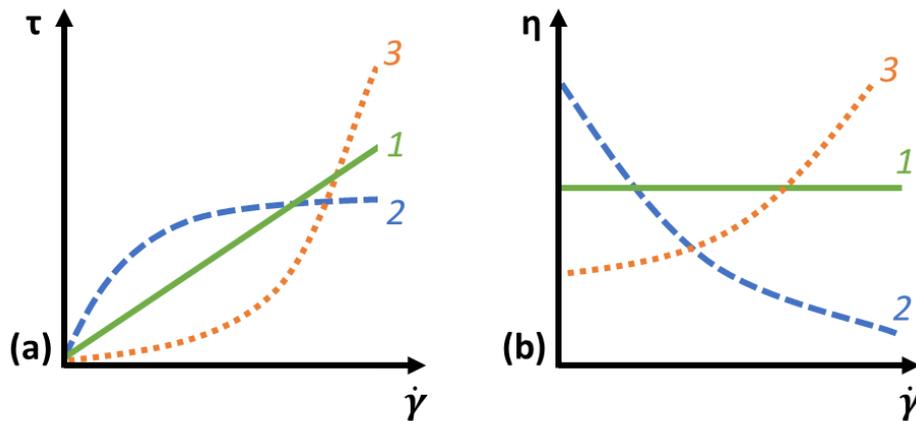


Figure 65 : Courbe d'écoulement (a) et de viscosités (b) pour un comportement newtonien (1), rhéofluidifiant (2) et rhéoépaississant (3)

Le premier est le comportement newtonien pour lequel la viscosité s'avère être indépendante du taux de cisaillement. La viscosité prise en compte est la viscosité newtonienne η_0 et l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation est linéaire. Ce comportement est celui des liquides visqueux idéaux.

Le second est le comportement rhéofluidifiant correspondant à une diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est un cas typique pour les polymères fondus lié à l'orientation progressive des chaînes polymères dans le sens de l'écoulement. Il y a alors une diminution des interactions interchaînes par désenchevêtrement sous l'effet du cisaillement appliqué.

Le troisième est le comportement rhéoépaississant correspondant à une augmentation de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce comportement est plus atypique.

L'écoulement hors du domaine linéaire peut être suivi en utilisant donc le taux de cisaillement en tant que variable mais il est également possible de fixer cette valeur et suivre l'évolution au cours du temps ou en fonction de la température (Figure 66). Une autre méthode intéressante permettant de suivre d'éventuelles restructurations est l'utilisation d'une hystérèse. Pour cela, une augmentation du taux de cisaillement est suivie d'une diminution pour retrouver le cisaillement initial.

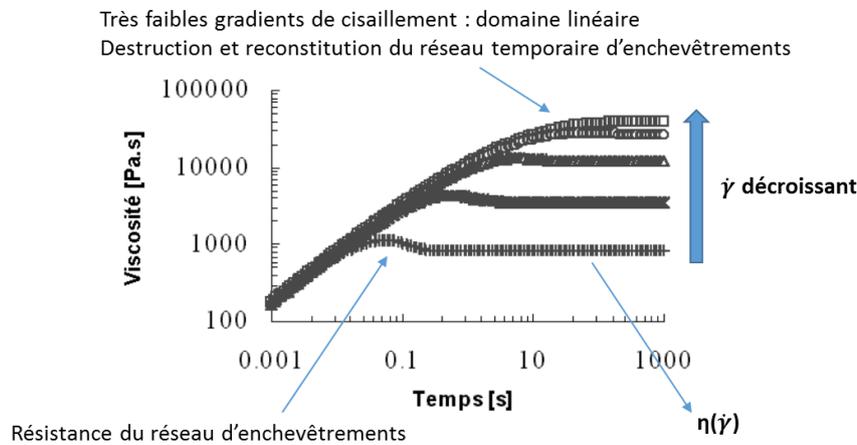


Figure 66 : Exemple de l'évolution de η selon le taux de cisaillement pour un polymère fondu classique enchevêtré

2.3.3.2 Rhéométrie élongationnelle uniaxiale

L'élongation est le second type de sollicitation majoritairement rencontré lors de la transformation de matériaux polymères. Lorsqu'un polymère est extrudé et bobiné, la sortie par une filière implique ce type de sollicitation par exemple. Les mesures élongationnelles consistent à appliquer une vitesse de déformation élongationnelle ($\dot{\epsilon}$) et de suivre l'évolution de la viscosité élongationnelle au cours du temps ($\eta_{\epsilon}(t)$). Les mesures élongationnelles uniaxiales sont réalisées en régime transitoire car, généralement, le matériau va rompre lors de l'essai avant d'atteindre un régime établi. Ces mesures permettent de mettre en évidence des relaxations basses fréquences et donc analyser le comportement à des temps inaccessibles par des mesures dynamiques à une même température. En

effet, l'élongation permet de s'affranchir des phénomènes de glissement pouvant exister notamment lors de mesures dynamiques car les échantillons sont retenus par des mors.

La méthodologie exploitée dans le cadre de ces travaux concerne des mesures directes à longueur constante. Des systèmes rotatifs adaptés permettent d'étirer un échantillon de longueur constante (L_0). Le gradient de vitesse appliqué dépend alors de la vitesse de rotation du système :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{a \times R \times \Omega}{L_0} \quad (\text{Équation 31})$$

Avec a le nombre de points d'appels (généralement 2), R le rayon des rouleaux, Ω leur vitesse de rotation et L_0 la longueur initiale de l'échantillon.

La déformation de Hencky est généralement utilisée dans le cas de l'élongation. Elle s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_H = \ln \frac{L}{L_0} \quad (\text{Équation 32})$$

Or pour une vitesse de déformation constante soit $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0$, l'évolution de la longueur en fonction du temps est :

$$L(t) = L_0 \times e^{\dot{\varepsilon}_0 \times t} \quad (\text{Équation 33})$$

Soit :

$$\varepsilon_H = \dot{\varepsilon}_0 \times t \quad (\text{Équation 34})$$

La viscosité élongationnelle déterminée lors de ces essais par la mesure de la contrainte induite lors de la déformation de l'échantillon :

$$\eta_E(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{Équation 35})$$

Avec :

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{S_0 \times e^{-\dot{\varepsilon} \times t}} \quad (\text{Équation 36})$$

En prenant en compte la variation de la section initiale de l'échantillon S_0 . Une variation de la section initiale peut être induite par un phénomène de fluage lié à une température élevée lors de la mise en place de l'échantillon. Il est nécessaire de veiller à ce que l'échantillon de polymère ne soit pas déformé par l'effet de la gravité avant de lancer une mesure.

Il est possible d'établir une relation entre les mesures dynamiques et l'élongation uniaxiale. En effet, il est nécessaire d'exploiter les données récoltées dans le domaine linéaire pour obtenir le comportement viscoélastique linéaire attendu en élongation uniaxiale. En régime d'écoulement transitoire à faible vitesse de déformation, il s'avère que la viscosité élongationnelle uniaxiale correspond à la viscosité déterminée en cisaillement à un facteur 3 près. Il est alors possible de définir la viscosité troutonienne comme celle représentant le comportement viscoélastique linéaire attendu en écoulement élongationnel uniaxial à faible vitesse de déformation.

$$\eta_E(t) = 3 \times \eta_{\text{cisaillement}}(t) \quad (\text{Équation 37})$$

Pour déterminer $\eta_{\text{cisaillement}}(t)$, il est possible de tirer des spectres de temps de relaxation à partir des courbes représentant les modules G' et G'' en fonction de la fréquence (voir 2.3.2.3). Il est alors possible de déterminer $\eta_{\text{cisaillement}}(t)$ grâce à la relation suivante :

$$\eta_{\text{cisaillement}}(t) = \sum G_i \lambda_i (1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i}}) \quad (\text{Équation 38})$$

Il faut ensuite appliquer la loi de Trouton cité ci-dessus pour obtenir $\eta_E(t)$ et le comportement viscoélastique linéaire attendu. Cette opération s'avère importante car elle va permettre par la suite d'analyser et interpréter les potentielles déviations enregistrées lors de l'élongation par rapport à cette référence.

Pour les mesures d'élongation uniaxiale, les résultats généralement obtenus dans le cas d'un polymère linéaire classique montrent une augmentation croissante de η_E au cours du temps. Cette augmentation initiale va par la suite s'atténuer pour atteindre un plateau aux temps longs et aux faibles gradients de vitesses. Ce plateau correspond à la viscosité troutonienne. Il est par conséquent lié au comportement viscoélastique linéaire. Il tend vers une valeur de $3\eta_0$ aux temps longs. Si les courbes de $\eta_E(t)$ se retrouvent en dessous du comportement attendu pour l'ensemble des vitesses de déformation testées, cela signifie que le polymère a un comportement rhéofluidifiant (Figure 67).

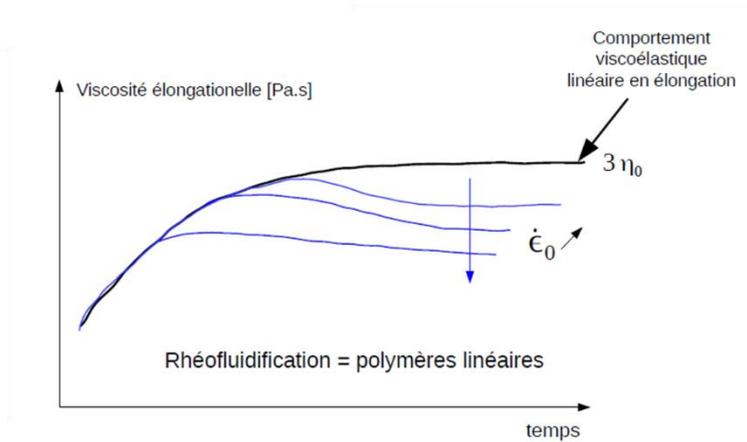


Figure 67 : Rhéofluidification lors d'essais d'élongation

Si la vitesse de déformation est élevée, un phénomène de rhéoépaississement (noté SH pour « strain hardening ») peut être observé dans le cas de polymères branchés ou en présence de très hautes masses molaires. Plus $\dot{\epsilon}$ est élevé, moins la chaîne polymère a le temps de relaxer. Une sollicitation des longues chaînes enchevêtrées ou branchées va augmenter la viscosité élongationnelle de manière importante (Figure 68).

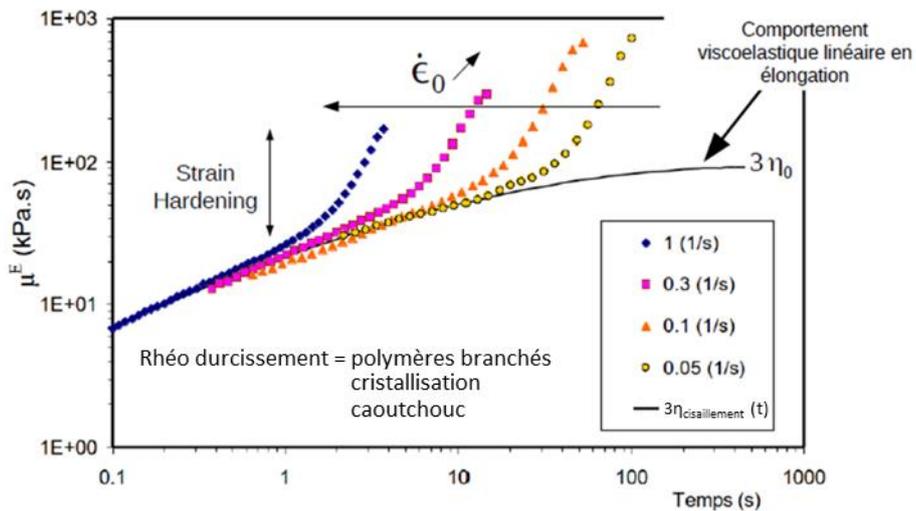


Figure 68 : Rhéoépaississement lors d'essais d'élongation

2.3.3.3 Modèle de Lodge

Le modèle de Lodge est une équation constitutive permettant de modéliser l'élasticité caoutchoutique d'un polymère à l'état fondu [173]. Il permet de prédire notamment le rhéoépaississement lors d'une élongation transitoire. Son concept repose sur le fait de représenter le polymère comme un réseau de chaînes temporairement et physiquement réticulées [174], [175]. Les enchevêtrements sont considérés comme des points de jonctions physiques qui se forment et disparaissent de manière continue en raison de la contribution thermique si bien que leur densité totale est constante. Cela implique que les propriétés élastiques sont également constantes [176]. A chaque instant t , le système peut être considéré comme suffisamment stable pour avoir un comportement élastique puis la rupture et la reconstruction des jonctions à l'instant t' vont permettre au polymère de s'écouler lors de la déformation selon la vitesse de celle-ci.

Lorsque le polymère est déformé, la portion de chaîne comprise entre deux jonctions peut soit rester attachée et se déformer, soit se détacher et relaxer. Dans ce second cas elle ne contribue plus à la contrainte relevée lors de la déformation. Les jonctions se forment et disparaissent de manière continue, si bien que la contrainte dépendra de la probabilité d'existence des portions de chaînes contribuant à celle-ci [177].

La superposition des effets cumulés des déformations subies au cours du temps donne le modèle de Lodge sous la forme d'une intégrale s'appuyant sur la détermination du tenseur de Finger et d'une fonction mémoire [178] :

$$\sigma_{Lodge}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \times \underline{\underline{C}}_f^{-1}(t') \times dt' \quad (\text{Équation 39})$$

La fonction mémoire $m(t-t')$ est déterminée à partir du spectre des temps de relaxation (λ_i, G_i) obtenu par les essais oscillatoires dynamiques :

$$m(t-t') = \sum_i \frac{G_i}{\lambda_i} \times e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_i}} \quad (\text{Équation 40})$$

En élongation uniaxiale, le tenseur de Finger se trouve sous la forme :

$$\underline{\underline{C}}_f^{-1}(t') = \begin{bmatrix} e^{-2(\varepsilon(t')-\varepsilon(t))} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\varepsilon(t')-\varepsilon(t)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\varepsilon(t')-\varepsilon(t)} \end{bmatrix} \quad (\text{Équation 41})$$

Avec $\varepsilon(t)$ la déformation en élongation à un instant t et $\varepsilon(t')$ à l'instant t' .

Il est alors possible de déterminer la viscosité théorique à partir du modèle de Lodge :

$$\eta_{Lodge}(t) = \frac{\sigma_{Lodge}(t)}{\dot{\epsilon}(t)} \quad (\text{Équation 42})$$

2.4 Dispositifs expérimentaux

Les caractérisations rhéologiques à l'aide de rhéomètres ont été à la base des résultats permettant d'obtenir des informations sur la structure de l'acétate de cellulose plastifié et sur les propriétés viscoélastiques du polymère à l'état fondu. Différents appareils ont permis d'exploiter un large éventail de méthodes complémentaires pour obtenir le comportement du polymère à l'état fondu en fonction du taux de plastifiant. D'autres techniques de caractérisation ont permis d'apporter des précisions sur les propriétés physico-chimiques de l'acétate de cellulose plastifié pour assurer la pertinence des résultats exploités. L'exploitation de l'ensemble des moyens de caractérisation était importante car il s'avère nécessaire de prendre quelques précautions pour caractériser ce polymère à l'état fondu.

2.4.1 Rhéométrie

Pour l'ensemble des mesures rhéologiques, les températures utilisées ont dû être adaptées au taux de plastifiant introduit. En effet, il était nécessaire de pouvoir travailler à l'état fondu sans entraîner une dégradation de l'échantillon. Une température trop élevée peut causer des pertes de plastifiant, entraîner une formation de peau ou peut induire une viscosité trop faible pour être convenablement mesurée aux basses fréquences. A l'inverse, une température trop faible va favoriser des problèmes de glissement. Un ajustement au cas par cas a donc été réalisé. Les plages exploitées sont résumées ci-dessous (Tableau 28).

Taux de plastifiant (%)	Plage de température (°C)
10	160-220
15	160-220
20	140-200
25	140-200
30	140-200
35	120-180
50	40-100
60	40-100
65	40-100
70	20-100
80	20-100
90	-10-80

Tableau 28 : Plages de températures exploitées selon le taux de plastifiant introduit

2.4.1.1 Essais de cisaillement

Afin de caractériser le comportement viscoélastique linéaire, les échantillons contenant entre 10 et 50% de plastifiant ont été analysés par des mesures dynamiques à l'aide de deux rhéomètres pilotés en déformation. Il s'agit d'un ARES et d'un ARES G2 de TA Instruments. Pour ces taux de plastifiant, le polymère est placé dans le four des rhéomètres entre plans parallèles. Des géométries plan-plan de diamètre 8mm sont utilisées (Figure 69). Les systèmes cône-plan n'ont pas été exploités en raison de la forte élasticité du matériau. Celle-ci rend le remplissage de l'entrefer délicat car il est compliqué de respecter le réglage de la troncature de ce type de système de mesure. L'entrefer était ajusté selon l'épaisseur du film produit entre 0,5 et 1mm. Ces valeurs d'entrefer sont celles recommandées pour optimiser les mesures réalisées avec les rhéomètres rotatifs.

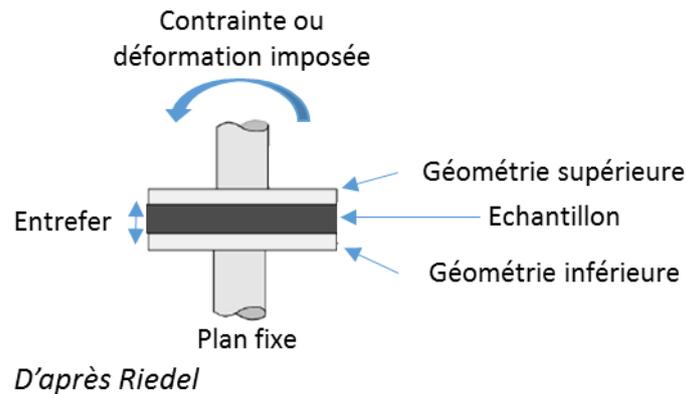


Figure 69 : Mise en place d'un échantillon entre les géométries plan-plan [179]

Les échantillons contenant 50 à 90% de plastifiant ont été analysés uniquement avec le rhéomètre ARES G2 en raison de l'utilisation d'un système de chauffe Peltier (APS) disponible uniquement pour cet appareil. Ce système permet de chauffer les échantillons par conduction plutôt que par convection ce qui réduit les effets de séchage du bord des échantillons induit par le déplacement d'air chauffé. De plus, ce système permet de descendre jusqu'à -10°C ce qui est intéressant dans le cas de l'étude des échantillons les plus plastifiés. Des géométries plan-plan de diamètre 25mm ont été utilisées. Augmenter le diamètre permet d'augmenter le couple mesuré par l'appareil et de réaliser des mesures à basses fréquences pour ces échantillons présentant une faible viscosité.

Pour réaliser les tests oscillatoires, un balayage en amplitude est systématiquement réalisé afin de déterminer la limite du domaine linéaire. Ensuite, la déformation retenue est utilisée afin de réaliser un balayage temps à la fréquence de 1rad/s (Figure 70). Le but est de constater la stabilité des échantillons pour une durée correspondant à celle qui sera effective lors des balayages en fréquence. Ces balayages en fréquence sont réalisés entre 100 et $0,1\text{ rad/s}$. Les mesures sont réalisées en fixant une acquisition de 5 points par décade.

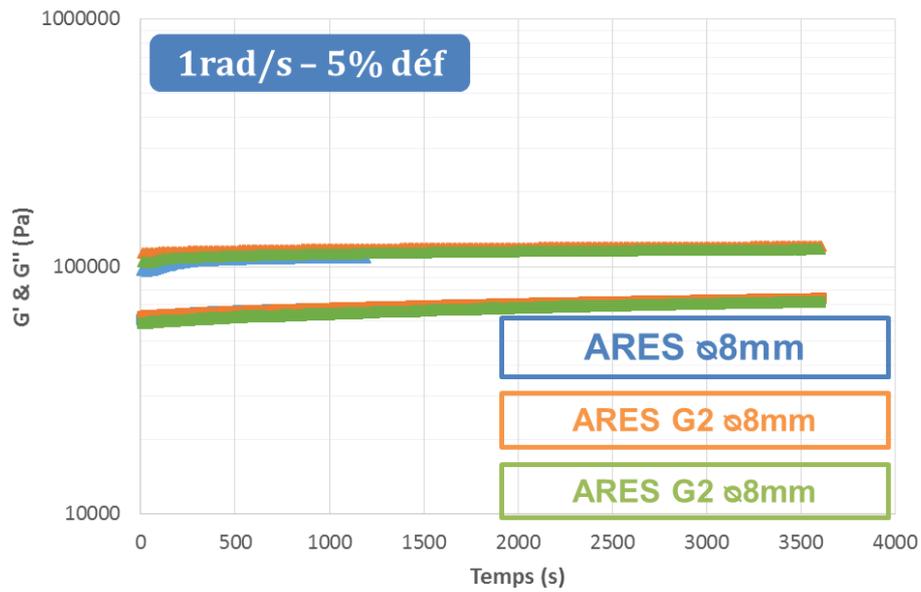


Figure 70 : Exemples de balayages temps à 200°C pour 10% de triacétine réalisés par ARES et ARES G2

Les essais de cisaillement en régime permanent ont été réalisés avec l'ARES G2 également. Des géométries plans parallèles ont été utilisées en raison de l'indisponibilité d'un système cône-plan de diamètre 8mm et de la forte élasticité du polymère ne permettant pas de respecter la troncature recommandée pour ce type de géométries. Les corrections de Rabinovitch n'ont pas été effectuées. Les mesures ont été réalisées dans un but comparatif et non qualitatif.

2.4.1.2 Essais de fluage

Les essais de fluage ont été réalisés sur des échantillons contenant jusqu'à 35% de plastifiant. Ils ont été réalisés en utilisant le rhéomètre MCR 301 d'Anton Paar piloté en contrainte. Il était équipé de géométries plan-plan de 8mm de diamètre. Ces essais ayant été réalisés dans le domaine linéaire, des balayages en contrainte ont été préalablement réalisés pour déterminer la limite de celui-ci. La contrainte retenue est appliquée pendant 20 minutes pour réaliser la mesure de fluage.

2.4.1.3 Essais d'élongation uniaxiale

L'étude élongationnelle d'échantillons contenant entre 10 et 35% de plastifiant a été réalisée en utilisant un système dit SER (Sentmanat Extension Rheometer) monté sur le rhéomètre MCR 301. Il est composé de deux cylindres verticaux contrarotatifs et permet d'atteindre des déformations de 3,7 hencky (Figure 71). Les dimensions de l'échantillon sont relevées à l'aide d'un pied à coulisse afin de déterminer la section initiale. L'échantillon est conditionné en température quelques minutes pour atteindre un équilibre homogène de celle-ci. Différentes vitesses d'élongations ont été appliquées. Il est impératif de veiller au bon serrage des mors afin d'éviter les glissements aux plus basses températures.

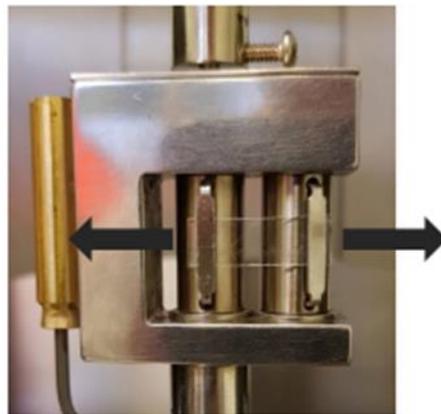


Figure 71 : Mise en place d'un échantillon 35 TA sur le système d'élongation SER

Des essais d'élongation uniaxiale ont également été mis en place pour des échantillons très plastifiés contenant 70 et 80% de plastifiant. Au vu de la faible viscosité des échantillons à température ambiante et donc du manque de tenue mécanique de ceux-ci, il était impossible d'utiliser le système SER. Un rhéomètre de Meissner (RME) a par conséquent été utilisé (Figure 72). Cet appareil est équipé de chenillettes métalliques permettant de réaliser des mesures en élongation. Un échantillon rectangulaire placé entre les chenillettes est étiré par celles-ci lors de leur rotation en sens opposés. La longueur demeure constante. Cet appareil permet de déformer le matériau de manière homogène avec une vitesse de déformation constante. Il permet d'appliquer des déformations jusqu'à 7 hencky. Les mesures ont été réalisées à température ambiante et l'éprouvette était supportée par un coussin

de gaz afin d'éviter une déformation parasite de celle-ci. Une caméra permet d'acquérir des images lors de l'élongation et donc de suivre la variation de la section. Ceci permet de recalculer précisément la vitesse de déformation appliquée car celle-ci n'atteint pas nécessairement la valeur de consigne.

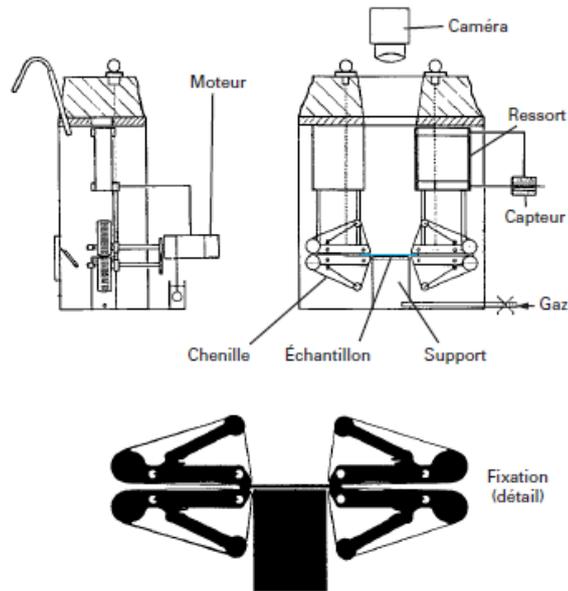


Figure 72 : Rhéomètre de Meissner [173]

Des échantillons sous forme de barreaux ont été produits grâce à des moules silicones placés dans les cloches d'évaporation (Figure 73). Ces barreaux sont ensuite conservés à une température négative afin de faciliter l'opération de démoulage. Leur mise en place sur les chenilles s'avère délicate. Les barreaux sont refroidis en étant placés sur une feuille de PTFE au-dessus d'un récipient contenant de l'azote liquide. La diminution de la température est nécessaire pour rendre possible leur manipulation.



Figure 73 : Production des échantillons dans des moules silicones sous cloche

2.4.2 Caractérisations physico-chimiques

2.4.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Des mesures ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage dans le but de déterminer la température de transition vitreuse des échantillons contenant différents taux de plastifiants. L'appareil utilisé est une DSC Q10 de TA Instruments. La variation du flux de chaleur liée à la transition vitreuse est assez large ce qui implique des difficultés lors de la détermination de la T_g. Plus l'échantillon contient de plastifiant, moins cette transition est détectée. Pour les échantillons contenant 50% de plastifiant ou plus, le signal lié à la présence de plastifiant pur va finir par écranter celui du polymère plastifié. La DSC a donc été utilisée jusqu'à 35% de plastifiant puis une autre méthode de détermination de la T_g a été mise en place pour les échantillons les plus plastifiés. Jusqu'à 35% de plastifiant, les T_g déterminées sur différents échantillons montrent une bonne répétabilité.

Pour réaliser les mesures, les échantillons subissent deux montées en température de -80°C à 160°C à 10°C/min. La vitesse de chauffe utilisée s'inspire de travaux ayant réalisé de telles mesures sur de l'acétate de cellulose plastifié [41], [90], [149]. La T_g retenue est celle de la seconde chauffe.

2.4.2.2 Résonance magnétique nucléaire

Les mesures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permettent de déterminer et de quantifier les groupes moléculaires présents dans un composé en phase solide ou liquide. Pour réaliser ceci, un champ magnétique est utilisé pour orienter les spins des atomes. Ils reçoivent alors des ondes électromagnétiques, dont une ou plusieurs sont absorbées puis réémises (résonance). La fréquence de résonance dépend des groupements d'atomes présents et sollicités. Le temps de relaxation nécessaire à l'atome pour revenir à un état stable permet de déterminer la nature des molécules.

Cette technique a été utilisée car elle permet de quantifier des structures moléculaires entières dans des mélanges. L'intérêt est donc de pouvoir déterminer la quantité de plastifiant introduite lors de la mise en œuvre ou vérifier si une perte de plastifiant survient lors des mesures rhéologiques.

Les mesures quantitatives reposent sur la détermination de l'intensité des signaux obtenus. Certains travaux détaillent parfaitement la méthode [180], [181]. L'intensité du signal A_x est proportionnelle au nombre de protons du signal de quantification N_x . Un étalon dont le déplacement chimique observé n'écrante pas ceux des plastifiants et du solvant d'analyse est employé (Tableau 29). L'étalon utilisé est le pyrrole et le solvant d'analyse est l'acétone d6.

Composé	Masse molaire (g/mol)	Déplacement chimique du signal quantifié (ppm)	Nombre de protons du signal de quantification (N)
Analyte DEP	222,24	1,366	6
Analyte TA	218,21	5,24	1
Etalon pyrrole	67,09	6,1	2

Tableau 29 : Propriétés exploitées en RMN pour déterminer la masse de plastifiant introduite

La connaissance de la masse d'étalon présent et de l'intensité du signal résultant permet de remonter à la masse de plastifiant introduit. Le rapport suivant est utilisé :

$$\frac{A_{\text{plastifiant}}}{A_{\text{pyrrole}}} = \frac{N_{\text{plastifiant}}}{N_{\text{pyrrole}}} \quad (\text{Équation 43})$$

Le ratio molaire entre le plastifiant et l'étalon peut être directement calculé à partir de la relation suivante :

$$\frac{n_{\text{plastifiant}}}{n_{\text{pyrrole}}} = \frac{A_{\text{plastifiant}}}{A_{\text{pyrrole}}} \times \frac{N_{\text{pyrrole}}}{N_{\text{plastifiant}}} \quad (\text{Équation 44})$$

Soit :

$$m_{\text{plastifiant}} = \frac{A_{\text{plastifiant}}}{A_{\text{pyrrole}}} \times \frac{N_{\text{pyrrole}}}{N_{\text{plastifiant}}} \times \frac{m_{\text{pyrrole}}}{M_{\text{pyrrole}}} \times M_{\text{plastifiant}} \quad (\text{Équation 45})$$

En calibrant l'aire de pyrrole à 2 lors du traitement, A_{pyrrole} et N_{pyrrole} peuvent alors se simplifier dans l'équation.

Des tubes 5mm contenant l'acétate de cellulose plastifié et l'étalon ont été utilisés. Pour les préparer, un échantillon provenant des films extrudés ou évaporés est introduit dans un pilulier et la masse d'échantillon est relevée. Le pyrrole utilisé comme étalon est ajouté. La masse introduite correspond à :

$$m_{\text{pyrrole}} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{3,5} \quad (\text{Équation 46})$$

Le solvant d'analyse RMN, à savoir l'acétone d6, est ajouté à hauteur de 1mL. L'ensemble est placé sous agitation magnétique durant une nuit. Lorsque la dissolution est complète, la solution est transférée dans le tube 5mm.

Pour réaliser les mesures par RMN du proton, un spectromètre Bruker AVANCE III 400MHz a été utilisé. Les signaux obtenus ont été traités à l'aide du logiciel TopSpin.

2.4.2.3 Spectroscopie diélectrique

Les mesures par spectroscopie diélectrique consistent à placer un matériau présentant des propriétés diélectriques entre deux électrodes et à appliquer une tension sinusoïdale à leurs bornes. Un matériau diélectrique n'est pas conducteur, mais n'est pas pour autant inerte électriquement. En effet, les électrons peuvent être sollicités par l'application d'un champ électrique provoquant leur mise en mouvement et entraînant une polarisation. L'orientation des dipôles électrostatiques va créer un système capacitif. Un courant va alors pouvoir se propager dans le matériau grâce à la polarisation et selon la dynamique de celle-ci, il va être possible d'obtenir des informations sur les mouvements

moléculaires. Cette technique a été exploitée dans le but de quantifier les taux de plastifiants précis contenus dans des échantillons contenant plus de 70% de plastifiant. Les mesures de DSC étant écartées, des essais ont été mis en place dans cette optique.

Le champ électrique E appliqué au matériau induit un déplacement électrique D avec :

$$D = \varepsilon \times E \quad (\text{Équation 47})$$

Avec ε la permittivité du matériau. Le champ électrique appliqué étant sinusoïdale, il peut s'exprimer en fonction de la fréquence employée sous la forme :

$$E^* = E_0 \times e^{i\omega t} \quad (\text{Équation 48})$$

Les relaxations détectées par la spectroscopie diélectrique sont liées à un déphasage entre l'application du champ électrique et le déplacement. Le déphasage est noté δ :

$$D^* = D_0 \times e^{i(\omega t - \delta)} \quad (\text{Équation 49})$$

Il en résulte une expression complexe de la permittivité sous la forme :

$$D^* = \varepsilon \times E^* = (\varepsilon' - i\varepsilon'') \times E^* \text{ avec } \tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{Équation 50})$$

Avec ε' qui correspond à la composante capacitive (énergie stockée) du matériau et ε'' la composante résistive (énergie dissipée) (Figure 74).

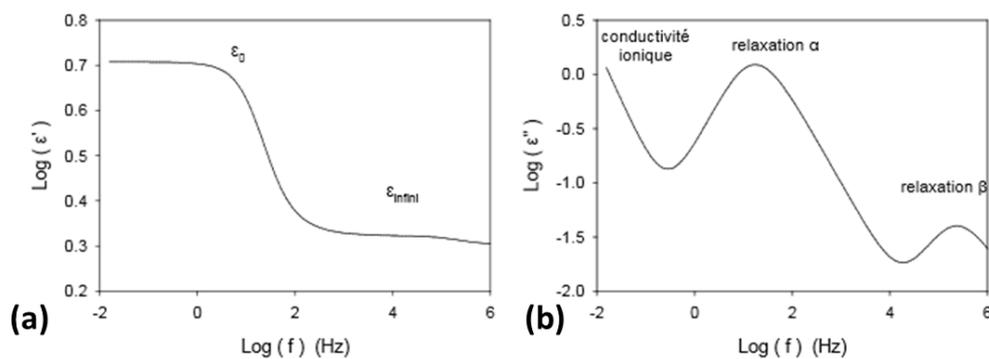


Figure 74 : Evaluation typique de ε' (a) et ε'' (b) en fonction de la fréquence [182]

Pour réaliser les mesures, les échantillons très plastifiés sont placés entre les deux électrodes de diamètre 30mm et l'épaisseur de l'échantillon est fixée à 0,5mm à l'aide de 3 écarteurs en PTFE (Figure

75). Des balayages en température ont été réalisés à une fréquence de 1kHz avec deux montées en température de -100°C à 100°C. La vitesse de refroidissement et de chauffe était de 2°C/min. Des balayages en fréquence de 0,5 à 10⁶ Hz ont été réalisés à des températures de -20°C, -30°C, -40°C et -50°C.

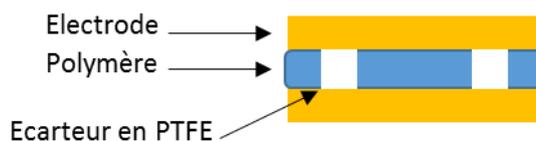


Figure 75 : Mise en place d'un échantillon pour une mesure par spectroscopie diélectrique

2.4.2.4 Méthode de Karl Fischer

La méthode de titration de Karl Fischer (KFT) a été employée afin de déterminer la teneur en eau de l'acétate de cellulose. Elle repose sur l'exploitation de la réaction de Bunsen. L'eau (H₂O) contenue dans l'échantillon va réagir avec de l'iode (I₂) et du dioxyde de soufre (SO₂) en présence d'un alcool (CH₃OH) et d'une base (RN) [183]. La réaction se décrit alors de la manière suivante :



L'appareil utilisé se base sur la méthode coulométrique. L'iode est généré de manière électrochimique par l'oxydation d'iodures à une anode et une réduction du [RN]H⁺ à une cathode (Figure 76). L'eau et l'iode introduit réagissent dans une proportion 1 : 1 si bien que le volume d'eau peut être déterminé selon la quantité d'iode produite. Le courant nécessaire à la production d'iode est suivi dans le temps et permet de quantifier celle-ci. L'excès d'iode introduit est détecté par une électrode pour déterminer la fin du titrage. La méthode coulométrique est adaptée pour déterminer des quantités d'eau allant de 1ppm à 5%.

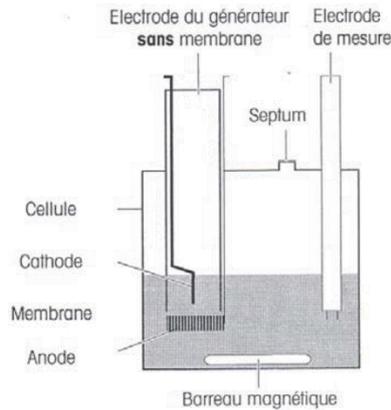


Figure 76 : Schéma de la cellule de titrage [183]

Pour réaliser les mesures, les échantillons sont placés dans un four de séchage DO308 relié à un titreur coulométrique C20 de Mettler Toledo. Le four permet d'extraire l'eau contenue dans les échantillons solides et les poudres pour l'injecter dans le liquide titrant. Le réactif utilisé est de l'hydranal car il s'avère adapté à la détermination de l'eau contenue dans un gaz.

Les analyses ont été réalisées à 170°C pour la poudre d'acétate de cellulose pure placée dans le four. Pour les échantillons plastifiés, les mesures sur les films ont été réalisées à une température de 110°C afin de limiter l'encrassement de l'aiguille de prélèvement par une évaporation du plastifiant introduit. Cette température permet l'évaporation de l'eau contenue tout en limitant celle du plastifiant. Pour l'ensemble des mesures, les échantillons pèsent environ 50mg comme recommandé par les conditions d'utilisation de l'appareil. Les résultats ont été moyennés sur au moins 5 mesures.

2.5 Méthodologie employée pour garantir l'exploitation des mesures rhéologiques

Une méthodologie permettant de s'affranchir de certains phénomènes parasites pouvant fausser les résultats ou les interprétations des mesures rhéologiques a été développée. Ce travail pour garantir la précision des essais et l'absence d'artefacts de mesures fut important compte tenu de la complexité du système analysé. Le protocole mis en place permet de maximiser la pertinence des

mesures exploitées et de s'accommoder des problèmes résultant notamment de la présence d'eau dans les échantillons.

2.5.1 Humidité contenue dans l'acétate de cellulose plastifié

Malgré l'étape de mise en étuve de la poudre d'acétate de cellulose afin de retirer l'humidité avant la mise en œuvre, les films étudiés contiennent une certaine quantité d'eau en fonction du taux de plastifiant introduit. Cette reprise en eau intervient lors du procédé de plastification par extrusion ou par évaporation. La précaution a été prise de placer l'ensemble des échantillons dans des sacs aluminium possédant des propriétés barrières à l'eau lors du stockage de ceux-ci. Des mesures du taux d'humidité contenu dans les échantillons ont été réalisées par la méthode de titration de Karl Fischer (Figure 77). Les constatations pouvant être établies sont que les échantillons faiblement plastifiés obtenus par extrusion semblaient avoir un faible taux d'humidité. En effet, les échantillons contenant 20% de plastifiant contiennent moins de 1% d'humidité selon la mesure. Des films d'acétate pur ont été produits par évaporation. Le taux d'humidité relevé (2,25%) est plus faible que celui trouvé dans la littérature. Les échantillons préparés par solubilisation dans de l'acétone puis évaporation du solvant contiennent 5% d'humidité selon les auteurs [99]. L'environnement du laboratoire peut influencer l'humidité qui sera absorbée par le polymère. Lorsqu'un film d'acétate pur est étuvé pendant 36h à 120°C, il est possible de retirer l'eau liée à cœur et il ne contient plus que 0,25% d'eau en fin d'étuvage. Les mesures par Karl Fischer durent seulement une vingtaine de minutes en raison de la stabilisation de la réaction. La mesure suppose que toute l'eau est alors retirée de l'échantillon mais ce constat n'est peut-être pas réel. L'eau liée à cœur de l'échantillon pourrait ne pas avoir eu la possibilité de s'évaporer au cours de la mesure et seule l'eau libre a ainsi été quantifiée.

De plus, l'incorporation du plastifiant va augmenter l'hydrophobicité du matériau car un film contenant 80% de triacétine produit par évaporation contient seulement 0,45% d'humidité. Ce constat a été relevé dans la littérature pour des taux de triacétine et de DEP bien moins élevés car les échantillons contenaient entre 10 et 30% de plastifiant [159].

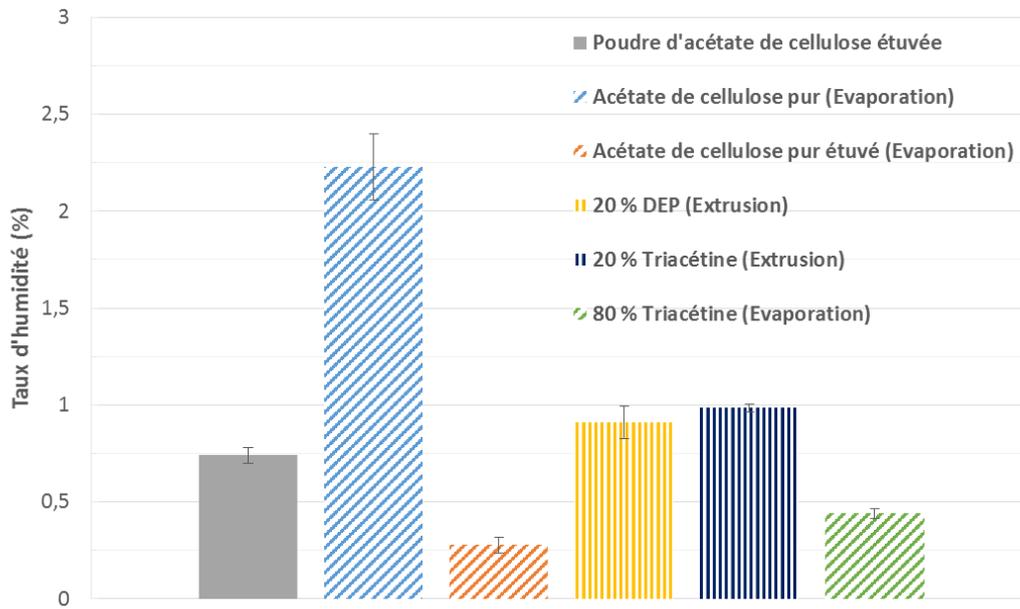


Figure 77 : Taux d'humidité relevé pour des échantillons évaporés et extrudés

Une première approche consistant à placer l'ensemble des échantillons dans une enceinte climatique permettant de contrôler le taux d'humidité et donc de saturer les échantillons a été écartée. Le taux d'humidité incorporé n'aurait pas été le même selon le taux de plastifiant contenu dans l'échantillon. L'eau contenue aurait par conséquent toujours été un facteur variable. Pour éviter ceci, une approche fastidieuse aurait été de déterminer le taux d'humidité nécessaire dans l'enceinte de conditionnement pour incorporer la même quantité d'eau selon le taux de plastifiant initialement présent dans l'échantillon. Le problème résultant aurait été la durée de détermination des conditions optimales pour chaque taux et la disponibilité du matériel. De plus, cela aurait accru les effets néfastes induits par la présence d'eau décrits par la suite.

Une seconde approche consistant à étuver l'ensemble des échantillons pour supprimer l'humidité contenue a également été écartée. Il est tout à fait possible de retirer l'eau libre par ce biais. En revanche, la difficulté impliquant de pouvoir retirer l'eau liée à cœur sans retirer de plastifiant est un phénomène à prendre en compte, notamment pour les échantillons contenant plus de 20% de triacétine et 25% de DEP présentant une apparition de phases riches en plastifiant. De plus, si l'objectif à atteindre est le taux d'humidité minimal obtenu pour un échantillon d'acétate de cellulose pur étuvé, à savoir $\approx 0,25\%$, alors il est nécessaire d'étuver les échantillons contenant de très forts taux de plastifiants tels que le 80 TA présenté ci-dessus. Etuver les échantillons très plastifiés sans engendrer

de pertes de plastifiant pourrait être particulièrement délicat. A nouveau, les difficultés pouvant être rencontrées pour homogénéiser le taux d'humidité contenu dans l'ensemble des échantillons par évaporation ont entraîné l'abandon de cette piste.

Par conséquent, le choix a été fait de travailler avec l'eau résiduelle liée au cœur du polymère plastifié pour réaliser ces travaux. L'intérêt réside également dans le fait de travailler sur des systèmes représentant le comportement du polymère à l'état qu'il aurait effectivement lors d'une utilisation réelle pour une quelconque application. L'hydrophilie du matériau est un facteur à prendre en compte dans le développement de produits réalisés à partir de polymères biosourcés.

Des méthodes ont été mises au point pour limiter les effets néfastes résultants de la présence de l'eau liée. De plus, certaines approches utilisées vont permettre de prendre en compte la participation de l'eau à la plastification du matériau afin de s'en affranchir lors du traitement des résultats. Il s'agira notamment de la détermination précise de la température de transition vitreuse associée à chaque taux de plastifiant introduit. De cette manière, les essais pourront être comparés en s'affranchissant de l'eau résiduelle présente.

2.5.2 Suppression de l'apparition de bulles

Le constat a été fait que lorsque la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose non plastifié ($\approx 190^{\circ}\text{C}$) est dépassée, une libération brusque de l'eau liée à cœur est visible. Ceci entraîne un phénomène marqué d'apparition de bulles. Elles provoquent des artefacts de mesures lors des mesures par rhéométrie aux températures les plus élevées telles que l'apparition de plateaux aux temps longs ou des valeurs de modules faussées en raison de la contribution élastique liée à la tension interfaciale des bulles. Cette apparition de bulles n'est pas liée à une ébullition du plastifiant, les températures liées à ce phénomène intervenant à 298°C pour le DEP et 260°C pour la triacétine.

Pour supprimer ces bulles, les films d'acétate de cellulose plastifié subissent dans un premier temps un « mûrissement » lors d'un passage en étuve à 200°C durant environ 1m30s. Cette température est retenue de manière empirique car elle permet de rester assez éloignée de la température de dégradation du polymère et se trouve être au-dessus de la T_g du polymère pur. Cette étape permet également de relaxer les contraintes induites par l'orientation des chaînes lors de la transformation par extrusion. Après cette étape de « mûrissement », les zones ne présentant aucune

bulle dans les plaques sont utilisées pour obtenir des pastilles de diamètre 8mm grâce à un emporte-pièce et une presse manuelle. Un microscope a été monté sur le rhéomètre MCR 301 afin de suivre l'apparition des bulles selon la température et le taux de plastifiant présent dans l'échantillon.

Pour déterminer la température d'apparition des bulles en fonction du plastifiant et du taux, des balayages en température furent réalisés. La température initiale est la température de transition vitreuse théorique et la température finale est celle de la mise en œuvre. Les échantillons ne présentent pas de bulles à la fin des montées en température. Il s'est donc avéré que ce n'était pas la température qui influençait l'apparition des bulles mais plutôt la cinétique de chauffe. Cette théorie fut validée en réalisant des « chauffes rapides ». Les échantillons étaient alors placés directement à des températures élevées supérieures à 190°C et une apparition massive de bulles a été constatée quel que soit le plastifiant et le taux étudié (Figure 78). La chauffe contrôlée pourrait permettre une libération plus graduelle de l'eau liée.

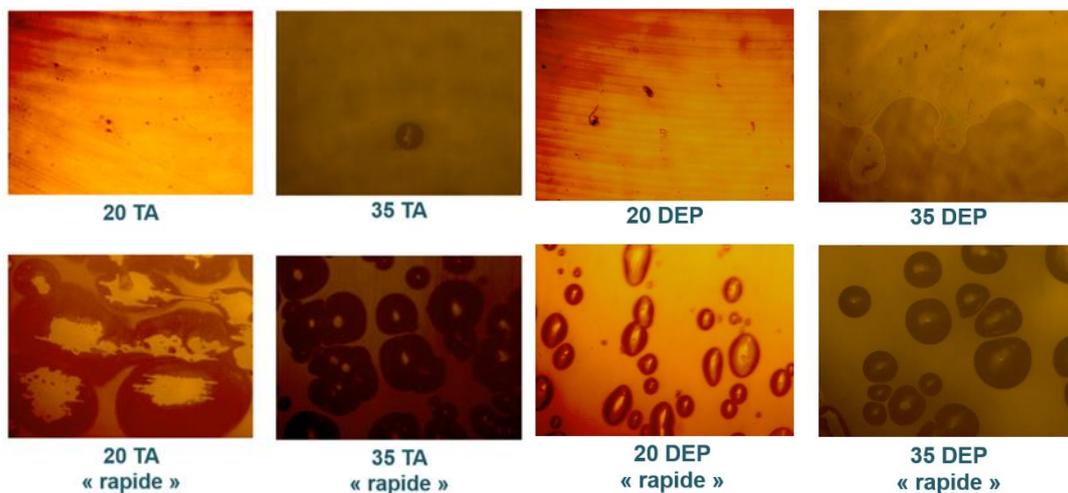


Figure 78 : Apparition de bulles à la température finale selon la cinétique de chauffe pour des échantillons contenant 20% et 35% de plastifiant

Différentes cinétiques de chauffe ont été testées afin de constater ou non l'apparition de bulles. La cinétique de chauffe la plus rapide respectant les capacités de contrôle de la température des fours des différents rhéomètres utilisés et n'entraînant pas une apparition de bulles fut déterminée à 4°C/min.

Les échantillons sont donc mis en place à basse température puis subissent une chauffe jusqu'à la température de mesure. Il est possible de constater une augmentation des modules déterminés pour les échantillons ne subissant plus de fortes apparitions de bulles (Figure 79). Cependant, les temps de relaxation ne semblent pas être influencés.

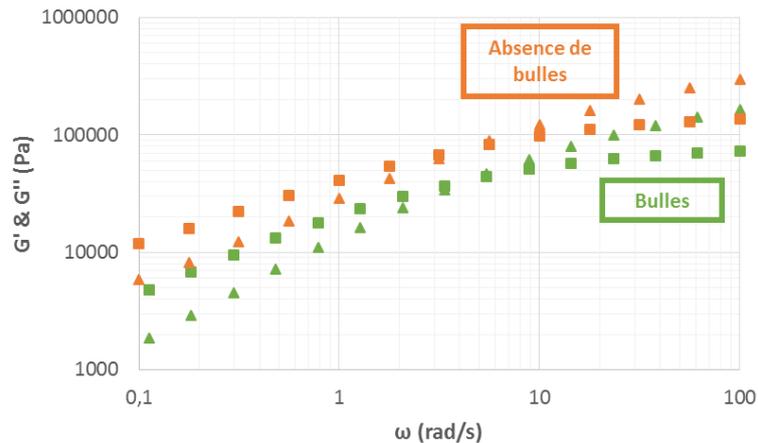


Figure 79 : Exemple de l'effet de la présence de bulles pour des échantillons à 20% de triacétine à 200°C

La méthodologie permettant d'améliorer la qualité des mesures a été utilisée pour les taux de plastifiants entre 10 et 35%. Aucune apparition de bulles n'a été observée pour les échantillons très plastifiés en raison de la diminution du caractère hydrophile du matériau et des températures d'étude trop faibles pour entraîner de tels effets. Il n'y a donc pas besoin de réaliser de chauffe contrôlée et les échantillons sont directement mis à la température de mesure entre les géométries.

2.5.3 Détermination de la température de transition vitreuse

2.5.3.1 Mesures par DSC

La détermination précise de la température de transition vitreuse a été un point méthodologique important pour l'exploitation de ces travaux. Il s'est avéré nécessaire de s'affranchir

des effets liés à la Tg sur les dynamiques des chaînes d'acétate de cellulose plastifiées pour permettre une meilleure compréhension du système. L'intérêt de comparer les échantillons à une même distance de la Tg sera évoqué plus en détail lors du traitement des résultats. Il est cependant possible de souligner que l'exploitation de traitements à iso-distance de la Tg permettra notamment de s'affranchir des effets de plastification de l'eau contenue dans les échantillons. La précision de la Tg aura notamment un effet notable en raison de son utilisation pour déterminer les temps de relaxation à iso-distance de la Tg.

Afin de déterminer la température de transition vitreuse pour chaque taux de plastifiant introduit, deux méthodes ont dû être employées. Des mesures réalisées par DSC ont été exploitées afin de déterminer la Tg des échantillons contenant jusqu'à 35% de plastifiant. Au-delà de ce taux, il s'avère que le signal induit par un excès de plastifiant se retrouvant en phase majoritaire va écranter celui du polymère plastifié. Des Tg théoriques ont été déterminées à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz [184]. L'équation s'écrit de la manière suivante :

$$Tg = \frac{w_1 \times \Delta Cp_1 \times Tg_1 + w_2 \times \Delta Cp_2 \times Tg_2}{w_1 \times \Delta Cp_1 + w_2 \times \Delta Cp_2} \quad (\text{Équation 51})$$

Avec Tg₁ correspondant à la température de transition vitreuse du polymère, w₁ la fraction massique de celui-ci et ΔCp₁ son augmentation de capacité thermique. Il en va de même pour Tg₂, w₂ et ΔCp₂ qui se réfèrent au plastifiant introduit. Les valeurs des différents paramètres utilisés sont données ci-dessous (Tableau 30).

Composé	Tg (°C)	ΔCp (J/K)
Acétate de cellulose DS 2,45 pur	192	0,27
DEP	-88	0,6
Triacétine	-70	0,57

Tableau 30 : Paramètres utilisés pour déterminer les Tg théoriques des différentes compositions

Dans le cas du DEP, des mesures ont été réalisées seulement entre 10 et 35% en raison d'une limite de miscibilité aux taux de plastifiant plus élevés. Un décalage entre la Tg théorique estimée et celle mesurée est visible pour les trois taux étudiés (Figure 80). Ce décalage entre la théorie et les Tg déterminées par DSC avait été constaté par DSC modulée (MDSC) dans des travaux antérieurs également [97]. Les causes évoquées sont l'effet de la limite de miscibilité et de moindres interactions polymère-plastifiant dans le cas du DEP.

Les Tg mesurées par DSC sont légèrement plus faibles par rapport aux Tg théoriques déterminées à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz pour les taux de 10% et 15% de triacétine (Figure 80). Ceci est probablement lié à l'effet plastifiant de l'eau contenue dans les échantillons les moins plastifiés. En revanche, le décalage extrêmement marqué pour les échantillons contenant plus de 60% de triacétine est dû au phénomène d'écrantage du signal du polymère plastifié par celui du plastifiant pur évoqué précédemment. Une analyse menée par spectroscopie diélectrique pour déterminer la Tg d'un échantillon contenant 70% de triacétine a mené au même résultat. Celle du plastifiant pur se trouvant en phase continue est détectée aux alentours de -70°C au lieu de la Tg du polymère plastifié. Afin de déterminer la Tg des échantillons très plastifiés, une méthode mécanique a été utilisée.

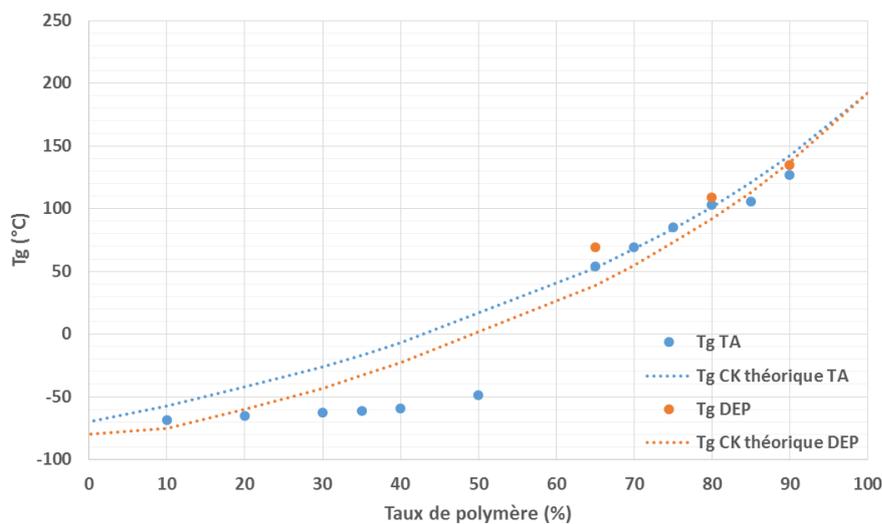


Figure 80 : Détermination par DSC des Tg selon le taux de triacétine et de DEP introduits et comparaison avec les valeurs théoriques

2.5.3.2 Mesures par rhéométrie

Un second moyen de caractérisation de la Tg a donc été employé pour déterminer la transition des échantillons contenant 60 à 90% de triacétine. Il s'agit d'une méthode mécanique avec l'utilisation du rhéomètre ARES couplé à un système froid afin d'atteindre des températures négatives correspondant aux Tg des échantillons très plastifiés. Des plateaux plan-plan de diamètre 25mm ont

été utilisés. L'objectif est d'atteindre le croisement G' / G'' correspondant à la $T\alpha$ en réalisant un balayage en température à 1rad/s dans le domaine linéaire. Des problèmes de rétractation des échantillons ont été constatés. Il était donc nécessaire de réduire l'entrefer en cours de refroidissement pour ne pas appliquer une force normale sur les géométries. De plus, le rhéomètre ne parvenait pas à appliquer la déformation de consigne aux basses températures. Il en résulte des essais bruités aux plus basses températures (Figure 81).

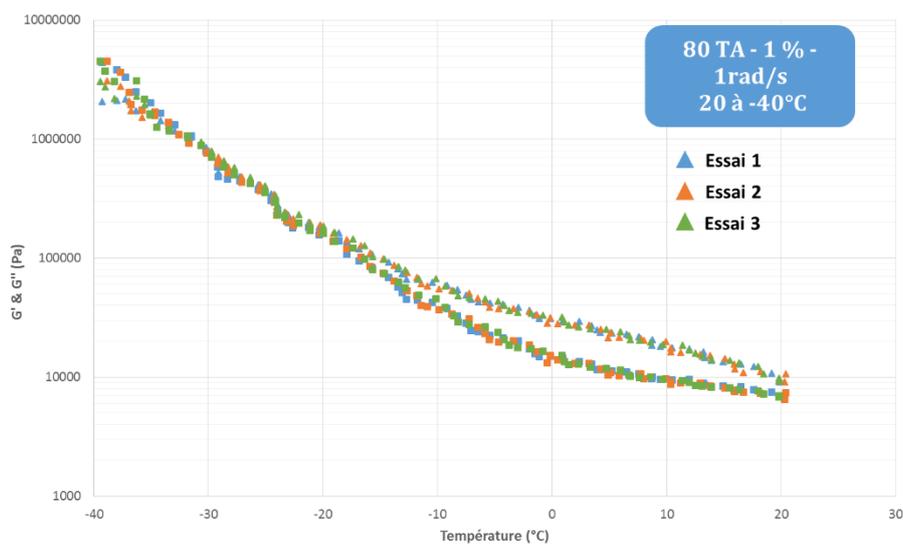


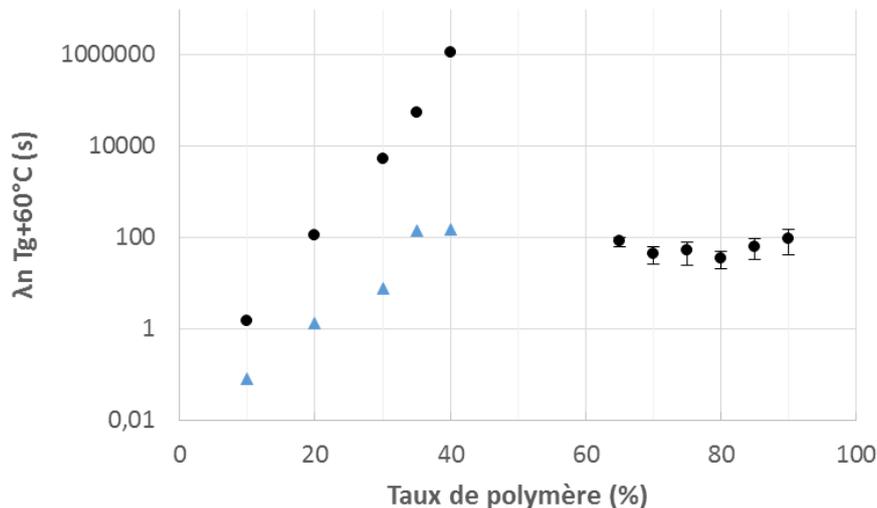
Figure 81 : Exemple de balayages températures pour 80% de triacétine

Pour exploiter ces résultats, les courbes expérimentales des modules de cisaillement complexe sont interpolées par des polynômes et la résolution des systèmes d'équations obtenues permet une estimation du croisement G' / G'' . La moyenne calculée à partir d'au moins 3 mesures est retenue. La méthode améliore la détermination des Tg même s'il reste encore quelques incertitudes (Tableau 31). En effet, selon toute logique, la Tg du 70 TA devrait se situer entre celle du 65 et du 80 TA ce qui n'est pas le cas. Ceci pourrait être dû à des problèmes de complaisance lors des mesures. L'entrefer étant trop faible, le module relevé ne correspondrait plus seulement à celui de l'échantillon mais pourrait avoir une contribution de la géométrie elle-même. Des effets de glissements pourraient également intervenir.

Taux de triacétine (% massique)	Tg (°C)
60	-6 (±3)
65	-23 (±4)
70	-16 (±6)
80	-31 (±2)
90	-44 (±3)

Tableau 31 : Détermination de Tg par rhéométrie

En utilisant ces valeurs pour estimer les temps de relaxation des échantillons très plastifiés à iso-distance de la Tg, l'évolution de celles-ci retrouve une cohérence par rapport à l'utilisation des Tg déterminées par DSC pour les échantillons contenant 60 à 90% de triacétine (Figure 82). Les temps de relaxation associés aux Tg déterminées par DSC entraînent une augmentation de ceux-ci à Tg+60°C n'ayant aucun sens logique d'un point de vue de la physique des chaînes polymères. Cela laisse à penser que ces Tg déterminées de manière mécanique sont plus proches des Tg réelles et que celles déterminées par DSC correspondent à la triacétine.


 Figure 82 : Evolution de λ_n à Tg+60°C selon la méthode de détermination de la Tg par DSC (●) ou par rhéométrie (▲)

2.5.3.3 Confirmation des Tg par exploitation de la littérature

Afin de préciser et confirmer les valeurs de Tg qui seront retenues pour réaliser cette étude, les estimations de Tg par DSC modulée de précédents travaux ont été exploitées (Figure 83). Les résultats avaient alors permis de déterminer les Tg de phases contenant en majorité du plastifiant et correspondant donc aux échantillons très plastifiés étudiés au cours de cette thèse.

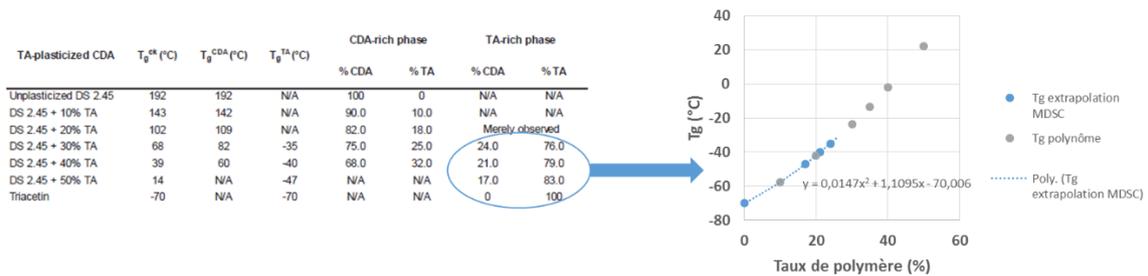


Figure 83 : Extrapolation des mesures de Tg par MDSC de la littérature [97]

Par extrapolation de ces données, les Tg basées sur cette méthode d'analyse ont pu être mises en regard avec celles déterminées par rhéométrie pour les échantillons très plastifiés (Figure 84). Ces résultats montrent que les Tg déterminées par DSC conventionnelle sont à écarter de manière définitive pour étudier l'acétate de cellulose très plastifié. En effet, les Tg extrapolées sont proches de celles déterminées à partir des balayages en température en rhéométrie.

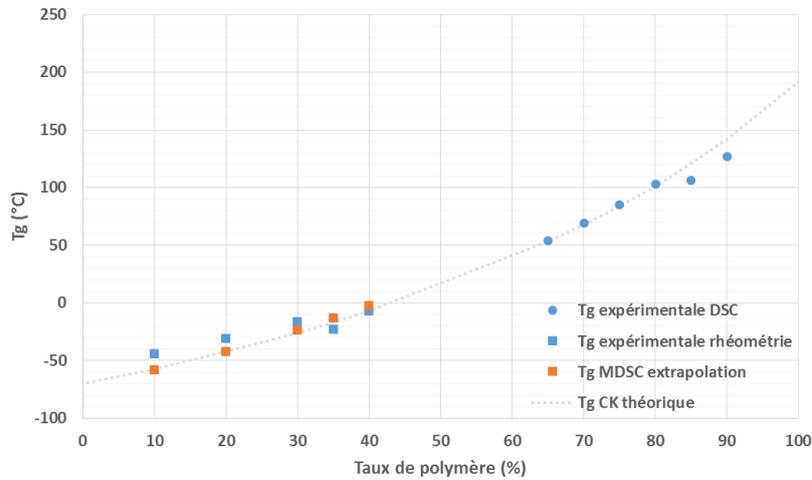


Figure 84 : Comparaison des Tg déterminées par rhéométrie et par extrapolation de données obtenues par DSC modulée dans la littérature

En exploitant la méthode de détermination de la Tg par extrapolation, les résultats obtenus montrent davantage de cohérence en ce qui concerne les échantillons contenant 65% de triacétine (Figure 85). Le couplage de l'analyse des Tg de manière expérimentale et analytique à partir de travaux antérieurs permet donc de corriger cette imprécision (Tableau 32).

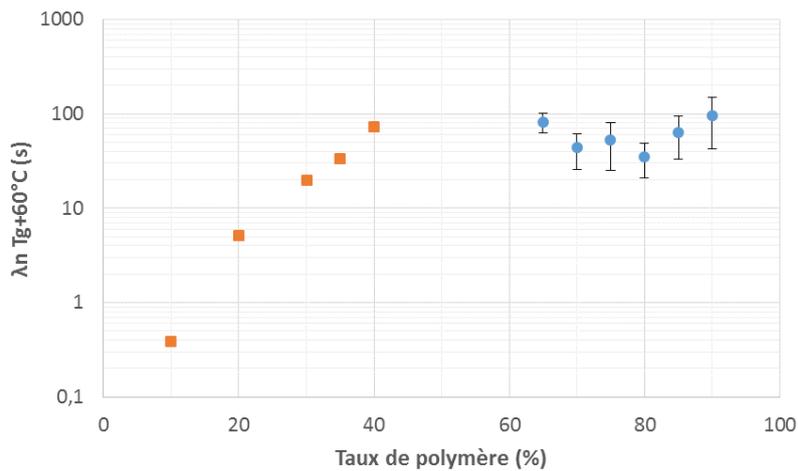


Figure 85 : Evolution de λ_n à Tg+60°C à partir des Tg retenues par DSC (●) ou par extrapolation de mesures par DSC modulée (■)

Taux de triacétine (% massique)	10	15	20	25	30	35	60	65	70	80	90
Taux de polymère (% massique)	90	85	80	75	70	65	40	35	30	20	10
Tg (°C)	127	106	103	85	69	54	-2	-13	-24	-42	-58

Tableau 32 : Résumé des Tg exploitées pour l'analyse des échantillons contenant de la triacétine

2.5.4 Saturation de l'atmosphère

Afin de limiter la perte de plastifiant lors des mesures réalisées à des températures élevées pour les échantillons peu plastifiés, un système de saturation de l'atmosphère a été mis en place. Le plastifiant non lié au polymère, susceptible de former des phases riches en plastifiant au sein du matériau, peut s'évaporer au cours de la mesure et fausser les résultats exploités.

Le principe est d'atteindre la pression de vapeur saturante du plastifiant pour limiter son évaporation en atmosphère confinée à l'aide d'une « cloche ». Ce principe a été appliqué dans la littérature dans le cas de solutions d'acétone contenant de l'acétate de cellulose [162]. Les auteurs avaient constaté la formation d'une couche de peau externe lors de l'évaporation du solvant. L'extérieur de l'échantillon était asséché en raison des interactions avec l'atmosphère du four. Ce constat a été réalisé lors de tests préliminaires au début de ces travaux. Des échantillons contenant 60 et 65% de triacétine montraient la formation brusque d'une peau lors de mesures à 100°C au bout de quelques minutes (Figure 86). L'idée de la saturation de l'atmosphère a donc été reprise afin de limiter ce phénomène. Dans le cas de la littérature, de l'huile silicone était ajoutée afin de limiter les interactions entre l'échantillon et l'environnement. Mais dans le cas de l'acétate de cellulose plastifié, il s'est avéré que l'huile silicone interagissait avec l'échantillon ce qui entraînait une solubilisation des échantillons. Par conséquent, seule la saturation de l'atmosphère a été retenue (Figure 87).

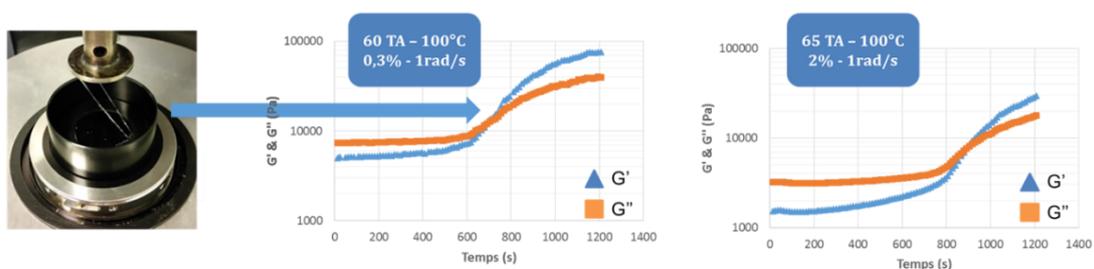


Figure 86 : Formation d'une peau par évaporation pour les échantillons 60 TA et 65 TA à 100°C

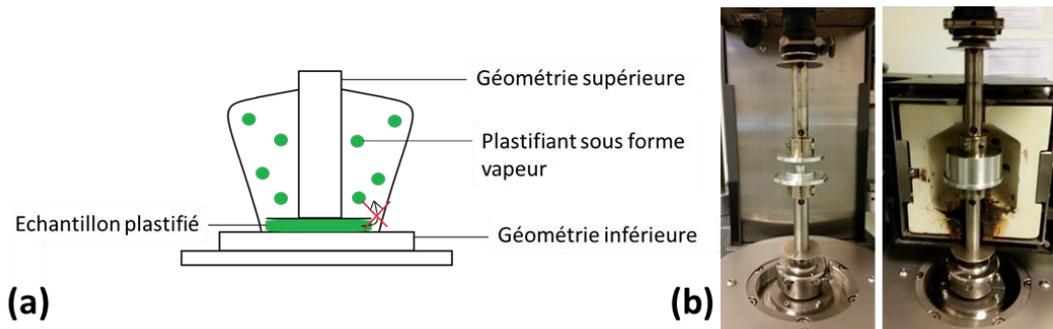


Figure 87 : Principe de la saturation de l'atmosphère retenu (a) et dispositif adapté pour les échantillons peu plastifiés avec géométries plan-plan de diamètre 8mm (b)

La cinétique d'évaporation du plastifiant pur à l'état liquide s'avère assez rapide en fonction de la température. Elle a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 88). La triacétine s'évapore à de plus faibles températures que le DEP mais par la suite les cinétiques sont identiques.

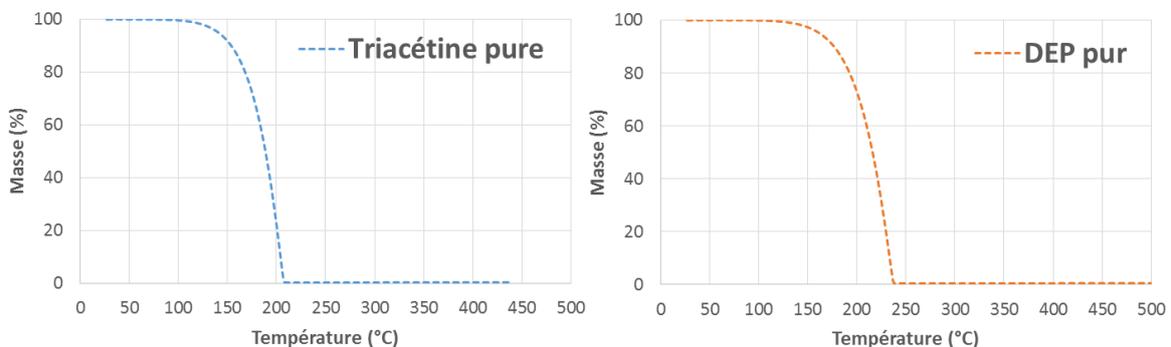


Figure 88 : Suivi de l'évaporation des plastifiants purs par ATG avec chauffe de 10°C/min

La température de mesure de 200°C est très élevée et inhibe l'effet de la cocotte. En effet, les deux plastifiants liquides introduits sont complètement évaporés en fin de mesure. Les réservoirs étant épuisés, la saturation ne peut plus se faire si le plastifiant sous forme de gaz s'échappe par l'ouverture entre la géométrie supérieure et la paroi de la cocotte. Cela a un impact sur la stabilité des échantillons contenant 35% de plastifiant, d'autant plus marqué pour la triacétine (Figure 89). Une augmentation initiale des modules a été constatée. En revanche, les échantillons contenant 10 et 20% de plastifiant ne semblaient pas être aussi impactés par l'absence de saturation. La bonne répétabilité des essais est

illustrée par un graphique précédent présentant plusieurs balayages temps pour des échantillons 10 TA (voir 2.4.1.1 - Figure 70). Une relation avec la limite de miscibilité et l'apparition de la phase riche en plastifiant peut être envisagée. L'excès de triacétine engendrant ce phénomène survient au-delà de 20% [97]. Avant cette limite, l'état stable du mélange montre l'absence de perte de plastifiant même aux températures élevées. La cinétique d'évaporation du DEP étant retardée par rapport à la triacétine, l'effet pourrait ne pas être aussi marqué dans ce cas.

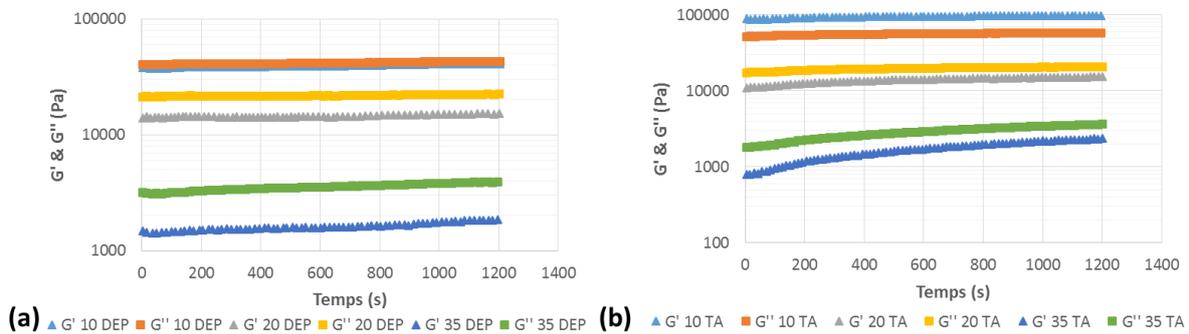


Figure 89 : Balayages en temps (1rad/s) avec saturation de l'atmosphère à 200°C pour différents taux de DEP (a) et de triacétine (b)

A partir des mesures réalisées en ATG, la température de 140°C a été retenue pour les mesures afin de pouvoir conserver du plastifiant en phase liquide dans le réservoir jusqu'à la fin de la mesure. Cet effet a bien été constaté expérimentalement. Des balayages en temps sont donc réalisés à 140°C pour les échantillons contenant 35% de plastifiant. Ce taux présentait les plus fortes variations des modules et il s'agit donc du cas le plus défavorable. Un effet bénéfique de la cocotte aurait dû être exacerbé. Il s'avère que l'effet de la cocotte semble en réalité négligeable. Les allures des variations de modules au cours du temps sont quasiment identiques pour les échantillons ayant eu une atmosphère saturée ou non (Figure 90). La saturation semble entraîner une légère diminution des modules dans le cas de la triacétine. L'absence d'effet ne semble pas venir d'un défaut d'étanchéité car normalement la vitesse d'évaporation du plastifiant est supérieure à celle de son départ de la cocotte. Du plastifiant liquide étant toujours présent en fin de mesure, l'atmosphère est bien saturée. Ce phénomène a été identifié et sera expliqué par la suite (voir 2.5.5).

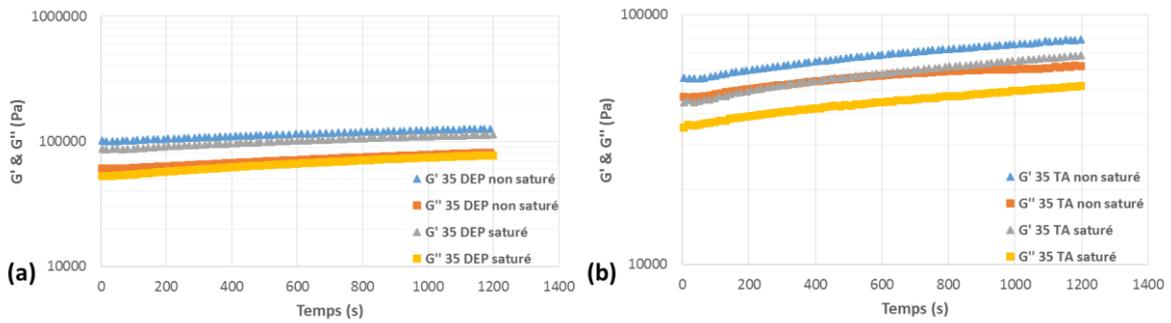


Figure 90 : Effet de la saturation de l'atmosphère pour 35% de DEP (a) et 35% de triacétine (b) à 140°C

Le facteur thermique est par conséquent resté un frein lors des mesures rhéologiques. La température a été adaptée de manière à limiter le séchage des échantillons et l'évaporation du plastifiant en excès (voir 2.4.1). L'effet de la cloche s'est donc avéré limité mais le dispositif a été conservé pour toutes les températures d'études entre 10 et 35% de plastifiant afin de limiter l'introduction d'une variable supplémentaire selon la présence ou non du dispositif.

Les échantillons contenant plus de 70% de plastifiant sont étudiés à des températures ne dépassant pas 100°C ce qui limite la perte de plastifiant lors des mesures. Ils sont par conséquent extrêmement stables au cours du temps même à la température d'étude maximale et le système de saturation n'a pas été utilisé (Figure 91). Les essais sont légèrement bruités lorsque le taux de triacétine augmente en raison de la limite de sensibilité du capteur. Le module de conservation est de seulement 0,3 Pa dans le cas de l'acétate de cellulose contenant 90% de triacétine. Pour les échantillons contenant entre 50% et 65% de plastifiant, un état instable du mélange entraîne les difficultés de mesures et la brusque modification du comportement. Un approfondissement de ce comportement métastable entre 50 et 65% de triacétine sera donné par la suite. Néanmoins, la durée de stabilité initiale est suffisamment longue pour permettre la réalisation des balayages en fréquence. En effet, les balayages en fréquence utilisés de 100 rad/s à 0,1 rad/s ont une durée d'environ 400 secondes. Les acquisitions sont généralement exploitées jusqu'à 1 rad/s pour obtenir les courbes maîtresses afin d'avoir un couple suffisant d'un point de vue du capteur du rhéomètre. Par conséquent, la stabilité est suffisante pour l'ensemble des échantillons très plastifiés contenant entre 60 et 90% de triacétine.

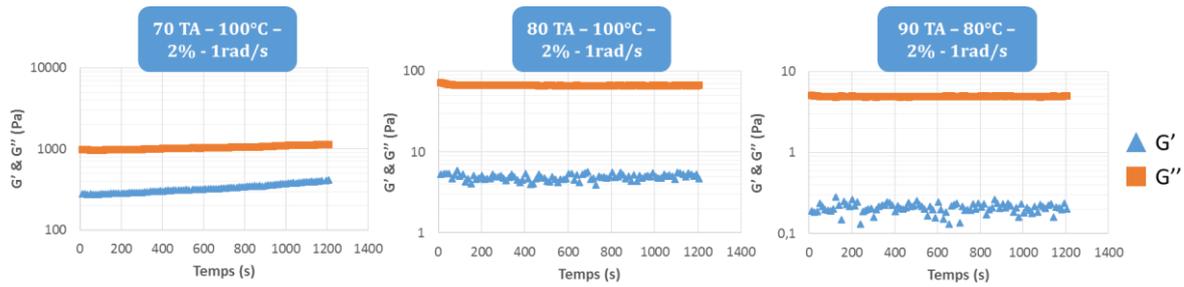


Figure 91 : Stabilité des échantillons contenant 70 à 90% de triacétine sans le dispositif de saturation de l'atmosphère

2.5.5 Glissement

2.5.5.1 Acétate de cellulose contenant jusqu'à 35% de plastifiant

Un système de microscope avait été mis en place sur le rhéomètre MCR 301 afin de suivre la cinétique d'apparition des bulles (voir 2.5.2). En réalisant la focalisation sur la surface de l'échantillon, il a été possible de mettre en lumière un phénomène d'exsudation. Lors de la mise en place de l'échantillon entre les deux géométries, le contact est fait de manière à réduire l'entrefer et serrer l'échantillon progressivement pour ne pas induire l'apparition d'une force normale importante. Un cliché montrant la surface d'un échantillon contenant 35% de DEP a été réalisé lors de sa mise en place à 100°C et donc avant la montée en température à 4°C/min. Il est possible de constater qu'un excès de plastifiant semble se localiser en surface sous forme de gouttelettes. Ces gouttelettes s'alignent entre les rainures dues à l'usinage du plateau ce qui montre leur état liquide (Figure 92). Ce plastifiant sous forme liquide pourrait être la cause d'un glissement car il peut provoquer un effet lubrifiant entre l'échantillon et la géométrie. La pression exercée par le système de mesure pourrait avoir un effet d'essorage des phases riches en plastifiant non lié au polymère.

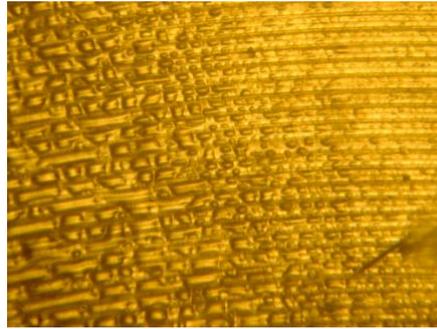


Figure 92 : Surface d'un échantillon 35 DEP à 100°C

La présence de gouttes de plastifiant a également été constatée pour les échantillons contenant 35% de triacétine. Par conséquent, les surfaces des échantillons ont été analysées en réalisant une chauffe contrôlée pour suivre en direct leur évolution. Le constat a été une disparition progressive et une coalescence des gouttes de plastifiant situées entre les rainures lors de la chauffe. Il restait néanmoins des gouttes à la température maximale de 180°C. Lors de la stabilisation à cette température, la disparition progressive continue et la cinétique devient même plus rapide (Figure 93).

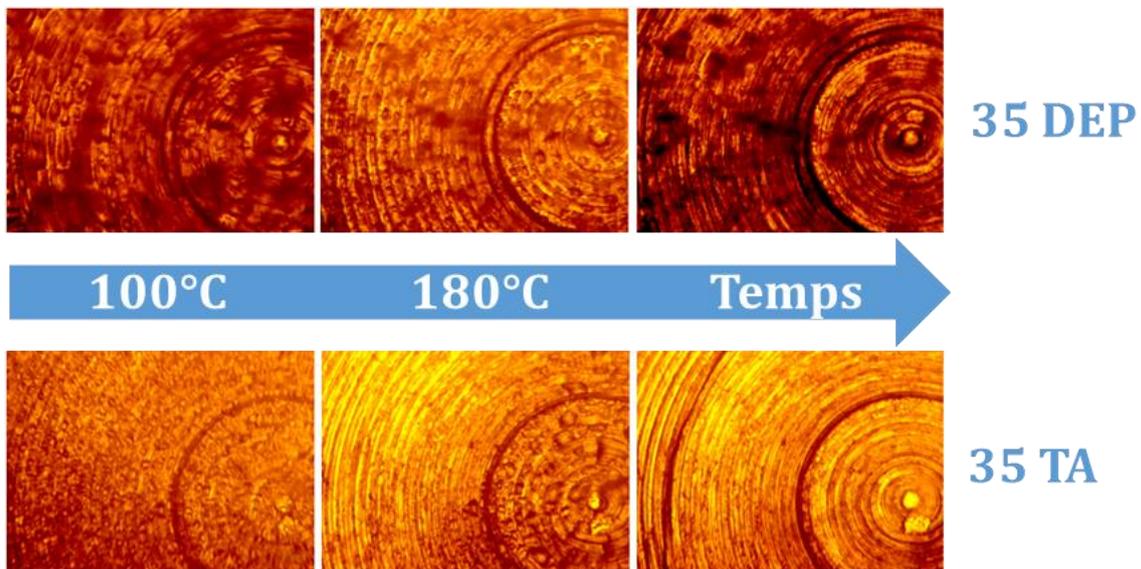


Figure 93 : Suivi de l'évaporation progressive des gouttes de plastifiant pour 35 DEP et 35 TA au cours de la chauffe puis en régime isotherme

Il est par conséquent possible de relier ce phénomène à l'existence de glissement et donc aux variations initiales constatées lors des balayages en temps (voir 2.5.4 - Figure 89). En effet, la phase de plastifiant liquide en surface ne serait pas retenue par la saturation de l'atmosphère et, au contraire, participerait à la saturation de l'atmosphère. La stabilisation progressive des balayages en temps pourrait être liée à l'évaporation progressive de cette fine couche de plastifiant liquide lors de la mesure. Ceci expliquerait également le faible impact de la cocotte sur cette variation initiale des modules des échantillons les plus plastifiés même à de faibles températures pour lesquelles la saturation de l'atmosphère est effective.

Dans le cas d'un échantillon contenant 35% de triacétine, une diminution des modules a été constatée lorsque le système de saturation était mis en place contrairement au 35% de DEP (Figure 90). L'évaporation étant plus rapide dans le cas de la triacétine, il se peut que le dispositif de saturation retarde l'évaporation de celle-ci et que le glissement soit donc plus important. Le fait de limiter le départ du plastifiant est intéressant car il est davantage conservé au sein de l'échantillon mais cela entraîne donc un effet négatif car la couche lubrifiante est conservée plus longtemps et provoque une diminution des modules. Dans le cas du 35 DEP à 140°C, la cinétique d'évaporation du plastifiant pur n'est pas influencée par la présence ou non du système. La couche lubrifiante ne s'évapore pas assez rapidement pour constater une différence même sans cloche de saturation.

Bien que ne présentant pas de variation des modules liés à une évaporation d'une couche lubrifiante, les échantillons moins plastifiés sont également sujets à des phénomènes de glissement aux plus basses températures de mesure. La viscosité élevée du matériau couplé à l'aspect lisse des géométries entraîne un phénomène de glissement aux parois lors des mesures. Il en résulte une diminution de la répétabilité des essais car la force de serrage de l'échantillon entre les deux géométries va influencer le module mesuré. Un faible serrage favorise le glissement tandis qu'un serrage trop important entraîne l'apparition d'une force normale au cours des mesures pouvant également mener à une mauvaise estimation des modules. Ces constats de glissement ont été faits lors d'autres travaux notamment aux faibles déformations [185]. Ceux-ci suggèrent l'utilisation de plateaux striés ou couverts de papier de verre. Une autre solution technique a été retenue dans le cadre de cette thèse.

Afin de corriger les modules déterminés par des mesures oscillatoires dynamiques, les essais d'élongation uniaxiale ont été utilisés. L'élongation présente l'avantage de pouvoir s'affranchir des phénomènes de glissement en raison de l'utilisation de mors de serrage. Il a été expliqué précédemment qu'il s'avère possible de lier les essais dynamiques et ceux d'élongation par la

détermination de la viscosité troutonienne (voir 2.3.3.2). Elle représente le comportement viscoélastique linéaire attendu en écoulement élongationnel à partir de la viscosité transitoire mesurée en dynamique. Le décalage visible entre la viscosité troutonienne et les résultats d'élongation est par conséquent dû aux effets de glissement. Ce décalage est visible pour l'ensemble des échantillons peu plastifiés (Figure 94 et Figure 95). L'application d'un coefficient correctif permet de recalibrer convenablement le comportement viscoélastique linéaire attendu en élongation. Par conséquent, l'application de ce dernier aux modules des échantillons déterminés par des balayages fréquences permet de rattraper le glissement et d'avoir les valeurs réelles de ceux-ci. Cette correction est effectuée pour les courbes maîtresses contenant 10 à 35% de plastifiant en prenant 180°C comme température de référence, soit la même température que celle utilisée pour réaliser les expériences d'élongation. Des exemples concernant le DEP sont disponibles en annexes (Annexe 3 et 4).

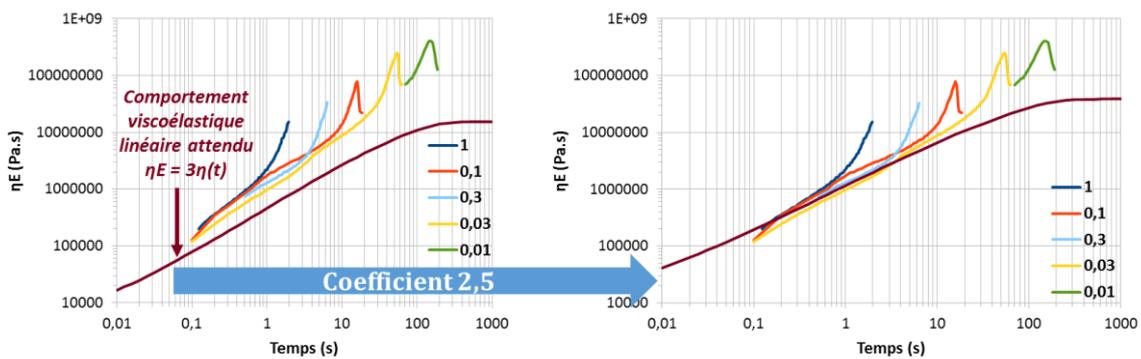


Figure 94 : Détermination du coefficient permettant de corriger le glissement par le régime troutonien pour l'acétate de cellulose plastifié par 10% de triacétine à 180°C

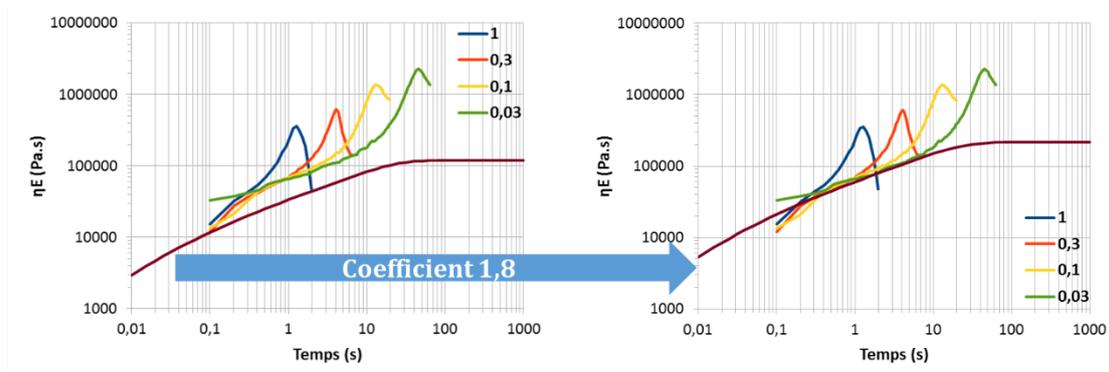


Figure 95 : Détermination du coefficient permettant de corriger le glissement par le régime troutonien pour l'acétate de cellulose plastifié par 35% de triacétine à 180°C

2.5.5.2 Acétate de cellulose contenant plus de 60% de plastifiant

Dans le cas des échantillons très plastifiés contenant plus de 60% de triacétine, le glissement peut être corrigé en utilisant simplement les balayages en fréquence réalisés à la température maximale. En effet, les températures sont trop faibles pour entraîner un départ de plastifiant et la faible viscosité des échantillons permet un bon contact avec les géométries et donc une absence de glissement. Les échantillons très plastifiés sont très stables durant le temps nécessaire pour réaliser un balayage en fréquence de 100 à 0,1 rad/s pour l'ensemble des températures exploitées et la répétabilité des balayages en fréquence est optimale dans le cas de la température maximale d'étude (Figure 96). Un exemple est donné à partir des mesures réalisées sur les films contenant 70% de triacétine et le constat est identique pour l'ensemble des taux entre 60% et 90%.

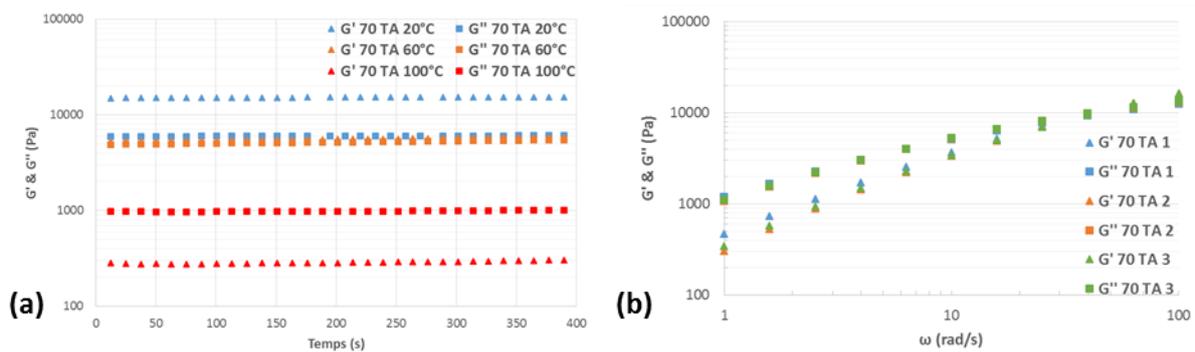


Figure 96 : Balayages en temps à différentes températures pour 70 TA (a) et répétabilité des balayages en fréquence à 100°C (b)

2.5.6 Contrôle du taux de plastifiant introduit

Des mesures par RMN ont permis de contrôler le taux de plastifiant introduit lors de la mise en œuvre. La précision des mesures est estimée à $\pm 1\%$ de plastifiant. Cette étude a été complète dans le cas de la triacétine car ce plastifiant a été majoritairement exploité en raison des limites de miscibilité du DEP aux taux les plus élevés. Les quantités introduites par évaporation pour les échantillons très plastifiés sont proches de celles attendues. Des écarts plus marqués sont constatés pour les échantillons extrudés (Tableau 33). Cela pourrait être dû à une certaine hétérogénéité selon la partie

du film analysé. Les échantillons ont été pris au centre du film extrudé et un effet lié au procédé d'extrusion pourrait entraîner une variation du taux incorporé entre le bord et le centre. De plus, des pertes de plastifiant au cours de l'extrusion peuvent être envisagées en raison des températures élevées, et ce malgré la température d'ébullition élevée de la triacétine qui devait permettre de limiter ce phénomène. La précision des mesures entraîne des difficultés d'interprétation. En effet, en analysant la composition d'un échantillon contenant en théorie 10% de plastifiant il s'avère délicat de tirer des conclusions. L'échantillon de référence est le film extrudé et contiendrait 8,71% de triacétine. Un échantillon issu du même film en contiendrait 8% après une analyse par rhéométrie à 120°C, un autre analysé à 140°C en aurait 9,91% et un dernier analysé à 180°C en contiendrait 8,91%. Dans ces conditions, il est difficile de conclure à une perte de plastifiant lors des mesures par rhéométrie.

De la même manière, un échantillon contenant en théorie 35% de triacétine en aurait initialement un peu moins, à savoir près de 33%. Une perte estimée entre 2% et 8% de son taux initial peut être envisagée après une mesure à 140°C. Celle-ci pourrait correspondre à la couche lubrifiante provoquant les glissements et qui s'évapore au cours de la mesure. Le système de saturation ne permet pas d'éviter le départ de cette part de plastifiant en excès.

Taux théorique de triacétine (% massique)	10	15	20	35	65	70	80	90
Taux de référence après mise en œuvre (% massique)	9±1	16±1	19±1	33±1	66±1	70±1	80±1	92±1
Taux après mesure à X°C → (% massique)	120°C → 8±1	200°C	140°C	140°C	100°C	20°C	20°C	40°C
	140°C → 10±1	→	→	→	→	→	→	→
	180°C → 9±1	14±1	17±1	30±1	65±1	68±1	77±1	92±1

Tableau 33 : Détermination des taux de triacétine introduits et après quelques mesures en température

Il est assez délicat de tirer des certitudes quant à l'évolution précise du taux de plastifiant après les mesures rhéologiques car seuls quelques points de contrôles avaient été réalisés. La méthode a été initialement utilisée pour vérifier les taux introduits. Il est cependant possible de constater qu'il ne semble pas y avoir de perte drastique de plastifiant pour l'ensemble des taux étudiés. Le plastifiant introduit au-delà de la limite de miscibilité estimée à 20% pour la triacétine et formant une phase riche

dans le matériau ne s'évapore pas complètement lors des mesures. De légères pertes peuvent intervenir et peuvent être attribuées à du plastifiant en surface des échantillons.

2.5.7 Cas particulier des échantillons produits par évaporation et peu plastifiés

La démarche décrite précédemment concerne les échantillons extrudés car une variation de la méthodologie a été appliquée dans le cas des échantillons obtenus par évaporation de solvant et peu plastifiés. Trois points de comparaison entre les échantillons obtenus par extrusion et par évaporation ont été réalisés. Il s'agit des taux de 10, 15 et 35% de plastifiant. Les taux de 10 et 15% sont assez proches et ont été tout deux étudiés à cause de la chronologie inhérente à la compréhension des mécanismes pilotant le comportement du polymère plastifié au cours de la thèse.

Il s'est avéré que la production d'échantillons par la méthode d'évaporation de l'acétone entraîne une augmentation de la concentration en eau dans les échantillons peu plastifiés. L'étape d'évaporation prenant plusieurs jours, l'environnement du laboratoire va contribuer à ce phénomène. La conséquence est que l'apparition des bulles n'est pas contrôlée malgré la procédure développée et décrite précédemment (voir 2.5.2). Les échantillons présentent le phénomène pour 10 et 15% de triacétine. Une comparaison est visible entre des échantillons obtenus par évaporation et un autre par extrusion subissant un chauffage à 4°C/min (Figure 97). Ce n'est en revanche pas le cas pour les échantillons à 35% de triacétine obtenus par évaporation (Figure 98). Pour ce taux, le caractère hydrophile réduit de l'échantillon permet de suivre le même protocole que pour les échantillons peu plastifiés chauffés à 4°C/min.

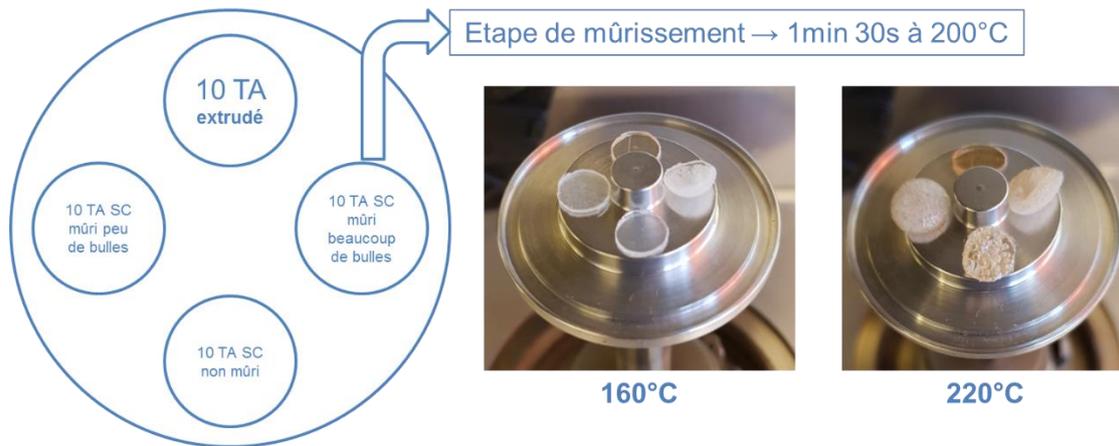


Figure 97 : Problème d'apparition de bulles dans des échantillons à 10% de triacétine obtenus par évaporation de solvant

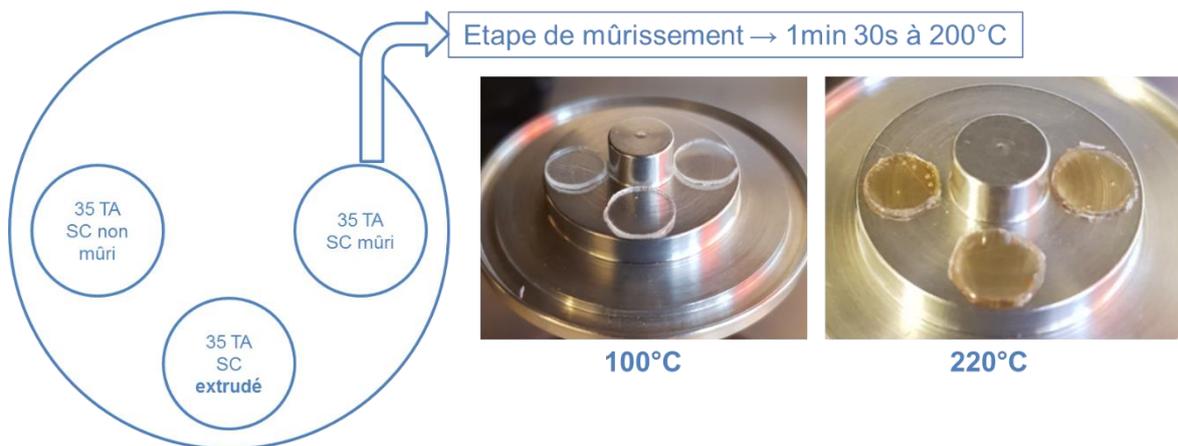


Figure 98 : Absence de bulles pour les échantillons à 35% de triacétine obtenus par évaporation de solvant

Les échantillons contenant 10 et 15% de plastifiant obtenus par évaporation ont dû être étuvés afin de retirer au moins une partie de l'eau pour rendre les mesures rhéologiques possibles à des températures d'étude du polymère à l'état fondu. Le meilleur compromis est un passage de 24h à 130°C. En dessous de cette température, l'eau résiduelle est encore trop importante. Au-dessus, les risques de pertes de plastifiant augmentent. Les échantillons contenant 20% de triacétine n'ont pas été exploités pour cette raison car les mesures par RMN du taux de plastifiant après le passage à l'étuve ont montré une chute notable de celui-ci (Tableau 34). La moyenne du contrôle est réalisée à partir de deux échantillons.

Taux théorique de triacétine (% massique)	10	15	20
Taux de référence après mise en œuvre (% massique)	10±1	15±1	20±1
Taux après 24h en étuve à 130C (% massique)	10±1	14±1	15±1

Tableau 34 : Contrôle du taux de plastifiant par RMN après un passage en étuve de 24h à 130°C des échantillons produits par évaporation

Sans cette étape supplémentaire d'étuvage des échantillons contenant 10 et 15% de triacétine, les mesures ne sont pas exploitables à cause de la présence de bulles. Lors de l'analyse, ces échantillons subissent la même chauffe contrôlée à 4°C/min que ceux obtenus par extrusion. Malgré l'étape d'étuvage supplémentaire dans le protocole, il est tout à fait possible de comparer ces échantillons produits par évaporation avec ceux extrudés car l'effet de l'eau se reporte sur la Tg et le moyen de s'en affranchir sera montré par la suite. La Tg des échantillons obtenus par évaporation a été mesurée par DSC et s'avère logiquement plus élevée que celle des échantillons extrudés contenant davantage d'eau. Il est donc important d'avoir à l'esprit que ce passage à l'étuve permet de rendre les mesures des échantillons obtenus par évaporation exploitables tout en permettant une comparaison entre les méthodes de production sans effet néfaste sur les résultats présentés.

Le travail mené sur les échantillons obtenus par évaporation a montré la possibilité de retirer une partie importante de l'eau contenue dans les échantillons plastifiés jusqu'à 15% sans perte notable de plastifiant. Néanmoins, ceci n'a pas été appliqué sur les échantillons extrudés contenant 10 et 15% de plastifiant car cela n'influence en rien les mécanismes de relaxation du polymère plastifié à l'état fondu qui ont été mis en évidence au cours de ces travaux.

2.6 Conclusion

Cette partie « Matériels et méthodes » a tout d'abord permis de présenter les matières utilisées pour mener à bien ces travaux, à savoir l'acétate de cellulose de DS 2,45 sous forme pulvérulente ainsi que la triacétine et le DEP. Les deux méthodes de mise en œuvre utilisées selon le taux de plastifiant à introduire ont été présentées. L'extrusion à l'aide d'une bi-vis a permis de produire des films de 10 à 35% de plastifiant et l'évaporation de solvant avec une cinétique contrôlée a été réalisée pour les films contenant davantage de plastifiant. Des points de comparaison des deux méthodes ont été également réalisés avec l'évaporation de quelques échantillons peu plastifiés.

De nombreuses techniques d'analyse du comportement des polymères à l'état fondu ont été décrites. Les mesures dans le domaine linéaire et non linéaire sont complémentaires afin d'analyser la structure de l'acétate de cellulose plastifié ainsi que les effets de celle-ci sur son comportement lors de son écoulement. Ce comportement permet par ailleurs de vérifier les théories émises sur l'organisation structurale du polymère. Les principaux paramètres rhéologiques exploités pour décrire et analyser le polymère en fonction du taux de plastifiant incorporé ont aussi été présentés.

Les principaux dispositifs expérimentaux et les appareils de caractérisation employés au cours de ces travaux ont été décrits.

Enfin, le développement de la méthodologie mise en place pour garantir la précision et la pertinence des différentes mesures rhéologiques a été décrit. Il est important de retenir quelques points clés. Le choix a été fait de travailler avec l'eau résiduelle contenue dans les échantillons. Cela a impliqué de supprimer les effets néfastes causés par celle-ci comme sa contribution à la plastification du polymère déterminant la T_g des échantillons ou bien l'apparition de bulles lors des essais. Les échantillons sont donc conditionnés par un rapide passage en étuve avant d'être installés dans les cellules des rhéomètres. Ils sont initialement placés à une faible température et un chauffage à $4^\circ\text{C}/\text{min}$ est utilisée pour atteindre la température de mesure. Le tout est réalisé dans une atmosphère saturée pour les échantillons contenant jusqu'à 35% de plastifiant. Ceux contenant plus de 60% sont analysés à l'aide d'un système Peltier à de faibles températures n'entraînant pas de problèmes d'apparition de bulles ou d'évaporation de plastifiant. Les effets de glissement pouvant fausser la détermination des modules lors des mesures rhéologiques ont été mis en lumière et corrigés pour les échantillons peu plastifiés en mettant en regard les essais dynamiques et ceux d'élongation. Pour les échantillons les plus plastifiés, utiliser la température maximale des différents balayages en fréquence est suffisant pour assurer la valeur des modules déterminés à de plus basses températures. Enfin, les taux de triacétine introduits ont été estimés pour l'ensemble du diagramme de phases. La mise en œuvre par évaporation de solvant permet une grande précision de celui-ci tandis que de légères variations peuvent être constatées pour les taux des films extrudés. Tirer des conclusions quant à la quantification de la part de plastifiant de surface détecté et pouvant contribuer à un effet lubrifiant est assez délicat. Cependant, il est possible de constater que la triacétine introduite en excès au-delà de la limite de miscibilité locale n'est pas entièrement perdue car les variations de taux de plastifiant demeurent faibles et seul le plastifiant de surface pourrait être concerné par une évaporation.

En raison du caractère singulier du comportement de ce polymère en comparaison des thermoplastiques conventionnels, il était important d'assurer la qualité et la pertinence des résultats

qui vont être présentés et analysés dans la suite de ce mémoire. Les précautions prises en compte permettent d'assurer que le comportement décrit par la suite n'est pas dû à quelque artefact de mesure et que celui-ci reflète bien les dynamiques de relaxation particulières de l'acétate de cellulose plastifié. Maintenant que les bases ont été posées, il est à présent temps de s'intéresser aux principaux résultats de ces travaux concernant la caractérisation de la structure d'acétates de cellulose plastifiés et de leurs comportements viscoélastiques.

Chapitre 3 : Comportement rhéologique atypique de l'acétate de cellulose plastifié

3.1 Comportement de l'acétate de cellulose à l'état fondu plastifié par de la triacétine

3.1.1 Evolution des paramètres rhéologiques selon le taux de triacétine

Le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose a été étudié aux temps courts par des essais oscillatoires dynamiques. Le polymère contenant de 10 à 90% a été étudié en adaptant les plages de température pour obtenir des courbes maîtresses. A partir de ces courbes maîtresses, l'évolution de différents paramètres rhéologiques a été suivie selon le taux de triacétine dans le but d'obtenir des informations sur la structure du polymère en présence du plastifiant.

La température de référence de 100°C a été retenue afin de comparer l'effet du taux de triacétine (Figure 99). Lorsque les courbes maîtresses sont comparées à iso-température, l'augmentation du taux de triacétine incorporé entraîne une diminution des temps de relaxation observée par le décalage vers des fréquences plus élevées du point de croisement G' / G'' , pris pour référence pour déterminer λ_n . Ceci est attendu car la présence du plastifiant facilite les mécanismes de relaxation des chaînes de polymère. Il est également possible de constater que le plateau caoutchoutique n'est pas clairement marqué car le module de conservation G' montre une variation pour cette zone pour l'ensemble des taux de triacétine. Ceci suggère une certaine polydispersité des chaînes d'acétate de cellulose et un couplage fort entre la zone de transition vitreuse et la zone terminale.

Les courbes maîtresses ont été analysées en détail en suivant l'évolution des principaux paramètres rhéologiques. Il s'avère que le comportement de ce polymère est bien plus singulier que ce que laisse penser ce premier constat rapide. Lors de l'analyse, les paramètres rhéologiques des échantillons produits par évaporation et contenant 10, 15 et 35% de triacétine sont également ajoutés.

Pour le confort du lecteur, les analyses seront exprimées en fonction du taux de plastifiant dans le texte car un raisonnement en ce sens peut s'avérer plus intuitif. En revanche, dans un souci de rigueur scientifique, les graphiques représentant l'évolution des paramètres rhéologiques ci-après seront tracés en fonction du taux de polymère. Cette nuance est à prendre en compte afin de suivre au mieux les résultats.

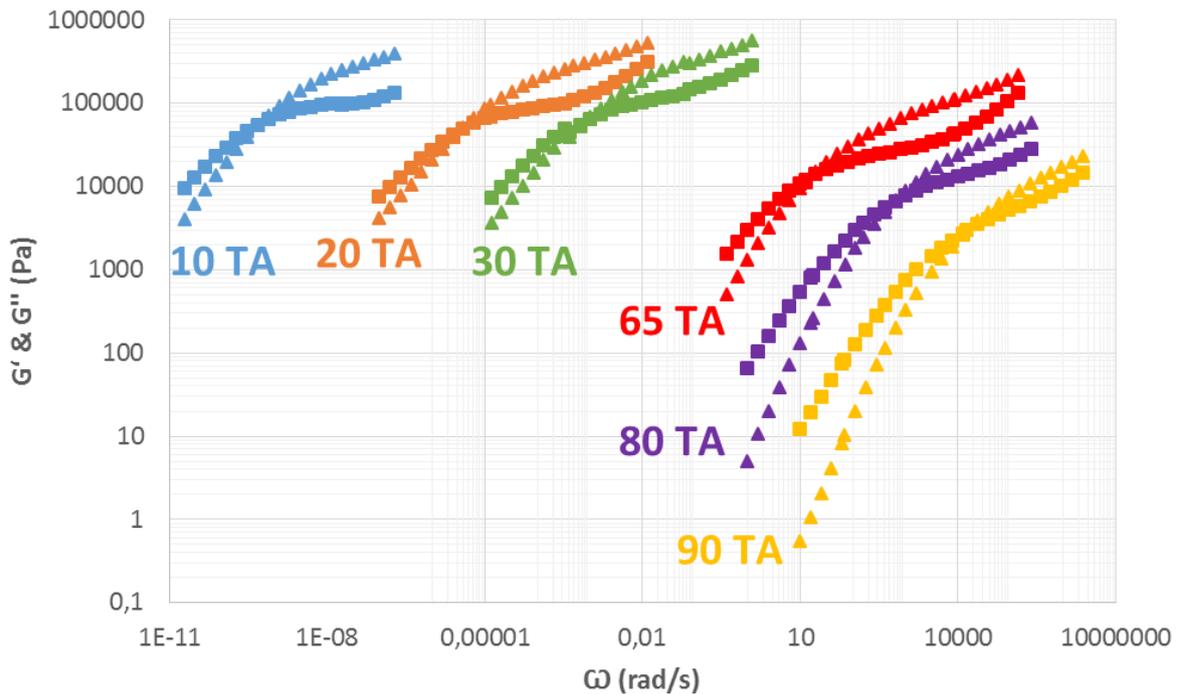


Figure 99 : Comparaison des courbes maîtresses à 100°C selon le taux de triacétine introduit

3.1.1.1 Module de plateau caoutchoutique

En analysant les variations de la valeur du module de plateau caoutchoutique, il est possible de constater deux régimes distincts selon le taux de triacétine incorporé (Figure 100). En effet, le plastifiant n'a aucun effet sur G_N^0 jusqu'à 35% de triacétine. En revanche, lorsque le taux de plastifiant dépasse les 50%, la valeur du module de plateau caoutchoutique décroît de manière marquée. Les échantillons contenant plus de 50% de triacétine ont été mis en œuvre par évaporation de solvant tandis que ceux contenant moins de 35% l'ont été par extrusion. Il est donc important de souligner que cette apparition de deux régimes distincts n'est pas due à cette différence de procédé. En effet, les points de comparaison (triangles jaunes) réalisés à 10, 15 et 35% montrent des valeurs de G_N^0 extrêmement proches entre les deux méthodes et la stabilité de G_N^0 est confirmée. Le changement de régime constaté pour le module de plateau caoutchoutique à partir d'un taux critique n'est donc pas lié à la mise en œuvre.

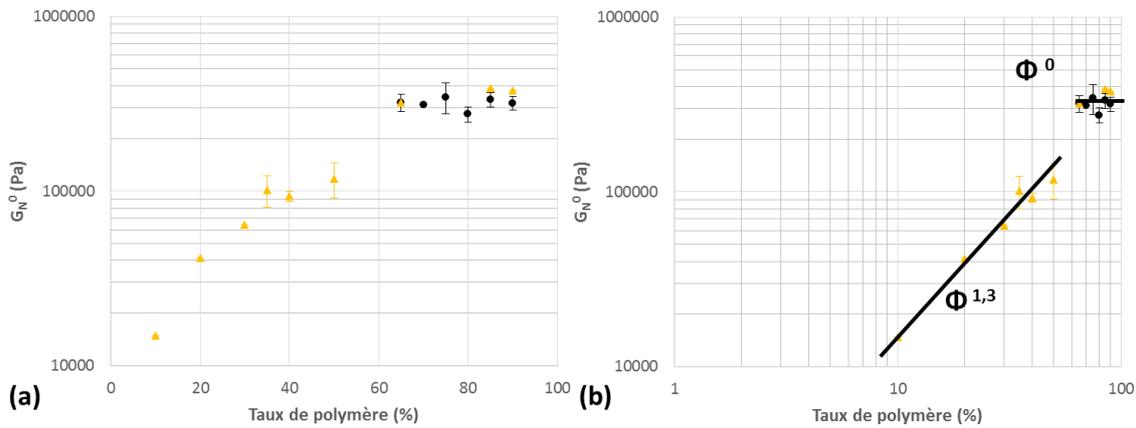


Figure 100 : Evolution de G_N^0 selon le taux de polymère (a) et représentation log-log (b) des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

La stabilité initiale du module de plateau caoutchoutique est un fait inattendu en prenant comme référence un polymère linéaire enchevêtré classique. La valeur de G_N^0 devrait décroître de manière continue pour l'ensemble des taux de plastifiants étudiés. Des lois d'échelles suivant des fonctions puissances peuvent être déduites à partir de représentations log-log pour suivre l'évolution des paramètres rhéologiques selon le taux de plastifiant. La décroissance constatée pour le second régime se trouve être moins rapide qu'attendue. Dans le cas d'un polymère linéaire enchevêtré classique pour lequel de plus en plus de plastifiant est introduit, cette variation devrait suivre une loi de puissance s'exprimant en Φ^2 à $2,2$ or celle-ci évolue en seulement $\Phi^{1,3}$. De plus, un module de plateau caoutchoutique assez élevé subsiste toujours à 90% de triacétine. Pour un tel taux de plastifiant, le polymère devrait être en solution et complètement désenchevêtré ce qui n'est pas le cas. De fortes interactions subsistent toujours entre les chaînes dans le cas des échantillons très plastifiés.

3.1.1.2 Masse entre enchevêtrements

L'évolution de la masse entre enchevêtrements a donc été suivie en fonction du taux de triacétine plastifiant l'acétate de cellulose. La comparaison est réalisée en prenant la température de référence de 100°C. L'évolution de M_e étant déterminée à partir des G_N^0 expérimentaux, il est possible de retrouver les deux régimes constatés auparavant. Pour cette raison, les masses entre

enchevêtrements des échantillons obtenus par évaporation ne sont pas représentées car elles n'apportent pas d'informations supplémentaires.

La masse entre enchevêtrements est plutôt stable voir légèrement décroissante jusqu'à 35% de triacétine (Figure 101). Par la suite, elle va très peu augmenter. Dans le cas d'un polymère linéaire enchevêtré classique, le plastifiant introduit augmente la distance entre enchevêtrements. Ce n'est évidemment pas le cas ici. Lorsque Me va croître comme attendu pour les échantillons contenant plus de 60% de triacétine, il se trouve que cette évolution est assez faible. Malgré un large excès de plastifiant, aucune solution de polymère n'est obtenue comme il a été expliqué auparavant. Me a simplement doublé entre 10% et 90% de triacétine. La masse entre enchevêtrements varie en suivant une loi de puissance en $\Phi^{-0,4}$ entre 60% et 90% de plastifiant. Dans le cas d'un polymère linéaire enchevêtré classique, la variation de Me devrait être visible dès les plus faibles taux de triacétine et suivre une évolution en Φ^{-1} à $-1,2$.

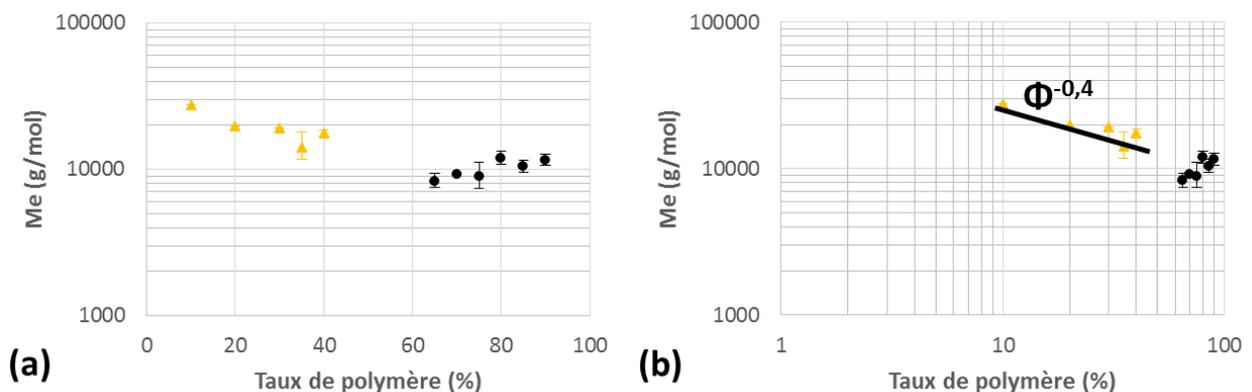


Figure 101 : Evolution de Me selon le taux de polymère (a) et représentation log-log (b) des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲) à 100°C

3.1.1.3 Energie d'activation

De la même manière, l'évolution de l'énergie d'activation a été suivie en fonction de la quantité de triacétine (Figure 102). A nouveau, deux régimes distincts peuvent être mis en évidence. La diminution de E_a est initialement très marquée entre 10 et 35% de triacétine puis se trouve être moins influencée par l'ajout du plastifiant au-delà. Il est également possible de souligner l'effet à nouveau

limité de la mise en œuvre grâce aux points de comparaison, notamment aux taux de triacétine les plus élevés.

L'évolution particulière de l'énergie d'activation sera mise en lumière par la suite. L'intérêt réside ici pour le moment en la présence des deux régimes de variation selon le taux de triacétine. De même, la stabilité apparente de E_a entre 35 et 60% de plastifiant sera discutée.

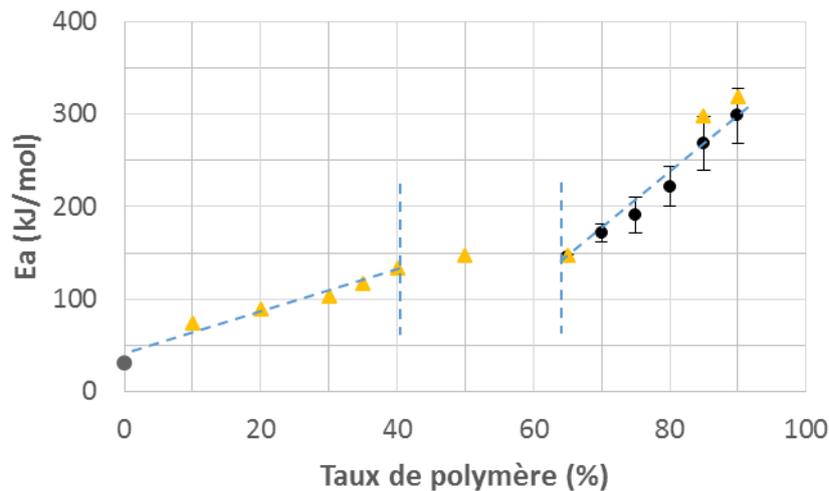


Figure 102 : Evolution de l'énergie d'activation selon le taux de polymère des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

3.1.1.4 Temps de relaxation

La température de 100°C a été retenue pour servir de référence pour la comparaison des courbes maîtresses et se trouve donc être utilisée pour suivre l'évolution des temps de relaxation associés aux différents taux de triacétine. Les temps de relaxation sont à première vue fortement influencés par le taux de plastifiant lors de cette comparaison à iso-température (Figure 103). Leur diminution est très marquée avec des écarts de plusieurs décades entre chaque taux de plastifiant étudié. La présence de la triacétine aurait donc étonnamment un effet drastique sur λ_n mais pas sur G_N^0 . Le temps de relaxation associé à 50% de triacétine n'a pas pu être déterminé. Le système étant particulièrement instable, aucun point de croisement G'/G'' n'a pu être déterminé.

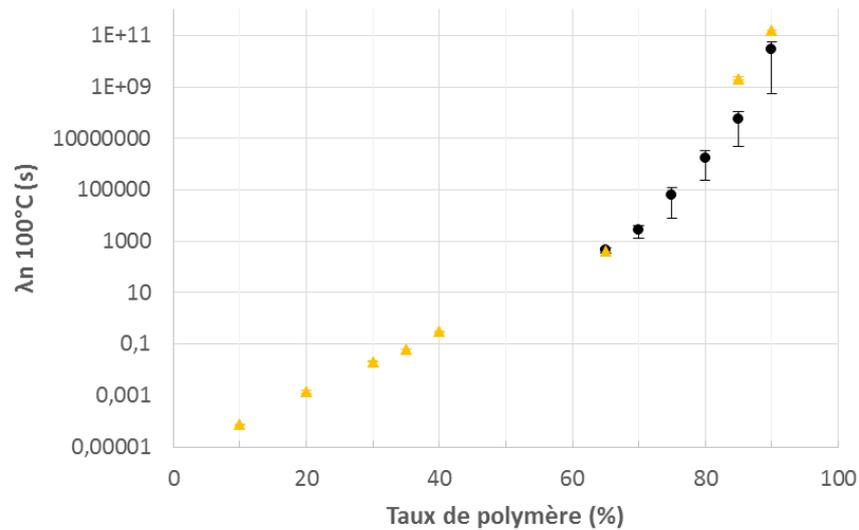


Figure 103 : Evolution de λ_n à iso-température selon le taux de polymère des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

Contrairement au module de plateau caoutchoutique et à l'énergie d'activation, la méthode de mise en œuvre semble avoir un effet pour les taux de 10 et 15% de triacétine. Pour les deux autres paramètres rhéologiques, les écarts restent dans les écarts de mesures mais ce n'est ici plus le cas, notamment pour le taux de 15%. Les temps de relaxation sont en revanche identiques pour 35% de plastifiant.

Ceci s'explique par l'étape d'étuvage nécessaire pour pouvoir réaliser des mesures dynamiques sur les échantillons obtenus par évaporation contenant 10 et 15% de triacétine (voir 2.5.7). L'eau contenue dans les échantillons les moins plastifiés participe à la diminution de la température de transition vitreuse. Cette eau a été retirée pour les échantillons contenant 10% et 15% de triacétine obtenus par évaporation et cela explique l'écart constaté. Pour l'échantillon 35% moins hydrophile, la quantité d'eau contenue est la même pour les échantillons extrudés et évaporés. L'eau a un effet sur λ_n mais pas sur G_N^0 ni sur l'énergie d'activation. La T_g semble donc être un facteur influençant de manière notable les temps de relaxation. Etant donné qu'il s'agit d'une comparaison à iso-température, c'est plutôt la distance à la T_g qui entraîne une forte diminution de λ_n en fonction du taux de plastifiant.

3.1.2 Suppression des effets liés à la température de transition vitreuse

Le but de supprimer les effets de Tg est d'avoir le même volume libre et la même dynamique moléculaire locale, celle du monomère, quel que soit le taux de plastifiant incorporé. Cette méthode permet par la même occasion de s'affranchir des effets de l'eau sur la Tg. Il sera alors possible de s'affranchir des effets de Tg pour analyser la dynamique globale des chaînes. Dans ces travaux, ce sont bien les relaxations des chaînes entières qui sont analysées et s'affranchir des effets de Tg permet une meilleure approche de celles-ci.

Pour réaliser une comparaison à même distance de la Tg, le choix a été fait de comparer les différents échantillons à Tg+60°C. A présent, il est possible de retrouver les deux régimes distincts pour G_N^0 et E_a constants (Figure 104). Entre 10 et 35% de triacétine, les temps de relaxation à iso-distance de la Tg sont constants. Le bruit présent malgré les efforts portés sur la répétabilité des acquisitions de données est induit par la sensibilité de λ_n (Tg+60°C) lors de la détermination de la température de transition vitreuse. Il est néanmoins possible de constater la nette différence de régime par rapport à l'évolution des échantillons contenant plus de 60% de triacétine. Il n'y a pas d'effet du taux de triacétine sur λ_n jusqu'à 35% de plastifiant sur la dynamique globale des chaînes. Les mécanismes de relaxation en jeu sont donc les mêmes entre 10 et 35% de triacétine à l'échelle des chaînes entières aux temps courts.

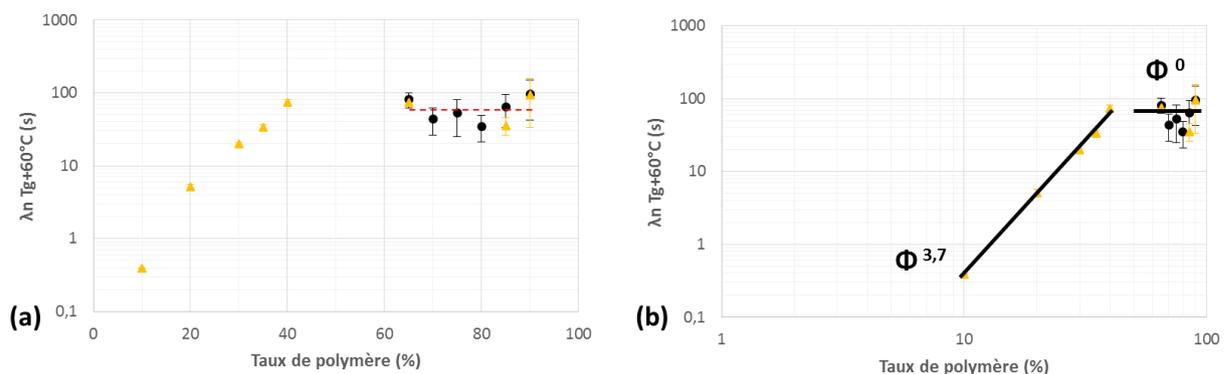


Figure 104 : Evolution de λ_n à iso-distance de la Tg selon le taux de polymère (a) et représentation log-log (b) des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

Lorsque le taux de triacétine introduit dépasse un taux critique, les temps de relaxation à iso-distance de la T_g varient en suivant une loi de puissance en $\Phi^{3,7}$. Dans le cas d'un polymère linéaire enchevêtré classique, cette variation s'effectuerait plutôt en Φ^1 [186]. L'effet de la triacétine devient donc très marqué et elle permet de faciliter grandement les relaxations des chaînes tandis qu'avant le taux critique la dynamique de celles-ci n'était aucunement influencée par le plastifiant.

3.1.3 Analyse des différentes fonctions rhéologiques

Afin de mettre en évidence les deux comportements viscoélastiques distincts détectés par la modification de l'évolution des paramètres rhéologiques, plusieurs représentations graphiques peuvent être utilisées.

3.1.3.1 Superposition de G' et G'' à iso-distance de la T_g

Dans un premier temps, il est possible de représenter les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour les échantillons peu plastifiés extrudés à iso-température et à iso-distance de la T_g . Le comportement de ces échantillons est alors effectivement similaire. Le regroupement est net à $T_g+60^\circ\text{C}$ et l'allure des courbes représentant G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire est similaire pour l'ensemble de ces échantillons (Figure 105). Le bruit constaté empêchant une superposition parfaite est dû à la détermination de la T_g comme évoqué précédemment (voir 3.1.2). Le comportement aux temps courts est donc bien similaire sur l'ensemble de la gamme des fréquences étudiées.

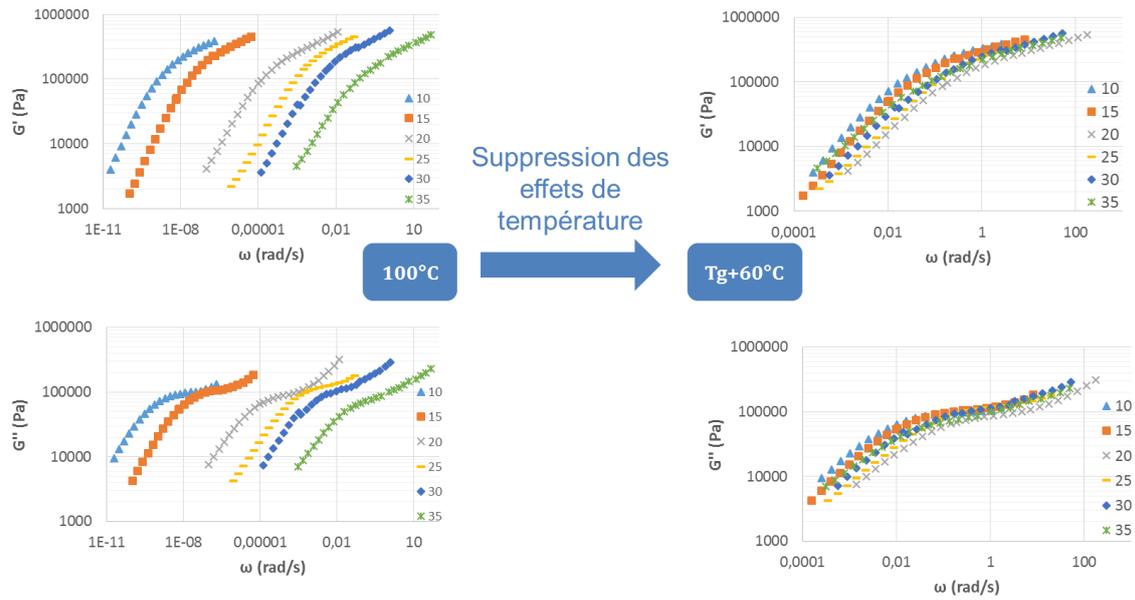


Figure 105 : Superposition des modules G' et G'' entre 10% et 35% de triacétine

Le comportement est en revanche effectivement différent pour le second régime (Figure 106). La superposition n'est plus valable pour les échantillons dits très plastifiés représentés par un symbole identique (\bullet) sur le graphique. Une baisse des modules et une diminution des temps de relaxation sont bien constatées à iso-distance de la T_g . Les deux régimes peuvent être mis en évidence de cette manière par regroupement des comportements.

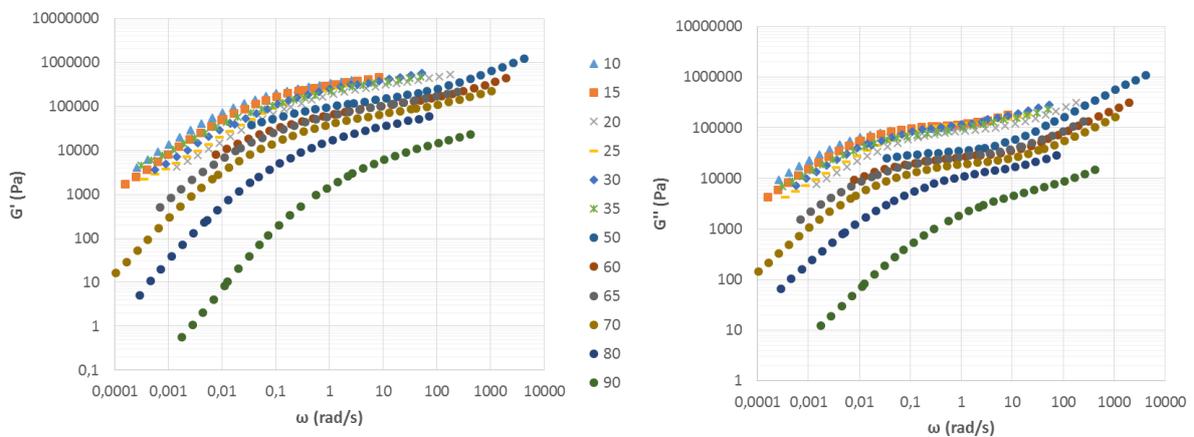


Figure 106 : Mise en évidence des deux régimes par regroupement des comportements de G' et G''

Il est également possible de représenter cette séparation du comportement en deux régimes distincts par l'utilisation de η' et η'' (Figure 107). Cette représentation permet de constater que l'apparition d'un plateau newtonien est de plus en plus marquée avec l'augmentation du taux de triacétine dans le cas des échantillons très plastifiés. L'écoulement des échantillons semble donc différent entre les deux régimes.

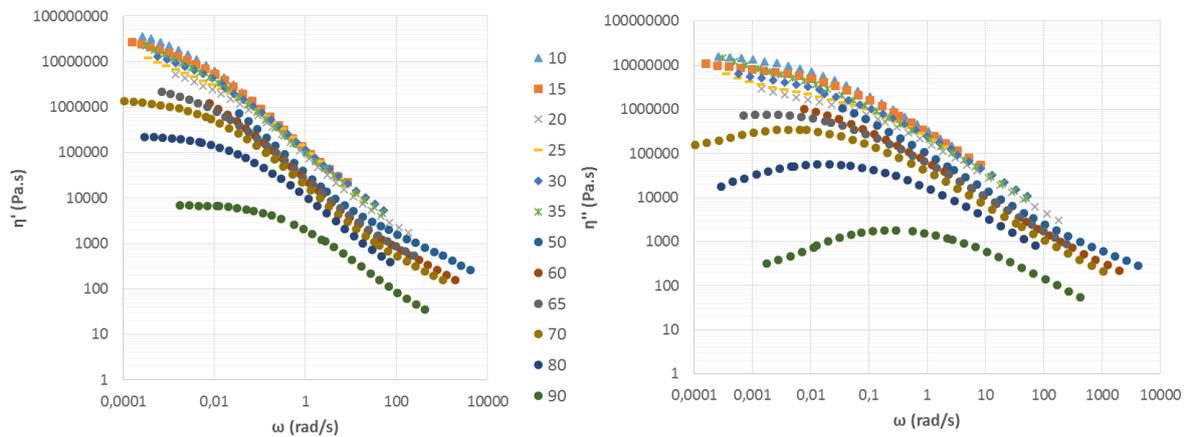


Figure 107 : Evolution de $\eta'(\omega)$ et $\eta''(\omega)$ selon le taux de triacétine

3.1.3.2 Zone terminale

Afin d'analyser la zone terminale de l'acétate de cellulose plastifié, une représentation de Van Gurp Palmen (VGP) a été utilisée. Cette représentation permet de suivre l'évolution du déphasage (δ) qui dépend des propriétés viscoélastiques du matériau en fonction du module complexe (G^*) (voir 2.3.1.1). Pour un comportement de liquide visqueux idéal δ tend vers 90° . Le minimum de la courbe correspond quant à lui à la valeur de G_N^0 [187].

Pour les échantillons les plus plastifiés contenant de 70 à 90% de triacétine, le déphasage tend vers 90° (Figure 108). Un écoulement est donc clairement possible pour ces échantillons. Dans le cas des échantillons contenant entre 10 et 35% de plastifiant, un plateau très marqué est atteint. Aucun écoulement n'est visible pour ces échantillons sur la gamme de fréquences étudiée, même si les balayages en fréquence ont été réalisés jusqu'à 220°C pour l'acétate de cellulose contenant 10 et 15% de triacétine. Cette température est un maximum car elle s'approche de celle de dégradation du

polymère. Même dans ce cas, il n’y a pas d’écoulement visible. Il est en revanche plus délicat de tirer des conclusions pour les échantillons contenant 50 à 65% de triacétine. Cette zone s’est avérée difficile à étudier. Les températures maximales pouvant être exploitées sont limitées car l’augmentation de la température favorise l’apparition d’un comportement gel critique (voir 2.5.4 - Figure 86). Pour ces échantillons, les courbes ne semblent pas converger vers un déphasage de 90° comme pour les échantillons peu plastifiés. En revanche, G_N^0 se place clairement de la même manière que pour les échantillons très plastifiés. Leur comportement est en quelque sorte hybride entre les deux. Les polymères appartenant à cette gamme de taux de plastifiant sont dans un état instable pour lequel la moindre variation de la quantité de triacétine entraîne une démixtion brutale et un assèchement local. Ils sont par conséquent délicats à analyser.

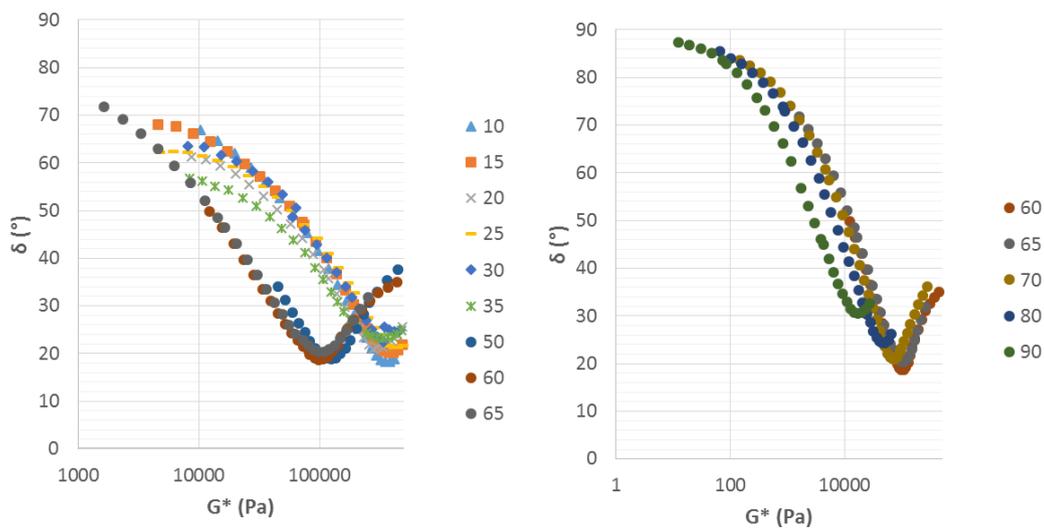


Figure 108 : Représentations de Van Gorp Palmen selon le taux de triacétine

Il faut retenir de cette analyse par une représentation de Van Gorp Palmen qu’une transition de comportement existe bel et bien. Dans le cas des échantillons peu plastifiés, des espèces dont la relaxation est plus tardive empêchent l’écoulement du polymère plastifié. L’effet d’une certaine polydispersité suggérée par l’allure particulière des plateaux caoutchoutiques est mis en évidence.

3.1.3.3 Distribution des temps de relaxation

Bien qu'il soit possible de suivre la polydispersité avec les représentations de VGP, le diagramme Cole-Cole est indiqué pour analyser la distribution des temps de relaxation. Ce diagramme représente η'' en fonction de η' dans un repère orthonormé [188]. Un diagramme qui ne se ferme pas implique qu'il n'y a pas d'écoulement. Les résultats sont similaires à ceux déterminés par VGP car il est possible de constater de fortes divergences pour les échantillons peu plastifiés (Figure 109).

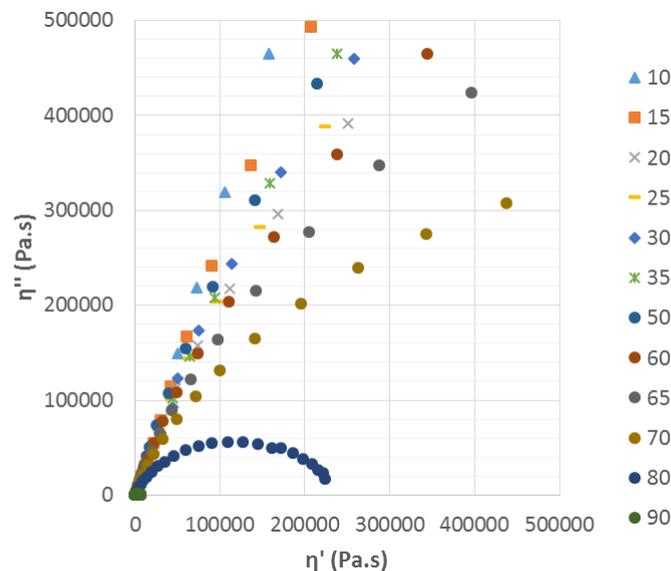


Figure 109 : Diagramme Cole-Cole pour les différents taux de triacétine

Le diagramme Cole-Cole peut être normalisé grâce à la viscosité newtonienne η_0 afin de réaliser un « zoom » et constater l'allure des diagrammes pour les échantillons les plus plastifiés. Cette valeur η_0 peut être obtenue pour des échantillons plastifiés par 70% de triacétine ou plus car ils sont les seuls à présenter un écoulement bien établi. Dans le cas de 60 et 65% de triacétine, la normalisation ne donne pas de courbes exploitables.

Les comportements sont similaires de 70 à 90 % de triacétine (Figure 110). Dans le cas d'un polymère monodisperse, l'arc de cercle atteint la valeur de 0,5 en ordonnée. Ce n'est pas le cas ici pour

les échantillons très plastifiés. Il existe donc également une distribution des temps de relaxation pour ces échantillons sans empêcher l'écoulement.

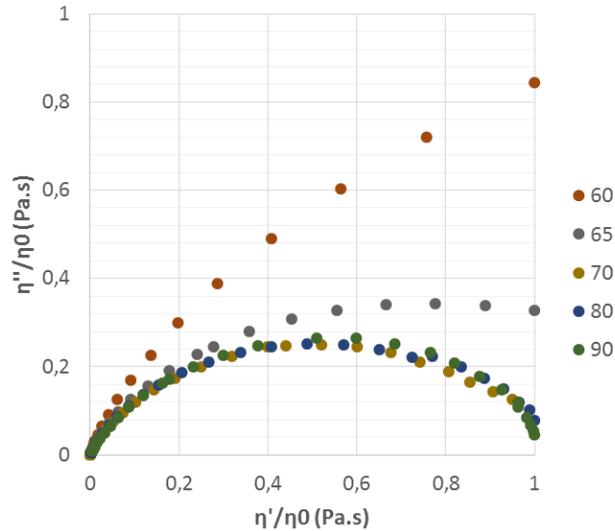


Figure 110 : Diagramme Cole-Cole normalisé pour les échantillons très plastifiés par la triacétine

3.1.4 Bilan sur les mécanismes inhabituels de relaxation des chaînes d'acétate de cellulose plastifié par de la triacétine

L'étude du comportement viscoélastique linéaire à l'état fondu de l'acétate de cellulose plastifié par 10 à 90% de triacétine a mis en évidence que des mécanismes de relaxation inhabituels pilotent le comportement de ce polymère. En effet, les évolutions des paramètres rhéologiques en fonction du taux de triacétine ont prouvé l'existence de deux régimes de comportements distincts (Figure 111). Celui des acétates peu plastifiés, entre 10 et 35% de triacétine et des acétates très plastifiés entre 70 et 90% de triacétine. Les mécanismes de relaxation sont différents entre les deux régimes. Les taux intermédiaires permettent de suivre l'évolution des paramètres rhéologiques mais sont plus délicats à interpréter.

Pour les acétates peu plastifiés, l'ajout de triacétine ne modifie ni les temps de relaxation ni les modules de plateau caoutchoutique, tandis que pour les acétates plus plastifiés, ces paramètres sont très influencés par le taux de plastifiant. La masse entre enchevêtrements est constante aux faibles

taux de triacétine et évolue très peu même pour les échantillons les plus plastifiés. L'énergie d'activation montre une forte diminution pour les acétates peu plastifiés tandis qu'elle n'évolue plus de manière aussi marquée pour les taux élevés de triacétine. A nouveau deux régimes sont donc constatés même si dans ce cas le paramètre est fortement influencé lorsqu'il y a peu de plastifiant contrairement aux autres. Il faut également retenir que les lois de variations des paramètres rhéologiques selon le taux de triacétine sont inattendues si le comportement d'un polymère linéaire enchevêtré classique plastifié est pris comme référence.

Il a été montré que la concentration en triacétine a un effet notable sur la T_g mais pas sur la dynamique globale des chaînes jusqu'à 35% de plastifiant. En effet, lorsque les contributions de la distance à la T_g sont supprimées, il est possible de voir que les mécanismes de relaxation sont identiques jusqu'à ce taux. Il a également été montré que la modification des mécanismes de relaxation à partir d'un taux critique n'est pas due à la méthode de mise en œuvre grâce à des points de comparaison avec des échantillons réalisés par voie solvant.

La polydispersité de l'acétate de cellulose plastifié a été mise en évidence. Il en résulte un élargissement de la distribution des temps de relaxations. Cette polydispersité est responsable de l'absence apparente de zone terminale sur la gamme de fréquence étudiée car les grandes espèces ne relaxent pas à ces temps-là. Les mécanismes de relaxation des échantillons peu plastifiés dépendant de ce phénomène sont expliqués par la suite.

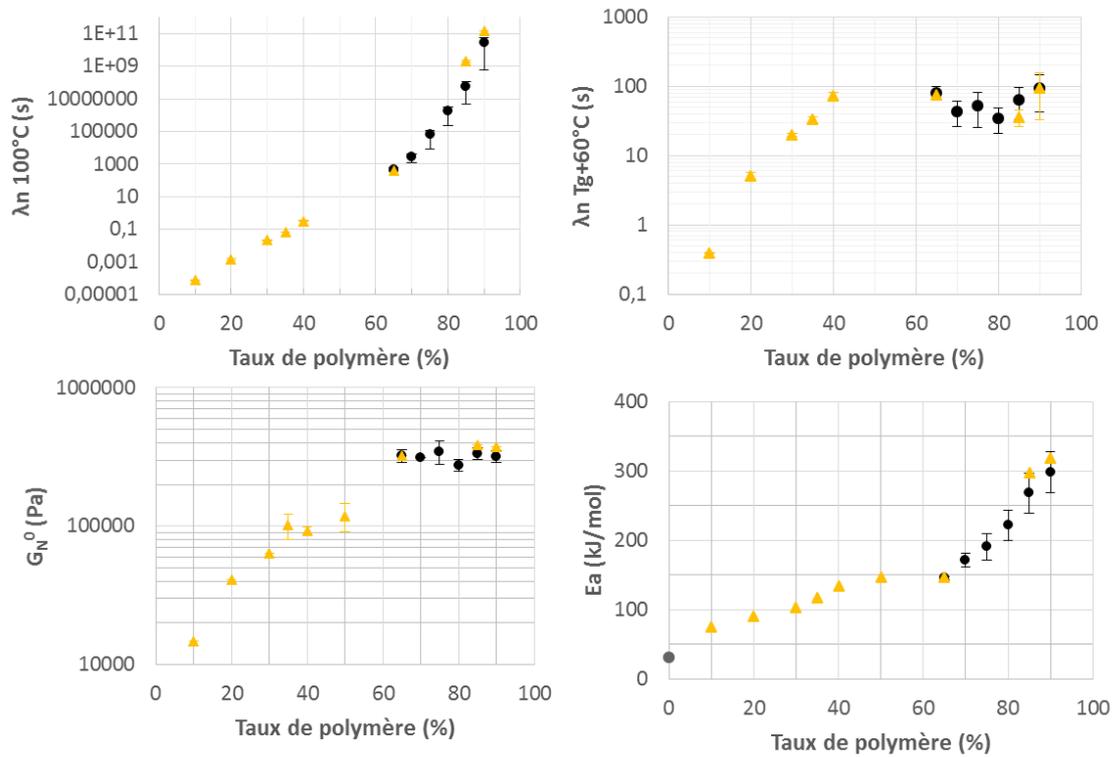


Figure 111 : Bilan de l'évolution des paramètres rhéologiques pour l'acétate de cellulose plastifié par de la triacétine des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

L'organisation des chaînes semble donc peu affectée par l'ajout de plastifiant jusqu'à 35% de triacétine et le polymère présente des mécanismes de relaxations inhabituels. A partir de ces résultats, il est possible d'affirmer que ce ne sont pas des enchevêtrements classiques mais une autre longueur de corrélation qui pilote le comportement des chaînes aux temps courts.

Afin de vérifier ce constat, le comportement viscoélastique linéaire de l'acétate de cellulose plastifié par du DEP a également été analysé. Le but est de montrer que le comportement atypique mis en avant est bien dû à des particularités inhérentes aux chaînes d'acétate de cellulose et non pas à la triacétine.

3.2 Indépendance des mécanismes de relaxation aux temps courts vis-à-vis de la nature du plastifiant

3.2.1 Analyse par mesures dynamiques des échantillons peu plastifiés

Le comportement en écoulement des échantillons extrudés contenant entre 10 et 35% de DEP a été étudié aux temps courts par des essais oscillatoires dynamiques. Les courbes maîtresses ont été réalisées en utilisant 180°C comme température de référence afin de comparer les effets des deux plastifiants (Figure 112). En comparant celles-ci à iso-température, il est possible de constater que comme pour la triacétine, l'augmentation du taux de plastifiant incorporé entraîne une diminution des temps de relaxation manifestée par un décalage vers des fréquences plus élevées du point de croisement G' / G'' pris pour référence pour déterminer λ_n .

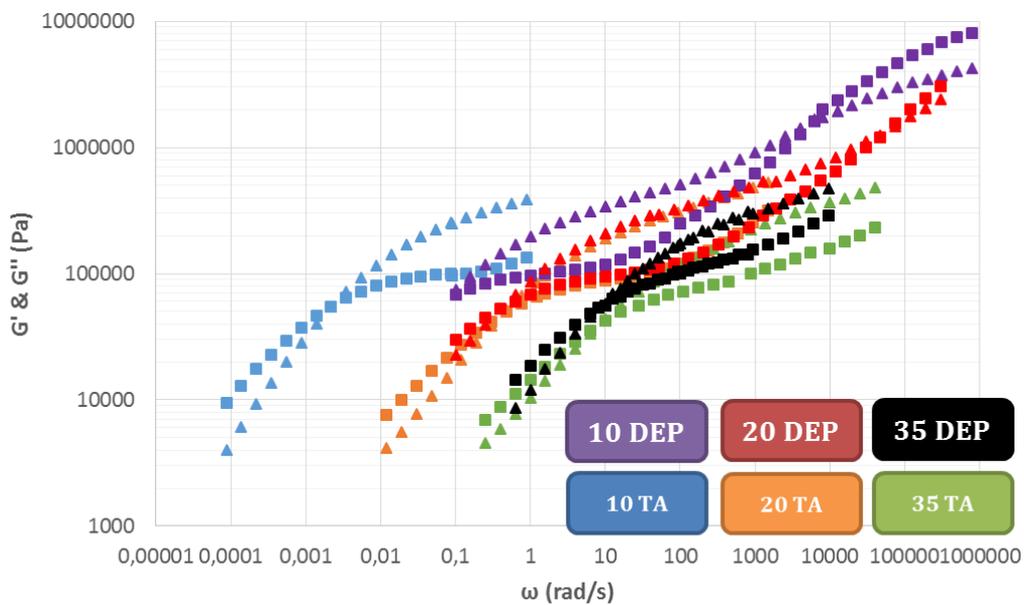


Figure 112 : Courbes maîtresses à 180°C des échantillons extrudés plastifiés par du DEP ou de la triacétine

Les courbes représentant le comportement de l'acétate de cellulose plastifié par 10% de DEP ou de triacétine sont nettement décalées contrairement aux taux supérieurs pour lesquels les temps de relaxation sont parfaitement similaires (Figure 113). Cela supposerait que le DEP introduit en faible quantité permettrait une meilleure plastification du polymère que la triacétine. En effet, les temps de relaxations sont bien plus courts dans le cas du 10% DEP. La relaxation des chaînes serait davantage facilitée par la présence du DEP plutôt que par celle de la triacétine. Lorsque le taux de plastifiant est augmenté, la relaxation des chaînes devient alors complètement indépendante de la nature du plastifiant. L'environnement local des chaînes se trouverait saturé par les deux plastifiants et la nature des interactions n'a alors plus d'effet.

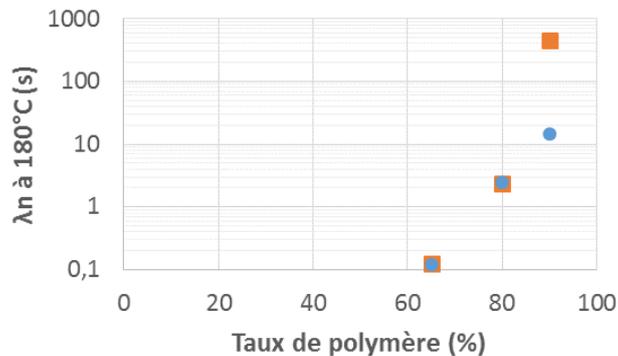


Figure 113 : Temps de relaxation à 180°C des échantillons extrudés plastifiés par du DEP (●) ou de la triacétine (■)

Il a été souligné que l'augmentation du taux de plastifiant permet de diminuer l'eau liée au polymère. Les échantillons à 10% de DEP pourraient avoir un taux d'humidité plus élevé que ceux plastifié par la triacétine. L'eau résiduelle pourrait être à l'origine de la différence de comportement pour 10% de plastifiant. Cette incorporation supplémentaire d'eau aurait pu avoir lieu en raison de conditions atmosphériques différentes lors de la transformation en bi-vis. La poudre d'acétate de cellulose a été préalablement séchée dans les deux cas. Afin de déterminer si les mécanismes de relaxation globale des chaînes d'acétate de cellulose sont réellement différents lorsque le polymère contient seulement 10% de plastifiant ou si cela est dû à la présence d'eau, la comparaison a été réalisée à iso-distance de la Tg.

Pour comparer les deux plastifiants, une méthode graphique a été utilisée afin de limiter les effets de bruits liés à la détermination de la T_g par DSC. Elle consiste à fixer un temps de relaxation associé au croisement G'/G'' ou celui associé à la température de transition vitreuse déterminé mécaniquement à savoir T_α . Un coefficient de translation est appliqué de manière à faire correspondre les temps de relaxation retenus pour l'ensemble des échantillons. Il est alors possible de constater un résultat très singulier. Que ce soit pour le DEP ou la triacétine, le même plateau caoutchoutique est obtenu indépendamment du taux de plastifiant (Figure 114). L'ajout de plastifiant devrait normalement avoir un effet sur le module de ce plateau mais également sur son étendue fréquentielle. Cela confirme que le taux de plastifiant n'a pas d'effet sur les mécanismes de relaxation des chaînes courtes et ceci est vrai pour les deux plastifiants.

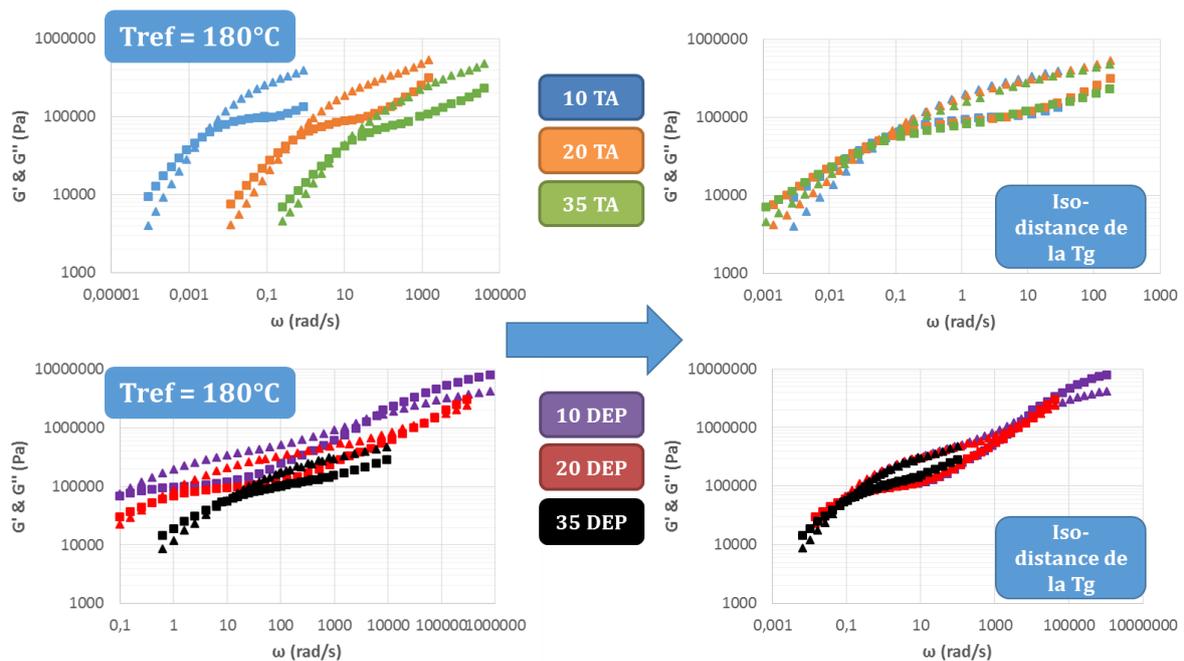


Figure 114 : Suppression des effets de T_g par la méthode graphique pour la triacétine et le DEP

Lorsque les deux plastifiants sont comparés sur un même graphique, le résultat est là encore surprenant. Il est possible de constater que les plateaux et les spectres des temps de relaxation sont identiques quel que soit la nature du plastifiant (Figure 115). Les mesures n'ont pas été exploitées sur les mêmes gammes de température et par conséquent les valeurs de G' et G'' aux hautes fréquences n'ont pas été obtenues jusqu'au temps de relaxation associé à T_α pour l'ensemble des échantillons.

Les balayages en fréquence aux faibles températures ont été peu exploités en raison des problèmes de glissement. Malgré cela, il est tout à fait concevable d’imaginer une superposition des temps de relaxation associés à $T\alpha$ pour l’ensemble des essais au vu de leur évolution similaire, les échantillons à 10% et 20% de DEP servant de référence. Aux temps courts analysés en dynamique et utilisés pour déterminer la structure de l’acétate de cellulose plastifié, les dynamiques moléculaires globales ne sont pas influencées par le taux ou la nature du plastifiant incorporé. Les mêmes mécanismes de relaxation pilotent le comportement du polymère, qu’il soit plastifié par de la triacétine ou du DEP entre 10 et 35%. La concentration en plastifiant a une forte influence sur la T_g , donc à l’échelle locale, mais pas sur la dynamique globale des chaînes lorsqu’elles vont relaxer. Seul un léger décalage est constaté pour G'' à 35% de DEP. Cela pourrait être attribué à un léger écart de mesure ou à une relaxation d’une phase riche en plastifiant.

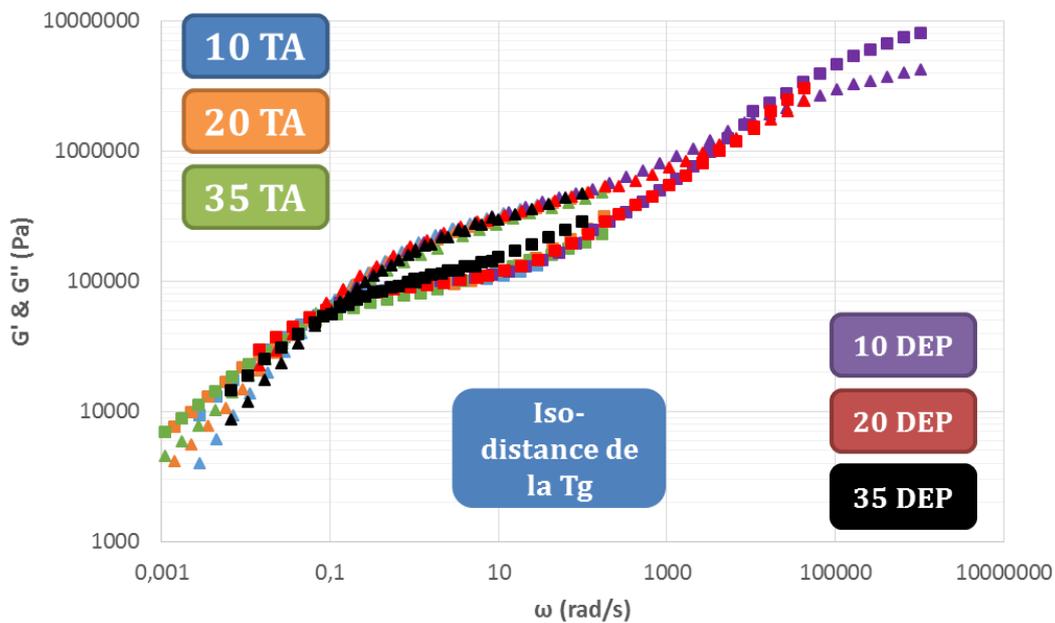


Figure 115 : Comparaison des courbes maîtresses à iso-distance de la T_g pour les échantillons extrudés contenant 10 à 35% de plastifiant

Le décalage des temps de relaxation à iso-température entre les échantillons à 10% de triacétine et 10% de DEP semble donc lié à la T_g , elle-même certainement influencée par la quantité d’eau introduite lors de la mise en œuvre. Même s’il est possible que le DEP puisse davantage favoriser la mobilité locale, cela ne change en rien la dynamique globale des chaînes.

3.2.2 Ensemble du diagramme de phases du DEP inexploitable

Des échantillons contenant 65% et 80% de DEP ont été produits par évaporation de solvant. Un fort effet d'exsudation du plastifiant a été constaté à l'œil nu contrairement aux échantillons plastifiés par de la triacétine (Figure 116).



Figure 116 : Forte exsudation du DEP pour un échantillon contenant 65% de plastifiant

Ce phénomène observé sur des échantillons contenant des taux très élevés de DEP conduit au dépôt d'une couche lubrifiante sur les géométries lors des mesures rhéologiques. Il en résulte des essais fortement instables (Figure 117).



Figure 117 : Couche lubrifiante déposée après retrait d'un échantillon à 80% de DEP

Le taux de plastifiant local a été analysé par RMN pour les échantillons contenant 65% de plastifiant. Des mesures ont été réalisées sur des prélèvements en partant du centre des échantillons.

Il s'avère que le film est homogène (Figure 118). Les mesures par RMN ayant une précision de 1%, le taux de plastifiant est constant du centre du film à sa partie externe, que ce soit pour le DEP ou la triacétine. En revanche, la démixtion apparente des échantillons DEP montre qu'à un taux initial de 65%, une grande partie se trouve en surface du film et pas dans l'échantillon. Après étuvage à 100°C, les taux moyens mesurés sont de 64% de triacétine et 59% pour le DEP. La variation semble assez significative dans ce cas pour l'attribuer au plastifiant qui exsude.

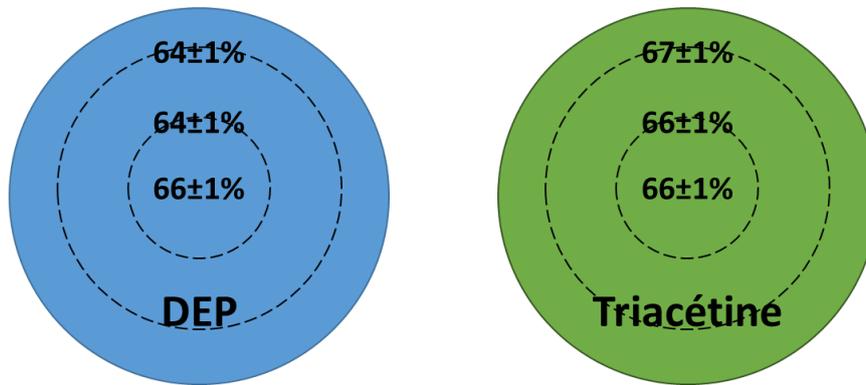


Figure 118 : Suivi de l'homogénéité des films contenant 65% de DEP et de triacétine par RMN

Les courbes maîtresses concernant les échantillons contenant 65% et 80% de plastifiant ont été comparées entre elles à iso-température. Pour les échantillons très plastifiés, l'eau n'a pas d'effet car le caractère hydrophile est faible. La forte démixtion constatée pour les échantillons plastifiés par le DEP a pour conséquence une diminution des valeurs des modules de plateau caoutchoutique par un effet de glissement. Les temps de relaxation sont beaucoup plus longs par rapport aux échantillons plastifiés par la triacétine à cause de l'inutilité d'une part importante du plastifiant incorporé qui ne participe pas à l'effet plastifiant (Figure 119). Le phénomène est amplifié lorsque le taux de plastifiant augmente.

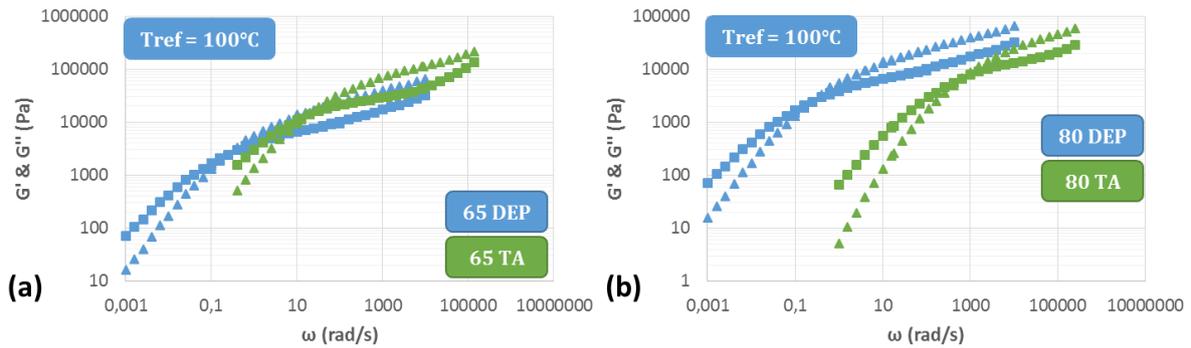


Figure 119 : Comparaison des courbes maîtresses à 100°C pour 65% (a) et 80% (b) de plastifiant

En raison de cette limite de miscibilité évidente et des problèmes d'instabilité des échantillons contenant plus de 35% de DEP à température ambiante et aux températures étudiées, ces derniers n'ont pas été exploités de manière aussi approfondie que dans le cas de la triacétine. La triacétine a permis d'étudier le comportement aux temps courts et de déterminer l'évolution des paramètres rhéologiques sur une plus large gamme de taux de plastifiant. Le DEP ne permet pas d'aller aussi loin que la triacétine dans l'analyse.

3.3 Conclusion

Dans cette partie, le comportement viscoélastique atypique aux temps courts de l'acétate de cellulose plastifié a été mis en évidence. La nature du plastifiant et le taux introduit n'ont pas d'influence notable sur la dynamique des chaînes à l'échelle étudiée par la rhéologie et les mécanismes de relaxation sont inhabituels jusqu'à 35% de plastifiant. Les propriétés particulières de l'acétate de cellulose plastifié sont donc inhérentes au polymère. Une modification du comportement a été constatée pour les échantillons très plastifiés par de la triacétine. Les paramètres rhéologiques deviennent alors sensibles à l'incorporation du plastifiant. Une zone d'instabilité existe au-delà de 35% et jusqu'à 60% de triacétine. En revanche, dans le cas du DEP, le système devient immiscible au-delà de 35% de plastifiant, ce qui a limité l'étude des échantillons très plastifiés. Ces taux élevés présentent un intérêt non négligeable pour comprendre l'organisation structurale de l'acétate de cellulose plastifié comme il sera montré par la suite. Les échantillons plastifiés par la triacétine seront donc les seuls exploités pour la suite de ce travail.

A partir de l'analyse du comportement viscoélastique réalisé en dynamique, il est possible d'affirmer que ce ne sont pas des enchevêtrements classiques et la distance entre enchevêtrements mais une autre longueur de corrélation qui pilote le comportement des chaînes aux temps courts de la zone de plateau caoutchoutique.

Chapitre 4 : Origine du comportement

4.1 Relaxations aux temps longs de l'acétate de cellulose plastifié

Des essais dans le domaine non linéaire ont été utilisés afin de caractériser les phénomènes de relaxation aux temps longs. Ces relaxations ont été observées lors des essais dans le domaine linéaire pour les échantillons peu plastifiés. Pour cela, des mesures en écoulement élongationnel uniaxial ont été exploitées. Les mesures dans le domaine non linéaire sont complémentaires aux précédents essais car la compréhension des mécanismes mis en jeu va permettre de comprendre les particularités structurales sollicitées aux grandes déformations.

4.1.1 Elongation des échantillons peu plastifiés extrudés

Des essais d'élongation uniaxiale ont été réalisés à 180°C sur des échantillons contenant de 10 à 35% de plastifiant. Cette température est aussi celle retenue pour tracer les courbes maîtresses en viscoélasticité linéaire. Des vitesses d'élongation variant de $0,03s^{-1}$ à $1s^{-1}$ ont été utilisées afin d'analyser le comportement de ces échantillons dans le cas de ce type de sollicitation. Pour les échantillons plastifiés par de la triacétine, une déviation est observée par rapport au comportement viscoélastique linéaire attendu en élongation calculé à partir des essais dynamiques, quelle que soit la vitesse d'élongation et le taux de triacétine étudié (Figure 120). Plus la vitesse d'élongation augmente, plus le temps d'apparition de ce phénomène est court pour tous les échantillons. Cette augmentation de la viscosité élongationnelle en régime transitoire, par rapport à la viscosité troutonienne, est la signature d'un rhéoépaississement. Bien que cette viscosité décroisse de manière logique avec l'augmentation du taux de triacétine, le phénomène demeure très marqué.

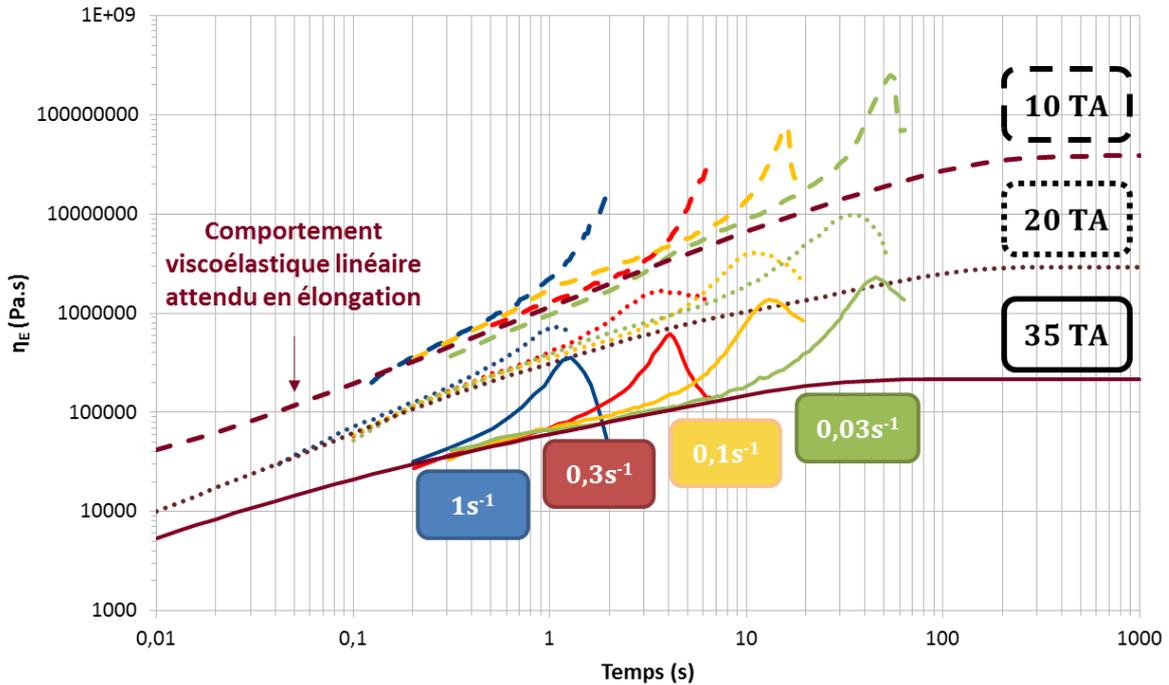


Figure 120 : Comportement rhéoépaississant en élongation à 180°C pour 10, 20 et 35% de triacétine à différentes vitesses

Le même constat est réalisé à partir des mesures d'élongation réalisées sur les échantillons plastifiés par le DEP (Figure 121).

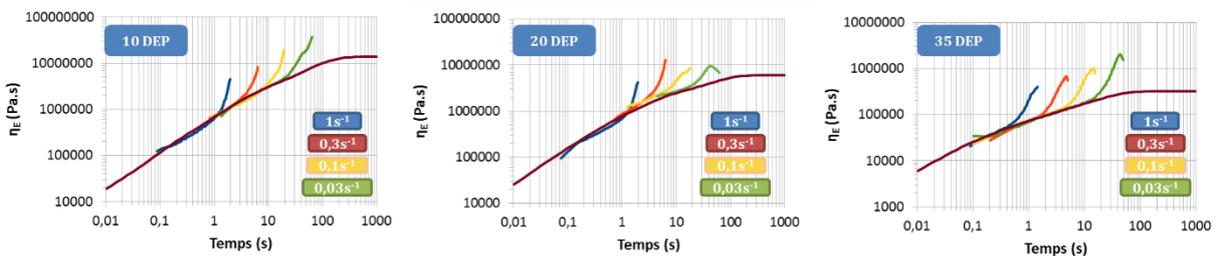


Figure 121 : Comportement rhéoépaississant en élongation à 180°C pour 10, 20 et 35% de DEP à différentes vitesses

Ce comportement en élongation n'est pas cohérent avec celui de chaînes linéaires. Il est plutôt celui de polymères branchés. Ce rhéoépaississement implique l'existence de fortes interactions

intermoléculaires entre les chaînes d'acétate de cellulose étirées, quel que soit le plastifiant pour les échantillons peu plastifiés. Ce constat va également dans le sens d'une dynamique particulière des chaînes et rejoint donc les résultats des essais oscillatoires.

Afin de quantifier le rhéoépaississement et de s'affranchir des effets de vitesse de sollicitation du polymère plastifié, la viscosité normalisée a été représentée en fonction de la déformation en Hencky. Cette viscosité normalisée correspond à :

$$\eta_{normalisée} = \frac{\eta_E}{3\eta(t)} \quad (\text{Équation 52})$$

Le cas de la triacétine est mis en avant car les résultats montrent une meilleure répétabilité. Il est possible de constater que l'intensité du rhéoépaississement n'est pas forcément liée au taux de plastifiant introduit. En effet, les effets observés à 35% de triacétine sont dans les mêmes ordres de grandeur que ceux à 10%. Quelques essais à 20% donnent des valeurs légèrement inférieures. Dans tous les cas, l'apparition du rhéoépaississement est brusque (Figure 122). Outre l'intensité du phénomène, c'est davantage l'existence d'une déformation limite aux alentours de 1 Hencky pour l'ensemble des échantillons qui est remarquable. Cette déformation limite correspond à une striction et une rupture de l'échantillon. Elle est identique quel que soit le taux de triacétine. Une déformation critique du réseau intervient et entraîne le rhéoépaississement qui démarre entre 0,4 et 0,6 Hencky.

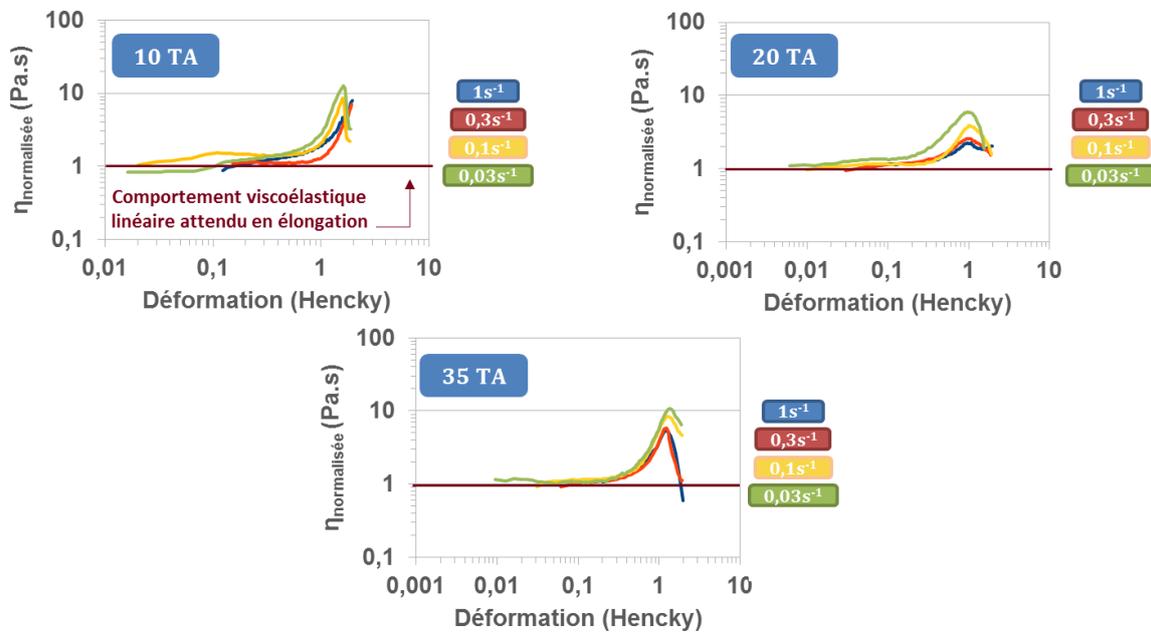


Figure 122 : Suivi de la viscosité normalisée selon la déformation pour différents taux de triacétine à 180°C

Ces résultats en élongation confirment que le comportement est bien similaire entre 10 et 35% de plastifiant. Ils permettent également de constater qu'une extension maximale des chaînes apparaît lors de ce type de sollicitation puis qu'il y a une rupture du réseau formé par les chaînes d'acétate de cellulose.

4.1.2 Comparaison avec les échantillons produits par évaporation

Ce constat a également été fait sur les échantillons produits par évaporation de solvant. Pour 10 et 35% de triacétine, le rhéoépaississement est visible pour l'ensemble des vitesses d'élongation exploitées (Figure 123). Une vitesse d'élongation plus faible de $0,01s^{-1}$ a été utilisée afin de laisser davantage de temps aux chaînes de se réorganiser lors de la sollicitation mais le rhéoépaississement reste toujours visible. Pour 35% de triacétine, les démarrages sont assez proches de ceux des échantillons extrudés. Le comportement est identique pour 10% de triacétine mais un décalage est constaté. Toutefois comme les échantillons extrudés et évaporés sont comparés à iso-température et comme il a été montré auparavant, la reprise en eau des échantillons à 10% de triacétine produits par évaporation oblige un étuvage avant expérience. Cet écart de viscosité peut alors être lié à une variation de la distance à la T_g qui n'est pas la même lorsque la comparaison est réalisée à iso-température (voir 3.1.2).

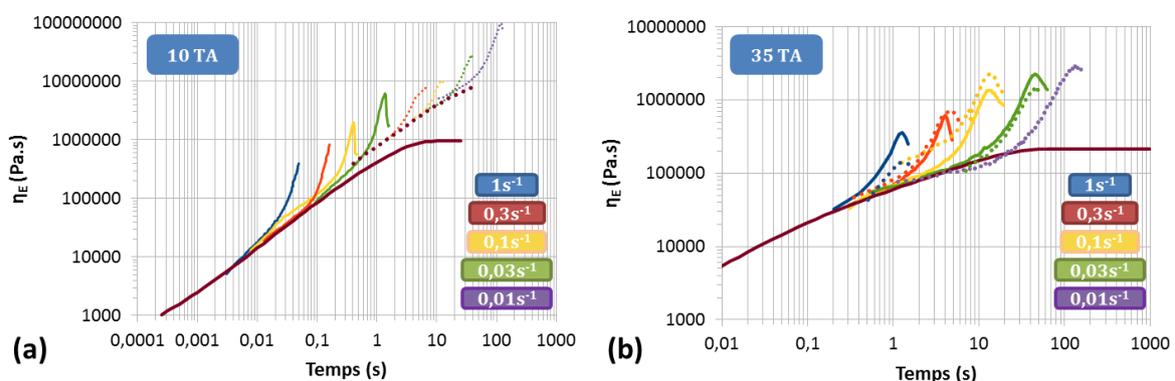


Figure 123 : Comparaison des essais d'élongation selon la méthode de mise en œuvre par extrusion (—) ou évaporation (....) à 10% de triacétine à 200°C (a) et à 35% de triacétine à 180°C (b)

4.2 Hypothèse sur la nature des interactions entre les chaînes d'acétate de cellulose

A partir des résultats des essais oscillatoires dynamiques et d'élongation uniaxiale, il est possible d'identifier quelques points communs aux différents essais et ainsi chercher la particularité structurelle pouvant être à l'origine du comportement singulier de l'acétate de cellulose plastifié.

4.2.1 Mise en évidence à partir des essais dynamiques

Le plastifiant modifie l'environnement de la chaîne polymère mais pas sa « structure ». Plus il y a de plastifiant, plus la chaîne va relaxer ou se déplacer aisément lorsqu'elle sera mise en mouvement à une température donnée. En revanche, des longueurs de corrélations qui ne sont pas influencées par $\Phi_{\text{plastifiant}}$ pilotent la dynamique des chaînes et déterminent la valeur de G_N^0 jusqu'à un taux critique de 35% de plastifiant. Ces longueurs peuvent être vues comme des distances constantes entre points d'interaction forte entre les chaînes d'acétate de cellulose extrêmement rigides. Le taux de plastifiant va influencer la durée de vie des points de « collage » qui créent ces longueurs de corrélation mais pas la distance qui les sépare. À iso-température, les masses entre enchevêtrements sont indépendantes du taux de plastifiant jusqu'à 35% pour les deux plastifiants et elles sont identiques. Pour aller dans le sens des hypothèses précédemment émises, il se pourrait donc que ces valeurs de M_e ne soient pas créées par des enchevêtrements mais plutôt par ces points d'interactions fortes. Ce sont ces points de « collage » qui définissent le plateau G_N^0 et ils ne seraient pas influencés par le taux de plastifiant jusqu'à un taux critique. En revanche, cette masse augmente légèrement pour les échantillons très plastifiés. A partir d'un certain taux de triacétine, celle-ci pourrait alors parvenir à écarter suffisamment les chaînes pour écranter les interactions fortes à l'origine des points de « collage ». Ces points d'interaction forte seront nommés « stickers » dans la suite de ce manuscrit. La masse étudiée n'est donc pas une masse entre enchevêtrements mais plutôt une masse entre stickers (M_s).

À iso-distance de la T_g , l'évolution de λ_n selon le taux de plastifiant est modifiée. Une indépendance des temps de relaxation par rapport au taux de plastifiant est constatée pour les échantillons peu plastifiés obtenus par extrusion ou par évaporation de solvant. La nature du plastifiant ne semble pas avoir une influence notable malgré les différences d'interaction avec les chaînes

d'acétate de cellulose. La conformation locale, liée à la nature du plastifiant, n'a pas d'effet sur le comportement de la chaîne entière. C'est l'effet de la distance entre les points de « collage » qui pilote la dynamique moléculaire. Cette distance est constante et identique pour les deux plastifiants.

Le plastifiant pourrait être stocké dans des « cavités » inter-chaînes existantes en raison de la rigidité des chaînes d'acétate de cellulose et de la distance entre stickers (Figure 124). La longueur de persistance des chaînes d'acétate de cellulose (env. 10nm) peut contribuer à l'espacement des stickers et à la formation de ces « cavités » inter-chaînes. Ce plastifiant peut contribuer à modifier localement l'environnement des monomères et faciliter la reptation lorsqu'un sticker cède mais il ne va pas modifier l'organisation structurale à l'échelle des chaînes jusqu'à un taux critique.

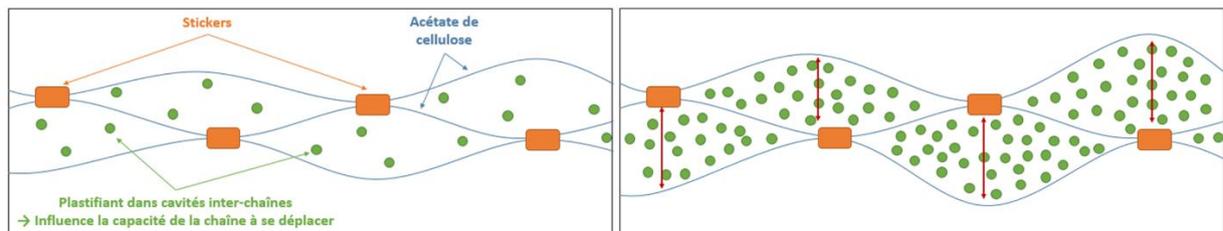


Figure 124 : Hypothèse des interactions fortes existantes entre les chaînes d'acétate de cellulose

La nature de ces stickers reste à définir. Plusieurs possibilités peuvent être avancées. Il pourrait s'agir de liaisons hydrogènes résiduelles entre des groupes hydroxyles de deux unités AGU de chaînes d'acétate de cellulose voisines. Le procédé d'acétylation ne garantit pas forcément une répartition homogène des unités mono, di ou tri-substituées selon certains auteurs de la littérature (voir 1.3.4.2). Par conséquent, deux OH libres peuvent former ce type de liaison. Les interactions pourraient également être des liaisons dipolaires ou encore des micro-domaines cristallins. Ces possibilités vont être analysées dans la suite de ces travaux.

4.2.2 Corrélation avec le comportement en élongation

La présence de ces stickers peut expliquer le comportement rhéoépaississant constaté en élongation. Les chaînes sont sollicitées et étendues dans la direction de l'élongation jusqu'à ce que leur élasticité maximale soit atteinte et que le réseau de stickers soit sollicité. Ceci entraîne le phénomène de déformation critique et la brusque apparition du rhéoépaississement.

La rigidité des chaînes d'acétate de cellulose a pu être estimée à partir des essais d'élongation uniaxiale réalisés sur ces échantillons peu plastifiés. Pour cela, le rapport caractéristique C_{∞} lié à la longueur de persistance de la chaîne a été déterminé en supposant que les stickers sont sollicités lors de la déformation critique de la chaîne qui conduit au rhéoépaississement. L'origine de cette rigidité est liée à l'existence de liaisons intramoléculaires primaires et secondaires (voir 1.3.4.2).

La théorie de l'élasticité caoutchoutique basée sur la variation d'entropie d'un réseau de chaînes réticulées a été employée pour déterminer le coefficient C_{∞} à partir de la déformation critique constatée en élongation [189]. Pour exploiter celle-ci, l'hypothèse a été faite que le réseau formé par les stickers est stable et confère un comportement caoutchoutique. En se basant sur une définition de l'entropie selon un taux d'étirement λ , il est possible de remonter à la relation suivante pour déterminer la contrainte :

$$\sigma = E \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = E \times \varepsilon \quad (\text{Équation 53})$$

Avec E le module d'Young et ε la déformation [190]. Pour une déformation affine et homogène, le taux d'étirement est défini par :

$$\lambda = \frac{r}{r_0} \quad (\text{Équation 54})$$

Avec r la distance entre stickers lorsque la chaîne est complètement étendue et r_0 correspondant à l'état initial sans contrainte (Figure 125). Il est également nécessaire de considérer N comme le nombre de monomères entre deux stickers, b la taille du monomère et m_0 sa masse.

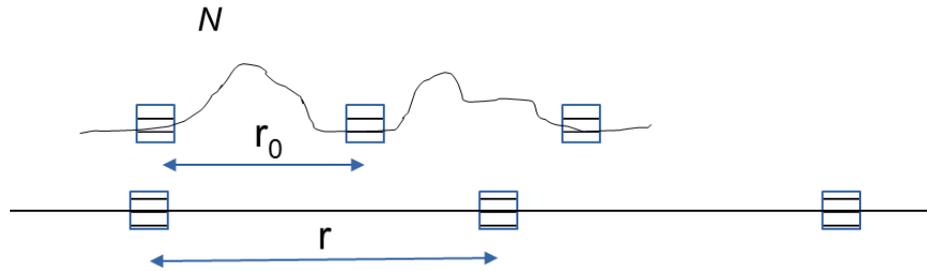


Figure 125 : Représentation de r_0 pour une chaîne non sollicitée et r la distance entre stickers pour une chaîne complètement étirée

Le module a été supposé constant lors de la déformation. En se basant sur l'équation constitutive tirée de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, la contrainte augmente lorsque la déformation critique (ε_c) du réseau est atteinte.

Le système d'équations suivant permet de déterminer le taux d'étirement :

$$\left. \begin{aligned} r_0^2 &= C_\infty \cdot N \cdot b^2 \\ r_0 &= \sqrt{C_\infty \cdot N} \cdot b \\ r &= N \cdot b \end{aligned} \right\} \lambda = \frac{N}{\sqrt{C_\infty \cdot N}} = \sqrt{\frac{N}{C_\infty}} \quad (\text{Équation 55})$$

Donc :

$$\varepsilon_c = \sqrt{\frac{N}{C_\infty}} - \frac{C_\infty}{N} \text{ car } \varepsilon_c = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \quad (\text{Équation 56})$$

Soit :

$$\sqrt{\frac{N}{C_\infty}} - \frac{C_\infty}{N} - \varepsilon_c = 0 \quad (\text{Équation 57})$$

$$\text{Avec } N = \frac{M_s}{m_0}$$

L'application numérique est réalisée en prenant une masse du monomère de 265g/mol pour un acétate de cellulose de DS 2,45 ainsi qu'une déformation critique du réseau de stickers comprise entre 0,4 et 0,6 hencky comme constaté expérimentalement en élongation (voir 4.1.1). Une masse entre stickers quasiment constante entre 10 et 35% de plastifiant de 12000g/mol à 180°C est déterminée expérimentalement en dynamique à partir de G_N^0 .

L'application numérique permet alors de déterminer un C_{∞} compris entre 30 et 34. Cette estimation s'avère proche de la valeur de 36 donnée par la littérature [160]. Cette application numérique permet d'aller dans le sens de l'existence de stickers intramoléculaires persistants peu affectés à l'état fondu et par la présence de plastifiant et valide également les ordres de grandeur des différents phénomènes supposés pour calculer C_{∞} .

4.2.3 Cas des échantillons très plastifiés

Deux régimes de comportement ont été mis en évidence lors des essais en dynamique. Le premier est peu influencé par la présence de plastifiant, entre 10 et 35% introduit, et le second est sensible au taux incorporé au-delà de 60% de plastifiant. Les stickers semblent piloter le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose plastifié aux temps courts et fixent l'organisation structurale des chaînes pour le premier régime. Ils semblent être à l'origine du rhéoépaississement constaté en élongation.

L'idée est donc d'étudier le comportement en élongation des échantillons très plastifiés pour lesquels le comportement viscoélastique aux temps courts est différent. Il s'agit d'étudier si un effet similaire, dû à la présence des stickers, peut être observé pour ce second régime.

Dans cette optique, des mesures en élongation ont été réalisées sur des échantillons contenant 70% de triacétine. Ce taux est intéressant car il présente les caractéristiques du second régime tout en ayant une viscosité à température ambiante mesurable par les capteurs de force du rhéomètre élongationnel utilisé. Comme dans le cas des échantillons peu plastifiés, une déviation par rapport au comportement viscoélastique linéaire attendu en élongation est constatée pour l'ensemble des vitesses de sollicitation étudiées (Figure 126).

Ce comportement pourrait s'expliquer par l'existence de stickers entre les très grandes chaînes d'acétate de cellulose ou par la sollicitation du réseau d'enchevêtrements entraînant une rupture brusque. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en dynamique car les échantillons comportant un taux de triacétine d'au moins 70% peuvent s'écouler. L'étirement des chaînes, et donc leur orientation, pourrait néanmoins favoriser la création de points d'interactions initialement écartés par la présence du plastifiant, qui contribueraient à l'apparition du rhéoépaississement.

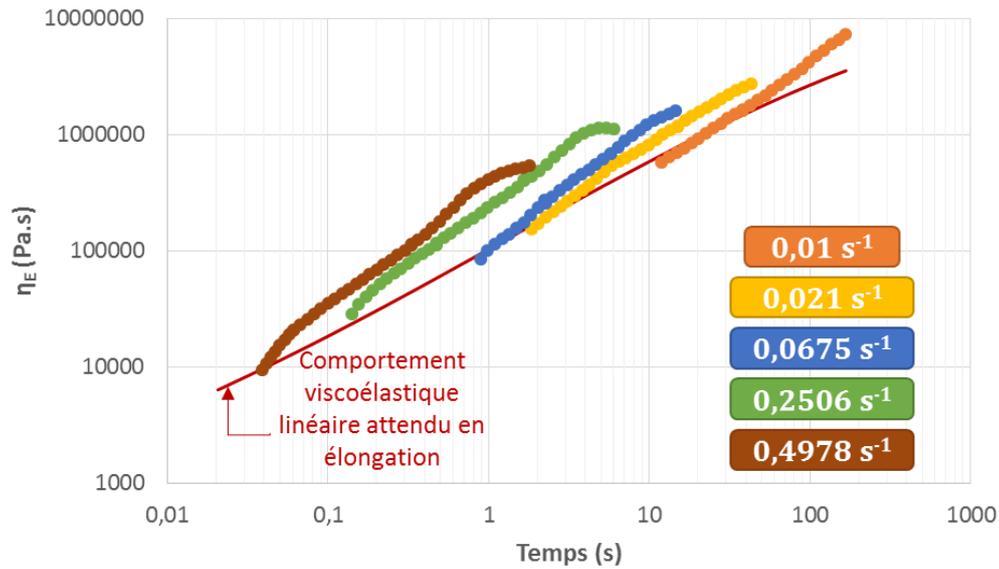


Figure 126 : Comportement rhéoépaississant en élongation à 20°C pour 70 TA à différentes vitesses

La représentation de la viscosité normalisée en fonction de la déformation montre que, si la vitesse de déformation diminue, alors le comportement du polymère plastifié devient davantage newtonien (Figure 127). Les chaînes possédant des temps de relaxation courts sont moins sollicitées et le rhéoépaississement serait donc lié aux plus grandes chaînes dans le cas des échantillons très plastifiés.

Contrairement aux échantillons peu plastifiés, il ne semble pas y avoir de déformation critique et d'augmentation brusque de la viscosité normalisée pour les échantillons à 70% de triacétine (voir 4.1.1). L'augmentation de la viscosité n'est pas aussi marquée et soudaine. Par contre un décalage par rapport au comportement viscoélastique linéaire apparaît systématiquement. Ceci est plutôt inattendu si les petites chaînes ne sont plus sollicitées.

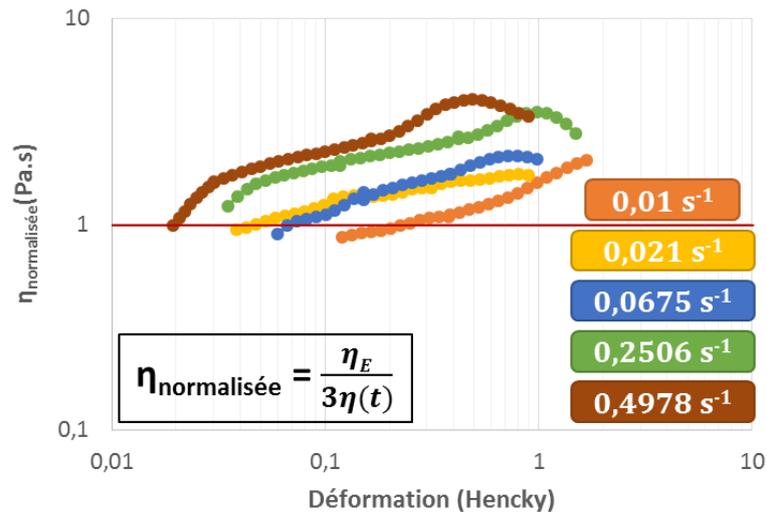


Figure 127 : Suivi de la viscosité normalisée selon la déformation pour 70 TA à 20°C

Dans le cas des échantillons très plastifiés, ce sont donc les grandes chaînes rigides d'acétate de cellulose qui pilotent le comportement. L'intensité du rhéoépaississement étant plus faible, il semblerait que la triacétine diminue le nombre de stickers. Il n'est pas possible de rejeter l'existence et la contribution d'enchevêtrements dans ce cas particulier pour lequel la densité des stickers est plus faible.

4.2.4 Analogie de comportement entre les échantillons très plastifiés et les grandes chaînes dans les mélanges peu plastifiés

Les représentations de Van Gurp Palmen et la forme du plateau caoutchoutique montrent une large distribution des temps de relaxation liée à la polydispersité de l'acétate de cellulose (voir 3.1.3.2). Dans le cas des échantillons peu plastifiés, ce sont les petites chaînes qui sont analysées par les essais dynamiques. A partir d'un certain taux critique, les mécanismes de pilotage du comportement sont modifiés. Les petites chaînes se trouvent être dispersées dans une solution de triacétine formant une phase continue et ne pilotent plus le comportement. Les cavités inter-chaînes saturées ont entraîné la rupture des stickers entre les petites chaînes. Ces petites chaînes étant solubilisées, c'est le comportement des grandes chaînes qui devient visible aux temps courts pour les échantillons très plastifiés. Ces grandes chaînes ne pouvaient pas relaxer en présence des petites. Il est donc possible

de faire une analogie entre les échantillons très plastifiés et les grandes chaînes qui pilotent le comportement des échantillons peu plastifiés aux temps longs mais dont les relaxations n'étaient pas visibles dans ce cas en dynamique. L'étude des échantillons très plastifiés permet donc d'accéder directement au comportement des échantillons peu plastifiés aux temps longs.

4.2.5 Comparaison des résultats d'élongation avec les modélisations

En comparant les viscosités élongationnelles expérimentales à celles théoriques obtenues par le modèle de Lodge, la concordance des résultats pour les échantillons peu plastifiés est bonne. Les résultats expérimentaux suivent les prédictions des modèles quelle que soit la vitesse d'élongation (Figure 128). Les essais étant un peu plus bruités pour l'acétate à 10% de triacétine, des décalages sont visibles en raison d'écarts expérimentaux. Les échantillons contenant 35% de plastifiant montrent une bonne répétabilité à la température de 180°C. La masse entre stickers (M_s) constante semble bien à l'origine du rhéoépaississement. Les interactions sont permanentes aux différentes vitesses étudiées pour les échantillons peu plastifiés. Les vitesses d'élongation les plus faibles suivent bien le comportement piloté par cette longueur de corrélation. Dans le cas d'enchevêtrements classiques, le comportement ne serait pas celui d'un réseau dont les jonctions sont fixées et une rhéofluidification serait visible. Dans les gammes de vitesses étudiées (ou aux échelles de temps concernées), les stickers agissent comme des interactions permanentes. La rupture du réseau n'arrive qu'à une déformation critique.

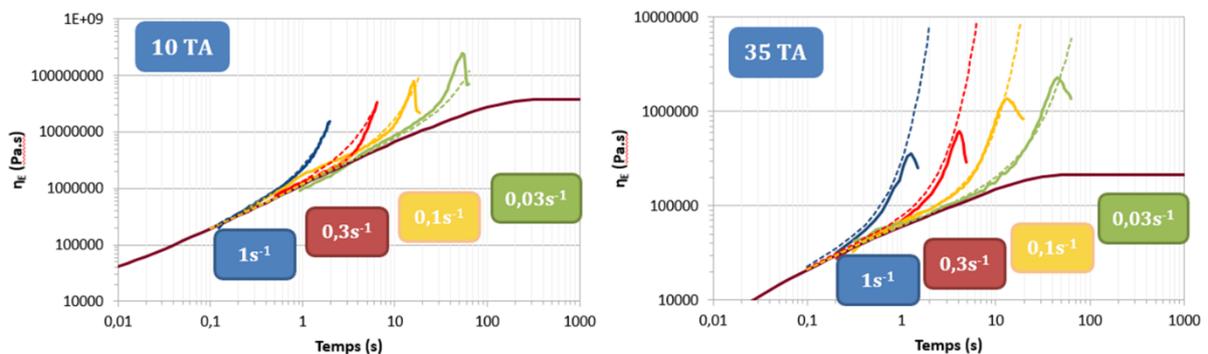


Figure 128 : Comparaison des viscosités élongationnelles expérimentales (—) et théoriques selon le modèle de Lodge (---) pour 10 TA et 35 TA à 180°C

Dans le cas des échantillons très plastifiés, un décalage est visible entre les résultats expérimentaux et le modèle pour les vitesses d'élongation les plus élevées (Figure 129). Ces essais sont sujets à des erreurs expérimentales en particulier pour la détermination du temps nécessaire à l'apparition du phénomène. Le comportement rhéoépaississant est toujours constaté pour les plus faibles vitesses. En revanche, la viscosité augmente de manière moins marquée et s'éloigne du modèle. Les stickers sont toujours présents entre grandes chaînes mais leur durée d'existence peut être modifiée par la forte présence de triacétine.

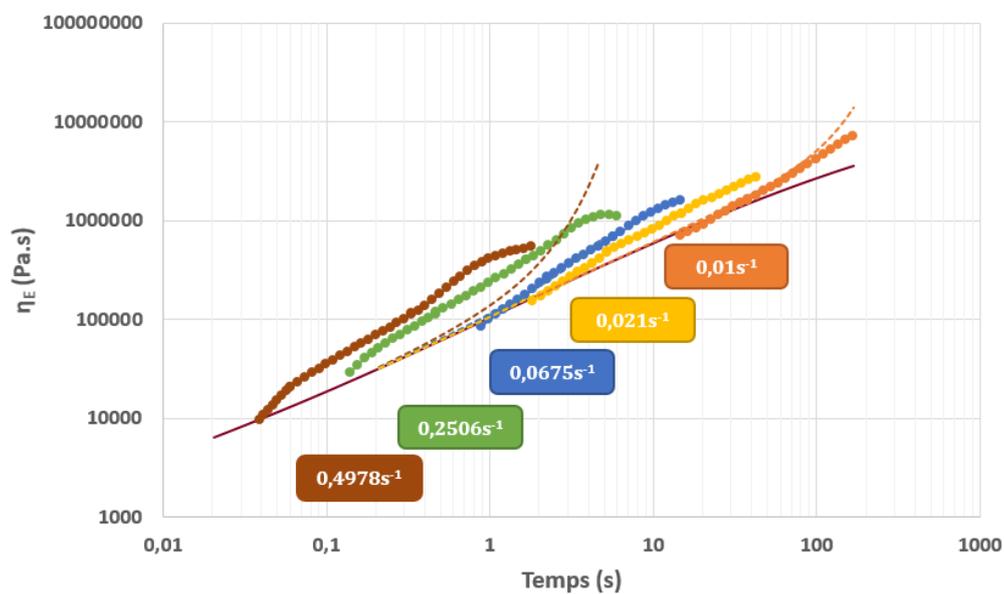


Figure 129 : Comparaison des viscosités élongationnelles expérimentales (—) et théoriques selon le modèle de Lodge (---) pour 70 TA à 20°C

4.2.6 Mise en perspective avec la littérature

Quelques résultats cités dans l'étude bibliographique semblent en accord avec ceux obtenus au cours de ces travaux de caractérisation du comportement viscoélastique à l'état fondu de l'acétate de cellulose (voir 1.5.2). En effet, des auteurs avaient souligné la similitude des courbes maîtresses entre un acétate de cellulose plastifié par 15% de triacétine ou 15% de citrate de triéthyle (TEC), tout particulièrement aux hautes fréquences [157]. De même, dans une étude complémentaire, le taux de TEC ne semblait pas avoir d'influence sur la dynamique des chaînes car une courbe maîtresse pouvait

être obtenue pour étudier la viscosité [122]. Un facteur de translation dépendant de la concentration permettait d'obtenir celle-ci. Le polymère montrait également un comportement rhéoépaississant entre 15 et 25% de TEC. Cette étude était réalisée à une température de 220°C.

Le comportement particulier de l'acétate de cellulose trouve des similitudes avec celui d'un polysaccharide étudié dans la littérature. De la gomme extraite de l'arbre Mamaku a été étudiée en solution. Ce biopolymère est un glucuronomannane ramifié par du glucose, de l'arabinose, du xylose et de l'acide glucuronique. Il a un comportement rhéoépaississant en élongation et en cisaillement [191]. Selon les auteurs, des stickers dus à l'existence de liaisons hydrogène connectent de manière labile les chaînes polymères entre elles. Dans le cas de l'acétate de cellulose, ces stickers pourraient être liés aux liaisons hydrogène, que ce soit entre les chaînes acétylées possédant des groupes hydroxyles libres ou entre de potentiels restes de cellulose pur.

Afin de vérifier cette théorie, les auteurs ont ajouté différentes concentrations d'urée. L'urée permet de perturber les liaisons hydrogène intermoléculaires en interagissant avec les groupes hydroxyles réactifs le long des chaînes. Les résultats ont montré que l'urée ne modifiait pas le nombre de stickers par chaîne ni la structure formée par le réseau de chaînes polymères. Un facteur de translation dépendant de la concentration permet ici aussi d'obtenir une courbe maîtresse mais il n'y a pas de changement fondamental de la structure induit par l'urée (Figure 130).

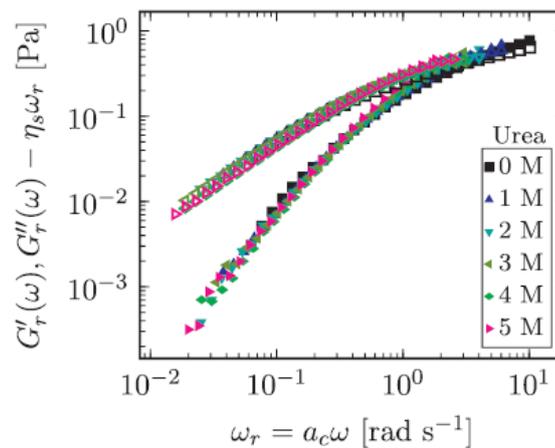


Figure 130 : Obtention d'une courbe maîtresse à partir de différents taux d'urée pour une solution de gomme de Mamaku [191]

En revanche, l'urée va influencer le temps de dissociation des stickers (leur durée de vie). Aux temps courts, l'ajout d'urée n'a pas d'effet tandis qu'en élongation, une diminution de la viscosité élongationnelle est constatée (Figure 131). En contribuant à l'ouverture des stickers, l'urée va permettre aux chaînes de relaxer lorsqu'elles sont sollicitées en élongation et le réseau formé par les stickers est moins sollicité. L'effet de l'urée sera donc différent entre les mesures viscoélastiques linéaires et non linéaires.

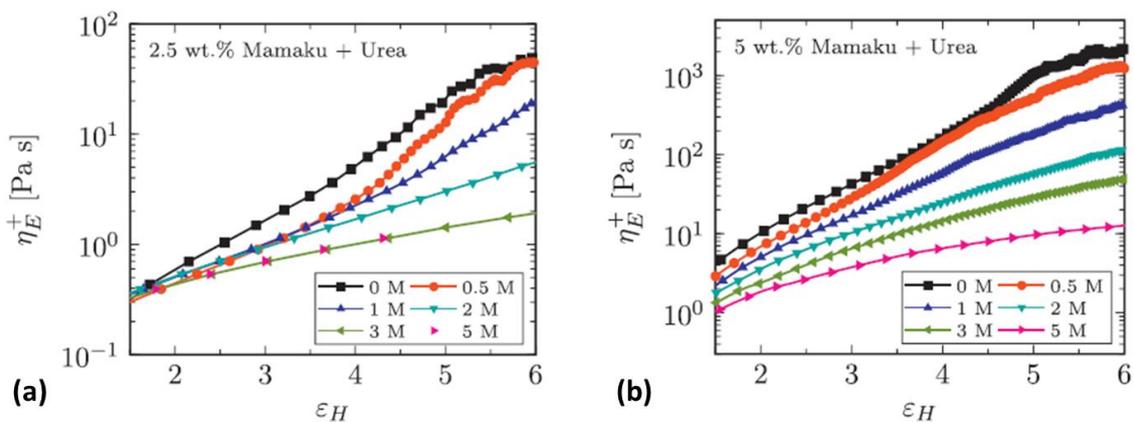


Figure 131 : Effet de l'ajout d'urée sur la viscosité élongationnelle transitoire pour une solution contenant 2,5% de gomme de Mamaku (a) et 5% (b) [191]

Dans le cas de l'acétate de cellulose plastifié, le comportement n'est pas modifié de la même manière en élongation. Soit les plastifiants ne modifient pas la durée de vie des stickers de la même manière que l'urée car ils n'interagissent pas avec les groupes hydroxyles libres, soit la nature des interactions est différente malgré la similitude de comportement aux temps courts. Une autre différence majeure est la nature des chaînes. En effet, la masse molaire moyenne en masse des chaînes du polysaccharide de la littérature est de 1 900 000 g/mol avec une faible polydispersité de 1,034 [192]. Elles se trouveraient dans un état d'équilibre sous forme de pelote, certainement différent de celui de l'acétate de cellulose qui est composé de chaînes extrêmement rigides liées entre elles. Lors de la sollicitation en élongation de la gomme de Mamaku, les liaisons hydrogène intramoléculaires deviennent des liaisons intermoléculaires lorsque la chaîne se déplie et s'oriente ce qui rend accessible des groupements OH. Cela ne peut pas être le cas pour l'acétate de cellulose car la très grande rigidité des chaînes limite la capacité de la chaîne à se replier sur elle-même. La sollicitation mécanique lors des essais d'élongation donne une réponse semblable à celle d'un élastomère réticulé. Les chaînes les

plus longues sont fortement étirées et le réseau est sollicité jusqu'à une rupture brutale des stickers. Le phénomène de rhéoépaississement de l'acétate de cellulose est donc d'une origine différente.

Des essais ont donc été menés afin de suivre une éventuelle dynamique du réseau de stickers dans le cas de l'acétate de cellulose. La durée de vie des interactions sera alors sollicitée et une éventuelle reconstruction du réseau au cours du temps sera suivie.

4.3 Mise en évidence de la dynamique du réseau de stickers

4.3.1 Suivi de la reconstruction du réseau de stickers

Des balayages multifréquences ont été réalisés après un précisaillement afin de suivre une éventuelle réversibilité du réseau de stickers. Ce précisaillement de 10 minutes en régime permanent devrait permettre de détruire le réseau de stickers et par conséquent les interactions interchaînes. L'évolution des temps de relaxation liée à la destruction de stickers a été analysée pour des échantillons contenant des taux de triacétine de 10%, 20%, 35% et 80%.

4.3.1.1 Analyse du précisaillement des échantillons peu plastifiés

Différents taux de précisaillement constants ont été appliqués. La gamme de précisaillement exploitée est limitée pour l'étude de l'acétate de cellulose à l'état fondu. En effet, un taux de cisaillement trop élevé ne permet pas au polymère de relaxer et une éjection de la matière hors de l'entrefer est constatée en raison de la forte élasticité du polymère. La gamme exploitée selon la température et le taux de plastifiant est de $0,01s^{-1}$ à $0,1s^{-1}$.

Lors du précisaillement, une augmentation de la viscosité au cours du temps a été constatée pour l'ensemble des échantillons peu plastifiés (Figure 132). Bien évidemment, la viscosité diminue lorsque le taux de plastifiant augmente. Son évolution est similaire pour 10 et 20% de triacétine mais se trouve être en revanche légèrement différente pour 35% de triacétine. Dans le cas des échantillons

plastifiés à 10 et 20%, la viscosité augmente davantage lorsque le taux de cisaillement est plus faible et semble atteindre un plateau pour les taux de cisaillement les plus élevés. Pour le polymère plastifié à 35% de triacétine, les échantillons les plus cisailés présentent également ce plateau mais après un pic de viscosité.

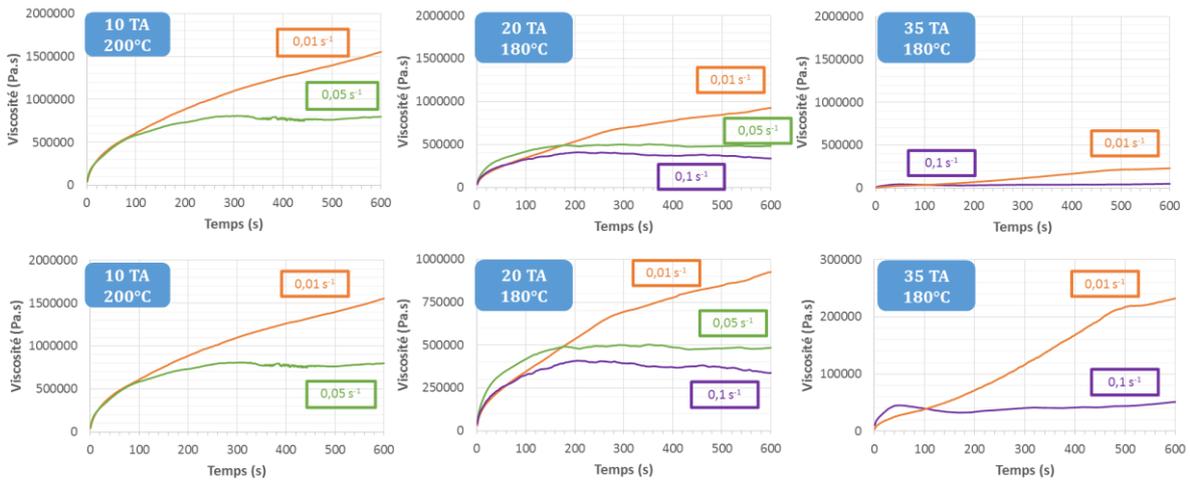


Figure 132 : Evolution de la viscosité transitoire lors du précisaillement pour 10,20 et 35% de triacétine à une échelle comparative puis adaptée

L'augmentation graduelle de la viscosité au cours du précisaillement est un phénomène lent et ne correspond donc pas à un effet de démarrage. Ce constat a été réalisé par les auteurs ayant travaillé sur la gomme de Mamaku [193]. Il est indiqué dans la littérature que la reconstruction d'un réseau dynamique réversible est facilitée par une gamme de cisaillement particulière. Ce cisaillement doit être suffisant pour étirer les chaînes mais sans détruire les stickers reconstruits. Selon la littérature, un fort précisaillement favorise les interactions intermoléculaires lorsque le polymère revient au repos. Le précisaillement constant ne semble donc pas détruire le réseau de stickers mais pourrait densifier celui-ci aux taux de cisaillement étudiés.

Le mécanisme de création d'interactions conduisant à une augmentation de la viscosité a été traité par un modèle dit ECTN pour Energetically Crosslinked Transient Network [194]. Dans ces travaux, l'orientation des chaînes étirées sous cisaillement ou élongation conduit à la formation de structures dites « en échelle » (ladderlike) avec une multiplication des points d'interaction interchaîne (Figure 133). L'exemple pris par l'étude est la formation de stickers par le rapprochement de

groupements hydroxyles libres. A noter que ce modèle suggère la coexistence d'un réseau de stickers et d'un réseau d'enchevêtrements.

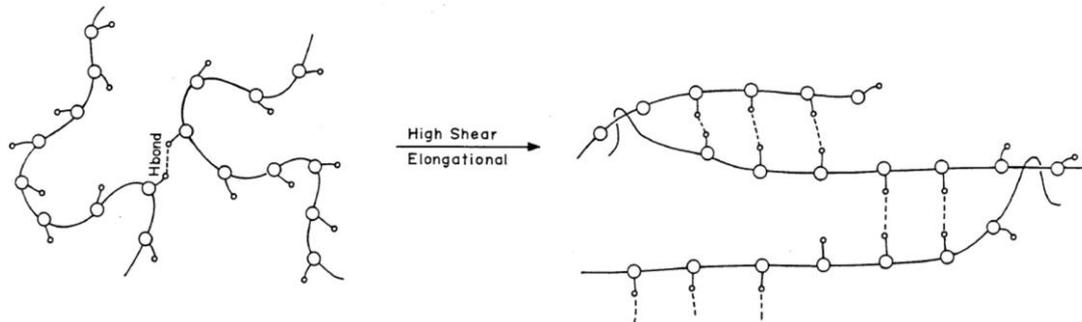


Figure 133 : Formation de structures par l'application d'un cisaillement adéquate ou d'une élongation [194]

L'évolution de la force normale au cours du pré-cisaillement a également été suivie. Celle-ci augmente au cours du pré-cisaillement et son amplitude dépend du taux de triacétine et du taux de cisaillement appliqué (Figure 134). Cette augmentation de la force normale est liée à l'apparition d'un effet Weissenberg très marqué en raison de la forte élasticité du polymère déjà observée en élongation [195] (voir 4.1.1). Plus l'échantillon est élastique, plus la force normale va augmenter. Une sollicitation brusque du réseau aux taux de cisaillement les plus élevés entraîne une augmentation marquée tandis qu'une sollicitation aux plus faibles cisaillements entraîne une augmentation continue de la force normale après un temps critique. Ceci est logique car aux faibles taux de cisaillement, les espèces possédant des temps de relaxation courts ne sont pas sollicitées. Il semblerait qu'une déformation critique aux alentours de 1 Hencky puisse être à nouveau observée pour les échantillons contenant 10 à 35% de plastifiant. Certains travaux suggèrent que l'augmentation de la force normale pourrait être due à un phénomène de rhéoépaississement [196]. Dans le cas de l'acétate de cellulose plastifié, le rhéoépaississement apparent pourrait être une signature de l'antithixotropie du système (structuration sous écoulement).

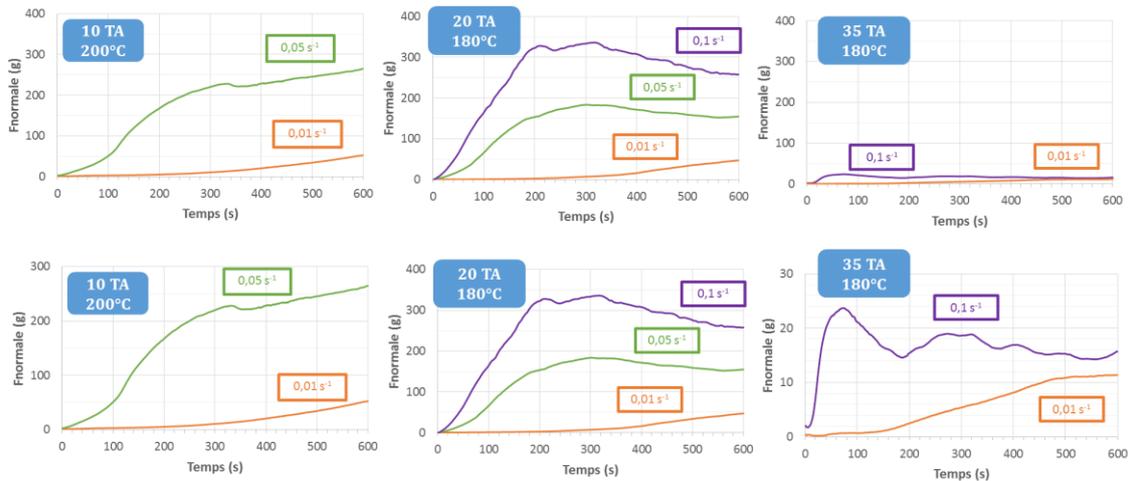


Figure 134 : Evolution de la force normale au cours du temps lors du précisaillement pour 10,20 et 35% de triacétine à une échelle comparative puis adaptée

La forte élasticité des échantillons, notamment des moins plastifiés, et la manifestation de celle-ci par l'apparition de l'effet Weissenberg va entraîner une variation du diamètre de l'échantillon ce qui s'avère problématique pour les mesures. En effet, un phénomène de rétractation est obtenu pour certains échantillons ce qui peut fausser la détermination des modules (Figure 135). Ceux-ci étant proportionnels au cube du rayon de l'échantillon, la moindre variation va avoir un effet néfaste sur la détermination de G' et G'' . La surface réellement en contact avec la géométrie pouvant varier, le suivi de l'évolution des modules au cours du temps après le précisaillement initial est délicat. L'utilisation d'un système de mesures à cylindres concentriques n'a pas été envisagée au vu de la forte viscosité et de l'absence d'écoulement des échantillons peu plastifiés. L'évolution des temps de relaxation pourrait être suivie mais pas celle des modules au plateau caoutchoutique.

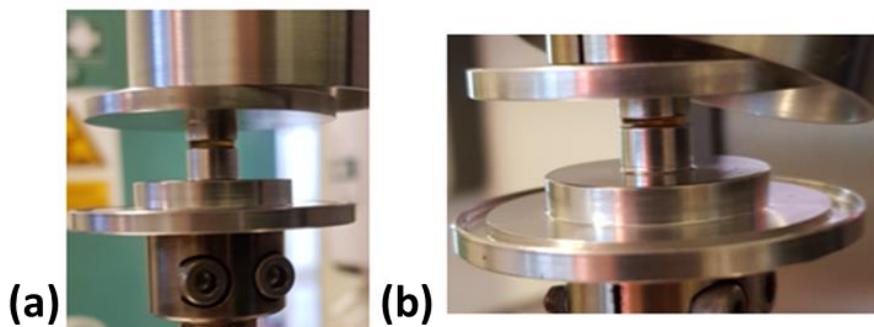


Figure 135 : Déformation des échantillons 10 TA précisailés à $0,01s^{-1}$ (a) et $0,05s^{-1}$ (b) à $200^{\circ}C$

4.3.1.2 Effet de la température sur le comportement transitoire en cisaillement

Les stickers semblent se lier de manière continue lors du précisaillement. Le temps nécessaire à la formation de stickers est inférieur aux temps de relaxation des chaînes. La variation de la température devrait confirmer s'il est possible d'influencer le temps de relaxation des espèces responsables de la force normale.

Les échantillons contenant 10 et 20% de triacétine ont été analysés avec la même gamme de taux de cisaillement mais à une température supérieure (de 20°C), à 220°C pour le polymère à 10% de triacétine et 200°C pour celui à 20% de triacétine.

Les températures plus élevées sont tracées en pointillées et celles utilisées auparavant en traits pleins ci-après (Figure 136). La viscosité des échantillons est influencée par la température. En effet, sa diminution est flagrante pour les échantillons contenant 10 et 20% de triacétine. De plus, la forte diminution de l'élasticité du matériau à 220°C permet de réaliser des mesures à plus fort taux de cisaillement pour l'échantillon à 10% de triacétine. A température élevée, il est possible de constater que la viscosité va très peu augmenter pour le polymère à 10% de triacétine à 220°C quel que soit le taux de cisaillement. Dans le cas de l'acétate de cellulose à 20% de triacétine, seule la viscosité de l'échantillon cisailé à $0,01s^{-1}$ à 200°C augmente. Les viscosités des échantillons cisailés à $0,05s^{-1}$ et $0,1s^{-1}$ deviennent similaires entre l'échantillon à 10% de triacétine à 220°C et celui à 20% à 200°C. Il semble donc que la durée de vie ou l'existence des stickers soient influencées par la température. Il est également possible de relever qu'un maximum apparaît avant le plateau pour les échantillons à 10 et 20% de triacétine aux températures plus élevées pour des cisaillements de $0,05s^{-1}$ et $0,1s^{-1}$. Ce comportement devient similaire à celui du polymère à 35% de triacétine à 180°C cisailé à $0,1s^{-1}$ par l'effet de la température (voir 4.3.1.1). Il était auparavant le seul à avoir un maximum de viscosité avant le plateau. La température semble donc permettre à une partie des espèces sollicitées auparavant de relaxer. L'effet du taux de cisaillement est complètement masqué par l'augmentation de la température car pour le polymère à 10% de triacétine à 220°C il n'y a plus d'écarts entre les viscosités des différents précisaillements.

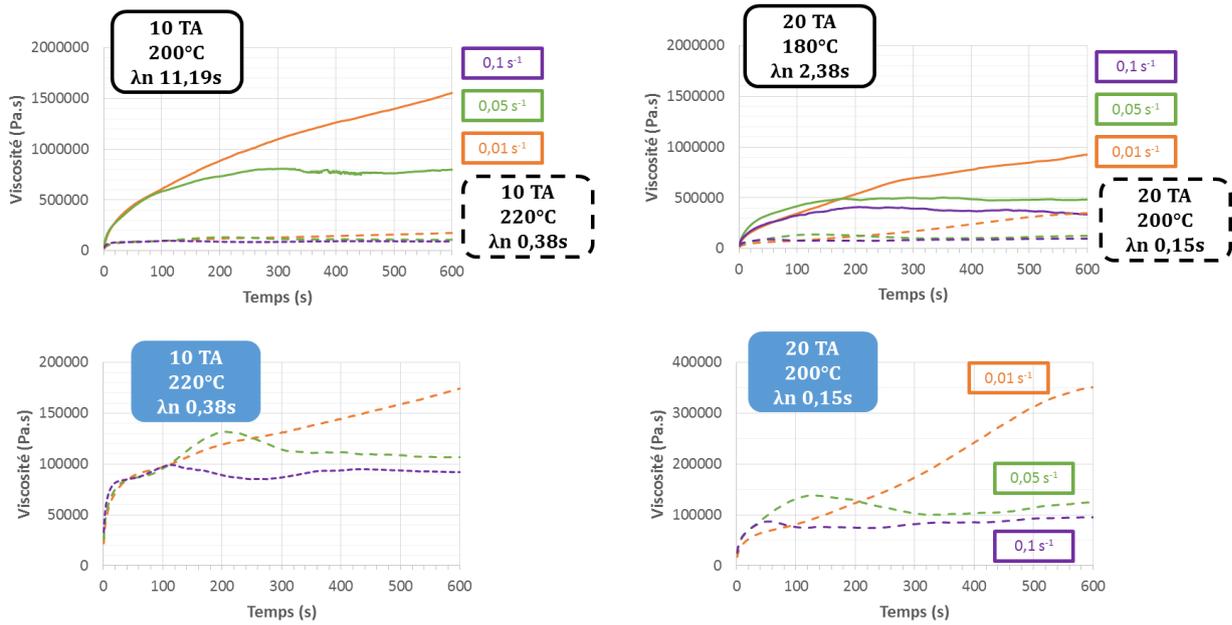


Figure 136 : Evolution de la viscosité selon la température et le taux de cisaillement pour 10 et 20 TA puis focus sur le comportement à plus température plus élevée

De la même manière, il est possible de constater que l'effet Weissenberg est beaucoup moins marqué au vu de la diminution de l'amplitude de la force normale pour des mesures à une température plus élevée (Figure 137). En revanche, l'apparition du phénomène semble toujours liée à une déformation critique aux alentours de 1 Hencky selon le taux de cisaillement malgré un moindre effet. Des stickers résiduels pourraient exister entre les plus grandes macromolécules. Les effets de la température sur les mécanismes de pilotage des relaxations des chaînes semblent être importants. Ils seront donc analysés plus en détail dans la suite de ce travail.

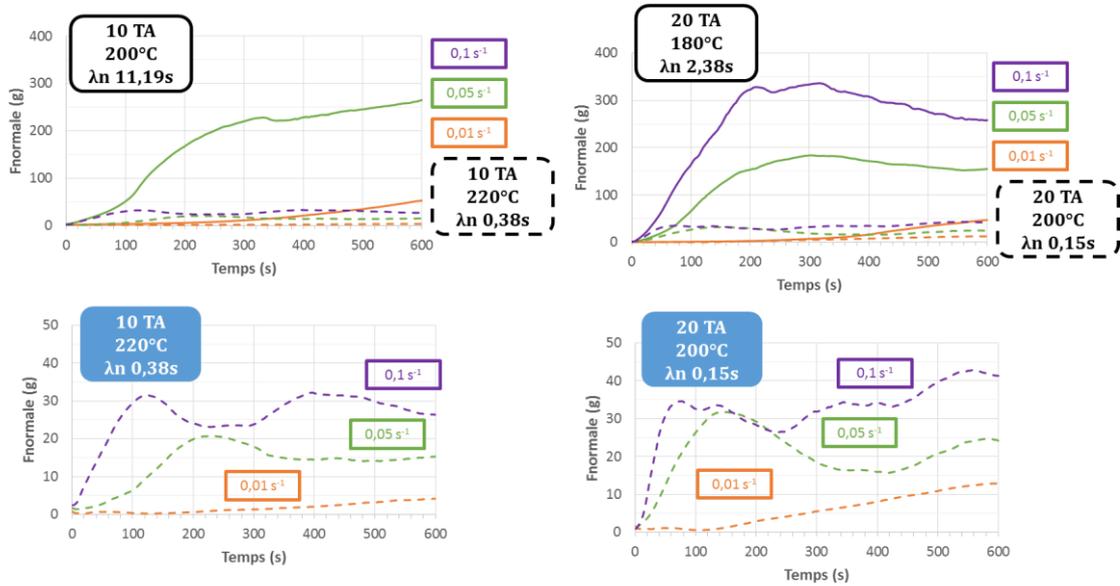


Figure 137 : Evolution de la force normale selon la température et le taux de cisaillement pour 10 et 20 TA puis focus sur le comportement à plus température plus élevée

4.3.1.3 Analyse du précisaillement d'un échantillon très plastifié

Afin d'étudier le comportement des échantillons très plastifiés supposé être piloté par les plus grandes chaînes d'acétate de cellulose, un échantillon contenant 80% de triacétine a été pris pour référence. L'évolution de la viscosité au cours du précisaillement montre à nouveau une augmentation. Elle est davantage marquée lorsque le taux de cisaillement est le plus faible comme dans le cas des échantillons peu plastifiés (Figure 138). De manière similaire au polymère contenant 35% de triacétine, il est possible de constater que la viscosité passe par un maximum avant de légèrement diminuer pour atteindre un plateau pour un cisaillement de 0,1s⁻¹ tandis que le plateau est directement atteint pour 0,01s⁻¹ (comportement viscoélastique linéaire). Ce taux de triacétine très élevé est le seul permettant d'atteindre la viscosité maximale dans le cas du cisaillement le plus faible.

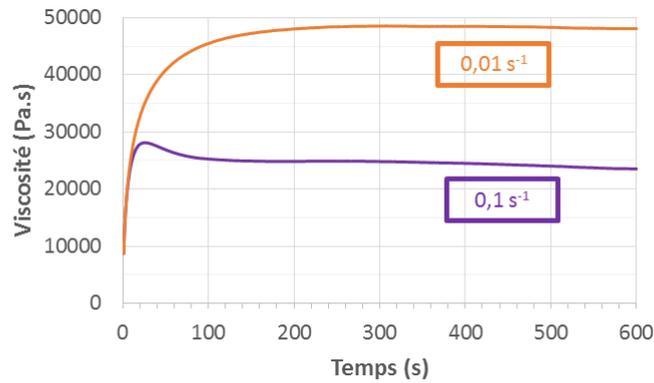


Figure 138 : Evolution de la viscosité au cours du temps lors du précisaillement pour 80% de triacétine à 20°C

Le suivi de la force normale au cours du temps lors du précisaillement semble indiquer qu'il n'y a aucun effet Weissenberg pour les échantillons 80 TA ayant subi un précisaillement de $0,01\text{s}^{-1}$ (Figure 139). A ce taux de précisaillement, il n'y a pas de déformation élastique marquée du matériau. Ce sont les seuls échantillons ne montrant aucune augmentation de la force normale lors du précisaillement. A ce fort taux de triacétine, la durée de vie des stickers est faible par rapport aux temps caractéristiques de l'écoulement. Par conséquent, les segments entre stickers n'apportent pas de contribution élastique.

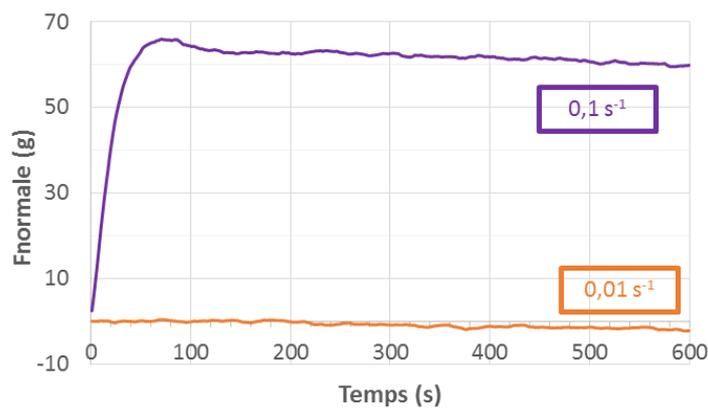


Figure 139 : Evolution de la force normale au cours du temps lors du précisaillement pour 80% de triacétine à 20°C

4.3.1.4 Evolution des temps de relaxation après le précisaillement

A la suite de l'étape de précisaillement, le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose a été analysé par des balayages multifréquences successifs sur une durée d'une heure. Des mesures des temps de relaxation ont été réalisées au bout de 120 secondes et une heure afin de les comparer à iso-distance de la T_g et suivre une éventuelle restructuration du réseau. La durée de 120 secondes correspond à celle nécessaire pour réaliser le premier balayage fréquence et ne peut être réduite. L'effet du taux de cisaillement employé lors de l'étape de restructuration sur les temps de relaxation s'avère limité (Annexe 5 à 8). Par conséquent, une moyenne est réalisée sur les différents essais.

Les temps de relaxation relevés à 120 secondes et une heure après le précisaillement sont comparés à $T_g+60^\circ\text{C}$ avec les échantillons de référence extrudés et évaporés (voir 3.1.2). Dans le cas de l'échantillon à 10% de triacétine, λ_n diminue initialement (Figure 140). Au cours du temps, les temps de relaxation se rapprochent de ceux des échantillons de référence, en restant légèrement supérieurs. L'écart entre les moyennes est de 50 secondes. En revanche pour 20% de triacétine, λ_n est identique entre un échantillon non précisailé et 120 secondes après le précisaillement. Au bout d'une heure, les temps de relaxation deviennent similaires à ceux du polymère à 10% de triacétine précisailé. Le comportement de celui à 35% de triacétine est également différent. La faible augmentation des temps de relaxation est observée dès les 120 premières secondes après le précisaillement. Dans le cas de l'échantillon très plastifié contenant 80% de triacétine, le temps de relaxation est divisé par 1,5 après un précisaillement et demeure plus faible que celui de la référence même au bout d'une heure. Le temps de relaxation après 120 secondes n'a pas pu être déterminé car le croisement de G' et G'' se trouve alors à une fréquence trop faible et la limite de sensibilité du capteur est atteinte.

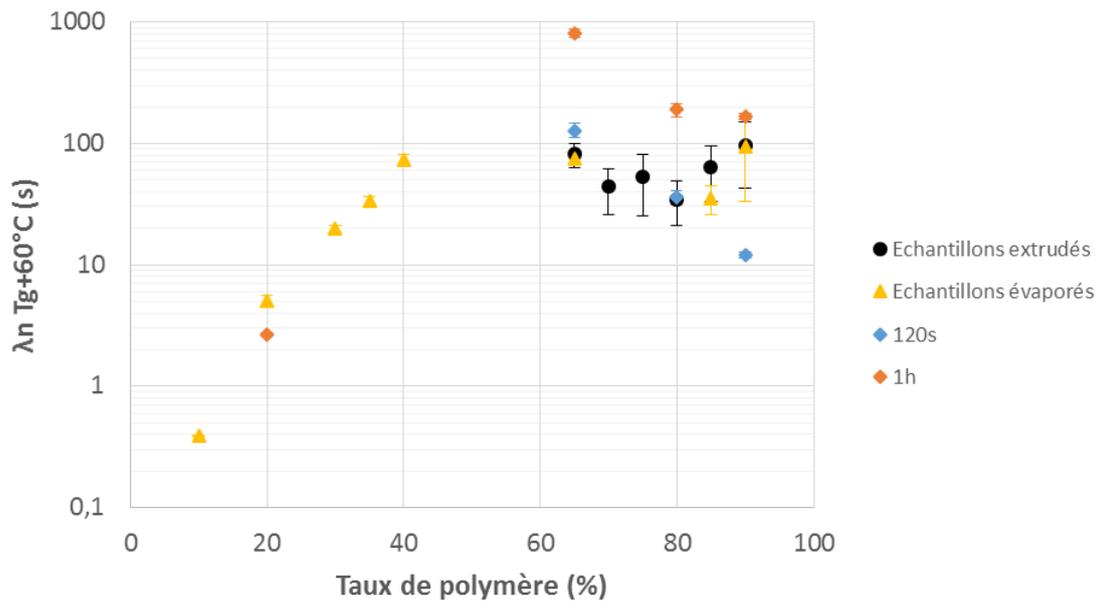


Figure 140 : Evolution de λ_n à Tg+60°C selon le temps après le précisaillement et le taux de triacétine

Il semblerait donc qu'un effet de restructuration soit visible pour les échantillons peu plastifiés. Dans le cas du 10 TA, une diminution initiale significative de λ_n laisse à penser qu'une modification de l'organisation structurale a bien eu lieu lors du précisaillement. Le retour dans le domaine linéaire permet aux chaînes de retrouver leur état d'équilibre et le précisaillement pourrait même avoir permis de créer des interactions supplémentaires au vu de la légère augmentation de λ_n au bout d'une heure. Cette augmentation est néanmoins peu significative et un retour à l'état initial d'un échantillon non précisaillement est privilégié. L'échantillon 10 TA à 200°C montre un fort effet Weissenberg et une augmentation de la viscosité était visible lors du précisaillement. Ceci peut indiquer la formation de stickers supplémentaires. Il est possible, au vu de la dépendance au taux de cisaillement, que les grandes chaînes soient sollicitées aux temps longs et que la densité de stickers augmente entre elles. Les stickers entre petites chaînes sont en revanche supprimés par l'action mécanique d'où la diminution du λ_n analysé en dynamique aux faibles déformations après le précisaillement. Lorsque ces petites chaînes rétablissent leurs interactions au cours du temps, λ_n augmente jusqu'au retour à l'équilibre.

La différence entre les temps de relaxation 120 secondes après le précisaillement entre les échantillons 10 TA et 20 TA n'est pas liée à une relaxation de l'élasticité emmagasinée lors du précisaillement. En effet, les forces normales lors des mesures sont du même ordre de grandeur

(Figure 141). Lorsque le taux de triacétine augmente, les stickers entre les petites chaînes peuvent se reformer plus rapidement et celles-ci réadoptent une configuration stable beaucoup plus rapidement. Cela entraîne une équivalence de λ_n pour un échantillon référence et un échantillon étudié 120 secondes après le précisaillement. Après une heure, le comportement est similaire à l'échantillon plastifié par 10% de triacétine précisaillé. Il se pourrait que cette étape homogénéise la densité de stickers entre les chaînes. Il y aurait donc la même répartition à l'équilibre des interactions entre petites-petites, petites-grandes et grandes-grandes chaînes. A nouveau, le précisaillement pourrait avoir favorisé la création de stickers lors de la phase de récupération mais la variation est trop faible pour conclure.

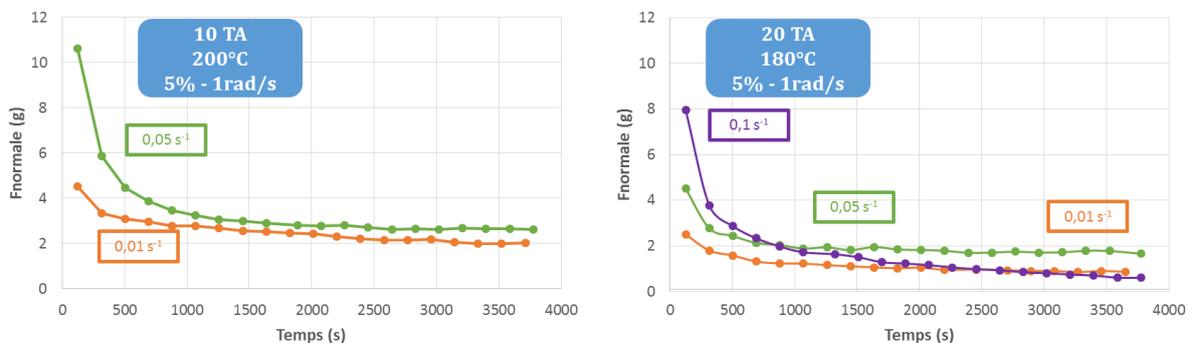


Figure 141 : Comparaison de la relaxation de l'élasticité au cours des balayages multifréquences

Dans le cas du polymère à 35% de triacétine, la dynamique des chaînes permet un retour à l'équilibre encore plus rapide. Au bout de 120 secondes, λ_n est identique à celui des échantillons à 10 et 20% de triacétine précisaillés après une heure de récupération en température. Le point après une heure de reconstruction pour le polymère à 35% de triacétine est aberrant au vu des autres résultats. Les essais s'avèrent pourtant répétables. Ceci n'est pas lié à une perte de plastifiant car il a été montré que les temps de relaxation étaient similaires entre 10 et 35% de triacétine. Si une perte de plastifiant avait lieu, le taux introduit resterait compris entre ces deux valeurs et λ_n ne se trouverait pas multiplié par 8. Ce phénomène n'est pas non plus lié à une démixtion locale et à la modification de l'environnement des chaînes car des analyses par DSC n'ont pas montré d'augmentation significative de la Tg (Figure 142). La particularité de ce point est peut-être liée au fait que le mélange se trouve dans un état métastable pour 35% de triacétine alors que les échantillons contenant 10 et 20% sont

dans une phase unique. Ce phénomène n'a pas été élucidé malgré les analyses des phénomènes pilotant le comportement de la dynamique des chaînes présentées par la suite. Il ne remet néanmoins pas en cause la compréhension de l'organisation structurale proposée par ces travaux.

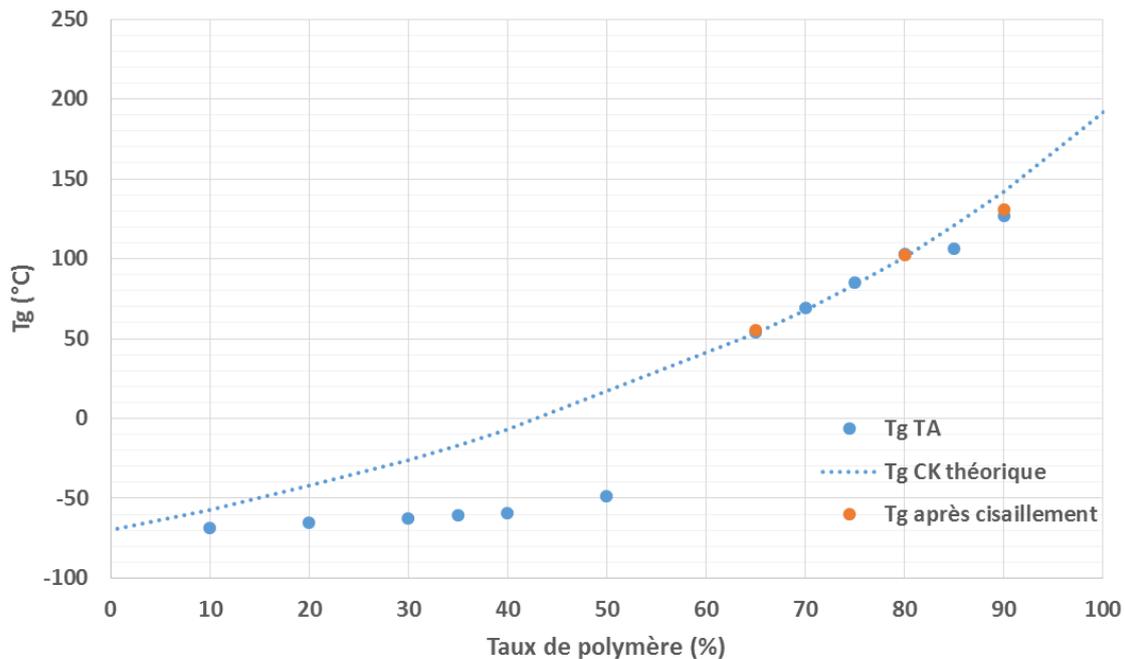


Figure 142 : Absence d'effet notable des précisaillements sur la Tg

Dans le cas de l'acétate de cellulose contenant 80% de triacétine, le temps de relaxation diminue légèrement après les précisaillements. La détermination du temps de relaxation après 120s étant impossible, celle-ci a été réalisée à 360 secondes. Les échantillons précisailés à $0,01s^{-1}$ ne montrent aucun effet Weissenberg alors que cela est le cas pour ceux précisailés à $0,1s^{-1}$. Les temps de relaxation déterminés sont donnés ci-dessous (Tableau 35). Les écarts sont très faibles entre un échantillon précisailé à $0,01s^{-1}$ ou $0,1s^{-1}$. A ce très fort taux de plastifiant, les stickers entre très grandes chaînes peuvent avoir été favorisés lors du cisaillement le plus fort mais ne sont pas conservés lors de la transition du régime non linéaire au régime linéaire. De plus, il n'est pas exclu que l'orientation des grandes chaînes puisse entraîner un désenchevêtrement. Les petites chaînes se trouvant dans une solution de triacétine n'interviennent pas et ne sont pas sollicitées lors des balayages en fréquence enchaînés pendant une heure. Dans tous les cas, le système contenant 80% de triacétine ne peut pas retrouver un état d'équilibre similaire à un échantillon non précisailé. Les petites chaînes solvatées le

demeurent et les modifications des interactions entre grandes chaînes sont conservées, même au bout d'une heure.

Taux de précisaillement (s^{-1})	λ_n après 360s (s)	λ_n après 1h (s)
0,1	3,11	2,83
0,01	2,75	2,66
0 (Référence)	5	

Tableau 35 : Variation de λ_n selon le taux de précisaillement et le temps de récupération pour 80% de triacétine

Le système étudié semble bien être dynamique et montre une dépendance à la température. L'effet Weissenberg pourrait être dû aux plus grandes espèces car il n'a pas de conséquence directe sur les temps de relaxation déterminés après le précisaillement au bout de 120 secondes et une heure. Cette analyse semble montrer une restructuration du réseau de petites chaînes étudiées en dynamique au cours du temps jusqu'à revenir à un état d'équilibre. Le précisaillement pourrait donc détruire les interactions entre petites chaînes et leur temps de restructuration dépend de la température et du taux de plastifiant. Ceci peut être vérifié en réalisant la même analyse pour les échantillons 10 TA et 20 TA précisailés à une température plus élevée de 20°C que les essais précédents.

Lorsque la température est augmentée, λ_n n'est plus fortement diminué après un précisaillement à 220°C pour 10 TA (Figure 143). Le système retrouve un état d'équilibre rapidement après 120 secondes. Il y a un effet marqué de la température sur la dynamique de restructuration du réseau qui semble favoriser celle-ci. Au bout d'une heure, λ_n augmente très peu et retrouve la même valeur que pour l'échantillon 10 TA analysé à 200°C une heure après le précisaillement. Un comportement similaire est constaté pour le 20 TA à 200°C. La remontée de λ_n est légèrement moins marquée mais reste néanmoins dans la gamme de comportement des échantillons compris entre 10 et 35% après une heure de récupération.

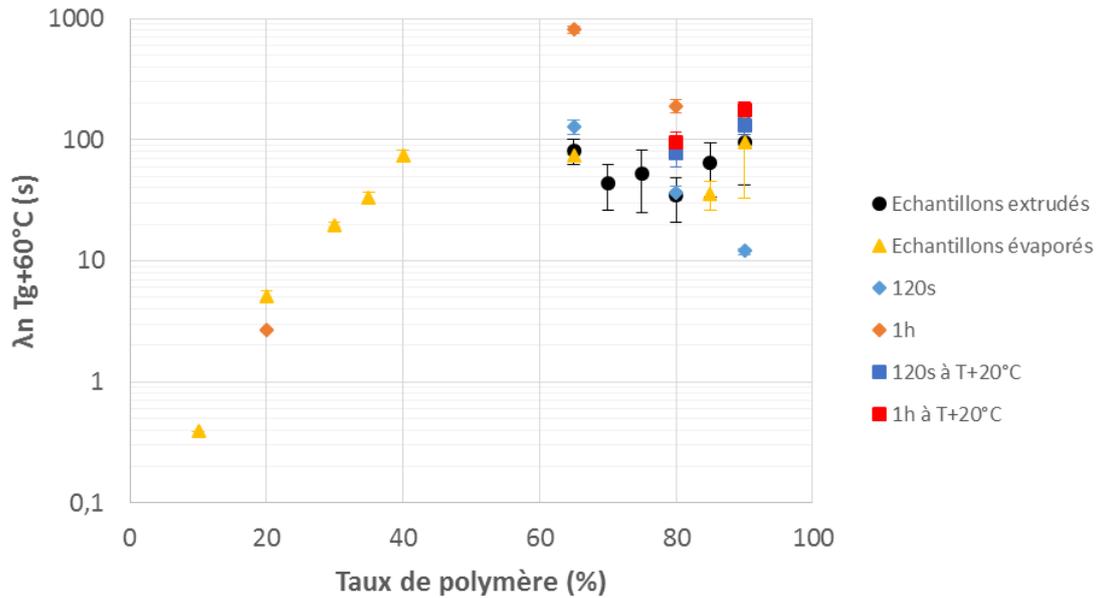


Figure 143 : Evolution de λ_n à $T_g+60^\circ\text{C}$ selon la température, le temps après le précisaillement et le taux de triacétine

Bien qu'apportant des informations sur l'existence d'une dynamique de restructuration du système dépendant du taux de plastifiant et de la température, les essais de cisaillement en régime permanent suivis de mesures dynamiques ne semblent pas complètement adaptés pour l'étude de la reconstruction du réseau de stickers. Une autre méthode permettant de solliciter les interactions interchaînes et de suivre le comportement du polymère plastifié a donc été employée.

4.3.2 Balayages en cisaillement

Afin de mettre en évidence la présence d'un réseau dynamique de stickers par rhéologie, des balayages en cisaillement ont été réalisés. L'effet du taux de cisaillement en fonction de la température a été suivi pour les échantillons peu plastifiés extrudés contenant entre 10 et 35% de triacétine. Pour cela, deux types d'essais ont été réalisés. D'une part, des balayages appelés « cycles hystérèse » consistant en un enchaînement d'une rampe croissante du taux de cisaillement suivi directement d'une rampe décroissante de celui-ci jusqu'à revenir au taux initial. D'autre part, des balayages appelés « cycles doubles » consistant en deux rampes croissantes successives du taux de cisaillement avec un temps de repos entre les deux balayages.

4.3.2.1 Cycle hystérèse

Afin de suivre cet effet du taux de cisaillement appliqué en fonction de la température, des balayages en cisaillement ont été réalisés. Des échantillons contenant 10% de triacétine ont été cisailés de 10^{-3}s^{-1} à $0,1\text{s}^{-1}$ puis de $0,1\text{s}^{-1}$ à 10^{-3}s^{-1} dans le but de mettre en évidence une éventuelle hystérèse. Ces essais ont été réalisés à 180°C, 200°C et 220°C. Sur le graphique ci-dessous, la viscosité et la force normale sont représentées en fonction du taux de cisaillement et de la rampe croissante (traits pleins) ou décroissante (pointillés) de $\dot{\gamma}$ (Figure 144). Il n'est pas possible d'atteindre $0,1\text{s}^{-1}$ à 180°C car l'augmentation de la force normale est trop importante et le capteur est saturé.

Initialement, la viscosité augmente légèrement pour toutes les températures et tend à se stabiliser, voire à retrouver sa valeur initiale aux taux de cisaillement les plus importants. En revanche, elle est très fortement modifiée lors de la rampe décroissante de $\dot{\gamma}$. En effet, la viscosité augmente de manière continue lors de cette étape quelle que soit la température. Ce phénomène n'est pas lié à l'augmentation de la force normale lors de la rampe croissante de $\dot{\gamma}$ car à 220°C, la force normale augmente très peu et revient à une valeur quasi nulle lors du balayage retour. Cette augmentation de la viscosité est donc liée à un phénomène de restructuration du réseau de stickers lors de la rampe décroissante de $\dot{\gamma}$. La température ne modifie pas le taux de cisaillement critique pour lequel une augmentation de la force normale est constatée lors de la rampe croissante de $\dot{\gamma}$.

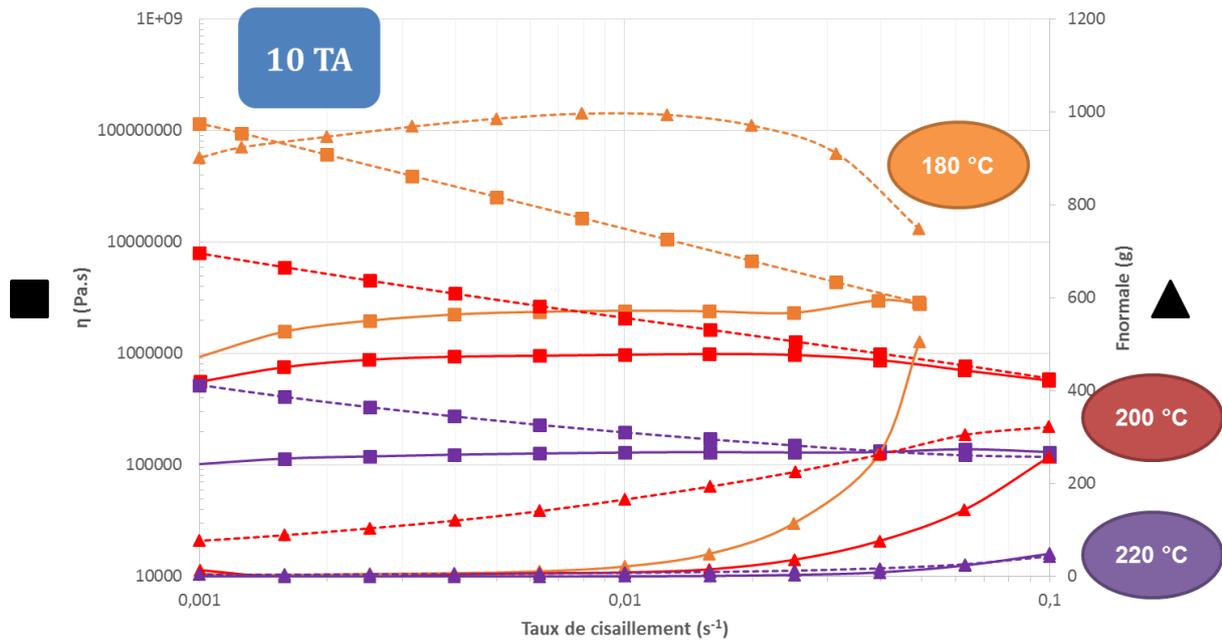


Figure 144 : Balayages en cisaillement à différentes températures pour 10 TA

La forte augmentation de la viscosité lors de la diminution de $\dot{\gamma}$ a été constatée pour l'ensemble des températures et les trois taux de triacétine étudiés (10, 20 et 35% de triacétine) (Annexe 9 et 10).

4.3.2.2 Nombre de Weissenberg

Une analyse de l'élasticité a été réalisée en regroupant les essais à l'aide du nombre de Weissenberg pour les différents taux étudiés. Ce nombre permet de prendre en compte l'effet de la température par l'intermédiaire de la variation des temps de relaxation ainsi que la contribution du taux de cisaillement appliqué.

$$We = \lambda_n \times \dot{\gamma} \quad (\text{Équation 58})$$

Il est ensuite possible de regrouper les mesures proches afin d'identifier un taux de cisaillement critique qui entraîne une augmentation de la force normale. Les valeurs des nombres de Weissenberg pour les essais présentant une très faible augmentation de la force normale peuvent être mises en évidence de cette manière. Ce paramètre est important du point de vue du procédé industriel d'extrusion ou d'injection pour limiter l'élasticité.

Par exemple, pour de l'acétate de cellulose plastifié par 10% de triacétine, le comportement d'un échantillon faiblement cisailé à $0,01s^{-1}$ à $200^{\circ}C$ sera proche de l'ensemble des échantillons passés à $220^{\circ}C$ (Tableau 36). De même pour 20% de triacétine, le comportement d'un échantillon faiblement cisailé à $0,01s^{-1}$ à $180^{\circ}C$ sera proche de l'ensemble des échantillons passés à $200^{\circ}C$ (Tableau 37). Pour 35% de triacétine, l'ensemble des échantillons à $160^{\circ}C$ et $180^{\circ}C$ et l'échantillon cisailé à $0,01s^{-1}$ à $140^{\circ}C$ peuvent être considérés comme ayant un comportement proche (Tableau 38).

10 TA	Température 1 ($^{\circ}C$)	Température 2 ($^{\circ}C$)	Température 3 ($^{\circ}C$)
Taux de cisaillement (s^{-1})	180	200	220
0,01	4,4	0,11	0,004
0,05	22,2	0,56	0,019
0,1	44,3	1,12	0,038
Temps de relaxation (s)	443,3	11,19	0,381

Tableau 36 : Nombre de Weissenberg pour 10% de triacétine

20 TA	Température 1 ($^{\circ}C$)	Température 2 ($^{\circ}C$)	Température 3 ($^{\circ}C$)
Taux de cisaillement (s^{-1})	160	180	200
0,01	0,5	0,02	0,002
0,05	2,3	0,12	0,008
0,1	4,7	0,24	0,016
Temps de relaxation (s)	46,9	2,38	0,156

Tableau 37 : Nombre de Weissenberg pour 20% de triacétine

35 TA	Température 1 ($^{\circ}C$)	Température 2 ($^{\circ}C$)	Température 3 ($^{\circ}C$)
Taux de cisaillement (s^{-1})	140	160	180
0,01	0,04	0,01	0,001
0,05	0,22	0,03	0,005
0,1	0,44	0,06	0,010
Temps de relaxation (s)	4,45	0,62	0,104

Tableau 38 : Nombre de Weissenberg pour 35% de triacétine

Lors de la transformation des polymères par des techniques conventionnelles telles que l'extrusion et l'injection, la matière fondue est soumise à des sollicitations en cisaillement et en élongation. Les taux de cisaillement et les vitesses d'élongations utilisés pour étudier le comportement de l'acétate de cellulose plastifié dans le cadre de ces travaux sont très faibles en comparaison des valeurs en conditions réelles de transformation. Le système est analysé à un état proche du repos et les phénomènes liés à la forte élasticité sont déjà visibles. Une augmentation de la température permet de limiter l'élasticité liée au cisaillement pour ces faibles sollicitations. Le taux de cisaillement est compris entre 10 et 1000s⁻¹ en extrusion et entre 10 et 10000s⁻¹ en injection. Il n'est donc pas possible de réduire l'élasticité par un apport thermique lors des transformations industrielles en raison de l'organisation structurale particulière de l'acétate de cellulose dans la gamme des taux de plastifiant généralement exploitée (de 10 à 35%). Pour limiter l'élasticité, il faudrait supprimer les stickers responsables du comportement particulier de l'acétate de cellulose.

4.3.2.3 Cycle double

Deux rampes croissantes du taux de cisaillement de 0,001s⁻¹ à 0,1s⁻¹ sont enchainées avec une durée de repos de 5 minutes entre chaque balayage, pour relaxer la force normale. À 200°C, cette période de repos ne suffit pas pour avoir une valeur de force normale nulle pour un échantillon contenant 10% de triacétine. Laisser davantage de temps n'est pas utile car la relaxation de la force normale devient extrêmement lente passé ce délai. La durée de 5 minutes a été conservée pour l'ensemble des essais dans un souci de reproduction du protocole employé.

La viscosité initiale, au taux de cisaillement de 0,001s⁻¹, est clairement plus élevée pour le second balayage (Figure 145). Il semblerait que l'augmentation du taux de cisaillement précédent ait entraîné une modification structurale. Cette viscosité va tendre à redevenir similaire à celle du premier balayage aux plus forts taux de cisaillement. Il y a une modification de la mobilité des chaînes après le premier balayage à cause d'une réorganisation des stickers. Si la rencontre des stickers est favorisée par le cisaillement, il y aura augmentation de la viscosité. Les temps de relaxation sont également décalés car la force normale va varier dès le début de la rampe de $\dot{\gamma}$ lors du second balayage.

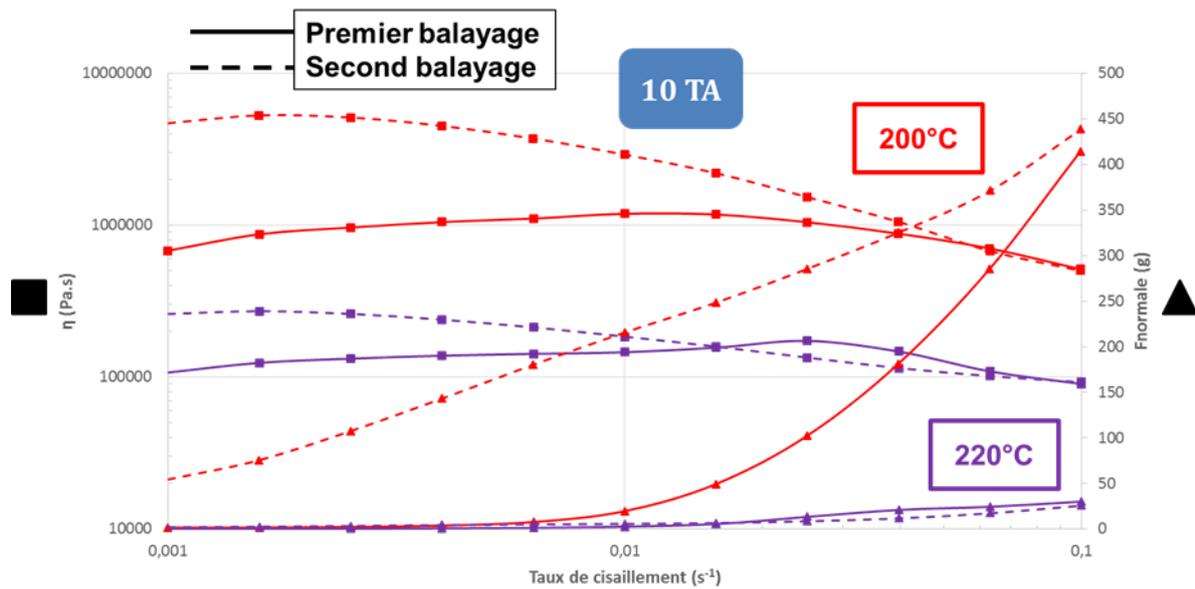


Figure 145 : Balayage en cisaillement avec deux augmentations consécutives pour 10% de triacétine à 200°C et 220°C

Lorsque la température augmente de 200°C à 220°C pour l'acétate de cellulose à 10% de triacétine, la viscosité n'est pas fondamentalement modifiée, bien que son augmentation au début du second balayage ne soit pas aussi marquée (Figure 145). Il n'y a en revanche pas d'augmentation de la force normale ni au premier, ni au second balayage. La température pourrait entraîner la disparition des structures avec des temps de relaxation longs dont l'effet était visible à 200°C mais plus à 220°C. Les mêmes constatations ont été faites pour les échantillons contenant 20 et 35% de triacétine concernant l'augmentation de la viscosité entre deux balayages qui tend à devenir similaire lorsque $\dot{\gamma}$ augmente (Annexe 11 et 12).

Une comparaison est réalisée entre les deux méthodes de sollicitation utilisées (Figure 146). Le balayage dit « cycle double », correspondant aux deux rampes croissantes du taux de cisaillement de 0,001s⁻¹ à 0,1s⁻¹ enchainées avec une durée de 5 minutes entre chaque balayage, et le balayage dit « cycle hystérèse », consistant en une rampe croissante de $\dot{\gamma}$ de 0,001s⁻¹ à 0,1s⁻¹ puis une rampe décroissante du taux de cisaillement pour revenir au taux le plus faible de 0,001s⁻¹.

Il n'y a pas de différence entre les deux méthodes pour la force normale à 0,001s⁻¹. Les écarts lors de l'augmentation du taux de cisaillement sont dans l'ordre de grandeur des écarts entre deux échantillons dans une même méthode. Il est plus simple d'analyser la viscosité dans un but comparatif. La viscosité est logiquement similaire pour le premier balayage des deux méthodes, cette étape étant

identique. Dans les deux cas, la viscosité du second balayage est bien plus élevée à $\dot{\gamma}$ faible. L'écart initial est lié à la mise en place de l'écoulement pour le « cycle double ». Les écarts de viscosités entre premiers et seconds passages tendent à redevenir similaires dans les deux cas lorsque le taux de cisaillement augmente et tend vers $0,1s^{-1}$. Que ce soit dans le cas d'une rampe décroissante progressive ou après un temps de repos, l'effet du premier balayage est identique. La structuration établie par le cisaillement ne se détruit pas lors de la phase de relaxation du polymère dans le cas du « cycle double ». Ces observations sont compatibles avec la modification du réseau de stickers.

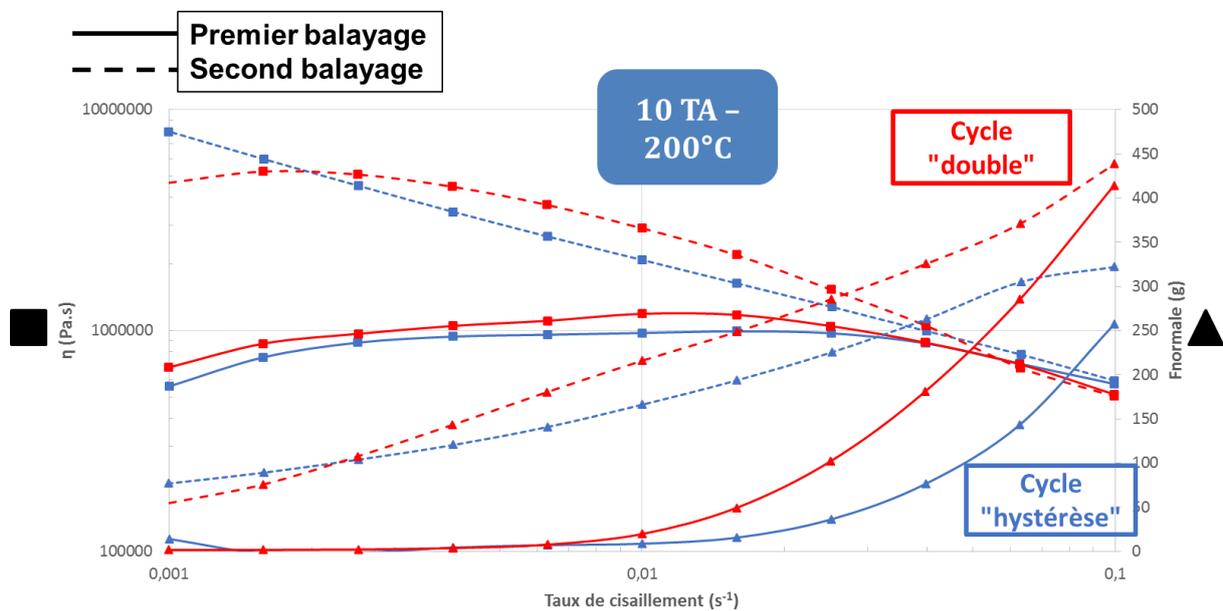


Figure 146 : Comparaison des deux types de balayages successifs pour 10% de triacétine à $200^{\circ}C$

Des résultats similaires ont été obtenus pour les échantillons contenant 20 et 35% de triacétine (Annexe 13 à 15).

4.4 Conclusion

Cette partie a permis de mettre en relation le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu dans le domaine linéaire et ses propriétés en écoulement. Les propriétés particulières mises en avant au cours du chapitre précédent et les constats réalisés en élongation uniaxiale dans celui-ci sont complémentaires. En effet, il a été possible d'en déduire l'existence d'un réseau de points d'interactions fortes entre les chaînes d'acétate de cellulose. Ces stickers seraient à l'origine du comportement singulier de l'acétate de cellulose car ils piloteraient la dynamique de relaxation des chaînes aux temps courts. Aux temps longs et dans le cas des échantillons très plastifiés, les stickers peuvent subsister entre les plus grandes espèces. Ces grandes chaînes très rigides pourraient également avoir des points d'interactions physiques assimilables à des enchevêtrements.

Une comparaison avec la littérature a été proposée. L'absence d'effet de la nature du plastifiant sur le spectre des temps de relaxation aux temps courts a été constatée sur d'autres travaux concernant l'acétate de cellulose, de même que le phénomène de rhéoépaississement [122]. Un autre polysaccharide de la littérature (gomme de Mamaku) présentait un comportement similaire bien que les chaînes soient intrinsèquement différentes de celles d'acétate de cellulose [191]. Les liaisons hydrogènes sont responsables du comportement particulier de ce polysaccharide. Ceci est une piste intéressante au vu des possibilités de créer ce type de liaisons pour les chaînes d'acétate de cellulose en raison des groupements latéraux OH libres.

Des cisaillements en régime permanent ont permis de mettre en évidence le caractère dynamique du réseau de points d'interaction selon la température, le taux de plastifiant et les sollicitations mécaniques. Les relaxations des chaînes vont en effet être influencées par différents facteurs liés à la structure du polymère et à l'environnement dans lequel vont se trouver les chaînes. Le cisaillement des échantillons semble modifier l'état d'équilibre et la densité de stickers comme en témoignent les mesures dans le domaine linéaire lors d'une durée de récupération après un précisaillement ou les balayages en cisaillement successifs montrant une variation de la viscosité. Le comportement pourrait être décrit comme rhéofluidifiant antithixotrope.

L'origine du comportement particulier étant identifiée, il est nécessaire de déterminer les effets des différents paramètres intrinsèques structuraux et extrinsèques pour comprendre les mécanismes qui régissent les différents régimes mis en évidence.

Chapitre 5 : Effets des paramètres sur les mécanismes de relaxation

5.1 Effet de la température

La température est un des paramètres influant sur les mécanismes de pilotage des dynamiques inhabituelles des chaînes d'acétate de cellulose. Ce facteur extrinsèque est prépondérant dans le cas du comportement viscoélastique à l'état fondu. Un effet de la température sur la restructuration du réseau de stickers est constaté expérimentalement (voir 4.3.1.4).

5.1.1 Effet de la température sur le comportement antithixotrope

Dans le chapitre précédent, des mesures de balayage en cisaillement ont mis en évidence la restructuration d'un réseau dynamique favorisée par l'application d'une contrainte. Deux types de balayages ont été utilisés : les cycles hystérèses et les doubles croissances du taux de cisaillement (voir 4.3.2). Dans les deux cas, une augmentation de la viscosité est constatée aux faibles taux de cisaillement. Le rapport de viscosité $\Delta\eta$ entre le second balayage (η_2) et le premier (η_1) a été suivi pour un faible taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = 0,0025s^{-1}$), en fonction du taux de triacétine et de la température (Figure 147).

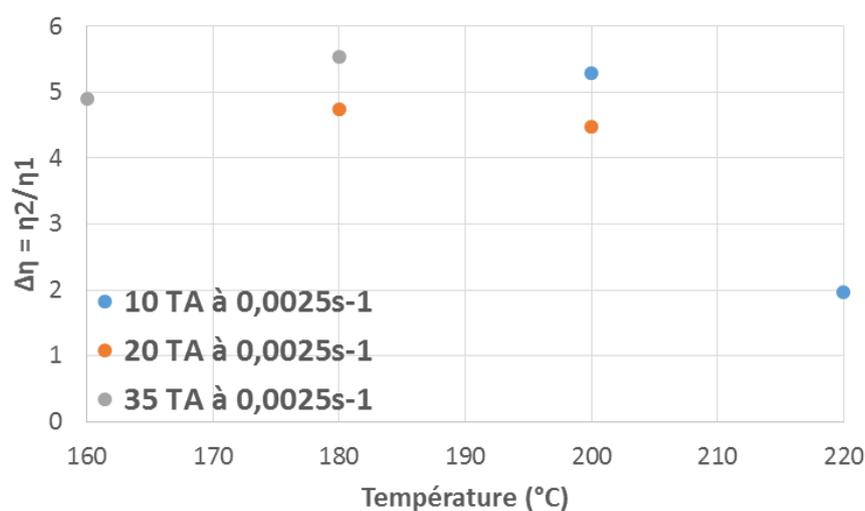


Figure 147 : Suivi du rapport de viscosité entre deux balayages en cisaillement successifs en fonction du taux de triacétine et de la température

L'ensemble des rapports de viscosités se situe aux alentours de 5 excepté à 220°C pour l'échantillon contenant 10% de triacétine. Les viscosités sont beaucoup plus proches entre le premier et le second passage. Il y a donc peu d'effet de restructuration à cette température. Une première hypothèse serait la dégradation des liaisons glycosidiques $\beta_{1\rightarrow4}$ à cette température. Selon la littérature, leur dégradation est clairement visible par une perte de masse à 268°C lors d'analyses thermogravimétriques. Le début de la dégradation d'une unité cellobiose constituée de cette liaison est à 245°C et celle du glucose à 213°C [39]. La nature différente des groupements latéraux dans le cas de l'acétate de cellulose peut modifier cette valeur mais la dégradation peut être supposée dans ces gammes de températures. Cependant, il n'est pas possible de corrélérer ce fait avec la diminution du rapport de viscosité. En effet, une dégradation de ces liaisons et donc des chaînes d'acétate de cellulose engendrerait une forte diminution de la viscosité lors du second balayage ce qui n'est pas le cas. La seconde piste avancée est donc une diminution marquée du nombre de stickers actifs entre 200 et 220°C. L'effet de la température sur la durée de vie des stickers est particulièrement visible sur les grandes chaînes qui contribuent à la viscosité aux temps longs. Un cisaillement à $0,0025s^{-1}$ correspond à un temps caractéristique de 400 secondes. Seule la contribution des plus grandes espèces possédant des temps de relaxation longs serait encore visible.

Des essais d'élongation uniaxiale en fonction de la température ont été réalisés pour confirmer si une perte de stickers entre les grandes chaînes par effet de température peut être mis en évidence par une diminution du phénomène de rhéoépaississement.

5.1.2 Effet de la température sur les relaxations aux temps longs

5.1.2.1 Essais d'élongation

L'effet de la température sur les mécanismes de relaxation des plus grandes espèces aux temps longs a été analysé par les expériences d'élongation uniaxiale. Des essais ont été réalisés en fonction de la température pour les échantillons peu plastifiés extrudés contenant entre 10 et 35% de triacétine. La diminution de la vitesse d'élongation entraînant une augmentation du bruit aux températures les plus élevées, notamment aux temps courts, une vitesse de déformation constante de $0,1s^{-1}$ a été retenue.

L'analyse des viscosités normalisées (voir 4.1.1) montre un rhéoépaississement pour l'ensemble des taux de plastifiant aux différentes températures (Figure 148). Les relaxations des espèces responsables de la déviation du comportement viscoélastique linéaire ne sont pas modifiées par la température pour une sollicitation à une vitesse de déformation de $0,1s^{-1}$. Leurs temps de relaxation seraient encore trop élevés dans ces conditions. La déformation limite ne semble pas modifiée par l'augmentation de la température quel que soit le taux de triacétine bien qu'à 10% de triacétine, les essais soient bruités et montrent une moins bonne répétabilité. Il est difficile de conclure sur l'intensité de la variation de la viscosité normalisée en fonction de la température et donc sur une perte de stickers entre les chaînes étirées lors de l'augmentation de la température. De même, le comportement n'est pas significativement modifié car l'augmentation brutale de viscosité est visible de $160^{\circ}C$ à $220^{\circ}C$ pour 20% de triacétine et de $140^{\circ}C$ à $200^{\circ}C$ pour 35% de plastifiant.

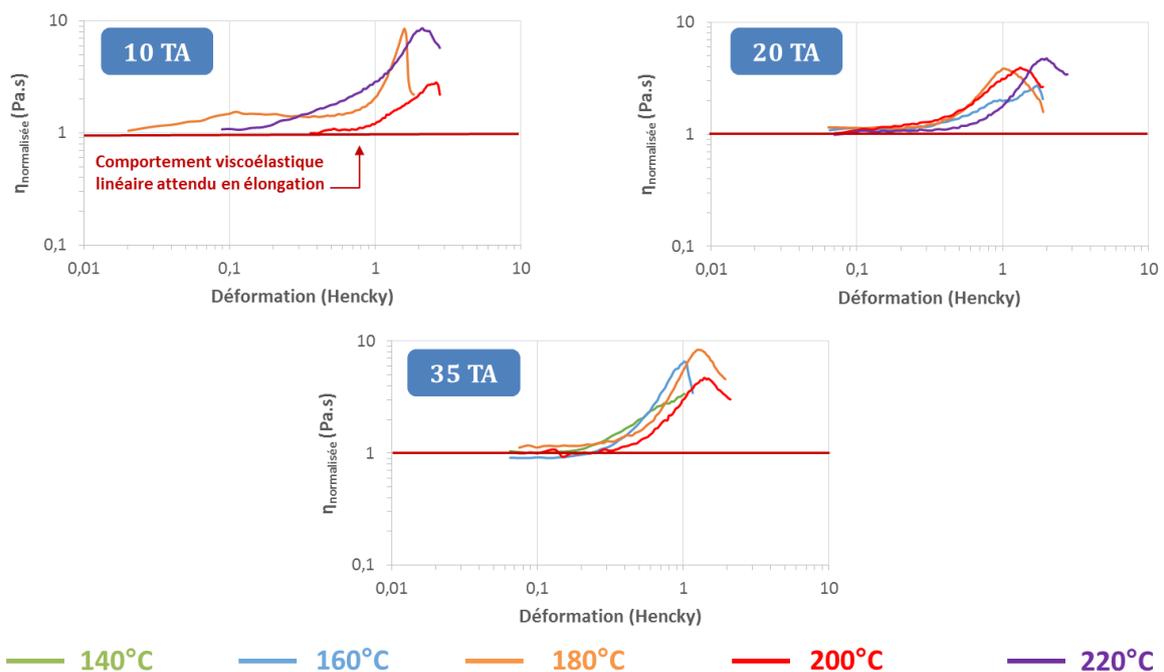


Figure 148 : Suivi de la viscosité normalisée selon la déformation pour différents taux de triacétine à différentes températures à $0,1s^{-1}$

Pour vérifier que les stickers ne sont plus sollicités de la même manière à $220^{\circ}C$, il faudrait réaliser une élongation à $0,002s^{-1}$ pour constater la diminution ou l'absence de rhéoépaississement en élongation. Cette vitesse est déduite de la modification du comportement pour le taux de 10% de

triacétine à 220°C qui montre moins de restructuration que les autres (voir 5.1.1). Malheureusement, des problèmes de stabilité des essais sont constatés à cette vitesse d'élongation. De plus, les résultats concernant les élongations à des températures élevées sont à prendre avec précaution car des effets de fluage sont prévisibles en raison de la position verticale du système SER et de la faible viscosité des échantillons. Le four du rhéomètre MCR 301 utilisé ne permet pas de contrôler ce phénomène en cours de mesure.

Les expériences d'élongation uniaxiale à différentes températures ont montré les limites du système pour mettre en évidence les relaxations aux temps longs des échantillons peu plastifiés. Afin d'étudier le comportement des grandes espèces en fonction de la température, des essais de fluage ont donc été réalisés.

5.1.2.2 Essais de fluage en fonction de la température

Des essais de fluage en fonction de la température ont été réalisés sur les échantillons contenant entre 10 et 35% de triacétine pour analyser le comportement aux temps longs des différents échantillons et voir l'effet de la température sur leur dynamique. Le fluage permet d'accéder aux données basses fréquences en dynamique en un minimum de temps par conversion temps-fréquence. Il ne faut que 1000 secondes pour atteindre les basses fréquences étudiées dans ces expériences de fluage alors qu'il faudrait plus d'une heure en dynamique. Les expériences de fluage sont réalisées à différentes températures et translatées en utilisant les coefficients a_T déterminés en dynamique pour tracer les courbes maîtresses. Les complaisances $J(t)$ sont alors tracées en fonction de t/a_T afin de superposer les différents essais.

Dans le cas du polymère à 10% de triacétine, une courbe maîtresse est tracée à 180°C. Un décalage de complaisance est visible pour 220°C (Figure 149). Cette température semble critique car un comportement particulier était également visible lors des balayages en cisaillement (voir 5.1.1). Les mécanismes qui pilotent les comportements ne semblent plus être les mêmes à cette température.

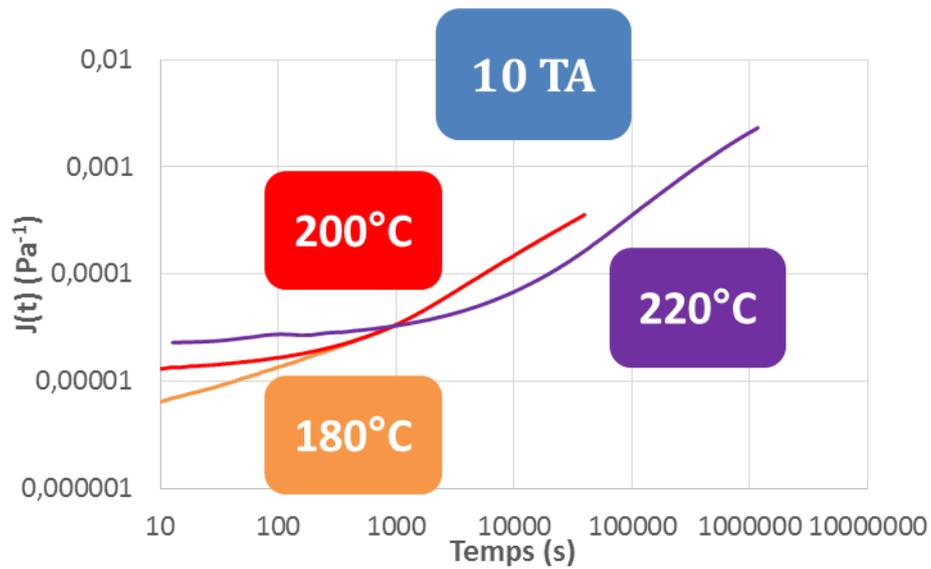


Figure 149 : Essais de fluages en fonction de la température recalés par le coefficient de translation a_T des essais dynamiques pour 10% de triacétine

Pour les échantillons contenant 20% de triacétine, la superposition des essais aux temps longs et aux températures de 160 à 200°C est possible (Figure 150). La température de 220°C n'a pas été utilisée en fluage pour ce taux de plastifiant car les plages de températures exploitées étaient les mêmes que pour les essais dynamiques (voir 2.4.1). Les fluages montrent un début d'apparition de plateaux aux temps longs et l'absence d'écoulement confirme les résultats obtenus en dynamique et en élongation uniaxiale.

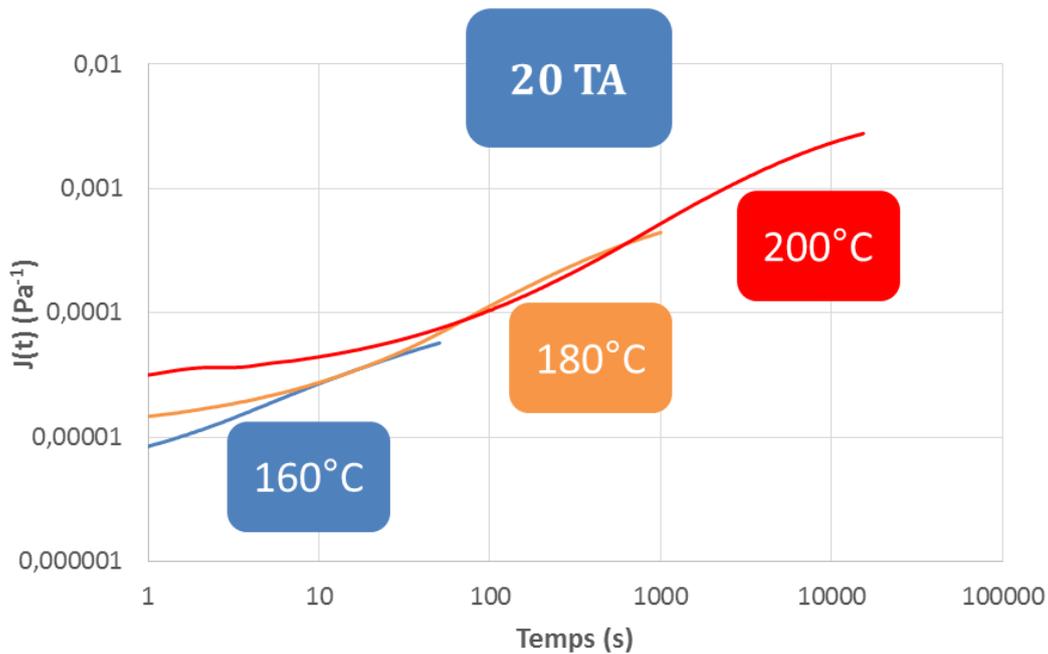


Figure 150 : Essais de fluages en fonction de la température recalés par le coefficient de translation a_T des essais dynamiques pour 20% de triacétine

Enfin, dans le cas des échantillons contenant 35% de triacétine, les relaxations des espèces correspondant aux grandes chaînes sont davantage visibles aux temps longs (Figure 151). La durée des essais est trop limitée pour observer des plateaux aussi marqués pour les échantillons à 10 et 20% de triacétine malgré des températures d'essais plus élevées.

La complaisance du plateau dépend donc de la température et se trouve reliée aux grandes espèces présentes dans les échantillons peu plastifiés qui pilotent le comportement du polymère aux temps longs. De telles variations ne sont pas visibles dans le cas de simples enchevêtrements. Cela confirme donc l'existence de stickers entre les grandes chaînes comme autre mécanisme de pilotage du comportement. La température a un effet sur la durée de vie de ces points d'interactions interchaînes et cela entraîne un décalage des temps de relaxation. Malgré cela, le rhéoépaississement est visible pour l'ensemble des taux de triacétine et des températures étudiées en élongation et il n'a pas été observé de diminution de l'amplitude du phénomène. Cela peut être lié à la vitesse de sollicitation des chaînes car la durée de vie des stickers demeure supérieure aux temps étudiés en élongation. De plus, la rigidité des chaînes d'acétate de cellulose pourrait également apporter une contribution au rhéoépaississement lors de leur mise sous tension.

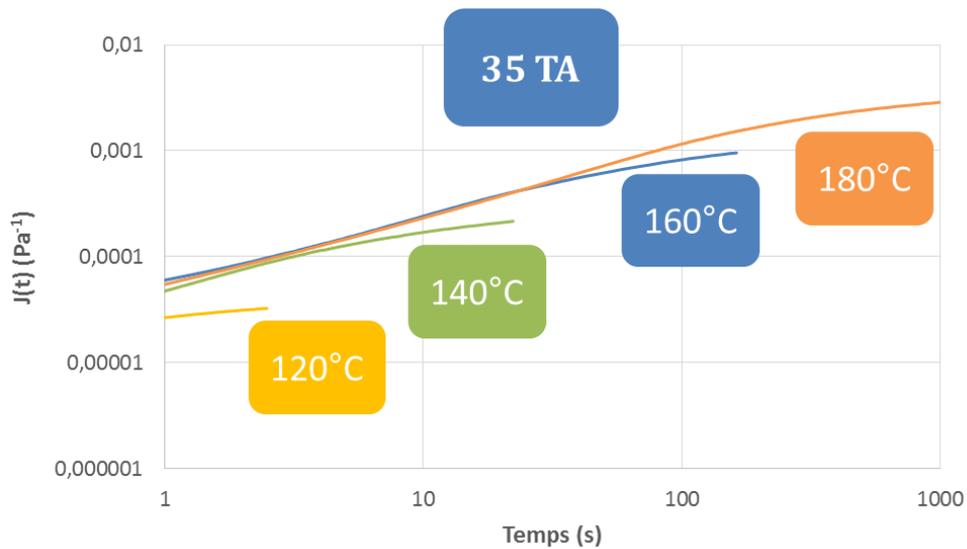


Figure 151 : Essais de fluages en fonction de la température recalés par le coefficient de translation a_T des essais dynamiques pour 35% de triacétine

5.1.2.3 Origine de la sensibilité à la température aux temps longs par analyse des expériences de fluage

A partir de la variation linéaire $\log J_{e\text{ exp}}^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ obtenue en exploitant les résultats expérimentaux des fluages pour 20% et 35% de triacétine, l'énergie d'activation du phénomène a été estimée entre 114 et 160 kJ/mol. Cet écart est lié à la précision de l'extrapolation des expériences de fluage des échantillons à 20% de triacétine pour déterminer la valeur de complaisance des plateaux $J_{e\text{ exp}}^0$ à chaque température. Si cette énergie d'activation est assimilée à une énergie de liaison des stickers, cette énergie est forte mais inférieure à celles de liaisons covalentes dont l'énergie est de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol [197]. Elle pourrait être liée à des liaisons hydrogènes coopératives dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de kJ/mol [198].

Il est possible d'écarter la cristallinité comme cause de ce mécanisme. Des travaux ont déterminé que la valeur de l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait est de 58,8 J/g dans le cas de l'acétate de cellulose [199]. Le taux de cristallinité est évalué entre 9 et 16% pour un acétate de cellulose de DS 2,45 non plastifié (voir 1.3.4.2). Ce taux pourrait diminuer lors de l'ajout de plastifiant selon certains travaux mais sera néanmoins utilisé dans le calcul qui suit. En se référant aux résultats issus de la littérature, l'enthalpie de fusion de l'acétate de cellulose de DS 2,45 serait inférieure à 10

J/g soit 2,65 kJ/mol (Figure 152). Cette valeur approximée est très inférieure à l'énergie du phénomène étudié ici. Les micro-domaines cristallins pouvant exister dans ce polymère ne pilotent donc pas les mécanismes de relaxation et ne sont pas à l'origine des stickers. La théorie d'une perte critique de densité des stickers est privilégiée pour expliquer les modifications des mécanismes de relaxations observées au-dessus de la température critique et la moindre restructuration du réseau à 220°C.

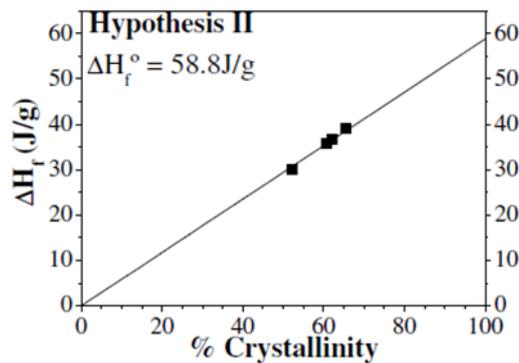


Figure 152 : Enthalpie de fusion de l'acétate de cellulose selon le taux de cristallinité [199]

Dans le cas des grandes chaînes, il semble que la masse entre stickers (M_s) évolue en fonction de la température. Ce phénomène thermoactivé de variation de M_s a été étudié en suivant les valeurs de complaisances J_e^0 associées aux plateaux déterminés en fluage selon l'équation suivante :

$$J_e^0 \approx \frac{M_s}{\rho(\Phi_{\text{polymère}}) \times R \times T} \quad (\text{Équation 59})$$

La masse entre stickers a été mesurée et extrapolée pour les échantillons contenant 20 et 35% de triacétine. Ces points théoriques et extrapolés sont similaires aux basses températures. Il est possible de constater une très forte divergence de la masse entre stickers dans les deux cas au-delà de 200°C, ce qui renforce l'idée d'une perte critique de la densité de stickers entre grandes chaînes (Figure 153). L'ordre de grandeur de M_s reste cependant incertain. L'intérêt de cette représentation est de mettre en évidence la modification des mécanismes de pilotage à partir d'une température critique et de souligner la thermosensibilité des stickers.

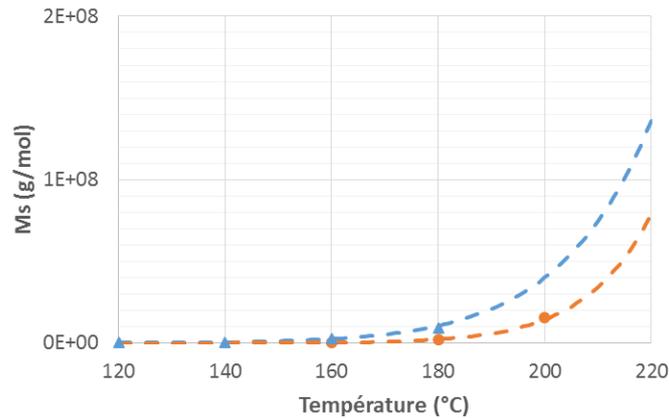


Figure 153 : Divergence de la masse entre stickers des grandes chaînes pour 20% (●) et 35% (▲) de triacétine et extrapolation des expériences de fluage (---)

5.1.3 Comparaison des comportements aux temps courts et temps longs selon la température

La complaisance étant l'inverse du module de cisaillement, les modules associés aux temps longs apparaissent dépendants de la température et de manière bien plus marquée que pour les temps courts. En effet, G_N^0 déterminé en fluage diminue de plusieurs décades avec l'augmentation de la température. Il faut rappeler que les coefficients b_T mesurés en dynamique sont compris entre 0 et 3 (Figure 154). Ces coefficients b_T ne semblent pas liés à une modification de la structure par la température : aucune logique d'évolution n'est observée.

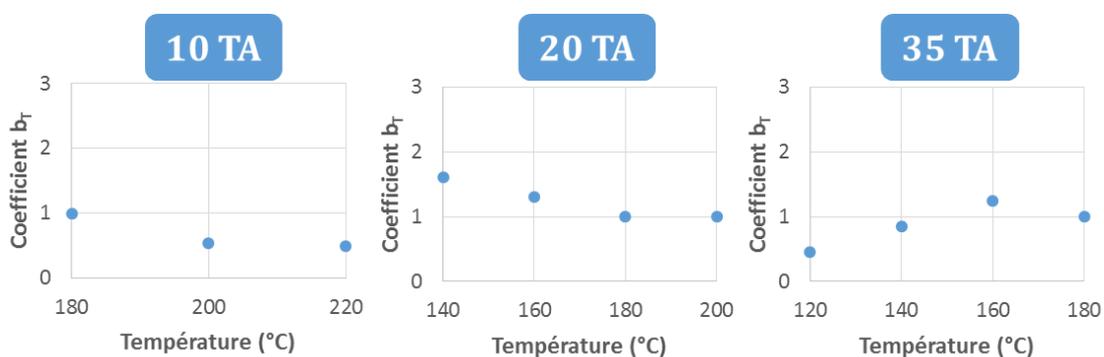


Figure 154 : Coefficients b_T utilisés en dynamique pour construire les courbes maîtresses à une température de référence de 180°C pour 10, 20 et 35% de triacétine

Dans le cas de l'acétate de cellulose polydispense plastifié, il existe deux mécanismes de relaxation non corrélés et non coopératifs, des chaînes courtes ou longues, qui se succèdent et participent à la relaxation terminale.

Aux temps courts, les chaînes courtes pilotent les mécanismes de relaxation des échantillons peu plastifiés. Le nombre de stickers varie très peu selon le taux de triacétine et la température. Le comportement aux temps courts n'est pas modifié (G_N^0 et λ_n) entre 10 et 35% de triacétine. Lorsque les longues chaînes interviennent et commencent à relaxer aux temps longs, le nombre de stickers diminue en fonction de la température et la masse entre stickers augmente. Les effets de la température sur la masse entre stickers des longues chaînes sont alors très marqués. Elles ont aussi statistiquement plus de chance de perdre des stickers que les petites espèces (Figure 155). Il existe une température critique supérieure à 200°C pour laquelle la masse entre stickers devient supérieure à la masse entre enchevêtrements si ceux-ci existent entre les longues chaînes d'acétate de cellulose. Ces conditions critiques modifient les mécanismes qui régissent la dynamique des grandes chaînes.

L'évolution du nombre de stickers (N_s) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$N_s(\Phi_{TA}, T) = N_0(\Phi_{TA}) e^{\frac{E_L}{RT}} \quad (\text{Équation 60})$$

Avec $N_0(\Phi_{TA})$ le nombre de stickers (dépendant du taux de plastifiant) constant jusqu'à 35% de triacétine et E_L l'énergie de liaison des points d'interaction.

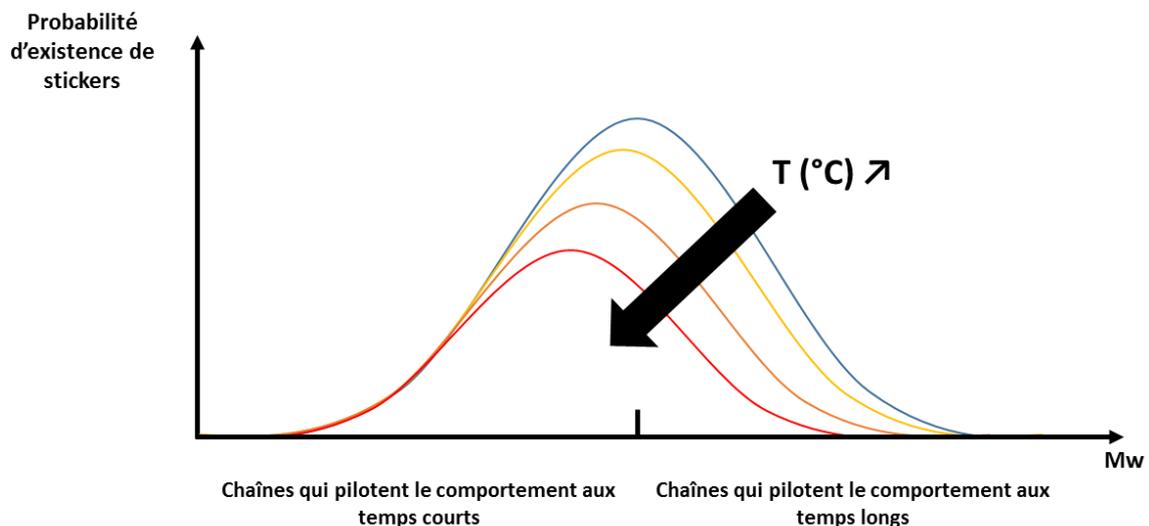


Figure 155 : Hypothèse sur la probabilité d'existence des stickers selon la masse molaire en masse des chaînes en fonction de la température

L'effet de la polydispersité est à prendre en compte pour étudier les mécanismes de relaxation dans l'acétate de cellulose plastifié. L'environnement des longues chaînes est différent de celui des petites espèces, la relaxation des chaînes courtes n'accélère pas celle des longues chaînes et les deux mécanismes ne sont pas coopératifs.

5.2 Effet de la polydispersité

Pour étudier l'effet de la polydispersité de l'acétate de cellulose, et notamment essayer de quantifier la part de chaînes impliquées dans le comportement aux temps longs des échantillons peu plastifiés, un acétate de cellulose dégradé a été utilisé. Dans cet échantillon, la majorité des espèces possédant les masses molaires les plus élevées sont perdues. Des sulfates résiduels non neutralisés ont entraîné la dégradation des longues chaînes lors d'une montée en température (voir 1.3.3.4).

5.2.1 Mise en œuvre du lot d'acétate de cellulose dégradé

Les espèces possédant les masses molaires les plus élevées sont susceptibles de piloter le comportement des échantillons peu plastifiés aux temps longs et celui des échantillons très plastifiés contenant plus de 70% de triacétine. L'acétate de cellulose dégradé a donc été mis en œuvre par évaporation de solvant pour des échantillons contenant 80% de triacétine pour étudier le comportement des longues chaînes lors de mesures en dynamique. La dégradation des chaînes d'acétate de cellulose a été générée après une étude de la température et du temps de séjour nécessaires pour assurer une scission des grandes espèces. Des films d'acétate de cellulose pur obtenus par évaporation sont placés 10 minutes à 200°C puis sont resolubilisés pour ajouter la quantité de triacétine souhaitée. Une seconde évaporation est alors réalisée. Ces films d'acétate de cellulose dégradé contenant 80% de triacétine ont montré une bonne stabilité dans le temps aux différentes températures exploitées pour construire la courbe maîtresse (Annexe 16).

Pour étudier l'hypothèse d'hétérogénéité du comportement liée à la polydispersité pour les échantillons peu plastifiés, il est nécessaire de neutraliser les sulfates résiduels. En effet, les mesures à des températures supérieures à 140°C montrent une dégradation continue des chaînes au cours du

temps des échantillons dégradés peu plastifiés non neutralisés. Les échantillons peu plastifiés doivent donc être dégradés par un séjour en température, resolubilisés et neutralisés par l'ajout d'ions (sodium, calcium ou magnésium) afin de pouvoir les étudier à des températures élevées et constater une modification du comportement aux temps longs sans dégradation pendant la mesure.

5.2.2 Part de chaînes impliquées dans le comportement aux temps longs pour les échantillons peu plastifiés

Lorsque les courbes maîtresses des polymères de référence et dégradé sont comparées à iso-température, une absence de plateau caoutchoutique est constatée pour l'acétate de cellulose dégradé très plastifié (Figure 156). Les espèces qui contribuaient au plateau à 80% de triacétine ont disparu. Bien entendu, les temps de relaxation ont également été diminués par la modification de la polydispersité et de la masse molaire moyenne du polymère.

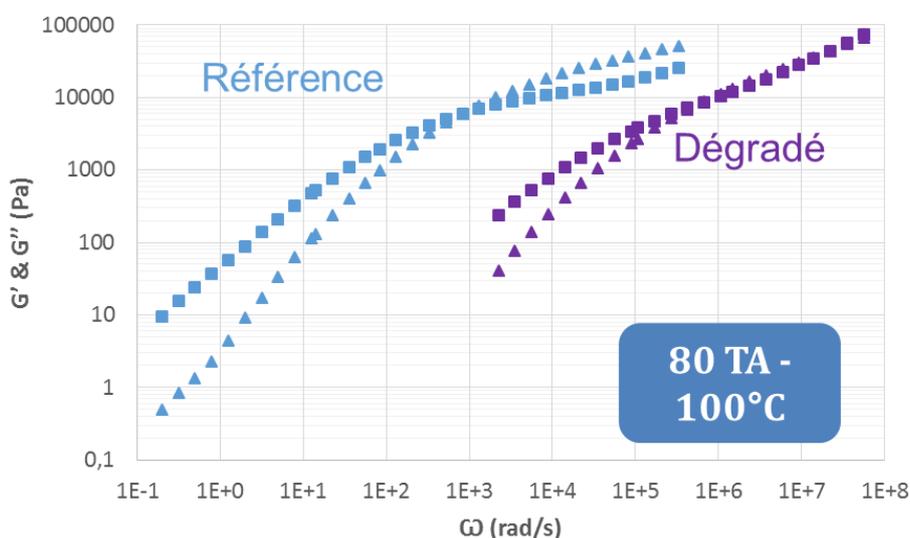


Figure 156 : Comparaison à iso-température des comportements des échantillons de référence et dégradé contenant 80% de triacétine

Après la dégradation, le comportement de l'échantillon est celui d'un polymère à la limite d'enchevêtrements. Dans le cas des polymères enchevêtrés, la masse molaire moyenne est alors

estimée à $2 Me$. Transposée au cas des stickers, la masse molaire moyenne du polymère dégradé est estimée au double de la masse entre stickers du lot de référence déterminée en dynamique à 100°C . L'exploitation du rapport de masses entre stickers et du rapport des viscosités permet d'établir la relation suivante :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \propto \left(\frac{M_{80 TA \text{ référence}}}{M_{80 TA \text{ dégradé}}} \right)^{\alpha} = \left(\frac{M_{80 TA \text{ référence}}}{2 \times M_s} \right)^{\alpha} \quad (\text{Équation 61})$$

Le coefficient $\alpha = 4,62$ (Annexe 17) a été estimé à partir des lois de variations des différents paramètres rhéologiques G_N^0 , Me et λ_n (voir 3.1.1). Ce coefficient est similaire à celui des polymères ayant une large distribution de masses. A l'aide du rapport de viscosités aux temps longs, la masse molaire moyenne de l'échantillon non dégradé à 80% de triacétine a été estimée à $7 Ms$. A la température de 100°C , la masse entre stickers déterminée en dynamique est d'environ $20\,000 \text{ g/mol}$. Par conséquent, la masse molaire de la chaîne moyenne qui participe au comportement de l'échantillon non dégradé à 80% de triacétine à cette température serait de $140\,000 \text{ g/mol}$.

Les données obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES) permettent d'estimer la distribution des masses des différentes espèces pour l'acétate de cellulose. Comme le taux de plastifiant ne modifie pas la taille des chaînes, il est possible de déterminer la part de chaînes participant au comportement du polymère non dégradé contenant 80% de triacétine à une température donnée en intégrant la courbe de distribution d'un échantillon non dégradé plastifié par 30% de triacétine jusqu'à $140\,000 \text{ g/mol}$ (Figure 157). A 100°C , il y aurait environ 40% des espèces initialement présentes qui participent à ce comportement. Il s'agit des longues chaînes ayant des masses molaires en masse comprises entre $50\,000 \text{ g/mol}$ et 2.10^6 g/mol . Ce nombre est surprenant compte tenu de la quantité élevée de plastifiant. La part de chaînes solvatées lorsque le polymère est plastifié par 80% de triacétine semble assez faible. De la même manière, il y aurait 60% des chaînes à 20°C et encore 30% à 180°C qui participeraient au comportement du polymère plastifié par 80% de triacétine. Cela confirme un effet de la température sur les longues chaînes.

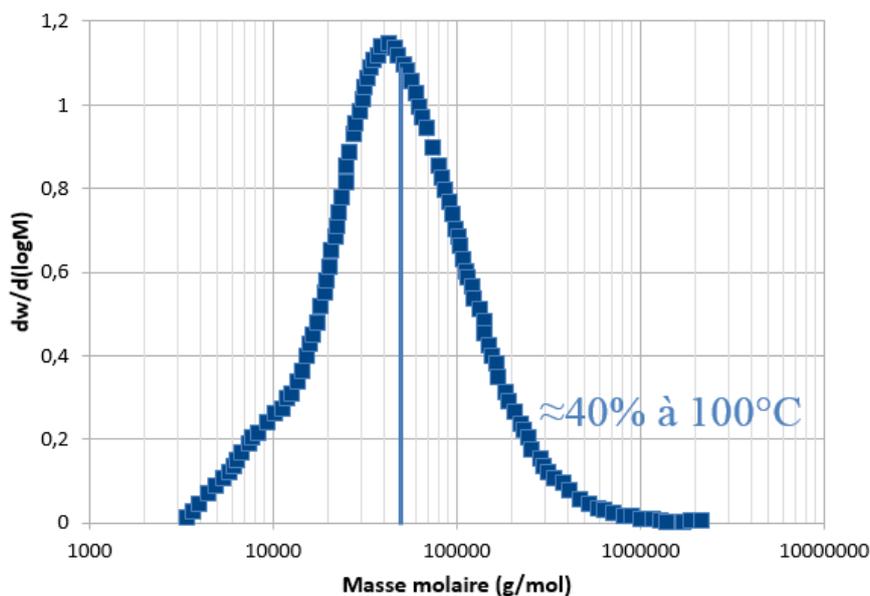


Figure 157 : Densité de probabilité selon la masse molaire obtenue par GPC

Si l'analogie entre les échantillons très plastifiés et les longues chaînes des échantillons peu plastifiés est possible (voir 4.2.4), il y aurait alors la même quantité d'espèces qui participent au comportement aux temps longs des échantillons peu plastifiés. Néanmoins, en raison de la différence d'environnement de relaxation, seule une estimation majorée de la part des chaînes qui participent au comportement aux temps longs des échantillons peu plastifiés peut être obtenue.

5.3 Energie d'activation

L'énergie d'activation (E_a) est un paramètre lié à la nature des chaînes et à la structure du polymère. Elle correspond à l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter au système afin de permettre la mise en mouvement des chaînes polymères (voir 2.3.2.2). Elle diminue de manière marquée entre 10 et 35% de triacétine puis devient peu sensible à l'ajout de plastifiant au-delà (voir 3.1.1.3). Deux régimes distincts sont aussi mis en évidence. La détermination de E_a a été réalisée à l'aide d'une loi d'Arrhenius, approximation locale du comportement d'équivalence temps-température. L'effet de la plage de température retenue pour déterminer l'énergie d'activation a été étudié pour la compréhension de ses variations en fonction du taux de triacétine.

5.3.1 Effet de la plage de température utilisée pour calculer E_a

Selon le taux de plastifiant, l'énergie d'activation a été déterminée en sélectionnant une plage de température large prenant en compte l'ensemble des températures de mesures, et sur une plage réduite ne prenant pas en compte la température la plus basse de la gamme exploitée. La température la plus basse ne permet pas de translater les courbes $\tan \delta$ de manière parfaite par les coefficients a_T , notamment pour les échantillons contenant le moins de triacétine (voir 5.1.2.2). Deux estimations de l'énergie d'activation ont donc été réalisées à partir des deux plages de températures. Les résultats ont été utilisés pour déterminer les barres d'erreurs (voir 3.1.1.3).

Selon la plage de température, les valeurs d'énergie d'activation vont varier pour les échantillons les moins plastifiés (Figure 158). La suppression des basses températures a un effet marqué sur l'énergie d'activation. La modification des mécanismes de pilotage des relaxations de l'acétate de cellulose aux faibles températures va influencer l'énergie d'activation. Cela traduit un changement de comportement entre les mesures réalisées sur le plateau caoutchoutique et celles sur des échantillons fondus. Cette différence de régime de relaxation entraîne une augmentation des valeurs de l'énergie d'activation.

Plus les échantillons sont plastifiés, plus les résultats convergent. Il est possible que la diminution de la température de transition vitreuse augmente la plage des températures pour lesquelles les mécanismes de relaxation sont similaires. De plus, pour les échantillons peu plastifiés, des zones d'acétate de cellulose non plastifiées pourraient être à l'origine des écarts plus importants de E_a . Cette hypothèse est corroborée par l'apparition de bulles aux alentours de la T_g de l'acétate pur (192°C) pour les échantillons peu plastifiés. Cela pourrait indiquer la relaxation des zones non plastifiées entraînant la libération de l'eau liée à cœur et retenue dans ces zones hydrophiles.

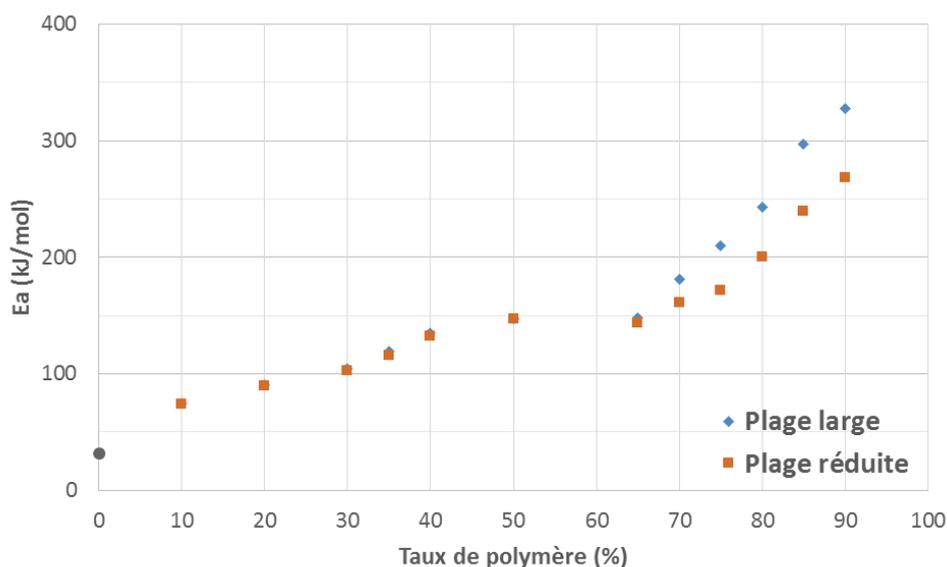


Figure 158 : Détermination de l'énergie d'activation selon le taux de polymère et la plage de température exploitée pour calculer E_a

La température a donc une influence sur l'énergie d'activation. Celle-ci est déterminée par l'analyse des coefficients de translation a_T , et donc à partir des variations des temps de relaxation. Ces deux paramètres sont donc interdépendants. Une mise en regard avec l'évolution des temps de relaxation permettra donc d'avoir des informations sur l'évolution de l'énergie d'activation selon le taux de plastifiant et la température.

5.3.2 Interdépendance avec les temps de relaxation

Sur une plage de température donnée, l'énergie d'activation dépend du taux de plastifiant. S'il diminue de Φ_1 à Φ_2 , la pente utilisée pour déterminer E_a va être modifiée sur cette plage de température de référence T_{ref1} . Mais l'énergie d'activation va également dépendre de la plage de température T_{ref1} ou T_{ref2} utilisée pour la calculer (Figure 159). Or, les énergies d'activation n'ont pas été déterminées sur les mêmes plages de température pour tous les taux de plastifiant. Plus les échantillons sont plastifiés, moins la pente est affectée par la plage de température.

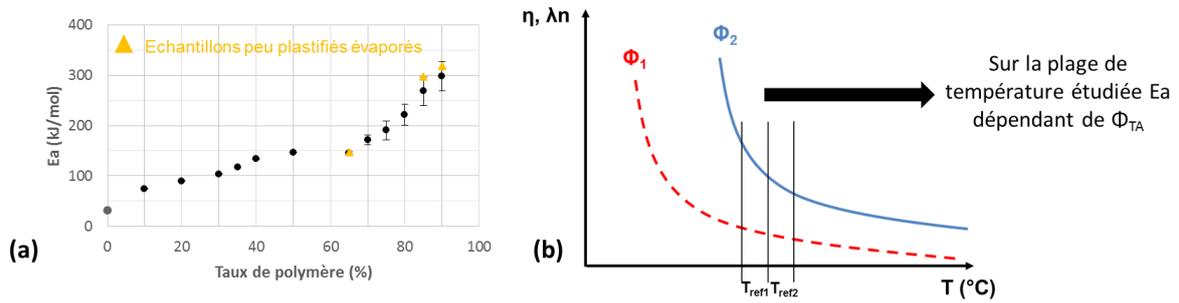


Figure 159 : Evolution de E_a selon le taux de polymère (a) et influence de la plage de température sur la détermination de E_a (b)

Le système n'est donc pas arrhézien. Par conséquent, l'évolution des temps de relaxation peut s'exprimer en fonction de l'énergie d'activation et de la température de transition vitreuse toutes deux dépendantes du taux de plastifiant introduit :

$$\lambda_n \propto e^{\frac{E_a(\Phi_{TA})}{R} \left(\frac{1}{T - T_g(\Phi_{TA})} \right)} \quad (\text{Équation 62})$$

Ce constat a également été réalisé par des auteurs qui avaient étudié ce polymère plastifié par du DEP à l'aide de mesures diélectriques et d'analyses mécaniques dynamiques [149]. Il y a un fort effet de la T_g sur les coefficients a_T et donc sur la valeur de l'énergie d'activation déterminée selon la température. Il faut donc déterminer E_a à iso-distance de la T_g . Cela n'a pas été réalisé expérimentalement car il faudrait de nombreux points aux alentours de $T_g + 60^\circ\text{C}$ pour chaque taux de plastifiant. En revanche, un traitement graphique a été réalisé pour simuler des mesures sur des plages de température comparables avec la suppression des effets de T_g sur les coefficients a_T utilisés pour déterminer E_a .

A iso-distance de la T_g , il est possible de constater graphiquement que l'énergie d'activation est constante pour l'ensemble des taux de triacétine car la pente de l'évolution de a_T est similaire (Figure 160). En supprimant les effets de la T_g à nouveau, il est possible de déduire que $E_a(\Phi_{TA})$ est en fait constante et correspond à l'énergie d'activation des interactions fortes interchaînes liées aux stickers. $E_{a\text{sticker}}$.

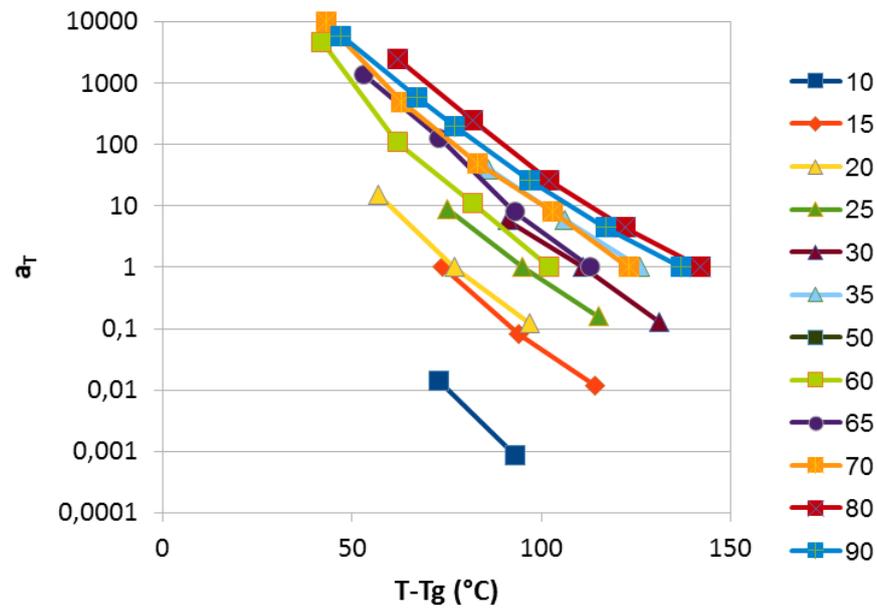


Figure 160 : Similitude des pentes de a_T à iso-distance de la T_g selon le taux de triacétine

L'énergie d'activation est donc également pilotée par la distance à la T_g , elle-même influencée par le taux de plastifiant introduit, ce qui va modifier les temps de relaxation, les coefficients a_T et l'énergie d'activation calculée à partir de ceux-ci. Il est donc possible d'établir la relation suivante :

$$\lambda n \propto \underbrace{f(N_S(\Phi_{TA}, T))}_{\text{Paramètre structurel}} e^{\frac{Ea(\Phi_{TA})}{R} \left(\frac{1}{T - Tg(\Phi_{TA})} \right)} \text{ avec } f(N_S(\Phi_{TA}, T)) \text{ à } T - Tg \text{ constant}$$

(Équation 63)

Les temps de relaxation de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu sont donc dépendants du nombre de stickers qui va varier selon le taux de plastifiant et la température. Or d'après l'analyse de l'évolution des temps de relaxation à iso-distance de la T_g , le nombre de stickers (N_S) est indépendant du taux de triacétine (Φ_{TA}) pour les échantillons peu plastifiés aux temps courts et dépendant de celui-ci pour les échantillons très plastifiés (Figure 161).

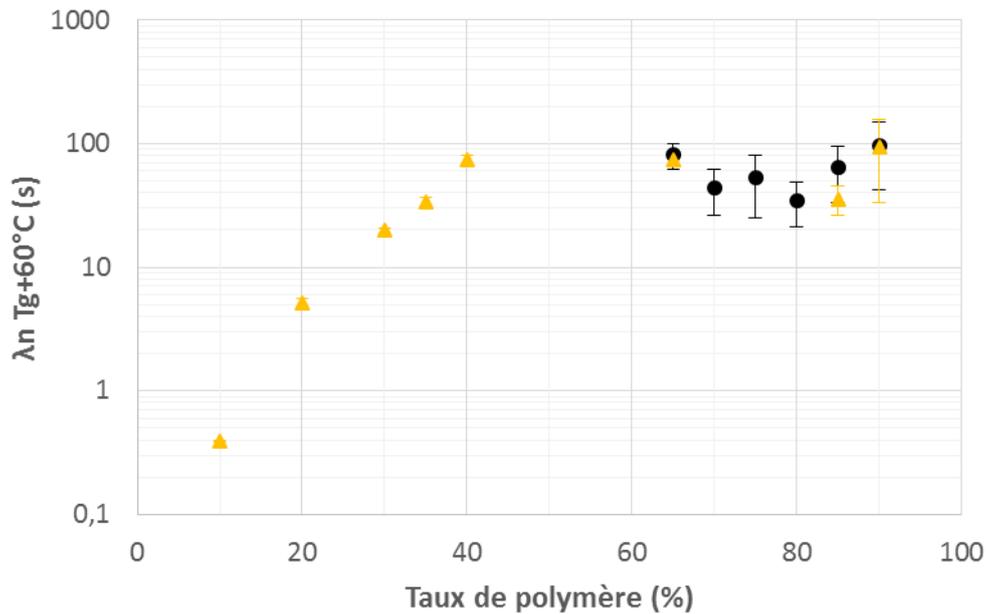


Figure 161 : Rappel de l'évolution de λ_n à iso-distance de la T_g selon le taux de polymère des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲)

Il est alors possible de décrire les paramètres qui vont principalement contribuer aux mécanismes de relaxation des chaînes d'acétate de cellulose plastifié par leurs effets sur les temps de relaxation. La dynamique sera différente entre 10 et 35% puis au-delà de 65%. La zone intermédiaire étant plus délicate à analyser, les paramètres influençant les mécanismes ne sont pas précisés. Au final, il est donc possible de décrire les mécanismes de relaxation aux temps courts de la manière suivante :

$$\lambda_n \propto \underbrace{f(Ns(T, \Phi_{TA}))}_{\text{Paramètre structurel}} e^{\frac{Ea_{sticker}}{R} \left(\frac{1}{T - Tg(\Phi_{TA})} \right)}$$

$$\begin{cases} \text{Si } \Phi_{TA} < 35\% \rightarrow \lambda_n \propto \lambda_0 e^{\frac{Ea_{sticker}}{R} \left(\frac{1}{T - Tg(\Phi_{TA})} \right)} \\ \text{Si } \Phi_{TA} > 65\% \rightarrow \lambda_n \propto \lambda_0 (1 - \Phi_{TA})^{3,7} g(T) e^{\frac{Ea_{sticker}}{R} \left(\frac{1}{T - Tg(\Phi_{TA})} \right)} \end{cases}$$

$$\text{Avec } g(T) = e^{\frac{E_L}{RT}}$$

(Équation 64)

Avec λ_0 un temps de relaxation élémentaire. L'énergie d'activation du sticker E_{sticker} doit être supérieure à l'énergie de liaison des points d'interaction nommée E_L car elle prend en compte la mise en mouvement des chaînes en plus de la rupture de la liaison.

Aux temps longs, les grandes espèces des échantillons peu plastifiés doivent avoir des mécanismes similaires à ceux des échantillons très plastifiés. Mais le coefficient de variation selon le taux de triacétine n'est probablement pas similaire. L'environnement des chaînes n'est pas réellement identique entre un échantillon peu plastifié aux temps longs et un échantillon très plastifié aux temps courts. Des interactions avec le plastifiant présent en très grande quantité peuvent influencer la relaxation des grandes chaînes dans ce cas et modifier la dépendance à Φ_{TA} .

5.3.3 Estimation de la part de triacétine libre dans les systèmes très plastifiés

La variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de triacétine montre une déviation entre les valeurs d'énergie d'activation déterminées pour le plastifiant pur et celles des échantillons très plastifiés (Figure 162). Les valeurs de E_a des systèmes miscibles entre 10 et 20% de triacétine ont été extrapolées afin d'obtenir une évolution théorique de l'énergie d'activation qui correspondrait à une miscibilité parfaite des systèmes quel que soit le taux de plastifiant (Annexe 18). Cette extrapolation (en pointillés) passe bien par les valeurs expérimentales calculées pour les échantillons métastables entre 20 et 35% de triacétine qui contiennent des phases riches en plastifiant. Dans les phases riches en plastifiant, la triacétine est en interaction avec le polymère dilué. En revanche, une déviation est constatée entre cette extrapolation théorique et les valeurs de E_a déterminées pour les échantillons très plastifiés bien que la courbe représentant des systèmes miscibles concorde avec la valeur de la triacétine pure.

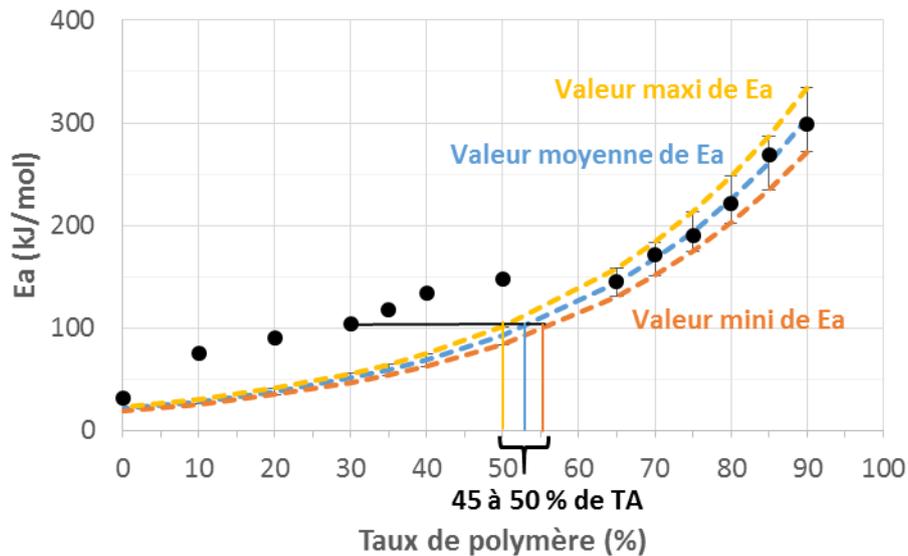


Figure 162 : Déviation entre les extrapolations théoriques de l'énergie d'activation à partir des systèmes miscibles et les valeurs de E_a des échantillons très plastifiés

Cela indique probablement la présence de triacétine libre, ne participant pas à la plastification de l'acétate de cellulose en régime très plastifié. Contrairement aux phases riches en plastifiant dans les systèmes métastables, il existerait des réservoirs de triacétine pure libre sans interaction avec des chaînes solvatées par le plastifiant. Ces réservoirs seraient donc répartis dans un système biphasique ayant une miscibilité globale. Par exemple, un échantillon à 70% de triacétine contiendrait entre 45 et 50% de plastifiant réellement en interaction avec le polymère si l'extrapolation théorique des systèmes miscibles est valide. L'écart entre l'énergie d'activation d'un système miscible et celui d'un système métastable pourrait donc permettre d'avoir une idée de la concentration locale de triacétine autour des chaînes d'acétate de cellulose participant notamment à la diminution de la T_g . La faible variation de E_a pour les échantillons très plastifiés pourrait être due à cette part de plastifiant libre contrairement au régime peu plastifié pour lequel l'ensemble de la triacétine est en interaction avec le polymère, même dans les phases riches en plastifiant.

Initialement, des mesures avaient été réalisées par spectroscopie diélectrique dans le but de déterminer la température de transition vitreuse des échantillons très plastifiés. Mais l'existence d'une phase continue de triacétine masquait le signal du polymère plastifié de la même manière que lors de mesures par DSC. En revanche, il a été possible d'exploiter les balayages en température de 60°C à -100°C réalisés à différentes fréquences pour un échantillon contenant 70% de triacétine et pour la triacétine pure servant de référence afin d'estimer la part de triacétine libre dans les échantillons très

plastifiés. Il existe des variations d'intensité des pics associés aux relaxations du matériau (composante résistive ϵ'' ; énergie dissipée) entre la triacétine pure et l'échantillon très plastifié. De même, une variation de la température de transition associée est relevée (Figure 163).

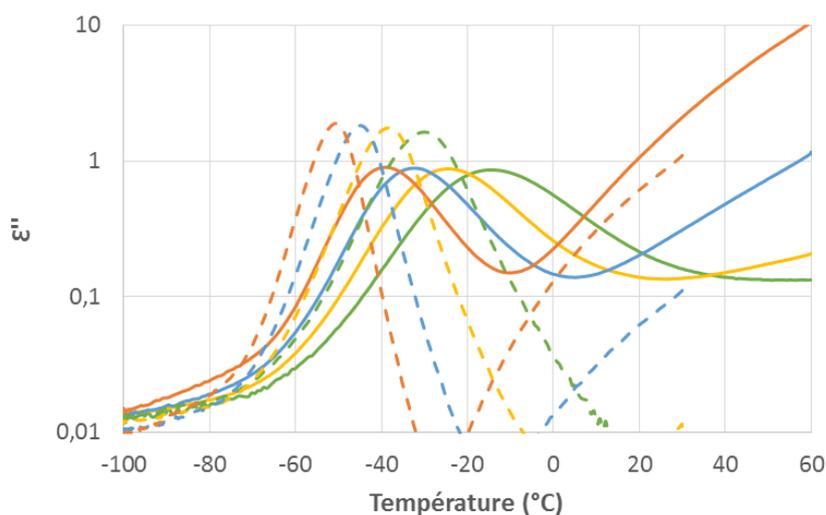


Figure 163 : Comparaison des variations de ϵ'' selon la température et la fréquence pour la triacétine pure (—) et un échantillon à 70% de triacétine (---)

La mesure diélectrique devrait normalement permettre de relever un rapport d'intensité de 70% entre les pics de la triacétine pure et du polymère très plastifié. En réalité ce rapport est bien inférieur à cette valeur pour l'ensemble des fréquences étudiées. Cela conforte le fait que des interactions entre le plastifiant et le polymère prennent part aux mécanismes de relaxation. Les petites chaînes solvatées dans la triacétine affectent les températures de relaxation du plastifiant qui n'est alors pas pur. Le taux compris entre 47 et 53% de triacétine retrouvé dans l'échantillon contenant 70% de triacétine par spectroscopie diélectrique pourrait correspondre à la triacétine liée (Tableau 39). Ce taux correspondrait aux erreurs près à celui déterminé grâce à l'écart de l'énergie d'activation de cet échantillon par rapport à l'extrapolation théorique des mélanges miscibles.

TA pure	Fréquence (Hz)	ϵ'' max		Température transition (°C)	
	1,00E+06	1,64		-30,13	
	1,00E+05	1,75		-38,46	
	1,00E+04	1,84		-45,13	
	1,00E+03	1,90		-51,05	
70 TA	Fréquence (Hz)	ϵ'' max	$\Delta\epsilon''$ max avec TA pure (%)	Température transition (°C)	Δ Température transition avec TA pure (°C)
	1,00E+06	0,86	52,71	-14,78	15,35
	1,00E+05	0,88	49,99	-24,75	13,71
	1,00E+04	0,89	48,05	-33,20	11,93
	1,00E+03	0,90	47,41	-38,86	12,19

Tableau 39 : Comparaison des intensités maximales de ϵ'' et de la température de transition associée entre la triacétine pure et un échantillon à 70% de triacétine

In fine, dans un échantillon contenant 70% de triacétine, il y aurait donc en réalité aux environs de 50% de celle-ci en interaction avec les chaînes d'acétate de cellulose et qui correspondrait à la concentration locale ayant un effet sur la relaxation des monomères et donc sur la Tg. Il y aurait d'autre part près de 20% du plastifiant qui pourrait former des réservoirs de triacétine libre n'ayant pas d'interaction avec les chaînes. L'écart entre l'énergie d'activation des systèmes métastables très plastifiés et l'énergie d'activation théorique d'échantillons miscibles pourrait éventuellement permettre d'estimer la part de triacétine libre dans les échantillons très plastifiés.

5.4 Conclusion

Dans cette partie, les effets de différents paramètres pouvant influencer la dynamique des chaînes d'acétate de cellulose plastifié ont été analysés. Les mécanismes semblent principalement pilotés par la longueur de corrélation entre deux points de collage (stickers) et donc par leur nombre. La polydispersité induit l'existence de deux dynamiques de relaxation qui sont différemment influencées par le taux de plastifiant et la température. Aux temps courts (pour les chaînes courtes), le nombre de stickers est influencé par le taux de triacétine au-delà d'un taux critique (35%) pour lequel il n'est plus possible de stocker du plastifiant dans des cavités interchaînes. La mise sous tension des chaînes entraîne des ruptures de stickers et la solvatation des chaînes de faible masse molaire. L'ajout de triacétine n'influence pas les stickers entre grandes espèces. Aux temps longs (pour les longues chaînes), c'est l'augmentation de la température qui entraîne la diminution du nombre de stickers entre les espèces de masses molaires élevées. La température n'a pas cet effet sur les chaînes courtes

aux temps étudiés. Le dualisme du comportement de l'acétate de cellulose est confirmé par le fait que le nombre de stickers n'est pas influencé de la même manière entre les chaînes courtes ou longues (Figure 164).

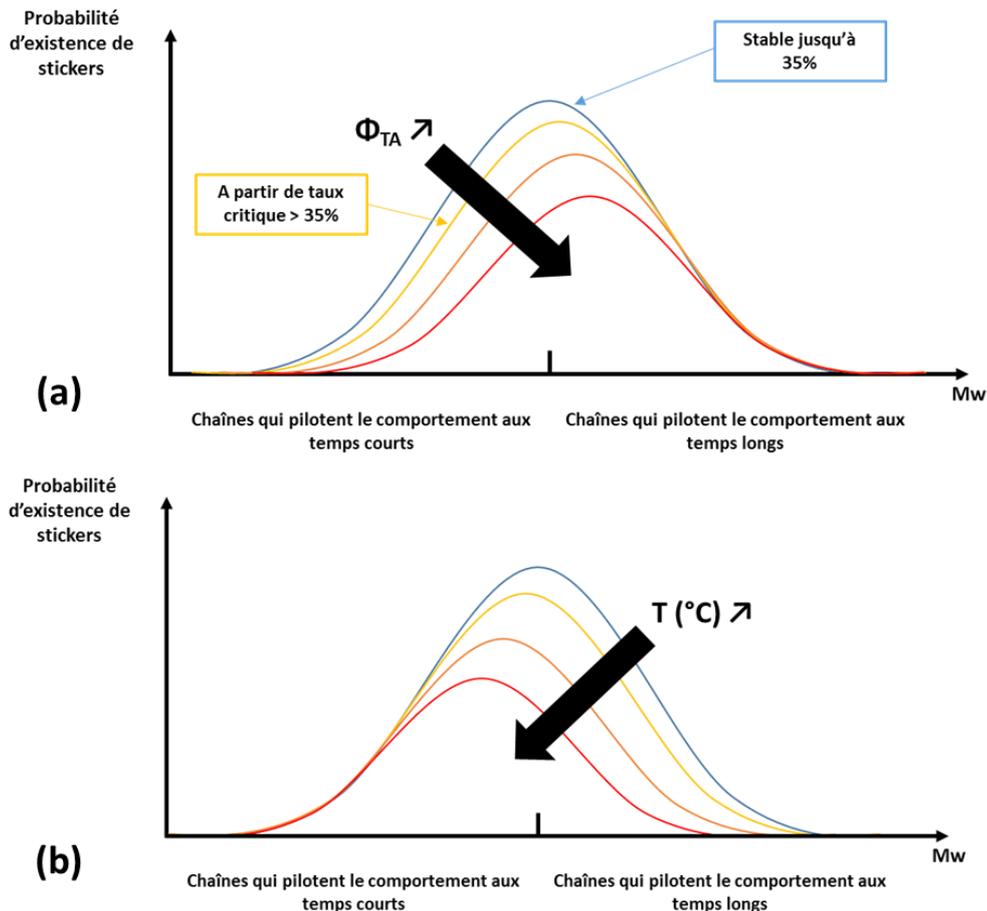


Figure 164 : Hypothèse sur la probabilité d'existence des stickers selon la masse molaire en masse des chaînes en fonction du taux de triacétine (a) et de la température (b)

La quantité d'espèces ayant une masse molaire suffisante pour participer au comportement des échantillons très plastifiés, et à celui des échantillons peu plastifiés aux temps longs, s'avérerait élevée d'après une estimation menée à partir d'un acétate de cellulose dégradé. De plus, dans le cas des échantillons très plastifiés, l'existence de réservoirs de triacétine pure libre ne participant pas directement à la modification de la T_g a été détectée. Ces réservoirs seraient répartis dans une phase de triacétine continue contenant des chaînes d'acétate de cellulose en solution.

Le comportement à l'état fondu est aussi majoritairement influencé par la température en raison de la distance à la T_g qui va varier selon le taux de plastifiant. La température de transition vitreuse pilote donc également la dynamique des chaînes d'acétate de cellulose plastifié.

La thermosensibilité du phénomène pilotant les mécanismes de relaxation a permis d'écarter la possibilité que les stickers soient des micro-domaines cristallins. Une modification marquée du comportement semble intervenir entre 200°C et 220°C. Il est possible de lier ce fait à une perte critique des stickers en raison de la modification de leur durée de vie. La suppression de la majorité des effets des longueurs de corrélation entre stickers qui octroient au polymère un comportement atypique conduit à un comportement davantage conventionnel pour un thermoplastique lié aux enchevêtrements. Cela corrobore les résultats de la littérature qui constatent un comportement conventionnel de l'acétate de cellulose lorsque les mesures étaient réalisées à plus de 210°C [122], [158] (voir 1.5.2).

Après avoir mis en évidence le comportement atypique de l'acétate de cellulose plastifié et déterminé l'origine de celui-ci, les différents paramètres pouvant influencer les mécanismes de pilotage de ce comportement ont été analysés. Ces paramètres ont des effets divers en raison de l'organisation structurale multi-échelle du polymère et de sa polydispersité. Un bilan de ces travaux concernant le comportement viscoélastique à l'état fondu et des structures d'acétates de cellulose plastifiés selon le taux de plastifiant incorporé est donc proposé en conclusion de ce manuscrit.

Bilan

6.1 Diagramme de phases de l'acétate de cellulose plastifié par de la triacétine

L'étude du comportement viscoélastique particulier de l'acétate de cellulose plastifié a mis en lumière certains points d'intérêts majeurs exposés dans ce bilan. La structure et les mécanismes qui pilotent la dynamique des chaînes dépendent notamment du taux de plastifiant, de la polydispersité et de la température. Les travaux réalisés permettent de mettre en évidence plusieurs régimes correspondants à des évolutions différentes des principaux paramètres rhéologiques étudiés. Les mesures rhéologiques mettent en évidence trois phases : une première de 0 à 35% de plastifiant, une seconde instable de 35% à 65%, et une troisième au-delà de ce taux. Les résultats obtenus sont complétés par des travaux antérieurs qui mettent en évidence l'existence d'une quatrième phase entre 20% et 35% de triacétine avec l'apparition d'une phase riche en plastifiant [97] (Figure 165). Cette limite de miscibilité locale n'a cependant pas d'influence sur les mécanismes de relaxation des chaînes entières étudiés par rhéologie à l'état fondu.

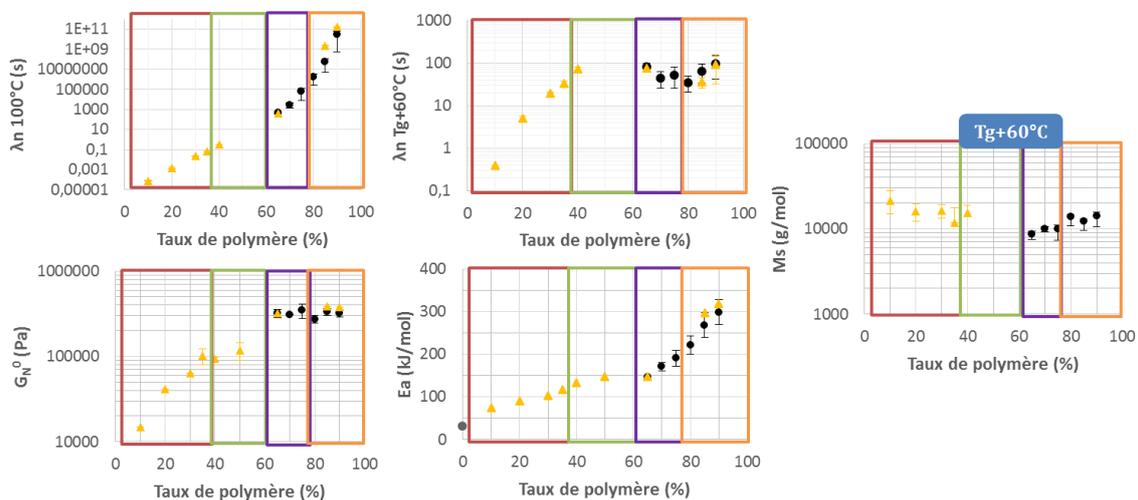


Figure 165 : Evolution des différents paramètres rhéologiques exploités selon le taux de polymère pour des échantillons extrudés (●) et évaporés (▲) plastifiés par de la triacétine

Les résultats concernant le DEP sont identiques à ceux obtenus pour la triacétine pour le régime peu plastifié mais n'ont pas pu être exploités de manière approfondie pour des taux de plastifiant plus

élevés. Le choix a donc été fait de résumer les travaux réalisés au cours de cette thèse en suivant le diagramme de phases de de l'acétate de cellulose plastifié par de la triacétine (Figure 166).

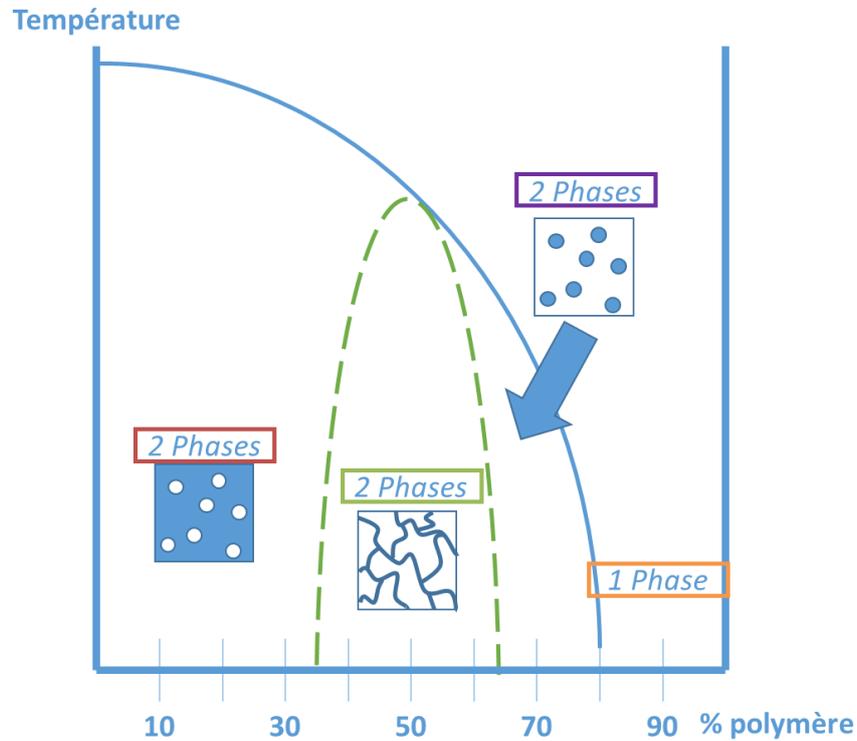


Figure 166 : Diagramme de phases selon le taux de polymère proposé à partir des mesures rhéologiques de ces travaux et de résultats de la littérature [97]

6.1.1 Système miscible

Entre 10 et 20% de triacétine, la miscibilité entre l'acétate de cellulose et le plastifiant est complète. En raison de la polydispersité du matériau, deux mécanismes de relaxation correspondant aux temps courts et aux temps longs existent. Ils entraînent une double distribution des temps de relaxation à partir d'une distribution continue unimodale des masses sans écoulement observable aux temps et aux températures observés (Figure 167).

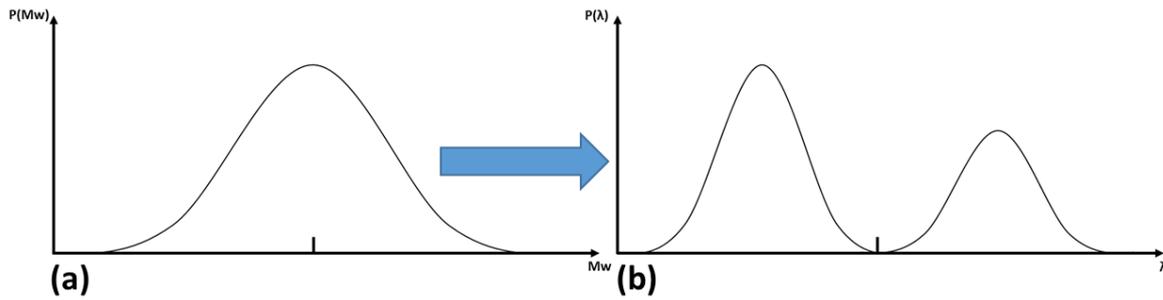


Figure 167 : Distribution des masses (a) et distribution des temps de relaxation observée (b)

Aux temps courts, le comportement viscoélastique est piloté par les espèces de faibles masses molaires et ayant des points d'interactions fortes entre elles (stickers). Les stickers ne sont pas influencés par l'ajout de triacétine qui est stockée entre les chaînes rigides d'acétate de cellulose. La longueur de corrélation, nommée masse entre stickers, n'est pas affectée par la température. A ces temps courts, le module de plateau caoutchoutique et le temps de relaxation à iso-distance de la T_g ne sont pas modifiés par l'ajout de plastifiant. La triacétine modifie l'environnement local des chaînes mais pas leur organisation. Une quantité de triacétine plus importante permet de faciliter la relaxation de la chaîne lorsqu'un sticker cède.

Aux temps longs, le comportement est piloté par les plus longues chaînes qui représentent une proportion importante de la distribution des masses de l'acétate de cellulose. Ces grandes chaînes (potentiellement enchevêtrées) sont également liées par des stickers dont l'existence est influencée par la température. La relaxation des chaînes courtes n'accélère pas celle des longues chaînes pilotée par leurs interactions seulement. Il y a peu d'interactions entre chaînes courtes et longues en comparaison des interactions entre courtes ou entre longues chaînes. Les deux mécanismes ne sont pas coopératifs.

La conservation de l'organisation structurale des chaînes est également observable hors du domaine linéaire avec des déformations limites similaires en élongation uniaxiale et un rhéoépaississement à différentes vitesses. Aux faibles vitesses, qui ne sollicitent pas les chaînes pilotant le comportement aux temps courts, l'effet Weissenberg mettrait en évidence l'élasticité du réseau liée aux stickers.

La dynamique de relaxation globale de l'acétate de cellulose est donc hétérogène avec deux groupes de modes de relaxation distincts. Chacun des deux groupes posséderait en revanche une

dynamique homogène. Le dualisme de la structure proposée peut être représenté de la manière ci-dessous (Figure 168). Ce schéma s'inspire d'une représentation proposée en 1946 dans un contexte d'étude différent [200] (voir 6.1.4). Les petites espèces possédant une densité importante de stickers sont représentées en bleu. Les grandes chaînes d'acétate de cellulose rigides et potentiellement enchevêtrées sont représentées en noir. La triacétine miscible, en vert, est répartie entre les cavités interchaînes et vient modifier localement l'environnement des chaînes. A l'échelle des chaînes entières, la répartition du plastifiant est homogène.

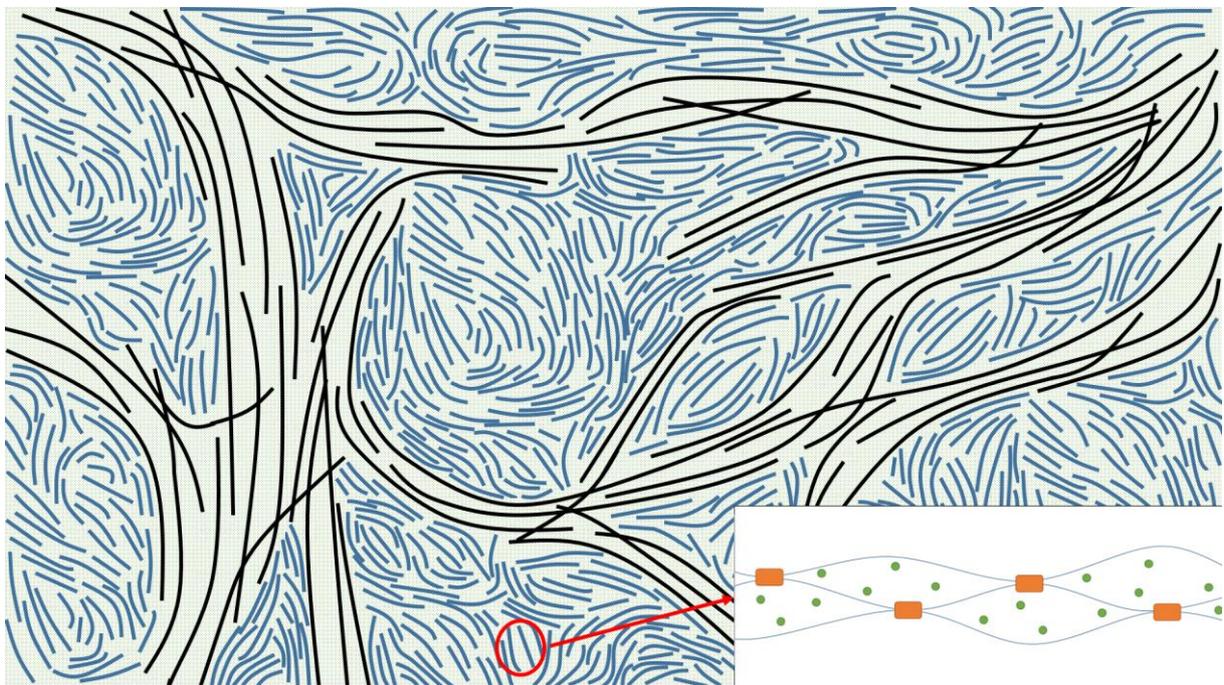


Figure 168 : Représentation de l'organisation du réseau des chaînes dans un système miscible jusqu'à 20% de triacétine

6.1.2 Limite de miscibilité locale

Lorsque le taux de triacétine introduit dépasse 20%, des phases riches en plastifiant vont apparaître [97]. Les cavités interchaînes vont se remplir et la concentration locale en plastifiant augmente. La répartition devient moins homogène et le système se retrouve dans un état métastable (Figure 169). Il n'est pas à l'équilibre mais évolue de manière extrêmement lente. En revanche, la microséparation de phase n'a pas d'incidence sur les dynamiques de relaxation du polymère et la

structure à l'échelle des chaînes. Les longueurs de corrélation qui pilotent le comportement aux temps courts ne sont pas affectées jusqu'à 35% de plastifiant. Celui-ci peut être stocké sans entraîner de rupture des stickers. Dans cet état métastable, les évolutions des paramètres rhéologiques demeurent similaires à celles des échantillons miscibles. Les mécanismes qui pilotent les relaxations ne sont pas modifiés.

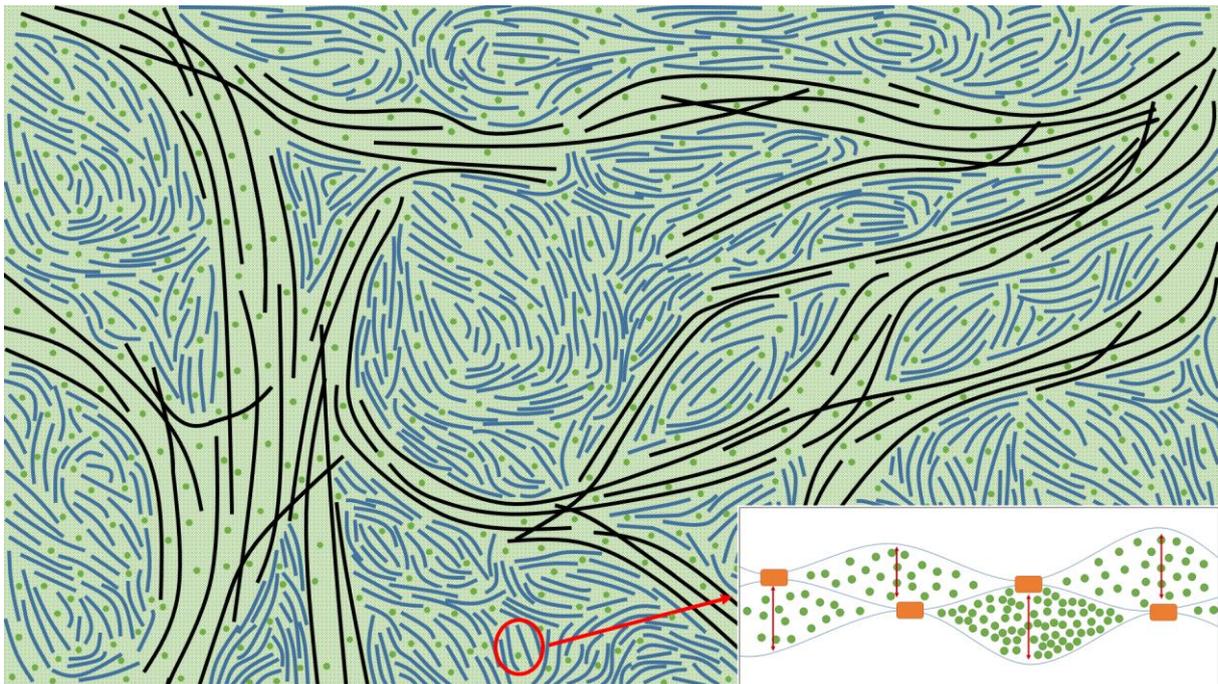


Figure 169 : Représentation de l'organisation du réseau des chaînes dans un système métastable entre 20 et 35% de triacétine

6.1.3 Limite de miscibilité globale : mélanges instables

Lorsque le taux de triacétine augmente il y a une mise sous tension des chaînes par le gonflement des cavités entre celles-ci. Mais leur rigidité pourrait conduire à une limite de capacité de stockage de la triacétine. L'excès de triacétine pourrait alors entraîner physiquement une rupture de stickers. Le processus se répéterait à partir du nouveau volume entre deux stickers.

La stabilité du mélange polymère / plastifiant va dépendre du taux incorporé et de la température. Au-delà de 35% de triacétine, le système se trouve dans un état instable, et ce jusqu'à

65% de plastifiant. Une modification du comportement est observable lorsque la limite de miscibilité globale est atteinte. Une exsudation du plastifiant apparaît et il devient difficile de réaliser des mesures à l'état fondu en raison de l'instabilité des échantillons. La plage de température comprise entre la température ambiante et celles utilisées lors des essais ne permet pas d'avoir un système miscible.

6.1.4 Système très plastifié métastable

A partir de 65% de plastifiant, le système revient dans un état métastable pouvant être analysé. Le comportement est alors radicalement différent de celui des échantillons peu plastifiés (entre 10 et 35% de plastifiant). A ces taux très élevés de plastifiant, les stickers n'ont plus d'effets aux temps courts. Les petites chaînes, en gris, se trouvent être diluées dans une phase continue de triacétine et ne forment plus de réseau (Figure 170). De plus, des réservoirs de triacétine pure libre ne participant pas à la modification locale de l'environnement des chaînes peuvent se former. Ils sont représentés par les zones hachurées sur le schéma.

Cette modification structurale majeure conduit à la diminution des temps de relaxation à iso-distance de la T_g ainsi que du module de plateau caoutchoutique. Néanmoins, les valeurs de G_N^0 restent élevées à cause d'une forte dépendance du comportement à la distribution de masses. Les grandes chaînes peuvent demeurer enchevêtrées et avoir des stickers résiduels entre elles malgré les concentrations très élevées en triacétine. Le réseau formé par les plus grandes espèces pilote le comportement des échantillons contenant plus de 65% de triacétine.

Les représentations de Van Gurp Palmen ont montré que les échantillons très plastifiés ont la possibilité de s'écouler. Les petites espèces ne contribuent plus au comportement et les plus grandes espèces peuvent relaxer dans cet environnement à des temps plus courts. Du rhéoépaississement est toujours constaté mais l'intensité de celui-ci est différente de celle des échantillons peu plastifiés. A ces taux très élevés, le plastifiant diminue le nombre de stickers et il n'est pas exclu que des enchevêtrements existent et contribuent au comportement viscoélastique.

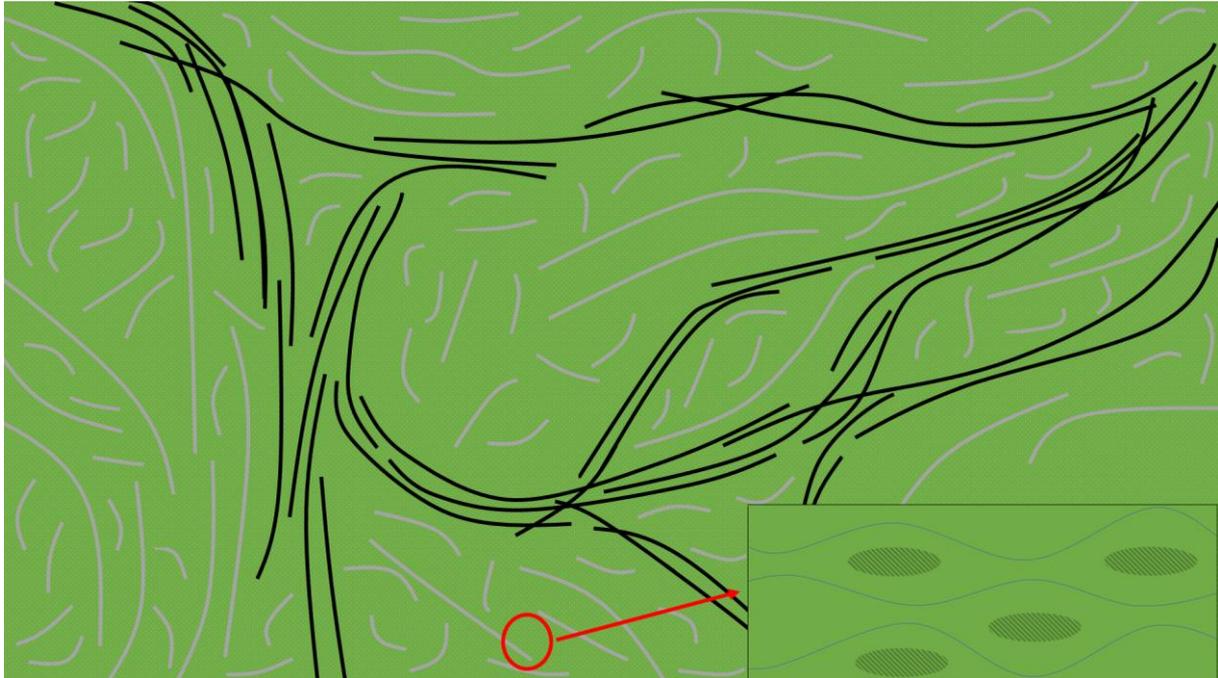


Figure 170 : Représentation de l'organisation du réseau des chaînes dans un système à nouveau métastable au-delà de 65% de triacétine

Une étude relativement ancienne avait émis une hypothèse similaire sur l'organisation structurale d'esters de cellulose, dont l'acétate, contenant une part importante de plastifiant [200]. Les auteurs avaient réalisé la représentation d'un réseau de longues chaînes plastifiées formant la structure du polymère (Figure 171). Des phases riches en plastifiant contenant les plus petites espèces solubilisées se trouvaient piégées à l'intérieur de ce réseau. Cette représentation corrobore celle suggérée par les travaux présentés dans ce manuscrit. Les idées concernant le dualisme de la structure lié à la polydispersité et la croissance de phases contenant les petites chaînes solubilisées sont proches.

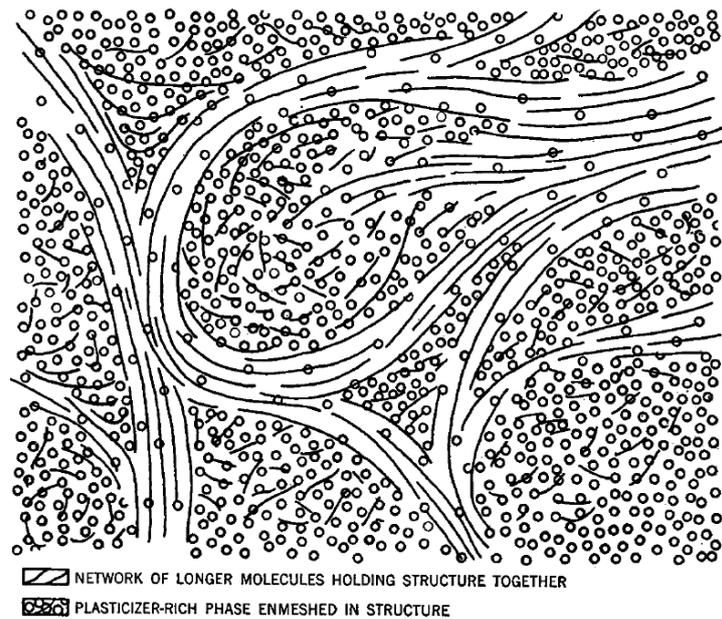


Figure 171 : Représentation théorique de chaînes d'esters de cellulose plastifiées de la littérature [200]

6.2 Nature des interactions

Bien que la présence de points d'interactions fortes ait été mise en évidence tout comme leurs effets à l'origine du comportement atypique de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu, la nature de ces interactions n'a pas été clairement identifiée. A partir des différentes mesures rhéologiques dans le domaine linéaire et hors de celui-ci, différentes hypothèses ont néanmoins pu être avancées.

Les stickers présentent un comportement dynamique et thermosensible. La valeur de l'énergie de liaison des interactions fortes a pu être estimée entre 114 et 160kJ/mol par l'analyse des expériences de fluage en fonction de la température. L'hypothèse que des micro-domaines cristallins soient à l'origine des stickers a été écartée. Les liaisons en jeu ne sont pas non plus des liaisons covalentes. L'origine moléculaire des stickers pourrait être attribuée à des liaisons hydrogènes pouvant exister entre groupes hydroxyles de deux unités AGU de chaînes d'acétate de cellulose voisines. La présence de liaisons hydrogènes intermoléculaire était mise en avant dans la littérature afin d'expliquer le fait que l'acétate de cellulose ne peut être complètement dispersé en solution [93], [102], [108]–[110] (voir 1.3.4.4). A partir d'essais rhéologiques et de mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, certains travaux ont montré que des liaisons hydrogènes peuvent

persister à une température de 250°C dans le cas d'un polypropylène fonctionnalisé [201]. L'énergie des liaisons diminuait avec l'augmentation de la température en passant de 22,7 kJ/mol à 23°C à 12,7 kJ/mol à 250°C. Selon cette étude, il reste 50% des liaisons hydrogènes initiales à cette température élevée. Il est donc possible d'imaginer un mécanisme similaire et l'existence de liaisons hydrogènes à des températures élevées dans le cas de l'acétate de cellulose.

Selon certains auteurs, les unités AGU liées entre elles par des liaisons glycosidiques $\beta_{1\rightarrow4}$ et formant les chaînes d'acétate de cellulose ne sont pas homogènes. D'autres suggèrent que dans le cas du DS 2,45 ces unités sont principalement di ou trisubstituées (voir 1.3.4.2). Dans tous les cas, des groupements hydroxyles libres sont disponibles pour former des liaisons hydrogènes interchaînes. Des liaisons coopératives de ce type permettraient d'avoir une énergie de liaison compatible avec les valeurs estimées. De plus, des auteurs suggèrent la possibilité d'avoir des interactions hydroxyle-acétyle et acétyle-acétyle bien que cette dernière soit moins forte. Ces interactions pourraient éventuellement être également coopératives et participer à la création des stickers. Une représentation de chaînes d'acétate de cellulose voisines avec une répartition possible dans le cas d'un DS 2,45 a été schématisée (Figure 172). L'hypothèse que des unités mono-di et trisubstituées ou même non substituées puissent s'alterner de manière aléatoire a été utilisée. Il y a en majorité des unités di et trisubstituées. Cette représentation permet de se rendre compte de la multitude de possibilités de créations d'interactions entre les chaînes d'acétate de cellulose voisines.

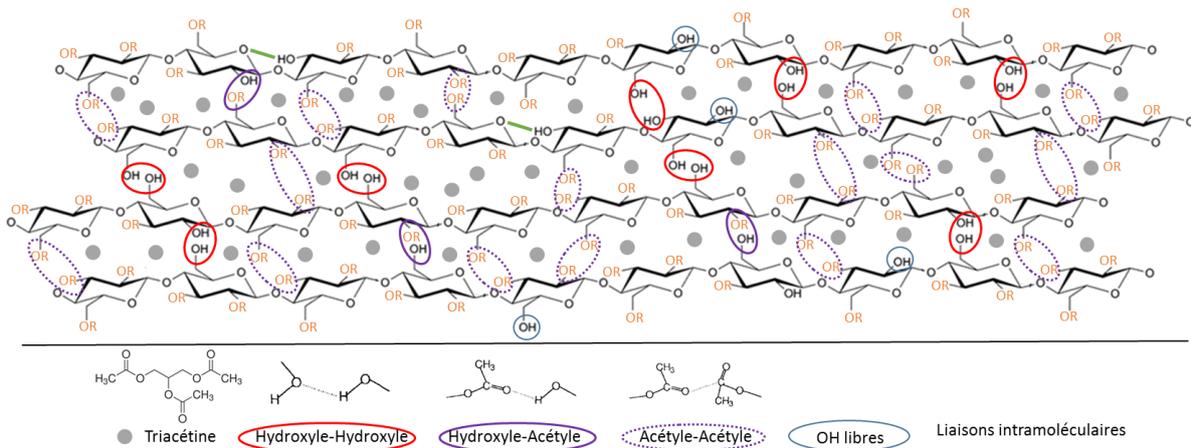


Figure 172 : Représentation des interactions pouvant potentiellement se former entre des chaînes voisines d'acétate de cellulose de DS 2,45 plastifié dans un système miscible

La contribution du plastifiant aux interactions interchaînes peut aussi être envisagée. En effet, des travaux suggèrent la possibilité qu'un solvant puisse être impliqué dans la formation du réseau dynamique et qu'il remplisse un rôle de pontage entre les chaînes de polymère [109], [111] (voir 1.3.4.4). Ce rôle de médiateur dépend de la concentration et de la température. Le plastifiant pourrait apporter ce type de contribution.

D'autres travaux ont montré l'existence de liaisons ioniques dans du diacétate de cellulose [202]. Leur présence était liée au procédé industriel employé pour transformer la cellulose en acétate de cellulose (voir 1.3.3). Des résidus d'acide sulfurique utilisé pour catalyser la réaction et des résidus de cations utilisés pour neutraliser le catalyseur peuvent demeurer dans le produit final. Des associations peuvent se former entre les groupes sulfates présents sur les chaînes du polymère, non substitués par des groupes acétyles, et des ions calcium. Les chaînes d'acétate de cellulose se retrouvent alors liées par l'intermédiaire des ions calcium. Ces liaisons ioniques pourraient être concomitantes avec les liaisons hydrogènes.

La précision de la nature des interactions intermoléculaires à l'origine des stickers qui pilotent le comportement de l'acétate de cellulose fait partie des perspectives pouvant être envisagées pour poursuivre les travaux initiés par cette thèse. Certaines interactions citées peuvent exister entre les chaînes polymère mais sans être responsables des stickers décrits au cours de ces travaux.

6.3 Perspectives

Afin d'étudier par des mesures rhéologiques différentes possibilités concernant la nature des interactions fortes qui gouvernent la dynamique des chaînes, plusieurs modifications du polymère peuvent être envisagées. L'objectif serait de supprimer les différentes interactions potentiellement responsables du comportement atypique et de constater par la suite une modification des évolutions des paramètres rhéologiques dès les plus faibles taux de plastifiant introduits.

La première piste serait d'employer des liquides ioniques pour détruire les liaisons hydrogènes interchaînes. Des travaux ont montré qu'un acétate de cellulose de DS 2,44 en solution dans du 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc) se comporte comme un polymère classique désenchevêtré [171]. D'autres ont mis en avant la suppression d'interactions entre des chaînes d'acétate de cellulose par l'ajout de 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) [164]. Il serait

alors possible de déterminer si ces interactions sont bien à l'origine des stickers et du rhéoépaississement. De plus, si la suppression des stickers est avérée, il serait possible de déterminer s'il y a coexistence d'effets de stickers et d'enchevêtrements entre les grandes chaînes. La détermination de G_N^0 après suppression des stickers donnerait une réponse à cette question.

Dans le même esprit, il serait possible de supprimer les éventuelles liaisons ioniques pouvant exister dans l'acétate de cellulose par l'ajout de bromure de lithium (LiBr) ou de chlorure de lithium (LiCl) puis de réaliser des mesures rhéologiques [202].

Pour mettre en évidence la dualité du comportement lié à la polydispersité pour les échantillons peu plastifiés, l'acétate de cellulose dégradé pourrait être exploité. Le polymère pourrait être dégradé pour supprimer les plus grandes espèces, stabilisé par l'ajout d'ions puis plastifié à hauteur de 10 à 35%. Les mesures à des températures élevées deviendraient alors possibles. Il serait intéressant de vérifier la conservation des résultats aux temps courts, pour lequel les chaînes courtes pilotent le comportement, et observer une modification marquée aux temps longs avec notamment un écoulement dans la gamme de fréquence accessible.

La nature du plastifiant n'a pas d'effet sur les dynamiques des chaînes aux temps courts pour les échantillons contenant jusqu'à 35% de triacétine ou de DEP. Il serait possible de réaliser des expériences de fluage en fonction de la température pour les échantillons plastifiés par le DEP afin de vérifier un effet des interactions entre le polymère et le plastifiant aux temps longs.

Enfin, il serait possible d'envisager l'utilisation d'une technique de mesure directe de la nature des interactions. L'échelle des stickers n'est pas accessible par la rhéologie. Des mesures par RMN pourraient permettre la recherche de stickers ou de points de mobilité réduite et leur quantification pour chaque régime selon le taux de plastifiant si leur densité est suffisante. Des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pourraient éventuellement permettre de suivre la quantité d'interactions entre des groupes hydroxyles selon la température. Il serait alors éventuellement possible de prouver l'impact plus marqué de la température sur les interactions entre les longues chaînes qui pilotent le comportement aux temps longs.

Références

- [1] European Bioplastics, « Bioplastics facts & figures », 2017.
- [2] R. Geyer, J. R. Jambeck, et K. L. Law, « Production, use, and fate of all plastics ever made », *Sci. Adv.*, vol. 3, n° 7, 2017.
- [3] S. Kabasci, « Bio-Based Plastics - Introduction », in *Bio-Based Plastics*, S. Kabasci, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013, p. 1-7.
- [4] N. Jarroux, « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », *Tech. Ing. Innov. En Matér. Avancés*, 2008.
- [5] K. J. Edgar, « Cellulose Esters, Organic », *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 9. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [6] D. Wyart, « Les polymères biodégradables », *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, oct. 2007.
- [7] R. Mansecal, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press. James E. Mark, 1999.
- [8] U.-J. Kim, S. H. Eom, et M. Wada, « Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 5, p. 778-781, 2010.
- [9] J. Ganster et H.-P. Fink, « Cellulose and Cellulose Acetate », in *Bio-Based Plastics*, S. Kabasci, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013, p. 35-62.
- [10] D. L. Kaplan, Éd., *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [11] J. Tap, « Impact du régime alimentaire sur la dynamique structurale et fonctionnelle du microbiote intestinal humain », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.
- [12] G. Zhang, K. Huang, X. Jiang, D. Huang, et Y. Yang, « Acetylation of rice straw for thermoplastic applications », *Carbohydr. Polym.*, vol. 96, n° 1, p. 218-226, 2013.
- [13] A. M. Das, A. A. Ali, et M. P. Hazarika, « Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition », *Carbohydr. Polym.*, vol. 112, p. 342-349, 2014.
- [14] S. Saka et H. Matsumura, « 2.3 Wood pulp manufacturing and quality characteristics », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 37-48, 2004.
- [15] W. Farhat *et al.*, « Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives », *Ind. Crops Prod.*, vol. 107, p. 370-377, 2017.
- [16] F. Behrendt, K. Schulz-Tönnies, et N. Zobel, *Direktverflüssigung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen*. Techn. Univ., Inst. für Energietechnik, 2006.
- [17] J. D. Murphy et K. McCarthy, « Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland », *Appl. Energy*, vol. 82, n° 2, p. 148-166, 2005.
- [18] O. Biganska, « Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [19] M. M. L. Loo, R. Hashim, et Cheu Peng Leh, « Recycling of Valueless Paper Dust to a Low Grade Cellulose Acetate: Effect of Pretreatments on Acetylation », *BioResources*, vol. 7, n° 1, p. 1068-1083, 2012.
- [20] S. Saka, « 2. The raw materials of CA 2.1 Wood as natural raw materials for cellulose acetate production », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 7-28, 2004.
- [21] S. Saka, « 2.2 Cotton fibers as natural raw materials for cellulose acetate production », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 29-36, 2004.
- [22] M. Granström, « Cellulose Derivatives : Synthesis, Properties and Applications », *Acad. Diss.*, 2009.
- [23] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, et A. Bohn, « Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 22, p. 3358-3393, 2005.
- [24] M. Ott, *Cellulose And Cellulose Derivatives Part I*. Interscience Publishers Inc., 1954.
- [25] S. Perez et D. Samain, « Structure and Engineering of Celluloses », in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, vol. 64, Elsevier, 2010, p. 25-116.

- [26] F. Roig, « Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [27] R. E. Mark, « Molecular and Cell Wall Structure of Wood », in *Adhesion in Cellulosic and Wood-Based Composites*, J. F. Oliver, Éd. Boston, MA: Springer US, 1981, p. 7-51.
- [28] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, et D. K. Johnson, « Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance », *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, n° 1, 2010.
- [29] H. Steinmeier, « 3. Acetate manufacturing, process and technology 3.1 Chemistry of cellulose acetylation », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 49-60, 2004.
- [30] C. Y. Liang et R. H. Marchessault, « Hydrogen bonds in native celluloses », *J. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 129, p. 529-531, 2003.
- [31] K. Tashiro et M. Kobayashi, « Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds », *Polymer*, vol. 32, n° 8, p. 1516-1526, 1991.
- [32] M. Spinu, « Évaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [33] S. Dumitriu, Éd., *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2005.
- [34] P. T. Larsson, K. Wickholm, et T. Iversen, « A CP/MAS13C NMR investigation of molecular ordering in celluloses », *Carbohydr. Res.*, vol. 302, n° 1-2, p. 19-25, 1997.
- [35] M. Ioelovich, A. Leykin, et O. Figovsky, « Study of cellulose paracrystallinity », *BioResources*, vol. 5, p. 1393-1407, 2010.
- [36] S. Perez, « Structure et morphologie de la cellulose », janv. 2000.
- [37] D. N.-S. Hon et N. Shiraishi, Éd., *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd ed., And expanded. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [38] M. Mazza, « Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [39] S. Wu, D. Shen, J. Hu, H. Zhang, et R. Xiao, « Role of β -O-4 glycosidic bond on thermal degradation of cellulose », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 119, p. 147-156, 2016.
- [40] K. Vizárová, S. Kirschnerová, F. Kačík, A. Briškárová, Š. Šutý, et S. Katuščák, « Relationship between the decrease of degree of polymerisation of cellulose and the loss of groundwood pulp paper mechanical properties during accelerated ageing », *Chem. Pap.*, vol. 66, n° 12, p. 1124-1129, 2012.
- [41] K. Kamide et M. Saito, « Thermal Analysis of Cellulose Acetate Solids with Total Degrees of Substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92 », *Polym. J.*, vol. 17, n° 8, p. 919-928, 1985.
- [42] M. Poletto, H. Ornaghi, et A. Zattera, « Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties », *Materials*, vol. 7, n° 9, p. 6105-6119, 2014.
- [43] C. Williams et M. Hillmyer, « Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews », *Polym. Rev.*, vol. 48, p. 1-10, 2008.
- [44] S. Paunonen, « Strength and Barrier Enhancements of Cellophane and Cellulose Derivative Films: A Review », *BioResources*, vol. 8, 2013.
- [45] K. Balser *et al.*, « Cellulose Esters », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [46] M. C. Shelton, « Cellulose Esters, Inorganic », in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

- [47] F. Besson, « Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée: amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique », Thèse de doctorat, Centre de mise en forme des matériaux, Sophia Antipolis, Alpes-Maritimes, France, 2013.
- [48] R. P. Rich, « Cellulose Ester Plastics (Organic) », in *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, G. D. Considine, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [49] A. P. N. Franchimont, « L'action de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, sur la cellulose », *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.*, vol. 18, n° 12, p. 472-476, 1899.
- [50] P. Rustemeyer, « 1. History of CA and evolution of the markets », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 1-6, 2004.
- [51] P. Carollo et B. Grospietro, « 5.5 Plastic materials », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 335-352, 2004.
- [52] P. Rustemeyer, « 5.2 CA filter tow for cigarette filters », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 267-292, 2004.
- [53] IHS Market, « Cellulose Acetate Flake - Chemical Economics Handbook (CEH) », 2016.
- [54] Hexa Research, « Global Cellulose Acetate Market Size, Share Report, 2014-2024 », 2017.
- [55] MarketsandMarkets, « Cellulose Acetate Market by Type (Fiber, and Plastic) Application (Cigarette Filters, Textiles & Apparel, Photographic Films, Tapes & Labels), Region (North America, Europe, APAC, Middle East & Africa, South America) - Global Forecast to 2022 », 2018.
- [56] R. C. Law, « 5. Applications of cellulose acetate 5.1 Cellulose acetate in textile application », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 255-266, 2004.
- [57] Global Industry Analysts, Inc., « Declining Consumption of Acetate Tow Impacts Growth in the Cellulose Acetate Market », 2018.
- [58] P. w. Law, A. Longdon, et G. g. Willins, « 5.3 Solvent cast cellulose diacetate film », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 293-322, mars 2004.
- [59] H. Sata, M. Murayama, et S. Shimamoto, « 5.4 Properties and applications of cellulose triacetate film », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 323-334, 2004.
- [60] K. J. Edgar, « Cellulose esters in drug delivery », *Cellulose*, vol. 14, n° 1, p. 49-64, 2006.
- [61] G. Rodrigues Filho *et al.*, « Controlled release of drugs from cellulose acetate matrices produced from sugarcane bagasse: monitoring by square-wave voltammetry », *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 42, n° 7, p. 1066-1072, 2016.
- [62] W. G. Glasser, « 6. Prospects for future applications of cellulose acetate », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 371-394, 2004.
- [63] T. Shibata, « 5.6 Cellulose acetate in separation technology », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 353-370, 2004.
- [64] L. A. N. El-Din, A. El-Gendi, N. Ismail, K. A. Abed, et A. I. Ahmed, « Evaluation of cellulose acetate membrane with carbon nanotubes additives », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, p. 259-264, 2015.
- [65] M. Hassan-Nejad, J. Ganster, A. Bohn, M. Pinnow, et B. Volkert, « Bio-Based Nanocomposites of Cellulose Acetate and Nano-Clay with Superior Mechanical Properties », *Macromol. Symp.*, vol. 280, n° 1, p. 123-129, 2009.
- [66] O. A. El Seoud et T. Heinze, « Organic Esters of Cellulose: New Perspectives for Old Polymers », in *Polysaccharides I*, vol. 186, T. Heinze, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 103-149.
- [67] V. K. Varshney et S. Naithani, « Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources », in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, et I. Kaur, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 43-60.
- [68] D. N.-S. Hon, Éd., *Chemical modification of lignocellulosic materials*, 1st Edition. New York: M. Dekker, 1996.
- [69] H. Jing, Z. Liu, H. Li, G. Wang, et J. Pu, « Solubility of wood-cellulose in LiCl/DMAC solvent system », *For. Stud. China*, vol. 9, n° 3, p. 217-220, 2007.

- [70] B. A. P. Ass, E. Frollini, et T. Heinze, « Studies on the Homogeneous Acetylation of Cellulose in the Novel Solvent Dimethyl Sulfoxide/Tetrabutylammonium Fluoride Trihydrate », *Macromol. Biosci.*, vol. 4, n° 11, p. 1008-1013, 2004.
- [71] R. B. Seymour et E. L. Johnson, « Acetylation of DMSO:PF solutions of cellulose », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, n° 1, p. 1-11, 1978.
- [72] H. Kono, C. Oka, R. Kishimoto, et S. Fujita, « NMR characterization of cellulose acetate: Mole fraction of monomers in cellulose acetate determined from carbonyl carbon resonances », *Carbohydr. Polym.*, vol. 170, p. 23-32, 2017.
- [73] P. Luo *et al.*, « Kinetic Study of the Acetylation of Cotton Linter Pulp », *BioResources*, vol. 8, n° 2, 2013.
- [74] C. E. C. Jr, *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition*. CRC Press, 2003.
- [75] A. Bendaoud, « Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2014.
- [76] O. Jogunola, V. Eta, M. Hedenström, O. Sundman, T. Salmi, et J.-P. Mikkola, « Ionic liquid mediated technology for synthesis of cellulose acetates using different co-solvents », *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, p. 341-348, 2016.
- [77] Y. Cao, J. Zhang, J. He, H. Li, et Y. Zhang, « Homogeneous Acetylation of Cellulose at Relatively High Concentrations in an Ionic Liquid », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 18, n° 3, p. 515-522, 2010.
- [78] J. Li *et al.*, « Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst », *Molecules*, vol. 14, n° 9, p. 3551-3566, 2009.
- [79] Y. Tezuka et Y. Tsuchiya, « Determination of substituent distribution in cellulose acetate by means of a ¹³C NMR study on its propanoated derivative », *Carbohydr. Res.*, vol. 273, n° 1, p. 83-91, 1995.
- [80] M. A. Bhatti et P. Howard, « A kinetic study of the acid catalysed degradation of cellulose triacetate in chloroform/acetic anhydride solution », *Makromol. Chem.*, vol. 177, n° 1, p. 101-120, janv. 1976.
- [81] J.-H. Q. Pinto, Z.-E. Dadach, A. Lemoyne, et S. Kaliaguine, « Acid Hydrolysis of Glycosidic Bonds in Polysaccharides: Modelling and Stochastic Simulation », in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, p. 1583-1597.
- [82] S. Fischer, K. Thümmel, B. Volkert, K. Hettrich, I. Schmidt, et K. Fischer, « Properties and Applications of Cellulose Acetate », *Macromol. Symp.*, vol. 262, p. 89-96, 2008.
- [83] A. Hummel, « 3.2 Industrial processes », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 61-80, 2004.
- [84] O. Olabisi et K. Adewale, *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, 1997.
- [85] K. Kamide, « 3 - Molecular Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives », in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, K. Kamide, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2005, p. 189-444.
- [86] E. B. Atkinson, « The rheology of cellulose derivatives », in *Rheology*, Elsevier, 1958, p. 233-259.
- [87] H. O. Ghareeb, « Development of new analytical methods to characterize the heterogeneity of cellulose acetates », Thèse de doctorat, Universität Darmstadt, 2013.
- [88] H. Kono, H. Hashimoto, et Y. Shimizu, « NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity », *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, p. 91-100, 2015.
- [89] K. Kamide, « 2 - Characterization of Molecular Structure of Cellulose Derivatives », in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, K. Kamide, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2005, p. 25-188.
- [90] M. Sousa *et al.*, « Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 34, p. 10939-10953, 2010.

- [91] C. M. Buchanan, K. J. Edgar, J. A. Hyatt, et A. K. Wilson, « Preparation of cellulose [1-carbon-13]acetates and determination of monomer composition by NMR spectroscopy », *Macromolecules*, vol. 24, n° 11, p. 3050-3059, 1991.
- [92] V. I. Kovalenko, « Inhomogeneity in the molecular structure of cellulose nitrates », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 64, n° 8, p. 753-766, 1995.
- [93] H. Kawanishi, Y. Tsunashima, et F. Horii, « A nest of structures in dynamics of cellulose diacetate in N,N-dimethylacetamide in quiescent solution state studied by dynamic light scattering », *J. Chem. Phys.*, vol. 109, n° 24, p. 11027, 1998.
- [94] S. Desvergne, « Polymacromonomères : Synthèse - Diffusion de Neutrons aux Petits Angles - Rhéologie de l'architecture ramifiée à la conformation : étoiles et cylindres chevelus au repos et sous écoulement », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2005.
- [95] T. G. Fawcett *et al.*, « Reference materials for the study of polymorphism and crystallinity in cellulose », *Powder Diffr.*, vol. 28, n° 1, p. 18-31, 2013.
- [96] M. Scandola et G. Ceccorulli, « Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 1. Cellulose acetate », *Polymer*, vol. 26, n° 13, p. 1953-1957, 1985.
- [97] C. Bao, « Cellulose acetate / plasticizer systems: structure, morphology and dynamics », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 2015.
- [98] B. Wang, J. Chen, H. Peng, J. Gai, J. Kang, et Y. Cao, « Investigation on Changes in the Miscibility, Morphology, Rheology and Mechanical Behavior of Melt Processed Cellulose Acetate through Adding Polyethylene Glycol as a Plasticizer », *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 55, p. 894-907, 2016.
- [99] A. C. Puleo, D. R. Paul, et S. S. Kelley, « The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate », *J. Membr. Sci.*, vol. 47, n° 3, p. 301-332, 1989.
- [100] C.-W. C. Hsieh et J. F. Kadla, « Effect of regiochemistry on the viscoelastic properties of cellulose acetate gels », *Cellulose*, vol. 19, n° 5, p. 1567-1581, 2012.
- [101] H. Kawanishi, Y. Tsunashima, S. Okada, et F. Horii, « Change in chain stiffness in viscometric and ultracentrifugal fields: Cellulose diacetate in N, N-dimethylacetamide dilute solution », *J. Chem. Phys.*, vol. 108, n° 14, p. 6014-6025, 1998.
- [102] S. Ioan, A. M. Necula, I. Stoica, N. Olaru, et L. Olaru, « Influence of Casting Solution Characteristics on Cellulose Acetate Membranes: Rheology and Atomic Force Microscopy », *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 15, n° 3, p. 166-181, 2010.
- [103] A. Elidrissi, S. E. Barkany, A. Hassan, et A.-K. Maaroufi, « New Approach to Predict the Solubility of Polymers, Application: Cellulose Acetate at Various DS, Prepared from Alfa "Stipa tenacissima" of Eastern Morocco », *ResearchGate*, vol. 3, n° 2, 2012.
- [104] J. M. G. Cowie, A. Maconnachie, et R. J. Ranson, « Phase Equilibria in Cellulose Acetate-Acetone Solutions. The Effect of the Degree of Substitution and Molecular Weight on Upper and Lower Critical Solution Temperatures », *Macromolecules*, vol. 4, n° 1, p. 57-61, 1971.
- [105] J. F. Kadla et C.-W. C. Hsieh, « Effect of processing conditions on gel formation in ternary cellulose acetate systems », *Cellulose*, vol. 19, n° 1, p. 69-79, 2011.
- [106] C. M. Keely, X. Zhang, et V. J. McBrierty, « Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: a solid-state NMR study », *J. Mol. Struct.*, vol. 355, n° 1, p. 33-46, 1995.
- [107] K. D. Goebel et G. Berry, « Properties of cellulose acetate in solution. II. Light scattering and elasticity measurements on gels in benzyl alcohol », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, p. 555-577, 1977.
- [108] A. M. Necula, N. Olaru, L. Olaru, et S. Ioan, « Influence of the Substitution Degree on the Dilute Solution Properties of Cellulose Acetate », *J. Macromol. Sci. Phys.*, vol. 47, n° 5, p. 913-928, 2008.
- [109] H. Kawanishi, Y. Tsunashima, et F. Horii, « Dynamic Light Scattering Study of Structural Changes of Cellulose Diacetate in Solution under Couette Flow », *Macromolecules*, vol. 33, n° 6, p. 2092-2097, 2000.

- [110] C. Appaw, R. D. Gilbert, S. A. Khan, et J. F. Kadla, « Phase separation and heat-induced gelation characteristics of cellulose acetate in a mixed solvent system », *Cellulose*, vol. 17, n° 3, p. 533-538, 2010.
- [111] Y. Tsunashima, H. Kawanishi, et F. Horii, « Reorganization of Dynamic Self-Assemblies of Cellulose Diacetate in Solution: Dynamical Critical-like Fluctuations in the Lower Critical Solution Temperature System », *Biomacromolecules*, vol. 3, n° 6, p. 1276-1285, 2002.
- [112] M. M. F. Ferrarezi, G. V. Rodrigues, M. I. Felisberti, et M. do C. Gonçalves, « Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure », *Eur. Polym. J.*, vol. 49, n° 9, p. 2730-2737, 2013.
- [113] J. Simon, H. P. Müller, R. Koch, et V. Müller, « Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, n° 1-3, p. 107-115, 1998.
- [114] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Höfner, « Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, n° 1, p. 152-165, 2010.
- [115] J.-D. Gu, D. Eberiel, S. P. McCarthy, et R. A. Gross, « Degradation and mineralization of cellulose acetate in simulated thermophilic compost environments », *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 1, n° 4, p. 281-291, 1993.
- [116] J. Puls, C. Altaner, et B. Saake, « 4.3 Degradation and modification of cellulose acetates by biological systems », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 239-254, 2004.
- [117] N. K. Budhavaram, B. Lu, C. D. McGrady, M. T. Combs, et K. Pan, « Cellulose Acetate as a Tunable Bio-Based Engineered Material », *Plast. Eng.*, 2015.
- [118] A. M. Sookne et M. Harris, *Mechanical properties of cellulose acetate as related to molecular chain length*. National Bureau of Standards, 1943.
- [119] Yoshikuni Teramoto, « Functional Thermoplastic Materials from Derivatives of Cellulose and Related Structural Polysaccharides », *Molecules*, vol. 20, n° 4, p. 5487-5527, 2015.
- [120] T. Hatakeyama et H. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [121] M. da C. C. Lucena, A. E. V. de Alencar, S. E. Mazzeto, et S. de A. Soares, « The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, n° 1, p. 149-155, 2003.
- [122] S. Zepnik, S. Kabasci, R. Kopitzky, H.-J. Radusch, et T. Wodke, « Extensional Flow Properties of Externally Plasticized Cellulose Acetate: Influence of Plasticizer Content », *Polymers*, vol. 5, n° 3, p. 873-889, 2013.
- [123] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, et D. Bressler, « Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 43, p. 13379, 2013.
- [124] E. H. Immergut et H. F. Mark, « Principles of Plasticization », in *Plasticization and Plasticizer Processes*, vol. 48, N. A. J. Platzler, Éd. 1965, p. 1-26.
- [125] M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, et M. M. Beppu, « Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review », *Eur. Polym. J.*, vol. 47, n° 3, p. 254-263, 2011.
- [126] M. Bocqué, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, et J.-J. Robin, « Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 54, n° 1, p. 11-33, 2016.
- [127] P. Verrier, « Plastifiants », *Tech. Ing. Adjuv. Plast.*, 1992.
- [128] A. Marcilla et M. Beltran, « 5 - Mechanisms of plasticizers action », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., G. Wypych, Éd. ChemTec Publishing, 2017, p. 119-134.
- [129] P. Wojciechowska, « The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids », in *Recent Advances in Plasticizers*, InTech, 2012.
- [130] G. Wypych, « 7 - Plasticizer motion and diffusion », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., G. Wypych, Éd. ChemTec Publishing, 2017, p. 165-186.

- [131] G. Wypych, Éd., « 14 - Plasticizers in various processing methods », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., ChemTec Publishing, 2017, p. 607-659.
- [132] A. K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, et L. T. Drzal, « Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics », *Polym Eng Sci*, vol. 43, n° 5, p. 1151-1161, 2003.
- [133] G. Wypych, « 11 - Plasticizers use and selection for specific polymers », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., G. Wypych, Éd. ChemTec Publishing, 2017, p. 333-483.
- [134] R. Quintana *et al.*, « Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, n° 9, p. 1556-1562, 2013.
- [135] G. Wypych, « 10 - Effect of plasticizers on properties of plasticized materials », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., G. Wypych, Éd. ChemTec Publishing, 2017, p. 209-332.
- [136] T. T. Bui, G. Giovanoulis, A. P. Cousins, J. Magnér, I. T. Cousins, et C. A. de Wit, « Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters », *Sci. Total Environ.*, vol. 541, p. 451-467, 2016.
- [137] G. Wypych, Éd., « 17 - Health and safety issues with plasticizers and plasticized materials », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., ChemTec Publishing, 2017, p. 681-743.
- [138] V. Roháč *et al.*, « Vapour pressure of diethyl phthalate », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, n° 11, p. 929-937, 2004.
- [139] J. Sekizawa, S. Dobson, et R. J. Touch III, « Concise International Chemical Assessment Document 52: Diethyl phthalate », *IPCS Concise Int. Chem. Assess. Doc.*, 2003.
- [140] V. T. Phuong, S. Verstiche, P. Cinelli, I. Anguillesi, M.-B. Coltelli, et A. Lazzeri, « Cellulose Acetate Blends - Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability », *J. Renew. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 35-41, 2014.
- [141] R. Quintana, O. Persenaire, L. Bonnaud, et P. Dubois, « Recent advances in (reactive) melt processing of cellulose acetate and related biodegradable bio-compositions », *Polym. Chem.*, vol. 3, p. 591-595, 2012.
- [142] G. Wypych, Éd., « 1 - Introduction », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., ChemTec Publishing, 2017, p. 1-6.
- [143] C. Y. Bao, D. R. Long, et C. Vergelati, « Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems », *Carbohydr. Polym.*, vol. 116, p. 95-102, 2015.
- [144] B. Vidéki, S. Klébert, et B. Pukánszky, « External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: Structure and properties », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, n° 8, p. 873-883, 2007.
- [145] I. B. Rabinovich, V. I. Pet'kov, et S. S. Zarudayeva, « Physicochemical analysis of mixtures of cellulose diacetate with triacetin and thermodynamic characteristics of the process of mixing them », *Polym. Sci. USSR*, vol. 27, p. 2040-2047, 1985.
- [146] I. B. Rabinovich, A. N. Mochalov, L. Y. Tsvetkova, T. B. Khlyustova, Y. M. Moseyeva, et V. A. Maslova, « Calorimetric methods and determination results of compatibility of a number of plasticizers with polymers », *Acta Polym.*, vol. 34, n° 8, p. 482-488, 1983.
- [147] V. P. Uryash, I. B. Rabinovich, A. N. Mochalov, et T. B. Khlyustova, « Thermal and calorimetric analysis of cellulose, its derivatives and their mixtures with plasticizers », *Thermochim. Acta*, vol. 93, p. 409-412, 1985.
- [148] E. Richardson, M. Truffa Giachet, M. Schilling, et T. Learner, « Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, p. 231-236, 2014.

- [149] V. J. McBrierty, C. M. Keely, F. M. Coyle, H. Xu, et J. K. Vij, « Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: molecular motion and relaxation », *Faraday Discuss.*, vol. 103, n° 0, p. 255-268, 1996.
- [150] M. Scandola et G. Ceccorulli, « Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 2. Effect of diethylphthalate on the dynamic mechanical relaxations of cellulose acetate », *Polymer*, vol. 26, n° 13, p. 1958-1962, 1985.
- [151] M. Gilbert, « Cellulose Plastics », in *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier, 2017, p. 617-630.
- [152] V. Y. Senichev et V. V. Tereshatov, « 6 - Theories of compatibility », in *Handbook of Plasticizers*, Third Edition., G. Wypych, Éd. ChemTec Publishing, 2017, p. 135-164.
- [153] O. A. Fridman et A. V. Sorokina, « Criteria of efficiency of cellulose acetate plasticization », *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 48, n° 5, p. 233-236, 2006.
- [154] O. A. Fridman, « Structural-relaxation Mechanism of Glassy-like Polymers Plasticization », *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 3, n° 2, p. 7-12, 2013.
- [155] C. W. Fong, « The impact fracture toughness of plasticized cellulose acetate and the relationship with the secondary loss transition », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, n° 9, p. 3585-3590, 1982.
- [156] V. P. Ghiya, V. Dave, R. A. Gross, et S. P. Mccarthy, « Biodegradability of Cellulose Acetate Plasticized with Citrate Esters », *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 33, n° 5, p. 627-638, 1996.
- [157] C. M. Buchanan *et al.*, « The influence of degree of substitution on blend miscibility and biodegradation of cellulose acetate blends », *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 4, n° 3, p. 179-195, 1996.
- [158] R. Erdmann, S. Kabasci, J. Kurek, et S. Zepnik, « Study of Reactive Melt Processing Behavior of Externally Plasticized Cellulose Acetate in Presence of Isocyanate », *Mater. 1996-1944*, vol. 7, n° 12, p. 7752-7769, 2014.
- [159] R. R. Crawford et O. K. Esmerian, « Effect of plasticizers on some physical properties of cellulose acetate phthalate films », *J. Pharm. Sci.*, vol. 60, n° 2, p. 312, 1971.
- [160] R. Lapasin et S. Pricl, *The polysaccharides: sources and structures*. Boston, MA: Springer US, 1995.
- [161] C. S. Wang et J. R. Fried, « Viscoelastic properties of concentrated cellulose acetate solutions », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 36, n° 5, p. 929-945, 1992.
- [162] W.-K. Wee et M. R. Mackley, « The rheology and processing of a concentrated cellulose acetate solution », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, n° 6, p. 1131-1144, 1998.
- [163] Y. Tsunashima et H. Kawanishi, « Shear induced fluctuations and fluctuation-length transition in the quasiflexible polymer in a solution of a hydrogen-bond enhancing solvent », *J. Chem. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 3294, 1999.
- [164] A. Bendaoud et Y. Chalamet, « Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing », *Carbohydr. Polym.*, vol. 108, p. 75-82, 2014.
- [165] C. Carrot et J. Guillet, « Viscoélasticité linéaire des polymères fondus », *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.*, 1999.
- [166] C. Peiti, « Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [167] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [168] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, 1988.
- [169] T. C. B. McLeish, « Tube theory of entangled polymer dynamics », *Adv. Phys.*, vol. 51, n° 6, p. 1379-1527, 2002.
- [170] M. L. Williams, R. F. Landel, et J. D. Ferry, « The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 14, p. 3701-3707, 1955.

- [171] C. Rudaz et T. Budtova, « Rheological and hydrodynamic properties of cellulose acetate/ionic liquid solutions », *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, n° 2, p. 1966-1971, 2013.
- [172] C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings, et C. Bailly, « Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight », *Polymer*, vol. 47, n° 13, p. 4461-4479, 2006.
- [173] C. Carrot et J. Guillet, « Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus », *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.*, 2000.
- [174] A. S. Lodge, « Constitutive equations from molecular network theories for polymer solutions », *Rheol. Acta*, vol. 7, n° 4, p. 379-392, déc. 1968.
- [175] A. S. Lodge, « Elastic recovery and polymer-polymer interactions », *Rheol. Acta*, vol. 28, n° 5, p. 351-362, sept. 1989.
- [176] H. A. Barnes, J. F. Hutton, et K. Walters, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
- [177] Y. Bereaux, « Non-Linear Viscoelasticity », Site de Plasturgie de l'INSA-Lyon, Bellignat, France, 2004.
- [178] M. Yrieix, « Impact du couplage charges / matrice sur les propriétés rhéologiques de nanocomposites silice / élastomère : application aux défauts volumiques d'extrusion », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 2016.
- [179] C. Riedel, « Dielectric and mechanical properties of polymers at macro and nanoscale », Thèse de doctorat, Institut d'Electronique du Sud, Montpellier, France, 2010.
- [180] F. Malz et H. Jancke, « Validation of quantitative NMR », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 38, n° 5, p. 813-823, 2005.
- [181] S. K. Bharti et R. Roy, « Quantitative ¹H NMR spectroscopy », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 35, p. 5-26, 2012.
- [182] P.-Y. Baillif, « Etude par spectroscopies mécaniques, diélectrique et diffusion de la lumière de la croissance de réseaux polyuréthanes », Thèse de doctorat, Université du Maine - Le Mans, 1998.
- [183] Z. Youssef, « Étude thermodynamique de la formation d'hydrates en absence d'eau liquide : mesures et modélisation », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 2009.
- [184] P. R. Couchman et F. E. Karasz, « A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures », *Macromolecules*, vol. 11, n° 1, p. 117-119, 1978.
- [185] K. Ben Azouz, « Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
- [186] H. Watanabe, « Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, n° 9, p. 1253-1403, 1999.
- [187] S. Trinkle et C. Friedrich, « Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers », *Rheol. Acta*, vol. 40, n° 4, p. 322-328, 2001.
- [188] A. Jean-François et A. Pierre, *Mise en forme des polymères (4e éd.) : Approche thermomécanique de la plasturgie*. Lavoisier, 2014.
- [189] P. J. Flory, « Molecular Theory of Rubber Elasticity », *Polym. J.*, vol. 17, p. 1, janv. 1985.
- [190] R. Laghmach, « Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2014.
- [191] A. Jaishankar, M. Wee, L. Matia-Merino, K. K. T. Goh, et G. H. McKinley, « Probing hydrogen bond interactions in a shear thickening polysaccharide using nonlinear shear and extensional rheology », *Carbohydr. Polym.*, vol. 123, p. 136-145, 2015.
- [192] M. S. M. Wee, L. Matia-Merino, S. M. Carnachan, I. M. Sims, et K. K. T. Goh, « Structure of a shear-thickening polysaccharide extracted from the New Zealand black tree fern, *Cyathea medullaris* », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 70, p. 86-91, 2014.

- [193] M. S. M. Wee, L. Matia-Merino, et K. K. T. Goh, « Time- and shear history-dependence of the rheological properties of a water-soluble extract from the fronds of the black tree fern, *Cyathea medullaris* », *J. Rheol.*, vol. 59, n° 2, p. 365-376, 2015.
- [194] A. K. Lele et R. A. Mashelkar, « Energetically crosslinked transient network (ECTN) model: implications in transient shear and elongation flows », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 75, n° 1, p. 99-115, 1998.
- [195] K. K. T. Goh, L. Matia-Merino, C. E. Hall, P. J. Moughan, et H. Singh, « Complex Rheological Properties of a Water-Soluble Extract from the Fronds of the Black Tree Fern, *Cyathea medullaris* », *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 11, p. 3414-3421, 2007.
- [196] M. E. Muñoz, A. Santamaría, J. Guzmán, et E. Riande, « Enhancement of the first normal stress coefficient and dynamic moduli during shear thickening of a polymer solution », *J. Rheol.*, vol. 47, n° 4, p. 1041-1050, 2003.
- [197] J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill, 1992.
- [198] E. V. Ruymbeke, « Preface: Special Issue on Associating Polymers », *J. Rheol.*, vol. 61, n° 6, p. 1099, nov. 2017.
- [199] D. A. Cerqueira, G. R. Filho, et R. M. N. Assunção, « A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate », *Polym. Bull.*, vol. 56, n° 4-5, p. 475-484, 2006.
- [200] H. M. Spurlin, A. F. Martin, et H. G. Tennent, « Characterization of cellulose derivatives by solution properties: Plasticizers as solvents », *J. Polym. Sci.*, vol. 1, n° 2, p. 63-74, 1946.
- [201] S. Gupta, X. Yuan, T. C. Mike Chung, M. Cakmak, et R. A. Weiss, « Influence of hydrogen bonding on the melt rheology of polypropylene », *Polymer*, vol. 107, p. 223-232, 2016.
- [202] E. Fleury, J. Dubois, C. Leonard, J. P. Joseleau, et H. Chanzy, « Microgels and ionic associations in solutions of cellulose diacetate », *Cellulose*, vol. 1, n° 2, p. 131-144, 1994.

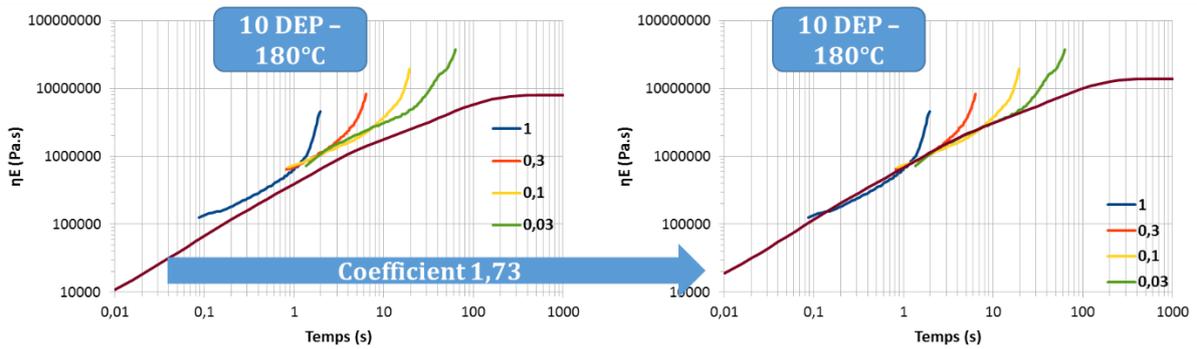
Annexes

Références	16XDX0002	16XDX0003	16XDX0004	16XDX0005	16XDX0006	16XDX0007
Désignation	30% TA (5)	25% TA (6)	20% TA (7)	15% TA (8)	10% TA (9)	35% TA (10)
Date de réalisation	19/01/2016	19/01/2016	19/01/2016	19/01/2016	19/01/2016	19/01/2016
Produit Final	Film d'acétate de cellulose plastifiée					
Matrice	Acétate de cellulose RON 3 Réf 1209625					
Taux	70%	75%	80%	85%	90%	65%
Additif	Triacétine lot N° CH151016A					
Taux	30,00%	25,00%	20,00%	15,00%	10,00%	35,00%
Doseur 1 liquide						
Produit	Triacétine					
Taux	30	25	20	15	10	35
Débit théorique (kg/h)	1,8	1,5	1,2	0,9	0,6	2,1
Facteur de dosage						
Doseur 3 Gaveur latéral						
Produit	Poudre acétate de cellulose					
Taux	70	75	80	85	90	65
Débit théorique (kg/h)	4,2	4,5	4,8	5,1	5,4	3,9
Facteur de dosage						
Vitesse (t/min)	100,00	100,00	100,00	150,00	150,00	150,00
Extrudeuse bi-vis Leistritz						
Profil de vis						
Éléments de transport, peu de cisaillement						
Buse/filière						
Filière plate						
Energie spécifique (kWh/kg)	0,162	0,259	0,17	0,149	0,227	?
Vitesse (vis)	200	200	150	135	200	200
Couple (%)	44	62	68	71	78	32
P nez de vis (bar)	33	47	64	70	79	21
Température extrudeuse (°C)	180	180	200	215	225	175
Température filière (°C)	200	200	210	220	235	200
Température matière (°C)	182	181	202	217	228	177
Filmeuse CR-7 / 300						
Vitesse chill roll (m/min)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Vitesse rouleau d'appel (m/min)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Température chill roll (°C)	70	70	70	85	85	65
Pression air refroidissement (bar)	2	2	2	2	2	2
Passage du film dans les rouleaux	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"

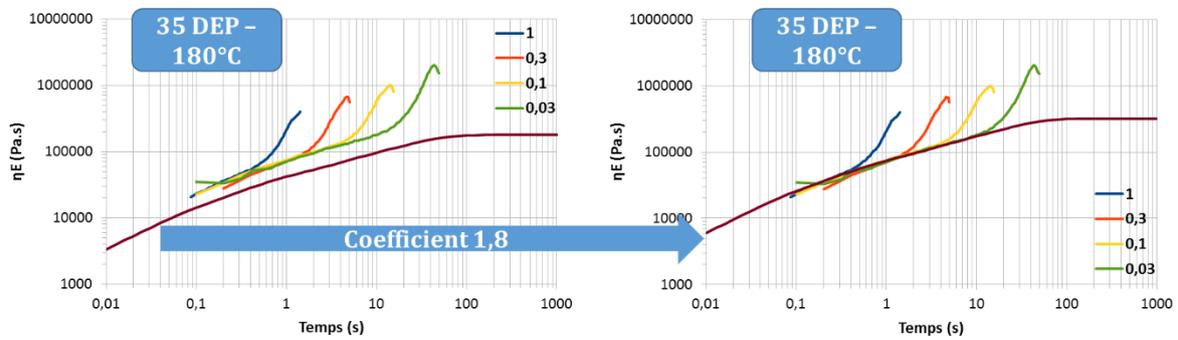
Annexe 1 : Conditions de mise en œuvre pour l'extrusion des échantillons plastifiés par de la triacétine

Références	16XDX0008	16XDX0009	16XDX0010	16XDX0011	16XDX0012	16XDX0013	16XDX0014	16XDX0015
Designation	35% DEP (11)	30% DEP (12)	25% DEP (13)	20% DEP (14)	15% DEP (15)	30% DEP (16)	15% DEP (17)	10% DEP (18)
Date de réalisation	20/01/2016	20/01/2016	20/01/2016	20/01/2016	20/01/2016	21/01/2016	21/01/2016	21/01/2016
Produit Final	Film d'acétate de cellulose plastifiée							
Matrice	Acétate de cellulose RON 3 Réf 1209625							
Taux	65%	70%	75%	80%	85%	70%	85%	90%
Additif	DEP lot N° 201504070004 Provichem							
Taux	35,00%	30,00%	25,00%	20,00%	15,00%	30,00%	15,00%	10,00%
Doseur 1 liquide								
Produit	DEP							
Taux	35	30	25	20	15	30	15	10
Débit théorique (kg/h)	2,1	1,8	1,5	1,2	0,9	2,1	1,3	0,6
Facteur de dosage								
Doseur 3 Gaveur latéral								
Produit	Poudre acétate de cellulose							
Taux	65	70	75	80	85	70	85	90
Débit théorique (kg/h)	3,9	4,2	4,5	4,8	5,1	4,9	5,7	5,4
Facteur de dosage								
Vitesse (l/min)	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Extrudeuse bi-vis Leistritz								
Profil de vis	Eléments de transport, peu de cisaillement							
Buse/filtre	Filtre plate							
Energie spécifique (kWh/kg)	0,123	0,098	0,224	0,174	0,191	0,125	0,133	0,18
Vitesse (vis)	150	100	200	200	200	150	150	200
Couple (%)	40	52	64	52	61	52	64	62
P nez de vis (bar)	28	44	55	43	53	38	53	60
Température extrudeuse (°C)	180	190	190	210	220	190	225	235
Température filière (°C)	200	200	210	235	245	210	240	245
Température matière (°C)	182	192	193	214	224	193	227	237
Filmreuse CR-7/300								
Vitesse chill roll (m/min)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
Vitesse rouleau d'appel (m/min)	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Température chill roll (°C)	65	70	70	70	70	70	85	90
Pression air refroidissement (bar)	2	2	2	2	2	2	2	2
Passage du film dans les rouleaux	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"	Passage en "S"

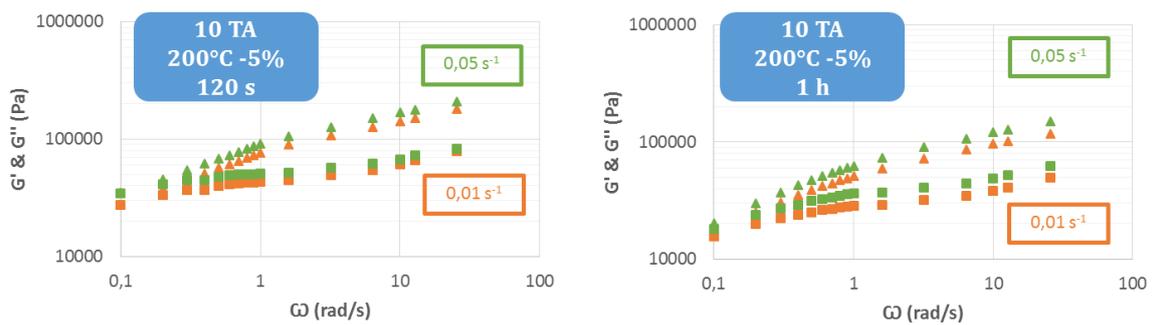
Annexe 2 : Conditions de mise en œuvre pour l'extrusion des échantillons plastifiés par du DEP



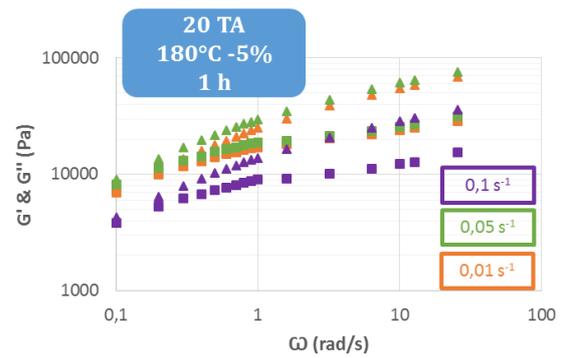
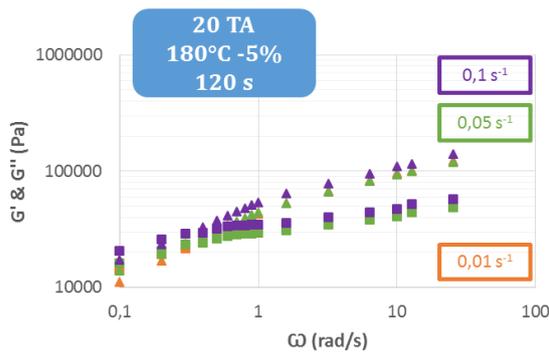
Annexe 3 : Détermination du coefficient correctif des modules par élongation pour 10% de DEP



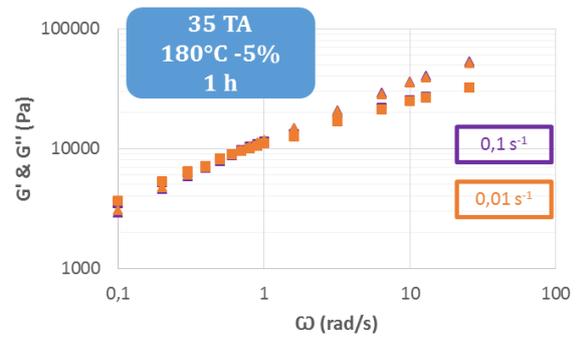
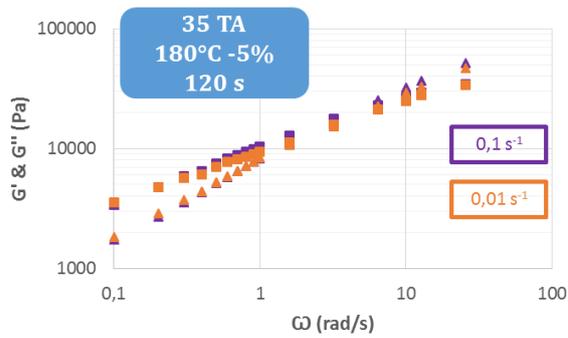
Annexe 4 : Détermination du coefficient correctif des modules par élongation pour 35% de DEP



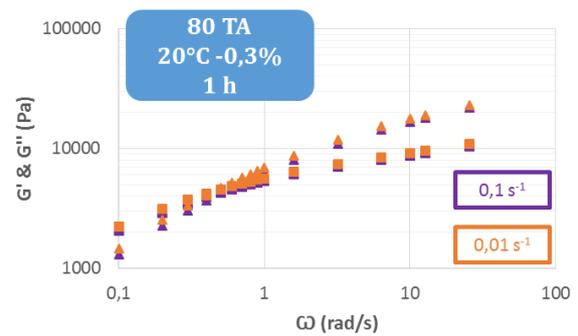
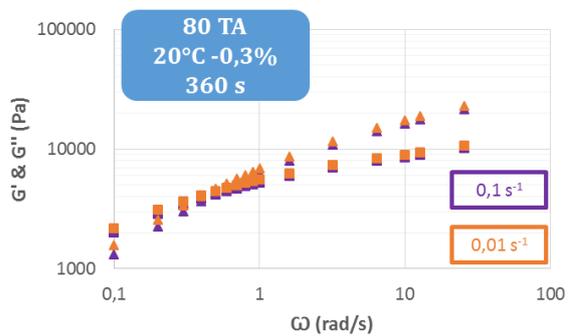
Annexe 5 : Absence d'effet de $\dot{\gamma}$ sur λ_n pour 10% de triacétine à 200°C après 120s et 1h de reconstruction



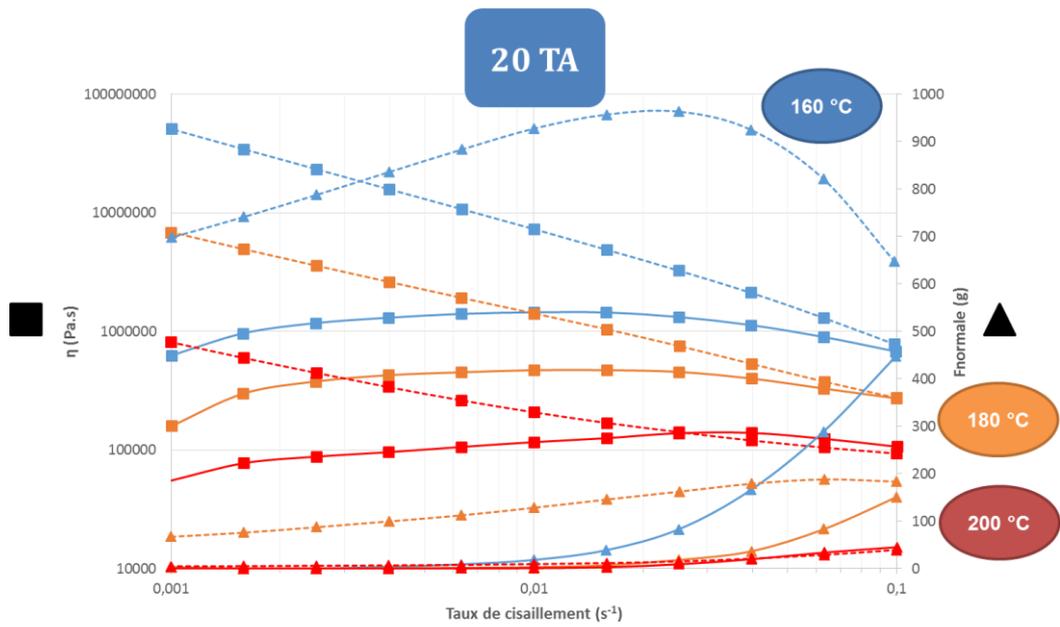
Annexe 6 : Absence d'effet de $\dot{\gamma}$ sur λ_n pour 20% de triacétine à 180°C après 120s et 1h de reconstruction



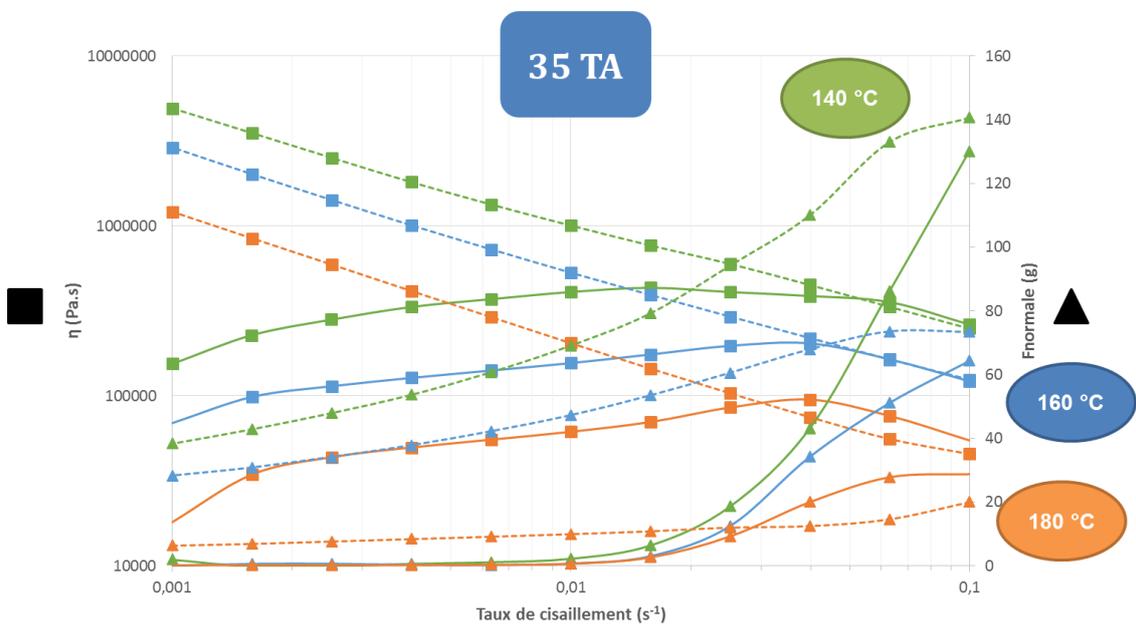
Annexe 7 : Absence d'effet de $\dot{\gamma}$ sur λ_n pour 35% de triacétine à 180°C après 120s et 1h de reconstruction



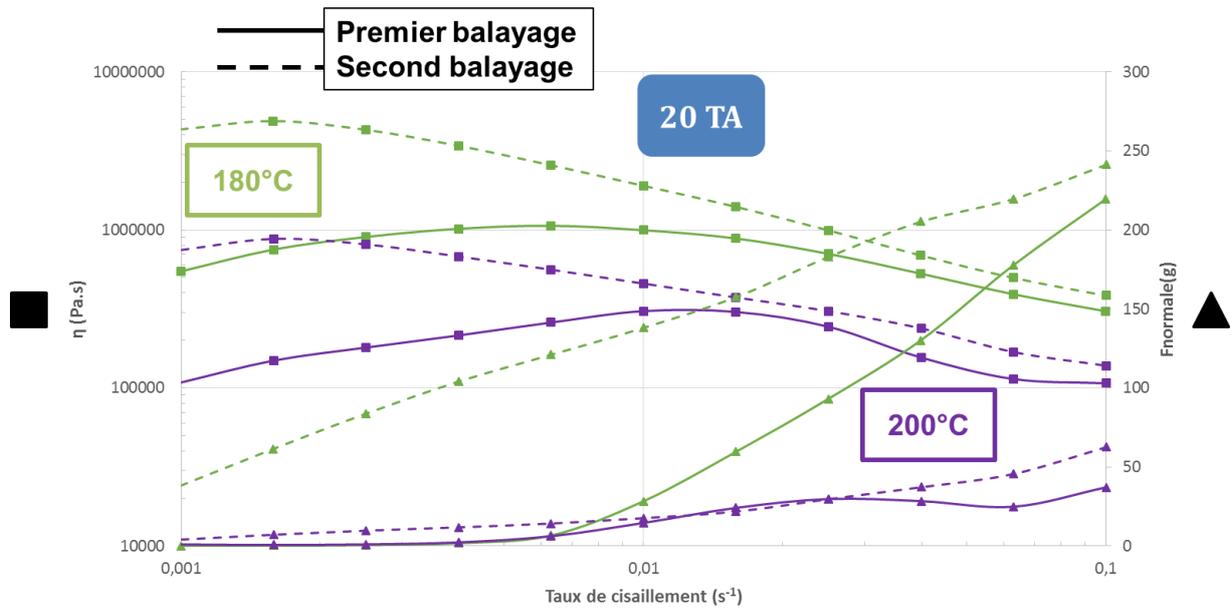
Annexe 8 : Absence d'effet de $\dot{\gamma}$ sur λ_n pour 80 TA à 20°C après 360s et 1h de reconstruction



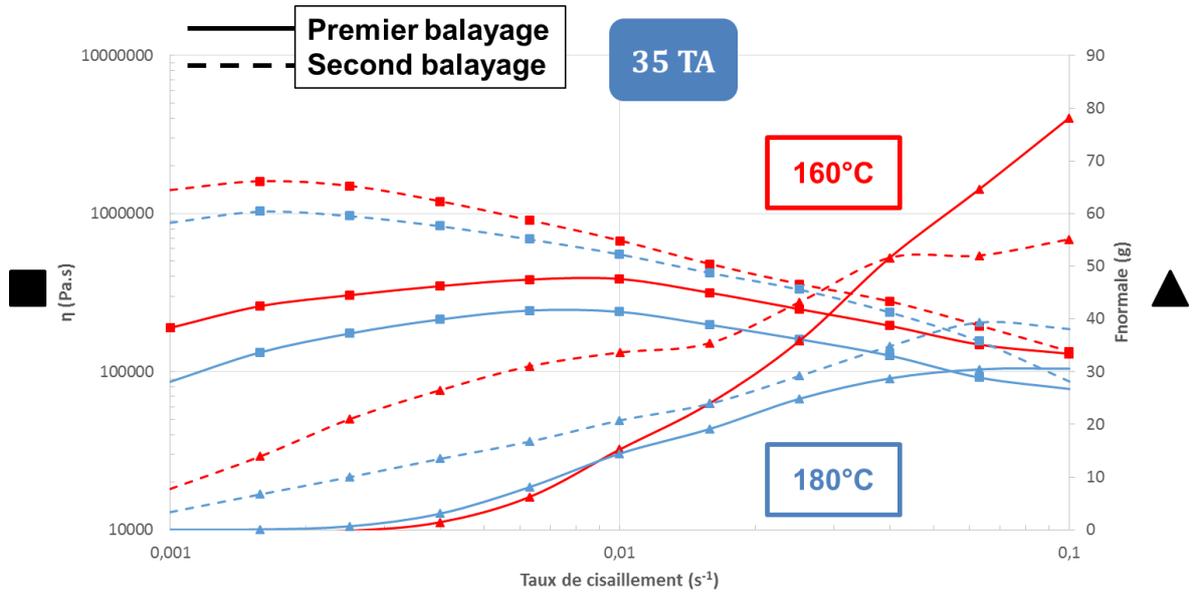
Annexe 9 : Balayages en cisaillement cycle hystérèse pour 20% de triacétine à 160°C, 180°C et 200°C



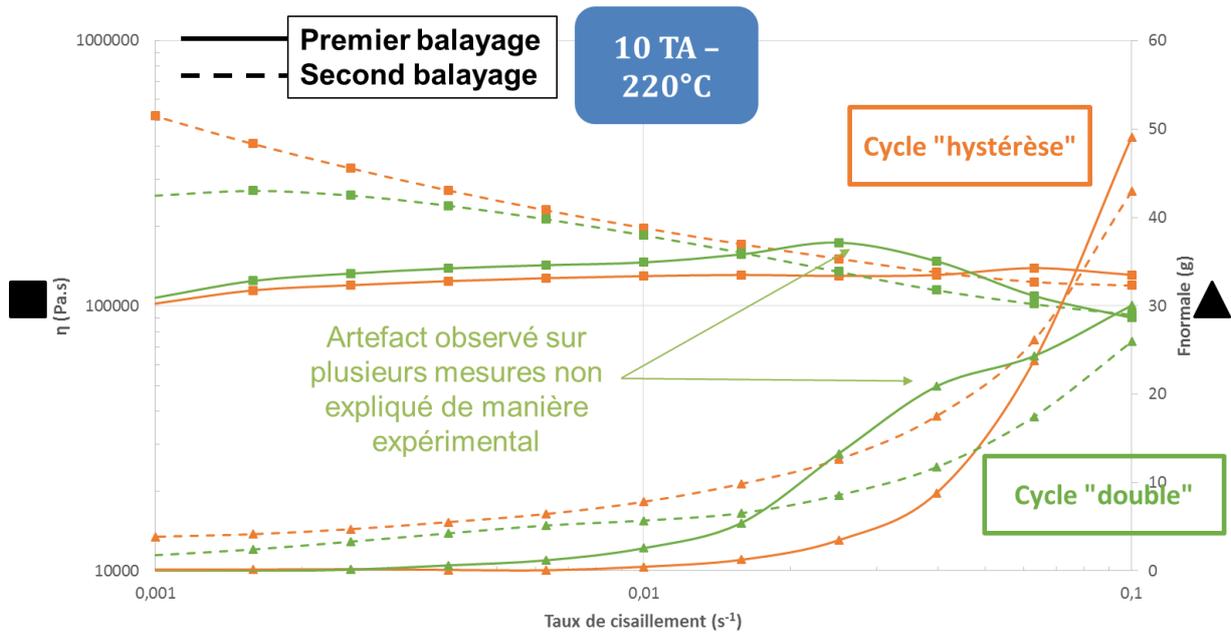
Annexe 10 : Balayages en cisaillement cycle hystérèse pour 35% de triacétine à 140°C, 160°C et 180°C



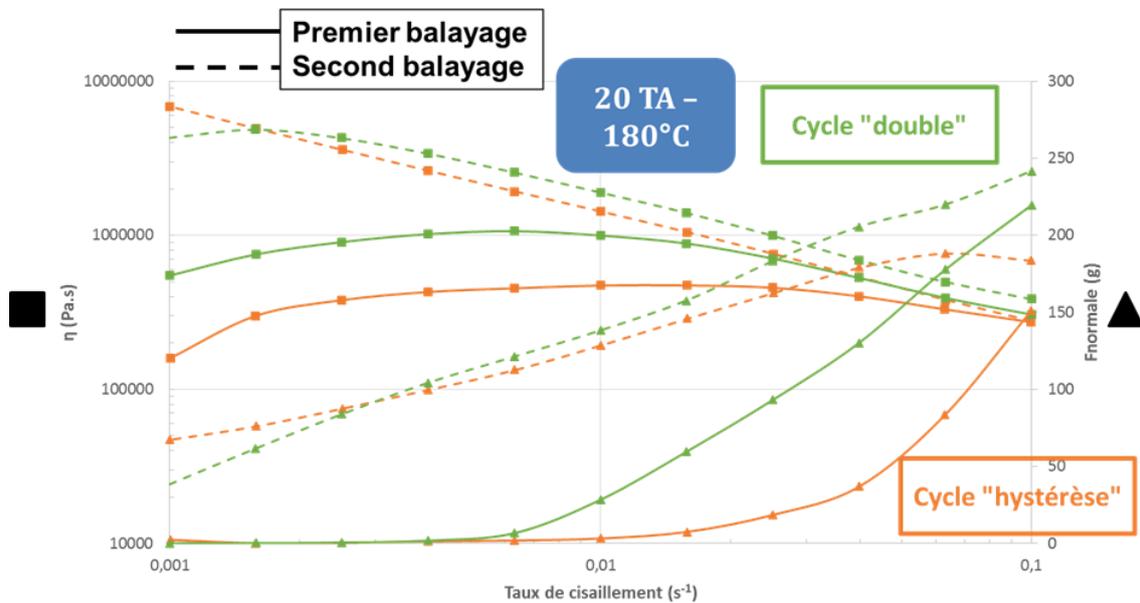
Annexe 11 : Balayages en cisaillement cycle double pour 20% de triacétine à 180°C et 200°C



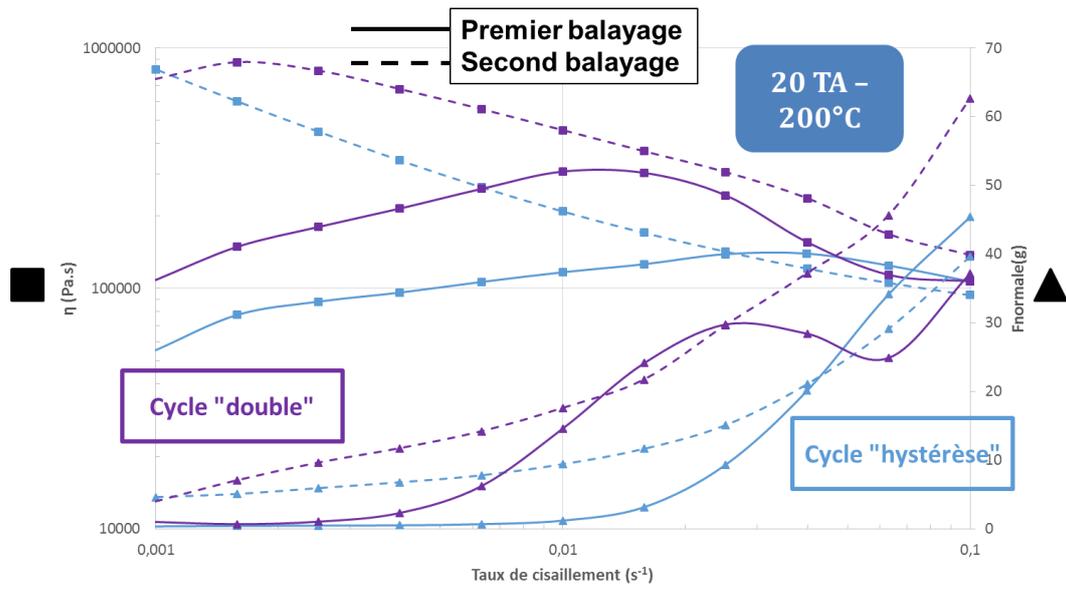
Annexe 12 : Balayages en cisaillement cycle double pour 35% de triacétine à 160°C et 180°C



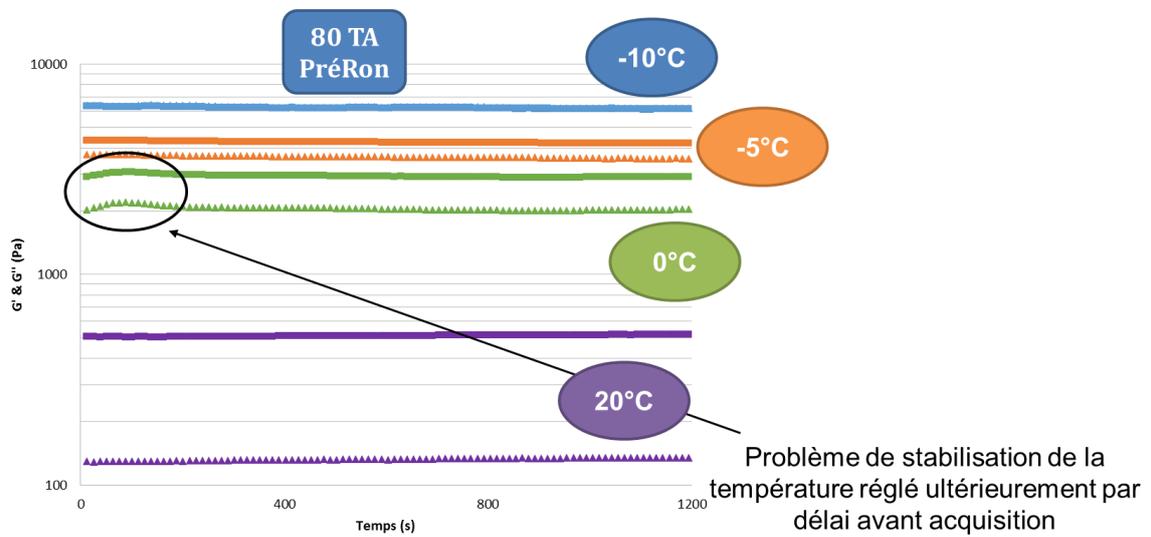
Annexe 13 : Comparaison des deux types de balayages successifs pour 10% de triacétine à 220°C



Annexe 14 : Comparaison des deux types de balayages successifs pour 20% de triacétine à 180°C



Annexe 15 : Comparaison des deux types de balayages successifs pour 20% de triacétine à 200°C



Annexe 16 : Stabilité des balayages temps des échantillons 80% de triacétine dégradés

Détermination de $M_{80 TA \text{ dégradé}}$

Soit $\eta(M, \Phi_{TA}) = f(M) \cdot g(\Phi_{TA})$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \propto \left(\frac{M_{80 TA \text{ réf}}}{M_{80 TA \text{ dégradé}}} \right)^\alpha = \left(\frac{M}{2Ms} \right)^\alpha$$

Soit $Z = \left(\frac{M}{2Ms} \right)$

D'où $Z(\Phi) = \left(\frac{M}{Ms(\Phi)} \right)$ donc $Ms \propto \Phi^\gamma$ et $Z(\Phi) \propto \Phi^{-\gamma}$

$\eta(M, \Phi) \propto M^\alpha \Phi^{\alpha-\gamma}$ avec $\alpha - \gamma$ connu \rightarrow loi de variation de λ_n selon une fonction $f(\Phi)$

D'après la loi de puissance avec $Me(\Phi) \rightarrow \gamma = -0,36$

D'après la loi de puissance avec G_N^0 des échantillons très plastifiés $\rightarrow G_N^0 \propto \Phi^{1,323}$

D'après la loi de puissance avec λ_n à $Tg+60^\circ C \rightarrow \lambda_n \propto \Phi^{3,66}$

Or $\lambda_n = \frac{\eta}{G_N^0} \rightarrow \eta = \lambda_n \cdot G_N^0 \propto \Phi^{4,98}$

$$\alpha - \gamma = 4,98 \leftrightarrow \alpha = 4,62$$

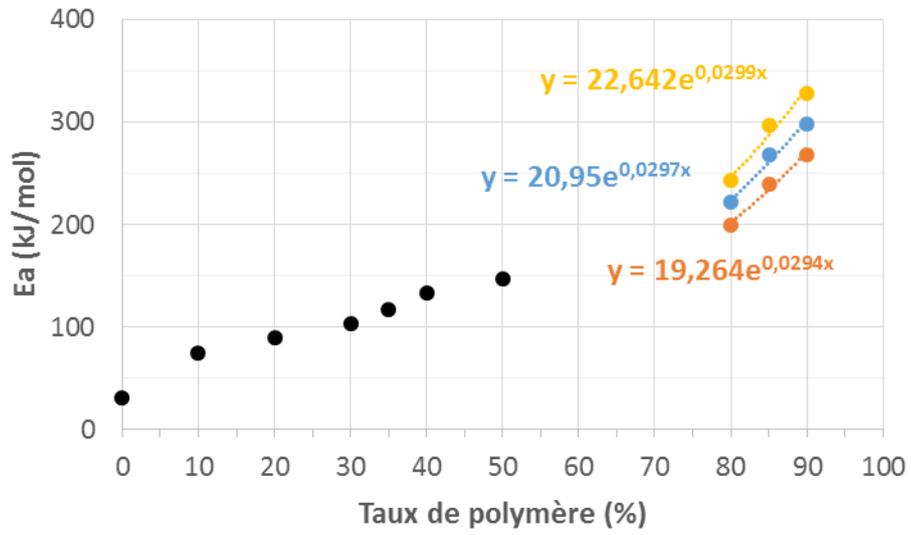
A iso-température $100^\circ C : \eta' = \frac{G''}{\omega}$

$\eta(2Ms) = 240,439 / 2230,6 \approx 0,1$ Pa.s pour 80 TA PréRon

$\eta(M) = 41,43 / 1,239 = 33,34$ Pa.s pour 80 TA Référence

$$\left(\frac{M_{80 TA \text{ réf}}}{2Ms} \right)^{4,62} = 33,43 / 0,1 \rightarrow M_{80 TA \text{ référence}} = 7 Ms$$

Annexe 17 : Détermination de la masse molaire moyenne de l'échantillon de référence à 80% de triacétine



Annexe 18 : Extrapolation des énergies d'activation à partir des échantillons miscibles

Résumé

L'objectif de ces travaux est d'analyser les propriétés rhéologiques de l'acétate de cellulose, un polymère biosourcé. Afin de faciliter la mise en œuvre de l'acétate de cellulose, il est usuel d'y incorporer des plastifiants. Dans le but de développer la transformation de ce polymère par des procédés industriels conventionnels, il est nécessaire d'obtenir davantage d'informations rhéologiques pour différentes conditions d'écoulement. Le comportement rhéologique particulier d'un acétate de cellulose plastifié de degré de substitution 2,45 a été étudié à l'aide de différentes mesures rhéologiques. Des mesures viscoélastiques dans le régime linéaire ont été menées et des comportements inattendus ont été mis en évidence. Par rapport à des polymères thermoplastiques conventionnels, la structure et les dynamiques des relaxations des chaînes macromoléculaires d'acétate de cellulose semblent être plus complexes que celles des polymères synthétiques communs. Ces observations ont été confirmées par des mesures dans le régime non linéaire. Les résultats suggèrent que le comportement viscoélastique des chaînes d'acétate de cellulose n'est pas contrôlé par des enchevêtrements mais plutôt par une autre longueur de corrélation définie par l'existence de points d'interactions fortes entre les chaînes nommés stickers. Ces interactions engendrent un comportement d'échelle inhabituel suivant le taux de plastifiant et la température.

Mots-clés : Acétate de cellulose, plastifiant, rhéologie, dynamique des chaînes, interactions intermoléculaires

Abstract

This present work deals with the rheological properties of cellulose acetate which is a biobased polymer manufactured from cellulose. In order to facilitate its forming process, cellulose acetate is usually blended with plasticizers. As the conventional industrial processes need rheological information for different flow conditions, viscoelastic behaviour of a plasticized cellulose acetate with a degree of substitution of 2,45 was investigated by various rheology experiments. Measurements in the linear regime were carried out for various plasticizer contents and some unexpected behaviours have been highlighted. Compared to conventional thermoplastic polymers, the structure and dynamics of the macromolecular chains of cellulose acetate seem to be more complex than that of common synthetic polymers. This was confirmed by measurements in the nonlinear domain. The results suggests that the viscoelastic behaviour of cellulose acetate chains is not controlled by entanglements but rather by another correlation length related to strong interactions between chains, named stickers. These interactions confer to the polymer dynamics an unusual scaling behaviour depending on plasticizer content and temperature.

Keywords : Cellulose acetate, plasticizer, rheology, dynamics of chains, intermolecular interactions